



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ KATKILI MANYETİK KİL
NANOKOMPOZİTLERİ KULLANILARAK
METRONİDAZOL VE SİPROFLOKSASİN
ANTİBİYOTİKLERİNİN KATALİTİK
BOZUNMASI VE PROSESİN YAPAY SİNİR
AĞLARI YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ**

Hüseyin ECEVİT

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hüseyin ECEVİT tarafından hazırlanan “Gümüş Katkılı Manyetik Kil Nanokompozitleri Kullanılarak Metronidazol ve Siprofloksasin Antibiyotiklerinin Katalitik Bozunması ve Prosesin Yapay Sinir Ağları Yöntemiyle Modellenmesi” adlı tez çalışması 27/11/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Danışman

Doç. Dr. Türkan ALTUN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Prof. Dr. İmren HATAY PATIR
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Üye

Prof. Dr. Serpil EDEBALI
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Şerife PARLAYICI
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 211116024 nolu ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 124M807 nolu projeler ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hüseyin ECEVİT

Tarih: 27.11.2024

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GÜMÜŞ KATKILI MANYETİK KİL NANOKOMPOZİTLERİ KULLANILARAK METRONİDAZOL VE SİPROFLOKSASİN ANTİBİYOTİKLERİNİN KATALİTİK BOZUNMASI VE PROSESİN YAPAY SİNİR AĞLARI YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ

Hüseyin ECEVİT

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Türkan ALTUN

2024, 216 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Türkan ALTUN
Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. İmren HATAY PATİR
Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

Bu tez çalışmasında bentonit nanokili ve halloysit nanotüp kiline manyetik özellik kazandırmak amacıyla Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve katalitik etkinliklerini artırmak için gümüş nanoparçacıkları katkılanmıştır. Bu şekilde elde edilen gümüş ve Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı bentonit ve halloysit nanokompozitleri (Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT) ile NaBH_4 kullanılarak metronidazol ve siprofloksasin antibiyotiklerinin çözelti ortamından giderimi araştırılmıştır.

Çalışmada, nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri, yalnızca NaBH_4 kullanılarak yapılan bozunma prosesinin verimliliği ve nanokompozitler ve NaBH_4 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik bozunma proseslerinin verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, adsorpsiyon ve katalizörsüz bozunma ile sınırlı bir giderim sağlanırken, katalitik bozunma süreçlerinin önemli ölçüde daha yüksek verimlilik sunduğunu göstermiştir. Nanokompozit sentezi sırasındaki aşamaların optimizasyonu için üretilen nanokompozitler ile antibiyotik giderim denemeleri yapılmış ve en verimli sonuçların elde edildiği gümüş katkılı manyetik kil nanokompozitleri sentezlenmiştir.

Optimum sentez koşullarında elde edilen nanokompozitler çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. Bu yöntemler arasında Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, X-Işını Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi, Termogravimetrik Analiz, Titreşimli Numune Manyetometresi, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, Brunauer, Emmett ve Teller Yüzey Alanı Analizi, Sıfır Yük Noktası pH değeri ölçümleri yer almıştır. Daha sonra antibiyotiklerin gideriminde temas süresi, pH, NaBH_4 derişimi, nanokompozit dozajı, antibiyotik derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri değerlendirilmiş ve optimum giderim koşulları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, optimum koşullarda 90 dakikada metronidazolün Ag-FeBNT ile %90, Ag-FeHNT ile %89; siprofloksasinin ise Ag-FeBNT ile %85, Ag-FeHNT ile %82 oranında giderildiği bulunmuştur.

Giderim proseslerinin modellenmesi yapay sinir ağları yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve oluşturulan modelin prosesleri başarıyla temsil ettiği görülmüştür. Modelleme çalışmasında Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile uygulanan giderim denemelerinin genel veri setlerine ait ortalama hata karesi değerleri, metronidazol giderimi için sırasıyla 0,0014 ve 0,0007; siprofloksasin giderimi için sırasıyla 0,0011 ve 0,0007 olarak bulunmuştur. Bu değerler, modelin süreçleri başarıyla temsil ettiğini göstermektedir.

Son olarak, nanokompozitlerin katalitik bozunma proseslerinde geri dönüştürülebilirliği test edilmiş ve metronidazol gideriminde Ag-FeHNT'nin, siprofloksasin gideriminde ise her iki nanokompozitin de en az 6 kez kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Ancak, Ag-FeBNT'nin metronidazol gideriminde ilk kullanım sonrası verim kaybettiği belirlenmiştir. Katalitik bozunma sonrası yapılan HPLC analizleri, metronidazol ve siprofloksasinin bozunmaya uğradığını kanıtlamış, ayrıca literatürdeki benzer çalışmalara dayanarak olası reaksiyon ürünleri raporlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, atık su, katalizör, manyetit, sodyum borhidrür, YSA



ABSTRACT

PhD THESIS

CATALYTIC DEGRADATION OF METRONIDAZOLE AND CIPROFLOXACIN ANTIBIOTICS USING SILVER-DOPED MAGNETIC CLAY NANOCOMPOSITES AND PROCESS MODELING VIA THE ARTIFICIAL NEURAL NETWORK METHOD

Hüseyin ECEVİT

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Türkan ALTUN

2024, 216 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Türkan ALTUN
Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. İmren HATAY PATİR
Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Assoc. Dr. Şerife PARLAYICI**

In this thesis, bentonite nanoclay and halloysite nanotube clay were doped with Fe₃O₄ nanoparticles to impart magnetic properties and silver nanoparticles to increase their catalytic activity. Silver and Fe₃O₄ nanoparticles doped bentonite and halloysite nanocomposites (Ag-FeBNT and Ag-FeHNT) and NaBH₄ were used to investigate the removal of metronidazole and ciprofloxacin antibiotics from solution media.

In the study, the adsorption capacities of the nanocomposites, the efficiency of the degradation process using only NaBH₄ and the efficiency of the catalytic degradation processes using nanocomposites and NaBH₄ were compared. The results showed that while limited removal was achieved by adsorption and catalyst-free degradation, the catalytic degradation processes offered significantly higher efficiencies. In order to optimize the steps during nanocomposite synthesis, antibiotic removal experiments were carried out with the produced nanocomposites and silver doped magnetic clay nanocomposites were synthesised with the most efficient results.

The nanocomposites obtained under optimum synthesis conditions were investigated by various characterization methods. These methods included Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis, Vibrating Sample Magnetometer, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Brunauer, Emmett and Teller Surface Area Analysis, Point of Zero Charge pH measurements. Then, the effects of contact time, pH, NaBH₄ concentration, nanocomposite dosage, antibiotic concentration and temperature parameters on the removal of antibiotics were evaluated and optimum removal conditions were determined. According to the results obtained, it was found that metronidazole was removed by 90% with Ag-FeBNT and 89% with Ag-FeHNT and ciprofloxacin was removed by 85% with Ag-FeBNT and 82% with Ag-FeHNT in 90 minutes under optimum conditions.

Modeling of the removal processes was carried out using artificial neural network method and it was observed that the model successfully represented the processes. In the modeling study, the mean square error values of the overall data sets of the removal experiments with Ag-FeBNT and Ag-FeHNT were found to be 0.0014 and 0.0007 for metronidazole removal and 0.0011 and 0.0007 for ciprofloxacin removal, respectively. These values indicate that the model successfully represented the processes.

Finally, the recyclability of nanocomposites in catalytic degradation processes was tested and it was observed that Ag-FeHNT could be used at least 6 times for metronidazole removal and both nanocomposites could be used at least 6 times for ciprofloxacin removal. However, it was determined that Ag-FeBNT lost efficiency after the first use in metronidazole removal. HPLC analysis after catalytic degradation proved that metronidazole and ciprofloxacin were degraded and possible reaction products were reported based on similar studies in the literature.

Keywords: ANN, antibiotic, catalyst, magnetite, sodium borohydride, wastewater



ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde öğretim üyesi olan Sayın Doç. Dr. Türkan ALTUN yönetiminde hazırlanmış ve Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne sunulmuştur.

Engin bilgi ve tecrübeleriyle tez çalışmalarına yön veren, maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Türkan ALTUN hocama en içten saygı ve şükranlarımı sunarım. Tez sürecindeki desteklerinden ötürü Tez İzleme Kurulu Üyesi Sayın Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK ve Sayın Prof. Dr. Serpil EDEBALI hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarında kullandığım HPLC analizlerinin gerçekleştirilmesinde ve yorumlanmasında bana her türlü yardımı sağlayan Sayın Prof. Dr. Mustafa TABAKÇI, Doç. Dr. Farabi TEMEL ve Dr. Egemen ÖZÇELİK hocalarıma ve Sayın Kaan KARAKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 211116024 no'lu projeyle destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne ve 124M807 no'lu projeyle destekleyen TÜBİTAK ARDEB'e teşekkür ederim. Ayrıca 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında doktora eğitimimi desteklediği için TÜBİTAK BİDEB'e de teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana destek olan eşim Seyhan ECEVİT, kızım Fatma Sare ECEVİT, oğlum Talha ECEVİT, annem Fatma Yedigâr ECEVİT ve babam Vehbi ECEVİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hüseyin ECEVİT
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Antibiyotikler Hakkında Genel Bilgiler	1
1.1.1. Metronidazol.....	3
1.1.2. Siprofloksasin	3
1.2. Antibiyotik Kirliliğinin Kaynakları ve Çevresel Önemi.....	4
1.3. Antibiyotiklerin Atık Sulardan Giderim Yöntemleri.....	13
1.3.1. Bozunma prosesleri.....	14
1.3.1.1. Yükseltgenme temelli bozunma prosesleri	14
1.3.1.2. İndirgenme temelli bozunma prosesleri.....	18
1.3.1.3. Katalitik bozunma proseslerinde adsorpsiyonun etkisinin incelenmesi	21
1.4. Bentonit ve Halloysit Killerinin Yapı ve Özellikleri	22
1.5. Nanoparçacıklar ve Nanokompozitler	23
1.5.1. Nanoparçacıkların sentez yöntemleri.....	24
1.5.1.1. Metal nanoparçacıklar.....	26
1.5.1.2. Metal oksit nanoparçacıklar	27
1.6. Yapay Sinir Ağları	28
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	31
2.1. Antibiyotiklerin NaBH ₄ ile Katalitik Olarak Bozundurulduğu Çalışmalar	31
2.2. Antibiyotiklerin Bozunması Amacıyla İndirgeyici Olarak Sıfır Değerlikli Nano Demirin Kullanıldığı Çalışmalar.....	32
2.3. Antibiyotiklerin İleri Yükseltgenme Prosesleri ve Adsorpsiyon ile Giderilmesinin İncelendiği Çalışmalar	37
2.4. Antibiyotik Dışındaki Diğer Kirleticilerin Katalitik Bozunma Yoluyla Giderimlerinin İncelendiği Çalışmalar	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	42
3.2. Gümüş Katkılı Manyetik Kil Nanokompozitlerin Sentezi	43
3.2.1. Nanokompozit sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla yapılan antibiyotik giderim denemeleri	43
3.2.2. BNT ve HNT parçacıklarının aktifleştirilmesi	44
3.2.3. Aktifleştirilmiş BNT ve HNT yüzeylerine Fe ₃ O ₄ NP katkılanması	45
3.2.4. Fe ₃ O ₄ -BNT ve Fe ₃ O ₄ -HNT yüzeylerine Ag NP katkılanması.....	46
3.3. Analitik Yöntemler ve Malzemelerin Karakterizasyonu	47
3.3.1. UV-Visible spektroskopi	47
3.3.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC).....	48
3.3.3. Sıfır yük noktası pH değeri (pH _{pzc}) analizi	48
3.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	49
3.3.5. X-ışını kırınımı analizi (XRD).....	49
3.3.6. Taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını analizi (SEM/EDX)50	
3.3.7. Termogravimetrik analiz (TGA).....	51
3.3.8. Titreşimli numune manyetometrisi analizi (VSM).....	51
3.3.9. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	52
3.3.10. Brunauer - Emmett - Teller (BET) yüzey alanı analizi	52

3.4. Antibiyotik Giderimi için Kesikli Denemeler	53
3.5. Antibiyotik Giderim Proseslerinin Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Modellenmesi	54
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	56
4.1. Nanokompozit Üretimi Şartlarının Optimizasyonu için Yapılan Antibiyotik Giderim Denemeleri	56
4.1.1. MNZ gideriminde kullanılacak olan Ag-FeBNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu.....	56
4.1.2. Cipro gideriminde kullanılacak olan Ag-FeBNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu.....	62
4.1.3. MNZ gideriminde kullanılacak olan Ag-FeHNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu.....	69
4.1.4. Cipro gideriminde kullanılacak olan Ag-FeHNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu.....	75
4.1.5. Antibiyotiklerin gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT bilgileri	81
4.2. Nanokompozitlerin ve Killerin Karakterizasyonları.....	82
4.2.1. pH _{pzc} analizleri	82
4.2.2. FTIR analizleri	83
4.2.3. XRD analizleri	85
4.2.4. SEM/EDX analizleri	87
4.2.5. TGA analizleri	94
4.2.6. VSM analizleri.....	96
4.2.7. XPS analizleri	98
4.2.8. BET analizleri	100
4.3. Antibiyotiklerin Giderim Denemeleri.....	102
4.3.1. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile MNZ giderimi denemeleri.....	102
4.3.1.1. MNZ gideriminin UV-visible görüntülemesi	102
4.3.1.2. pH'ın etkisi	103
4.3.1.3. Ortamdaki NaBH ₄ derişiminin etkisi.....	111
4.3.1.4. Nanokompozit dozajının etkisi	115
4.3.1.5. Başlangıç MNZ derişiminin etkisi.....	121
4.3.1.6. Sıcaklığın etkisi.....	127
4.3.1.7. Katalizörlerin geri dönüştürülebilirlikleri.....	133
4.3.1.8. MNZ giderim verimliliklerinin literatürdeki örneklerle karşılaştırılması	135
4.3.2. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile Cipro giderimi denemeleri.....	136
4.3.2.1. Cipro gideriminin UV-visible görüntülemesi	137
4.3.2.2. pH'ın etkisi	138
4.3.2.3. Ortamdaki NaBH ₄ derişiminin etkisi.....	147
4.3.2.4. Nanokompozit dozajının etkisi	152
4.3.2.5. Başlangıç Cipro derişiminin etkisi.....	158
4.3.2.6. Sıcaklığın etkisi.....	164
4.3.2.7. Katalizörlerin geri dönüştürülebilirlikleri.....	171
4.3.2.8. Cipro giderim verimliliklerinin literatürdeki örneklerle karşılaştırılması	173
4.3.3. Antibiyotik çözeltilerinin HPLC analizleri.....	174
4.3.5. MNZ'nin katalitik bozunması için önerilen mekanizma	180
4.3.6. Cipro'nun katalitik bozunması için önerilen mekanizma	181
4.3.3. Antibiyotik giderim proseslerinin YSA yöntemi ile modellenmeleri.....	182

4.3.3.1. Ag-FeBNT ile MNZ giderim prosesinin modellenmesi	183
4.3.3.2. Ag-FeHNT ile MNZ giderim prosesinin modellenmesi.....	186
4.3.3.3. Ag-FeBNT ile Cipro giderim prosesinin modellenmesi.....	189
4.3.3.4. Ag-FeHNT ile Cipro giderim prosesinin modellenmesi.....	192
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	196
KAYNAKLAR	200



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_0	: Başlangıç antibiyotik derişimi (mg L^{-1})
C_t	: t temas süresi sonunda ölçülen antibiyotik derişimi (mg L^{-1})
g	: Transfer fonksiyonu
H	: Aktivasyon sinyali
I_j	: Giriş sinyali
k	: Reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})
N	: Veri kümesindeki örnek sayısı
O_j	: Çıkış sinyali
P/P_0	: Görece basınç
pH_{ilk}	: Başlangıç pH değeri
pH_{pzc}	: Sıfır Yük Noktası pH değeri
pH_{son}	: Son pH değeri
R	: Korelasyon katsayısı
R^2	: Belirleme katsayısı
T	: YSA modeline sunulan hedef değeri (target)
$W_{i,j}$	: Ağırlık değeri
x	: Orijinal veri değeri
x_{maks}	: Veri setindeki ilgili girdi veya çıktının en büyük değeri
x_{min}	: Veri setindeki ilgili girdi veya çıktının en küçük değeri
x_{norm}	: Normalizasyon sonrası veri değeri
Y	: YSA modelinin tahmin ettiği değer (çıktı-output)
y_i	: Gerçek değer
$\hat{y}_i$	: Modelin tahmin ettiği değer
$\bar{y}$	: Gerçek değerlerin ortalaması
$\hat{\bar{y}}$	: Tahmin edilen değerlerin ortalaması
ΔpH	: pH değişimi
λ	: Dalga boyu (nm)
θ	: Temas açısı ($^\circ$)

Kısaltmalar

AAT	: Atık su arıtma tesisi
Ag-FeBNT	: Gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeBNT (0,25:1)	: 1 gram manyetik bentonite karşılık 0,25 mmol Ag^+ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeBNT (0,5:1)	: 1 gram manyetik bentonite karşılık 0,50 mmol Ag^+ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeBNT (1:1)	: 1 gram manyetik bentonite karşılık 1,00 mmol Ag^+ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeBNT (2:1)	: 1 gram manyetik bentonite karşılık 2,00 mmol Ag^+ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeBNT (4:1)	: 1 gram manyetik bentonite karşılık 4,00 mmol Ag^+ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeHNT	: Gümüş katkılı manyetik halloysit nanokompoziti

Ag-HNT (0,5:1)	: 1 gram manyetik halloysit nanotüpüne karşılık 0,50 mmol Ag ⁺ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeHNT (1:1)	: 1 gram manyetik halloysit nanotüpüne karşılık 1,00 mmol Ag ⁺ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeHNT (2:1)	: 1 gram manyetik halloysit nanotüpüne karşılık 2,00 mmol Ag ⁺ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
Ag-FeHNT (4:1)	: 1 gram manyetik halloysit nanotüpüne karşılık 4,00 mmol Ag ⁺ kullanılarak üretilen gümüş katkılı manyetik bentonit nanokompoziti
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BNT	: Bentonit nanokili
BNT-HCl	: Hidroklorik asit ile aktifleştirilmiş bentonit nanokili
BNT-NaOH	: Sodyum hidroksit ile aktifleştirilmiş bentonit nanokili
CCD	: Merkezi kompozit tasarım
CFL	: Sefazolin
Cipro	: Siprofloksasin
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EMA	: Avrupa İlaç Ajansı
ERY	: Eritromisin
FE	: Alan emisyon
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu
Fe ₃ O ₄ -BNT	: Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik bentonit
Fe ₃ O ₄ -BNT (3:1)	: 1 gram aktifleştirilmiş bentonite karşılık 3 mmol Fe ³⁺ kullanılarak üretilen Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik bentonit
Fe ₃ O ₄ -BNT (4:1)	: 1 gram aktifleştirilmiş bentonite karşılık 4 mmol Fe ³⁺ kullanılarak üretilen Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik bentonit
Fe ₃ O ₄ -BNT (6:1)	: 1 gram aktifleştirilmiş bentonite karşılık 6 mmol Fe ³⁺ kullanılarak üretilen Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik bentonit
Fe ₃ O ₄ -BNT (12:1)	: 1 gram aktifleştirilmiş bentonite karşılık 12 mmol Fe ³⁺ kullanılarak üretilen Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik bentonit
Fe ₃ O ₄ -HNT	: Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik halloysit nanotüp
Fe ₃ O ₄ -HNT (4,5:1)	: 1 gram aktifleştirilmiş halloysit nanotüpe karşılık 3 mmol Fe ³⁺ ve 1,5 mmol Fe ²⁺ kullanılarak üretilen Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik halloysit nanotüp
Fe ₃ O ₄ -HNT (6:1)	: 1 gram aktifleştirilmiş halloysit nanotüpe karşılık 4 mmol Fe ³⁺ ve 2 mmol Fe ²⁺ kullanılarak üretilen Fe ₃ O ₄ NP katkılı manyetik halloysit nanotüp
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
HNT	: Halloysit nanotüp
HNT-HCl	: Hidroklorik asit ile aktifleştirilmiş halloysit
HNT-NaOH	: Sodyum hidroksit ile aktifleştirilmiş halloysit
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
İAÜ	: İleri arıtım ünitesi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LC	: Sıvı Kromatografisi

LC-MS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
LVX	: Levofloksasin
MKL	: Maksimum kalıntı limiti
MNZ	: Metronidazol
MOF	: Metal organik çerçevesi
Ms	: Manyetik saturasyon
MSE	: Ortalama hata karesi
NP	: Nanoparçacık
nZVI	: Nano sıfır değerlikli demir
ORP	: Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMX	: Sülfametoksazol
TC	: Tetrasiklin
TOK	: Toplam organik karbon
UV	: Morötesi ışın
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
VSM	: Titreşimli Numune Manyetometresi
YSA	: Yapay sinir ağları
ZVI	: Sıfır değerlikli demir

1. GİRİŞ

1.1. Antibiyotikler Hakkında Genel Bilgiler

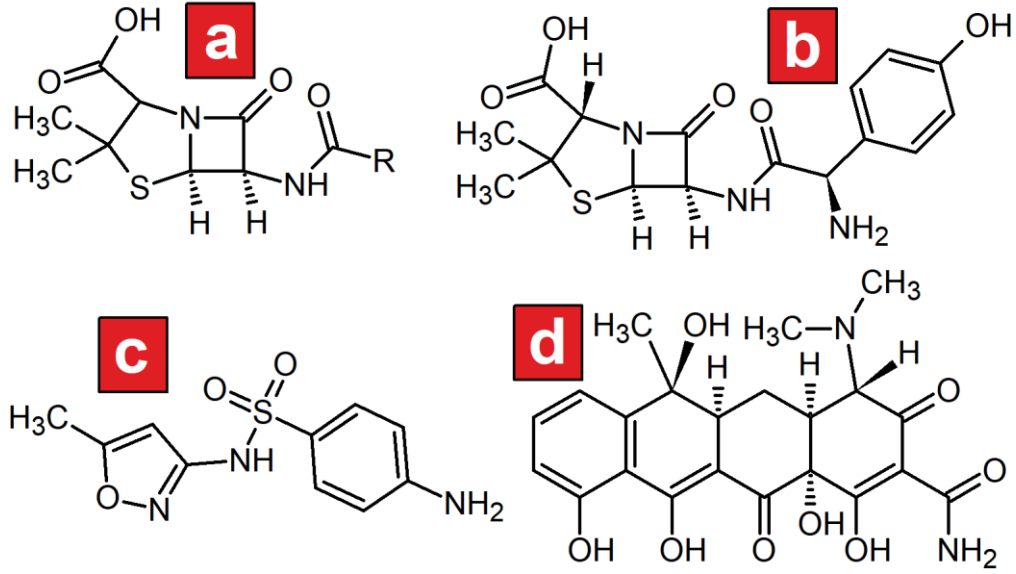
Antibiyotikler canlı mikroorganizmalar tarafından sentezlenen, bakterileri öldüren veya gelişmelerini engelleyen farmasötik maddelerdir. Antibiyotikler bakteriyel enfeksiyonlara karşı etkiliyken, soğuk algınlığı ve grip gibi virüs kaynaklı enfeksiyonlara karşı etkili değildirler (Avcu, 2019; Uzun, 2015). Antibiyotikler, insanlarda hastalıkların tedavisi amacıyla kullanılmalarının yanı sıra, dünya nüfusunun artışı ile beraber hayvansal gıda ürünlerinin üretimi için yetiştirilen hayvanlarda hastalıkların tedavisi ve verim artırma amacıyla da kullanılmaktadır (Orhan, 2024).

Fleming (1929) tarafından penicillium notatum mantarının bazı bakterilere karşı etkili olduğunun bulunması, daha sonra bu mantarın metaboliti olan penisilinin keşfi sayesinde antibiyotikler geliştirilmeye başlanmıştır (Akkan ve Karaca, 2003).

Kimyasal yapılarına göre bazı antibiyotikler Çizelge 1.1'deki gibi sınıflandırılabilir. Bazı antibiyotik türlerinin molekül yapıları da Şekil 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Önemli bazı antibiyotik sınıfları, alt grupları ve örnekler (Ettadili ve diğ., 2022; Kümmerer, 2009)

Sınıf	Grup	Alt grup	Örnek
β -laktamlar	Penisilinler	Benzil penisilinler	Fenoksipenisilin
		Aminopenisilinler	Amoksisilin
	Sefalosporinler	Sefazolin grubu	Sefazolin
	Karbapenemler		Meropenem
Tetrasiklinler			Doksisiklin
Aminoglikozitler			Gentamisin
Makrolitler			Eritromisin A
Glikopeptitler			Vankomisin
Sülfonamidler			Sülfametoksazol
Kinolonlar			Siprofloksasin
Nitroimidazoller			Metronidazol



Şekil 1.1. (a) Penisilin, (b) amoksisilin, (c) tetrasiklin, (d) sülfametoksazol molekülleri

Antibiyotikler etki güçlerine göre bakterisit veya bakteriyostatik etkili antibiyotikler olarak sınıflandırılırlar. Bakterisit etkili antibiyotikler bakteri hücrelerini doğrudan öldüren antibiyotiklerdir. β -laktamlar, aminoglikozitler, vankomisin, florokinolonlar, amfoterisin-fungusit bu sınıftaki antibiyotiklerdendir. Bakteriyostatik etkili antibiyotikler ise bakteri hücrelerinin gelişmesini ve üremesini engellerler. Gelişmesi ve üremesi duran bakteriler de vücudun savunma mekanizmaları tarafından kolaylıkla yok edilirler. Tetrasiklinler, kloramfenikol, makrolitler, mikonazol-fungusit bu sınıftaki antibiyotiklerdendir (Altan, 2024; Güngördü, 2018).

Etki spektrumlarına göre de antibiyotikler geniş spektrumlu veya dar spektrumlu olarak ikiye ayrılmaktadır. Gram negatif veya gram pozitif bakteriler üzerinde etki gösteren antibiyotikler dar spektrumlu, hem gram negatif hem de gram pozitif bakteriler üzerinde etki gösteren antibiyotikler ise geniş spektrumlu antibiyotiklerdir (Aydoğdu, 2024).

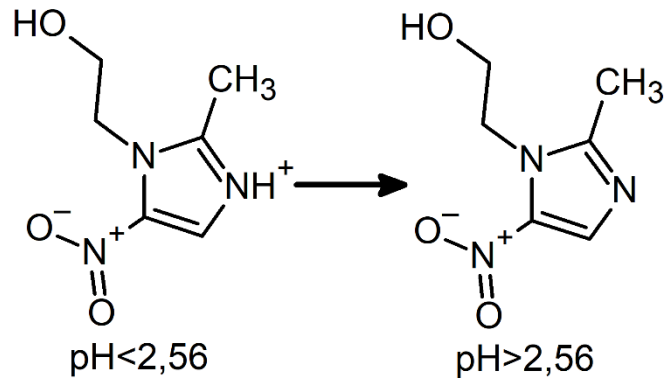
Antibiyotiklerin bakteriyel inhibisyon mekanizmaları da farklılık göstermektedir. Buna göre antibiyotikler etki mekanizmalarına göre; bakteri hücre duvar sentezini inhibe ederek ve otolitik enzimlerini aktive ederek, sitoplazma-membran geçirgenliğini bozarak, bakterinin ribozomlarında protein sentezini inhibe ederek, DNA ve RNA sentezini bozarak, kimyasal yapılarıdaki benzerlik yolu ile metabolizmanın bozulmasını sağlayarak inhibisyon gerçekleştirebilir (Güngördü, 2018).

1.1.1. Metronidazol

Metronidazol [1-(2-hidroksietil)-2-metil5-nitroimidazol] birçok protozoa ve anaerobik bakteriye karşı bakterisidal etkinlik gösteren geniş spektrumlu bir ajan olarak tanımlanır (Konçe, 2022). Kimyasal yapısına göre nitroimidazol sınıfına ait bir antibiyotiktir. Metronidazolün; akne ve rozasea (gül hastalığı) tedavilerinde, *Helicobacter pylori*, *Giardia lamblia* ve *Trichomonas vaginalis* gibi parazitlerin ve anaerobik bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde etkili bir ilaç olduğu bilinmektedir (Ettadili ve diğ., 2022; Konçe, 2022). Ayrıca bazı periodontal hastalık türlerinin tedavisinde sıklıkla antibakteriyel bir madde olarak kullanılır (Ettadili ve diğ., 2022)

Metronidazol mutajonik ve kanserojen bir tür olduğu için halk sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Ayrıca geleneksel su arıtım yöntemleri metronidazolü ortadan kaldırmak için yeterli değildir (Santana ve diğ., 2017).

Metronidazolün pK_a değeri için farklı değerler literatürde sunulmuş olmakla beraber bu değerlerin ortalaması 2,56 civarındadır (Çalışkan ve Göktürk, 2010; Carrales-Alvarado ve diğ., 2014; Vasseghian ve diğ., 2022). Metronidazolün çözelti ortamında baskın olan kimyasal formları Şekil 1.2’de verilmiştir.

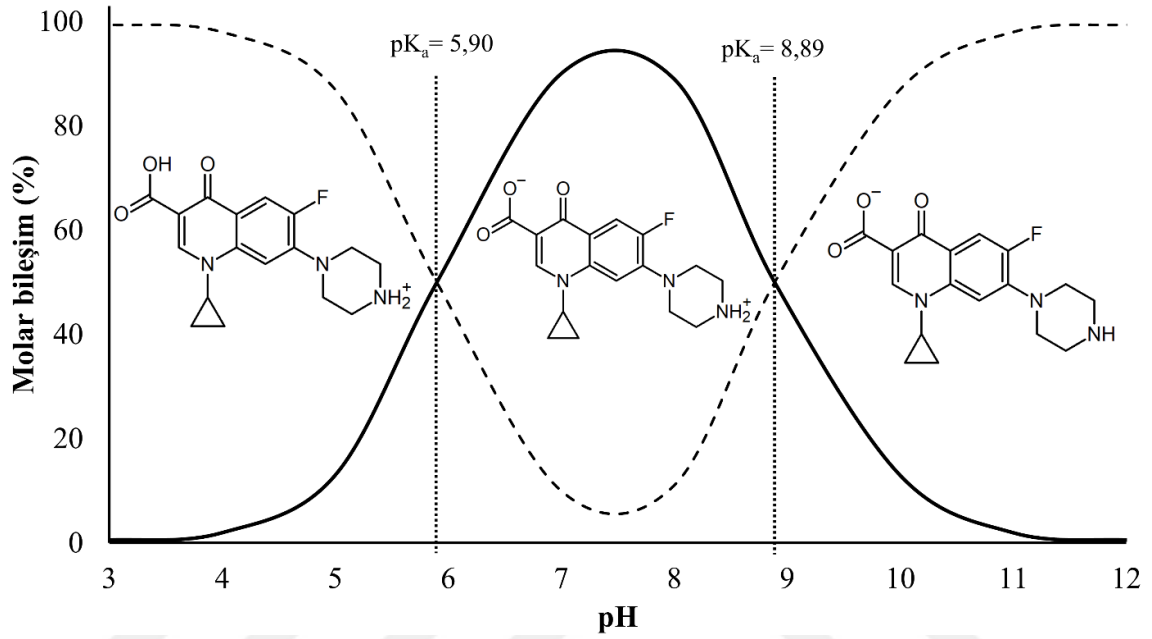


Şekil 1.2 Metronidazolün kimyasal yapısı (Çalışkan ve Göktürk, 2010; Carnamucio ve diğ., 2022; Carrales-Alvarado ve diğ., 2014)

1.1.2. Siprofloksasin

Siprofloksasin, ofloksasin ve nalidiksik asit gibi antibiyotikler kinolon grubu antibiyotikler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu gruptaki önemli türler flor içerdiği için florokinolonlar olarak da isimlendirilmektedir. Başlangıçta *Salmonella* ve *leijonella*

enfeksiyonlarının tedavisinde siprofloksasinler hızlı bakterisid etkisi, klinik olarak etkili ve iyi tolere edilebilir olması sebebiyle tercih edilmekle beraber daha sonra farklı gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı da yaygın şekilde reçete edilmiştir (Küçük, 2020; Sharifpour ve diğ., 2020). Siprofloksasinin kimyasal yapısı ve çözelti ortamında pH'a bağlı olarak bulunduğu formları Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Siprofloksasinin kimyasal yapısı (Sharifpour ve diğ., 2020)

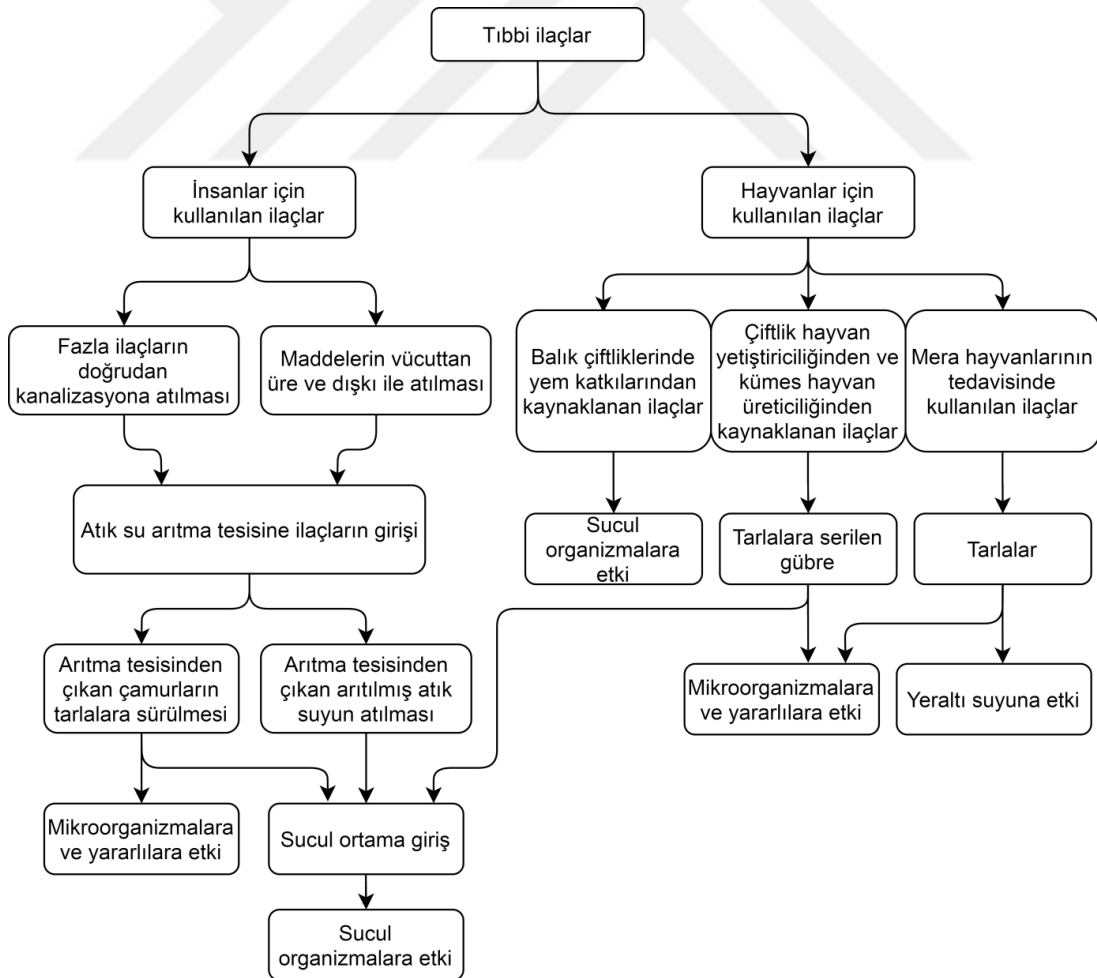
1.2. Antibiyotik Kirliliğinin Kaynakları ve Çevresel Önemi

Antibiyotik kirliliğinin temel kaynakları evler, sağlık kuruluşları, kümes ve çiftlik hayvanlarının yetiştirildiği tesisler ve ilaç üreticileridir. Bu kaynaklardan atık sulara karışan antibiyotikler yeraltı sularına, toprağa ve hatta içme sularına kadar ulaşabilmektedir (Ben ve diğ., 2019). Kısmen arıtılarak veya hiç arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj olan bu tıbbi ilaçlar nehirlerin, göllerin, denizlerin, haliçlerin ve sıklıkla da yeraltı ve içme sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarda arıtma tesisi çıkışında yeraltı ve yüzeysel sularda 100'ün üzerinde ilaç bileşimine rastlanmıştır (Özkal, 2017).

Atıksulardaki antibiyotik gibi ilaç etken maddelerinin derişimleri bölge, ülke ve zamana göre değişiklik göstermektedir. Bu değişimde kişi başı ilaç kullanım miktarlarının yanı sıra kişi başı su tüketim değerleri ve mevsimsel ilaç kullanım verileri

etkili olabilmektedir. Bu sebeple, bu sorunla etkin mücadele etmek için antibiyotik derişimleri bu faktörlerle ilişkilendirilebilir (Özkal, 2017).

Antibiyotikler insanlar arasında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında beslenme ve tedavi amaçlarıyla kümes ve mera hayvanları ile balık çiftliklerindeki balıklar üzerinde de çok yüksek bir antibiyotik kullanımı vardır. Canlılar tarafından kullanılan antibiyotiklerin ortalama %30'u vücutta metabolize edilirken %70'i değişime uğramadan vücuttan atılır. Bu da evsel kanalizasyon sistemlerine, çiftlik ve mera hayvanlarından elde edilen gübrelere antibiyotiklerin karışmasına sebep olmaktadır. Ek olarak kullanılmayan ilaçların doğrudan kanalizasyona verilmesi ve ilaç üretim prosesleri sonucunda bazı etken maddelerin atık sulara karışması da antibiyotiklerin çevreye karışmasına sebep olur. Atık su arıtma tesislerinde giderilemeyen antibiyotikler bu tesislerden elde edilen gübreler yoluyla veya bu suların sulamada kullanılmasıyla toprağa ve tarımsal ürünlere karışabilmektedir (Kayan, 2018; Topal, 2014). Antibiyotiklerin çevreye yayılış yolu ve etkileri Şekil 1.4'teki şemada da açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 1.4. Antibiyotiklerin çevreye yayılış yolu ve etkileri (Güngördü, 2018)

Antibiyotiklerin çevredeki yayılımı ve kalıcılığı, antibiyotik türlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, toprağın özelliklerine ve iklime bağlıdır. Topraklardaki antibiyotik içeriği hem antimikrobiyal direnç gelişimine etki etmekte hem de toprağın doğal ekolojik işlevlerini değiştirmektedir. Toprağa antibiyotik karışmasında tarımsal üretim için kullanılan gübrelerin payı büyüktür. Gübrelerde ise en sık ve yüksek derişimde görülen antibiyotikler tetrasiklin grubuna aittir (Yaman, 2021). Bir çalışmada hayvan gübrelerindeki klortetrasiklin, oksitetrasiklin ve tetrasiklin derişimleri sırasıyla 46 mg/kg, 29 mg/kg ve 23 mg/kg olarak bulunmuştur (Martínez-Carballo ve diğ., 2007).

Antibiyotiklerin halk sağlığı ve ekolojik denge açısından içerdiği risklere rağmen Türkiye’de yazılan her 10 reçeteden 7’sinde antibiyotik bulunmaktadır ve Türkiye’de tüketilen tüm ilaçların arasında antibiyotikler miktar olarak ilk sırada yer almaktadır. Buna karşılık Avrupa ülkelerinde antibiyotik tüketim miktarı diğer ilaç türlerinin kullanımına kıyasla genellikle beşinci ve daha aşağı sıralarda yer almaktadır. Ayrıca Avrupa ülkelerinde 2. kuşak antibiyotiklerin tüketimi yaygınken Türkiye’de bakterilerin direnç kazanması sebebiyle daha fazla yan etki gösteren 4. kuşak antibiyotiklerin kullanımı daha yaygındır. Türkiye’de en sık kullanılan antibiyotikler ise sefalosporin, makrolid, florokinolon, tetrasiklin ve penisilin gruplarıdır (İkizoğlu, 2017).

Antibiyotikler, yüzey suları ve atıksularda sıklıkla tespit edilmekte olup, konsantrasyonları genellikle 0,01 ile 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Bu durum, antibiyotik kalıntılarının çoğu insanın içme suyu kaynaklarına çoktan sızdığını ve bu kalıntıların birkaç ay boyunca kalıcı olabileceğini göstermektedir. Mevcut verilere göre, içme suyunda en sık tespit edilen antibiyotikler arasında kinolonlar, kloramfenikoller, sülfonamidler ve makrolidler yer almakta olup en yüksek derişimde tespit edilen antibiyotik olarak siprofloksasin ($679,7 \text{ ng L}^{-1}$) öne çıkmaktadır (Ben ve diğ., 2019). Özellikle bazı çalışmalarda Çin’in Guangzhou şehrinde musluk suyundaki antibiyotik derişimlerinin ($7,9\text{--}679,7 \text{ ng L}^{-1}$) oldukça yüksek olduğu; bununla beraber, Çin’in diğer şehirleri ve Güney Kore başta olmak üzere İspanya, Amerika Birleşik Devletleri ve İtalya’da da musluk sularında azımsanmayacak derecede antibiyotik kalıntısının bulunduğu raporlanmıştır (Ben ve diğ., 2019).

Antibiyotiklerin doğaya salınımından kaynaklanan endişelerin temelinde bakterilerin bu antibiyotiklere karşı antimikrobiyal direnç geliştirmeleri bulunmaktadır. Antimikrobiyal direnç, mikroorganizmaların farklı mekanizmalar kullanarak, maddelerin inhibe etme özelliğini önleme yetenekleridir. İlk antimikrobiyal direnç belirtisi penisilinin

keşfedilmesinden kısa bir süre sonra *Escherichia coli* suşunun¹ penisilinaz üreterek penisilini inaktive ettiğinin Abraham ve Chain (1940) tarafından tespit edilmesi ile ortaya çıkmıştır (Küçük, 2020).

Çevredeki antibiyotik varlığı, patojenlerin antibiyotiklere karşı direnç geliştirmelerine yol açar. Antibiyotiklere karşı direnç geliştiren bu mikroorganizmalar sahip oldukları direnç genlerini diğer mikroorganizmalara aktarırlar ve böylece mikroorganizmalar doğal seleksiyona uğrarlar. Bunun sonucu olarak antibiyotiklere karşı direnç genine sahip olan çok sayıda mikroorganizma oluşur. Günümüzde deniz suyunda bulunan bakteriyel suşların %90'ının bir çeşit antibiyotiğe, %20'den fazlasının ise en az beş çeşit antibiyotiğe karşı direnç geliştirdiği belirtilmektedir (Güngördü, 2018). Antibiyotik direncindeki artış sebebiyle, gelecekte basit enfeksiyonların bile ölümlerle sonuçlanması kaçınılmazdır (Güngördü, 2018; Topal, 2014).

Avrupa İlaç Ajansı (EMA) tarafından yayınlanan kılavuza göre insanların kullanacağı ilaçlar için çevresel risk değerlendirmesinin yapılması gerekmektedir. Bunun için Faz 1 aşaması olarak bir ilaç veya metabolitlerinin yüzey suyunda öngörülen konsantrasyonu 10 ng L^{-1} 'den büyükse bu ilaç ve metabolitlerinin çevresel akıbetini ve farmasötik etkilerini incelemek için faz 2 nicel risk değerlendirmesi yapılması gerekmektedir. Ancak 1 ng L^{-1} 'den düşük derişimdeki antibiyotik varlığında dahi antibiyotik direncinin oluşabildiği göz önüne alındığında 10 ng L^{-1} 'lik sınır değerinin yetersiz olduğu anlaşılabilmektedir (İkizoğlu, 2017).

Günümüzde çeşitli alanlardaki antibiyotik kalıntılarının gideriminin yanı sıra, bakterilerin antibiyotik dirençlerinin karakterizasyonu ve bu direnç genlerinin ortamdan giderimi üzerine de birçok çalışma yapılmaktadır (Akbulut, 2012; Gurmessa ve diğ., 2020; Küçükünsal, 2019; Li ve diğ., 2017; Terzi, 2013; Yılmaz, 2014).

Yılmaz (2014) Ege Denizi'nden alınan örneklerdeki bakteri türlerinden elde edilen 40 izolattan 27'sinin en az bir antibiyotiğe direnç geliştirmiş olduğunu belirlemiştir. Bu çalışmada karasal etkilerden göreceli olarak uzak bulunan açık denizden elde edilen bakterilerin antibiyotiklere karşı dirençli olduklarının bulunması önemli ve dikkat çekici bir sonuçtur. Ayrıca Akbulut (2012) tarafından yapılan çalışmada, İstanbul'un güneybatı sahilinden izole edilen *Escherichia coli* suşlarının %89,6'sının ampisiline, %55,2'sinin amoksisiline, %49,2'sinin tetrasikline, %40,3'ünün nalidiksik aside, %35,8'inin trimetoprim-sülfametoksazole, %14,9'unun streptomisine, %15'inin

¹ Suş: Belirli bir tür içinde genetik veya fenotipik özelliklerine göre ayrılan alt grupları tanımlayan biyolojik terim

seftazidime, %10,5'inin kloramfenikole, %4,5'inin de amikasin dirençli oldukları belirlenmiştir.

Kuştu (2022) Rize genelindeki içme ve kullanma sularından izole edilen 496 *E. Coli* suşundan 86 tanesinin ampicilin, sefazolin, sefotaksim, meropenem, gentamisin, amikasin ve netilmisin antibiyotiklerinden en az iki tanesine dirençli olduğunu, ayrıca bu suşların %80'inin (396 adet) ampiciline dirençli olduğunu belirlemişlerdir.

Korkmazer (2021), Ankara ilinde iki hastanedeki toplum kökenli idrar yolu enfeksiyonu hastalarında antibiyotik dirençli mikroorganizmaların varlıklarını incelemiştir. Buna göre bu hastaların %47,7'sinde geniş spektrumlu beta laktamaz üreten etken, yani beta laktam grubu antibiyotiklere dirençli mikroorganizmaların bulunduğunu, %30,6'sında ise çoklu ilaç direncinin bulunduğunu belirlemişlerdir. Üzerinde çalışılan hasta grubunun son 6 ay içinde hastanede yatış geçmişi bulunmaması elde edilen sonucun önemini arttırmaktadır. Elde edilen ilaç direnci sonuçları ampirik tedavide başarı oranının düşük olmasının sebebi olarak görülmektedir.

Kılıç (2015) tarafından yapılan araştırmada, Konya ilindeki hastanelerin atıksularındaki antibiyotik derişimleri incelenmiştir. Buna göre toplam antibiyotik derişiminin $4886,1 \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar ulaştığı tespit edilmiştir. Bu antibiyotikler arasında siprofloksasin derişimi en fazla $416,74 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak, klortetrasiklin derişimi ise en fazla $2,85 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Çalışmada hastane atık sularının Konya'daki kentsel atık suya katkısının %14,8 olduğu belirtilmiştir. Konya Atık Su Arıtma Tesisi (AAT) ile İleri Arıtım Ünitesi (İAÜ) giriş ve çıkış sularında ağustos-ekim ayları arasında yapılan analizler sonucu elde edilen antibiyotik derişimleri ve ilgili proseslerde elde edilen giderim yüzdeleri Çizelge 1.2'de verilmiştir. Bu iki tesisten AAT'nin çıkış suyu IAÜ'ye giriş yapmaktadır. Bu çizelgede ağustos ayında AAT, eylül ve ekim aylarında ise IAÜ çıkış sularındaki antibiyotik derişimlerinin, giriş sularındaki antibiyotik derişimlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sebeple; ağustos ayında AAT'de uygulanan prosesler sonucunda ve eylül ile ekim aylarında IAÜ'de uygulanan prosesler sonucunda yüzde giderim değerleri negatif olarak bulunmuştur. Bu durum farmasötik bileşiklerin sediment yüzeyine adsorplanma ve daha sonra yeniden çözünür forma geçme özellikleriyle açıklanmaktadır. Proses öncesinde çamurda tutunan antibiyotikler daha proses çıkışında yeniden çözünür forma geçerek konsantrasyonu artırabilmektedirler. Yani bu sebeple antibiyotiklerin konvansiyonel atık su arıtım prosesleri ile giderilemediği yorumu yapılabilmektedir.

Çizelge 1.2. Konya Atık Su Arıtma Tesisi (AAT) ve İleri Arıtım Ünitesi (İAÜ) giriş ve çıkış sularındaki antibiyotik derişimleri ve bu proseslerde elde edilen antibiyotik giderim yüzdeleri (Kılıç, 2015)

Aylar	AAT giriş	AAT çıkış		İAÜ çıkış	
	Antibiyotik derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Antibiyotik derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Giderim (%)	Antibiyotik derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Giderim (%)
Ağustos	146,23	366,40	-150	83,18	77
Eylül	196,36	141,39	28	177,16	-25
Ekim	191,84	122,57	36	140,55	-15

İlhan (2018) İstanbul’da Paşaköy ve Ambarlı İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisleri’nin giriş ve çıkış sularından mayıs, haziran ve temmuz aylarında numuneler alarak sülfametoksazol (SMX), eritromisin (ERY), levofloksasin (LVX), sefazolin (CFL) antibiyotiklerinin derişimlerini incelemiştir. Buna göre belirlenen tesislerdeki antibiyotik giderim verimlilikleri de Çizelge 1.3 ve 1.4’te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Ambarlı İleri Biyolojik Arıtma Tesisi’nde antibiyotik giderim verimlilikleri (% giderim) (İlhan, 2018)

Antibiyotik adı	Mayıs	Haziran	Temmuz
SMX	<0	0,0	<0
ERY	1,8	36,7	14,4
LVX	<0	55,2	64,9
CFL	0,0	0,0	0,0

Çizelge 1.4. Paşaköy İleri Biyolojik Arıtma Tesisi’nde antibiyotik giderim verimlilikleri (% giderim) (İlhan, 2018)

Antibiyotik adı	Mayıs UV öncesi	Mayıs UV sonrası	Haziran UV öncesi	Haziran UV sonrası	Temmuz UV öncesi	Temmuz UV sonrası
SMX	<0	37,6	<0	92,5	<0	<0
ERY	<0	72,1	<0	91,5	50,5	16,1
LVX	27,6	63,1	65,5	20,7	50,8	0,7
CFL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Ata (2018) Meriç-Ergene Havzası’na deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksuların, arıtma tesislerine giriş ve çıkışlarındaki siprofloksasin (Cipro), ERY ve SMX içeriklerini belirlemiştir. Bu değerler Çizelge 1.5 ve 1.6’da verilmiştir.

Çizelge 1.5. İncelenen evsel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı derişimleri (Ata, 2018)

Antibiyotik	Malkara Giriş	Malkara Çıkış	Kırklareli Giriş	Kırklareli Çıkış	Lüleburgaz Giriş	Lüleburgaz Çıkış	Karpuzlu Giriş	Karpuzlu Çıkış
Cipro (ng L ⁻¹)	7190	38800	7280	13800	24900	16100	9170	14000
ERY (ng L ⁻¹)	263	< 0	4100	4680	< 0	2950	23100	5430
SMX (ng L ⁻¹)	6130	5310	5350	10100	19700	5140	5610	4970

Çizelge 1.6. İncelenen endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı derişimleri (Ata, 2018)

Antibiyotik	Çorlu Giriş	Çorlu Çıkış	Çerkezköy Giriş	Çerkezköy Çıkış
Cipro (ng L ⁻¹)	< 0	< 0	< 0	< 0
ERY (ng L ⁻¹)	< 0	< 0	< 0	< 0
SMX (ng L ⁻¹)	2890	2990	19700	5100

İkizoğlu (2017), İstanbul Üniversitesi Çapa Tıp Fakültesi Hastanesi'nden deşarj edilen sularda antibiyotik derişimlerini incelemiştir. Çalışmada kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde sırasıyla en yüksek derişimdeki antibiyotikler 14780 ng L⁻¹ ile amoksisilin, 1000 ng L⁻¹ ile siprofloksasin, 4343 ve 10530 ng L⁻¹ ile sulbaktam olmuştur.

Saraç (2015), İstanbul'da satılan çeşitli çiğ ve pastörize süt numunelerindeki tetrasiklin ve sülfonamid grubu antibiyotiklerin derişimlerinin belirlenmesi amacıyla yaptığı araştırmalar sonucunda tüm numuneler arasında en fazla derişimin doksisiklin antibiyotiğine ait olduğunu ve derişiminin 13,76 µg kg⁻¹ olduğunu belirtmiştir. Ayrıca çiğ sütlerin daha az sayıda antibiyotik kalıntısı ihtiva ettiğini ama bu kalıntıların derişimlerinin pastörize sütlerdeki kalıntıların derişimlerinden daha fazla olduğunu bulunduğunu raporlamıştır.

Sunulan bu örnek çalışmaların sonuçları antibiyotiklerin çevrede birçok ortamda bulunduğunu ve mevcut konvansiyonel yöntemlerin atık sulardan antibiyotiklerin giderimi için yetersiz kaldığını göstermektedir.

Atıksulardaki farmasötik maddelerle ilgili Türkiye'deki yönetmeliklerde herhangi bir düzenleme bulunmamaktadır. Aynı şekilde Dünya Sağlık Örgütü'nün hazırladığı içme suyu kalite yönergesinde de bu maddelerle ilgili herhangi bir düzenleme önerilmemektedir. Bununla beraber kimya-ilaç sanayi atık suları, evsel nitelikli atık sular ve hastane atık suları ile ilgili çeşitli düzenlemeler ve sınır değerler belirlenmiştir. Bu

düzenlemelere göre kimya sanayi (ilaç üretim ve benzerleri) atık suları için belirlenen parametrelerin sınır değerleri Çizelge 1.7’de, evsel nitelikli atık suların kimyasal özellikleri için çeşitli sınır değerler Çizelge 1.8’de ve hastane atık sularının kimyasal özellikleri için sınır değerler (Konya ili için) Çizelge 1.9’da sunulmuştur.

Çizelge 1.7. Kimya sanayi (ilaç üretim ve benzerleri) atık sularının kimyasal özellikleri için azami değerler (Anonim, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	mg L ⁻¹	150	-
Balık biyodeneyi (ZSF)		6	-
pH		6-9	6-9

Çizelge 1.8. Evsel nitelikli atık suların kimyasal özellikleri için azami değerler (Anonim, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)	mg L ⁻¹	40	35
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	mg L ⁻¹	120	90
Askıda Katı Madde (AKM)	mg L ⁻¹	40	25
pH		6-9	6-9

Çizelge 1.9. Hastane atık sularının kimyasal özellikleri için azami değerler (Anonim, 2022)

Parametre	Azami değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	1000 mg L ⁻¹
Askıda Katı Madde (AKM)	400 mg L ⁻¹
pH	6-10
Balık biyodeneyi (ZSF)	8

Bu çizelgelerde sunulan parametreler organik veya inorganik tüm kirleticilerden kaynaklanan toplam kirlilik sebebiyle oluşmaktadır. Buna göre antibiyotik derişimleri ile bir bağlantı kurulabilmesi açısından tarafımızca yapılan bir ön denemede 60 mg L⁻¹ tetrasiklin çözeltisinin ve 20 mg L⁻¹ siprofloksasin çözeltisinin her ikisi için de KOİ değerleri 320 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Atık sularda bulunabilecek maksimum antibiyotik ve diğer farmasötik madde derişim limitleri ile ilgili Türkiye’de herhangi bir düzenleme olmamakla beraber hayvansal gıdalarda bulunabilecek antibiyotik türlerinin maksimum kalıntı limitleri için

bazı düzenlemeler bulunmaktadır. Türk Gıda Kodeksi'ne göre bazı hayvansal gıdalardaki antibiyotik türlerinin izin verilen maksimum kalıntı miktarları Çizelge 1.10'da verilmiştir.

Çizelge 1.10. Hayvansal gıdalarda bulunabilecek antibiyotik türlerinin maksimum kalıntı limitleri (Anonim, 2017)

Antibiyotik	Hayvan türü	Maksimum kalıntı limiti (MKL)	Hedef doku
Amoksisilin	Gıda elde edilen tüm türler	50 µg/kg	Yağ, kas, karaciğer, böbrek
		4 µg/kg	Süt
Ampisilin	Gıda elde edilen tüm türler	50 µg/kg	Yağ, kas, karaciğer, böbrek
		4 µg/kg	Süt
Doksisiklin	Gıda elde edilen tüm türler	100 µg/kg	Kas
		300 µg/kg	Yağ, karaciğer
		600 µg/kg	Böbrek
Eritromisin	Gıda elde edilen tüm türler	200 µg/kg	Kas, yağ, karaciğer, böbrek
		150 µg/kg	Yumurta
		40 µg/kg	Süt
Gentamisin	Gıda elde edilen tüm memeli hayvan türleri, Balık	50 mg/kg	Kas, yağ
		200 mg/kg	Karaciğer
		750 mg/kg	Böbrek
		100 mg/kg	Süt
Klortetrasiklin	Gıda elde edilen tüm türler	100 µg/kg	Kas
		300 µg/kg	Karaciğer
		600 µg/kg	Böbrek
		100 µg/kg	Süt
		200 µg/kg	Yumurta
Sarafloksasin	Tavuk	10 µg/kg	Deri ve yağ
		100 µg/kg	Karaciğer
	<i>Salmonidae</i>	30 µg/kg	Kas ve derinin doğal oranlarında
Sefazolin	Sığır, keçi, koyun	50 µg/kg	Süt

Çizelge 1.10. Hayvansal gıdalarda bulunabilecek antibiyotik türlerinin maksimum kalıntı limitleri (Anonim, 2017) – Devamı

Sülfonamidler (sülfonamid grubuna ait tüm maddeler; sülfametoksazol, trimetoprim vb.)	Gıda elde edilen tüm türler	100 µg/kg	Kas, yağ, karaciğer, böbrek
	Sığır, koyun, keçi	100 µg/kg	Süt
Tetrasiklin (Ana madde ve 4-epimerleri toplamı)	Gıda elde edilen tüm türler	100 µg/kg	Kas
		300 µg/kg	Karaciğer
		600 µg/kg	Böbrek
		100 µg/kg	Süt
		200 µg/kg	Yumurta

1.3. Antibiyotiklerin Atık Sulardan Giderim Yöntemleri

Konvansiyonel atık su arıtma işletmelerinde filtrasyon, koagülasyon, çökeltme, sedimentasyon ve biyolojik prosesler uygulanmaktadır. Ancak, bu yöntemler antibiyotiklerin giderimi için yeterince etkili değildirler. Ayrıca biyolojik proses dışında diğer yöntemler kirlilikleri yok etmeyip katı fazda ve yüksek konsantrasyonda yeni atıklar üretirler. Biyolojik proseslerde ise kirletici moleküllerin çeşitli mikoorganizmalar yardımıyla parçalanması amaçlanmaktadır. Ancak antibiyotiklerin mikroorganizmalara karşı zararlı olmaları sebebiyle, biyolojik proseslerin de antibiyotik gideriminde uygulanması zorlaşmaktadır (Homem ve Santos, 2011).

Bu yöntemlerin verimliliklerinin düşük olması alternatif yöntemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu yüzden antibiyotik kalıntılarının sulardan giderimi amacıyla adsorpsiyon, membran prosesleri ve bozunma (yükseltgenme ve indirgenme temelli) proseslerinin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Kayan, 2018).

Adsorpsiyon, bir akışkan fazda bulunan belirli bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine fiziksel veya kimyasal yollarla tutunması ve bu şekilde ortamdan ayrılması olarak tanımlanabilir. Membran ise belli boyutlarda gözeneklere sahip yarı geçirimli bir zardır. Bu zar, gözeneklerinden bazı bileşenlerin geçişine izin verirken gözenek boyutuna göre daha büyük olan moleküllerin geçişine izin vermeyerek çözelti ortamından ayırmaktadır. Bu proseslerde kullanılan membranlar gözeneklerinin boyutlarına göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon (ters osmoz) membranlar olarak üç sınıfa ayrılabilirler. Bozunma prosesleri ise yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme temelli olmak üzere iki ayrı mekanizmaya sahip proseslerdir. Bu proseslerde,

elektron alışverişleri vasıtasıyla, çözelti ortamında çözünmüş halde bulunan organik kirleticilerin kimyasal olarak parçalanması amaçlanmaktadır (Büyükbüberoğlu, 2017; Güngördü, 2018).

1.3.1. Bozunma prosesleri

Bozunma prosesleri mekanizmasına göre yükseltgenme veya indirgenme temelli bozunma prosesleri olarak ikiye ayrılabilir.

1.3.1.1. Yükseltgenme temelli bozunma prosesleri

Yükseltgenme temelli bozunma proseslerinde, güçlü yükseltgenler kullanılarak kirliliklerin zararsız bileşenlere dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla konvansiyonel yükseltgenme proseslerinde klor bileşikleri, ozon veya ultraviyole ışınları kullanılmaktadır (Topal, 2014). Bununla beraber, konvansiyonel yükseltgenme proseslerinin antibiyotik ve diğer birçok kirleticinin gideriminde yeterince etkili olmaması sebebiyle yeni yöntemlerin verimlilikleri araştırılmaktadır. Bu amaçla hidroksil vb. radikallerin oluşturulması ve ortamdaki organik bileşiklerin bu radikaller vasıtasıyla yükseltgenerek bozunması temeline dayanan ileri yükseltgenme prosesleri üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır (Başpınar, 2019).

Çizelge 1.11’de bazı yükseltgenlerin standart yükseltgeme potansiyelleri verilmiştir. Uygulanan bazı ileri yükseltgenme prosesleri ve alt grupları da Çizelge 1.12’de sınıflandırılmıştır.

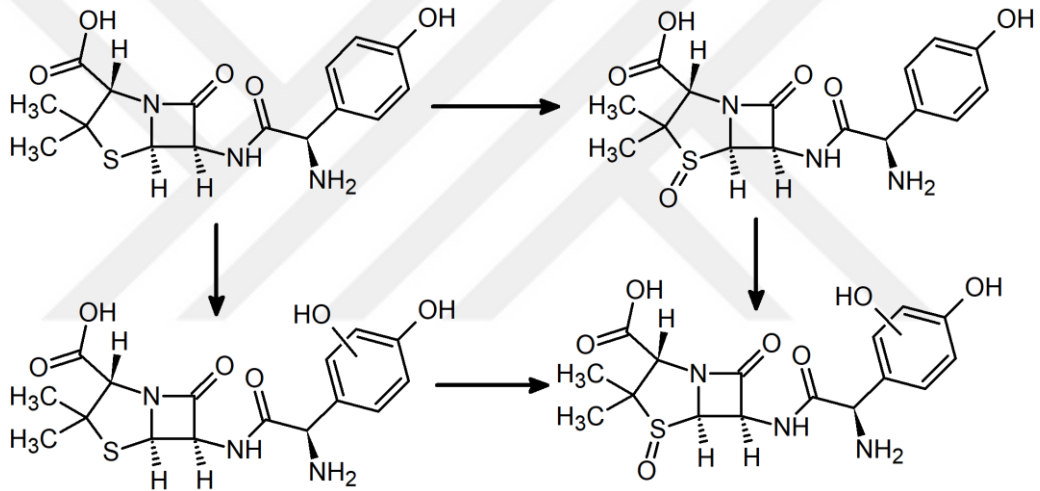
Çizelge 1.11. Bazı yükseltgenlerin standart yükseltgeme potansiyelleri (Descorme, 2017; Homem ve Santos, 2011)

Yükseltgen	Standart yükseltgeme potansiyelleri (V, 25°C)
HO•	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
MnO ₄ ⁻	1,67
HClO	1,49
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23
ClO ₂	0,95

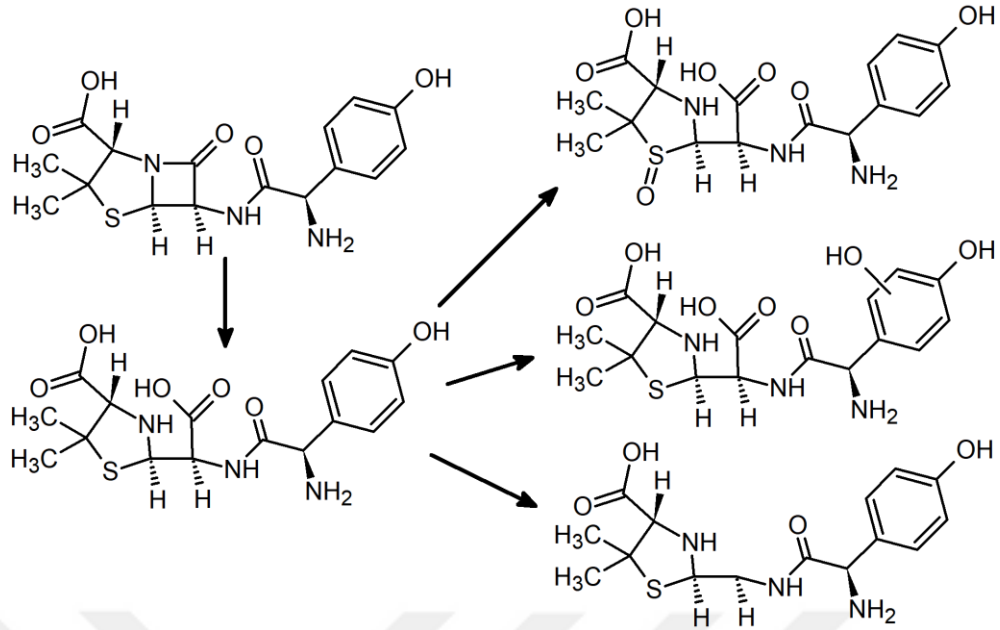
Çizelge 1.12. Uygulanan bazı ileri yükseltgenme proseslerinin sınıflandırılması (Miklos ve diğ., 2018)

Ozon temelli	UV temelli	Elektrokimyasal prosesler	Katalitik prosesler	Fiziksel prosesler
O ₃	UV/H ₂ O ₂	Bor yüklü elmas elektrotlar	Fenton	Elektron demeti
O ₃ /H ₂ O ₂	UV/O ₃	SnO ₂ yüklü elektrotlar	Foto/fenton	Ultrason
O ₃ /katalizör	UV/S ₂ O ₈ ²⁻	PbO ₂ yüklü elektrotlar	UV/katalizör	Plazma
	UV/Cl ₂	TiO ₂ elektrotlar		Mikrodalga

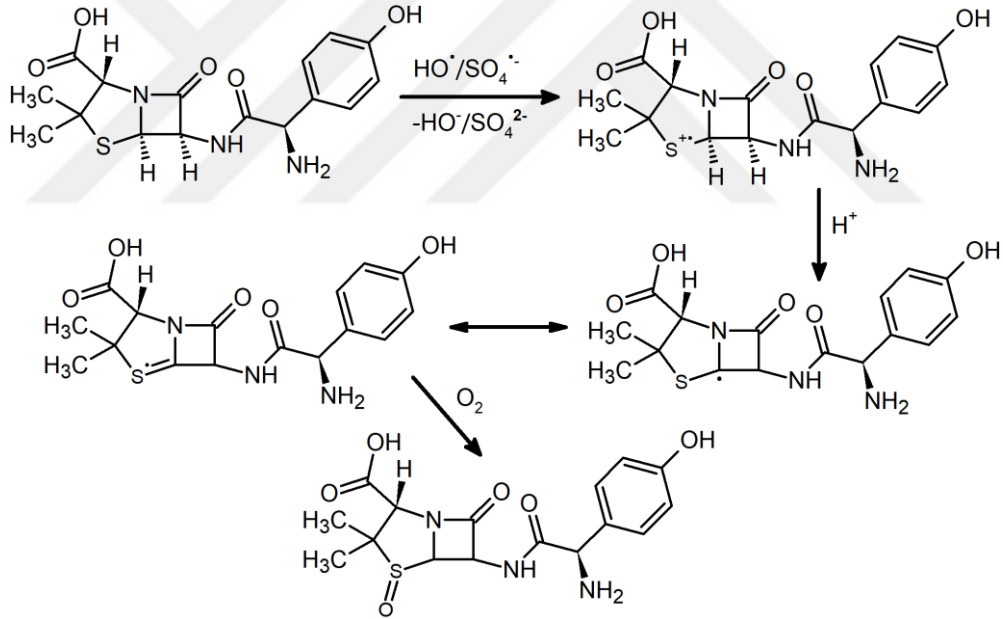
Amoksisilin giderimi için uygulanan bir ileri yükseltgenme prosesi sırasında gerçekleştiği belirtilen dört adet reaksiyon Şekil 1.5, 1.6, 1.7 ve 1.8’da verilmiştir.



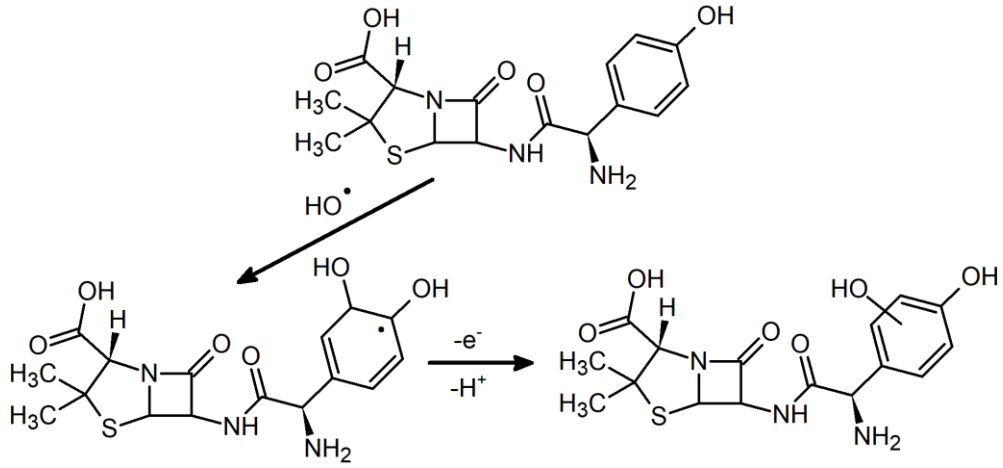
Şekil 1.5. Amoksisilin mor ötesi ışın destekli bir ileri yükseltgenme prosesinde bozunması için önerilen mekanizmaya ait ilk reaksiyon (Zhang ve diğ., 2019b)



Şekil 1.6. Amoksisilinin mor ötesi ışın destekli bir ileri yükseltgenme prosesinde bozunması için önerilen mekanizmaya ait ikinci reaksiyon (Zhang ve diğ., 2019b)

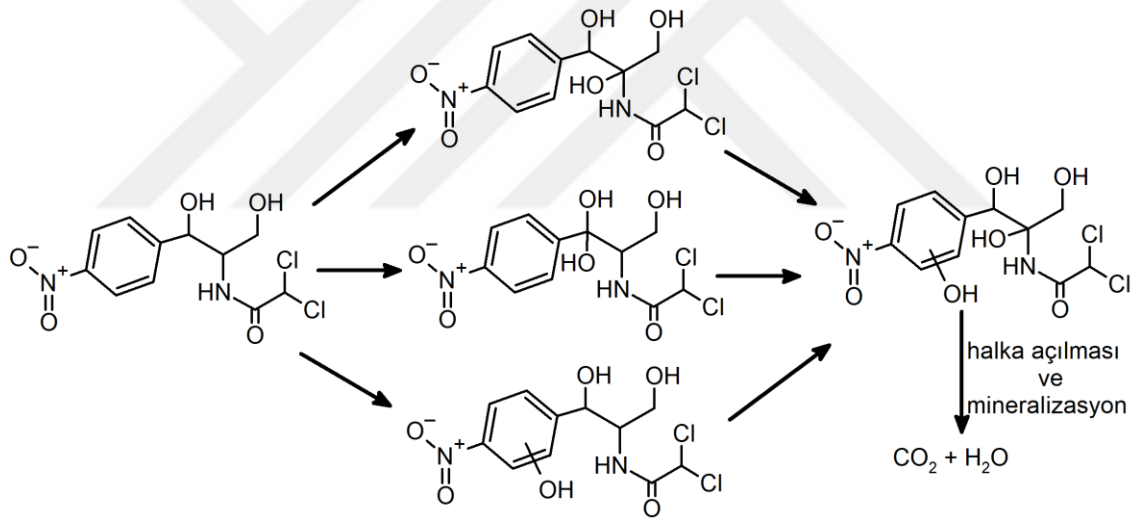


Şekil 1.7. Amoksisilinin mor ötesi ışın destekli bir ileri yükseltgenme prosesinde bozunması için önerilen mekanizmaya ait üçüncü reaksiyon (Zhang ve diğ., 2019b)

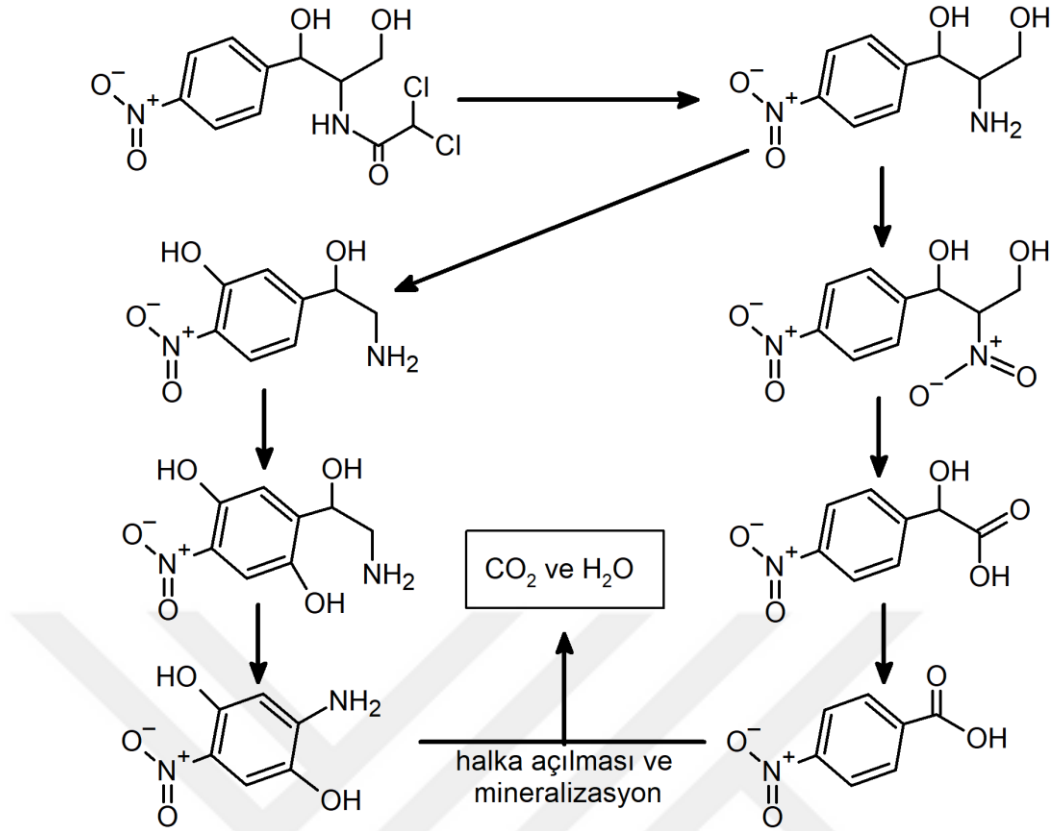


Şekil 1.8. Amoksisilinin mor ötesi ışın destekli bir ileri yükseltgenme prosesinde bozunması için önerilen mekanizmaya ait dördüncü reaksiyon (Zhang ve diğ., 2019b)

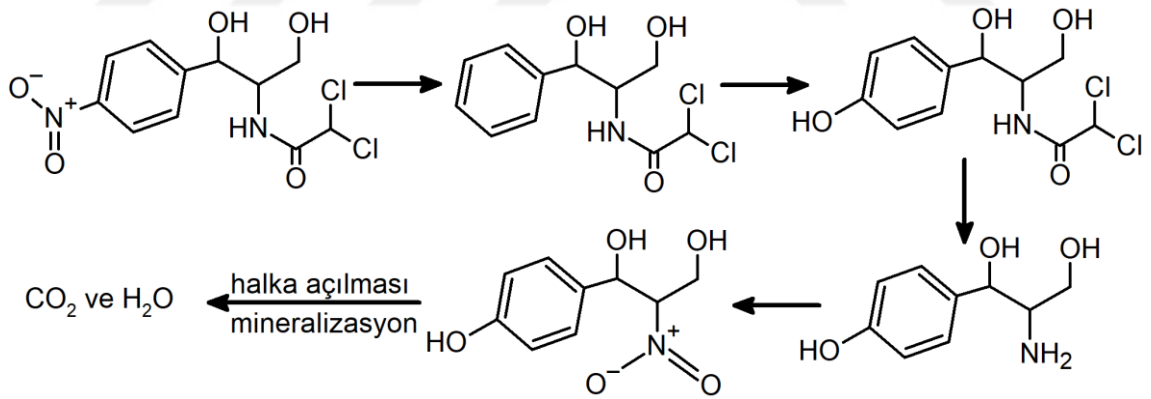
Kloramfenikolün giderimi için uygulanan bir ileri yükseltgenme prosesi sırasında gerçekleştiği belirtilen üç adet reaksiyon Şekil 1.9, 1.10 ve 1.11’de verilmiştir.



Şekil 1.9. Kloramfenikolün plazma destekli hidroksil ve süperoksit radikalleri ile yükseltgenmesi için önerilen mekanizmaya ait birinci reaksiyon (Guo ve diğ., 2019)



Şekil 1.10. Kloramfenikolün plazma destekli hidroksil ve süperoksit radikalleri ile yükseltgenmesi için önerilen mekanizmaya ait ikinci reaksiyon (Guo ve diğ., 2019)



Şekil 1.11. Kloramfenikolün plazma destekli hidroksil ve süperoksit radikalleri ile yükseltgenmesi için önerilen mekanizmaya ait üçüncü reaksiyon (Guo ve diğ., 2019)

1.3.1.2. İndirgenme temelli bozunma prosesleri

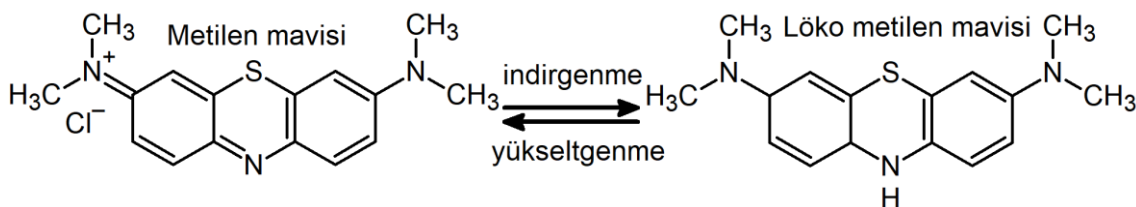
Organik kirliliklerin parçalanması amacıyla uygulanan yöntemler genellikle yükseltgenme temellidir. Ancak alternatif olarak bu kirleticilerin indirgenerek bozunması da mümkündür (Li ve diğ., 2019a). Bu amaçla literatürde iki farklı yaklaşım görülmektedir: sıfır değerlikli demirin (zero valent iron, ZVI) elektron verici özelliğinden

faydalanan organik kirleticilerin bozundurulması (Fu ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2018) ve BH_4^- iyonlarının indirgeyici özelliğinden faydalanan ve bir katalizör desteği ile organik kirleticilerin bozundurulması (He ve diğ., 2022a; Li ve diğ., 2020a; Lv ve diğ., 2022; Ravikumar ve diğ., 2016).

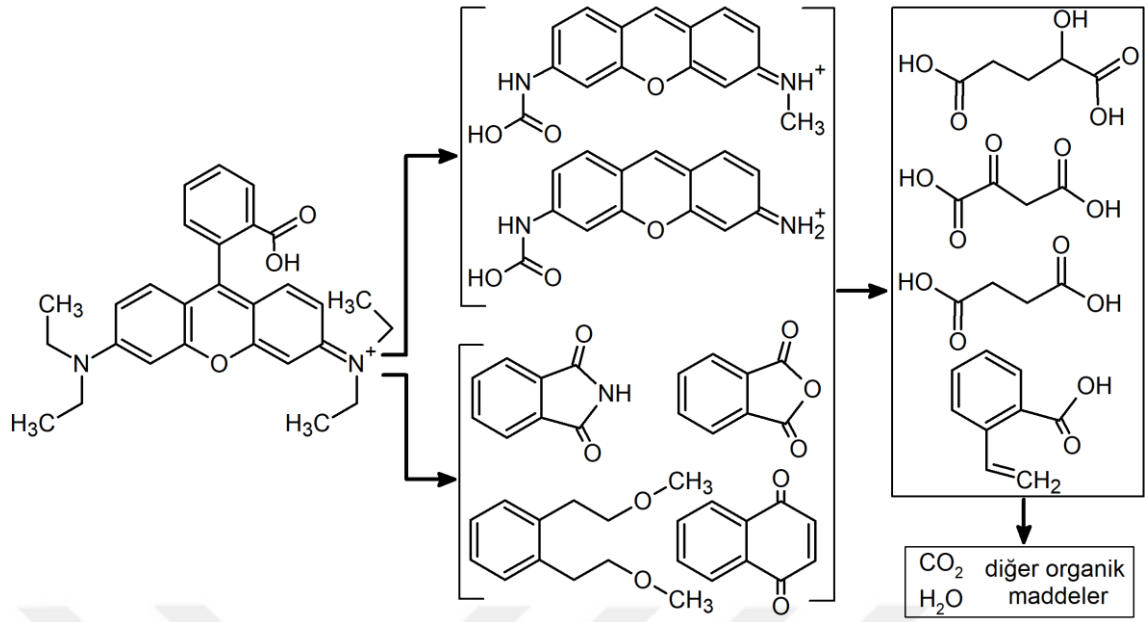
BH_4^- iyonu kaynağı olarak sıklıkla kullanılan NaBH_4 , özellikle metal nanoparçacıkların sentezinde indirgeyici ajan olarak kullanılan iyi bir hidrojen kaynağıdır. Aynı zamanda metal nanoparçacıkların varlığında organik kirleticilerin bozunmasında kullanımı da mümkündür. Bu nanoparçacıkların yüzeyleri elektron geçişini sağlayarak hidrojenin NaBH_4 'den kirletici moleküllerine aktarımında önemli bir rol üstlenmektedir (Al-Shehri ve diğ., 2021).

Literatürde boyar maddeler ve diğer organik kirleticilerin NaBH_4 /katalizör prosesleri ile giderimi üzerine çalışmalar yaygın şekilde bulunmaktadır. Bununla beraber, bu tezde olduğu gibi NaBH_4 /katalizör yönteminin kullanılarak antibiyotiklerin bozundurulduğu sadece altı adet çalışma bulunmuştur (Edebali, 2023; He ve diğ., 2022a; He ve diğ., 2022b; Li ve diğ., 2020a; Lv ve diğ., 2022; Ravikumar ve diğ., 2016).

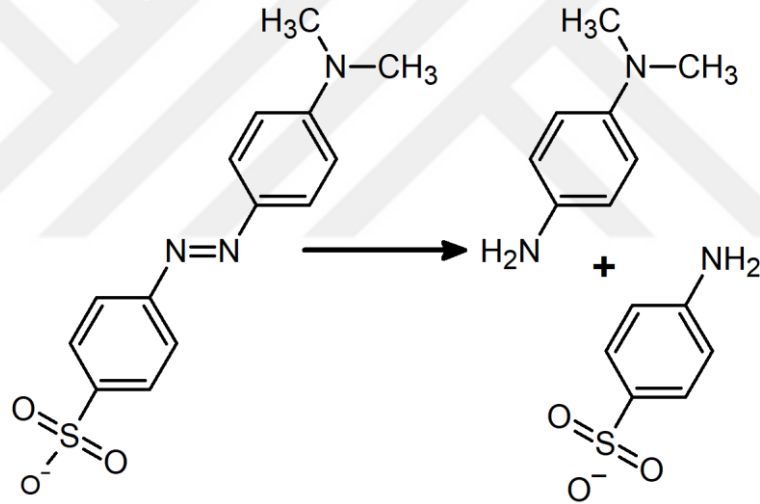
İndirgenme prosesleri ile NaBH_4 veya LiAlH_4 tarafından; $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ gibi ikili bağlarındaki karbon, oksijen ve azota birer hidrojen molekülünün bağlanması yoluyla buradaki bağların kopması sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra nitrofenol bileşiklerinin aminofenol'e dönüşmesi veya bazı moleküllerin çok daha küçük ara ürünlere, hatta CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmesi sağlanabilmektedir (Hoffman, 2004; Mata ve diğ., 2016; Ucar ve diğ., 2017; Vidhu ve Philip, 2014). Metilen mavisi, Rhodamin B ve metil turuncusu boyar maddelerinin NaBH_4 ile indirgenmesi sırasında oluşan reaksiyonlar Şekil 1.12, 1.13 ve 1.14'te verilmiştir.



Şekil 1.12. Metilen mavisinin NaBH_4 ile indirgenmesi reaksiyonu (Ucar ve diğ., 2017)



Şekil 1.13. Rhodamine B'nin NaBH_4 ile indirgenmesi reaksiyonu (Li ve diğ., 2019)



Şekil 1.14. Metil turuncusunun NaBH_4 ile indirgenmesi reaksiyonu (Vijayan ve diğ., 2018)

Bu proseslerde çoğunlukla reaksiyonu başlatmak veya verimi arttırmak için katalizör kullanılması gerekmektedir. Bazı organik kirleticilerin giderimi için yapılan çalışmalarda NaBH_4 indirgeyicisi ile farklı katalizör kombinasyonlarının kullanımı araştırılmıştır. Bu katalizörler gümüş, altın, bakır, platin veya demir içerikli nanoparçacıklar olabildiği gibi, bu nanoparçacıkların grafen oksit ya da kil gibi yüzeylerle modifiye edilmesi veya bazı polimerler ile kompozit oluşturulması yoluyla da katalizörlerin elde edildiği çalışmalar mevcuttur (Mata ve diğ., 2016; Tang ve diğ., 2015; Ucar ve diğ., 2017; Vidhu ve Philip, 2014; Yan ve diğ., 2018).

NaBH_4 /katalizör prosesinde yalnızca reaktif ve katalizör yer aldığından, bu işlem kimyasal kataliz temelinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, NaBH_4 /katalizör prosesi ile sonokatalitik, fotokatalitik ve elektrokimyasal bozunma gibi ileri yükseltgenme proseslerini karşılaştırmak doğru olmaz. Ancak, uygulama yöntemlerinin benzerliği nedeniyle, bu prosesi fenton, katalitik fenton ve fenton-benzeri ileri yükseltgenme prosesleriyle kıyaslamak daha uygundur. NaBH_4 /katalizör proseslerinin bu sayılan proseslere göre en büyük avantajı atık çamur oluşturmaması, daha yüksek bir pH aralığında uygulanabilir olması ve katalizörlerin tekrar kullanılabilir olmalarıdır. Çünkü homojen fenton ve fenton-benzeri proseslerinde yüksek demir içeriğine sahip çamur elde edilmekte ve bunun bertaraf edilmesi büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu sorun heterojen katalizörlü fenton proseslerinde kısmen giderilmiş olsa da tüm fenton ve fenton benzeri prosesler pH 3 civarında etkili olmaktadır ki bu da bu proseslerin kullanımını önemli ölçüde sınırlar (Wang ve Zhuan, 2020). Bununla beraber fenton proseslerinde katalizör veya aktiveleştirici olarak kullanılan Fe^{2+} ve Fe^{3+} içerikli malzeme veya çözeltiler bozunma prosesleri boyunca harcandığı için tekrar kullanımları kolay değildir.

İndirgenme temelli katalitik bozunma prosesleri ileri yükseltgenme prosesleri ile kıyaslandığında, kullanılan katalizöre de bağlı olmak kaydıyla, genel olarak daha ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Ancak literatürde bu yöntemle organik kirleticilerin giderimi için yapılan çalışmalar çok daha azdır. Bu tezde, antibiyotik giderimi için NaBH_4 reaktifi ile antibiyotiklerin katalitik olarak indirgenme yoluyla bozunmaları incelenmiştir.

1.3.1.3. Katalitik bozunma proseslerinde adsorpsiyonun etkisinin incelenmesi

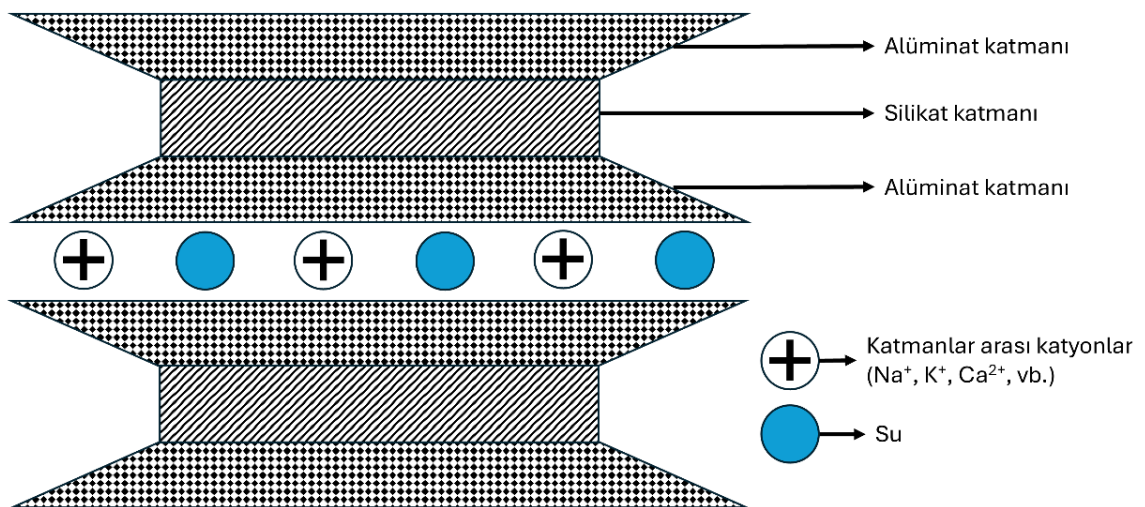
Katalitik bozunma proseslerinde dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da adsorpsiyonun etkisinin incelenmesidir. Bu proseslerde kullanılan katalizörler belli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları için elde edilen giderim sonuçları yanıltıcı olabilir. Bu yüzden prosesteki kirletici gideriminin ne kadarının adsorpsiyon yoluyla ne kadarının bozunma reaksiyonları yoluyla olduğunun da incelenmesi önemlidir (Wu ve diğ., 2021).

Örneğin Wu ve diğ. (2021) tarafından metilen mavisi ve metil turuncusu gideriminde adsorpsiyon-Foto Fenton bozunma prosesi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak elde edilen giderimin yaklaşık %30'unun adsorpsiyondan kaynaklandığı görülmüştür.

1.4. Bentonit ve Halloysit Killerinin Yapı ve Özellikleri

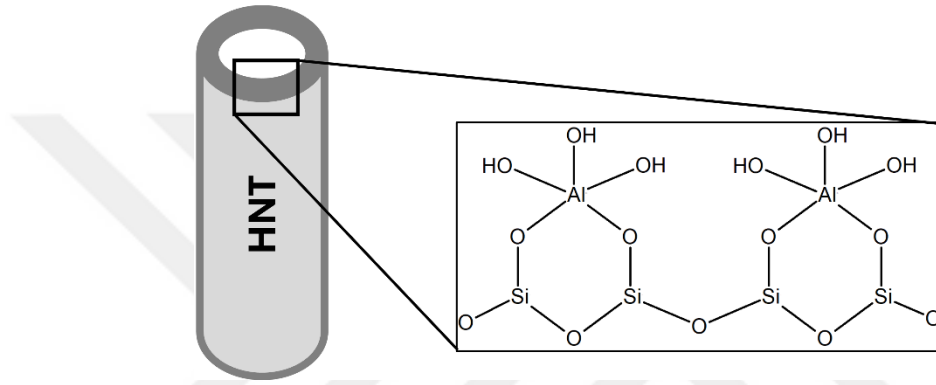
Bentonit ağırlıklı olarak smektit grubu minerallerinden oluşan bir kaya terimidir. Bu grupta yer alan kil mineralleri sodyum montmorillonit, kalsiyum montmorillonit, saponit (Mg), beidellite (Al), nontronit (Fe), hektorit (Li), volkonskoit (Cr) ve saukonittir (Zn) (Murray, 2006). Smektitler yüksek yüzey alanı, iyi genleşebilirlik, yüksek katyon değişim kapasitesi gibi özellikleri sayesinde kimyasal proseslerde birçok uygulama için oldukça faydalı malzemelerdir. Montmorillonit tipi smektit, katalizör olarak diğer kil türlerine göre oldukça yaygın kullanılmaktadır. Eşsiz yapısal özellikleri nedeniyle montmorillonitler; metaller, metal iyonları, metal tuzları, metal kompleksleri, heteropoli asitler, metal oksitler, organik moleküller ve diğer kimyasal gruplar gibi çeşitli iyon değiştiricileri barındırabilir (Nagendrappa ve Chowreddy, 2021).

Bentoniti büyük oranda oluşturan montmorillonit kil minerali iki tetrahedral tabaka arasına sıkıştırılmış bir oktahedral tabakadan oluşur. Montmorillonit katmanlarını oluşturan oktahedral tabakada Mg^{2+} veya Al^{3+} iyonlarının çevresi oksijen veya hidroksil anyonları ile oktahedral bir yapıda sarılmıştır. Tetrahedral tabakada ise Si^{4+} katyonlarının çevresi dört tane oksijen anyonu ile tetrahedral yapıda sarılmıştır. Bu sandviç şeklindeki yapı katmanlar halinde üst üste istiflenmekte olup montmorillonitin sahip olduğu net negatif yük sebebiyle katmanların arasındaki boşluğu Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonları işgal etmektedir. Bu ara katman katyonları katalizör vb. malzemelerin üretimi amacıyla uygulanacak modifikasyonlarda konuk kimyasal varlıklarla kolayca yer değiştirebilir (Nagendrappa ve Chowreddy, 2021). Montmorillonit yapısı Şekil 1.15'te verilmiştir.



Şekil 1.15. Montmorillonit yapısı (Nagendrappa ve Chowreddy, 2021)

Halloysit, içi boş nanotüp yapısında bir alüminosilikat kilidir. Bir alümina oktahedron tabakası ve bir silika tetrahedron tabakası ile bunların hidrat sularından meydana gelmektedir (Cheng ve diğ., 2018; Duan ve diğ., 2012). Bu tabakalar bükülerek bir tüp şekli oluşturur. Karbon nanotüpler gibi diğer nanoparçacıkların aksine, halloysit kili doğal olarak bir nanotüp yapısına sahiptir. Bu nedenle bol miktarda bulunur ve ucuzdur. Halloysit nanotüp, benzersiz yapısal özelliği ve kimyasal kararlılığı sayesinde birçok alanda kullanılabilmektedir (Duan ve diğ., 2012). Halloysit kimyasal yapısı Şekil 1.16’da sunulmuştur.



Şekil 1.16. HNT yapısı (Hebbbar ve diğ., 2016)

1.5. Nanoparçacıklar ve Nanokompozitler

Nanoparçacıklar boyutu 100 nanometrenin altında olan parçacıklara verilen isimdir. Nanoparçacıkların kullanıldığı kompozit malzemelere ise nanokompozit denir. Nanoparçacıklar, oluşturuldukları hammaddelerinden daha farklı ve üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmektedir. Günümüzde her alanda olduğu gibi atık su arıtımında da nanoparçacıkların kullanımı artmaktadır. Özellikle adsorban, katalizör ve membranlarda nanoparçacık kullanımı yoluyla sulardan kirletici bileşenlerin giderimlerinde yüksek verimlilik sağlanabilmektedir (Kayan, 2018; Namakka ve diğ., 2023).

Nanomalzemesler şekillerine göre sıfır, bir, iki ve üç boyutlu nanomalzemeler olarak dört sınıfta incelenebilir. Sıfır boyutlu (0D) nanomalzemeler tüm boyutları 1–100 nm aralığında olan malzemelerdir. Nanoparçacıklar bir tür 0D nanomalzemedir. Bir boyutlu (1D) nanomalzemelerin bir boyuttaki uzunluğu 100 nm’nin üzerindeyken diğer iki boyuttaki uzunlukları 1 ila 100 nm’dir. Nanoteller, nanolifler ve nanotüpler 1D nanomalzemelere örnek olarak verilebilir. 2 boyutlu (2D) nanomalzemeler, kalınlığı

atomik ölçekte ince olup geniş yüzey alanına sahip olan malzemelerdir. Yani bir boyuttaki uzunluğu nano ölçekli olup diğer iki boyutta uzunlukları çok daha büyüktür ve malzeme düzlem yapısına sahiptir. 2D nanomalzeme örnekleri arasında grafen, bor nitrür ve molibden disülfür bulunur. Üç boyutlu (3D) nanomalzemeler yalnızca nano ölçekli kalınlığa sahip katmanlar değil, aynı zamanda yığın nanoparçacıklar, nano demetler, nano teller, dağılım nanopartikülleri gibi geniş bir yelpazede, nanoyapılar veya nanoteknoloji ile üretilmiş üç boyutlu yapılardır (Namakka ve diğ., 2023).

Katalitik bozunma proseslerinde kullanılan katalizörlerin çözeltiden ayrılması önemli bir sorundur. Bunun için farklı yöntemler izlenebilir. Bunlardan birisi katalizöre manyetik özellik kazandırmak ve katalizörü çözeltiden dış bir manyetik alan yardımıyla uzaklaştırmaktır. Bu amaçla en yaygın kullanılan katkı maddesi yüksek doygunluk manyetizasyonu ve düşük maliyeti sebebiyle manyetittir (Fe_3O_4) (Fu ve diğ., 2016). Fe_3O_4 nanoparçacıkları çözeltiden manyetik olarak kolaylıkla ayrılabilmesinin yanı sıra genellikle yüksek katalitik aktiviteye ve adsorplama kapasitesine sahip olması, toksik olmaması ve ucuz olması gibi avantajları sebebiyle sulardaki kirleticilerin gideriminde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Dehghan ve diğ., 2018; Jiang ve diğ., 2013; Liu ve diğ., 2011).

Bakır, gümüş, altın, titanyum, çinko, mangan gibi metallere elde edilen nanoparçacıklar, sahip oldukları optik, elektronik ve katalitik özellikleri sayesinde gelişmiş teknolojik uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Bu nanoparçacıklar, yüksek katalitik özellikleri sebebiyle sulara bulunan kirletici organik bileşenlerin bozundurulduğu birçok çalışmada da kullanılmaktadır (Ahmed ve diğ., 2013; Başpınar, 2019; Fatimah ve diğ., 2011; Lai ve diğ., 2019; Vidhu ve Philip, 2014; Yılmaz, 2018).

1.5.1. Nanoparçacıkların sentez yöntemleri

Nanoparçacık sentezinde genellikle "yukarıdan aşağıya" (top-down) veya "aşağıdan yukarıya" (bottom-up) olmak üzere iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Genellikle yukarıdan aşağıya yaklaşımı fiziksel yöntemler olarak, aşağıdan yukarıya yaklaşımı ise kimyasal yöntemler olarak sınıflandırılır. Bunlar dışında bazı nanoparçacık üretim yöntemleri de biyolojik yöntemler sınıfına dahil edilmektedir (Ingle ve diğ., 2023; Namakka ve diğ., 2023).

Yukarıdan aşağıya yaklaşımında, sonikasyon, mekanik öğütme, elektro ablasyon, lazer ablasyonu, litografi, püskürtme ve aşındırma gibi fiziksel işlemler kullanılarak

yığın malzemelerden boyut küçültme yoluyla nanoparçacıklar üretilir. Ancak bu yaklaşımda parçacık boyutu ve yüzey morfolojisinin kontrolü zor olduğundan, ürünün yüzey yapısında kusurlar meydana gelebilir (Namakka ve diğ., 2023; Sood ve Chopra, 2018).

Diğer taraftan, aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile nanoparçacıklar; termal bozunma, hidrotermal yöntem, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme ve yeşil sentez gibi kimyasal işlemler kullanılarak atomik ya da moleküler düzeydeki türlerden kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla sentezlenir (Lamoureux ve Fort, 2016; Namakka ve diğ., 2023; Sood ve Chopra, 2018). Bu yöntem, yapısal kusurlar oluşmadan parçacıkların büyümesine olanak tanır (Namakka ve diğ., 2023; Sood ve Chopra, 2018).

Aşağıdan yukarıya yaklaşımında uygulanan sentez yöntemleri iki farklı sınıfta değerlendirilebilir. Bunlar gaz fazından katıya dönüşüm ve sıvı fazından katıya dönüşüm yöntemleridir (Lamoureux ve Fort, 2016).

Gaz fazından katıya geçişte, metalik ve metal oksit nanoparçacıkları kimyasal buhar biriktirme (CVD) veya lazer buharlaştırma gibi yöntemlerle hazırlanabilir. Bu yöntemler, geniş bir yelpazede oksit nanoparçacıkların (Al_2O_3 , SiO_2 vb.) üretimi için kullanılır. Ancak, bu süreçler genellikle bir arada toplanmış ve güçlü bağlarla birleşmiş nanoparçacıkların oluşumuna yol açar. Geniş ölçekli bireysel metalik nanoparçacık üretimi için uygun değildir (Lamoureux ve Fort, 2016).

Sıvıdan katıya geçiş yöntemi, kontrollü morfolojide nanoparçacık üretimi için yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemin avantajı, öncü madde olarak geniş bir yelpazedeki kimyasalların kullanılabilmesidir. Nükleasyon (çekirdeklenme), büyüme ve nanoparçacık stabilizasyonu süreçleri bu yöntemde önemli rol oynar ve her adımın kontrolü zorluklar içerir. Bu kontrolü sağlamak için reaksiyon sıcaklığı, kimyasal konsantrasyonları, basınç ve reaksiyon süresi gibi parametrelerde deneyler yapılması gerekir (Lamoureux ve Fort, 2016).

Nanoparçacıklar kimyasal yapılarına göre karbon bazlı, metal bazlı, polimer bazlı, seramik bazlı (metal oksit), yarıiletken bazlı ve lipid bazlı olmak üzere sınıflandırılabilir (Namakka ve diğ., 2023). Bunlar arasından; metal ve metal oksit nanoparçacıkların sentezi ile alakalı biraz daha ayrıntılı bilgiler aşağıda sunulmuştur.

1.5.1.1. Metal nanoparçacıklar

Metal nanoparçacıkların metal tuzlarından indirgenme yoluyla sentezi, yaygın ve etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu süreçte, metal iyonları (M^{n+}) uygun bir indirgen ajan yardımıyla elektron alarak nötr metal atomlarına (M^0) dönüştürülür. İndirgenme reaksiyonu genellikle sulu ortamda gerçekleşir ve metal tuzlarının çözünmesi ile başlar. Kullanılan indirgen ajan, metal iyonlarını indirgerken kendisi de yükseltgenir. Bu yöntem, çeşitli metal nanoparçacıklarının kontrollü sentezi için uygundur ve kullanılan indirgen maddenin doğası, nanoparçacıkların boyutunu ve morfolojisini büyük ölçüde etkiler (Lamoureux ve Fort, 2016).

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$), hidratlı hidrazin ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$) ve tri-sodyum sitrat dihidrat ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) gibi farklı indirgen ajanlar kullanılabilir. Bu ajanlar, metal iyonlarını indirger ve metal tuzları çözeltiden metal nanoparçacıkları olarak çökelir. İndirgenme sırasında, metal iyonlarının indirgenmesi için genel reaksiyon Eşitlik 1.1 ile, indirgen maddenin yükseltgenmesi ise Eşitlik 1.2'deki reaksiyonlarla ifade edilebilir (Lamoureux ve Fort, 2016).



Bu tür sentez yöntemlerinde metal katyonlarının indirgenmesi sadece sulu çözelti ortamında değil, çeşitli organik çözücülerde de gerçekleştirilebilir. Organik çözücülerde gerçekleştirilen bu indirgeme yöntemleri, metal nanoparçacıklarının daha kontrollü ve küçük boyutlarda elde edilmesini sağlar. Bu amaçla polioller hem indirgen ajan hem de çözücü olarak görev yapabilir. Bu yöntemle üretilen nanoparçacıkların monodispers, yani parçacıkların boyutlarının ve şekillerinin birbirine yakın olması bu yöntemin önemli bir avantajıdır (Lamoureux ve Fort, 2016).

Metal nanoparçacık sentezinde, sıfır değerlikli organometalik kompleksler, stabilize edici ajanlar varlığında basitçe parçalanarak nanoparçacıkların elde edilmesini sağlar. Bu tür komplekslere örnek olarak $[Fe(CO)_5]$ ve $[Co_2(CO)_8]$ verilebilir; bu bileşikler, sırasıyla demir ve kobalt nanoparçacıklarının, çeşitli polimer ve çözücüler yardımıyla, sentezlenmelerinde öncü olarak kullanılır (Lamoureux ve Fort, 2016).

Metal nanoparçacık sentezi için öne çıkan bir diğer yöntem, yeşil sentez olarak da tanımlanan, bitkilerin kullanılarak nanoparçacıkların biyosentezidir. Bitki özütleri;

polifenoller, alkaloidler, flavonoidler, yağ asitleri ve proteinler gibi fitokomponentler içerir ve bu maddeler, biyosentezde indirgeme ve kaplama ajanları olarak işlev görür. Uygun sıcaklık ve pH koşullarında metal tuzu çözeltisi ile karıştırılan bitkisel indirgeme ajanları metal iyonlarının indirgenerek metal nanoparçacıkların biyosentezlenmesini sağlarlar. Doğal kaynakların metal nanoparçacık sentezi için bu şekilde kullanılması, çevre dostu ve verimli bir yaklaşım olarak kabul edilmiştir (Sood ve Chopra, 2018).

Son olarak, metalik nanoparçacıklar ayrıca elektrokimyasal yöntemlerle veya mikrodalga ve sonikasyon yardımıyla işlemlerle de üretilir. Bu yöntemler, indirgeme işlemlerini kolaylaştırmak veya daha iyi sonuç almak için diğer yöntemlerle birleştirilebilir (Lamoureux ve Fort, 2016).

1.5.1.2. Metal oksit nanoparçacıklar

Metal oksit (Fe_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 gibi) nanoparçacıkları, metal nanoparçacıklarının hazırlanması ve ardından yükseltgenmesi yoluyla elde edilebilir. Alternatif olarak, metal öncüllerinin (metallerin klorür veya nitrat tuzları gibi) sulu ortamda bir baz yardımıyla çöktürülmesiyle de üretilir (Lamoureux ve Fort, 2016).

Örneğin manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gibi demir oksitlerin manyetik nanoparçacıkları, Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının uygun stokiometrik karışımının sodyum hidroksit (NaOH) veya amonyak (NH_3) gibi bazik sulu çözeltilerinde çöktürülmesi yoluyla sentezlenebilir. Bu yöntemle çapları 5 ila 20 nm arasında değişen nanoparçacıklar üretilir. Kullanılan iyon tuzunun türü (klorürler, sülfatlar, nitratlar veya perkloratlar) ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ konsantrasyon oranı kritik bir öneme sahip deney koşullarıdır. Ayrıca, manyetik demir oksit nanoparçacıklarının boyutunu ve yüzey özelliklerini kontrol etmek için pH, ortamın iyonik kuvveti ve reaksiyon sıcaklığı gibi diğer sentez parametreleri de ayarlanabilir (Campos ve diğ., 2015).

Hidrotermal veya solvotermal yöntem, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi kristal yapıya sahip demir oksit nanoparçacıklarının üretiminde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, genellikle 130-250°C sıcaklık aralığında ve 0,3 ila 4,0 MPa basınç altında, sulu veya susuz çözeltilerle kapalı kaplarda gerçekleştirilir. Hidrotermal süreçte metal linoleat, etanol-linoleik sıvı fazı ve su-etanol çözeltisi; solvotermal süreçte ise Fe^{3+} tuzu ile etilen glikol ve sodyum asetat gibi kimyasallar kullanılarak sentezlenebilir (Chen ve diğ., 2023b; Kumar ve diğ., 2021; Zhang ve diğ., 2011). Reaksiyonlar teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavlarda yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir. Bu

teknikle elde edilen nanoparçacıkların boyutu oldukça homojen olup, birkaç nanometreden birkaç yüz nanometreye kadar ayarlanabilir. Nanoparçacık boyutu ve dağılımı, öncül madde konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere bağlıdır (Kumar ve diğ., 2021).

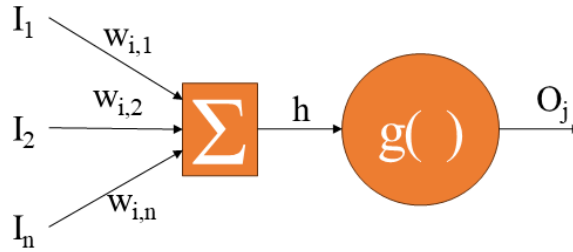
Sol-jel yöntemi, genellikle alkoksitlerin hidrolizi ile başlayan bir süreçtir. Örneğin SiO_2 sentezi için sıklıkla kullanılan tetraetil ortosilikat (TEOS) gibi alkoksitler, hidroliz yoluyla karşılık gelen oksit-hidroksit bileşiklerine dönüşür. Bu aşamanın ardından polikondenzasyon reaksiyonları meydana gelir ve su molekülleri açığa çıkarak üç boyutlu metal hidroksit ağlarının oluşumuna yol açar. Son olarak, kalsinasyon işlemi ile metal oksitler elde edilir. Nanoparçacık üretiminde, parçacık boyutu ve morfolojisini kontrol etmek amacıyla yüzey aktif maddeler kullanılır. Bu süreç, amonyak katalizör varlığında alkolik bir çözeltide gerçekleşir (Lamoureux ve Fort, 2016).

1.6. Yapay Sinir Ağları

Yapay zeka, çeşitli disiplinlerde öğrenme, anlama, tahmin etme, problem çözme, önerme ve karar verme gibi görevlerdeki kullanışlılığı nedeniyle akıllı arama, otonom sürüş, robotik ve veri işleme gibi birçok alanda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır (Ruan ve diğ., 2017; Yüksel ve diğ., 2023). Yapay sinir ağları (YSA), biyolojik sinir ağlarının yapısını ve işlevlerini simüle eden hesaplamalı bir yapay zeka ve makine öğrenimi modelidir (Mourabet ve diğ., 2014; Ruan ve diğ., 2017; Yang ve diğ., 2021). YSA, insan beyni gibi, sunulan verilerden girdiler ve çıktılar arasındaki doğrusal, doğrusal olmayan veya karmaşık ilişkileri öğrenir ve bu şekilde oluşturulan modeller farklı ve bilinmeyen süreçler için yeni sonuçlar üretebilir (Adeniyi ve diğ., 2021; Tümer ve Edebali, 2019b).

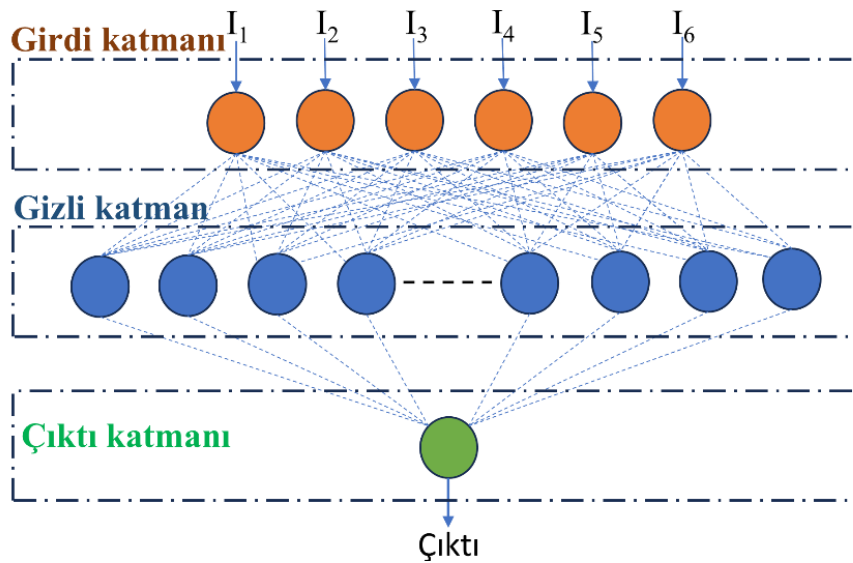
İnsan beyni birbirine bağlı birçok nöronla doludur. Her nöron, bir giriş sinyaline yanıt vermek gibi basit bir görevi yerine getirir. Bu nöronlar bir ağ gibi birbirlerine bağlandığında, konuşma veya görüntü tanıma gibi karmaşık işlevleri çok hızlı bir şekilde yerine getirebilirler (Zou ve diğ., 2009). YSA'da da "nöron" adı verilen işlem birimleri, giriş sinyallerini belirli bir algoritmaya göre işleyerek bir çıkış sinyali elde eder. Burada bahsedilen nöronların çalışması insan beynindeki biyolojik nöronların çalışmasına benzemektedir. Buna göre, Şekil 1.17'de şematize edildiği gibi, bir veya daha fazla giriş sinyali (I_j) alan nöronda, bu girişler bir $w_{i,j}$ değerine göre ağırlıklandırılır. Buradaki ağırlık terimi, insan beynindeki birbirine bağlı nöronlar arasındaki sinaptik güce benzer. Nörona gönderilen ağırlıklı sinyaller, aktivasyon adı verilen ve h ile gösterilen bir sinyal

oluşturmak üzere toplanır ve bir transfer fonksiyonuna (g) gönderilir. Elde edilen O_j çıkış sinyali daha sonra bir veya daha fazla nörona gönderilebilir veya YSA modelinin çıkışı olarak kullanılabilir (Bilgic ve diğ., 2019; Himmelblau, 2000).



Şekil. 1.17. Tek bir işlem nöronunun yapısı

YSA, Şekil 1.17'de şematize edilen yapay nöronların belirli bir topoloji dahilinde birbirleriyle etkileşim halinde bağlanmasıyla oluşturulur. Tipik olarak bir YSA; bir girdi katmanı, bir gizli katman ve bir çıktı katmanı içerir. YSA'da birden fazla gizli katman da olabilir. Yapay nöronlar bu katmanlar içerisinde yer alır. Girdi katmanındaki nöronlara sağlanan girdi sinyalleri, bir çıktı sinyali oluşturmak için girdi katmanı, gizli katman ve çıktı katmanındaki nöronlar aracılığıyla işlenir (Şekil 1.18) (Abraham, 2005; Himmelblau, 2000). Bu yapı, diğer birçok alanda olduğu gibi kimyasal proseslerde de parametrelerin prosesin sonucu üzerindeki etkilerini açıklamak ve prosesi modellemek için kullanılabilir (Beyhan ve İşleroğlu, 2023; Mourabet ve diğ., 2014; Ruan ve diğ., 2017; Tümer ve Edebali, 2019b)



Şekil 1.18. Bir gizli katmanlı tipik bir YSA mimarisi

YSA'da girdi sinyalleri yapısına uygun olarak çıktı sinyallerine dönüştürülür (Şekil 1.18). Model için kullanılan veri kümesi (input) eğitim, doğrulama ve test olmak üzere üç kısma ayrılır (örneğin %70 eğitim, %15 doğrulama ve %15 test). Eğitim için ayrılan veri ile ağ, elde edilen çıktıya bağlı olarak geri yayılım (backpropagation) algoritmasını kullanan bir eğitim mekanizması aracılığıyla eğitilir. Bu amaçla, YSA tahmin edilen çıktı (output) ile deneysel çıktı (target) arasındaki hata farkını hesaplar ve modelin hatayı azaltmak için ağırlıkları yeniden ayarlaması için geri yayılım yoluyla geri besleme yapar. Bu işlem, ağırlık değişiklikleri artık hatayı azaltmayana kadar tekrarlanır, böylece model optimize edilir ve ağ eğitilir. Son olarak, optimize edilmiş ağ ile doğrulama ve test gerçekleştirilir (Nighojkar ve diğ., 2023).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Antibiyotiklerin NaBH₄ ile Katalitik Olarak Bozundurulduğu Çalışmalar

Edebali (2023) tarafından yapılan çalışmada MIL-101 (Fe) metal organik çerçevesi (MOF) üretilmiş ve tetrasiklin antibiyotiğinin NaBH₄ ile bozunması amacıyla katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmada üretilen MOF katalizörün oldukça etkili olduğu ve 60 ppm tetrasiklin çözeltisindeki tetrasiklin moleküllerinin optimum parametreler olan pH 4,15'te, 2 mM NaBH₄, 0,2 g L⁻¹ katalizör dozajı kullanıldığında 60 dakikada %82 ($C_t/C_0=0,180$) oranında giderilebildiği görülmüştür. Ayrıca çalışmada HPLC kromatogramlarına göre tetrasiklinin kullanılan katalizör varlığında NaBH₄ ile reaksiyona girip farklı ürünlere dönüştüğü kanıtlanmıştır.

Ravikumar ve diğ. (2016) sıfır değerlikli demir nanoparçacıklarını elde etmiş ve bu nanoparçacıklar ile NaBH₄ kullanarak metronidazolün bozundurulmasını araştırmıştır. Çalışmada proses parametreleri hem kesikli denemelerin yorumlanması yoluyla hem de Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Ancak çalışmada kullanılan sıfır değerlikli demir tek başına bir indirgeyici ajan olduğundan prosesin mekanizması tam olarak doğru şekilde ortaya konamamıştır. Gerçekleşen reaksiyonların sıfır değerlikli demirden mi yoksa NaBH₄'den mi kaynaklı olduğu net bir şekilde anlaşılamamaktadır. Bununla birlikte çalışmada verilen bozunma reaksiyonlarında da bozunmanın sıfır değerlikli demirden kaynaklandığı ifade edilmektedir. Ayrıca proseste optimum NaBH₄ derişiminin 0,1 M bulunduğu raporlanmaktadır.

He ve diğ. (2022b) yeşil sentez Ag/lignin nanoparçacıkları ile yüklenmiş selüloz aerojellerinin NaBH₄ reaktifi ile metilen mavisi, metil turuncusu, Rhodamine B, 4-nitrofenol ve doksisisiklin hiklat bozunmasında katalizör olarak kullanımlarını ve bu aerojellerin antimikrobiyal uygulamalarını araştırmışlardır. Çalışmada doksisisiklin hiklat antibiyotiğinin %10'luk çözeltisi, 2 mM NaBH₄ ve 2 g L⁻¹ aerogel kullanılarak yapılan denemeler sonucunda 30 dakikalık temas süresi sonunda %99,8 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca denemelerde güneş ışığı radyasyonunun giderime etkisi de incelenmiş ve giderimi fazla etkilemediği görülmüştür.

He ve diğ. (2022a) grafen oksit (GO) destek malzemesine katkılama yaparak Fe₃O₄/GO/Ag kompozit mikrokürelerini elde etmiş ve bu nanokompozitleri NaBH₄/katalizör prosesinde 4-nitrofenol, metilen mavisi ve siprofloksasinin

indirgenmesi amacıyla denemiştir. Bu çalışma siprofloksasinin NaBH_4 ile reaksiyona girdiğini ve bozunduğunu göstermektedir. Ancak çalışmada siprofloksasinin girdiği reaksiyonlar sonucunda hangi ürünlere dönüştüğüne dair herhangi bir araştırma yapılmamış ve temas süresi dışında prosese etki eden parametrelerin hiç birisinin etkileri incelenmemiş, proses parametreleri optimize edilmemiştir. Üstelik giderim verimliliğinin araştırılması için antibiyotik derişiminin değişimini gösteren herhangi bir sayısal değer de bulunmamıştır. Giderim denemeleri sadece çözeltilerin UV-Visible spektrumları sunularak ortaya konmuştur.

Li ve diğ. (2020a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-P4VP@Ag}$ nanoparçacıklarını NaBH_4 /katalizör prosesinde siprofloksasinin giderimi için kullanmışlardır. Çalışmada siprofloksasinin bozunmasına ait bir reaksiyon da önerilmiştir. Çalışmada parametrelerin prosese olan etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiş, ancak herhangi bir optimizasyon veya modelleme yöntemi kullanılmamıştır. Bununla beraber 9 mg L^{-1} siprofloksasinin optimum şartlarda 180 dk temas süresi sonunda %81,5 oranında giderildiği ifade edilmektedir.

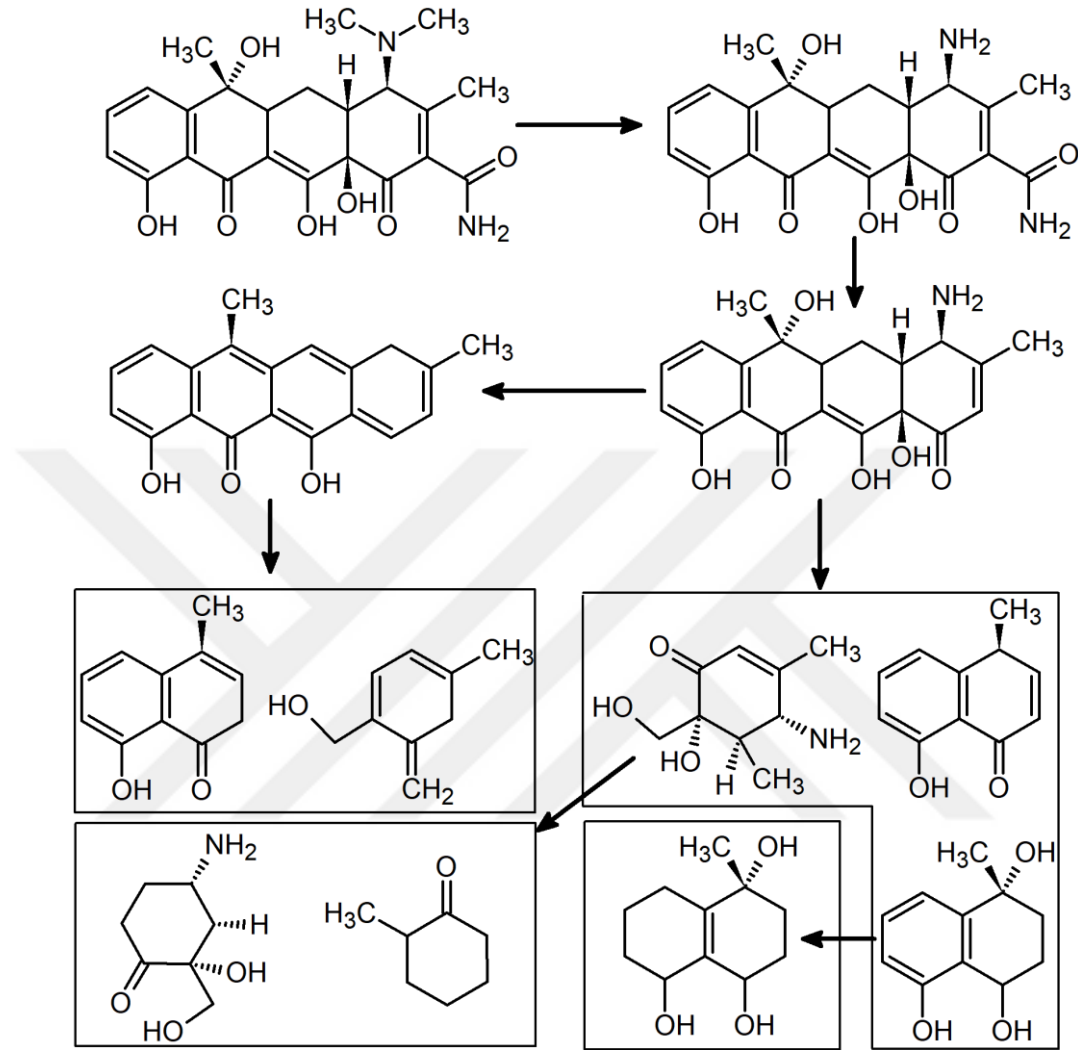
NaBH_4 /katalizör yönteminin antibiyotik gideriminde kullanıldığı bir diğer çalışma ise Lv ve diğ. (2022) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada Nikel nanoparçacıkları tutturulmuş mezo gözenekli Ni-yüklü karbonlar sentezlenerek tetrasiklinin gideriminde kullanılmıştır. Bu çalışmada da, temas süresi dışında, tetrasiklin giderimine diğer parametrelerin etkileri incelenmemiş ve tetrasiklinin bozunma mekanizması ortaya konmamıştır. Giderim denemelerinde 20 mM NaBH_4 kullanıldığı ifade edilmektedir.

2.2. Antibiyotiklerin Bozunması Amacıyla İndirgeyici Olarak Sıfır Değerlikli Nano Demirin Kullanıldığı Çalışmalar

Chen ve diğ. (2023a) metronidazol antibiyotiğinin giderimi için sıfır değerlikli nano demir temelli MXene nanokompoziti olan $\text{NZVI/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ parçacıklarını sentezlemiştir. Çalışmada yapıda bulunan sıfır değerlikli demir yardımıyla metronidazolün 8 dakikada başarılı bir şekilde bozundurulduğu raporlanmıştır.

Fu ve diğ. (2015) nişasta modifiyeli sıfır değerlikli nano demir (nişasta-NZVI) ve flokülasyon yöntemi kullanarak tetrasiklinin giderimini araştırmıştır. Buna göre, 500 mg L^{-1} derişimindeki tetrasiklinin $0,20 \text{ g L}^{-1}$ miktarındaki nişasta-NZVI ile prosten geçirildiği takdirde %30 oranında adsorpsiyon-bozunma ve %69 oranında da flokülasyon yoluyla giderildiği belirtilmiştir. Meydana gelen bozunma, sıfır değerlikli demirin

elektron verici olarak davranarak ortamdaki organik molekülleri indirgemesi temeline dayanmaktadır. Bu şekilde meydana gelen bozunma reaksiyonu Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Tetrasiklinin indirgenmesi için önerilen mekanizma

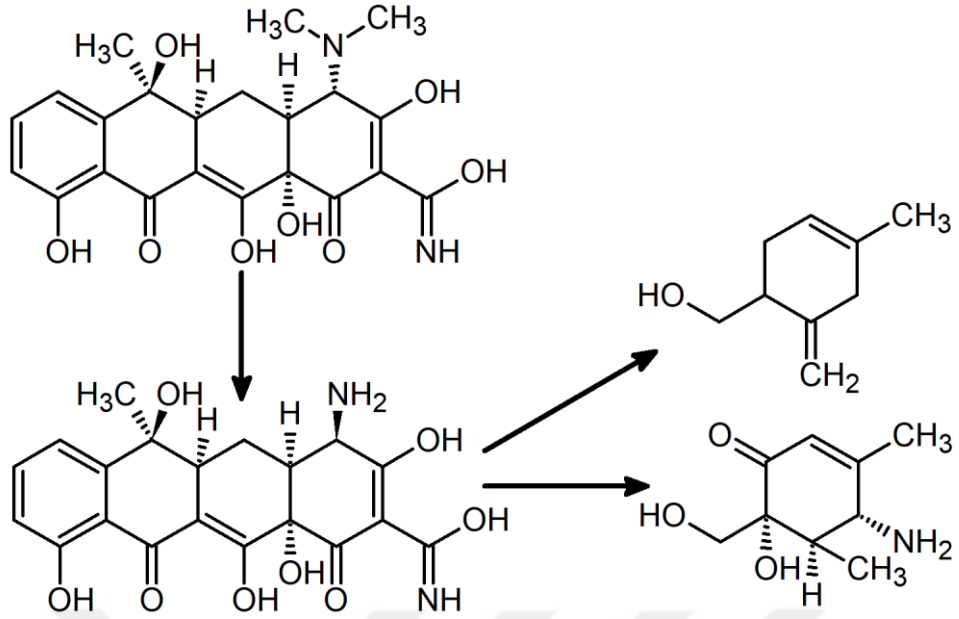
Tetrasiklinin sıfır değerlikli demir yardımıyla indirgendiği bir başka çalışma da Wang ve diğ. (2018) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada polidopamin ile yüzeyi modifiye edilmiş biyoçar içerisinde immobilize edilmiş sıfır değerlikli nano demir (NZVI) kullanılmıştır. Elde edilen bu kompozit malzemenin tetrasiklini, ham ve modifiye edilmiş biyoçardan çok daha verimli bir şekilde ve neredeyse %100 oranında giderdiği tespit edilmiştir.

Weng ve diğ. (2017) bentonit destekli sıfır değerlikli nano boyutlu demir kullanarak amoksisilinin bozunmasını incelemişlerdir. Çalışmada giderim mekanizmasının iki aşamadan oluştuğu belirtilmektedir. Birinci aşamada amoksisilin, demir korozyon ürünlerinin üzerine adsorplanmakta, ikinci aşamada amoksisilin, sıfır

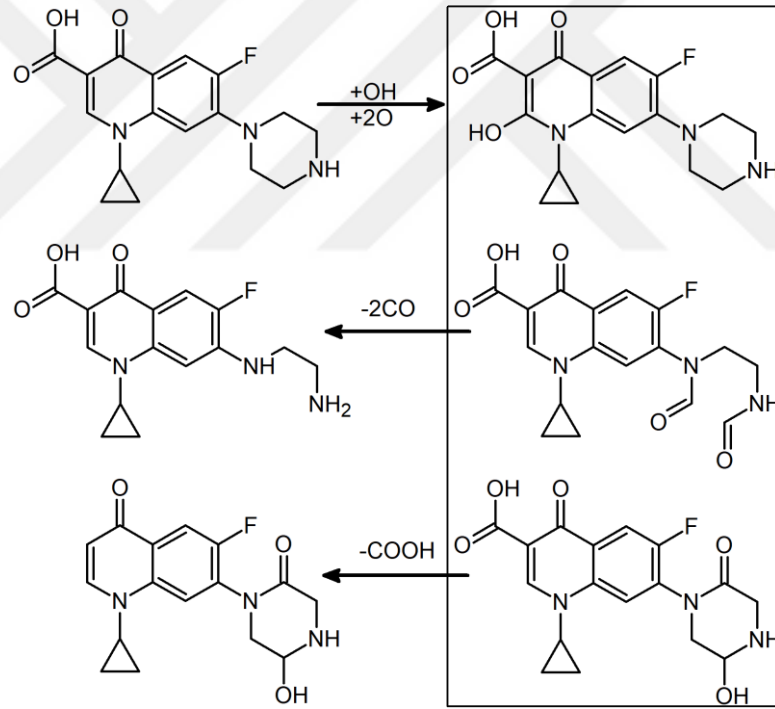
değerlikli demir tarafından indirgenmektedir. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda amoksisilinin giderildiği ve reaksiyon sonucunda indirgenen amoksisilinin amoksisilin penisilloik aside dönüştüğü belirtilmiştir.

Gopal ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada TOK (toplam organik karbon), UV-Vis. Spektroskopi, ORP (yükseltgenme-indirgenme potansiyeli) ve LC-MS analizleri yapılarak Tetrasiklinin (TC) bentonit ile beraber ve bentonitsiz olarak bimetalik nano sıfır değerlikli demir-bakır kullanılarak bozunmasının mekanizması incelenmiştir. TC başlangıç derişimi 10 ppm'dir. Makalede bimetalik nano sıfır değerlikli demir-bakır kullanıldığında 90 dakikada %45 civarı TC giderimi ile beraber %40 civarı TOK giderimi elde edilmiş, bentonit-bimetalik nano sıfır değerlikli demir-bakır kullanıldığında 90 dakikada %95 civarı TC giderimi ile beraber %58 civarı TOK giderimi elde edilmiştir. Her iki parçacık ile de etkili bir TOK gideriminin olması, TC gideriminin önemli bir kısmının adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Çünkü, TC sadece bozunma reaksiyonları sonucunda daha küçük organik maddelere dönüşerek giderilmiş olsaydı TOK'ta herhangi bir değişim olmamasının beklendiği belirtilmiştir. Bu da proses süresince hem bozunma hem de adsorpsiyon süreçlerinin beraber ilerlediğine işaret etmiştir. Ayrıca prosesler sırasında ORP değerlerindeki azalma güçlü bir indirgeme ortamının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca makalede bozunmada muhtemel olarak iki farklı mekanizmanın bulunduğu belirtilmiştir. Birincisi sıfır değerlikli demirin Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'e yükseltgenip TC'nin de doğrudan indirgenerek bozunmasıdır. İkinci mekanizma ise Fe^0 'in oksihidroksit bileşiğine dönüşmesi sırasında üretilen hidroksil radikallerinin TC'yi yükseltgeyerek bozundurmasıdır. Hangi mekanizmanın gerçekleştiğinden emin olmak için başka çalışmalara da ihtiyaç duyulmaktadır. LC-MS sonuçlarından yola çıkarak reaksiyon sonucunda oluştuğu düşünülen ara ürünler Şekil 2.2'de verilmiştir.

Shao ve diğ. (2018) nano ölçekli sıfır değerlikli demir partiküllerini sentezlemiş ve buğday samanına katkılanmışlardır. Elde edilen nanokompozit siprofloksasin giderimi için denenmiştir. Giderim kapasitesi 363 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Siprofloksasin gideriminde etkili olan mekanizmanın adsorpsiyon ve yükseltgenme temelli bozunma reaksiyonları olduğu belirtilmiştir. Bozunma reaksiyonlarının kaynağı ise sıfır değerlikli demir moleküllerinin Fenton benzeri bir reaksiyona sebep olarak hidroksil radikallerini oluşturmasıdır. Gerçekleşen reaksiyon ve oluşan ara ürünler de Şekil 2.3'te sunulmuştur.

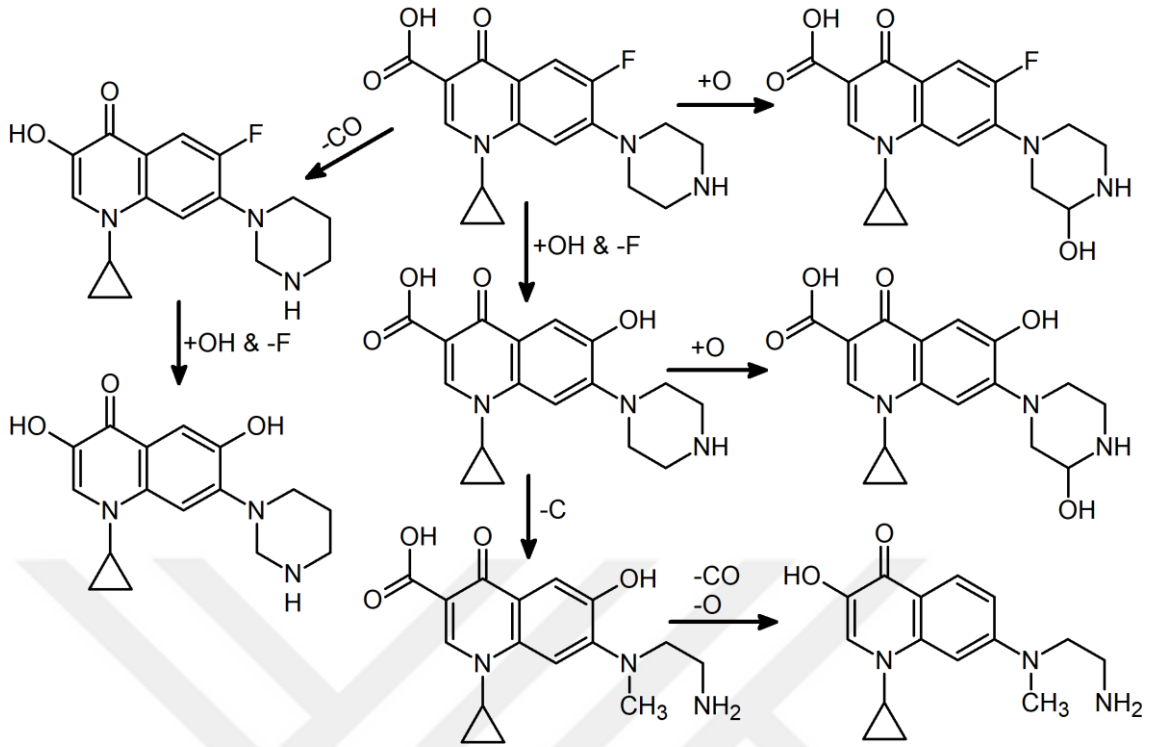


Şekil 2.2. Tetrasiklinin bozunması sırasında oluşan ara ürünler (Gopal ve diğ., 2020)



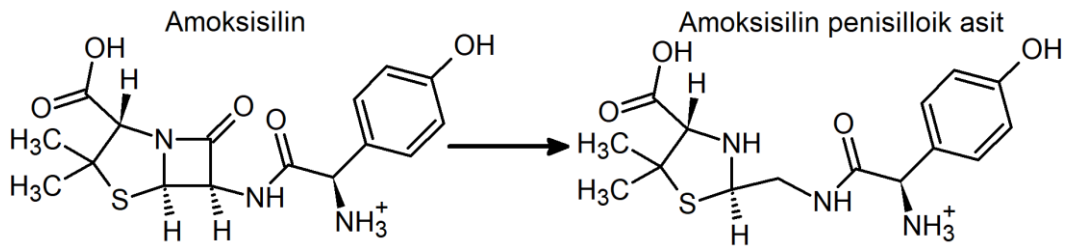
Şekil 2.3. Siprofloksasinin bozunma reaksiyonu ve oluşan ara ürünler (Shao ve diğ., 2018)

Nano sıfır değerlikli demir (NZVI) kullanılarak siprofloksasinin giderimi ile ilgili bir çalışma da Chen ve diğ. (2019) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada polivinilpirolidon ile stabilize edilmiş NZVI/Cu bimetallik partikülleri kullanılmıştır. Yükseltgenme yoluyla gerçekleştiği belirtilen bozunma reaksiyonları ve oluşan ara ürünler Şekil 2.4'te sunulmuştur.



Şekil 2.4. Siprofloksasinin polivinilpirolidon ile stabilize edilmiş NZVI/Cu bimetallik partikülleri ile bozunması reaksiyonu ve reaksiyonda oluşan ara ürünler (Chen ve diğ., 2019)

Demirezen ve diğ. (2019), yeşil sentez demir oksit nanopartiküllerini kullanarak amoksisilinin bozunmasını araştırmışlardır. Amoksisilinin giderimi kinetik çalışma ile incelenmiş ve amoksisilinin demir oksit nanopartiküllerinin yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel olduğu, adsorplanan amoksisilinin ise nanopartikül yüzeyinde kimyasal olarak yüzey-kontrollü bir reaksiyon sayesinde giderildiği belirtilmiştir. Sonuçta molar olarak 1:50 oranında amoksisilin/nanoparçacık kullanımı, 200 dakika temas süresi ve başlangıç çözelti pH'ı 2 olduğu deney şartlarında amoksisilin %99 oranında giderilmiştir. Amoksisilinin uygulanan bozunma prosesi sonucunda Şekil 2.5'te gösterildiği gibi amoksisilin penisilloik asite dönüştüğü raporlanmıştır.



Şekil 2.5. Amoksisilinin bozunma reaksiyonu (Demirezen ve diğ., 2019)

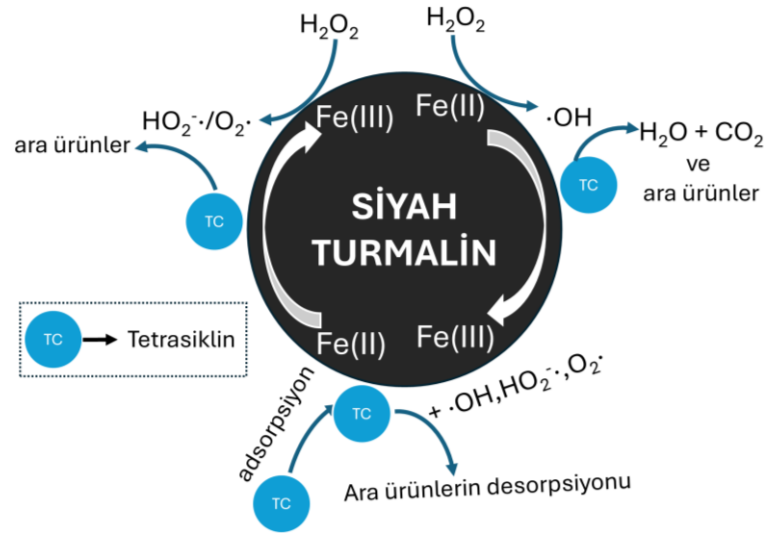
2.3. Antibiyotiklerin İleri Yükseltgenme Prosesleri ve Adsorpsiyon ile Giderilmesinin İncelendiği Çalışmalar

Li ve diğ. (2020b) peroksimonosülfat temelli ileri yükseltgenme proseslerinde katalizör olarak bentonit destekli demir/nikel kompoziti ile biyoçar destekli demir kompozitinin etkinliğini denemişlerdir. Çalışmada sülfapiridin ve oksitetrasiklin antibiyotiklerinin giderilmesi amaçlanmıştır. Proseste katalizör kullanılmadığı takdirde, peroksimonosülfat yüksek miktarda kullanıldığında her iki antibiyotik %100 oranında giderilebilmektedir. Ancak katalizörler kullanıldığında peroksimonosülfat tüketimi %90 ila %75 arası azalmakta ve reaksiyon hızı ise ortalama 2 kat artmaktadır.

Ramírez-Franco ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada amoksisilin bozunması için foto-Fenton prosesini uygulamışlardır. Proseste, bileşiminde %9,37 oranında Fe_2O_3 ile %1,08 oranında TiO_2 içeren ve kömür yanma atığı olan uçucu külü heterojen katalizör olarak denemişlerdir. 366-313 nm dalga boyunda ultraviyole ışınımı ile kombine edilen sistem ile 4 saatte 50 ppm amoksisilin derişimine sahip çözeltide amoksisilin %36 oranında bozunduğu raporlanmıştır.

Liu ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada sodyum dodesil sülfat modifiyeli BiOBr/manyetik bentonit kullanılarak tetrasiklin ve siprofloksasin antibiyotiklerinin karanlık ortamda adsorpsiyonu ve 300 W'lık xenon lamba ($\lambda=420$ nm) içeren reaktörde fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde 10 dakikada tetrasiklin yaklaşık %40, siprofloksasin ise yaklaşık %70 oranında giderilmiştir. Bozunma denemelerinde ise 60 dakikada tetrasiklin yaklaşık %80, siprofloksasin ise yaklaşık %90 oranında giderilmiştir.

Zhang ve diğ. (2018) tetrasiklinin bozunması için Fenton prosesini uygulamışlardır. Katalizör olarak demir açısından zengin bir tür cevher olan siyah turmalin kullanmışlardır. Çalışmada bu cevherin yüksek bozunma verimi, düşük maliyet, kimyasal kararlılık, kolay geri dönüştürülebilme özelliklerine sahip olduğu belirtilmektedir. Proseste üretilen aktif radikaller tetrasiklin molekülündeki C=C çift bağı, dimetilamino ve fenolik kısımlara saldırıya meyillidir. Çalışma sonucunda siyah turmalinin oldukça verimli katalitik özellik gösterdiği ve bu prosesle tetrasiklinin 600 dakika sonunda %95,2 oranında giderildiği raporlanmıştır. Tetrasiklinin siyah turmalin yüzeyinde bozunmasının mekanizmasına ilişkin bir şema Şekil 2.6'da sunulmuştur.



Şekil 2.6. Radikallerin oluşumu ve tetrasiklinin katalizör yüzeyinde bozunması (Zhang ve diğ., 2018)

Lai ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada tetrasiklinin bozundurulması için foto-Fenton proseslerinde H_2O_2 'in aktive edilmesi amacıyla katalizör olarak $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerini ve $MnFe_2O_4$ /biyoçar kompozitlerini hazırlamışlardır. Biyoçar, çam yapraklarının pirolizi ile elde edilmiştir. Biyoçarın katalizöre eklenmesi $MnFe_2O_4$ taneciklerinin topraklanmasını engellemiş ve yüzey alanını önemli ölçüde arttırmıştır. Sonuç olarak görünür ışık ışınımı ortamında, 40 mg L^{-1} 'lik tetrasiklin çözeltisinden, pH 5,5'te, 100 mM H_2O_2 derişiminde ve 2 saatlik temas süresi sonunda %95'lik bir giderim elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada tetrasiklinin bozunmasından esas olarak hidroksil radikallerinin sorumlu olduğu kanıtlanmıştır.

Zhou ve diğ. (2022) Fe_3O_4 yüklenmiş toz aktif karbon katalizörü kullanarak peroksimonosülfat reaktifi ile tetrasiklinin bozunmasını araştırmışlardır. Reaksiyon sonunda tetrasiklinin ara ürünlere ve devamında da CO_2 ve H_2O 'ya dönüştüğü ve tetrasiklinin %86,9, toplam organik karbonun ise %46,0 oranında giderildiği raporlanmıştır.

Wu ve diğ. (2018) persülfatı ($S_2O_8^{2-}$) aktive ederek $\bullet SO_4^-$ ve $OH\bullet$ oluşturmak amacıyla manyetit (Fe_3O_4) kullanmışlar ve elde edilen radikaller yardımıyla sülfametoksazol giderimini incelemişlerdir. Çalışmada reaksiyona işletme şartlarının etkileri incelenmiştir. Buna göre pH 3,5'ten 10,5'e arttırıldığında bozunma hızı azalmaktadır. Ortamda klorür iyonunun varlığı pH 4'te bozunmayı belirgin şekilde düşürürken, pH 10,5'ta bozunmayı etkilememiştir. Elde edilen Fe_3O_4 katalizörünün potansiyel olarak en az 4 kez daha kullanılabileceği de çalışmada raporlanmıştır.

Tang ve diğ. (2022) karboksimetil selüloz-kitosan/Fe₃O₄/bentonit kompozitini hazırlayarak tetrasiklin ve siprofloksasin giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Kompozitin siprofloksasin adsorpsiyon kapasitesi 182 mg/g, tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesi 189 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu ve kompozitin 5 döngüye kadar adsorpsiyon-desorpsiyon prosesi ile tekrar kullanılabilirliği belirlenmiştir.

2.4. Antibiyotik Dışındaki Diğer Kirleticilerin Katalitik Bozunma Yoluyla Giderimlerinin İncelendiği Çalışmalar

Ben ve diğ. (2018), NaBH₄/katalizör sisteminde Rhodamine B boyar maddesinin bozunması için poli(vinil alkol) boncuklarını polidopamin ile fonksiyonlandırılmış sonrasında ise altın nanopartikülleri ile yükleyerek katalizör olarak kullanmışlardır. Katalizör boncuk yapısında olduğu için basit filtrasyon işlemi ile kolaylıkla çözeltiden ayrılabilmiş ve arka arkaya altı döngüde %99'dan daha yüksek verimlilikle tekrar kullanılabilmiştir. Çalışmada 100 mg L⁻¹ derişimindeki boyanın 0,5 g L⁻¹ katalizör kullanılarak 5 dakikada %99,5 oranında giderildiği belirtilmiştir. Ayrıca Rhodamine B ile kirlenmiş olan bir nehir suyu ile yapılan giderim denemelerinde de %94 oranında giderim verimi elde edilmiştir.

Xiong ve diğ. (2020), sodyum aljinatı indirgeyici ve stabilize edici olarak kullanarak paladyum nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Sonra sentezlenen paladyum nanopartiküllerini NaBH₄/katalizör sisteminde Cibacron Yellow FN-2R mono-azo boyası Cibacron Deep Red S-B di-azo boyasının giderimi için katalizör olarak kullanmışlardır. Giderim denemelerinde katalizörün etkisi sunulmuş ve katalizörün kullanılmadığı boya/NaBH₄ sistemlerinde boyanın neredeyse hiç bozunmadığı, ancak sentezlenen katalizör sisteme eklendiğinde ise 10 dakika içinde boyanın giderildiği belirtilmiştir.

Yan ve diğ. (2018), bu çalışmada 4-nitrofenolün katalitik olarak indirgenmesi için katalizör olarak iki boyutlu silika nanotabakalar üzerine gümüş nanoparçacıkları sabit ve üniform bir şekilde kaplamışlardır. Çalışmada indirgeyici olarak NaBH₄ kullanılmıştır. Önerilen bu proses ile oldukça kanserojen ve genotoksik özelliğe sahip bir kirletici olan 4-nitrofenolün, birçok alanda kullanılan endüstriyel bir ara madde olan 4-aminofenole dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Çalışmanın sonucunda 4-nitrofenolün 40 saniyede karıştırma olmaksızın neredeyse tamamen indirgendigi raporlanmıştır. Ayrıca

katalizörün yeniden kullanılabilirlik çalışması sonucunda, verimde hemen hemen hiçbir azalma olmadan katalizörün en az 5 kez yeniden kullanılabileceği belirtilmiştir.

Ucar ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada silikotungstik asit (SiW) indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti hazırlanmış ve sulu çözeltilerden metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddelerinin giderimi için NaBH_4 ile indirgenme prosesinde heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışma sonucunda metilen mavisinin 34 dakikada, Rhodamine B'nin ise 81 dakikada bozunması gerçekleştirilmiştir.

Yılmaz (2018) tarafından yapılan tez çalışmasında gümüş nanoparçacık-montmorillonit nanokompoziti elde edilmiş ve boyaların NaBH_4 ile katalitik bozunması için katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmada metil kırmızısı, metil oranj, Eosin Y ve Rhodamine B boyalarının giderimi incelenmiştir. Sonuç olarak tüm boyaların 7 ila 16 dakika arasında tamamen bozunduğu görülmüştür. Boya moleküllerinin bozunma reaksiyonları da incelenmiş ve her boyanın farklı bir mekanizma ile bozunduğu ifade edilmiştir. Buna göre; metil oranjin bozunması yapıdaki $\text{N}=\text{N}$ ikili bağının kopması ile, metil kırmızısının bozunması $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ bağlarının ve benzen halkası ile karboksilik asit grubunun arasındaki bağın kopması ile, Eosin Y'nin bozunması benzen halkası ile oksijen arasındaki ikili bağın bir tanesinin koparak benzen halkası içinde bir ikili bağın oluşması yoluyla, Rhodamine B'nin bozunması ise yapının merkezindeki benzen halkası içerisindeki ikili bağın bir tanesinin kopması yoluyla gerçekleşmiştir.

Wu ve diğ. (2021) metilen mavisi ve metil turuncusu giderimi için adsorpsiyon-Foto Fenton bozunma prosesini karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Katalizör ve adsorban olarak demir ve nikel içerikli bir Fenton-benzeri katalizör kullanılmıştır. Her iki prosesin etkilerini incelemek için öncelikle çözelti ve katalizör karanlık bir ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi sağlanana kadar karıştırılmış, daha sonra görünür ışık altında H_2O_2 ilave edilmiş ve bozunma reaksiyonunun oluşması sağlanmıştır. Uygulanan bozunma prosesinin; adsorpsiyon dengesi tamamlandıktan sonra başlatıldığı (asenkron) denemenin verimliliği, adsorpsiyon dengesinin oluşmasının beklenmeden bozunma prosesinin başlatıldığı (senkron) denemenin verimliliği ile kıyaslandığında; asenkron deneyde 25 dakikalık temas süresi sonunda 2,6 kat daha yüksek giderim verimi elde edildiği raporlanmıştır. Bununla beraber, adsorpsiyon dengesinin sağlanması için adsorban ile metilen mavisi 200 dk, metil turuncusu ise 120 dk boyunca temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra metilen mavisi için 40 dk'lık, metil turuncusu için ise 75 dk'lık bozunma prosesi uygulanmıştır. Bu açıdan kıyaslanacak olursa; asenkron denemelerde toplam proses süresinin metilen mavisi için 240 dk, metil

turuncusu için ise 195 dk olduğu görülmektedir. Makaledeki denemelerin yorumlarında toplam proses süresindeki bu farkın göz önünde bulundurulmasının da gerekli olduğu düşünülmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez araştırmaları kapsamında gümüş katkılı manyetik bentonit ve halloysit nanokompozitleri katalizör olarak kullanılarak metronidazol (MNZ) ve siprofloksasin (Cipro) antibiyotikleri NaBH_4 reaktifi ile bozundurulmuştur. Oluşturulan proseslere etki eden temas süresi, pH, NaBH_4 derişimi, katalizör/adsorban dozajı ve sıcaklık parametrelerin etkileri kesikli denemeler yardımıyla incelenmiş, prosesler optimize edilmiştir. Ayrıca bu denemelerin sonuçları kullanılarak prosesler yapay sinir ağıları yöntemiyle modellenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar dört ana başlığa ayrılabilir:

- Gümüş katkılı manyetik kil nanokompozitlerinin üretimi
- Üretilen nanokompozitlerin karakterizasyonu
- Antibiyotik giderim denemeleri
- Yapay sinir ağıları yöntemiyle proseslerin modellenmesi

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deneysel uygulamalar ve analizler sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir. Çözelti hazırlama ve seyreltme işlemlerinde ultra saf su sisteminden elde edilen ultra saf su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal malzemelerden bentonit nanokili, halloysit nanotüp, sodyum borhidrür (NaBH_4) Sigma-Aldrich firmasından; gümüş nitrat (AgNO_3) Isolab firmasından; demir(III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), demir(II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum asetat (CH_3COONa), sodyum klorür (NaCl), nitrik asit (HNO_3), metronidazol ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$) Merck firmasından; siprofloksasin hidroklorür monohidrat ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) Tokyo Chemical Industry firmasından ve etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) Tekkim firmasından temin edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ise şunlardır: Ohaus Starter 3100 model pH metre, IKA RO 15 model manyetik karıştırıcı, Direct-Q 3UV model ultra saf su cihazı, AND GR-200 model hassas terazi, ISOLAB 603.02.001 model santrifüj cihazı, Shimadzu UV-1700 UV-visible spektrofotometre, Velp Scientifica AREX model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Elektro-mag M420P model etüv, GFL 3033 model çalkalamalı inkübatör, Wiseclean Wisd model ultrasonik homojenizatör, Shimadzu Prominence-i series LC2030-3D model yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) sistemi.

3.2. Gümüş Katkılı Manyetik Kil Nanokompozitlerin Sentezi

Gümüş katkılı manyetik bentonit ve halloysit nanotüp (Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT) nanokompozitlerinin sentezi üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama bentonit nanokil ve halloysit nanotüp (BNT ve HNT) yüzeylerinin aktifleştirilmesi amacıyla bu malzemelerin HCl veya NaOH ile muamele edilmesi; ikinci aşama aktifleştirilmiş BNT ve HNT'ye manyetik özellik kazandırmak amacıyla yüzeylerine manyetit nanoparçacıklarının (Fe_3O_4 NP) katkılanması; üçüncü aşama ise manyetik bentonit ve halloysit (Fe_3O_4 -BNT ve Fe_3O_4 -HNT) nanokompozitlerin katalitik etkinliklerini geliştirmek için yüzeylerine gümüş nanoparçacıklarının (Ag NP) katkılanmasıdır. Bu aşamalarda sırasıyla; kullanılacak olan aktifleştiricinin türünün (HCl veya NaOH), Fe_3O_4 NP katkılanması için kullanılacak olan Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonu miktarlarının ve Ag NP katkılanması için kullanılacak olan Ag^+ iyonu miktarının belirlenmesi amacıyla, her aşama sonucunda elde edilen parçacık ve nanokompozitlerin MNZ ile Cipro giderim verimlilikleri incelenmiştir. Bu sonuçlara göre; optimum giderim veriminin elde edildiği nanokompozitler üretilmiş ve giderim denemelerinde kullanılmıştır.

3.2.1. Nanokompozit sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla yapılan antibiyotik giderim denemeleri

Nanokompozit sentezi sırasında elde edilen parçacıkların MNZ ve Cipro giderim verimliliklerinin belirlenmesi için uygulanan yöntem şu şekildedir: uygun bir kap içerisine belirli bir miktarda tartılarak eklenen parçacığın üzerine sırasıyla belirli bir miktar, derişim ve pH'ta antibiyotik çözeltisi ile belirli bir miktar ve derişimde NaBH_4 çözeltisi eklenmiştir. Katalitik bozunma prosesi için hazırlanan bu deney karışımıyla eş zamanlı olarak parçacığın eklenmediği katalizörsüz bozunma ve NaBH_4 çözeltisinin eklenmediği adsorpsiyon prosesi deney karışımları da hazırlanmıştır. Hazırlanan deney karışımları 160 rpm hızla çalkalayıcıda karıştırılmış ve belirli temas süreleri sonunda parçacıklar çözeltilerden ayrılarak çözeltideki antibiyotik derişimleri UV-visible spektrofotometrede analiz edilmiştir. Manyetik özellik göstermeyen ham ve aktifleştirilmiş kil parçacıkları karışımlardan alınan 2'şer mL'lik numunelerin santrifüjlenmesi yoluyla numuneden uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde derişimleri analiz edilen numuneler tekrar santrifüjlenen parçacıklar ile karıştırılarak deney karışımına geri ilave edilmiştir. Manyetik özellik gösteren Fe_3O_4 -BNT, Fe_3O_4 -HNT, Ag-FeBNT ve Ag-

FeHNT nanokompozit parçacıkları ise deney karışımlarından neodimyum mıknatıs yardımıyla çöktürülmüş ve üstteki berrak çözeltiden damlalık yardımıyla 2 mL'lik numuneler alınarak çözeltiler analiz edilmiştir. Numuneler analiz edildikten sonra tekrar deney karışımlarına ilave edilmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Bu şekilde prosesler boyunca antibiyotik derişimlerinin azaldığı gözlemlenmiş ve gerçekleşen reaksiyonlar dengeye ulaşana kadar deneyler sürdürülmüştür.

Çözeltilerdeki MNZ ve Cipro derişimleri UV-visible spektrofotometrenin önceden hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak kalibre edilmesi yoluyla analiz edilmiştir. MNZ ve Cipro çözeltileri sırasıyla, UV-visible spektrumlarında maksimum ışın absorpsiyonu yaptıkları dalga boyları olan 318 nm ve 276 nm'de analiz edilmiştir.

Yapılan giderim denemelerinde temas süresine bağlı olarak bir "t" anında elde edilen antibiyotik derişimleri (C_t) başlangıç antibiyotik derişimine (C_0) oranlanarak elde edilen C_t/C_0 değerleri kullanılarak giderim verimleri ölçülmüştür. C_t/C_0 değeri giderim oranı arttıkça 1'den 0'a doğru azalmaktadır. Sentezin ilgili aşamasında elde edilen parçacıklar arasında optimum giderim veriminin elde edildiği parçacık belirlenmiş ve bir sonraki aşamada bu parçacık kullanılmıştır.

Denemeler sırasında uygulanan proseslerin başlangıç hızları hakkında yorum yapmak ve reaksiyon kinetiğini incelemek amacıyla, temas süresine karşılık elde edilen C_t/C_0 verileri kullanılarak sözde-birinci dereceden kinetik modele göre reaksiyon hız sabitleri (k) hesaplanmıştır. Bu modelin denklemi Eşitlik 3.1'de verilmiştir. Bu denkleme göre, prosese ait veriler kullanılarak, temas süresine karşılık $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ değerlerinin grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi k sabitini vermektedir. Ayrıca elde edilen doğrunun belirleme katsayısının (R^2) 1'e yakın olması, modelin deneysel verilere uygunluğuna işaret eder (Demir, 2014; Moussout ve diğ., 2018).

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (3.1)$$

3.2.2. BNT ve HNT parçacıklarının aktifleştirilmesi

BNT ve HNT, adsorpsiyon ve katalitik özelliklerini geliştirmek ve yüzeyde Fe_3O_4 ve Ag NP tutma kapasitelerini artırmak için HCl ve NaOH ile aktive edilmiştir. Bu amaçla, literatürde çeşitli killerin aktivasyonu için kullanılan tekniklerle uyumlu olacak bir aktivasyon yöntemi geliştirilmiştir (Ali ve diğ., 2018; Deb ve diğ., 2022; Ullah ve diğ.,

2016). Buna göre, 0,5 g kil tartılmış ve üzerine 10 mL 1 M HCl veya NaOH çözeltisi eklenmiştir. Karışım 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, aktifleştirilmiş BNT veya HNT santrifüj yoluyla çözeltiden ayrılmış, deiyonize su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Ham killer, HCl ile aktifleştirilmiş killer (BNT-HCl ve HNT-HCl) ve NaOH ile aktifleştirilmiş killer (BNT-NaOH ve HNT-NaOH) MNZ ve Cipro giderimi deneylerinde test edilmiştir. Bu deneyler sonucunda MNZ ve Cipro giderimi için ayrı ayrı olmak üzere optimum giderim verimliliği sergileyen aktifleştirilmiş killer belirlenmiş ve yüzeylerine Fe₃O₄ NP katkılanmasında kullanılmıştır.

3.2.3. Aktifleştirilmiş BNT ve HNT yüzeylerine Fe₃O₄ NP katkılanması

Aktifleştirilmiş kil yüzeylerine Fe₃O₄ NP katkılanması amacıyla iki farklı yöntem kullanılmıştır. Aktifleştirilmiş BNT için solvotermal yöntem uygulanırken aktifleştirilmiş HNT için kimyasal çöktürme yöntemi uygulanmıştır.

Aktifleştirilmiş BNT yüzeyine Fe₃O₄ NP katkılanması için Chen ve diğ. (2023b) tarafından uygulanan yöntem temel alınmıştır. Dört farklı miktardaki aktifleştirilmiş BNT (0,5, 1,0, 1,5 veya 2,0 g), 1,6 g FeCl₃.6H₂O ve 3,2 g sodyum asetat karıştırılmış ve üzerine 70 mL etilen glikol eklenmiştir. Karışıma 1 saat mekanik karıştırma ve dört saatlik ultrasonik dağıtma işlemi uygulandıktan sonra karışım teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava alınarak 200°C'lik etüvde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda 25°C'lik oda sıcaklığında soğutulan siyah macun şeklindeki karışımdaki Fe₃O₄-BNT parçacıkları bir neodimyum mıknatıs yardımıyla manyetik olarak ayrılmış, saf su ile yıkanmış ve 65°C'lik etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu şekilde 0,5, 1,0, 1,5, ve 2,0 g aktifleştirilmiş BNT kullanılarak dört farklı Fe₃O₄-BNT nanokompoziti üretilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin; sentez sırasında kullanılan [mmol Fe(III)] : [g aktifleştirilmiş BNT] oranına göre isimlendirmeleri şu şekilde yapılmıştır: Fe₃O₄-BNT (3:1), Fe₃O₄-BNT (4:1), Fe₃O₄-BNT (6:1), Fe₃O₄-BNT (12:1). Üretilen Fe₃O₄-BNT nanokompozitleri MNZ ve Cipro giderimi deneylerinde test edilmiştir. Bu deneyler sonucunda MNZ ve Cipro giderimi için ayrı ayrı olmak üzere optimum giderim verimliliği sergileyen Fe₃O₄-BNT nanokompozitleri belirlenmiş ve yüzeylerine Ag NP katkılanmasında kullanılmıştır.

Aktifleştirilmiş HNT yüzeyine Fe₃O₄ NP katkılanması için Acar ve diğ. (2023), Deb ve diğ. (2022) ve Zhang ve diğ. (2019a) tarafından yapılan çalışmalarda uygulanan yöntemler temel alınmıştır. Buna göre; 1 g aktifleştirilmiş HNT üzerine 50 mL su ilave edilmiş ve parçacıkların karışım içinde dağılması için 30 dk boyunca sonikasyon

uygulanmıştır. Sonra, karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 65°C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra karışıma 100 mL demir çözeltisi eklenmiştir. Demir çözeltisi, içerdiği $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ oranı 1:2 (mol:mol) olan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisidir. Bu aşamada iki farklı derişimdeki demir çözeltileri kullanılmıştır. Demir çözeltisi-aktifleştirilmiş HNT karışımı 30 dk karıştırıldıktan sonra pH'ı 10'a ayarlamak için derişik NH_3 ilave edilmiştir. Karışım 30 dk daha karıştırıldıktan sonra, karışımdaki Fe_3O_4 -HNT parçacıkları neodimyum mıknatıs kullanılarak manyetik olarak ayrılıp ultra saf su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca 65°C'de etüvde kurutulmuştur. Sentez sırasında kullanılan demir çözeltileri, 1 gram aktifleştirilmiş HNT'ye karşılık 4,5 ve 6,0 mmol toplam demir iyonu ($\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$) içerecek şekilde hazırlanmış ve bu şekilde üretilen nanokompozitler sırasıyla Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ve Fe_3O_4 -HNT (6:1) olarak adlandırılmıştır. Yani, sentez sırasında kullanılan demir çözeltileri; Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) için 298 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 811 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 -HNT (6:1) için ise 397,5 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 1081 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları suda çözölüp 50 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Bu yöntemle elde edilen Fe_3O_4 -BNT (3:1), (4:1), (6:1), (12:1) nanokompozitleri ile Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ve (6:1) nanokompozitleri MNZ ve Cipro giderimi deneylerinde test edilmiştir. Bu deneyler sonucunda MNZ ve Cipro giderimi için ayrı ayrı olmak üzere optimum giderim verimliliği sergileyen Fe_3O_4 -BNT ve Fe_3O_4 -HNT nanokompozitleri belirlenmiş ve yüzeylerine Ag NP katkılanmasında kullanılmıştır.

3.2.4. Fe_3O_4 -BNT ve Fe_3O_4 -HNT yüzeylerine Ag NP katkılanması

Manyetik kil nanokompozitlerin yüzeyine Ag NP katkılanması için Acar ve diğ. (2023) ve Shahriary ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmalardaki yöntemler temel alınmıştır. Bu amaçla, 1 gram Fe_3O_4 -BNT veya Fe_3O_4 -HNT üzerine 60 mL su eklenerek 30 dk ultrasonikasyon işlemi ile dağıtılmıştır. Daha sonra bu karışımlara belirli bir derişimde AgNO_3 çözeltisinden 40 mL eklenmiştir. Karışımlar 2 saat karıştırılarak Ag^+ iyonlarının manyetik kil yüzeylerine tutunması sağlandıktan sonra neodimyum mıknatıs yardımıyla parçacıklar karışımdan ayrılmış ultra saf su ile yıkanmış ve parçacık yüzeyinde adsorplanmamış Ag^+ iyonlarının uzaklaştırılması için tekrar 100 mL ultra saf su içerisine alınarak bir gece boyunca karıştırılmıştır. Sonra tekrar manyetik olarak çözeltiden ayrılan Ag^+ yüklü nanokompozit parçacıklar yıkanıp 100 mL ultra saf su içerisine alınmış ve üzerine 40 mL 0,1 M NaBH_4 çözeltisi yavaş yavaş eklenerek yüzeyde tutunan Ag^+ iyonlarının Ag^0 'a indirgenmesi sağlanmıştır. Karışım 2 saat daha

karıştırıldıktan sonra gümüş katkılı manyetik kil nanokompozitleri (Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT) çözeltiden manyetik olarak ayrılmış, ultra saf su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca 65°C'lik etüvde kurutulmuştur.

Ag-FeBNT sentezi aşamasında; 1 g Fe₃O₄-BNT'ye karşılık 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 ve 4,00 mmol Ag⁺ iyonu içeren AgNO₃ çözeltileri kullanılmış ve üretilen Ag-FeBNT ve nanokompozitleri Ag-FeBNT (0,25:1), (0,5:1), (1:1), (2:1) ve (4:1) olarak kodlanmıştır. Ag-FeHNT sentezi aşamasında ise; 1 g Fe₃O₄-HNT'ye karşılık 0,50, 1,00, 2,00 ve 4,00 mmol Ag⁺ iyonu içeren AgNO₃ çözeltileri kullanılmış ve üretilen Ag-FeHNT nanokompozitleri (0,5:1), (1:1), (2:1) ve (4:1) olarak kodlanmıştır.

AgNO₃ çözeltilerini hazırlamak için 0,25 mmol Ag⁺ içeren çözelti için 42,4 mg, 0,50 mmol Ag⁺ içeren çözelti için 84,8 mg, 1,00 mmol Ag⁺ içeren çözelti için 169,6 mg, 2,00 mmol Ag⁺ içeren çözelti için 339,2 mg, ve 4,00 mmol Ag⁺ içeren çözelti için 678,4 mg AgNO₃ suda çözülmüştür.

Bu yöntemle elde edilen Ag-FeBNT (0,25:1), (0,5:1), (1:1), (2:1) ve (4:1) nanokompozitleri ile Ag-FeHNT (0,5:1), (1:1), (2:1) ve (4:1) nanokompozitleri MNZ ve Cipro giderimi deneylerinde test edilmiştir. Bu deneyler sonucunda MNZ ve Cipro giderimi için ayrı ayrı olmak üzere optimum giderim verimliliği sergileyen Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri belirlenmiş ve giderim proseslerine parametrelerin etkilerinin incelenmesinde bu nanokompozitler kullanılmıştır.

3.3. Analitik Yöntemler ve Malzemelerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar kapsamında antibiyotik çözeltileri ile kil ve nanokompozit parçacıklarına çeşitli analizler uygulanmıştır. Bu analizler ile ilgili bilgiler ve kullanılan cihaz ve yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

3.3.1. UV-Visible spektroskopi

UV-visible spektroskopi, belirli bir derişim aralığında, bir maddenin çözeltisi tarafından soğurulan monokromatik ışın miktarının; maddenin derişimi ve sıvı tabakanın kalınlığı (optik yol uzunluğu) ile orantılı olduğunu ortaya koyan Lambert-Beer yasasına dayanmaktadır. Organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların farklı türleri, sayıları ve düzenleri, farklı dalga boylarında absorpsiyon piklerinin oluşmasına neden olur (Li ve diğ., 2022). Bu yöntem UV-visible spektrofotometre cihazı yardımıyla, antibiyotik

giderim denemeleri sırasında kullanılan antibiyotik çözeltilerinin başlangıçtaki ve giderim proseslerinin belirli temas sürelerinin sonundaki derişimlerinin analiz edilmesi için kullanılmıştır.

3.3.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Kromatografik işlemler, sabit bir faz ile hareketli bir faz arasında kütle transferini içeren ayırma teknikleri olarak tanımlanabilir. Bu kromatografi teknikleri arasında yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) en yaygın kullanılan analitik tekniklerden biridir. HPLC'de sabit faz sıvı ya da katı bir faz olabilir. HPLC, bir karışımın bileşenlerini ayırmak için sıvı bir mobil faz kullanır. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), sıvı mobil fazın sabit fazı içeren bir kolondan mekanik olarak pompalandığı sıvı kromatografisi yöntemini ifade eder (Yandamuri ve diğ., 2013).

Çalışmada HPLC metodu, optimum şartlarda yapılan giderim denemelerinden katalitik bozunma prosesi sonucunda çözeltideki antibiyotik moleküllerinin reaksiyona girip farklı ürünlere dönüştüğünün ortaya konması için kullanılmıştır.

HPLC sisteminde Agilent Eclipse Plus Phenyl-Hexyl kolonu (5 μ m, 4.6 mm x 250 mm) kullanılmıştır. MNZ analizi için mobil faz asetronitril-su (%1'lik asetik asit) (20:80, hacim/hacim), akış hızı 0,6 mL dk⁻¹, enjeksiyon hacmi 40 μ L ve kolon sıcaklığı 30°C'dir. Cipro analizi için ise mobil faz asetronitril-su (%1'lik asetik asit) (20:80, hacim/hacim), akış hızı 1,0 mL dk⁻¹, enjeksiyon hacmi 50 μ L ve kolon sıcaklığı 30°C'dir.

3.3.3. Sıfır yük noktası pH değeri (pH_{pzc}) analizi

pH_{pzc} değeri, bir malzemenin net elektrik yükünün nötr olduğu pH değerini gösterir. Malzeme yüzeyi bu pH değerinin altında pozitif yüklü, üstünde ise negatif yüklüdür (Acar ve diğ., 2023; Stoa ve diğ., 2017).

MNZ ve Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi için 50 mg nanokompozit üzerine pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanmış 0,01 M NaCl çözeltilerinden 25'er mL eklenmiştir. pH değerlerini ayarlamak için 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen karışımlar 24 saat boyunca 150 rpm'de karıştırıldıktan sonra, nanokompozitler bir mıknatıs kullanılarak çözeltilerden ayrılmış ve çözeltilerin son pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin başlangıç pH (pH_{ilk}) ve son pH (pH_{son}) değerleri

kullanılarak pH değişimi ($\Delta pH = pH_{son} - pH_{ilk}$) değerleri, hesaplanmıştır. pH_{ilk} değerlerine karşılık ΔpH değerleri kullanılarak hazırlanan grafikte ΔpH 'ın sıfıra eşit olduğu noktaya karşılık gelen pH_{ilk} değeri pH_{pzc} 'yi göstermektedir (Saha ve diğ., 2020; Stoia ve diğ., 2017).

3.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopisi temel olarak numune üzerindeki kızılötesi ışık kaynağının absorpsiyonu ilkesine göre çalışır. Kızılötesi spektroskopisi ile moleküler titreşimler incelenmektedir. Yapıda bulunan fonksiyonel gruplar, temel titreşimlerine karşılık gelen karakteristik kızılötesi absorpsiyon bantları ile ilişkilendirilebilir. FTIR spektroskopisinde ise analiz verilerinden üretilen sinyali çözmek için Fourier tekniği olarak adlandırılan bir yöntem kullanılır (Berthomieu ve Hienerwadel, 2009; Selvan ve diğ., 2021).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan; ham, aktifleştirilmiş, manyetik ve gümüş NP katkılı manyetik kil parçacıklarının $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Bruker Vertex 70 model FTIR spektrometresi ile FTIR spektrumları elde edilmiş ve kimyasal yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. FTIR analizleri Konya Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

3.3.5. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin malzemeye çarptığında yüzeydeki atomlar bu ışın ile etkileşime girerek yapısal fiziko-kimyasal özelliklerini yansıtan kırınım desenleri oluşur. Bu desenlerden malzemenin kristal yapısı ve kimyasal bileşimi ile ilgili yorum yapılabilir (Khan ve diğ., 2020).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan; ham, aktifleştirilmiş, manyetik ve gümüş NP katkılı manyetik kil parçacıklarının $10 - 70^\circ$ temas açısı (2θ) aralığında XRD analizleri EUROPE model XRD cihazı ile yapılmıştır. XRD analizleri Konya Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

3.3.6. Taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını analizi (SEM/EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM), bir malzemenin yüzeyini incelemek için tasarlanmış etkili bir yöntemdir. SEM'de, 30 kV'a kadar ivme voltajlarına sahip bir elektron ışını numuneye odaklanır. Elektron ışını ile numune arasındaki etkileşimler numuneden sinyaller yayar ve dedektörler bunları toplar. Kaydedilen sinyaller birleştirilerek bir görüntü oluşturulur (Herrero ve diğ., 2023).

SEM'de elektron demetini oluşturmak için termal emisyon kaynağı (tungsten filament) kullanılır ve 100.000 kata kadar yakınlaştırma oranında yeterli çözünürlük sağlanabilir. Bu birçok numune için yeterlidir. Bununla birlikte; FE-SEM (field emission-scanning electron microscope) olarak adlandırılan ve soğuk alan emisyon (FE) tabancası kullanılan SEM'ler daha yüksek yakınlaştırma oranlarında daha yüksek çözünürlük sağlamaktadır. Bu yöntemde soğuk FE tabancası, çok keskin bir uca güçlü bir elektrik alanı uygulayarak FE katodundan elektronları çıkarır. Bu elektron çıkarma yöntemi daha yüksek bir elektron verimi ve daha küçük bir ışın boyutu ile sonuçlanır, bu da daha iyi çözünürlüğe sahip daha parlak bir sinyal sağlar (Bhattacharya ve Acharya, 2020).

Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi bir numunenin element bileşimini ve kimyasal analizini karakterize etmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Genellikle SEM veya TEM ile birlikte kullanılır. Yöntem, numune üzerine yüksek enerjili bir elektron demeti ile bombardıman uygulanması yoluyla uygulanır. Elektron bombardımanı, numune yüzeyindeki atomlardan X-ışınlarının atılmasıyla sonuçlanır. Üretilen bu X-ışınlarının analiz edilmesi sayesinde malzemenin kimyasal bileşimi hakkında yorum yapılabilmektedir (Thambiratnam ve diğ., 2020).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan; ham BNT, aktifleştirilmiş, Fe_3O_4 ve gümüş NP katkılı BNT ve HNT parçacıklarının SEM/EDX analizleri, bir EDX spektroskopi dedektörü de bulunan Hitachi – SU 1510 model SEM cihazı kullanılarak, ham HNT ise ZEISS GeminiSEM 500 model FE-SEM cihazı kullanılarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. Bu malzemeler arasında HNT'nin analizi daha önceki çalışmamız (Altun ve Ecevit, 2022) kapsamında FE-SEM cihazı ile yapılmış olduğundan bu tez çalışması için de aynı sonuç kullanılmıştır. Bu analizler yardımıyla malzemelerin yüzey morfolojileri ve kimyasal yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

3.3.7. Termogravimetrik analiz (TGA)

Bu analiz yönteminde, numune kontrollü bir şekilde ısıtıldığında numunenin ağırlığındaki sıcaklık ve zamana göre değişim izlenir. Sıcaklık genelde zamana bağlı olarak doğrusal bir şekilde arttırılır. Bir termogravimetrik analiz (TGA) cihazı, yaklaşık 1 mikrogram hassasiyetle ağırlığı kaydedebilen bir termoteraiden ve 50°C–1500°C sıcaklık aralığında ve belirli sabit bir ısıtma hızında çalıştırılan bir fırından oluşur. TGA ile numunenin termal kararlılığı, inert veya oksidatif bir atmosferde incelenebilir ve bu yöntem, numune ısıtılırken gerçekleşen reaksiyonları veya bozunmaları incelemek için oldukça yararlıdır. TGA sonucunda elde edilen termogravimetrik eğriler, ayrışma mekanizmasını açıklamakta faydalı olmaktadır (Ratna, 2022).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan; ham, aktifleştirilmiş, manyetik ve gümüş NP katkılı manyetik kil parçacıklarının termal kararlılıklarının incelenmesi amacıyla TGA analizleri, bir Setaram – Labsys Evo model TGA cihazı kullanılarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

3.3.8. Titreşimli numune manyetometrisi analizi (VSM)

Titreşimli numune manyetometresi (Vibrating sample magnetometer, VSM), numunenin makroskobik manyetizasyonunun algılandığı bir yöntemdir (Thomson, 2014). VSM'de, bir numunenin, düzgün bir mıknatıslama alanına göre dik olarak titreştirildiğinde manyetik momentini ölçülmektedir. Bu yöntemle 10^{-5} ila 10^{-6} emu kadar küçük değişiklikler tespit edilebilir. VSM tekniği, Faraday'ın manyetik indüksiyon yasasına dayanarak numunelerin manyetik moment bilgilerini elde etmek için kullanılabilir (Adeyeye ve Shimon, 2015).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla VSM analizleri, bir Lake Shore 7407 model VSM cihazı kullanılarak Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

3.3.9. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) günümüzde en geniş uygulanabilir yüzey analiz tekniğidir (Tougaard, 2005). XPS'te numuneye, belirli bir enerjiye sahip X-ışınları ile bombardıman uygulanır. X-ışınları, numunede bulunan farklı atomların çekirdeği etrafında bulunan çekirdek elektronları ile etkileşime girerek bu elektronların belirli bir kinetik enerji ile yayılmalarını sağlar (Claesson ve diğ., 2007). XPS analizi, katının yüzey bölgesindeki atomlardan gelen fotonla uyarılmış bu elektronların enerji dağılımının ölçümlerine dayanır. Periyodik tablo boyunca hidrojen hariç tüm elementleri tespit edebilir (Tougaard, 2005).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri ile bu nanokompozitlerde kullanılan destek malzemesi olan ham BNT ve HNT'nin kimyasal yapılarını aydınlatmak amacıyla XPS analizleri, bir Thermo Scientific K-Alpha model XPS cihazı kullanılarak Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Geliştirme Merkez Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

3.3.10. Brunauer - Emmett - Teller (BET) yüzey alanı analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlar ve malzemelerin spesifik yüzey alanının ölçümünün temelini oluşturur. BET teorisi çok katmanlı adsorpsiyon sistemleri için geçerlidir ve genellikle spesifik yüzey alanını ölçmek için adsorbat olarak malzeme yüzeyiyle kimyasal olarak reaksiyona girmeyen gazlar kullanılır. Azot, BET yöntemiyle yüzey alanı analizi için kullanılan en yaygın gaz adsorbattır. Bu nedenle, standart BET analizi çoğunlukla azotun kaynama sıcaklığında (350 °C) gerçekleştirilir (Nasrollahzadeh ve diğ., 2019).

BET analizinde, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve histerezis döngüleri, malzemenin yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında önemli bilgiler sunar. İzotermi, belirli bir sıcaklıkta gazın adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarının görece basınca (P/P_0) bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir ve Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) tarafından Tip I'den Tip VI'ya kadar sınıflandırılmıştır. Bu tipler, gözenek boyutu, gözenek yapısı ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlar (Thommes ve diğ., 2015).

Histerezis döngüleri ise, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında oluşan farkı tanımlar ve gözeneklerin şekli, büyüklüğü ile açıklık durumu hakkında detaylı bilgi sunar. IUPAC tarafından tanımlanan H1, H2, H3, H4, ve H5 histerezis tipleri, gözenek şekilleriyle ilişkilendirilir (Thommes ve diğ., 2015).

MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin yüzey alanlarını ölçmek amacıyla BET yüzey alanı analizleri, bir Quantachrome – Quadrasorb Evo 4 model BET yüzey alanı analiz cihazı kullanılarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

3.4. Antibiyotik Giderimi için Kesikli Denemeler

Optimum şartlarda üretilen Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerini kullanarak MNZ ve Cipro antibiyotiklerinin giderimi denemeleri Bölüm 3.2.1'de açıklandığı şekilde yapılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında, antibiyotik giderimine sırasıyla pH, NaBH₄ derişimi, nanokompozit dozajı, antibiyotik derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkilerini incelemek amacıyla denemeler yapılmıştır. Denemelerde, etkisi incelenen parametrenin farklı değerleri için giderim denemeleri yapılırken diğer parametreler belirli değerlerde sabit tutulmuştur. Etkisi incelenmiş olan parametre, diğer parametrelerin etkileri incelenirken optimum antibiyotik gideriminin elde edildiği değerinde sabit tutulmuştur. Ayrıca yapılan tüm denemelerde antibiyotik derişimleri belirli temas süreleri sonunda analiz edilmiştir. Bu sayede giderim verimliliğinin temas süresine bağlı değişimi ve proseslerin dengeye ulaşma süreleri incelenmiştir.

Kullanılan nanokompozitler ile uygulanan giderim proseslerinde incelenen parametrelerin aralıkları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Giderim denemelerinde incelenen parametrelerin aralıkları

Antibiyotik	MNZ		Cipro	
Nanokompozit	Ag-FeBNT	Ag-FeHNT	Ag-FeBNT	Ag-FeHNT
pH	3 – 9	3 – 9	3 – 9	3 – 9
NaBH ₄ derişimi (mM)	0,0 – 12,5	0,0 – 40,0	0,0 – 40,0	0,0 – 40,0
Nanokompozit dozajı (g L ⁻¹)	0,00 – 1,25	0,00 – 4,00	0,00 – 0,40	0,00 – 3,00
Başlangıç antibiyotik derişimi (mg L ⁻¹)	10 – 40	10 – 40	10 – 25	10 – 25
Sıcaklık (°C)	25 – 55	25 – 55	25 – 55	25 – 55

Çalışmada, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin geri dönüştürülebilirliği de incelenmiştir. Bu amaçla, belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen katalitik bozunma denemesinden sonra, kullanılan nanokompozitler çözeltiden manyetik olarak ayrılmıştır. Çözeltiden ayrılan nanokompozitler 1 mg nanokompozit için 10 mL ultra saf su kullanılarak üç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi sırasında ve sonrasında, nanokompozitler neodimyum mıknatıslar yardımıyla sudan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, nanokompozitler 65°C’de 24 saat boyunca etüvde kurutularak bir sonraki döngüde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Kurutulan nanokompozitler, tekrar optimum şartlarda antibiyotik bozunması sürecinde kullanılmıştır.

3.5. Antibiyotik Giderim Proseslerinin Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Modellenmesi

MNZ ve Cipro’nun Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT kullanılarak giderimine parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerin sonuçları kullanılarak giderim verimi ile parametreler arasındaki ilişki yapay sinir ağları (YSA) yöntemiyle modellenmiştir. YSA modelleri MATLAB R2022b yazılımında nnstart aracı kullanılarak oluşturulmuştur. Modellerin girdileri proseslerin parametreleri olan temas süresi, pH, NaBH₄ derişimi, nanokompozit dozajı, başlangıç antibiyotik derişimi ve sıcaklıktır. Modellerin hedefi/çıktısı ise C_t/C₀ cinsinden giderim verimidir. Modele sunulan girdi ve hedef verileri, sayısal aşım problemini engellemek amacıyla Eşitlik 3.2’ye göre 0 ile 1 arasında normalize edilmiştir (Tümer ve Edebalı, 2019a).

$$x_{\text{norm}} = \frac{x - x_{\text{min}}}{x_{\text{maks}} - x_{\text{min}}} \quad (3.2)$$

Burada; x_{norm} normalizasyon sonrası veri değeri, x orijinal veri değeri, x_{min} veri setindeki ilgili girdi veya çıktının en düşük değeri, x_{maks} veri setindeki ilgili girdi veya çıktının en büyük değeridir.

Modeller bir girdi katmanı, bir gizli katman ve bir çıktı katmanından oluşmaktadır. Modellerin, proseslerin parametreleri olan 6 adet girdisi ve 1 adet hedefi/çıktısı bulunmaktadır. Normalize edildikten sonra ağa sunulan girdi ve hedef değerlerinin %70’i eğitim, %15’i doğrulama ve %15’i test amacıyla kullanılmıştır. Gizli katmandaki nöron sayısı 1 ila 30 arasında değiştirilerek tüm nöron sayıları için 10’ar kez

ağ eğitilmiştir. Eğitim, doğrulama ve test adımları için model tarafından tahmin edilen çıktı ile sunulan hedef değerleri arasındaki farklılığı ifade eden “ortalama hata karesi” (MSE) değerinin en düşük ve “korelasyon katsayısı”nın (R) ise en yüksek olarak elde edildiği nöron sayısı ve denemeye ait sonuçlar kullanılmıştır. MSE ve R değerleri Eşitlik 3.3 ve 3.4’teki gibi hesaplanabilmektedir (Asadollahfardi ve Asadollahfardi, 2015).

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.3)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}} \quad (3.4)$$

Burada; N veri kümesindeki örnek sayısı, y_i gerçek değer, $\hat{y}_i$ modelin tahmin ettiği değer, $\bar{y}$ gerçek değerlerin ortalaması, $\bar{\hat{y}}$ tahmin edilen değerlerin ortalamasıdır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

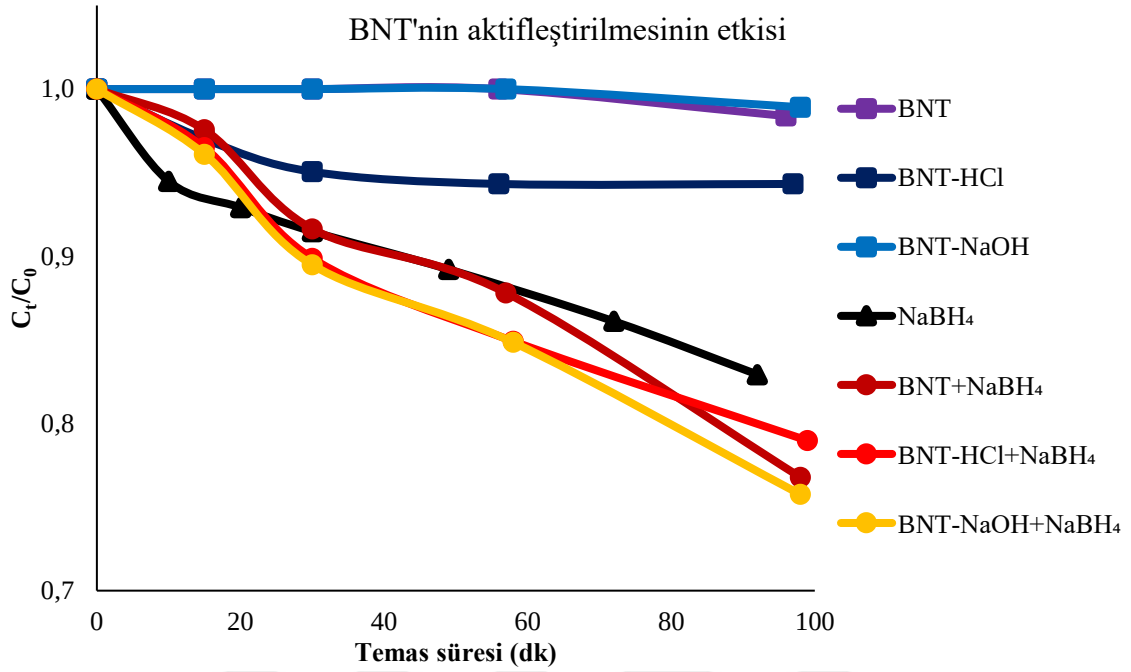
4.1. Nanokompozit Üretimi Şartlarının Optimizasyonu için Yapılan Antibiyotik Giderim Denemeleri

MNZ ve Cipro gideriminde optimum verimi sağlayan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin sentezi için aktifleştircinin türü, kullanılacak demir iyonları ve Ag^+ iyonu miktarlarının optimize edilmesi amacıyla, nanokompozit üretiminin her aşamasında elde edilen parçacıklar ve nanokompozitler ile MNZ ve Cipro giderimi denemeleri yapılmıştır. Tez çalışmamız içerisinde yapılan tüm giderim denemelerinde sadece parçacık veya nanokompozit adının yer aldığı eğriler (örneğin: BNT-NaOH, Ag-FeHNT) o parçacıklar ile yapılan adsorpsiyon denemesinin sonuçlarını göstermektedir. Bu denemelerde deney karışımına NaBH_4 ilave edilmemiştir. Sadece “ NaBH_4 ” adıyla gösterilen eğriler katalizörsüz bozunma prosesine ait sonuçları göstermektedir. Bu denemelerde deney karışımında herhangi bir parçacık veya nanokompozit bulunmamaktadır. “(Parçacık adı)+ NaBH_4 ” şeklinde gösterilen eğriler (örneğin Ag-FeBNT+ NaBH_4) ise katalitik bozunma prosesine ait sonuçları göstermektedir. Bu denemelerde ise deney karışımında hem ilgili parçacık/nanokompozit hem de NaBH_4 bulunmaktadır.

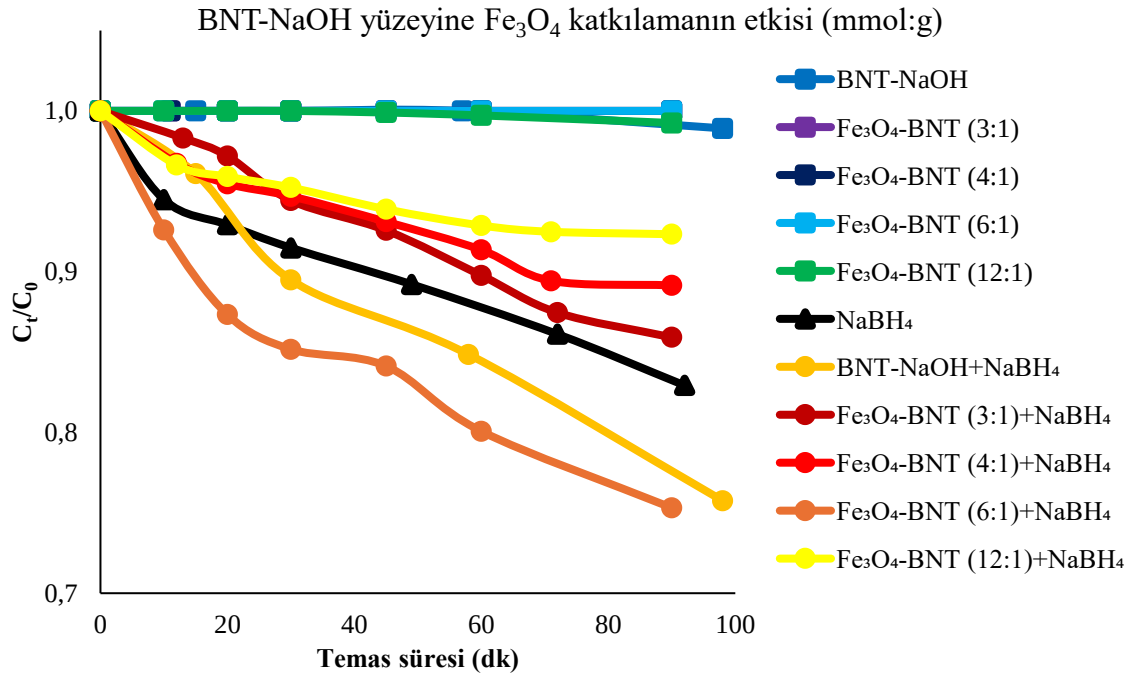
4.1.1. MNZ gideriminde kullanılacak olan Ag-FeBNT’nin sentez şartlarının optimizasyonu

MNZ giderimine; BNT’nin aktifleştirilmesinin etkisi Şekil 4.1’de, aktifleştirilmiş BNT yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılamanın ve katkılama işleminde kullanılan Fe^{3+} miktarının etkisi Şekil 4.2’de, Fe_3O_4 -BNT yüzeyine Ag NP katkılama işleminde kullanılan Ag^+ miktarının etkisi Şekil 4.3’te, Fe_3O_4 -BNT yüzeyine Ag NP katkılamanın etkisi Şekil 4.4’te görülmektedir. Bununla birlikte; elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile MNZ giderimine ait 90 dk’lık temas süresi sonunda adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma giderim verimleri toplu halde Şekil 4.5’te, proseslerin sözde-birinci dereceden kinetik model için R^2 ve reaksiyon hız sabitleri (k) ise Şekil 4.6 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sunulan tüm bu giderim denemelerine ait deney şartları şu şekildedir; pH: 7, NaBH_4 derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), katalizör/adsorban dozajı: 0,25

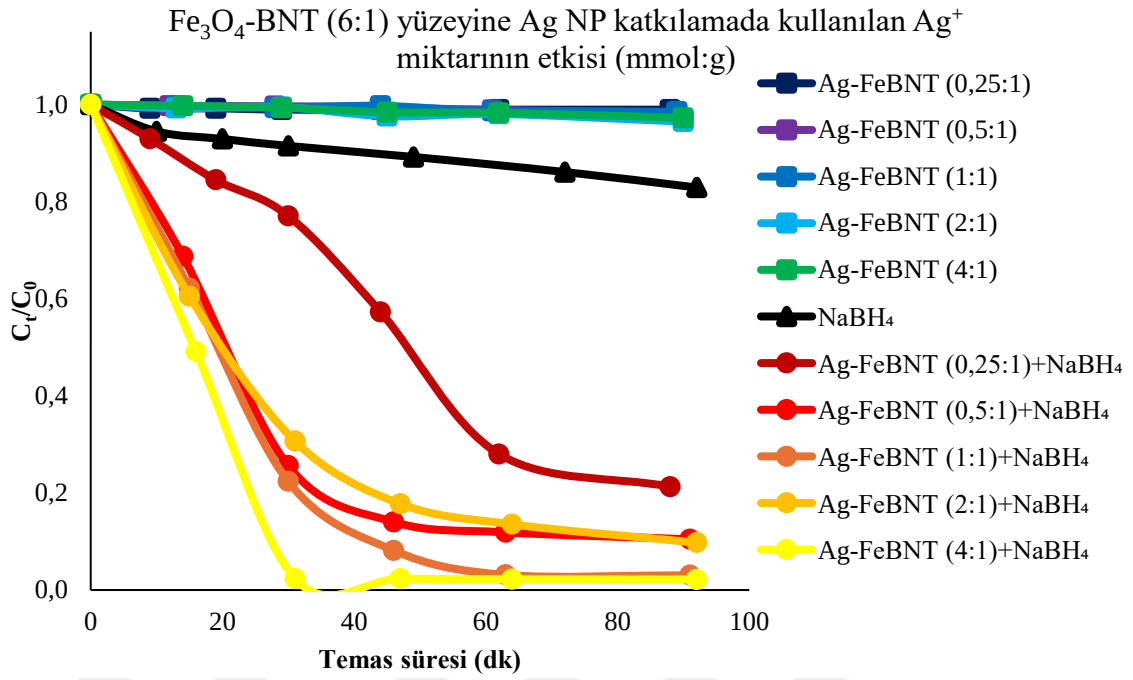
g L^{-1} (katalizörsüz bozunma için $0,00 \text{ g L}^{-1}$), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C .



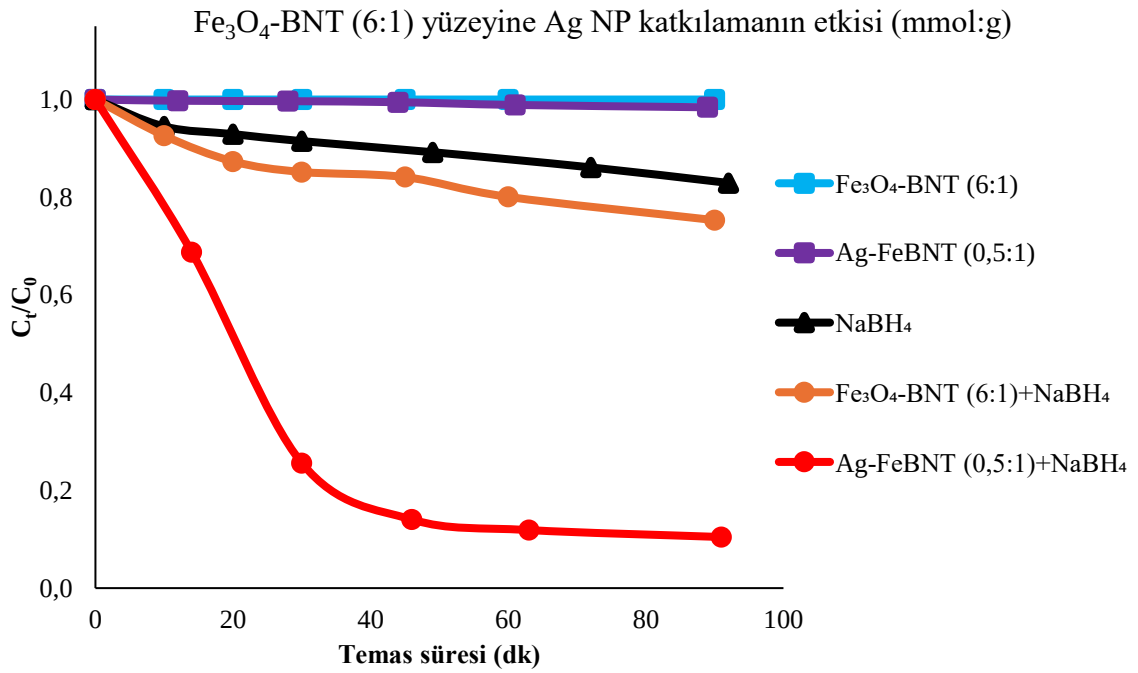
Şekil 4.1. BNT'nin aktifleştirilmesinin MNZ giderimindeki etkisi



Şekil 4.2. BNT-NaOH yüzeyine farklı miktarlarda Fe^{3+} içeren çözeltiler kullanılarak Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla elde edilen manyetik BNT nanokompozitlerinin MNZ giderimindeki etkinlikleri



Şekil 4.3. Farklı Ag-FeBNT nanokompozitleri ile uygulanan MNZ giderim deneylerinin sonuçları



Şekil 4.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BNT (6:1)}$ ve Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitleri ile uygulanan MNZ giderim deneylerinin sonuçları

Şekil 4.1'deki; ham BNT, BNT-HCl ve BNT-NaOH parçacıklarının MNZ giderimindeki etkinliklerinin yer aldığı sonuçlar incelendiğinde, tüm parçacıklar için katalitik bozunma prosesi sonrasında giderimin adsorpsiyon prosesi ile elde edilen giderimden daha yüksek olduğu ve tüm parçacıklar için adsorpsiyon veriminin oldukça

düşük olduğu görülmektedir. Bu parçacıklar arasında, katalitik bozunma prosesi ile en yüksek giderim verimi BNT-NaOH kullanıldığında elde edilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.5'te görülen sonuçlara göre 90 dk'lık temas süresi sonunda; BNT-NaOH ile elde edilen C_t/C_0 değeri 0,76 olup bu proses sonucunda ortamdaki MNZ %24 oranında giderilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.1'de verilen sözde-birinci dereceden kinetik model sabitleri de incelendiğinde BNT, BNT-HCl ve BNT-NaOH parçacıkları ile uygulanan adsorpsiyon ve katalitik bozunma prosesleri arasında en yüksek reaksiyon hız sabitinin BNT-NaOH ile uygulanan katalitik bozunma prosesine ait olduğu ($k=0,0028 \text{ dk}^{-1}$) görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan aktifleştirilmiş BNT yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması işlemi için NaOH ile aktifleştirilmiş BNT (BNT-NaOH) kullanılmıştır.

BNT-NaOH yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanmasının ve katkılama işleminde farklı miktarlarda Fe^{3+} kullanılmasının MNZ giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.2 incelendiğinde; tüm parçacıklar için katalitik bozunma prosesi sonrasında giderimin adsorpsiyon prosesi ile elde edilen giderimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Fe_3O_4 -BNT (6:1) nanokompoziti ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda en yüksek MNZ giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca Fe_3O_4 -BNT (6:1) dışındaki diğer nanokompozitlerle uygulanan katalitik bozunma prosesleri BNT-NaOH ile uygulanan katalitik bozunma prosesinden daha verimsizdir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.5'te görülen sonuçlara göre 90 dk'lık temas süresi sonunda; Fe_3O_4 -BNT (6:1) nanokompoziti ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,75 olup ortamdaki MNZ'nin %25'i giderilmiştir. Ayrıca, Çizelge 4.1'den görülebildiği gibi, Fe_3O_4 -BNT'ler ile uygulanan katalitik bozunma proseslerinin arasında en yüksek k sabiti Fe_3O_4 -BNT (6:1) kullanıldığında elde edilmiştir ($k=0,0028 \text{ dk}^{-1}$). Fe_3O_4 -BNT (3:1), (4:1) ve (6:1) ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde antibiyotik giderimi gerçekleşmediği için model R^2 değerleri hesaplanamamış ve reaksiyon hız sabitleri 0 olarak belirlenmiştir.

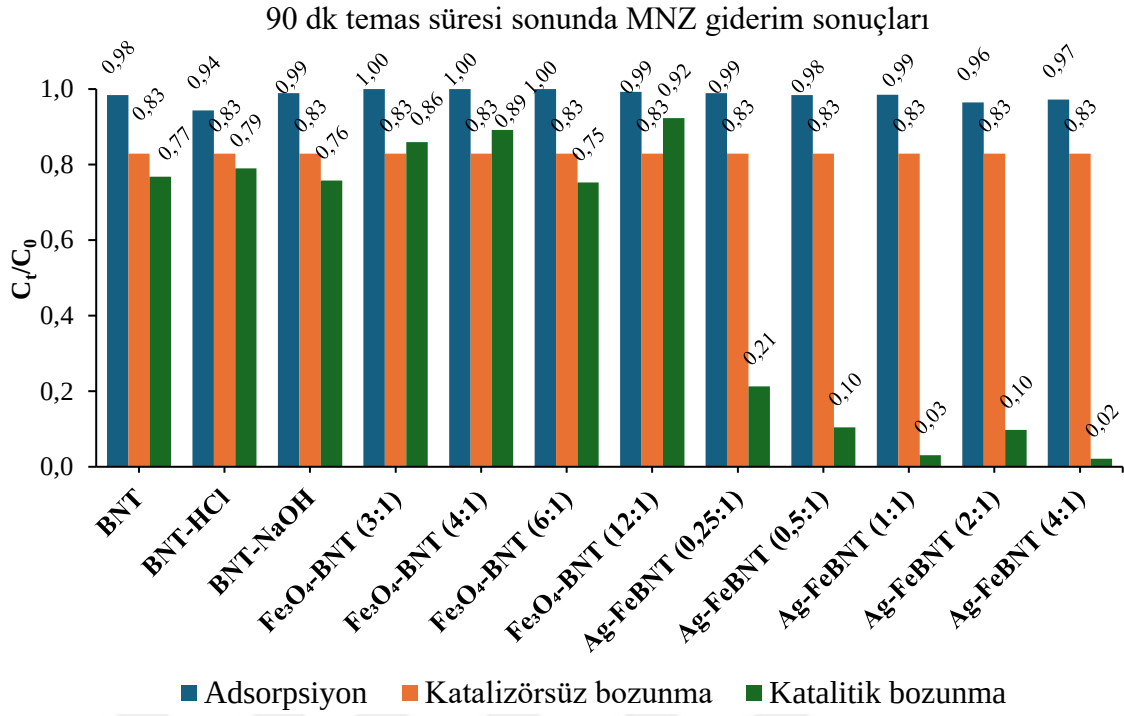
Bu sonuçlara göre, nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan Fe_3O_4 -BNT yüzeyine Ag NP katkılanması işlemi için Fe_3O_4 -BNT (6:1) nanokompoziti kullanılmıştır.

Fe_3O_4 -BNT (6:1) nanokompoziti yüzeyine Ag NP katkılama işleminde farklı miktarlarda AgNO_3 kullanılmasının MNZ giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.3'e göre; en yüksek MNZ giderimi ve en hızlı reaksiyon Ag-FeBNT (4:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilmiştir. Ag-FeBNT (1:1) ile elde edilen giderim sonuçları da (4:1) nanokompozitine oldukça benzerdir. Bununla beraber; Ag-FeBNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi ile de oldukça verimli bir giderim

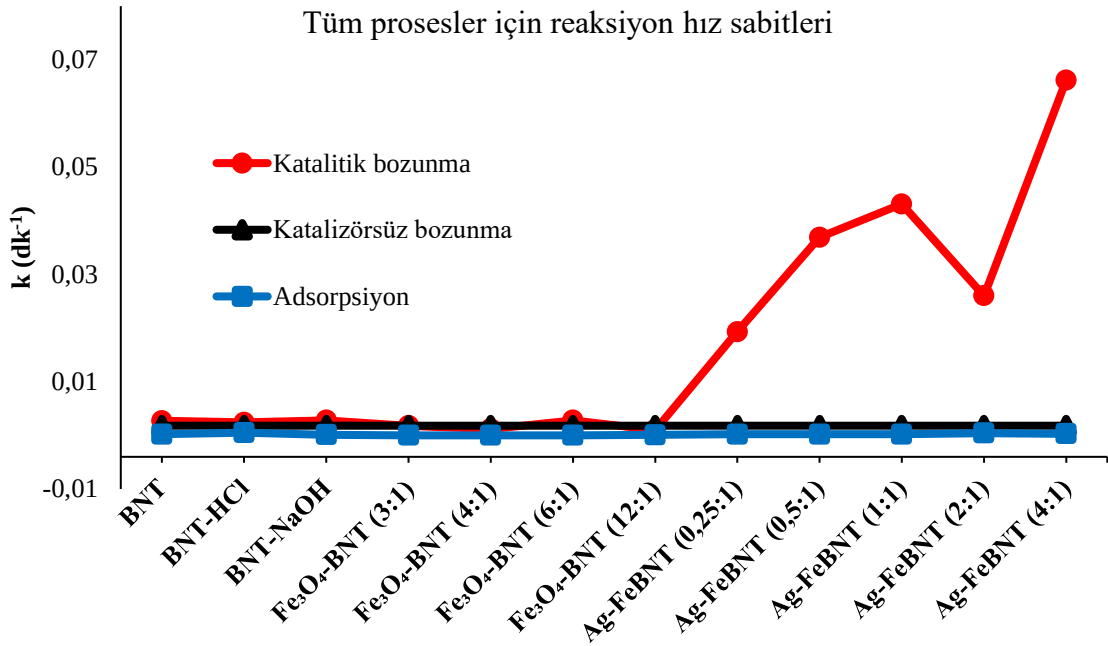
elde edilmiştir. Ag-FeBNT (0,5:1) ve (0,25:1) nanokompozitleri ile uygulanan katalitik bozunma prosesleri karşılaştırıldığında ise ve Ag-FeBNT (0,25:1) ile uygulanan prosesin verimi ise oldukça düşük bulunmuştur. Şekil 4.5'te görülen 90 dk'lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre; Ag-FeBNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,10 olup ortamdaki MNZ'nin %90'ı giderilmiştir.

Fe_3O_4 -BNT (6:1) yüzeyine Ag NP katkılandıktan sonra giderim veriminin değişimini görmek amacıyla Fe_3O_4 -BNT (6:1) ve Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitleri kullanılarak uygulanan MNZ giderim denemelerinin sonuçlarının verildiği Şekil 4.4'e göre; Ag NP katkılandıktan sonra adsorpsiyon performansında bir değişim olmamakla beraber katalitik bozunma ile MNZ giderim verimi önemli ölçüde artmıştır.

Şekil 4.6 ve Çizelge 4.1'den görülebildiği gibi, tüm parçacıklar için katalitik bozunma prosesine ait reaksiyon hız sabitleri adsorpsiyon prosesine ait hız sabitlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Ayrıca; gümüş katkılı nanokompozitlerle uygulanan katalitik bozunma proseslerine ait reaksiyon hız sabitleri de diğer parçacık ve nanokompozitlerle uygulanan proseslerin reaksiyon hız sabitlerinden oldukça yüksek olarak bulunmuştur. Ag-FeBNT türevi nanokompozitler ile uygulanan katalitik bozunma prosesleri arasında en yüksek sözde-birinci dereceden kinetik model k sabiti Ag-FeBNT (4:1) nanokompoziti kullanıldığında elde edilmiştir ($k=0,0662 \text{ dk}^{-1}$). Reaksiyon hız sabitlerinin büyüklüğü reaksiyonun dengeye ulaşma hızını göstermektedir (Ahmadi ve diğ., 2017). Ayrıca, Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompoziti kullanıldığında elde edilen $0,0369 \text{ dk}^{-1}$ 'lik k sabiti de, her iki nanokompozit üretiminde kullanılan gümüş miktarlarının farkı da göz önünde bulundurulursa oldukça iyi bir değerdir.



Şekil 4.5. Ag-FeBNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile 90 dk'lık temas süresi sonunda MNZ giderim denemesi sonuçları



Şekil 4.6. Ag-FeBNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile MNZ giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model k sabitleri

Çizelge 4.1. Ag-FeBNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile MNZ giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri

Parçacık/nanokompozit	Adsorpsiyon		Katalizörsüz bozunma		Katalitik bozunma	
	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)
BNT	0,7007	0,00020	0,9516	0,0018	0,9855	0,0027
BNT-HCl	0,6537	0,00050	0,9516	0,0018	0,9686	0,0024
BNT-NaOH	0,7037	0,00010	0,9516	0,0018	0,9880	0,0028
Fe ₃ O ₄ -BNT (3:1)	M/D*	0,00000	0,9516	0,0018	0,9910	0,0018
Fe ₃ O ₄ -BNT (4:1)	M/D*	0,00000	0,9516	0,0018	0,9552	0,0012
Fe ₃ O ₄ -BNT (6:1)	M/D*	0,00000	0,9516	0,0018	0,9094	0,0028
Fe ₃ O ₄ -BNT (12:1)	0,8304	0,00008	0,9516	0,0018	0,9061	0,0010
Ag-FeBNT (0,25:1)	0,6810	0,00020	0,9516	0,0018	0,9445	0,0193
Ag-FeBNT (0,5:1)	0,9616	0,00020	0,9516	0,0018	0,9478	0,0369
Ag-FeBNT (1:1)	0,8068	0,00020	0,9516	0,0018	0,9134	0,0431
Ag-FeBNT (2:1)	0,8782	0,00040	0,9516	0,0018	0,9359	0,0260
Ag-FeBNT (4:1)	0,9726	0,00030	0,9516	0,0018	0,8488	0,0662

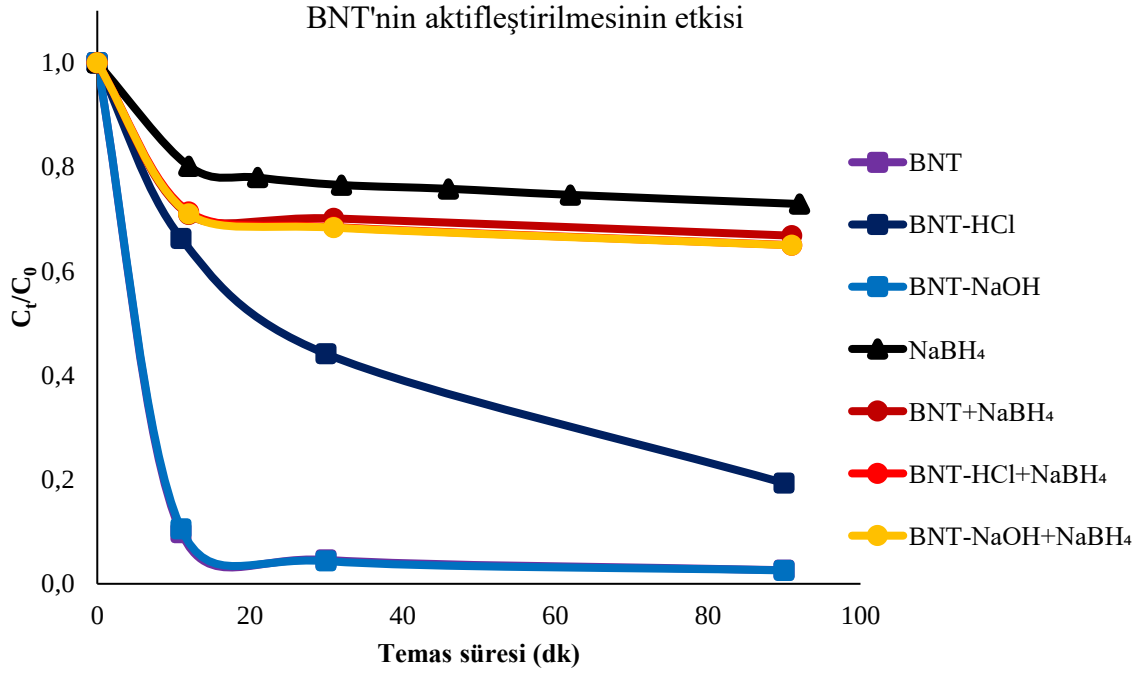
*Mevcut değil

Sonuç olarak, Ag-FeBNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda MNZ oldukça verimli bir şekilde giderilmiştir. Bununla birlikte, Ag-FeBNT (1:1) ve (4:1) nanokompozitleri ile elde edilen MNZ giderim verimleri daha yüksektir. Ancak, bu nanokompozitlerin üretimi sırasında 2 ila 8 kat daha fazla AgNO₃ kullanılmaktadır. Bu sebeple fazla kimyasal kullanımını önlemek amacıyla, MNZ giderimi için yapılan diğer denemelerde Ag-FeBNT (0,5:1) optimum olarak seçilerek kullanılmaya devam edilmiştir.

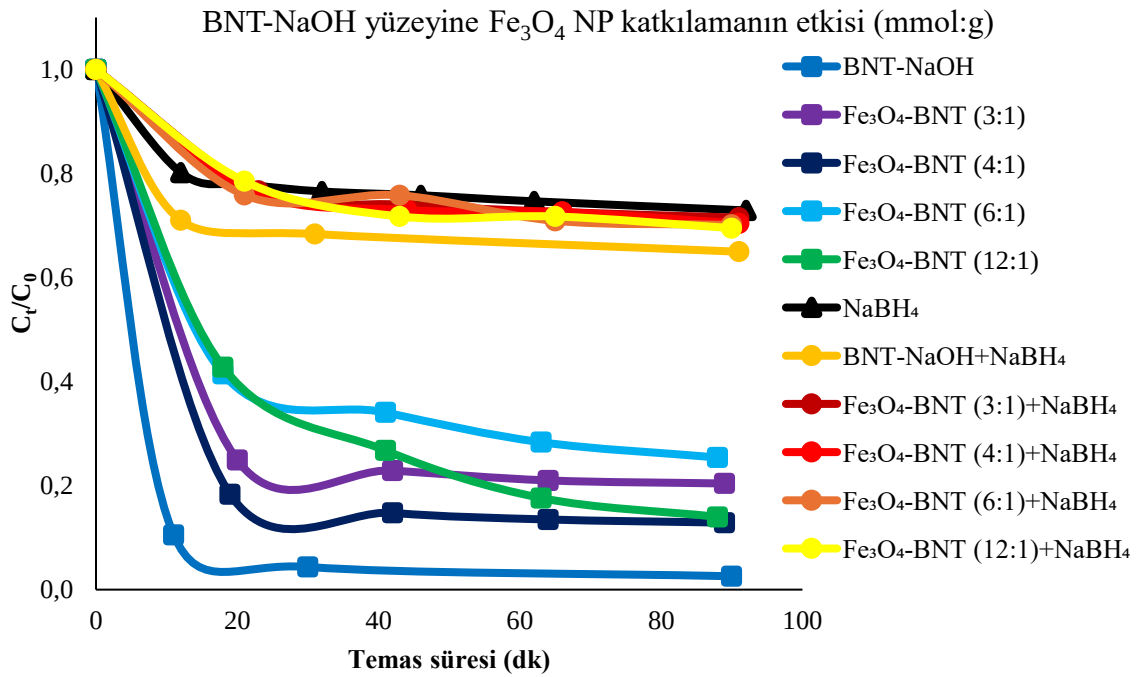
4.1.2. Cipro gideriminde kullanılacak olan Ag-FeBNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu

Cipro giderimine; BNT'nin aktifleştirilmesinin etkisi Şekil 4.7'de, aktifleştirilmiş BNT yüzeyine Fe₃O₄ NP katkılamanın ve katkılama işleminde kullanılan Fe³⁺ miktarının etkisi Şekil 4.8'de, Fe₃O₄-BNT yüzeyine Ag NP katkılama işleminde kullanılan Ag⁺ miktarının etkisi Şekil 4.9'da, Fe₃O₄-BNT yüzeyine Ag NP katkılamanın etkisi Şekil 4.10'da görülmektedir. Ayrıca; elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile Cipro giderimine ait 90 dk'lık temas süresi sonundaki adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma giderim verimleri toplu halde Şekil 4.11'de, proseslerin sözde-birinci dereceden kinetik model için R^2 ve reaksiyon hız sabitleri (k) ise Şekil 4.12 ve Çizelge

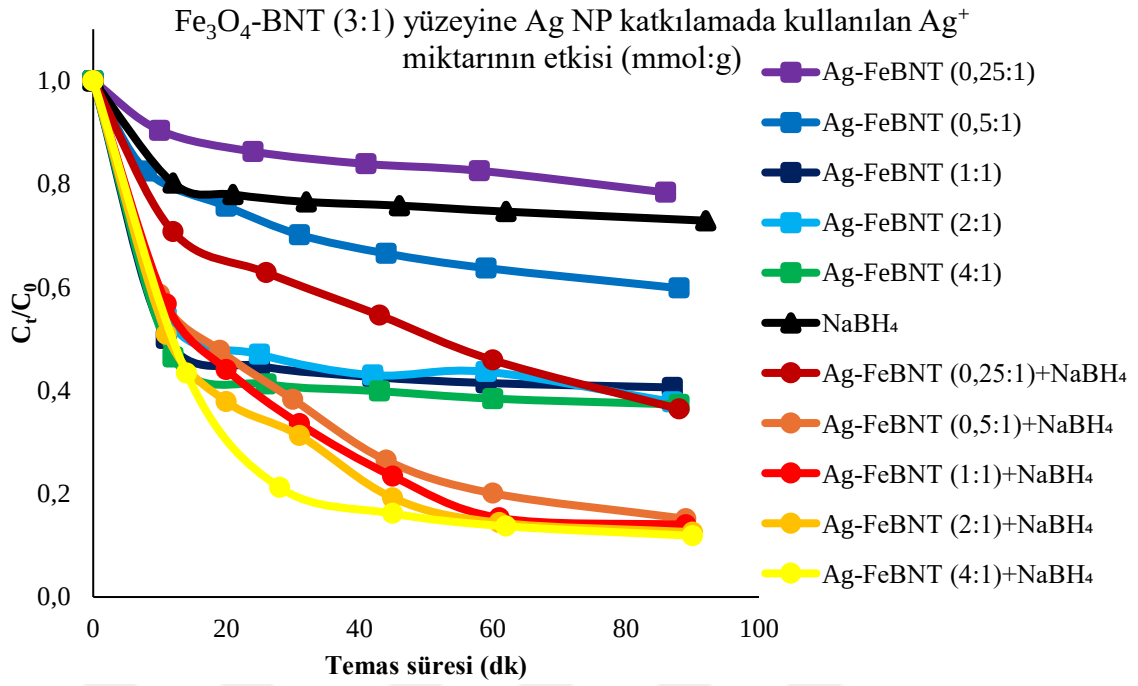
4.2’de verilmiştir. Sunulan tüm bu giderim denemelerine ait deney şartları şu şekildedir; pH: 6, NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), katalizör/adsorban dozaı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C.



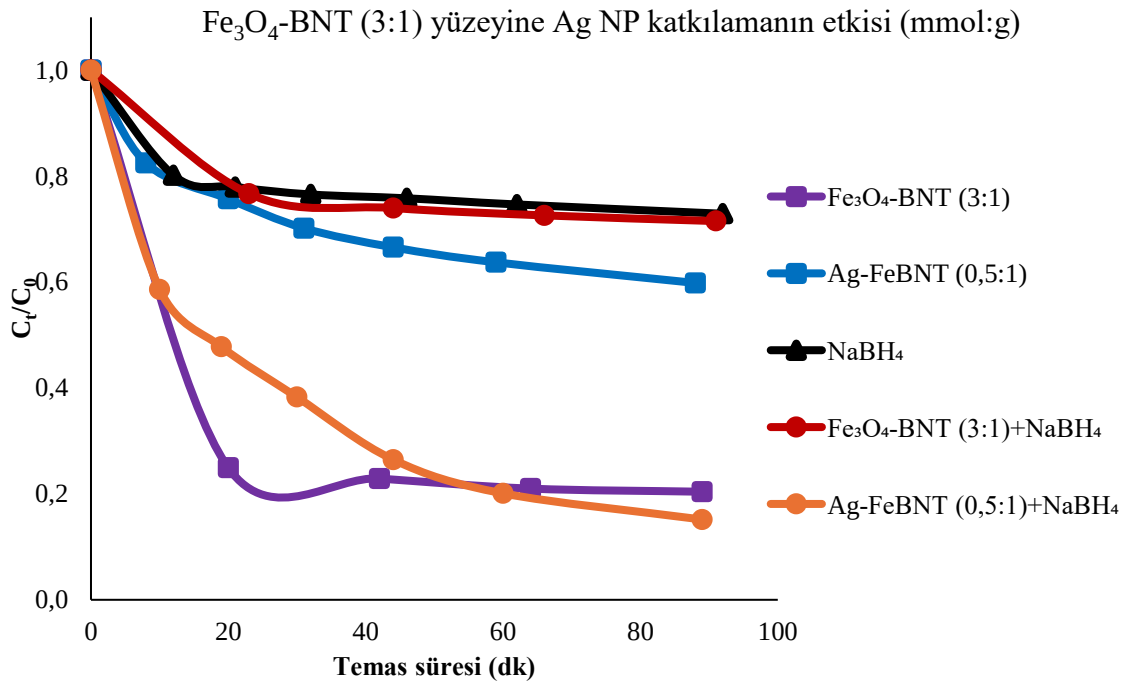
Şekil 4.7. BNT'nin aktifleştirilmesinin Cipro giderimindeki etkisi



Şekil 4.8. BNT-NaOH yüzeyine farklı miktarlarda Fe³⁺ içeren çözeltiler kullanılarak Fe₃O₄ NP katkılanması yoluyla elde edilen manyetik BNT nanokompozitlerinin Cipro giderimindeki etkinlikleri



Şekil 4.9. Farklı Ag-FeBNT nanokompozitleri ile uygulanan Cipro giderim denemelerinin sonuçları



Şekil 4.10. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BNT (3:1)}$ ve Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitleri ile uygulanan Cipro giderim denemelerinin sonuçları

Şekil 4.7'deki; ham BNT, BNT-HCl ve BNT-NaOH parçacıklarının Cipro giderimindeki etkinliklerinin yer aldığı sonuçlar incelendiğinde, tüm parçacıklar için katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen giderimin adsorpsiyon prosesi sonucunda elde edilen giderimden daha düşük olduğu ve tüm parçacıklar için adsorpsiyon

veriminin birbirine çok yakın ve oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu parçacıklar arasında, BNT-NaOH ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen giderim verimi diğer parçacıklarla elde edilen verimden daha yüksek olmuştur. Şekil 4.11’de görülen 90 dk’lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre, BNT-NaOH kullanılarak uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,65 olup bu proses sonucunda ortamdaki Cipro %35 oranında giderilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.2’de verilen sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri de incelendiğinde BNT-HCl ve BNT-NaOH ile uygulanan katalitik bozunma prosesinin k sabitinin birbirine eşit ($k=0,0034 \text{ dk}^{-1}$) ve BNT ile uygulanan katalitik bozunma prosesinin k sabitinden daha büyük oldukları görülmektedir. Bununla birlikte; bu üç parçacık ile uygulanan adsorpsiyon prosesleri arasından en yüksek k sabiti BNT-NaOH için elde edilmiştir ($k=0,0315 \text{ dk}^{-1}$).

Bu sonuçlara göre, hem adsorpsiyon hem de katalitik bozunma prosesi ile diğer parçacıklardan daha yüksek giderim verimi elde edilmiş olması sebebiyle nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan aktifleştirilmiş BNT yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması işlemi için NaOH ile aktifleştirilmiş BNT (BNT-NaOH) kullanılmıştır.

BNT-NaOH yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanmasının ve katkılama işleminde farklı miktarlarda Fe^{3+} kullanılmasının Cipro giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.8 incelendiğinde; tüm parçacıklar için, katalitik bozunma prosesi sonrasındaki giderimin adsorpsiyon prosesi ile elde edilen giderimden daha düşük olduğu, ayrıca en yüksek adsorpsiyon ve katalitik bozunma veriminin BNT-NaOH ile elde edildiği görülmektedir. Yani malzeme yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılamanın Cipro giderimine olumlu bir etkisi olmamıştır. Ancak Fe_3O_4 NP katkılanması sayesinde malzemeye manyetik özellik kazandırıldığı için nanokompozitlerin mıknatıs yardımıyla çözeltiden uzaklaştırılabilmesi sağlanmıştır.

Fe_3O_4 -BNT’ler ile elde edilen katalitik bozunma verimleri birbirine çok yakın olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon verimi ise Fe_3O_4 -BNT (4:1) ile elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre; çalışmanın asıl amacı Cipro’nun katalitik bozunması olduğundan, katalitik bozunma verimleri arasında önemli bir fark bulunmamış olması sebebiyle ve gereksiz kimyasal sarfiyatını önlemek amacıyla en az miktarda Fe^{3+} kullanılarak üretilen nanokompozit olan Fe_3O_4 -BNT (3:1) ile sentez çalışmasına devam edilmiştir. Şekil 4.11’den de görülebileceği gibi, Fe_3O_4 -BNT (3:1) ile uygulanan 90 dk’lık katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,72 olup bu proses sonucunda ortamdaki Cipro’nun %28’i giderilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.2’den

görülebildiği gibi, Fe_3O_4 -BNT'ler ile uygulanan katalitik bozunma proseslerinin arasında en yüksek k sabiti Fe_3O_4 -BNT (12:1) kullanıldığında elde edilmekle beraber diğer Fe_3O_4 -BNT türevlerinin de k sabitlerinin bu değere oldukça yakın olduğu görülmektedir (Fe_3O_4 -BNT (3:1) için $k=0,0032 \text{ dk}^{-1}$).

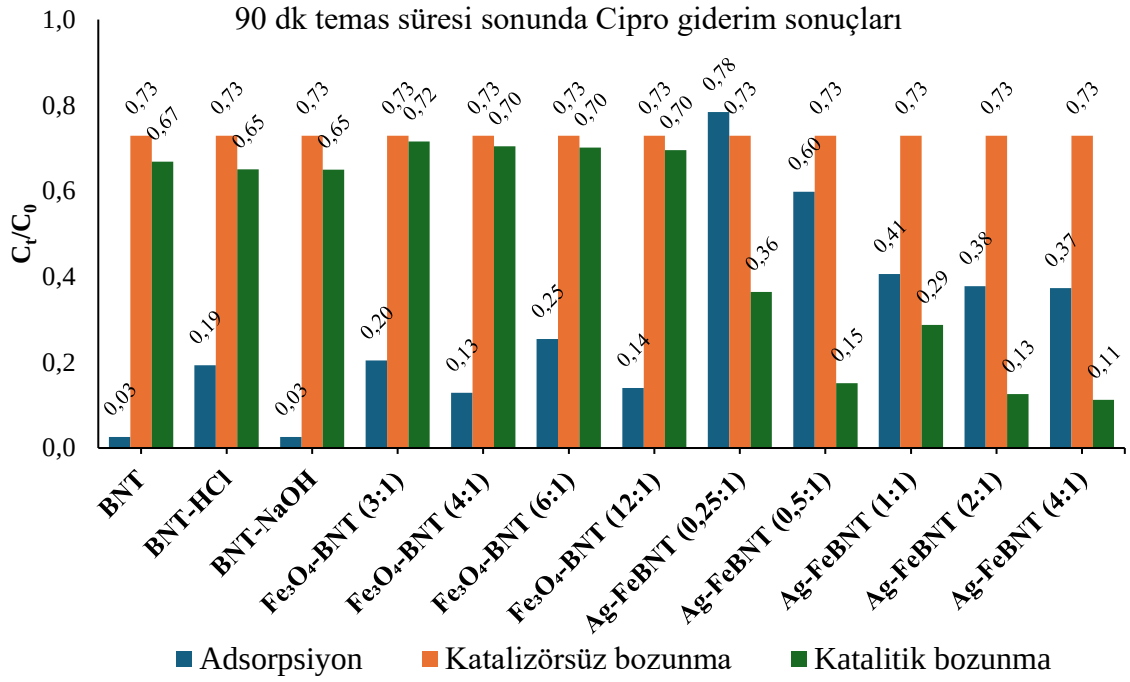
Fe_3O_4 -BNT (3:1) yüzeyine Ag NP katkılanması işleminde farklı miktarlarda AgNO_3 kullanılmasının Cipro giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.9'a göre; Ag-FeBNT sentezinde kullanılan Ag^+ miktarı arttıkça, Cipro'nun katalitik bozunma veriminin de arttığı ve Cipro'nun en verimli ve en hızlı giderildiği prosesin Ag-FeBNT (4:1) kullanıldığı katalitik bozunma prosesi olduğu görülmektedir. Ancak; Ag-FeBNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi ile de buna yakın bir giderim verimi elde edilmiştir. Ag-FeBNT (0,5:1) ve Ag-FeBNT (0,25:1) nanokompozitleri ile uygulanan katalitik bozunma prosesleri karşılaştırıldığında ise Ag-FeBNT (0,25:1) ile uygulanan prosesin verimi oldukça düşük bulunmuştur. Şekil 4.9'daki sonuçlar, Fe_3O_4 -BNT yüzeyine Ag NP katkılanmasının, Cipro'nun bozunması için malzemenin katalitik etkinliğini önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir. Ancak Ag NP katkılama, 1 gram Fe_3O_4 -BNT başına 0,5 mmol'den daha fazla miktarda Ag^+ kullanmak giderim reaksiyonunun biraz daha hızlı dengeye gelmesini sağlamasına rağmen, katalitik etkinliğini çok fazla arttırmamaktadır. Bu duruma, katkılama kullanılan Ag^+ miktarını arttırdıkça nanokompozit yüzeyindeki aktif bölgelerin dolması ve Ag NP'lerinin kümeleşmeye başlaması sebebiyle, katalizör- NaBH_4 -Cipro arasındaki temas yüzeyinin azalmasının sebep olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre, optimum verimin elde edildiği nanokompozit Ag-FeBNT (0,5:1) olarak belirlenmiştir.

Fe_3O_4 -BNT (3:1) yüzeyine Ag NP katkılandıktan sonra giderim veriminin değişimini görmek amacıyla Fe_3O_4 -BNT (3:1) ve Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitleri kullanılarak uygulanan Cipro giderim denemelerinin sonuçlarının verildiği Şekil 4.10'a göre; Ag NP katkılandıktan sonra adsorpsiyon performansında önemli bir değişim gözlenmezken, katalitik bozunma veriminde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Bununla beraber; Ag-FeBNT (0,5:1) ile elde edilen katalitik bozunma verimi Fe_3O_4 -BNT (3:1) ile elde edilen adsorpsiyon verimine oldukça yakın bulunmuştur. Ancak burada; katalitik bozunma prosesi sonucunda antibiyotik moleküllerinin kimyasal olarak bozundurulduğu, adsorpsiyon prosesinde ise bu moleküllerin sadece faz değiştirerek adsorban yüzeyinde kalmaya devam ettiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu açıdan, Fe_3O_4 -BNT (3:1) yüzeyine Ag NP katkılanmasının, ortamdaki Cipro moleküllerinin bozundurulması için malzemenin katalitik etkinliğini oldukça arttırdığı Şekil 4.10'da görülmektedir.

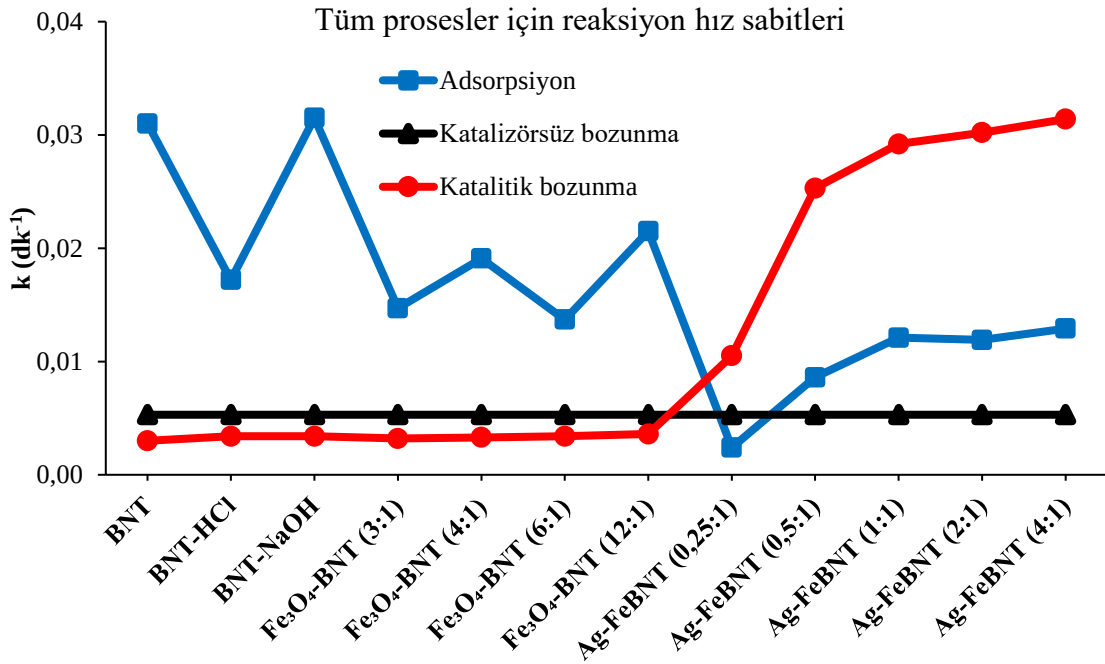
Şekil 4.11'den görülebileceği gibi, Ag-FeBNT (0,5:1) ile uygulanan 90 dk'lık katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,15 olup ortamdaki Cipro'nun %85'i giderilmiştir.

Şekil 4.12'ye göre, Ag-FeBNT (0,5:1)'den itibaren, nanokompozit üretiminde kullanılan Ag^+ miktarı arttırıldıkça k sabiti fazla değişmemektedir. Çizelge 4.2'de de Ag-FeBNT türevi nanokompozitler ile uygulanan katalitik bozunma proseleri sonucunda elde edilen sözde-birinci dereceden kinetik model k sabitlerinin Ag-FeBNT (0,5:1), (1:1), (2:1) ve (4:1) için birbirine yakın bulunmuş olduğu görülebilmektedir (Ag-FeBNT (0,5:1) için $k=0,0253 \text{ dk}^{-1}$).

Şekil 4.11 ve Çizelge 4.2'ye göre, Ag-FeBNT'ler kullanılarak uygulanan katalitik bozunma proseleri ile 90 dk'lık temas süresi sonunda elde edilen giderim verimleri ve proseslerin k sabitleri, BNT ve BNT-NaOH ile kullanılarak uygulanan adsorpsiyon prosesine ait giderim verimi ve k sabitlerinden daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç, BNT ve BNT-NaOH ile uygulanan adsorpsiyon proseslerinin, Ag-FeBNT'ler ile katalitik bozunma proseslerinden daha verimli olduğunu ve daha hızlı ilerlediğini göstermektedir. Ancak daha önce de bahsedildiği gibi adsorpsiyon prosesi sırasında antibiyotik molekülleri tamamen giderilmeyip sadece çözelti ortamında adsorban yüzeyine doğru bir faz transferine uğramakta ve adsorban yüzeyinde tutunarak çevrede bulunmaya devam etmektedir. Katalitik bozunma prosesi sonucunda ise bu moleküller kimyasal olarak daha küçük moleküllere parçalanmaktadır.



Şekil 4.11. Ag-FeBNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile 90 dk'lık temas süresi sonunda Cipro giderim denemesi sonuçları



Şekil 4.12. Ag-FeBNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile Cipro giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model k sabitleri

Çizelge 4.2. Ag-FeBNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile Cipro giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri

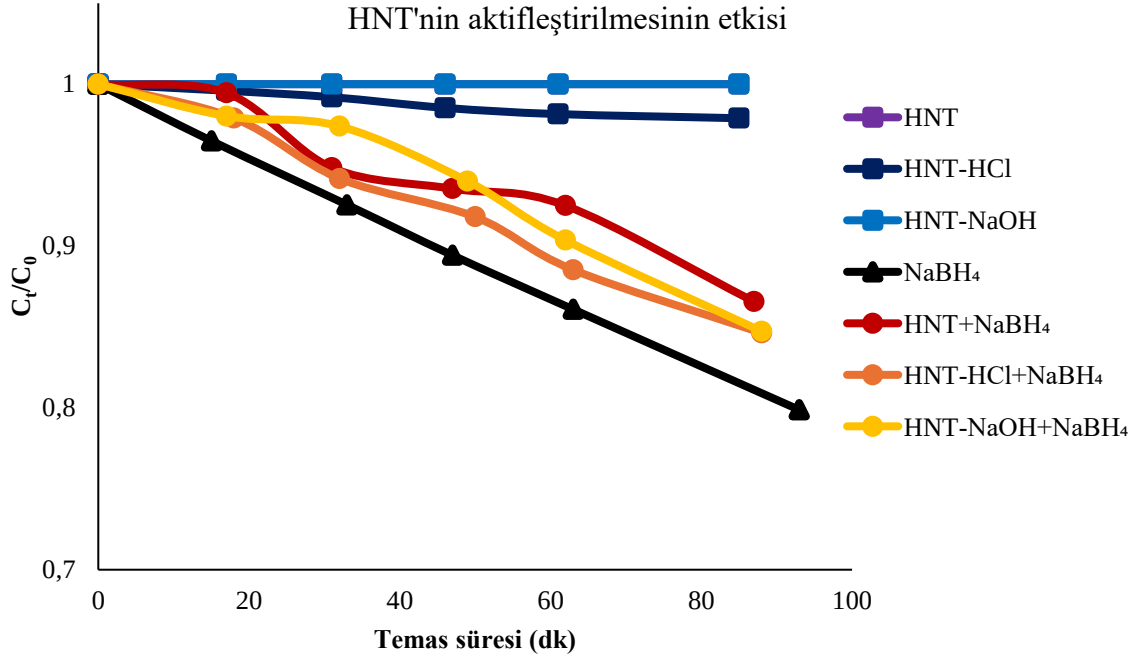
Parçacık/nanokompozit	Adsorpsiyon		Katalizörsüz bozunma		Katalitik bozunma	
	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)
BNT	0,6030	0,0310	0,6605	0,0053	0,4386	0,0030
BNT-HCl	0,9636	0,0172	0,6605	0,0053	0,4924	0,0034
BNT-NaOH	0,6111	0,0315	0,6605	0,0053	0,4827	0,0034
Fe ₃ O ₄ -BNT (3:1)	0,5803	0,0147	0,6605	0,0053	0,6734	0,0032
Fe ₃ O ₄ -BNT (4:1)	0,6046	0,0191	0,6605	0,0053	0,6850	0,0033
Fe ₃ O ₄ -BNT (6:1)	0,7765	0,0137	0,6605	0,0053	0,7012	0,0034
Fe ₃ O ₄ -BNT (12:1)	0,9231	0,0215	0,6605	0,0053	0,7313	0,0036
Ag-FeBNT (0,25:1)	0,8454	0,0024	0,6605	0,0053	0,9488	0,0105
Ag-FeBNT (0,5:1)	0,8909	0,0086	0,6605	0,0053	0,9642	0,0253
Ag-FeBNT (1:1)	0,6011	0,0121	0,6605	0,0053	0,9803	0,0292
Ag-FeBNT (2:1)	0,6410	0,0119	0,6605	0,0053	0,9561	0,0302
Ag-FeBNT (4:1)	0,5964	0,0129	0,6605	0,0053	0,8828	0,0314

Elde edilen bu sonuçlara göre; Ag-FeBNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda optimum giderim verimi elde edilmiştir. Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitinin üretimi için (4:1), (2:1) ve (1:1) nanokompozitlerine kıyasla çok daha az AgNO₃ kullanılmıştır. Bu yüzden fazla kimyasal kullanımını önlemek amacıyla, Cipro giderimi için yapılan diğer denemelerde Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompoziti kullanılmaya devam edilmiştir.

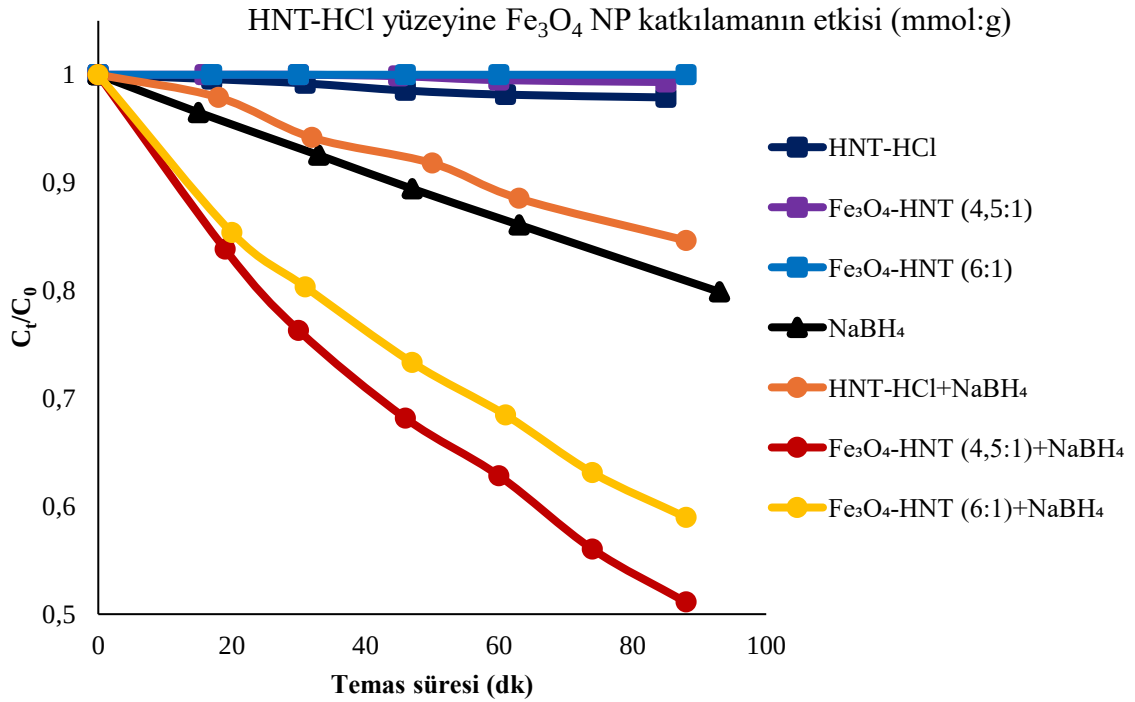
4.1.3. MNZ gideriminde kullanılacak olan Ag-FeHNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu

MNZ giderimine; HNT'nin aktifleştirilmesinin etkisi Şekil 4.13'te, aktifleştirilmiş HNT yüzeyine Fe₃O₄ NP katkılamanın ve katkılama işleminde kullanılan toplam demir iyonu (Fe²⁺ ve Fe³⁺) miktarının etkisi Şekil 4.14'te, Fe₃O₄-HNT yüzeyine Ag NP katkılama işleminde kullanılan Ag⁺ miktarının etkisi Şekil 4.15'te, Fe₃O₄-HNT yüzeyine Ag NP katkılamanın etkisi Şekil 4.16'da görülmektedir. Ayrıca; elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile MNZ giderimine ait 90 dk'lık temas süresi sonunda adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma giderim verimleri toplu halde Şekil 4.17'de, proseslerin sözde-birinci dereceden kinetik model için R^2 ve reaksiyon hız sabitleri (k) ise Şekil 4.18 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. Sunulan tüm bu giderim denemelerine ait

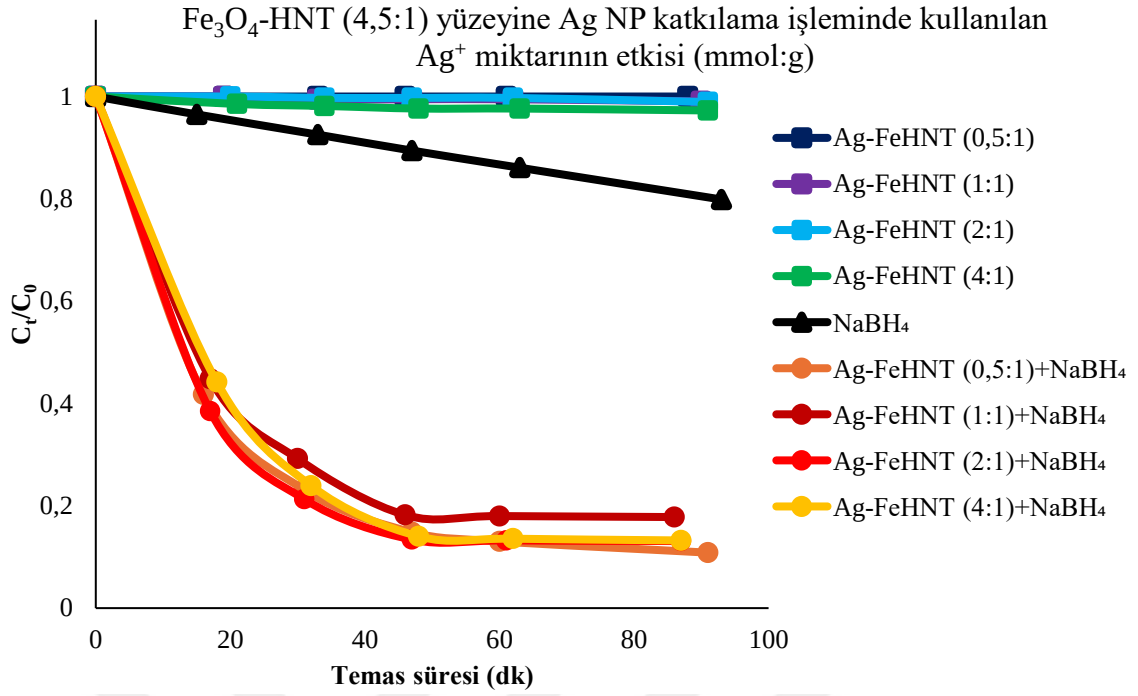
deney şartları şu şekildedir; pH: 7, NaBH_4 derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), katalizör/adsorban dozajı: $2,00 \text{ g L}^{-1}$ (katalizörsüz bozunma için $0,00 \text{ g L}^{-1}$), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C .



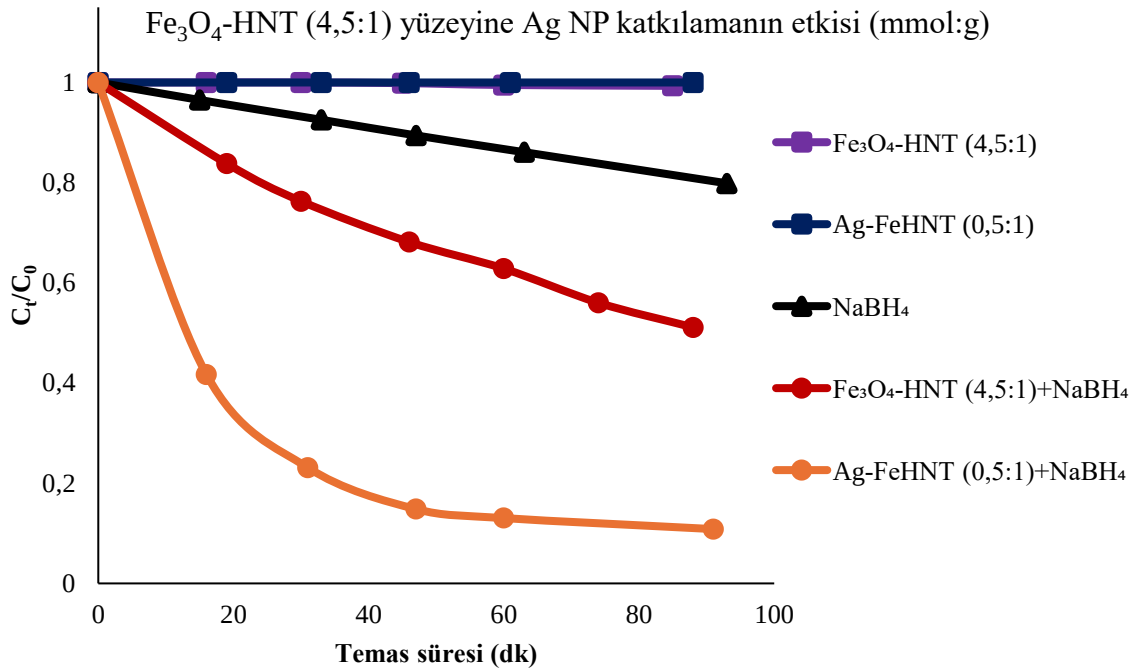
Şekil 4.13 HNT'nin aktifleştirilmesinin MNZ giderimindeki etkisi



Şekil 4.14. HNT-HCl yüzeyine farklı miktarlarda toplam demir iyonu içeren çözeltiler kullanılarak Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla elde edilen manyetik HNT nanokompozitlerinin MNZ giderimindeki etkinlikleri



Şekil 4.15. Farklı Ag-FeHNT nanokompozitleri ile uygulanan MNZ giderim denemelerinin sonuçları



Şekil 4.16. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) ve Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompozitleri ile uygulanan MNZ giderim denemelerinin sonuçları

Şekil 4.13'teki; ham HNT, HNT-HCl ve HNT-NaOH parçacıklarının MNZ giderimindeki etkinliklerinin yer aldığı sonuçlar incelendiğinde, tüm parçacıklar için katalitik bozunma prosesi sonrasında giderimin adsorpsiyon prosesi ile elde edilen giderimden daha yüksek olduğu ve tüm parçacıklar için adsorpsiyon veriminin oldukça

düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, elde edilen katalitik bozunma verimlerinin tümü katalizörsüz bozunma veriminden daha düşüktür. Bu parçacıklar arasında, HNT-HCl ve HNT-NaOH ile uygulanan katalitik bozunma prosesleri sonucunda elde edilen giderim verimleri birbirine oldukça yakın olmakla beraber HNT-HCl ile uygulanan proses biraz daha hızlı ilerlemektedir. Şekil 4.17’de görülen 90 dk’lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre, HNT-HCl ve HNT-NaOH ile 90 dk’lık temas süresi sonunda elde edilen C_t/C_0 değerleri 0,85 olup bu prosesler sonucunda ortamdaki MNZ %15 oranında giderilmiştir. Bununla birlikte, HNT-HCl ile uygulanan adsorpsiyon prosesi sonucunda HNT ve HNT-NaOH parçacıklarından farklı olarak düşük de olsa bir giderim elde edilmiştir ($C_t/C_0=0,98$). Ayrıca Çizelge 4.3’te verilen sözde-birinci dereceden kinetik model sabitleri de incelendiğinde HNT-HCl ve HNT-NaOH parçacıkları ile uygulanan katalitik bozunma prosesleri ile elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin birbirine eşit ve $0,0019 \text{ dk}^{-1}$ olduğu, bu parçacıklarla uygulanan adsorpsiyon prosesleri sonucunda ise sırasıyla hız sabitlerinin $0,0003$ ve $0,0000 \text{ dk}^{-1}$ olarak elde edildiği görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, her iki aktifleştirilmiş HNT parçacıkları birbirine oldukça yakın giderim sonuçları vermesine rağmen, HNT-HCl ile uygulanan katalitik bozunma prosesinin biraz daha hızlı ilerlemesi ve adsorpsiyon prosesi sonucunda da MNZ giderimini sağlaması sebebiyle, nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan aktifleştirilmiş HNT yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması işlemi için HCl ile aktifleştirilmiş HNT (HNT-HCl) kullanılmıştır.

HNT-HCl yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanmasının ve katkılama işleminde farklı miktarlarda toplam demir iyonu kullanılmasının MNZ giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.14 incelendiğinde; Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ve (6:1) için katalitik bozunma prosesi sonrasında giderimin adsorpsiyon prosesi ile elde edilen giderimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon prosesi ile ham ve aktifleştirilmiş HNT’ler için olduğu gibi Fe_3O_4 -HNT nanokompozitleri kullanıldığında da MNZ giderilememiştir. Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) nanokompoziti ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda ise (6:1) nanokompozitinden daha yüksek MNZ giderim veriminin elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.17’de görülen 90 dk’lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre; Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) nanokompoziti ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,51 olup ortamdaki MNZ’nin %49’u giderilmiştir. Ayrıca Şekil 4.18 ve Çizelge 4.3’ten görülebildiği gibi, Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesine ait k sabiti (6:1) nanokompozitine ait katalitik

bozunma k sabitinden daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) için k sabiti $0,0075 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre, nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ yüzeyine Ag NP katkılanması işlemi için, katalitik bozunma prosesi ile daha verimli ve daha hızlı bir MNZ giderimi sağlaması sebebiyle, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) nanokompoziti kullanılmıştır.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) yüzeyine Ag NP katkılanması işleminde farklı miktarlarda AgNO_3 kullanılmasının MNZ giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.15'e göre; en yüksek MNZ giderimi verimi Ag-FeHNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilmiştir. (1:1), (2:1) ve (4:1) nanokompozitleri ile uygulanan katalitik bozunma prosesi ile de (0,5:1) nanokompozitine yakın bir giderim verimi elde edilmekle beraber, (1:1) ile giderim verimi düşmüş, (2:1) ile giderim verimi biraz daha artmış ve (4:1) kullanıldığında ise (2:1)'e oldukça yakın bir sonuç elde edilmiştir.

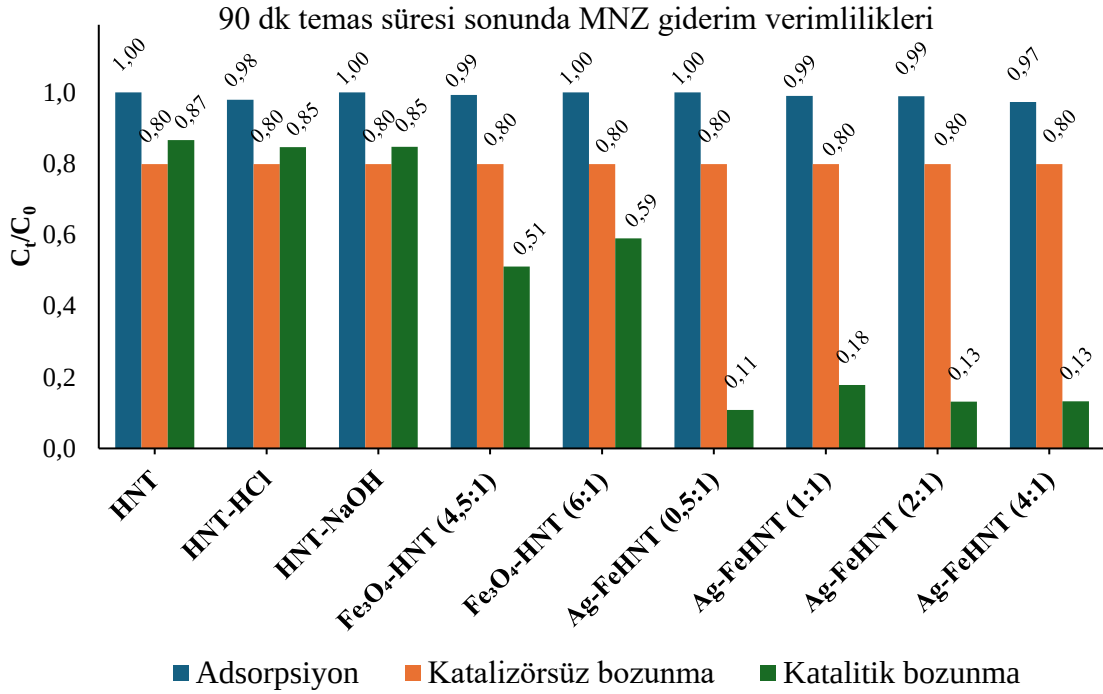
Burada, Ag NP katkılandıktan sonra katalitik etkinliği önemli ölçüde artan malzemenin, sentez sırasında kullanılan Ag^+ miktarındaki artışa rağmen MNZ giderim verimi artmayıp aksine düşmüştür. Nanokompozit yüzeyindeki aktif bölgelerin dolması ve Ag NP'lerinin kümeleşmeye başlaması sebebiyle katalizör- $\text{NaBH}_4\text{-MNZ}$ arasındaki temas yüzeyinin azalmasının bu sonuca sebep olabileceği düşünülmektedir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) yüzeyine Ag NP katkılanmasının etkisini görmek amacıyla $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) ve Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompozitleri kullanılarak uygulanan MNZ giderim denemelerinin sonuçlarının verildiği Şekil 4.16'ya göre; Ag NP katkılandıktan sonra adsorpsiyon performansında herhangi bir değişim olmamakla beraber katalitik bozunma ile MNZ giderim verimi önemli ölçüde artmıştır.

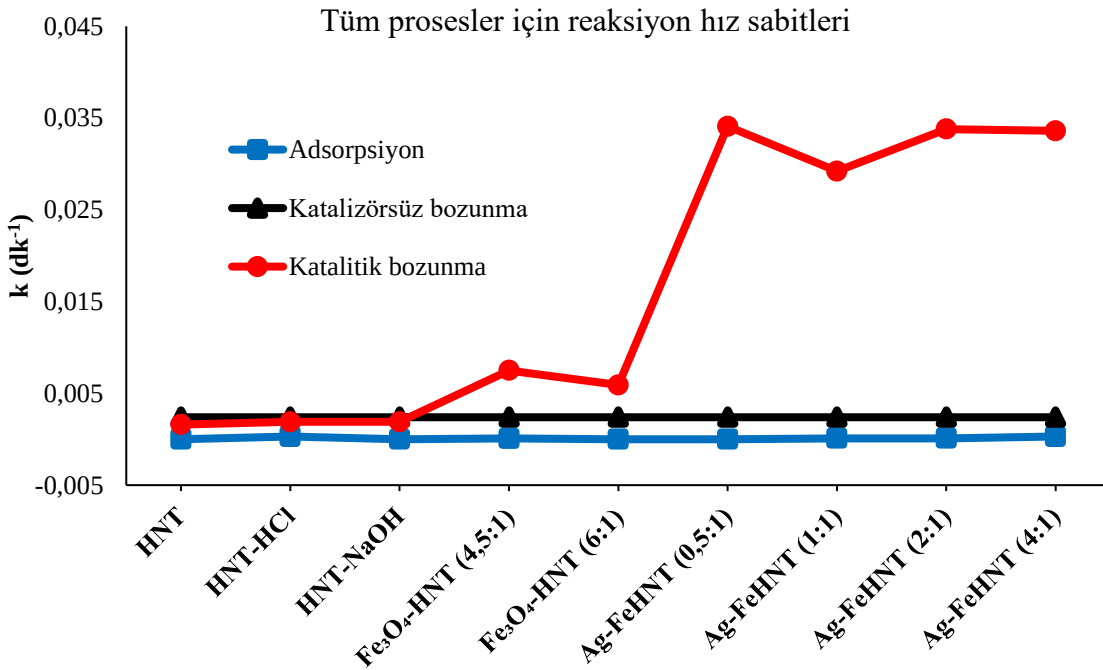
Şekil 4.17'de görülen 90 dk'lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre; Ag-FeHNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda en düşük C_t/C_0 değerinin elde edildiği ve bu değer 0,11 olduğu, bu proses ile ortamdaki MNZ'nin %89'unun giderildiği görülmektedir.

Şekil 4.18 ve Çizelge 4.3'ten görülebildiği gibi, Ag-FeHNT (0,5:1) ile yapılan adsorpsiyon denemesinde herhangi bir giderim elde edilemediği için model R^2 değerleri mevcut değildir ve reaksiyon hız sabitleri de 0'dır. Tüm parçacıklar için katalitik bozunma proseslerine ait reaksiyon hız sabitleri adsorpsiyon prosesine ait hız sabitlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Ayrıca; gümüş katkılı nanokompozitlerle uygulanan katalitik bozunma proseslerine ait reaksiyon hız sabitleri de diğer parçacık ve nanokompozitlerle uygulanan proseslerin reaksiyon hız sabitlerinden oldukça yüksek

olarak bulunmuştur. Ag-FeHNT nanokompozitleri ile uygulanan katalitik bozunma prosesleri arasında en yüksek k sabiti Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompoziti kullanıldığında elde edilmiştir ($k=0,0341 \text{ dk}^{-1}$).



Şekil 4.17. Ag-FeHNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile 90 dk'lık temas süresi sonunda MNZ giderim deneyleri sonuçları



Şekil 4.18. Ag-FeHNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile MNZ giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model k sabitleri

Çizelge 4.3. Ag-FeHNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile MNZ giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri

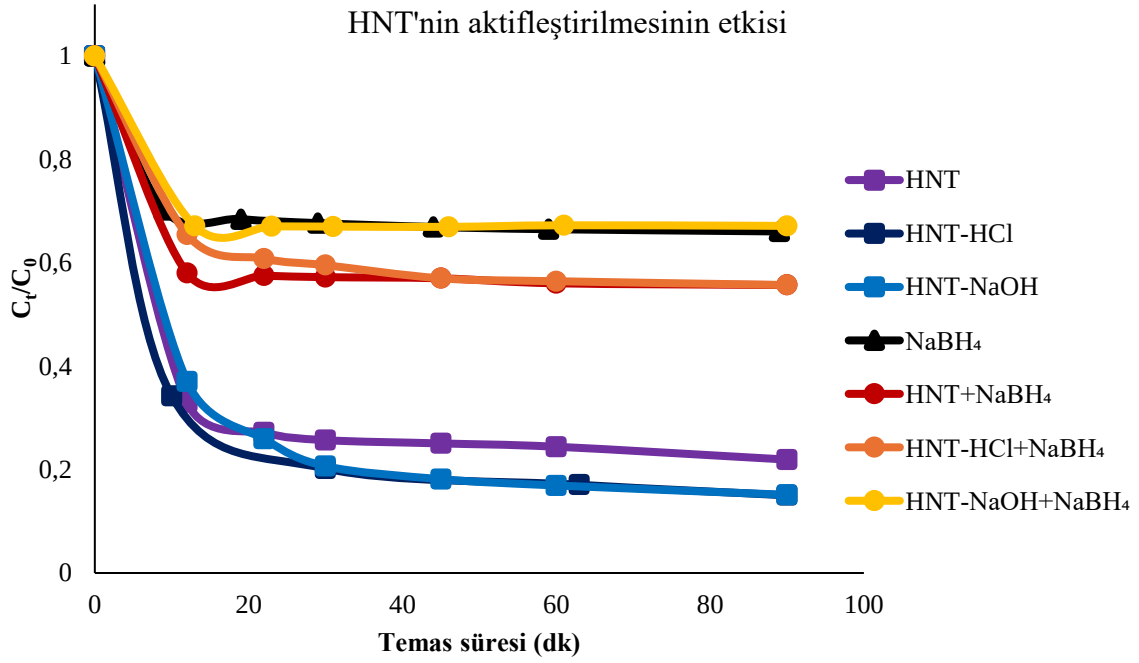
Parçacık/nanokompozit	Adsorpsiyon		Katalizörsüz bozunma		Katalitik bozunma	
	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)
HNT	M/D*	0,0000	0,9998	0,0024	0,9492	0,0016
HNT-HCl	0,9641	0,0003	0,9998	0,0024	0,9901	0,0019
HNT-NaOH	M/D*	0,0000	0,9998	0,0024	0,9451	0,0019
Fe ₃ O ₄ -HNT (4,5:1)	0,8492	0,0001	0,9998	0,0024	0,9951	0,0075
Fe ₃ O ₄ -HNT (6:1)	M/D*	0,0000	0,9998	0,0024	0,9935	0,0059
Ag-FeHNT (0,5:1)	M/D*	0,0000	0,9998	0,0024	0,9449	0,0341
Ag-FeHNT (1:1)	0,8635	0,0001	0,9998	0,0024	0,9238	0,0292
Ag-FeHNT (2:1)	0,7984	0,0001	0,9998	0,0024	0,9122	0,0338
Ag-FeHNT (4:1)	0,8225	0,0003	0,9998	0,0024	0,9428	0,0336

*Mevcut değil

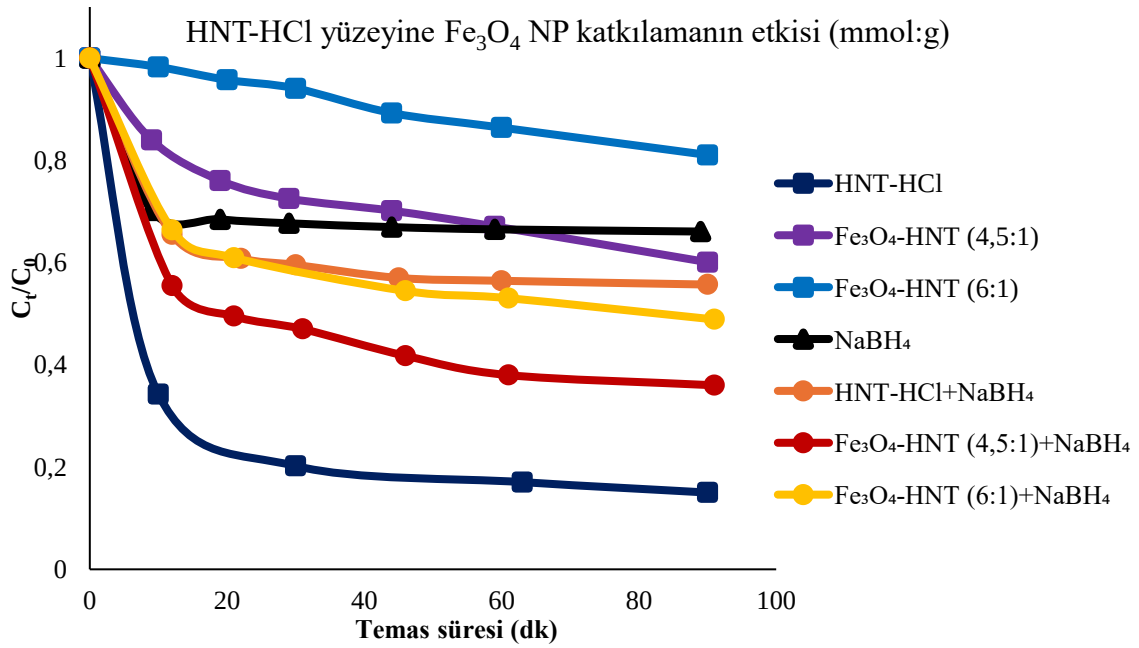
Sonuç olarak Ag-FeHNT (0,5:1) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda en yüksek giderim veriminin elde edilmiş olması sebebiyle, MNZ giderimi için yapılan diğer denemelerde Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompoziti kullanılmaya devam edilmiştir.

4.1.4. Cipro gideriminde kullanılacak olan Ag-FeHNT'nin sentez şartlarının optimizasyonu

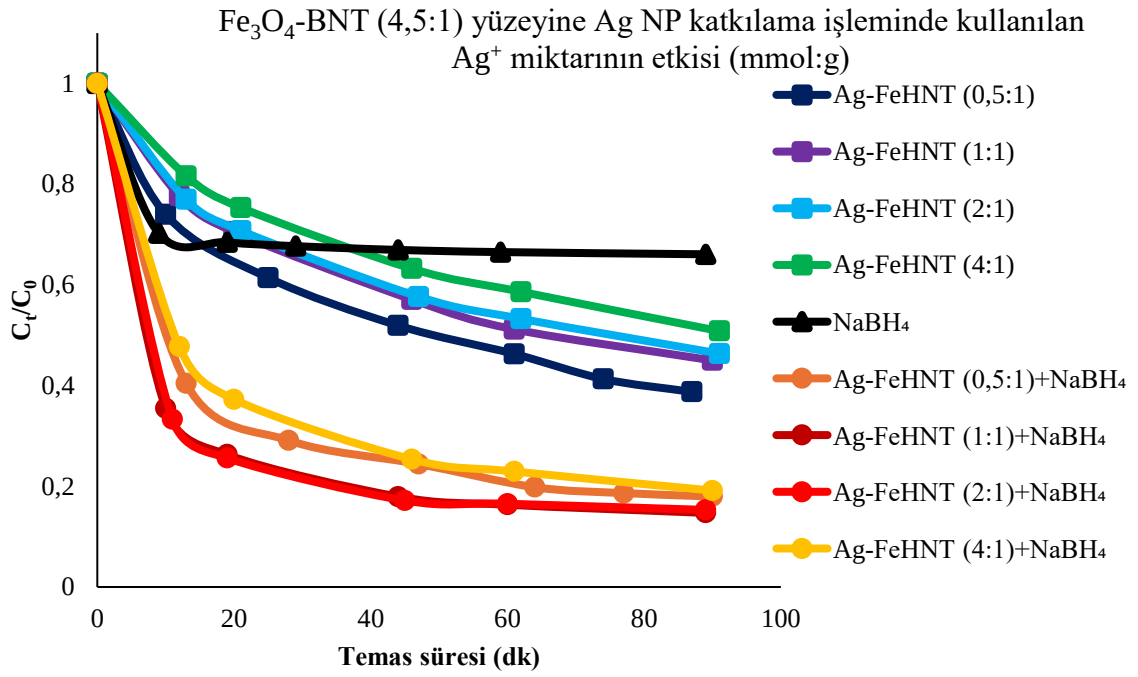
Cipro giderimine; HNT'nin aktifleştirilmesinin etkisi Şekil 4.19'da, aktifleştirilmiş HNT yüzeyine Fe₃O₄ NP katkılamanın ve katkılama işleminde kullanılan toplam demir iyonu miktarının etkisi Şekil 4.20'de, Fe₃O₄-HNT yüzeyine Ag NP katkılama işleminde kullanılan Ag⁺ miktarının etkisi Şekil 4.21'de, Fe₃O₄-HNT yüzeyine Ag NP katkılamanın etkisi Şekil 4.22'de görülmektedir. Ayrıca; elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile Cipro giderimine ait 90 dk'lık temas süresi sonundaki adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma giderim verimleri toplu halde Şekil 4.23'te, proseslerin sözde-birinci dereceden kinetik model için R^2 ve reaksiyon hız sabitleri (k) ise Şekil 4.24 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. Sunulan tüm bu giderim denemelerine ait deney şartları şu şekildedir; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), katalizör/adsorban dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C.



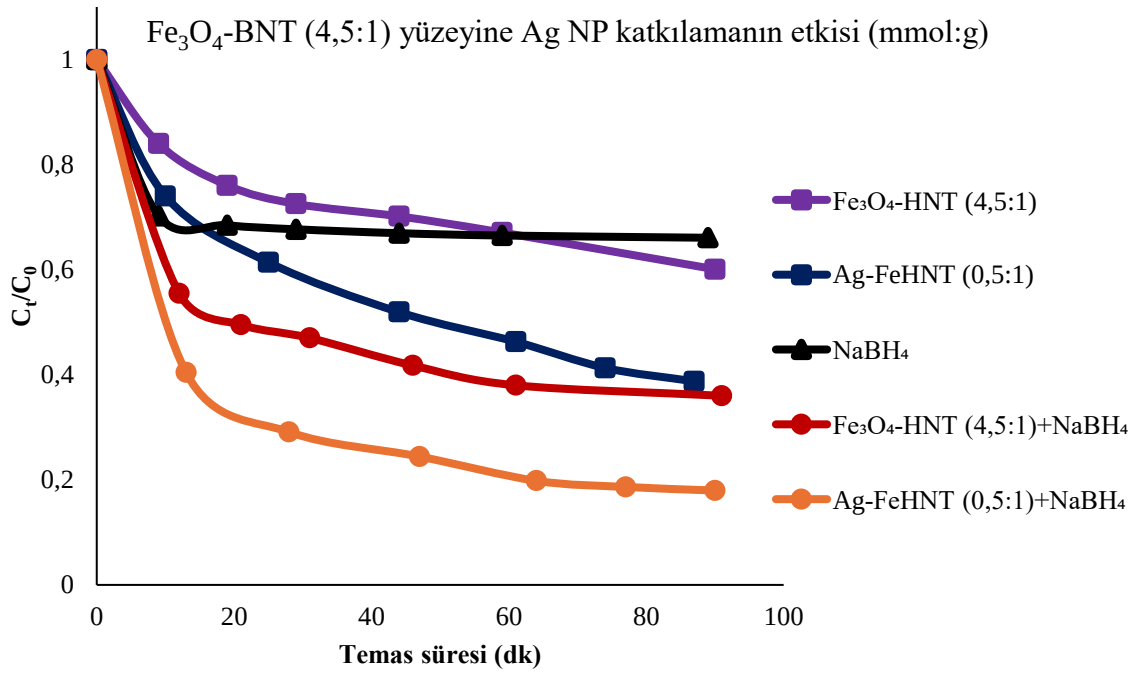
Şekil 4.19. HNT'nin aktifleştirilmesinin Cipro giderimindeki etkisi



Şekil 4.20. HNT-HCl yüzeyine farklı miktarlarda toplam demir iyonu içeren çözeltiler kullanılarak Fe₃O₄ NP katkılanması yoluyla elde edilen manyetik HNT nanokompozitlerinin Cipro giderimindeki etkinlikleri



Şekil 4.21. Farklı Ag-FeHNT nanokompozitleri ile uygulanan Cipro giderim denemelerinin sonuçları



Şekil 4.22. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT (4,5:1)}$ ve Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompozitleri ile uygulanan Cipro giderim denemelerinin sonuçları

Şekil 4.19'daki; ham HNT, HNT-HCl ve HNT-NaOH parçacıklarının Cipro giderimindeki etkinliklerinin yer aldığı sonuçlar incelendiğinde, tüm parçacıklar için katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen giderimin adsorpsiyon prosesi sonucunda elde edilen giderimden daha düşük olduğu ve HNT-HCl ile HNT-NaOH'in

kullanıldığı adsorpsiyon proseslerinin verimliliklerinin HNT'den daha yüksek olduğu ve birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Katalitik bozunma proseslerinin sonuçları incelendiğinde ise HNT ve HNT-HCl ile elde edilen Cipro gideriminin birbirine oldukça yakın olduğu ve HNT-NaOH ile elde edilen giderimden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.23'te görülen 90 dk'lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre, HNT-HCl kullanılarak uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,56 olup bu proses sonucunda ortamdaki Cipro %44 oranında giderilmiştir. Ayrıca Şekil 4.24 ve Çizelge 4.4'te verilen sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri de incelendiğinde katalitik bozunma için en yüksek k sabitinin HNT-HCl için elde edildiği görülmektedir ($k=0,0230 \text{ dk}^{-1}$).

Bu sonuçlara göre, hem adsorpsiyon hem de katalitik bozunma prosesi ile diğer parçacıklardan daha yüksek giderim verimi elde edilmiş olması sebebiyle nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan aktifleştirilmiş HNT yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması işlemi için HCl ile aktifleştirilmiş HNT (HNT-HCl) kullanılmıştır.

HNT-HCl yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanmasının ve katkılama işleminde farklı miktarlarda toplam demir iyonu kullanılmasının Cipro giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.20 incelendiğinde; Fe_3O_4 -HNT'ler ile katalitik bozunma prosesi sonrasında giderimin adsorpsiyon prosesi ile elde edilen giderimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak en verimli giderim prosesi HNT-HCl ile uygulanan adsorpsiyon prosesidir. HNT-HCl yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla elde edilen nanokompozitlerin adsorpsiyon performansı HNT-HCl'den düşük, katalitik bozunma performansı ise HNT-HCl'den daha yüksek bulunmuştur. Yani malzemeye Fe_3O_4 NP katkılanması malzemenin adsorpsiyon kapasitesini azaltmış, katalitik etkinliğini ise arttırmıştır. Elde edilen iki manyetik nanokompozit arasından hem adsorpsiyon hem de katalitik bozunma için Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ile elde edilen giderim verimlerinin Fe_3O_4 -HNT (6:1) ile elde edilen verimlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Yani malzemeye katkılanan Fe_3O_4 miktarının arttırılması giderim verimini azaltmıştır. Buna, katkılanan Fe_3O_4 miktarının artması sebebiyle malzeme yüzeyindeki aktif bölgelerin dolması ve bu sebeple malzeme ile Cipro ve NaBH_4 molekülleri arasındaki temas yüzeyinin azalmasının sebep olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.23'te görülen, 90 dk'lık temas süresi sonundaki giderim verimlerine göre; Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) nanokompoziti ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,36 olup ortamdaki Cipro'nun %64'ü giderilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.24 ve Çizelge

4.4'ten görülebildiği gibi, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) ile hem adsorpsiyon hem de katalitik bozunma için elde edilen k sabitleri (6:1) nanokompoziti için elde edilenlerden daha yüksektir [(4,5:1) ile katalitik bozunma için $k=0,0239 \text{ dk}^{-1}$].

Bu sonuçlara göre, nanokompozit sentezinin bir sonraki aşaması olan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ yüzeyine Ag NP katkılanması işlemi için $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) nanokompoziti kullanılmıştır.

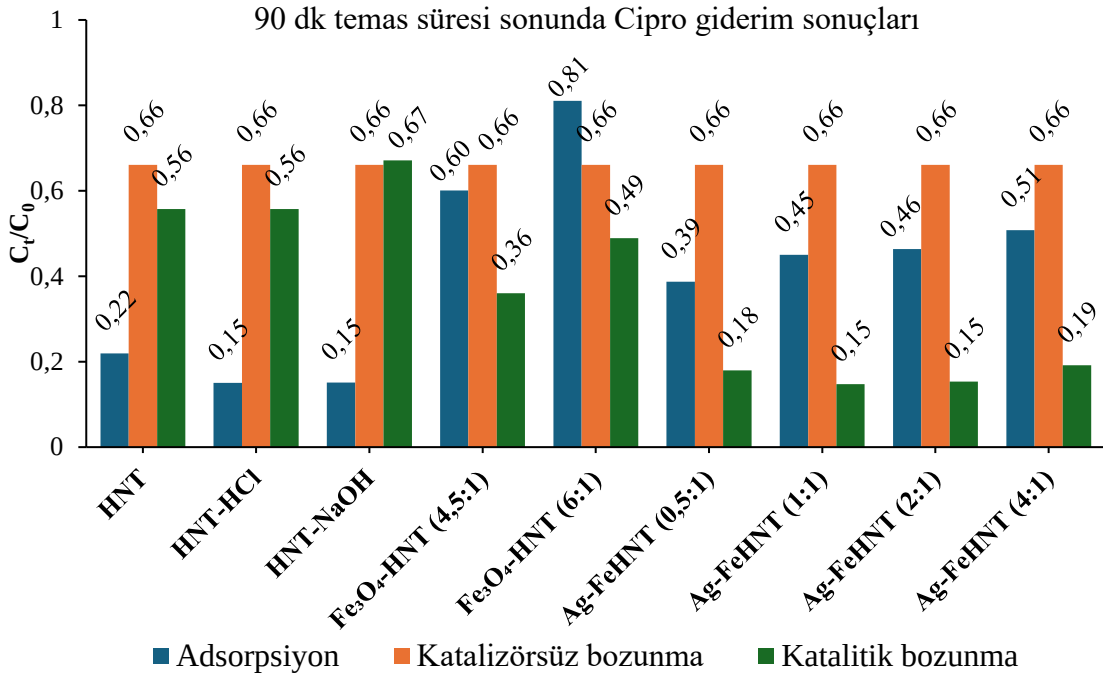
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HNT}$ (4,5:1) yüzeyine Ag NP katkılanması işleminde farklı miktarlarda AgNO_3 kullanılmasının Cipro giderimine olan etkilerinin sunulduğu Şekil 4.21'e göre; Ag-FeHNT (1:1) ve (2:1) ile elde edilen katalitik bozunma verimleri birbirine çok yakın ve (0,5:1)'den daha yüksektir. Ancak (4:1) nanokompoziti ile elde edilen katalitik bozunma verimi diğer Ag-FeHNT'ler ile elde edilen verimlerden daha düşüktür. Adsorpsiyon prosesinde ise en verimli olan Ag-FeHNT (0,5:1)'dir ve sentez sırasındaki Ag^+ miktarı arttırıldıkça adsorpsiyon verimi düşmüştür. Malzeme yüzeyine Ag NP katkılıandıktan sonra katalitik bozunma verimi önemli ölçüde artmıştır. Ancak, sentezde kullanılan Ag^+ miktarı arttıkça katalitik bozunma verimi başlangıçta artmış, sonrasında ise düşmüştür. Ag NP'lerin malzemenin katalitik etkinliğini artırdığı, ancak belirli bir miktardan fazla katkılıandığında malzeme yüzeyindeki aktif bölgelerin dolmasına ve yüzeyde biriken gümüş moleküllerinin kümeleşmesine neden olarak Cipro ve NaBH_4 molekülleri ile temas yüzeyini azalttığı düşünülmektedir (Wadhwani ve diğ., 2018).

Ag-FeHNT (1:1) ve (2:2) ile uygulanan katalitik bozunma prosesi sonucunda en yüksek Cipro giderim veriminin elde edilmiş olmasına rağmen, bu verim (0,5:1) nanokompoziti ile elde edilen giderim verimine kıyasla çok yüksek değildir.

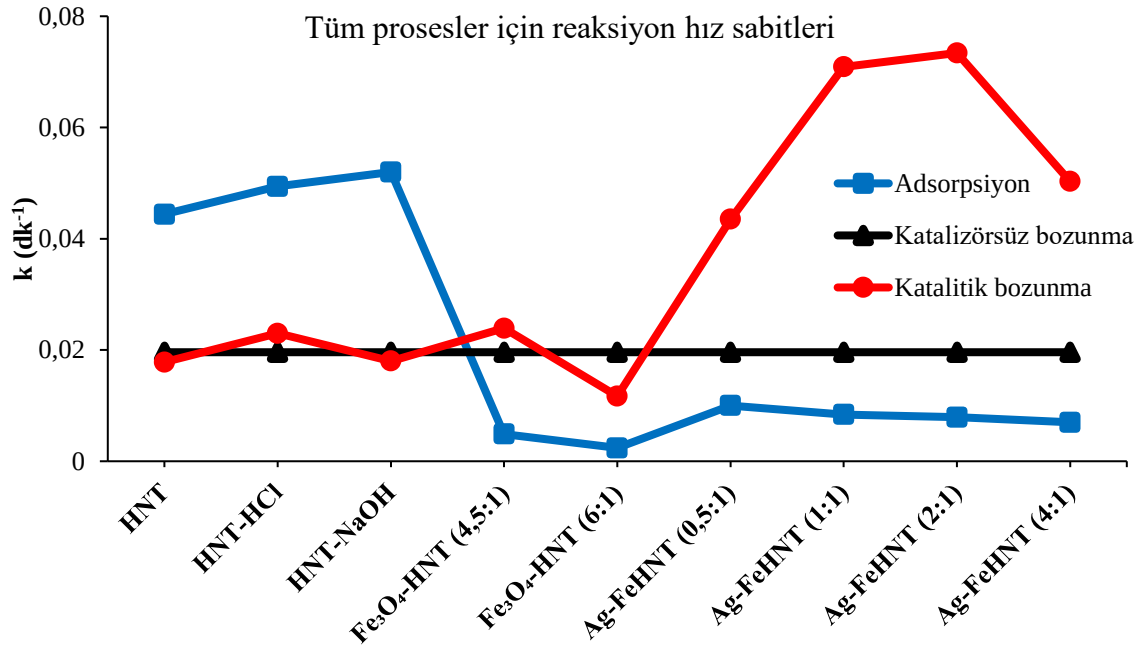
Şekil 4.23'ten görülebileceği gibi, Ag-FeHNT (0,5:1) ile uygulanan 90 dk'lık katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri 0,18 olup ortamdaki Cipro'nun %82'si giderilmiştir.

Şekil 4.24'e göre, Ag-FeHNT (0,5:1)'den itibaren, nanokompozit üretiminde kullanılan Ag^+ miktarı arttırıldıkça (1:1) ve (2:1) nanokompozitleri için k sabitleri artarken, (4:1) için biraz düşmüştür. Çizelge 4.4'te de Ag-FeHNT (0,5:1), (1:1), (2:1) ve (4:1) için k sabitleri sırasıyla; 0,0435, 0,0709, 0,0734, 0,0503 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Burada en düşük k sabiti (0,5:1) için elde edilmiş olmasına rağmen, bu nanokompozit ile katalitik bozunma prosesi sonucunda optimum giderim veriminin elde edilmiş olması ve bu nanokompozitin sentezi için daha az Ag^+ kullanılması sebebiyle Cipro giderim denemelerine Ag-FeHNT (0,5:1) ile devam edilmiştir.

Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) yüzeyine Ag NP katıldıktan sonra giderim veriminin değişimini görmek amacıyla Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ve Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitleri kullanılarak uygulanan Cipro giderim denemelerinin sonuçlarının verildiği Şekil 4.22'ye göre; Ag NP katıldıktan sonra hem adsorpsiyon hem de katalitik bozunma verimi önemli ölçüde artmıştır.



Şekil 4.23. Ag-FeHNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile 90 dk'lık temas süresi sonunda Cipro giderim denemesi sonuçları



Şekil 4.24. Ag-FeHNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile Cipro giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model k sabitleri

Çizelge 4.4. Ag-FeHNT sentez şartlarının optimizasyonu amacıyla elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitler ile Cipro giderim proseslerine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

Parçacık/nanokompozit	Adsorpsiyon		Katalizörsüz bozunma		Katalitik bozunma	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
HNT	0,8165	0,0444	0,7753	0,0196	0,6959	0,0178
HNT-HCl	0,8593	0,0494	0,7753	0,0196	0,8928	0,0230
HNT-NaOH	0,9371	0,0520	0,7753	0,0196	0,8137	0,0180
Fe ₃ O ₄ -HNT (4,5:1)	0,8488	0,0049	0,7753	0,0196	0,8210	0,0239
Fe ₃ O ₄ -HNT (6:1)	0,9930	0,0024	0,7753	0,0196	0,7482	0,0117
Ag-FeHNT (0,5:1)	0,9389	0,0100	0,7753	0,0196	0,9099	0,0435
Ag-FeHNT (1:1)	0,9320	0,0084	0,7753	0,0196	0,9249	0,0709
Ag-FeHNT (2:1)	0,9272	0,0079	0,7753	0,0196	0,9387	0,0734
Ag-FeHNT (4:1)	0,9485	0,0070	0,7753	0,0196	0,9729	0,0503

4.1.5. Antibiyotiklerin gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT bilgileri

Yapılan giderim denemelerine göre sentez şartları belirlenen Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT'lerle ilgili bilgiler özet olarak şu şekildedir:

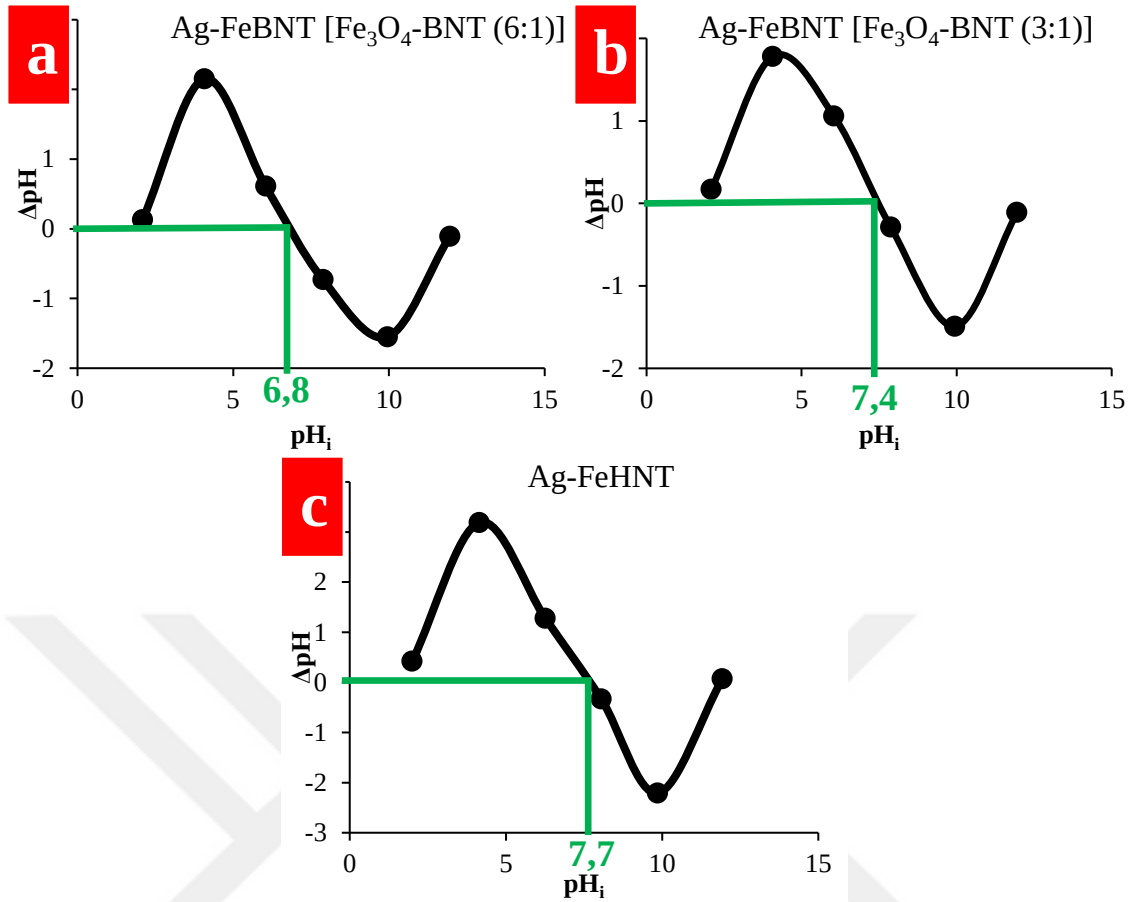
- MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT; BNT-NaOH yüzeyine Fe₃O₄ NP katkılanması yoluyla hazırlanan Fe₃O₄-BNT (6:1) nanokompozitinden hazırlanan Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitidir.

- Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT; BNT-NaOH yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla hazırlanan Fe_3O_4 -BNT (3:1) nanokompozitinden hazırlanan Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompozitidir.
- MNZ ve Cipro gideriminde aynı tür Ag-FeHNT kullanılmış olup bu nanokompozit; HNT-HCl yüzeyine Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla hazırlanan Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) nanokompozitinden hazırlanan Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompozitidir.

4.2. Nanokompozitlerin ve Killerin Karakterizasyonları

4.2.1. pH_{pzc} analizleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (6:1)]'nin, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (3:1)]'nin ve hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT'nin pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda elde edilen pH_{ilk} 'e karşılık ΔpH grafikleri sırasıyla Şekil 4.25 (a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (6:1)] nanokompozitinin pH_{pzc} 'si 6,8, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (3:1)] nanokompozitinin pH_{pzc} 'si 7,4 ve hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT'nin pH_{pzc} 'si 7,7 olarak bulunmuştur. MNZ ve Cipro giderimi için ayrı ayrı sentezlenen her iki Ag-FeBNT'lerde yalnızca Fe_3O_4 NP katkılama da kullanılan Fe^{3+} miktarları farklıdır. Fe_3O_4 -BNT (3:1) nanokompozitine Ag NP katkılanarak üretilen Ag-FeBNT'nin pH_{pzc} 'si Fe_3O_4 -BNT (6:1)'den üretilen Ag-FeBNT'nin pH_{pzc} 'sinden biraz daha yüksek çıkmıştır. Yani nanokompozitteki Fe_3O_4 miktarı arttıkça pH_{pzc} 'si düşmüştür.



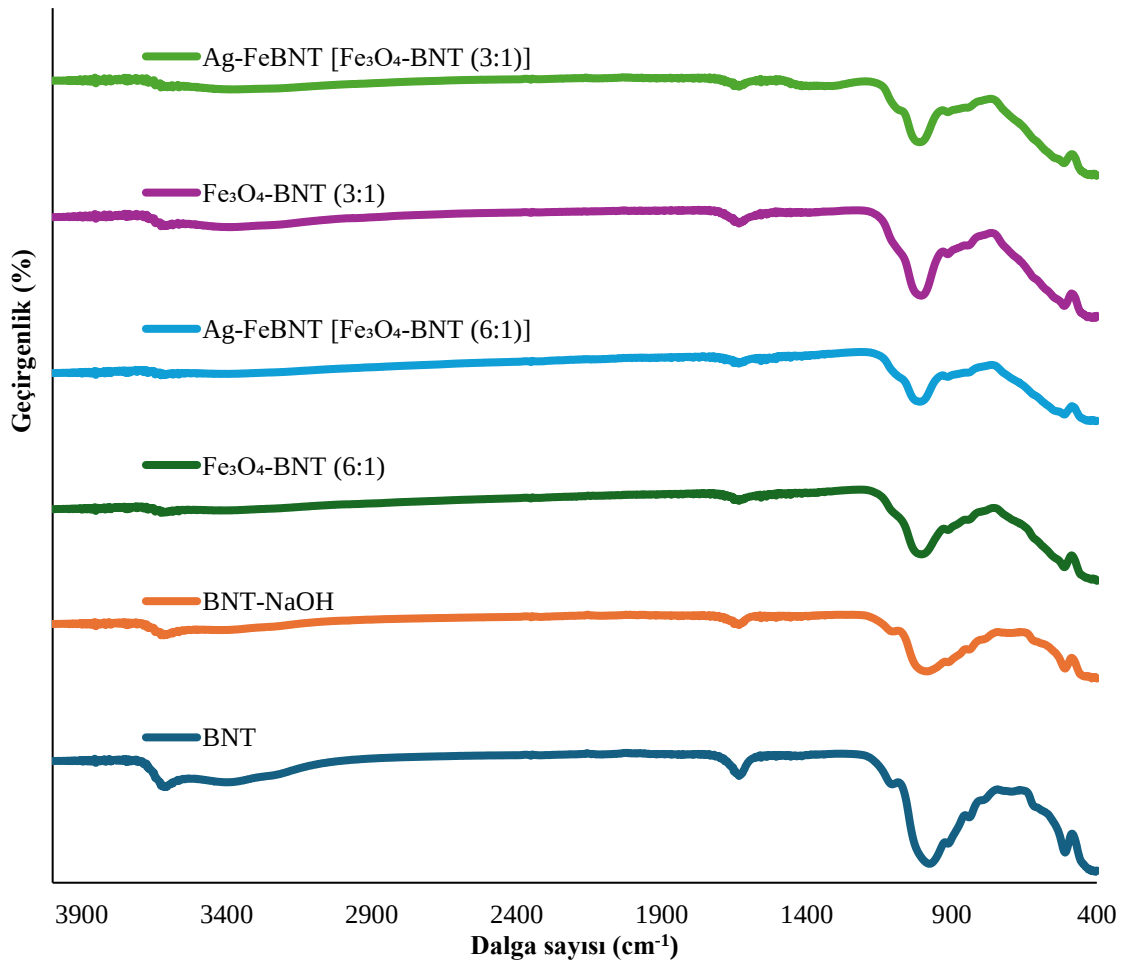
Şekil 4.25. MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (a), Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (b) ve hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT (c) nanokompozitlerinin pH_{pzc} grafikleri

4.2.2. FTIR analizleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (6:1)]'nin ve Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (3:1)]'nin FTIR spektrumları ile; BNT, BNT-NaOH, Fe_3O_4 -BNT (6:1) ve Fe_3O_4 -BNT (3:1)'e ait FTIR spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir.

Tüm parçacıkların analizinde 510 cm^{-1} 'de görülen bant Si-O-Si bağının gerilme titreşimine ve $1000\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar Si-OH bağının çekme titreşimine ve Si-O-Si bağının gerilme titreşimine işaret etmektedir (Acar ve diğ., 2023; Adisu ve diğ., 2022; Alali ve diğ., 2023; Gan ve diğ., 2015). BNT ve BNT-NaOH spektrumlarında 3620 cm^{-1} 'deki bant N-H fonksiyonel grubuna aittir (Alali ve diğ., 2023). $3690\text{ ila }3600\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan geniş bant ise O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Gan ve diğ., 2015). Tüm spektrumlarda görülen 1630 cm^{-1} 'deki bant silikat ara katmanlarında emilen su moleküllerinin H-O-H bağının açılmal deformasyonunu göstermektedir (Adisu ve diğ., 2022). BNT'nin NaOH ile muamele edilmesinden sonra aynı bantlar oluşmakla beraber

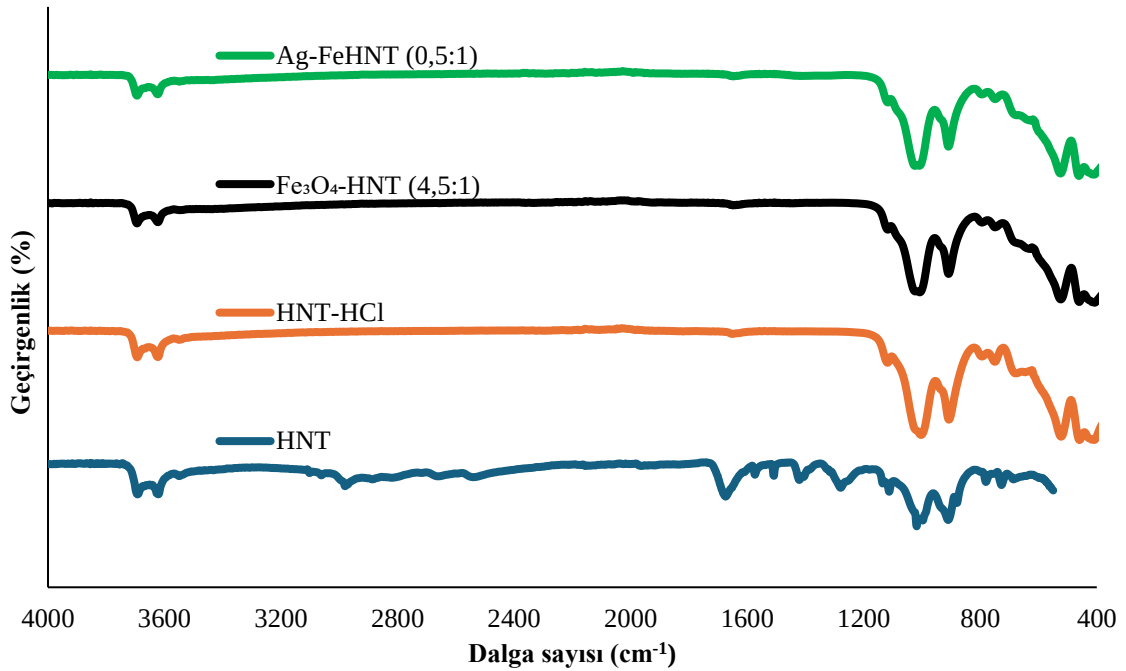
boyutları küçülmüştür. Ayrıca malzemeye Fe_3O_4 ve Ag NP katkılanmasından sonra da bant boyutlarının küçüldüğü görülmüştür. Bu da yüzey yüklemesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla Fe_3O_4 ve Ag NP'lerin; Si-O ve N-H bağlarının gerilme titreşimlerini etkilediği söylenebilir (Yan ve diğ., 2016). Ayrıca, Fe_3O_4 -BNT (3:1) için oluşan bantlar Fe_3O_4 -BNT (6:1)'nin bantlarından daha büyüktür. Bunun da, bu nanokompozitte katkılanan Fe_3O_4 NP miktarının daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.26. MNZ ve Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT'ler ile bu nanokompozitlerin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT nanokompoziti ile; HNT, HNT-HCl ve Fe_3O_4 -HNT (4,5:1)'e ait FTIR spektrumları Şekil 4.27'de verilmiştir. HNT spektrumunda tabakalar arası sudan kaynaklanan deformasyon titreşimini gösteren 1664 cm^{-1} 'deki bandın (Luo ve diğ., 2010) ve etrafındaki gürültülü piklerin HNT'nin HCl ile muamelesinden sonra kaybolduğu ve spektrumların daha düz bir görünüme sahip

olduğu görülmektedir. Bu da aktivasyon işlemi sırasında HNT içerisindeki bazı grupların uzaklaştırıldığını göstermektedir. 3693 ve 3622 cm^{-1} 'deki bant $\text{Al}_2\text{-OH}$ ve Al-OH bağlarının gerilme titreşimlerini, 906 cm^{-1} 'deki bant $\text{Al}_2\text{-OH}$ bağının eğilme titreşimini ve 1002 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si bağının gerilme titreşimini göstermektedir (Acar ve diğ., 2023; Gan ve diğ., 2015). Ayrıca, 522 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Al bağının gerilme titreşimini gösterir (Acar ve diğ., 2023). HNT-HCl yüzeyine Fe_3O_4 ve Ag NP katkısı yapıldıktan sonra oksijen ile silisyum ve oksijen ile alüminyum arasındaki bağları gösteren piklerin azalması yüzey yüklemesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla Fe_3O_4 ve Ag NP'lerin Si-O ve Al-O bağlarının gerilme titreşimlerini etkilediği söylenebilir (Yan ve diğ., 2016).



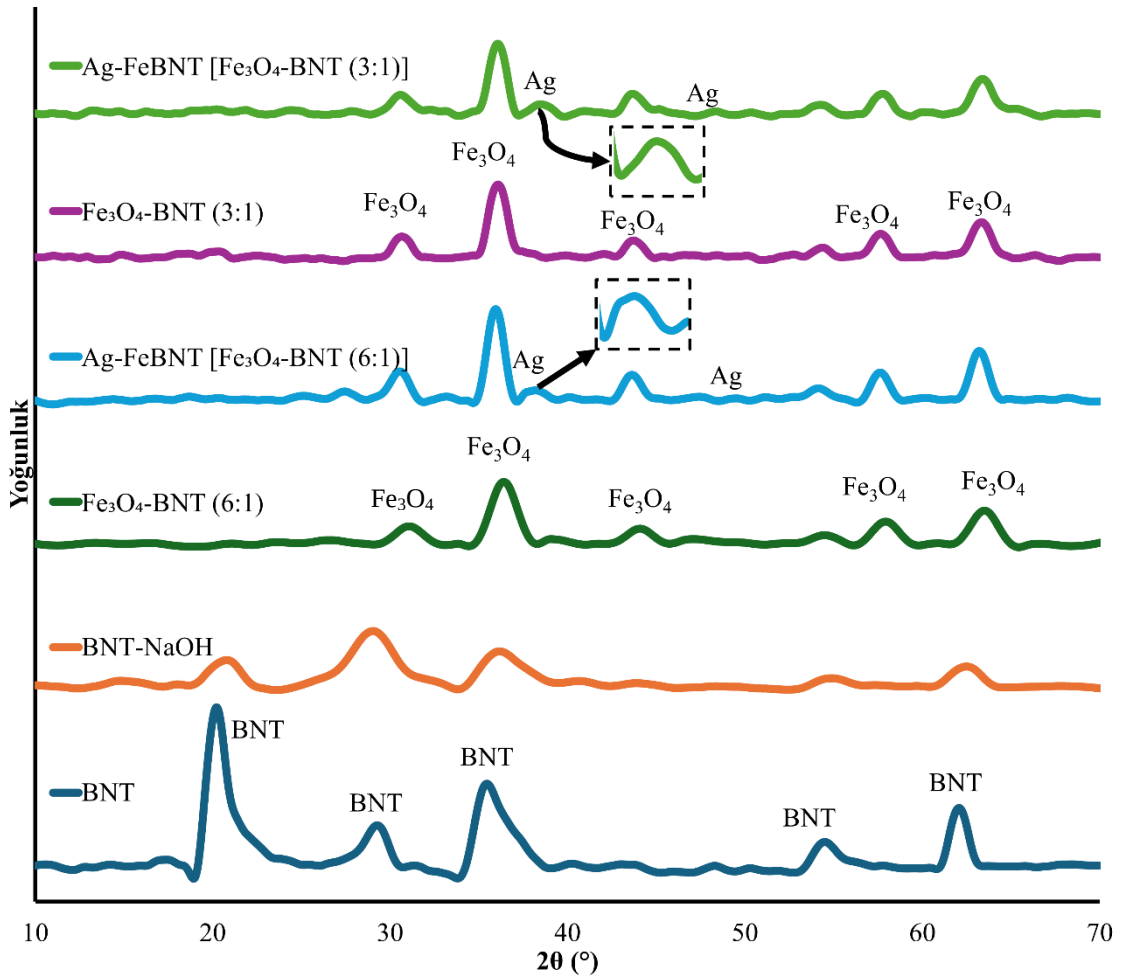
Şekil 4.27. Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT ile bu nanokompozitin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları

4.2.3. XRD analizleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BNT}$ (6:1)]'nin, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BNT}$ (3:1)]'nin XRD desenleri ile; BNT, BNT-NaOH, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BNT}$ (6:1) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BNT}$ (3:1)'e ait XRD desenleri Şekil 4.28'de verilmiştir.

BNT grafiğinde 20,2°, 29,2°, 35,5°, 54,5°, 62,1°'deki pikler ile BNT-NaOH grafiğinde 20,8°, 29,0°, 36,2°, 54,9°, 62,5°'deki pikler sırasıyla bentonit yapısına işaret

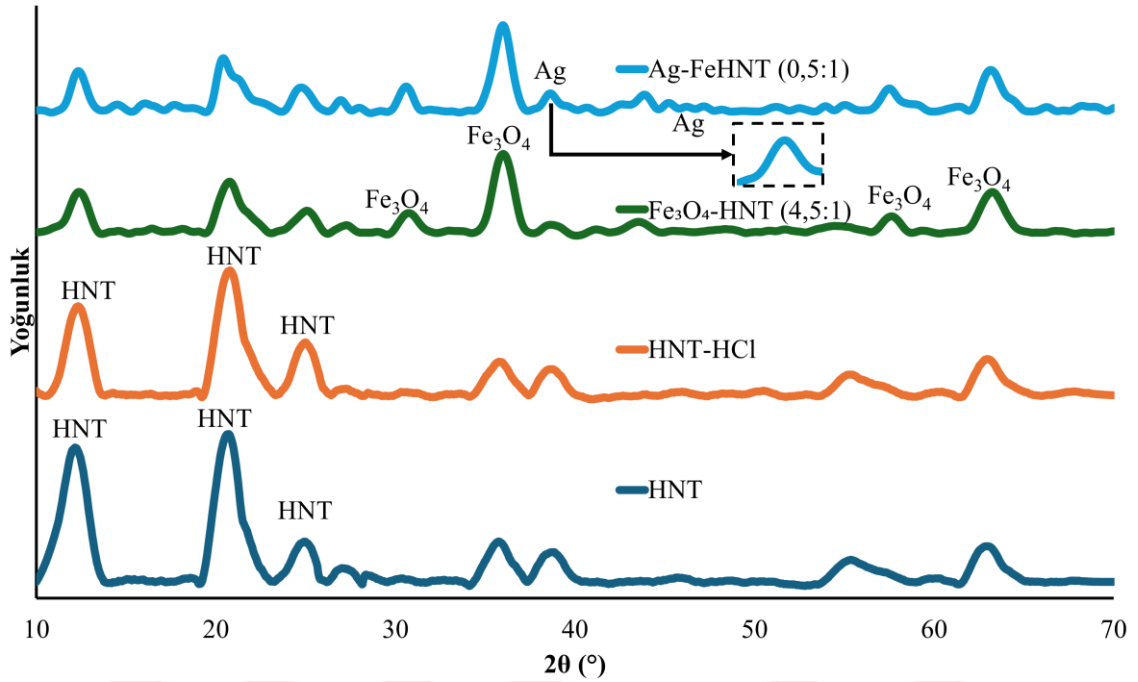
eden karakteristik piklerdir. Fe_3O_4 -BNT'ler için $30,5^\circ$, $36,4^\circ$, $44,1^\circ$, $57,9^\circ$ ve $63,5^\circ$ 'de görülen pikler ile Ag-FeBNT'ler için 31° , $35,6^\circ$, $43,6^\circ$, $57,6^\circ$ ve $63,2^\circ$ 'deki pikler kübik spinel yapıya işaret etmektedir (Mu ve diğ., 2014) ve sırasıyla Fe_3O_4 'in (220), (311), (400), (511) ve (440) kristal düzlemlerine atfedilebilir (Gan ve diğ., 2015; Mu ve diğ., 2014). Ag-FeBNT'lerin desenindeki $38,2^\circ$ ve $47,4^\circ$ 'deki pikler gümüşün (111) ve (200) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar Ag ve Fe_3O_4 NP'lerinin BNT yüzeyine başarıyla katkılındığını göstermektedir (Adisu ve diğ., 2022; Alali ve diğ., 2023).



Şekil 4.28. MNZ ve Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT'ler ile bu nanokompozitlerin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin XRD desenleri

Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT nanokompoziti ile; HNT, HNT-HCl ve Fe_3O_4 -HNT (4,5:1)'e ait XRD desenleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Bu desenlerden 12° , $20,7^\circ$ ve $24,7^\circ$ civarındaki pikler sırasıyla (001), (020) ve (002) HNT'ye atfedilebilir (Gan ve diğ., 2015; Mu ve diğ., 2014). $30,5^\circ$, $35,6^\circ$, $43,5^\circ$, $57,2^\circ$ ve $63,0^\circ$ civarındaki pikler kübik spinel yapıyı gösterir (Mu ve diğ., 2014) ve sırasıyla Fe_3O_4 'in

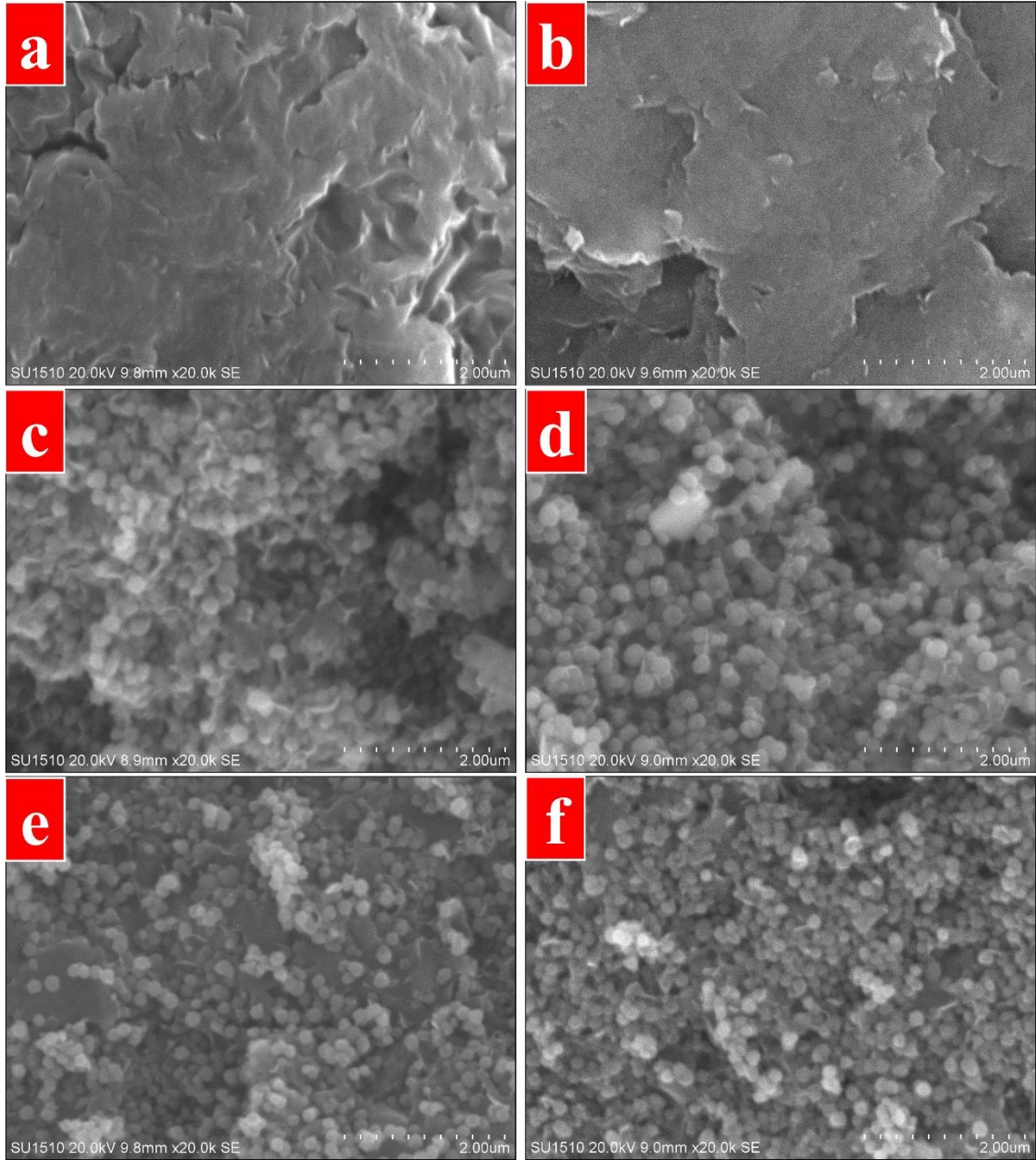
(220), (311), (400), (511) ve (440) kristal düzlemlerine atfedilebilir (Gan ve diğ., 2015; Mu ve diğ., 2014). Ag-FeHNT (0,5:1) desenindeki 38,1° ve 46,1°deki pikler gümüşün (111) ve (200) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar Ag ve Fe₃O₄ NP'lerinin HNT yüzeyine başarıyla katkılındığını göstermektedir.



Şekil 4.29. Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT ile bu nanokompozitin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin XRD desenleri

4.2.4. SEM/EDX analizleri

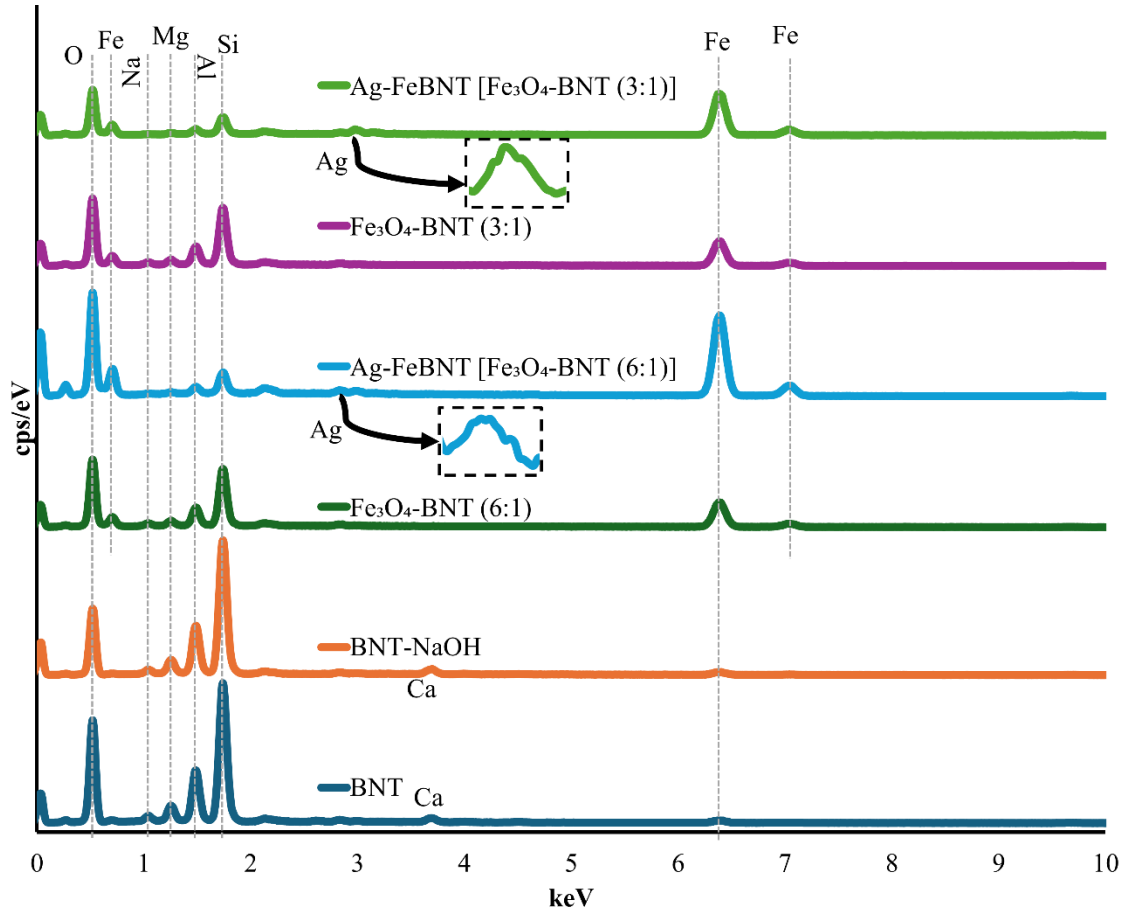
MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (6:1)]'nin, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (3:1)]'nin ve bu nanokompozitlerin üretimi sırasında kullanılan BNT, BNT-NaOH, Fe₃O₄-BNT (6:1), Fe₃O₄-BNT (3:1) parçacık ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.30'da, EDX spektrumları Şekil 4.31'de, element haritaları Şekil 4.32'de, içerdikleri elementlerin kütlece bileşimleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



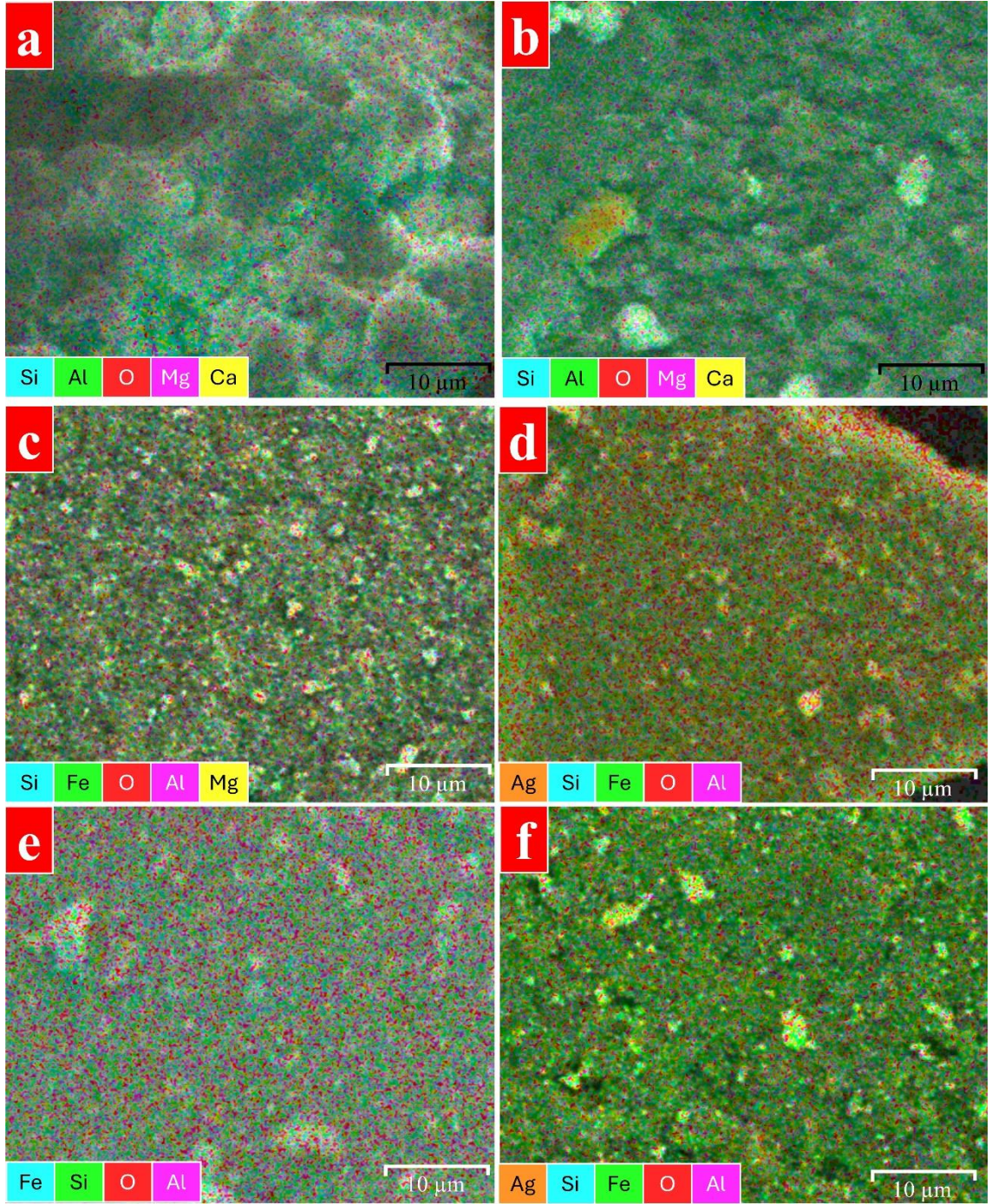
Şekil 4.30. BNT (a), BNT-NaOH (b), Fe_3O_4 -BNT (6:1) (c), Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe_3O_4 -BNT (6:1)] (d), Fe_3O_4 -BNT (3:1) (e), Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe_3O_4 -BNT (3:1)] (f) parçacık ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (yakınlaştırma oranı: 20.000 kat)

Şekil 4.30(a) ve(b)'deki SEM görüntülerinde BNT ve BNT-NaOH'in katmanlı ve düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. (b)'deki BNT-NaOH'in görüntüsüne göre, NaOH ile muamele edildikten sonra BNT yüzeyi daha düzgün bir yapıya sahip olmuştur. (c) ve (e)'de görülen Fe_3O_4 -BNT'lerde ise yüzeye katkılanmış küresel parçacıklar görülebilmektedir. (d) ve (f)'deki Ag-FeBNT görüntülerinde ise bu küresel parçacıkların miktarlarının Fe_3O_4 -BNT'lere kıyasla artmış olduğu görülmektedir. Yüzeyde görülen bu

parçacıkların Fe_3O_4 ve Ag NP'ler olduğu anlaşılmaktadır (Acar ve diğ., 2023; Ain ve diğ., 2020; Bananezhad ve diğ., 2019).



Şekil 4.31. BNT (a), BNT-NaOH (b), Fe_3O_4 -BNT (6:1) (c), Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe_3O_4 -BNT (6:1)] (d), Fe_3O_4 -BNT (3:1) (e), Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe_3O_4 -BNT (3:1)] (f) parçacık ve nanokompozitlerinin EDX spektrumları



Şekil 4.32. BNT (a), BNT-NaOH (b), Fe₃O₄-BNT (6:1) (c), Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (6:1)] (d), Fe₃O₄-BNT (3:1) (e), Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (3:1)] (f) parçacık ve nanokompozitlerinin element haritaları (yakınlaştırma oranı: 2.500 kat)

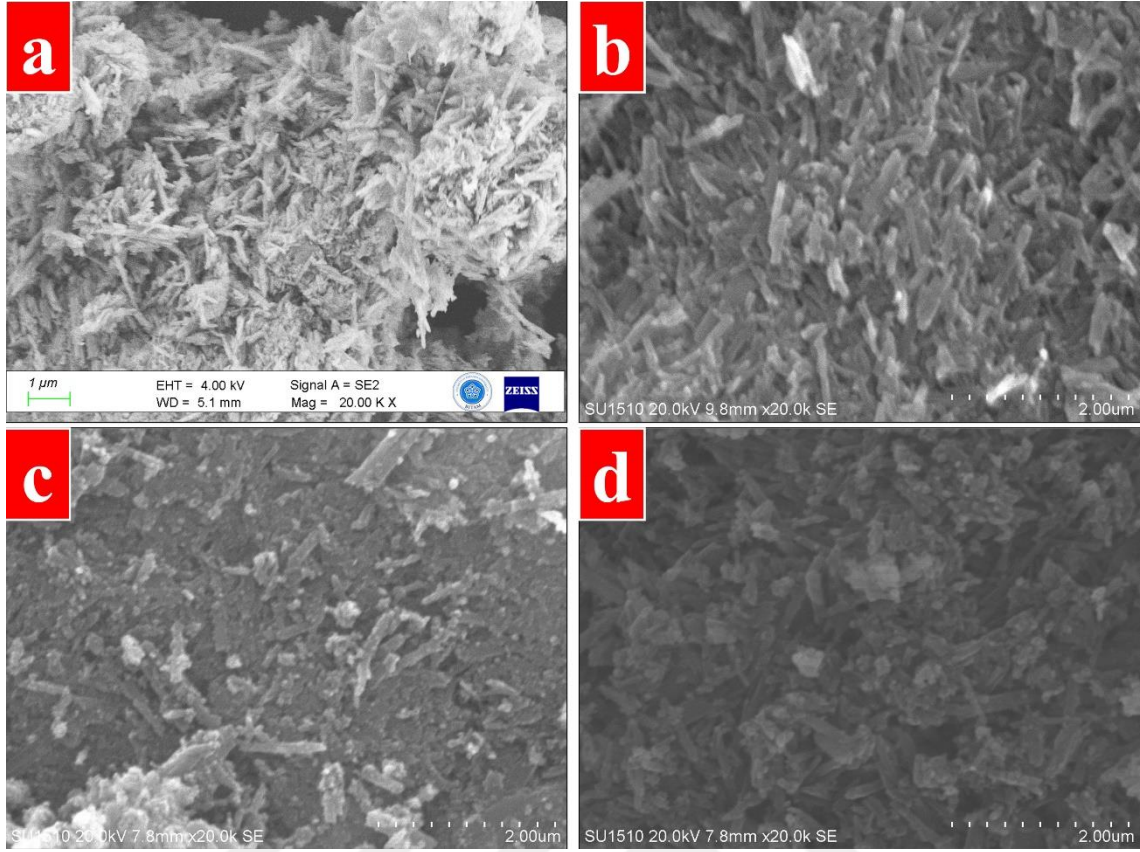
Çizelge 4.5. EDX analizine göre BNT, BNT-NaOH, Fe₃O₄-BNT'ler ve Ag-FeBNT'lerin yüzde bileşimleri

Elementler	Kütlece bileşim (%)					
	BNT	BNT-NaOH	Fe ₃ O ₄ -BNT (6:1)	Ag-FeBNT (0,5:1)*	Fe ₃ O ₄ -BNT (3:1)	Ag-FeBNT (0,5:1)**
O	60,79	54,28	44,95	42,13	50,55	39,35
Si	22,92	27,07	12,13	3,71	15,16	5,58
Al	8,76	9,82	4,47	1,52	5,47	1,94
Mg	3,12	3,26	1,59	0,43	1,81	0,64
Na	1,58	1,44	0,88	0,41	1,61	0,30
Ca	1,19	1,72	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	1,65	2,42	35,98	50,88	25,39	48,44
Ag	0,00	0,00	0,00	0,93	0,00	3,76

*Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (6:1)] **Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (3:1)]

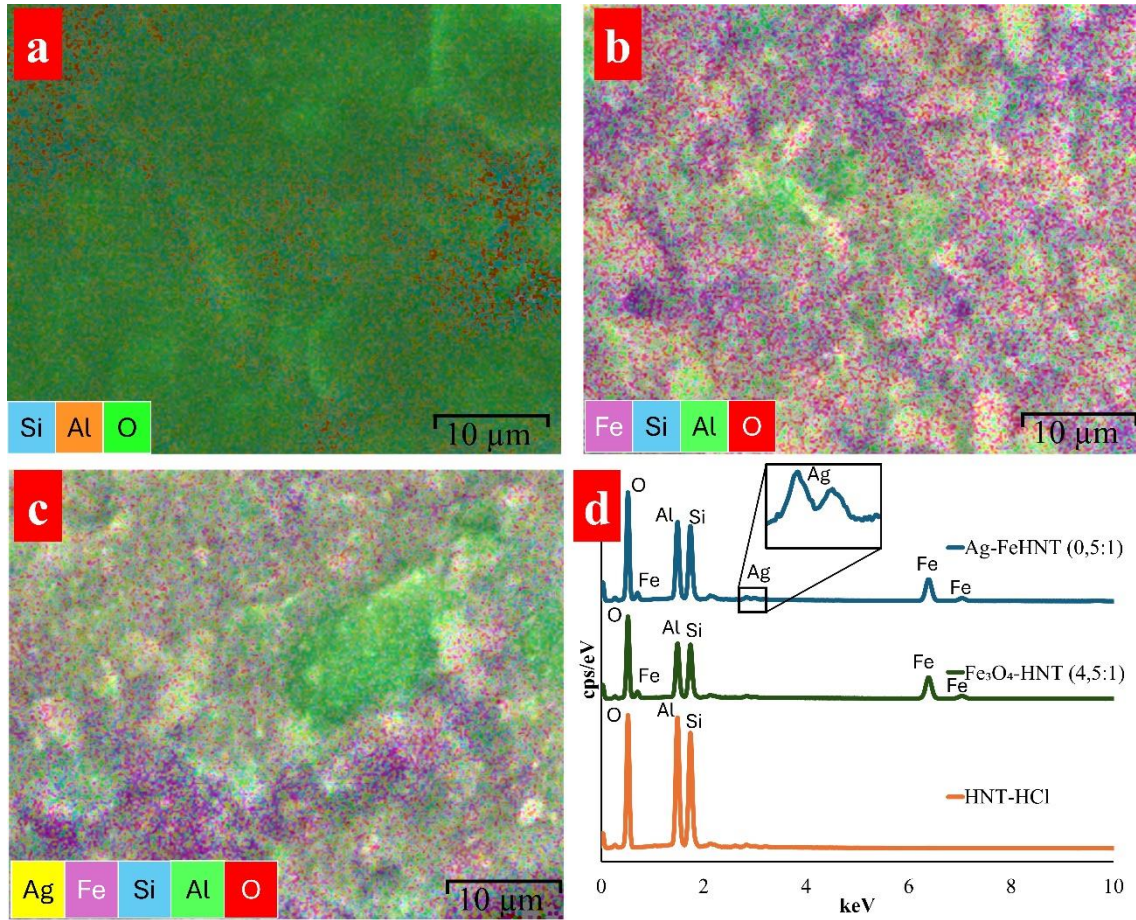
Şekil 4.31'deki EDX spektrumlarında O, Si, Al, Mg, Na, Ca, Fe ve Ag elementlerini gösteren pikler gösterilmiştir. EDX spektrumlarına göre BNT Fe₃O₄ ve Ag NP katkılılandıktan sonra Fe varlığına işaret eden pik yüksekliklerinin arttığı, Ag varlığına işaret eden piklerin ise oluştuğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.32'deki element haritalarına göre bu elementlerin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Bu da Fe₃O₄ ve Ag NP'lerinin yüzeyde homojen olarak katkılılandığına işaret etmektedir. Çizelge 4.5'te verilen, malzemelerin kütlece bileşimleri de bu bulguları doğrulamaktadır. Fe₃O₄ ve Ag NP katkılılandıktan sonra diğer elementlerin bileşimleri azalmış, Fe ve Ag bileşimleri ise artmıştır (Ain ve diğ., 2020; Bananezhad ve diğ., 2019; Ecer ve diğ., 2022).

Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT (0,5:1)'nin SEM görüntüsü ile bu nanokompozitin üretimi sırasında kullanılan HNT'nin FE-SEM görüntüsü, HNT-HCl ve Fe₃O₄-HNT (4,5:1) malzemelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.33'te verilmiştir. HNT-HCl, Fe₃O₄-HNT (4,5:1) ve Ag-FeHNT (0,5:1) malzemelerinin EDX spektrumları ve element haritaları Şekil 4.34'te, içerdikleri elementlerin kütlece bileşimleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.33. HNT'nin FE-SEM görüntüsü (a) ile HNT-HCl (b), Fe₃O₄-HNT (4,5:1) (c) ve Ag-FeHNT (0,5:1) (d) parçacık ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (yakınlaştırma oranı: 20.000 kat)

FE-SEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde; HNT'nin nanotüp yapısında olduğu, HCl ile muamele edildikten sonra HNT yüzeyinin daha düzenli hale geldiği ve kırıklı yapının azaldığı, Fe₃O₄ ve Ag NP katkılanmasından sonra nanotüp yapısının yüzeyine bazı parçacıkların tutunduğu görülmektedir (Acar ve diğ., 2023).



Şekil 4.34. HNT-HCl (a), Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) (b) ve Ag-FeHNT (0,5:1) (c) parçacık ve nanokompozitlerinin element haritaları (yakınlaştırma oranı: 2.500 kat) ile tüm parçacık ve nanokompozitlere ait EDX spektrumları (d)

Çizelge 4.6. EDX analizine göre HNT-HCl, Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) ve Ag-FeHNT (0,5:1) parçacık ve nanokompozitlerinin yüzde bileşimleri

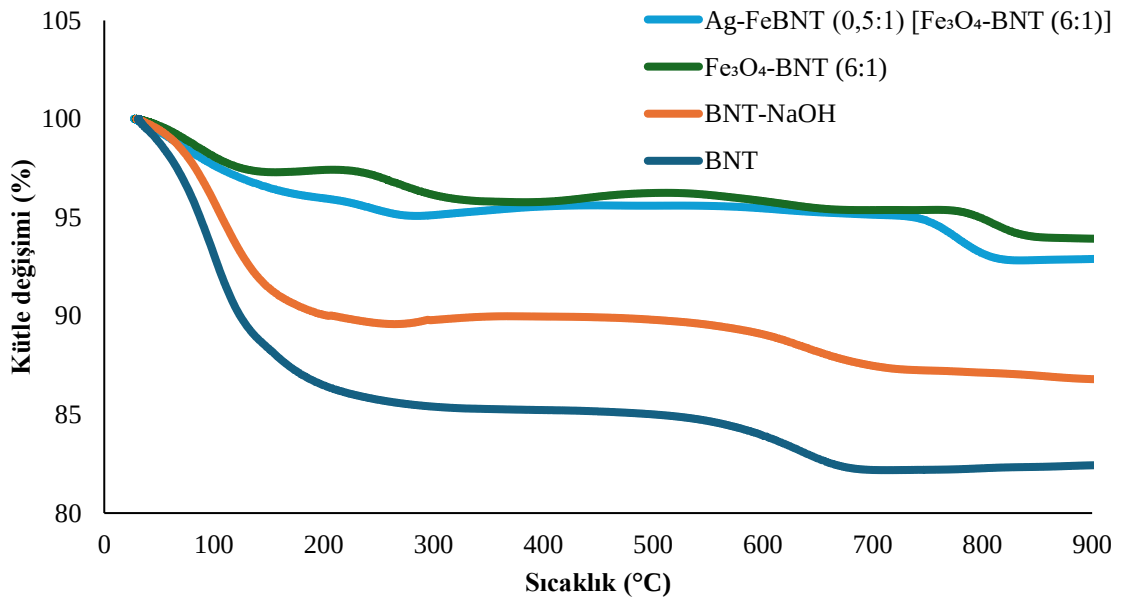
Elementler	Kütlece bileşim (%)		
	HNT-HCl	Fe_3O_4 -HNT (4,5:1)	Ag-FeHNT (0,5:1)
O	63,71	53,68	55,91
Al	18,22	13,37	14,13
Si	18,07	12,80	13,53
Fe	0,00	20,15	15,87
Ag	0,00	0,00	0,56

Şekil 4.34 (d)'de yer alan EDX spektrumlarında, demir ve gümüşün yüzeydeki varlığını gösteren pikler spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Buna göre Fe_3O_4 ve Ag NP katkılanmasından sonra bu elementlere işaret eden piklerin oluşmuş olması demir ve gümüş elementlerinin HNT yüzeyine başarılı bir şekilde katkılındığını kanıtlamıştır. Bununla beraber; Ag-FeHNT nanokompoziti 1 g Fe_3O_4 -HNT'ye karşılık 0,5 mmol, yani

53,5 mg gibi oldukça düşük bir miktarda Ag^+ içeren çözelti kullanılarak üretildiği için malzemede tutunan gümüş miktarının da düşük olması beklenen bir sonuçtur. Ag-FeHNT'nin EDX spektrumunda gümüş varlığına işaret eden piklerin boyutlarının çok düşük olması ve Çizelge 4.6'ya göre Ag-FeHNT'nin içerdiği gümüş elementinin kütlece yüzdesinin %0,56 olması da bu açıdan tutarlıdır. Ayrıca element haritalarına göre demir ve gümüş elementleri yüzeyde homojen bir şekilde dağılmıştır (Ecer ve diğ., 2022).

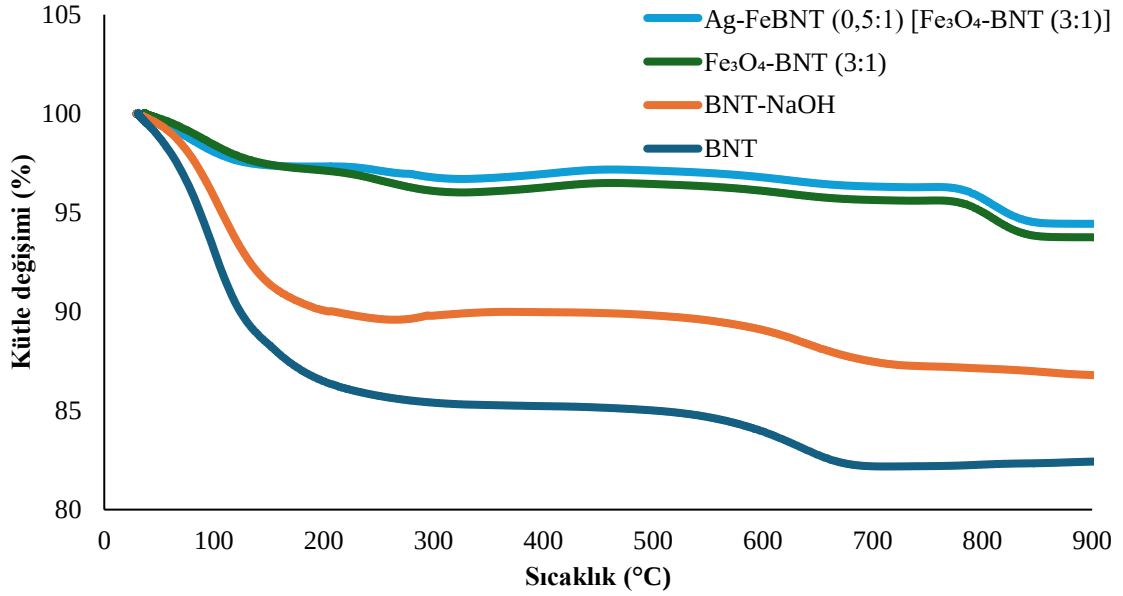
4.2.5. TGA analizleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (6:1)] nanokompoziti ile bu nanokompozitin üretiminde kullanılan BNT, BNT-NaOH ve Fe_3O_4 -BNT (6:1) parçacık ve nanokompozitlerinin termogravimetrik (TG) eğrileri Şekil 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.35. MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ile bu nanokompozitin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin TG eğrileri

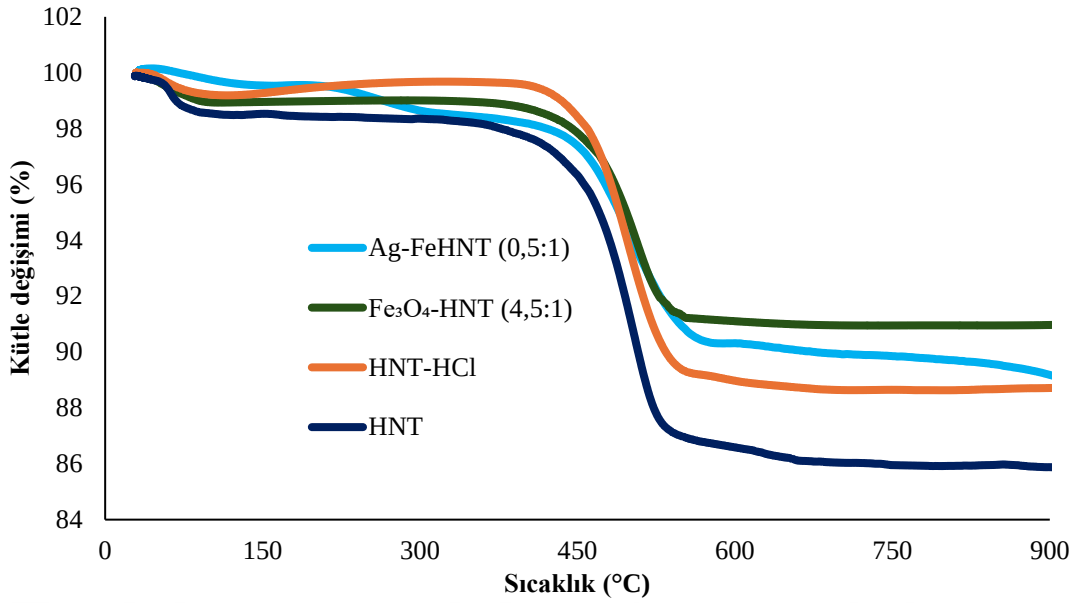
Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe_3O_4 -BNT (3:1)] nanokompoziti ile bu nanokompozitin üretiminde kullanılan BNT, BNT-NaOH ve Fe_3O_4 -BNT (3:1) parçacık ve nanokompozitlerinin termogravimetrik (TG) eğrileri Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36. Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ile bu nanokompozitin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin TG eğrileri

Şekil 4.35 ve 4.36'daki BNT türevli parçacık ve nanokompozitlerin TG eğrilerinde 200°C ve altında; BNT için %13,5, BNT-NaOH için %10, Fe₃O₄-BNT (6:1) için %2,6, Fe₃O₄-BNT (3:1) için %2,9, Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (6:1)] için %5,0, Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (3:1)] için %2,7 oranında gerçekleşen kütle kayıpları fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır (Ain ve diğ., 2020; Bananezhad ve diğ., 2019). Yine tüm eğrilerde 500 ila 800°C aralığındaki basamakta görülen; BNT için %4,8, BNT-NaOH için %2,6, Fe₃O₄-BNT (6:1) için %1,4, Fe₃O₄-BNT (3:1) için %1,8, Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (6:1)] için %2,3 ve Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (3:1)] için %1,8'lik kütle kayıpları yapısal su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Ain ve diğ., 2020; Ziabari ve diğ., 2020). Ayrıca Fe₃O₄ ve Ag NP katkılı nanokompozitlerin ham ve aktifleştirilmiş BNT'lere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda daha az kütle kaybı göstermeleri bu nanokompozitlerin termal stabilitelerinin yüksek olduğunu göstermektedir (Ain ve diğ., 2020; Bananezhad ve diğ., 2019; Ziabari ve diğ., 2020).

Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT (0,5:1)'nin ve bu nanokompozitin üretimi sırasında kullanılan HNT, HNT-HCl ve Fe₃O₄-HNT (4,5:1) malzemelerinin TG eğrileri Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37 Hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT ile bu nanokompozitin sentezi sırasında elde edilen tüm parçacık ve nanokompozitlerin TG eğrileri

Şekil 4.37’deki TG eğrilerinde görülen HNT, HNT-HCl, Fe₃O₄-HNT (4,5:1) ve Ag-FeHNT (0,5:1) için 150°C’ye kadar olan %1,47, %0,70, %1,05 ve %0,46’lık kütle kayıpları yüzeyde fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Gan ve diğ., 2015). 400°C ile 700°C arasındaki %11,69, %10,93, %7,78 ve %8,26’lık kütle kayıpları ise; nanotüp yapısı içerisindeki kalıntı sudan ve HNT yapısındaki yapısal alüminol gruplarının dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır (Gan ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2011). HNT’nin HCl ile aktifleştirilmesi ve yüzeyine Fe₃O₄ ve Ag NP’lerin katkılanması sonucunda, sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıpları azalmıştır. Bu da malzeme stabilizasyonunun arttığına işaret etmektedir (Ain ve diğ., 2020; Ziabari ve diğ., 2020).

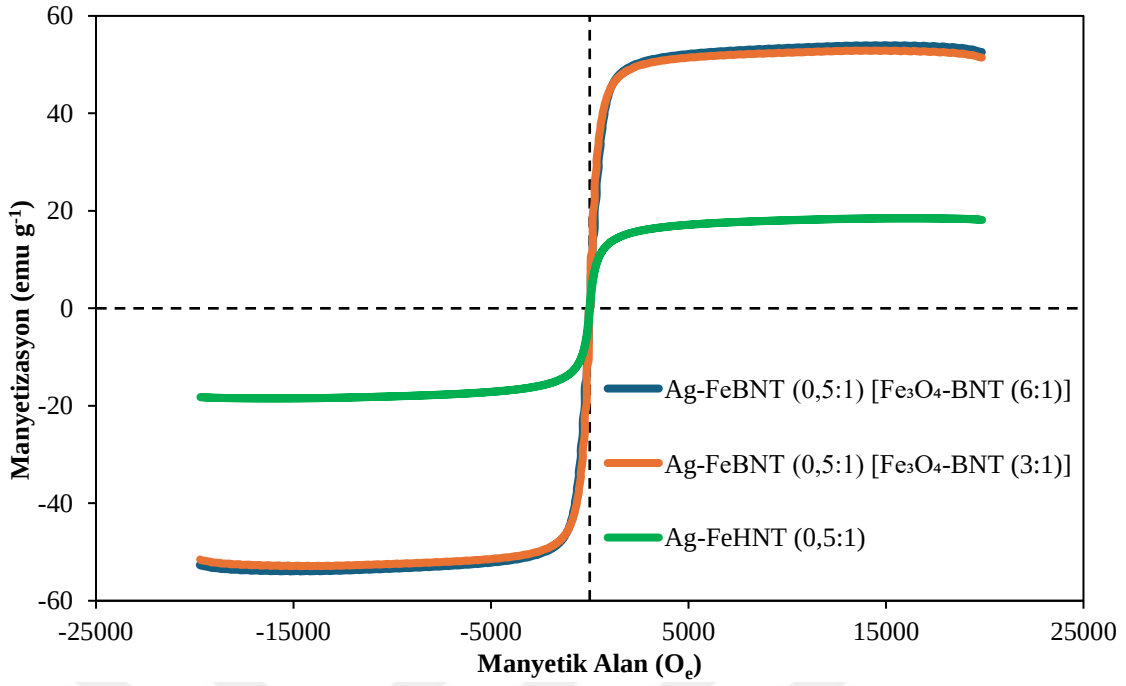
4.2.6. VSM analizleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (6:1)]’nin, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (3:1)]’nin, Cipro gideriminde kullanılan ve Fe₃O₄-BNT (3:1) üzerine Ag NP katkılanması yoluyla üretilen Ag-FeBNT’nin ve hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT’nin VSM analizleri sonucu elde edilen manyetizasyon eğrileri Şekil 4.38’de verilmiştir. Nanokompozitlerin manyetik yapısı 25°C’lik oda sıcaklığında, -20.000 ila 20.000 O_e manyetik alan aralığında analiz edilmiştir. Elde edilen tipik histerisis döngüleri (S

şeklindeki eğriler) malzemelerin süper manyetizasyonuna işaret etmektedir (Liu ve diğ., 2017).

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (6:1)]'nin manyetik satürasyon (Ms) değeri 53,99 emu g⁻¹, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe_3O_4 -BNT (3:1)]'nin Ms değeri 52,91 emu g⁻¹ ve hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT nanokompozitinin Ms değeri 18,49 emu g⁻¹ olarak bulunmuştur. Buradan; Ag-FeBNT'lerin Ms değerlerinin Ag-FeHNT'nin Ms değerinden daha yüksek bulunmuş olması, BNT yüzeyine solvotermal yöntemle Fe_3O_4 NP katkılamanın HNT yüzeyine kimyasal çöktürme yöntemiyle Fe_3O_4 NP katkılamaktan daha verimli olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca her iki Ag-FeBNT için de Ms değerleri ve manyetizasyon eğrileri birbirine çok yakın bulunmuştur. Bu da; nanokompozit sentezi sırasında kullanılan Fe^{3+} miktarının artırılmasının Fe_3O_4 NP'nin BNT-NaOH yüzeyine katkılanma verimine fazla bir etkisinin olmadığını düşündürmektedir.

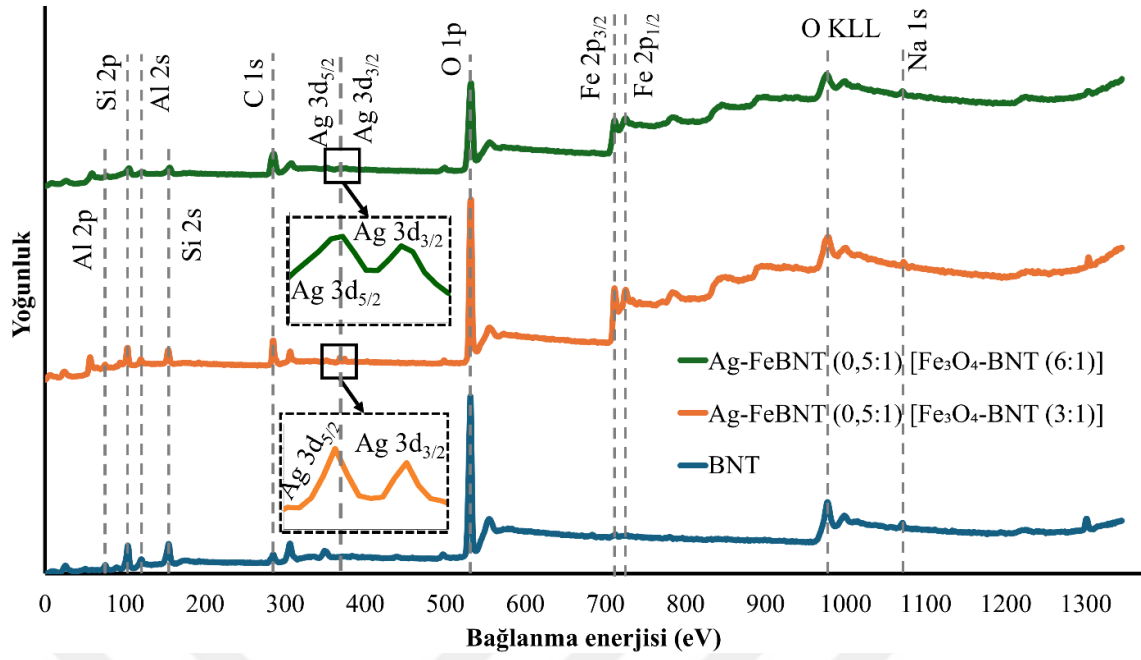
Manyetik özellik gösteren adsorban/katalizör sentezinin amaçlandığı çalışmalarda biyoçar, grafen oksit veya çeşitli polimerler kullanıldığında Ms olarak 16 ila 70 emu g⁻¹ aralığında değerlerin elde edildiği çalışmalar mevcuttur (He ve diğ., 2022a; Li ve diğ., 2020a; Liu ve diğ., 2017). Ayrıca, halloysit ve montmorillonit gibi killerin yüzeyine Fe_3O_4 katkılanmasını içeren çalışmalarda ise 2 ila 5 emu g⁻¹ aralığında Ms değerleri elde edilmiştir (Acar ve diğ., 2023; Gan ve diğ., 2015). Buna göre, bu çalışmada elde edilen Ms değerinin nanokompozitin manyetik davranışını kanıtlamak için yeterli olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değer ve giderim denemelerinde nanokompozit parçacıklarının çözeltiden dış bir manyetik alan yardımıyla ayrılabilmiş olmaları, kullanılan nanokompozitlerin paramanyetik davranış gösterdiğini kanıtlamaktadır.



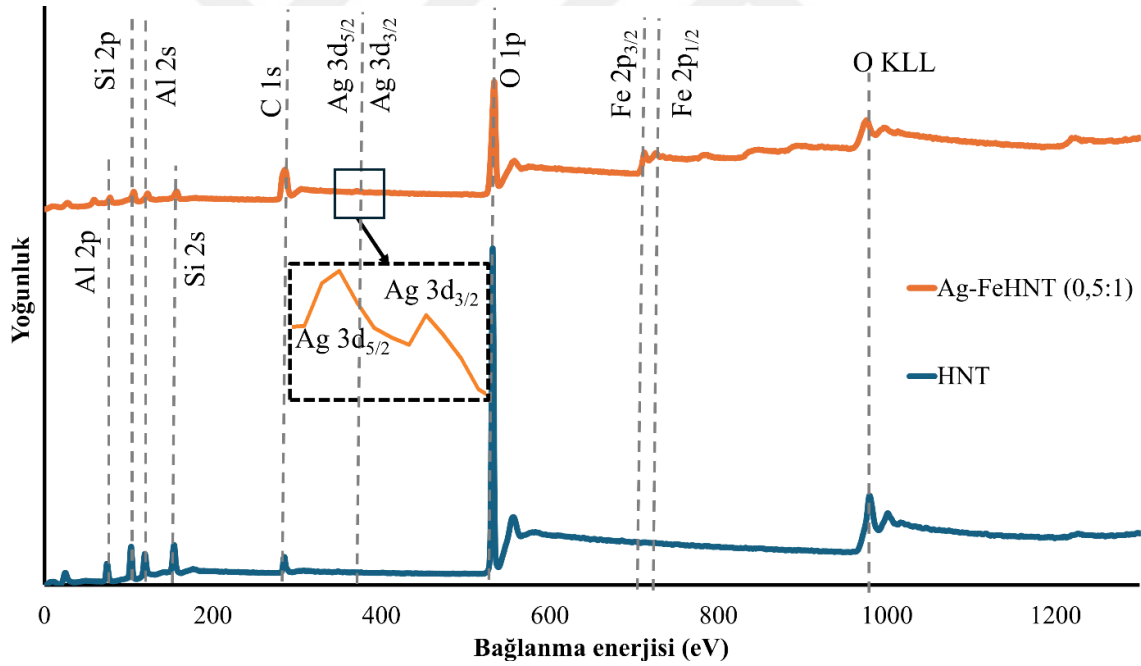
Şekil 4.38. MNZ ve Cipro gideriminde kullanılan iki ayrı Ag-FeBNT ve hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT nanokompozitlerinin oda sıcaklığındaki manyetizasyon eğrileri

4.2.7. XPS analizleri

BNT ile; MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (6:1)]'nin, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT (0,5:1) [Fe₃O₄-BNT (3:1)]'nin XPS spektrumları Şekil 4.39'da verilmiştir. HNT ile; hem MNZ hem de Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT (0,5:1)'in XPS spektrumları ise Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.39. BNT ile MNZ ve Cipro giderimlerinde kullanılan iki farklı Ag-FeBNT nanokompozitinin XPS spektrumları



Şekil 4.40. HNT ile hem MNZ hem de Cipro giderimlerinde kullanılan Ag-FeHNT nanokompozitinin XPS spektrumları

BNT ve HNT numunelerinin XPS analizlerinde 74-75 eV ve 103-104 eV aralıklarında pikler elde edilmiştir; bu pikler sırasıyla Al 2p ve Si 2p'yi işaret ederek, BNT ve HNT'nin yapısındaki alüminyum silikat yapısına işaret etmektedir (Krishnan ve Mahalingam, 2017; Kubala-Kukuś ve diğ., 2020). Oksijenin varlığına işaret eden 531-532 eV'taki O 1s pikleri de her iki malzemede gözlemlenmiştir ve yapılarındaki

alüminyum oksit ve silisyum oksit bileşiklerinden kaynaklanan oksijenin varlığını doğrulamaktadır (Kubala-Kukuś ve diğ., 2020; Moulder ve Chastain, 1992; Wan ve diğ., 2017). Ayrıca, her iki malzemede de 285 eV'ta C 1s piki görülmüş olup bu pik numune hazırlık aşamasında kullanılan karbon bantlarından kaynaklanmaktadır (Kubala-Kukuś ve diğ., 2020; Moulder ve Chastain, 1992). 979 eV'ta elde edilen pikin, literatürde O KLL Auger pikine işaret ettiği belirtilmiştir (Kubala-Kukuś ve diğ., 2020; Moulder ve Chastain, 1992). O KLL, oksijen atomunda Auger süreci² ile oluşan bir elektron geçişini ifade eder ve genellikle bu enerji aralığında gözlemlenir (Kubala-Kukuś ve diğ., 2020; Moulder ve Chastain, 1992). Ayrıca BNT spektrumunda 1071 eV'ta elde edilen Na 1s piki bentonit katmanları arasında sodyum varlığına işaret etmektedir (Krishnan ve Mahalingam, 2017; Moulder ve Chastain, 1992).

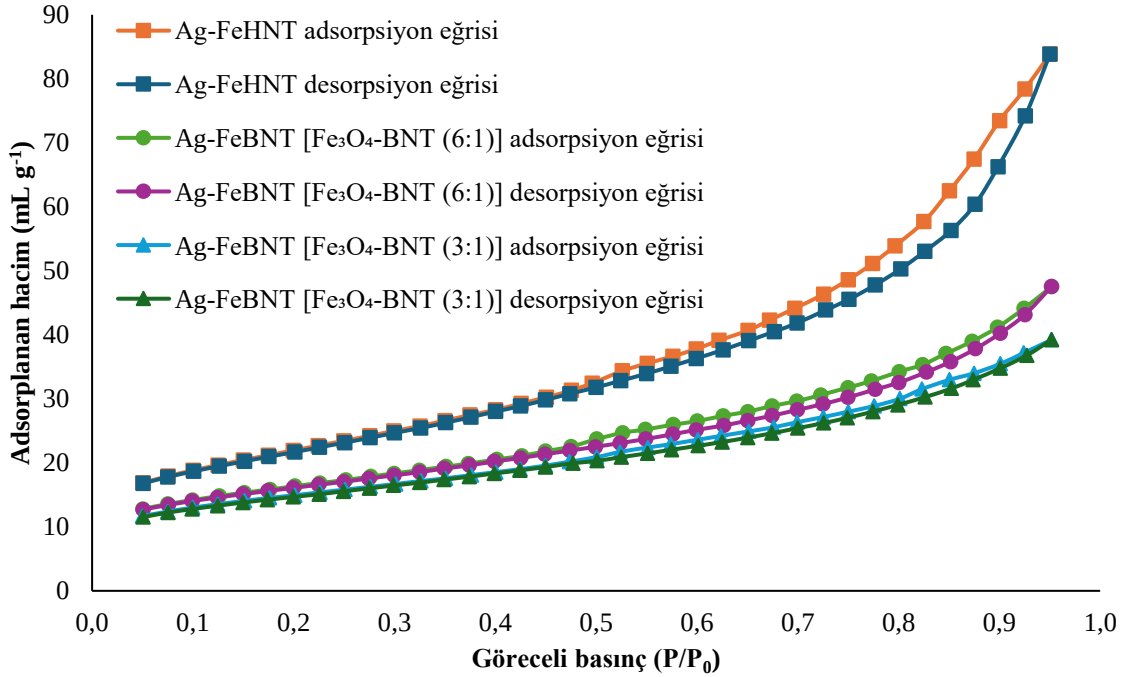
Fe₃O₄ ve Ag NP katkılandıktan sonra, hem BNT hem de HNT numunelerinde yeni pikler gözlemlenmiştir. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT'de, 711-712 eV ve 725-726 eV'taki pikler sırasıyla Fe 2p_{3/2} ve 2p_{1/2}'ye işaret ederken (Kubala-Kukuś ve diğ., 2020; Moulder ve Chastain, 1992; Wan ve diğ., 2017), 368-374 eV aralığında oluşan ikili pikler de sırasıyla Ag 3d_{5/2} ve 3d_{3/2}'yi temsil etmektedir (Krishnan ve Mahalingam, 2017; Moulder ve Chastain, 1992). Şekil 4.39'daki BNT ve Ag-FeBNT'lerin XPS analizinde, 1071 eV'taki Na 1s pikinin Ag ve Fe₃O₄ NP katkılama sonrasında az miktarda küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bu azalma, bentonit yüzeyindeki Na iyonlarının yerini gümüş ve Fe₃O₄ nanoparçacıklarının aldığına işaret etmektedir. Söz konusu değişim, katyon değişim mekanizması ile açıklanabilir; bu süreçte bentonit ara katmanlarında yer alan sodyum iyonlarının yüzeyden ayrılması, nanoparçacıkların bu bölgelere yerleşmesine olanak tanımıştır (Krishnan ve Mahalingam, 2017). Ag-FeBNT'lerde Na 1s pikinde küçülme görülmüş olmasının yanında gümüş ve demir varlığına işaret eden piklerin Ag-FeBNT'ler ve Ag-FeHNT analizinde oluşmuş olması, katkılama işlemi sonucunda nanoparçacıkların BNT ve HNT yüzeylerine başarılı bir şekilde bağlandığı doğrulanmıştır (Krishnan ve Mahalingam, 2017; Wan ve diğ., 2017).

4.2.8. BET analizleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (6:1)]'nin, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (3:1)]'nin ve hem MNZ hem de Cipro

² Auger süreci, atomun iç kabuğunda bir elektron kaybı sonrası, üst kabuktan aşağıya doğru gerçekleşen elektron geçişiyle açığa çıkan enerjinin başka bir elektrona aktarılması ve bu elektronun serbest hale gelmesidir.

gideriminde kullanılan Ag-FeHNT'nin yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi için bu malzemelere uygulanan N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.41. Ag-FeBNT'ler ve Ag-FeHNT'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri

Şekil 4.41'de yer alan Ag-FeBNT'ler ve Ag-FeHNT'nin izoterm eğrileri, tip IV izotermi ile karakterize edilmekte olup, belirgin bir H3 histerezis döngüsüne sahiptir. Bu durum, malzemenin baskın olarak mezogözenekli (2-50 nm) bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Ain ve diğ., 2020; Li ve diğ., 2019b; Oladipo ve diğ., 2019). H3 tipi histereziste desorpsiyon eğrileri adsorpsiyon eğrileriyle neredeyse tamamen örtüşmektedir. Bu durum, bu malzemelerdeki mikro ve mezogözeneklerin çoğunlukla açık gözenekler olduğunu ve gaz veya sıvı moleküllerin gözeneklerin iç kısımlarına ulaşabilmesi için iyi bir bağlantıya sahip olduklarını gösterir. Gözenek yapısı, paralel plaka şeklindeki gözenekler ya da iki ucu açık silindirik gözeneklerden oluşur (Li ve diğ., 2019b). Bu gözlemler BNT'nin tabakalı ve HNT'nin nanotüp morfolojisine uyumludur.

Analiz sonucunda Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (6:1)]'in, Ag-FeBNT [Fe₃O₄-BNT (3:1)]'in ve Ag-FeHNT'nin spesifik yüzey alanları sırasıyla 50,409 m² g⁻¹, 55,261 m² g⁻¹ ve 75,983 m² g⁻¹ olarak bulunmuş olup gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,0607 cm³ g⁻¹, 0,0735 cm³ g⁻¹ ve 0,1297 cm³ g⁻¹ olarak bulunmuştur. Ag-FeHNT'nin daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmasının HNT'nin daha yüksek yüzey alanı ve gözenek

hacmine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ag-FeBNT'lerin ise yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin birbirine oldukça yakın bulunmuş olmakla beraber, (6:1) oranındaki Fe_3O_4 katkılama, yüzey alanını ve gözenek hacmini (3:1) oranına göre artırmıştır. Bu artış, daha fazla Fe^{3+} katkısının bentonit yüzeyindeki gözenek yapısını geliştirdiğini göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar Ain ve diğ. (2020) ile Hayoune ve diğ. (2023) tarafından yapılan çalışmaların sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

4.3. Antibiyotiklerin Giderim Denemeleri

Bu bölümde Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin kullanılarak MNZ ve Cipro'nun giderim verimlerine; temas süresi, pH, nanokompozit dozajı, NaBH_4 derişimi, antibiyotik derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Çalışmanın devamında, elde edilen deney sonuçları kullanılarak prosesler yapay sinir ağıları yöntemiyle modellenmiştir. Ayrıca, bu deney sonuçları kısımlar halinde açıklanmış ve grafiklerle görselleştirilerek aşağıda sunulmuştur.

4.3.1. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile MNZ giderimi denemeleri

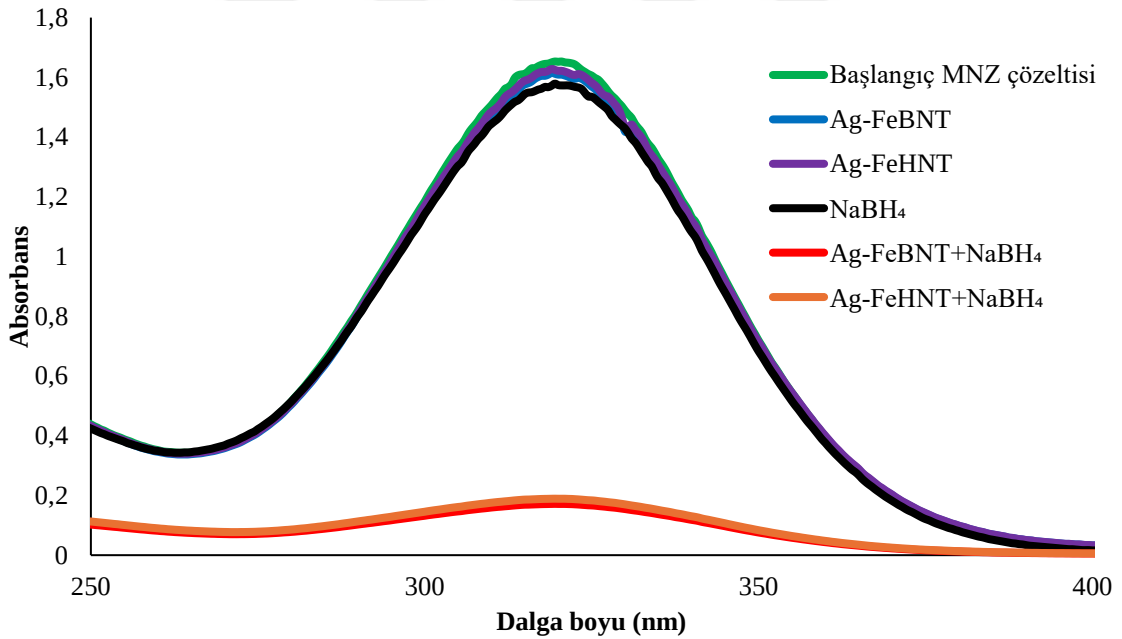
MNZ giderimi için optimum üretim şartları belirlenen Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT kullanılarak MNZ'nin giderimine parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ag-FeBNT üretimi için; NaOH ile aktiveştirilmiş BNT yüzeyine uygun miktarda Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla üretilen Fe_3O_4 -BNT (6:1) nanokompoziti elde edilmiş, sonrasında bu nanokompozit yüzeyine uygun miktarda Ag NP katkılanması yoluyla Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompoziti elde edilmiştir. Ag-FeHNT üretimi için ise; HCl ile aktiveştirilmiş HNT yüzeyine uygun miktarda Fe_3O_4 NP katkılanması yoluyla üretilen Fe_3O_4 -HNT (4,5:1) nanokompoziti elde edilmiş, sonrasında bu nanokompozit yüzeyine uygun miktarda Ag NP katkılanması yoluyla Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompoziti elde edilmiştir.

4.3.1.1. MNZ gideriminin UV-visible görüntülemesi

Şekil 4.42, 250 - 400 nm aralığında kaydedilen UV-Visible spektrumlarını sunmaktadır. Spektrumlar, başlangıçtaki MNZ çözeltisi ile; adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma işlemleri sonrasında elde edilen çözeltilere aittir. Giderim

denemeleri; pH 7, 10 mM NaBH₄ derişimi, 0,25 g L⁻¹ Ag-FeBNT dozajı, 2,00 g L⁻¹ Ag-FeHNT dozajı, 30 mg L⁻¹ MNZ başlangıç derişimi, 90 dk'lık temas süresi ve 25°C'lik sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. 318 nm'de oluşan pik çözeltideki MNZ varlığına işaret etmektedir. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri ile gerçekleştirilen giderim denemelerine ait bu analizler, farklı giderim süreçlerinde MNZ'nin derişimindeki değişimleri kalitatif olarak izlemeye olanak sağlamaktadır.

318 nm'deki pik yükseklikleri incelendiğinde, adsorpsiyon süreci sonrasında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, MNZ'nin nanokompozit yüzeyinde tutulmadığını göstermektedir. Katalizörsüz bozunma işleminde ise pik yüksekliğinde hafif bir azalma oluşmuş, ancak bu etki sınırlı kalmıştır. Buna karşın, katalitik bozunma süreci sonrasında 318 nm'deki pik neredeyse tamamen kaybolmuştur. Bu sonuç, katalitik bozunma sürecinin MNZ molekülünü etkili bir şekilde parçalayarak çözeltiden gidermede oldukça başarılı olduğunu ve nanokompozitlerin bozunma prosesini önemli ölçüde desteklediğini ortaya koymaktadır.

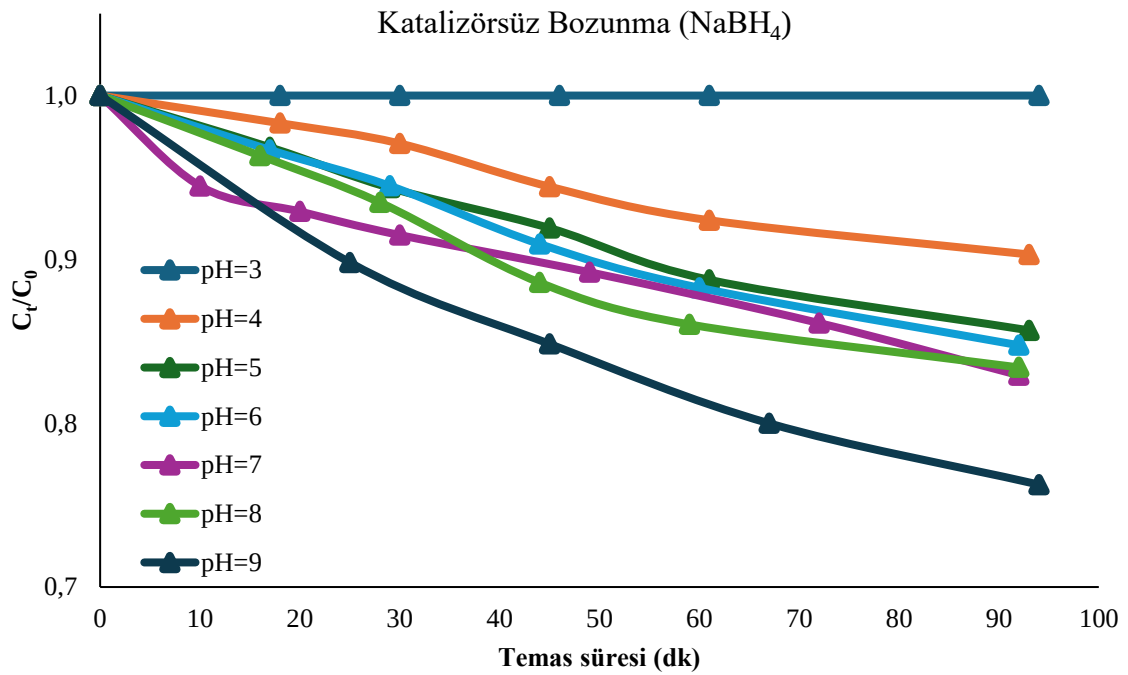


Şekil 4.42. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile gerçekleştirilen adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma süreçlerinin öncesinde ve sonrasında MNZ'nin UV-Visible spektrumları

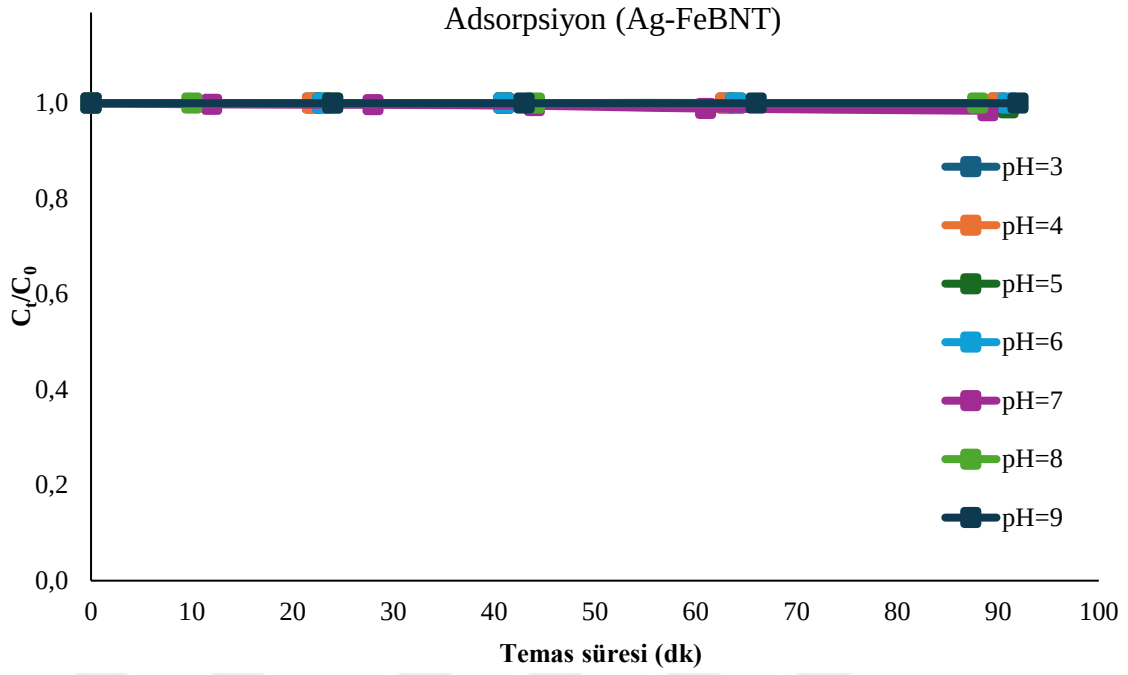
4.3.1.2. pH'nin etkisi

MNZ'nin giderimine pH'nin etkisinin belirlenmesi için farklı pH'larda yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; katalizörsüz

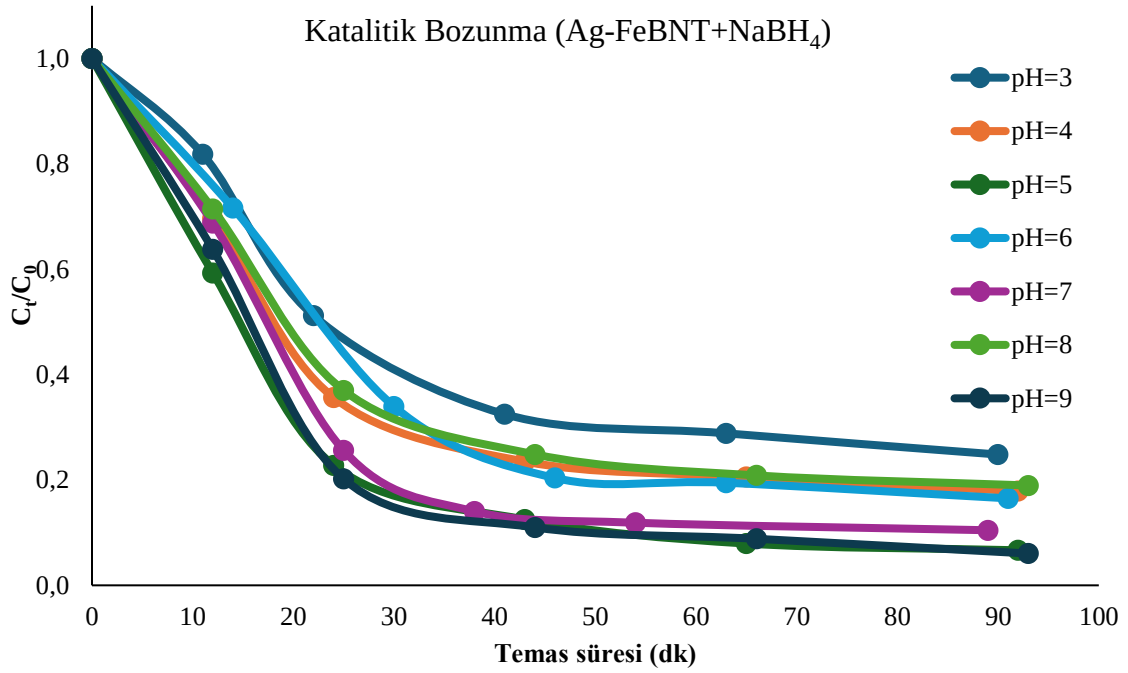
bozunma için Şekil 4.43'te, Ag-FeBNT ile adsorpsiyonu için Şekil 4.44'te, Ag-FeBNT ile katalitik bozunması için Şekil 4.45'te, Ag-FeHNT ile adsorpsiyonu için Şekil 4.46'da, Ag-FeHNT ile katalitik bozunması için Şekil 4.47'dedir. Şekil 4.48'de 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm pH değerleri için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.49'da ve Çizelge 4.7'de tüm pH değerleri için uygulanan giderim denemelerine ait sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.7'de kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



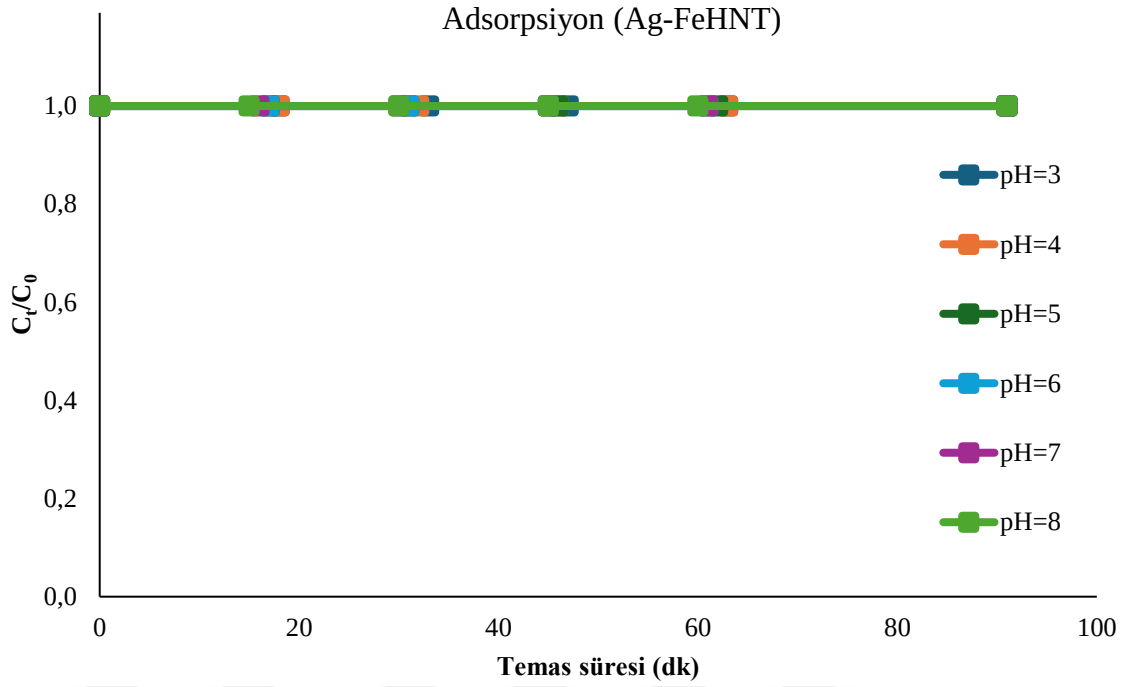
Şekil 4.43. MNZ'nin NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 10 mM, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT dozajı: $0,00 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)



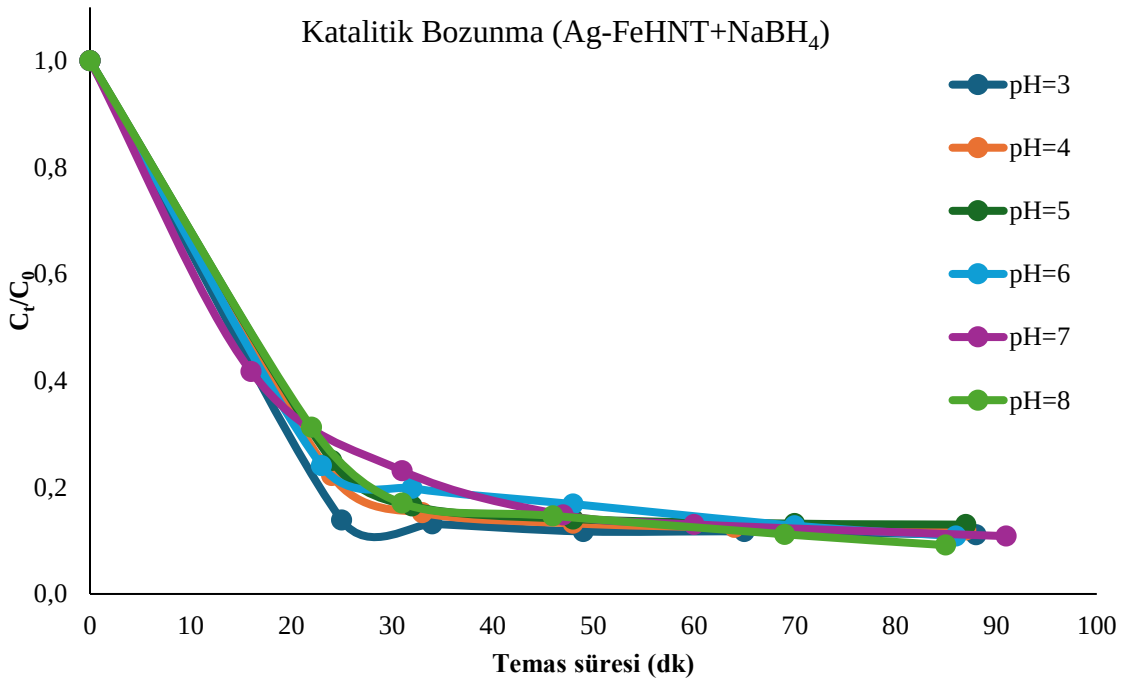
Şekil 4.44. Ag-FeBNT ile MNZ'nin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozağı: $0,25 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.45. MNZ'nin Ag-FeBNT ve NaBH_4 varlığında katalitik bozunmasına pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 10 mM, Ag-FeBNT dozağı: $0,25 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.46. Ag-FeHNT ile MNZ'nin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 0 mM, Ag-FeHNT dozajı: $2,00 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.46. MNZ'nin Ag-FeHNT ve NaBH_4 varlığında katalitik bozunmasına pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 10 mM, Ag-FeHNT dozajı: $2,00 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)

Şekil 4.44 ve 4.45'teki deney sonuçlarına bakıldığında, her iki nanokompozit için de tüm pH değerlerinde adsorpsiyon yoluyla herhangi bir giderim verimi elde edilememiştir. Ayrıca Şekil 4.43'e göre, katalizörsüz bozunma ile de, pH 3'te herhangi

bir giderim gözlemlenmemiştir. Diğer pH seviyelerinde ise pH arttıkça giderim verimi hafifçe yükselmiş, pH 7 ve 8'deki verimler birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur. Bununla beraber, pH'ın katalizörsüz bozunma üzerine etkisi olduğu görülmektedir.

Şekil 4.46 ve 4.48(a)'da görüldüğü gibi; Ag-FeBNT katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik bozunmada, pH 5 ve 9'da en düşük C_t/C_0 değerleri (0,07 ve 0,06) elde edilmiştir. Bu durum bu pH seviyelerinde bozunma veriminin en yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.49 ve Çizelge 4.7'de bulunan k değerleri incelendiğinde ise pH 9'da en yüksek değerin ($0,0529 \text{ dk}^{-1}$) elde edilmesi, bu pH seviyesinde en yüksek reaksiyon hızının elde edildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, 30 ppm MNZ çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 7'de uygulanan katalitik bozunma sonucu elde edilen giderim verimi pH 9'daki giderim verimine oldukça yakındır ($C_t/C_0=0,10$) ve bu prosese ait k sabiti de nispeten yüksektir ($0,0432 \text{ dk}^{-1}$). Bu sonuçlara göre, giderim verimi ve reaksiyon hızının pH 7'de oldukça yüksek olması sebebiyle ve pH ayarlama işlemleri sırasında fazla kimyasal kullanımının önüne geçmek amacıyla optimum pH 30 mg L⁻¹ MNZ çözeltisinin doğal pH'ı olan 7 olarak belirlenmiş ve sonraki denemelerde pH 7 olarak kullanılmıştır.

Giderim verimi sonuçları Şekil 4.47 ve 4.48(b)'de verilen Ag-FeHNT katalizörünün kullanıldığı katalitik bozunma denemelerinde, pH değişimine rağmen C_t/C_0 değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu durum, bu katalizör ile uygulanan katalitik bozunma prosesinin pH'a daha az duyarlı olduğunu göstermektedir. Ancak reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, pH 3'te nispeten yüksek bir hız sabiti elde edilmesi, bu katalizörün düşük pH seviyelerinde daha hızlı bir reaksiyon sağladığını ortaya koymaktadır. Ag-FeHNT ile uygulanan giderim denemeleri için de, Ag-FeBNT için olduğu gibi, hem k sabitleri hem de C_t/C_0 değerleri pH ile çok fazla değişmediği için ve fazla kimyasal kullanımının önüne geçmek için optimum pH MNZ çözeltisinin doğal pH'ı olan 7 olarak belirlenmiştir. pH'ın MNZ giderim verimine olan etkileri Nasseh ve diğ. (2020) ve Zhang ve Ma (2008) tarafından yapılan çalışmalarla karşılaştırılmış ve bu çalışmalarda da benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Bu denemede kullanılan Ag-FeBNT'nin pH_{pzc} değeri 6,8, Ag-FeHNT'nin pH_{pzc} değeri ise 7,7'dir. Bu yüzden Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT yüzeyleri bu değerlerin altındaki pH'larda pozitif yüklü, bu değerlerin üzerindeki pH'larda ise negatif yüklüdür. MNZ'nin pK_a değeri 2,56 olup bu değer altındaki pH değerlerindeki sulu çözeltelerde MNZ'nin protonlanmış formu daha baskınken daha yüksek pH değerlerinde zwitteriyonik³ formu

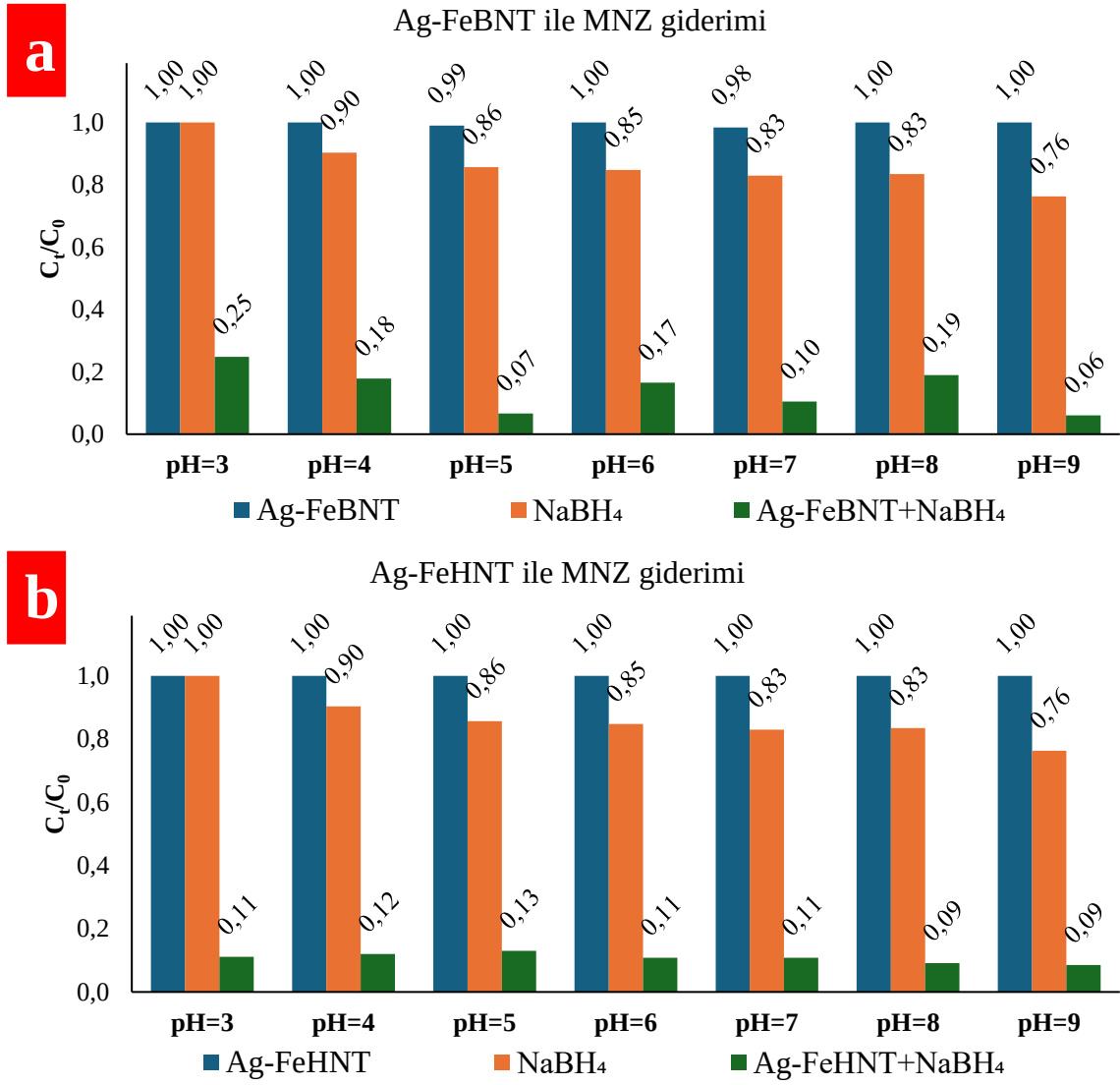
³ Molekülün aynı anda hem pozitif hem de negatif yük taşıdığı, bu sayede elektriksel olarak nötr olan kimyasal yapı

daha baskındır (Çalışkan ve Göktürk, 2010; Gibbons, 2014). Yani çözelti pH'ı düştükçe MNZ'nin protonlanmış formunun miktarı artmaktadır (Carrales-Alvarado ve diğ., 2014). Dolayısıyla, Ag-FeBNT için pH 3'teki düşük giderim veriminin (90 dk'da $C_t/C_0=0,25$), pozitif yüklü katalizör yüzeyi ile kısmen net pozitif yüklenmiş olan MNZ molekülleri arasındaki elektrostatik itme kuvveti sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

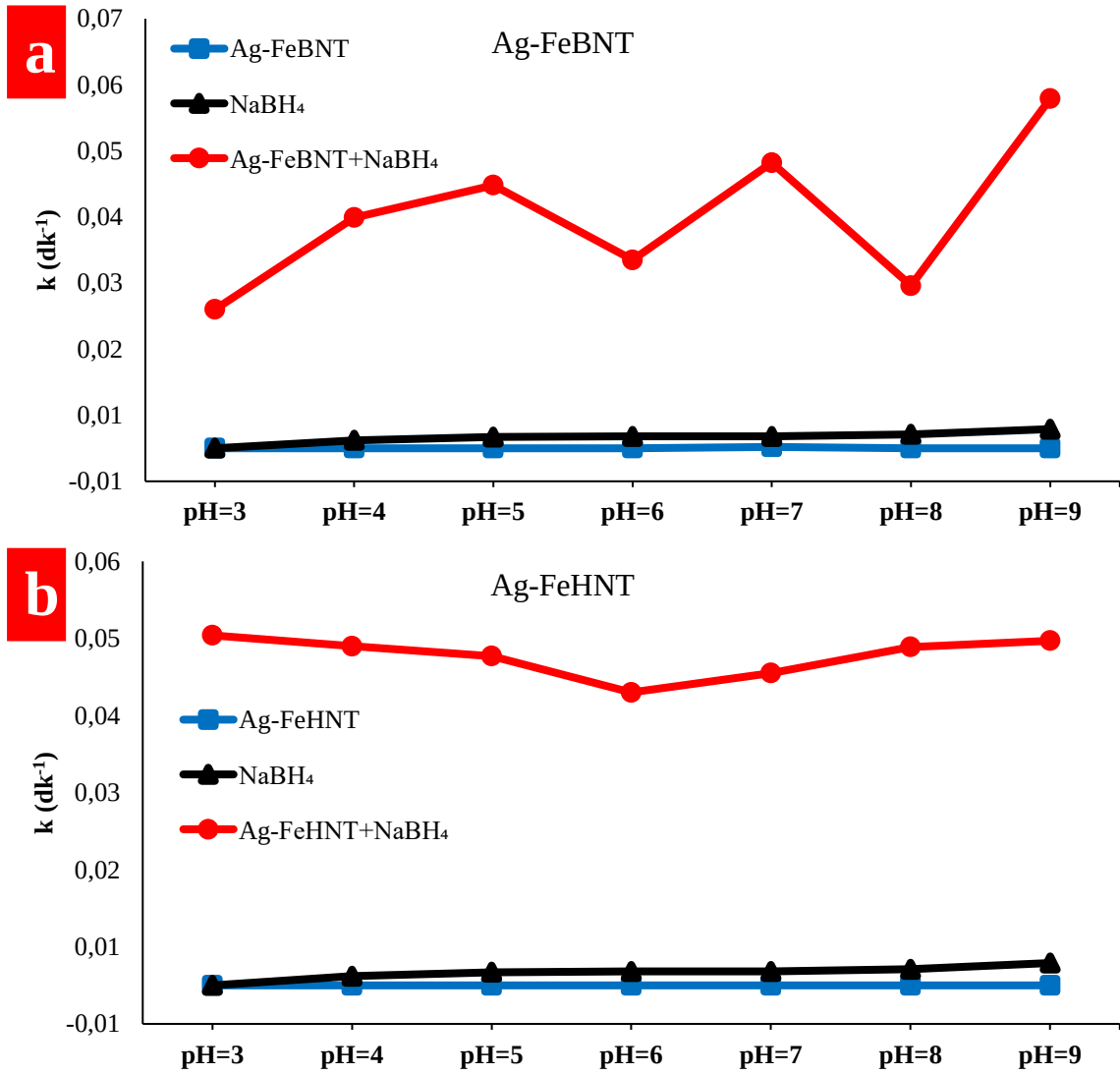
Deneyde incelenen 3 ila 9 pH aralığında MNZ net nötr yüke sahip olduğu için katalizörlerin yüzeyleri ile MNZ molekülleri arasında elektrostatik etkileşimin yanında farklı mekanizmaların da etkili olduğu düşünülebilir (Carrales-Alvarado ve diğ., 2014; Rivera-Utrilla ve diğ., 2009). Bu durumda MNZ ve katalizör yüzeyi arasında $\pi-\pi$ dispersiyon etkileşimlerinin etkili bir mekanizma olduğu düşünülmektedir (Carrales-Alvarado ve diğ., 2014). Ayrıca, MNZ maksimum çözünürlüğüne $pH \leq 2$ durumunda ulaşmakta ve pH arttıkça MNZ'nin çözünürlüğü azalmaktadır (Wu ve Fassih, 2005). Lundelius kuralına göre çözünürlük ile adsorpsiyon verimi ters orantılıdır (Aleanizy ve diğ., 2015). Bu sebeple yüksek pH'larda çözünürlüğü azalan MNZ ile katalizör yüzeyi arasında artan hidrofobik etkileşimlerin de MNZ'nin katalitik bozunma veriminin artmasına sebep olması muhtemeldir (Aleanizy ve diğ., 2015; Carrales-Alvarado ve diğ., 2014; Morovati ve diğ., 2023).

Bununla birlikte; incelenen pH aralığında MNZ net nötr yüke sahip olmasına rağmen, aslında yapıdaki nitro grubunun polar yapısından dolayı zwitteriyonik özelliğe sahiptir (Lopes-de-Campos ve diğ., 2018). Bu sebeple; MNZ yapısındaki, aynı anda hem pozitif hem de negatif yüke sahip olan nitro grubu ile katalizör yüzeyi arasında elektrostatik etkileşimlerin de meydana gelmiş olması muhtemeldir. Katalizörlerin pH_{pzc} değerlerinin altında ve üstündeki pH değerlerinde, katalizörlerin net yükü değişmesine rağmen, MNZ'nin çift yüklü yapısı sayesinde, MNZ ve katalizör arasındaki etkileşim devam etmiş ve MNZ verimli bir şekilde giderilebilmiştir (Vasseghian ve diğ., 2022). Tüm pH değerlerinde Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörleri için %75'in üzerinde giderimin sağlanmış olması da bu teoriyi desteklemektedir.

MNZ'nin giderim mekanizmasının açıklandığı Bölüm 4.3.6'da da bahsedileceği gibi, MNZ'nin bozunmasının yapıdaki nitro grubu üzerinden gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Dolayısıyla, bu grup aracılığıyla MNZ ve katalizör arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşimlerin katalitik bozunma sürecinde etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.48. 90 dk'lık temas süresi sonunda MNZ'nin Ag-FeBNT (**a**) ve Ag-FeHNT (**b**) ile giderimine pH'nın etkisi [deney şartları; temas süresi: 90 dk, NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]



Şekil 4.49. MNZ'nin Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile giderimine pH'ın etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyonda 0 mM), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

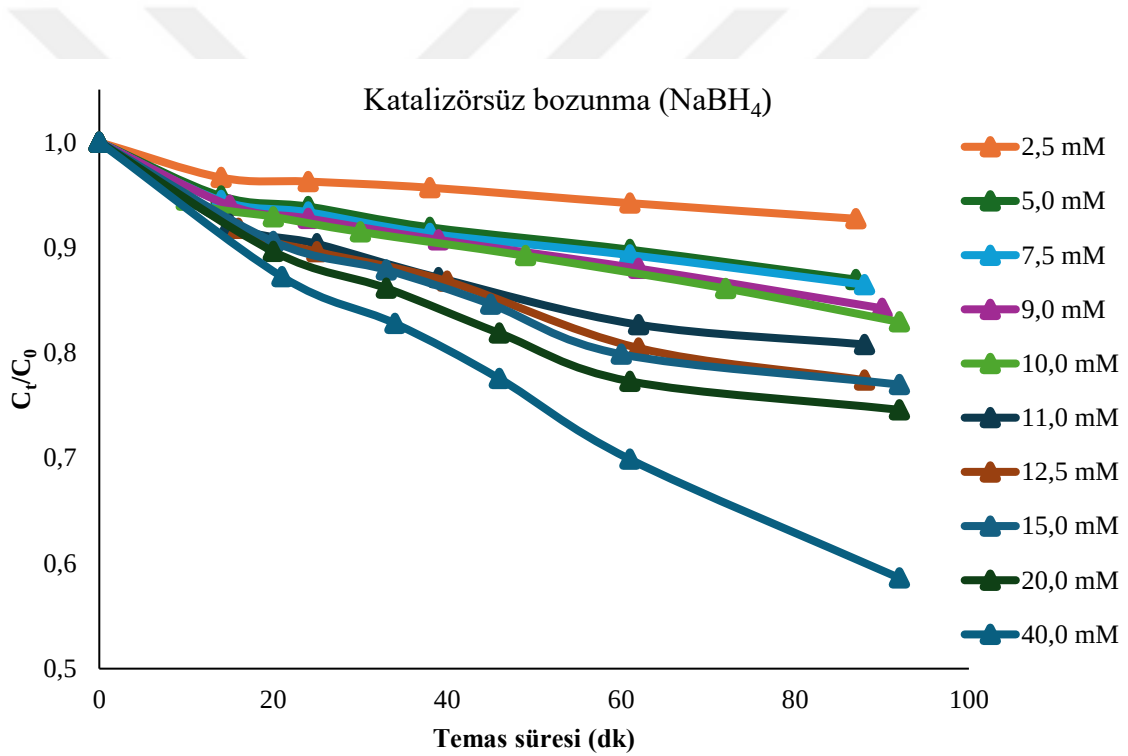
Çizelge 4.7. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile MNZ giderim proseslerine pH'ın etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

pH	NaBH ₄		Ag-FeBNT		Ag-FeBNT + NaBH ₄		Ag-FeHNT		Ag-FeHNT + NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
3	M/D*	0,0000	M/D*	0,0000	0,9220	0,0210	M/D*	0,0000	0,8223	0,0454
4	0,9774	0,0012	M/D*	0,0000	0,9673	0,0349	M/D*	0,0000	0,9077	0,0440
5	0,9856	0,0017	M/D*	0,0000	0,9419	0,0398	M/D*	0,0000	0,9156	0,0427
6	0,9848	0,0018	M/D*	0,0000	0,9344	0,0285	M/D*	0,0000	0,8704	0,0380
7	0,9516	0,0018	0,9616	0,0002	0,9353	0,0432	M/D*	0,0000	0,9772	0,0405
8	0,9493	0,0021	M/D*	0,0000	0,9151	0,0246	M/D*	0,0000	0,9337	0,0439
9	0,9698	0,0029	M/D*	0,0000	0,9596	0,0529	M/D*	0,0000	0,9776	0,0447

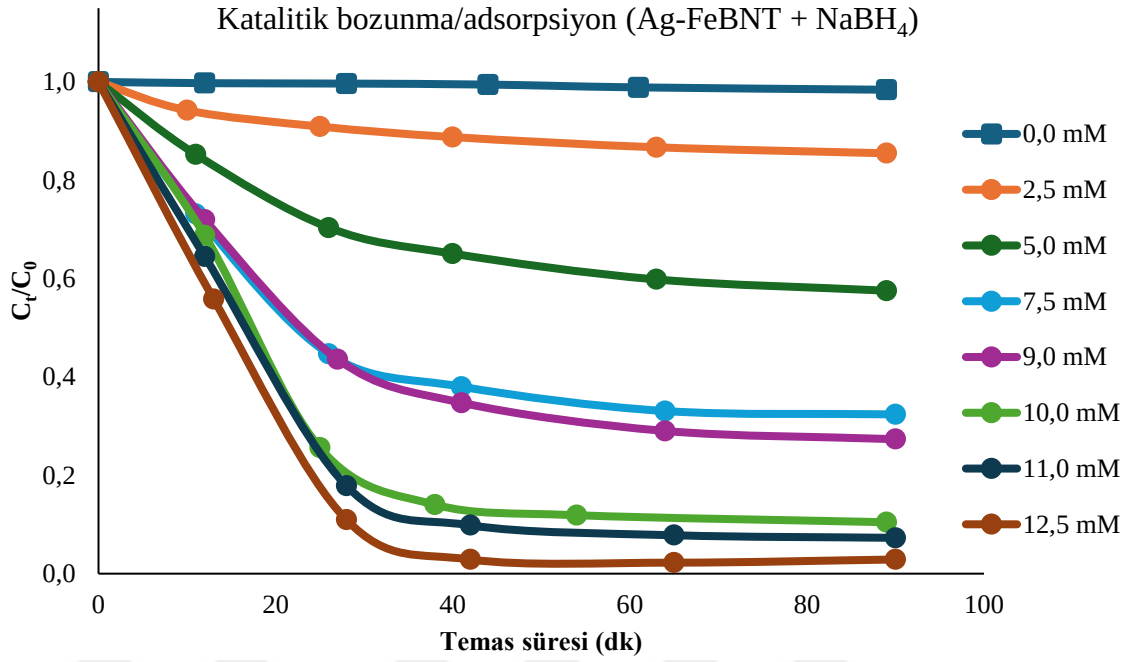
*Mevcut değil

4.3.1.3. Ortamdaki NaBH_4 derişiminin etkisi

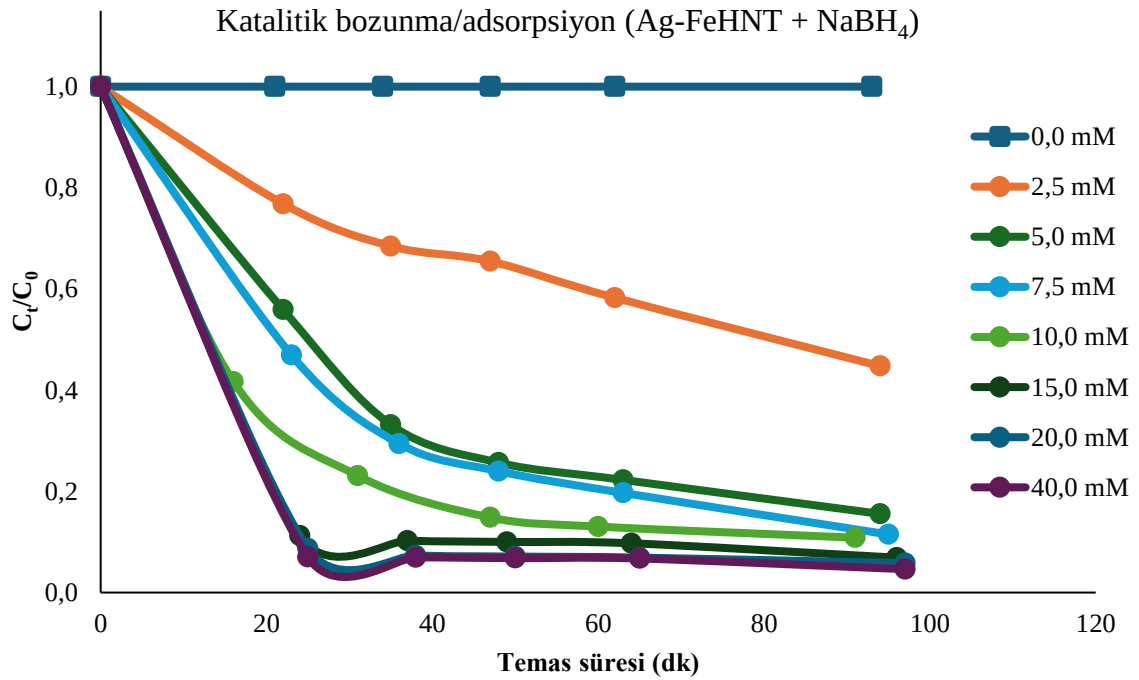
MNZ'nin giderimine ortamdaki NaBH_4 derişiminin etkisinin belirlenmesi için farklı derişimlerde NaBH_4 kullanılarak yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağılı olarak sunulan sonuçları; katalizörsüz bozunma için Şekil 4.50'de, Ag-FeBNT ile katalitik bozunma ve adsorpsiyonu için Şekil 4.51'de, Ag-FeHNT ile katalitik bozunma ve adsorpsiyonu için Şekil 4.52'dedir. Şekil 4.53(a)'da 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm NaBH_4 derişimleri için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.53(b)'de ve Çizelge 4.8'de tüm NaBH_4 derişimleri için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.8'de kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



Şekil 4.50. MNZ'nin NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına NaBH_4 derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT dozajları: $0,00 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.51. MNZ'nin NaBH₄ ve Ag-FeBNT varlığında katalitik bozunmasına NaBH₄ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.52. MNZ'nin NaBH₄ ve Ag-FeHNT varlığında katalitik bozunmasına NaBH₄ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

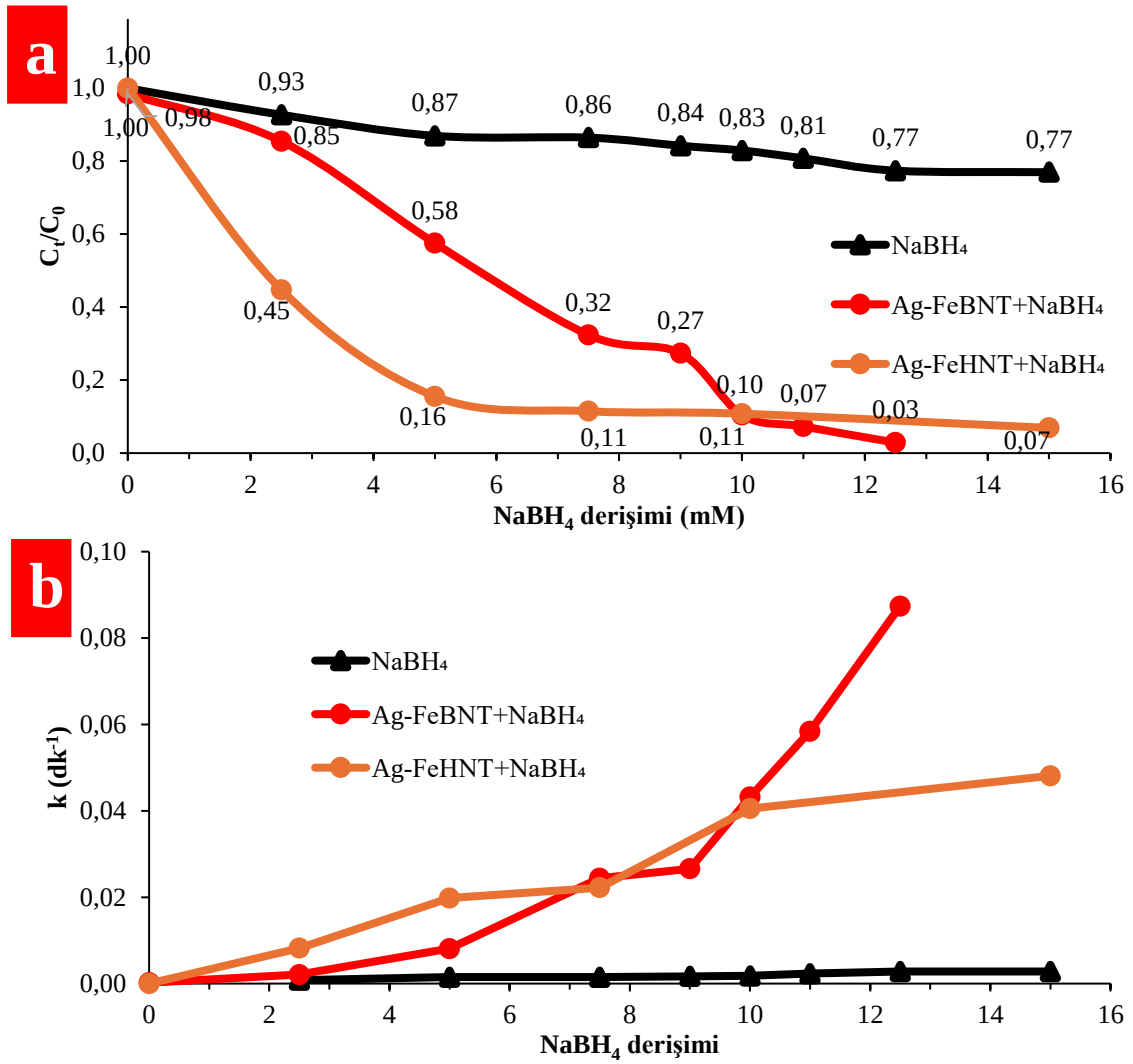
Sunulan bu sonuçlar, NaBH₄ derişimi arttıkça giderim veriminin yükseldiğini, ancak bu etkinin katalizör varlığına bağlı olarak farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Şekil 4.50'a göre; katalizör kullanılmadığında, NaBH₄ derişimi arttıkça verimde hafif bir

artış olsa da genel olarak giderim verimi düşük kalmış ve NaBH_4 'ün katalizör yokluğunda sınırlı bir indirgeme kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.51 ve 4.52'ye göre; Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörlerinin varlığında ise, NaBH_4 derişimi arttıkça reaksiyon hızı ve giderim veriminde belirgin bir artış kaydedilmiştir. Bunun nedeni; ortamdaki katalizörün, NaBH_4 ile MNZ arasında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmesi ve reaksiyon için daha fazla aktif merkez sağlamasıyla açıklanabilir (Pan ve diğ., 2018). Şekil 4.53(a)'ya göre; 90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT katalizörü ile 0,10, Ag-FeHNT katalizörü ile 0,11 olarak C_t/C_0 değerlerinin elde edildiği [Şekil 4.53(a)], yani sırasıyla %90 ve %89 giderim verimi sağlayan, 10 mM NaBH_4 derişimi, optimum koşul olarak belirlenmiştir, çünkü bu noktadan sonra verim artışı daha sınırlı kalmıştır.

Şekil 4.50, 4.51 ve 4.52'de görüldüğü üzere; giderim veriminin artış hızının belirli bir derişimden sonra düşmesi, katalitik reaksiyonlarda sıkça gözlenen doygunluk fenomeni ile ilişkilendirilebilir. NaBH_4 derişiminin 10 mM'a kadar arttığı durumda, reaksiyon hızında ve verimde gözlenen artış, katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere daha fazla reaktantın ulaşmasına bağlıdır. Ancak, 10 mM sonrasında katalizör yüzeyindeki aktif bölgeler doyuma ulaşmış olabilir ve bu seviyeden sonra NaBH_4 'ün daha fazla eklenmesi, reaksiyon hızında ve veriminde sınırlı bir artışa neden olmuştur. Bu durum, katalizör yüzeyinde meydana gelen doygunluk etkisinin bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir (Ross, 2011).

Şekil 4.53(b) ve Çizelge 4.8'den, Ag-FeBNT ile katalitik bozunma prosesinde kullanılan NaBH_4 derişimi arttırıldıkça k sabitlerinin önemli ölçüde artmaya devam ettiği görülmektedir. Ancak katalizörsüz bozunma ve Ag-FeHNT ile katalitik bozunma prosesinde NaBH_4 derişimi arttırıldıkça k sabitindeki artış nispeten daha sınırlı olmuştur. Buna göre, NaBH_4 derişiminin arttırılması Ag-FeBNT ile katalitik bozunma prosesinde daha hızlı bir şekilde dengeye ulaşmasını sağlayabilir. Ayrıca 10 mM NaBH_4 derişiminde Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT için elde edilen k sabitleri birbirine çok yakındır ($0,0432$ ve $0,0405 \text{ dk}^{-1}$) ve 10 mM NaBH_4 kullanıldığında her iki nanokompozit için yaklaşık 40 dk'da dengeye ulaşmış olduğu Şekil 4.51 ve 4.52'den anlaşılmaktadır. Bu süre, reaksiyonun daha kolay incelenebilmesi ve diğer parametrelerin etkilerinin araştırılabilmesi için uygundur.

Sonuç olarak, 10 mM NaBH_4 seviyesinde optimum giderimin elde edilmesi, ve NaBH_4 'ün aşırı kullanımının önüne geçmek amacıyla optimum NaBH_4 derişimi 10 mM olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.53. 90 dk'lık temas süresi sonunda MNZ'nin giderimine NaBH_4 derişiminin etkisi **(a)** MNZ'nin giderimine NaBH_4 derişiminin etkisi denemelerine ait k sabitleri **(b)** [deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

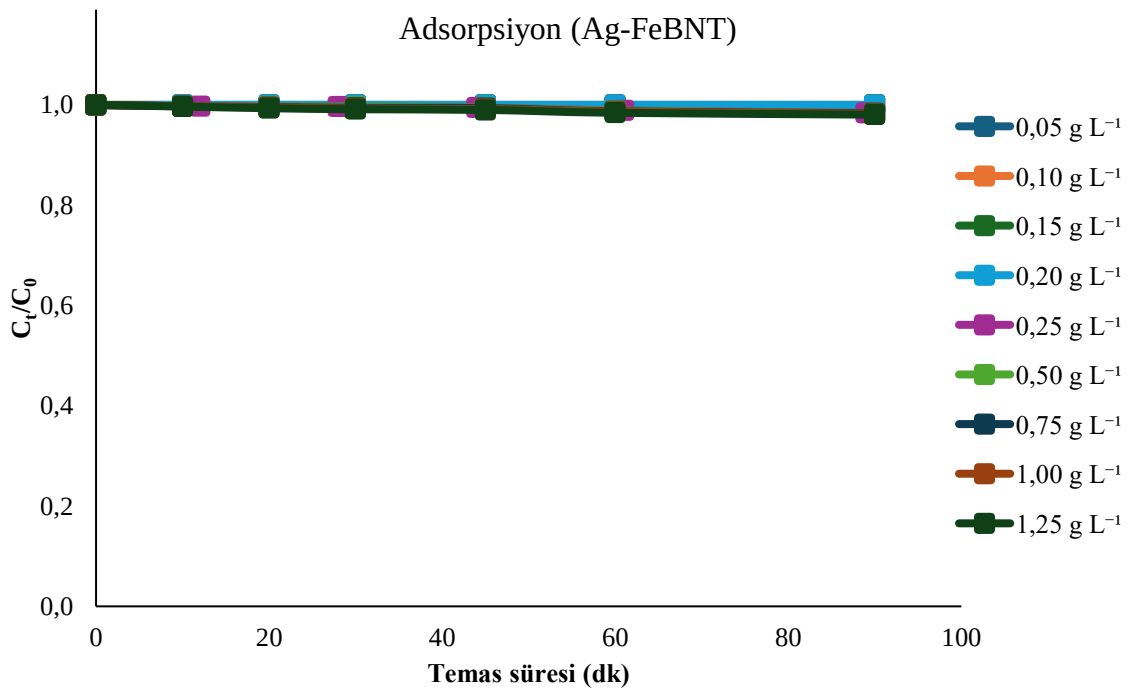
Çizelge 4.8. MNZ giderim proseslerine NaBH_4 derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri

NaBH_4 derişimi	Giderim Prosesleri					
	NaBH_4		Ag-FeBNT+ NaBH_4		Ag-FeHNT+ NaBH_4	
	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)
0,0 mM			0,9616	0,0002	M/D*	0,0000
2,5 mM	0,8952	0,0008	0,8848	0,0021	0,9833	0,0082
5,0 mM	0,9360	0,0015	0,9114	0,0081	0,9237	0,0198
7,5 mM	0,9201	0,0015	0,9596	0,0244	0,9507	0,0222
9,0 mM	0,9471	0,0017	0,9828	0,0266		
10,0 mM	0,9516	0,0018	0,9353	0,0432	0,9772	0,0405
11,0 mM	0,9230	0,0023	0,9800	0,0584		
12,5 mM	0,9612	0,0028	0,9782	0,0874		
15,0 mM	0,9400	0,0028			0,7982	0,0481
20,0 mM	0,9334	0,0032			0,8242	0,0545
40,0 mM	0,9973	0,0058			0,7807	0,0551

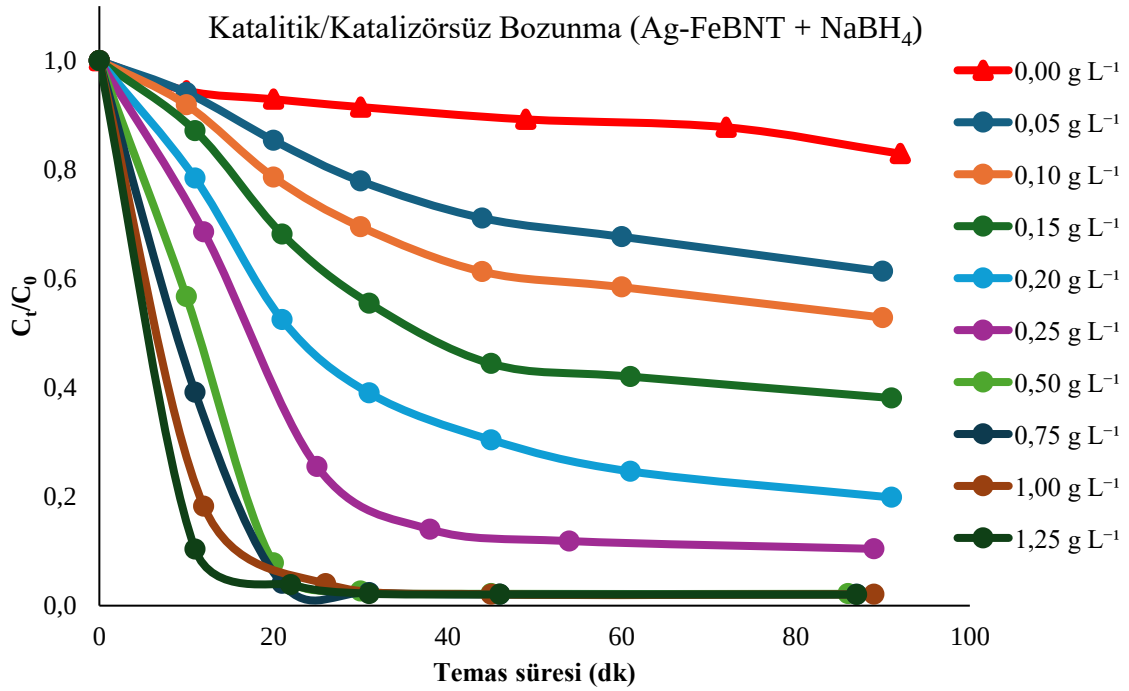
* Mevcut değil

4.3.1.4. Nanokompozit dozajının etkisi

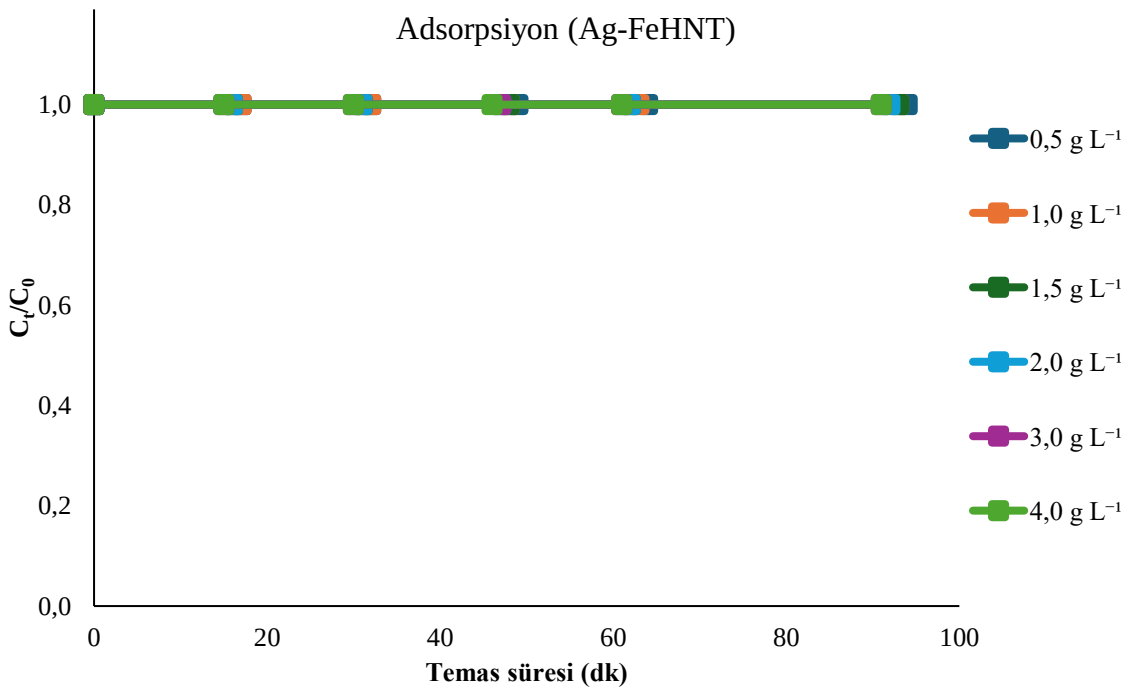
MNZ'nin giderimine nanokompozit (Ag-FeBNT veya Ag-FeHNT) dozajlarının etkisinin belirlenmesi için farklı dozajlarda Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT kullanılarak yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; Ag-FeBNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.54'te, Ag-FeBNT ile katalitik/katalizörsüz bozunma için Şekil 4.55'te, Ag-FeHNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.56'da, Ag-FeHNT ile katalitik/katalizörsüz bozunma için Şekil 4.57'dedir. Şekil 4.58'de 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm nanokompozit dozajları için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.59'da ve Çizelge 4.9'da tüm katalizör dozajları için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.9'da kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



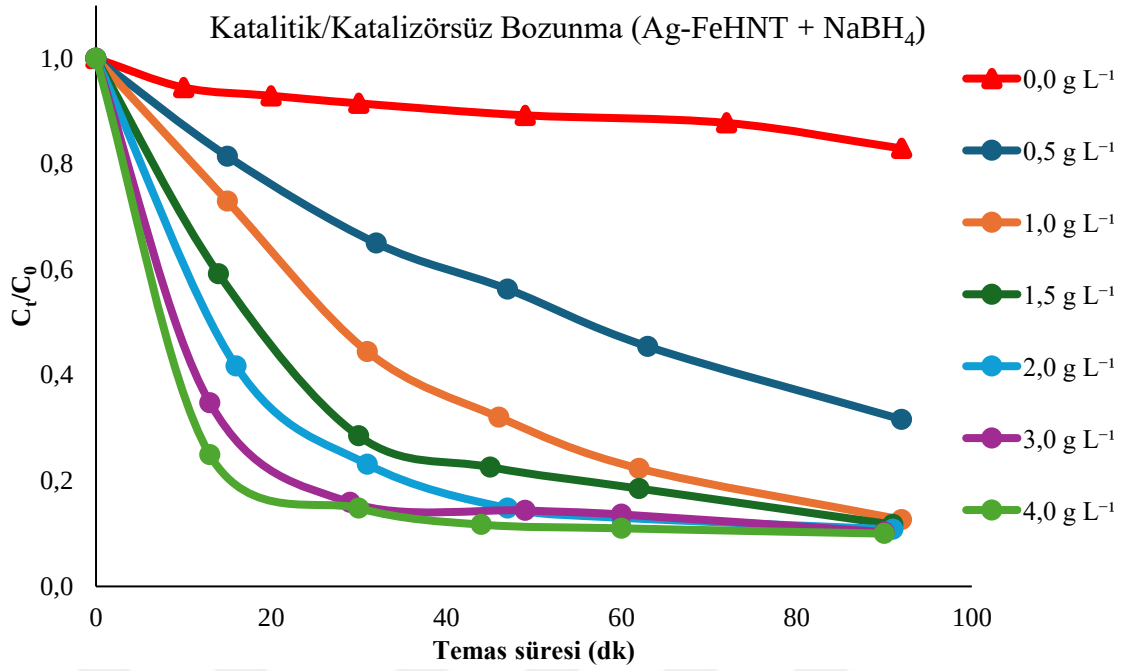
Şekil 4.54. MNZ'nin adsorpsiyonuna Ag-FeBNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 0 mM, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.55. MNZ'nin Ag-FeBNT ve NaBH₄ ile katalitik bozunmasına Ag-FeBNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.56. MNZ'nin adsorpsiyonuna Ag-FeHNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 0 mM, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.57. MNZ'nin Ag-FeHNT ve NaBH₄ ile katalitik bozunmasına Ag-FeHNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM, başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

Nanokompozit dozajının etkisinin incelendiği deney sonuçlarına göre, hem Ag-FeBNT hem de Ag-FeHNT ile uygulanan katalitik bozunma proseslerinde dozajın, MNZ'nin giderim verimi ve reaksiyon hızı üzerinde önemli etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir. Ancak adsorpsiyon prosesi için ise nanokompozit dozajının artırılması giderim veriminde anlamlı bir artışa sebep olmamıştır (Şekil 4.54 ve 4.56).

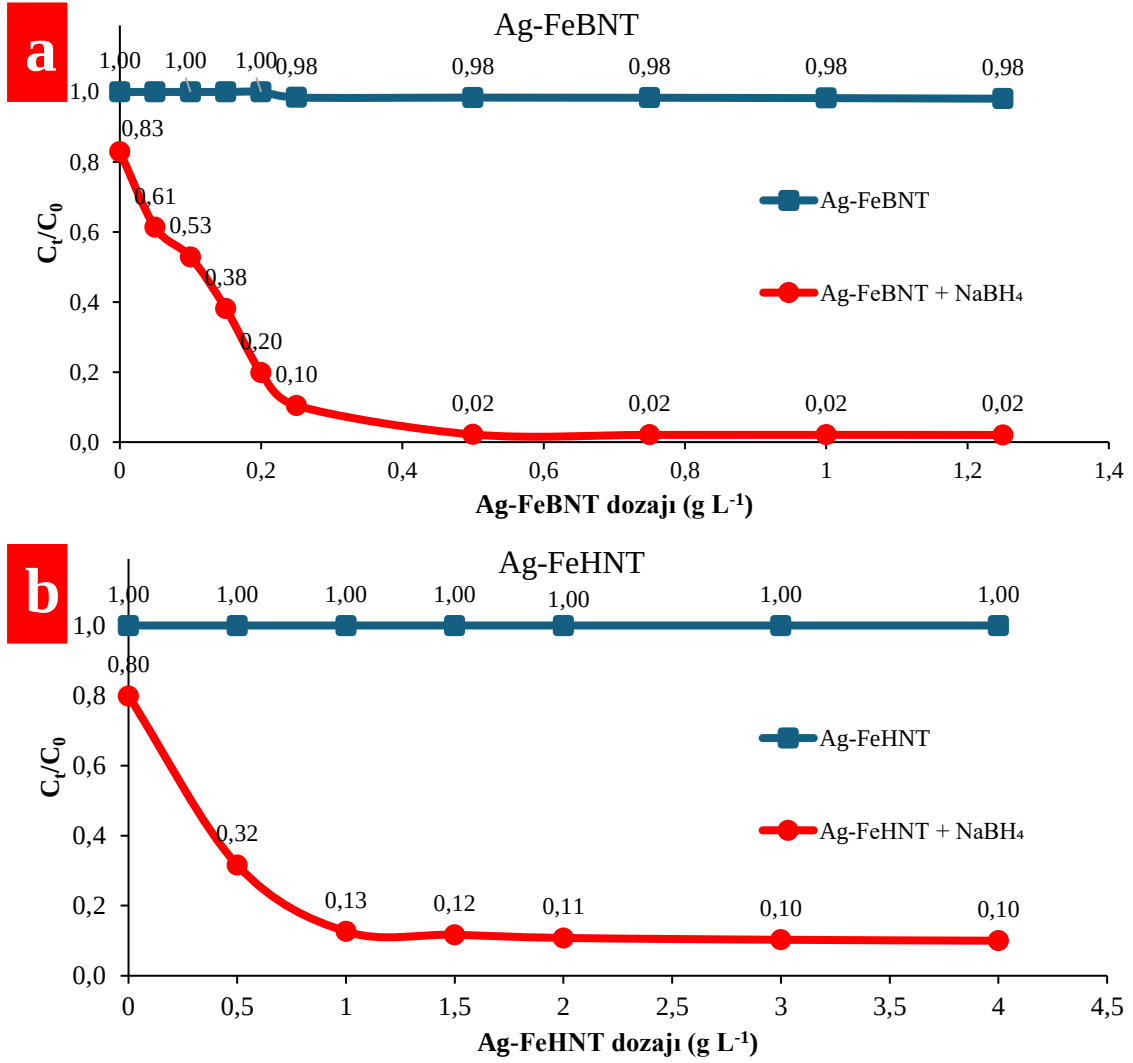
Şekil 4.55'e göre, Ag-FeBNT kullanılarak uygulanan katalitik bozunma prosesi için 0,25 g L⁻¹ dozajına kadar C_t/C_0 değerlerinde ciddi bir düşüş kaydedilmiştir. Ancak, bu dozajın üzerine çıkıldığında C_t/C_0 değerleri sabitlenmiş (yaklaşık 0,02) ve daha fazla katalizör eklenmesi giderim veriminde anlamlı bir artış sağlamamıştır. Şekil 4.59(a) ve Çizelge 4.9'a göre; k sabitleri de dozajla doğru orantılı olarak artış göstermiş, ancak 0,25 g L⁻¹'den itibaren bu artış hızı sınırlanmıştır. Özellikle 0,75 g L⁻¹'den sonra k sabitinde (0,0949'dan 0,1483 dk⁻¹'e) görülen sınırlı artış, reaksiyonun maksimum hızına ulaştığını ve daha fazla katalizör eklenmesinin reaksiyon hızını artırmada etkisiz kaldığını ifade eder.

Ag-FeHNT kullanılarak uygulanan katalitik bozunma deneylerinde de, Şekil 4.57'de görülebildiği gibi, benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. Katalizör miktarı artırıldıkça C_t/C_0 değerleri düşmüş ve giderim verimi artmıştır. Şekil 4.57'ye göre, 2,00 g L⁻¹ dozajından sonra katalizör miktarının artırılması giderim verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Ortamda yeterince NaBH₄, katalizör ve MNZ varsa giderim

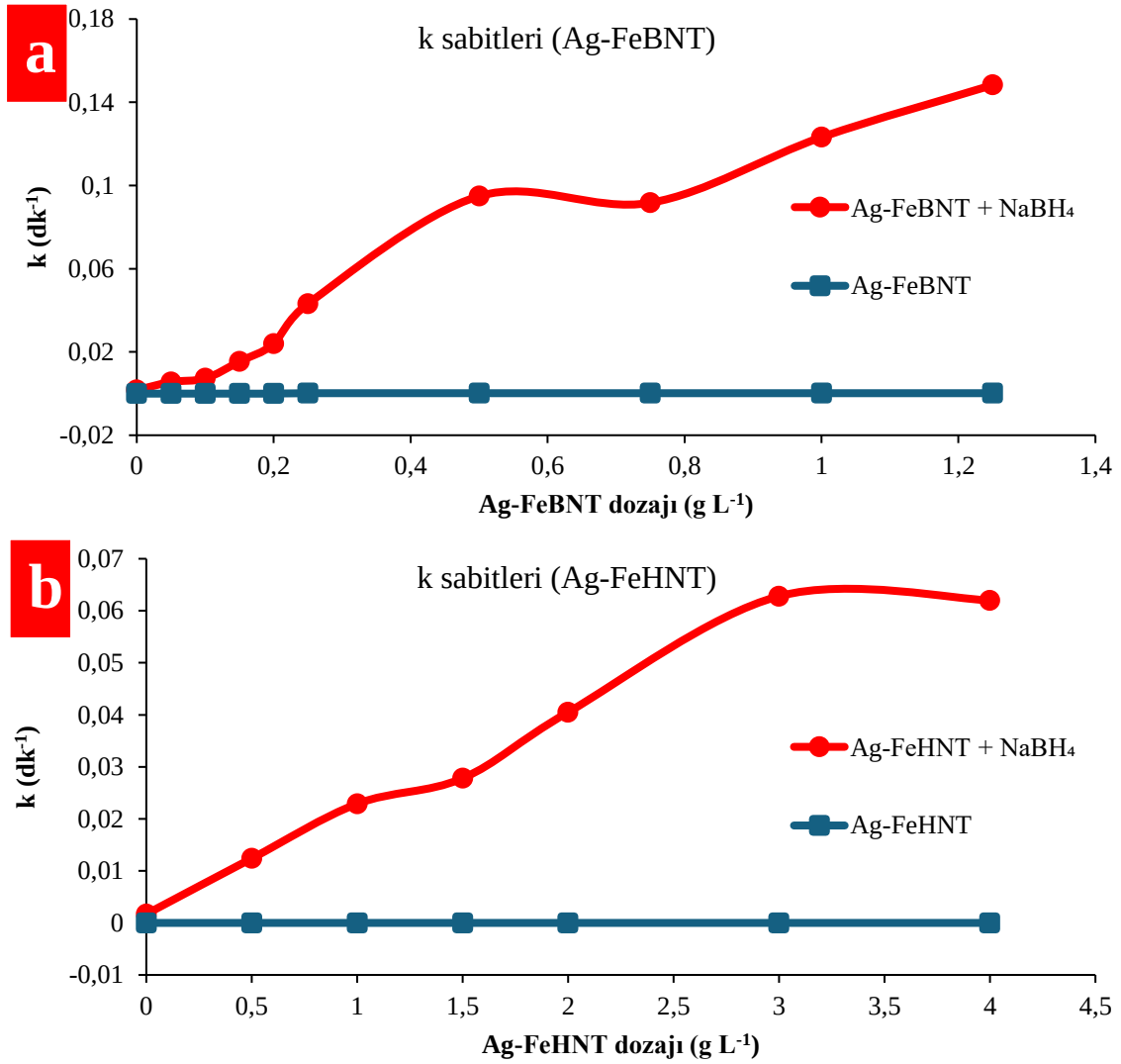
gerçekleşecektir, bunlardan birinin az olduğu durumda yüzey doygunluğa ulaşacaktır. 2,00 g L⁻¹ dozajından itibaren giderim veriminin sabitlenmesi, bu katalizörde de belirli bir noktadan sonra aktif yüzeylerin doygunluğa ulaştığını ve daha fazla katalizör eklenmesinin verim üzerindeki etkisinin azaldığını göstermektedir. Şekil 4.59(b) ve Çizelge 4.9'a göre; Ag-FeHNT'nin k sabitleri de benzer şekilde artmış, ancak 3 g L⁻¹ dozajından sonra (0,0628 dk⁻¹) bu artış durmuştur.

Yüksek dozajlarda, katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı artmasına rağmen çözelti ortamındaki MNZ ve NaBH₄ miktarı sabit kaldığından, fazla aktif yüzeyler boş kalır. Bu nedenle, optimum dozajın üzerindeki dozaj artışlarında giderim verimindeki artış sınırlı kalmıştır. Bu da, reaksiyonun, aktif yüzeylerin tam kapasiteyle kullanıldığı bir seviyeye ulaştığını ve fazladan katalizör eklenmesinin verimi daha fazla artırmadığını gösterir (Argyle ve Bartholomew, 2015). Ayrıca reaksiyonun çok hızlı gerçekleştiği durumlarda, diğer parametrelerin etkilerinin incelenmesi daha zor hale gelmektedir. Bu nedenle, Ag-FeBNT için 0,25 g L⁻¹ ve Ag-FeHNT için 2,00 g L⁻¹ dozajları, hem yeterli bir giderim verimi sağladığı hem de diğer parametrelerin etkilerinin, nispeten daha uzun bir zaman diliminde izlenmesine imkan verdiği için optimum olarak seçilmiştir (Acar ve diğ., 2023). Şekil 4.58'den de görülebileceği gibi 90 dk'lık temas süresi sonunda; 0,25 g L⁻¹ Ag-FeBNT kullanıldığında %90 giderim ($C_t/C_0=0,10$) ve 2,00 g L⁻¹ Ag-FeHNT kullanıldığında ise %89 giderim ($C_t/C_0=0,11$) elde edilmiştir.

NaBH₄ varlığında katalitik bozunmanın etkili bir şekilde gerçekleşmesi ve katalizör dozajının arttıkça bozunma veriminin artması, katalizörün, MNZ'nin indirgenerek bozunması sürecini hızlandırdığını göstermektedir. Adsorpsiyon prosesiyle elde edilen sonuçlarda giderimin gerçekleşmemesi, MNZ bozunumunun sadece katalitik mekanizmayla sağlandığını net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.58. 90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT **(a)** ve Ag-FeHNT **(b)** ile MNZ'nin giderimine katalizör dozajının etkisi [deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]



Şekil 4.59. Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile MNZ'nin giderimine katalizör dozajının etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), başlangıç MNZ derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

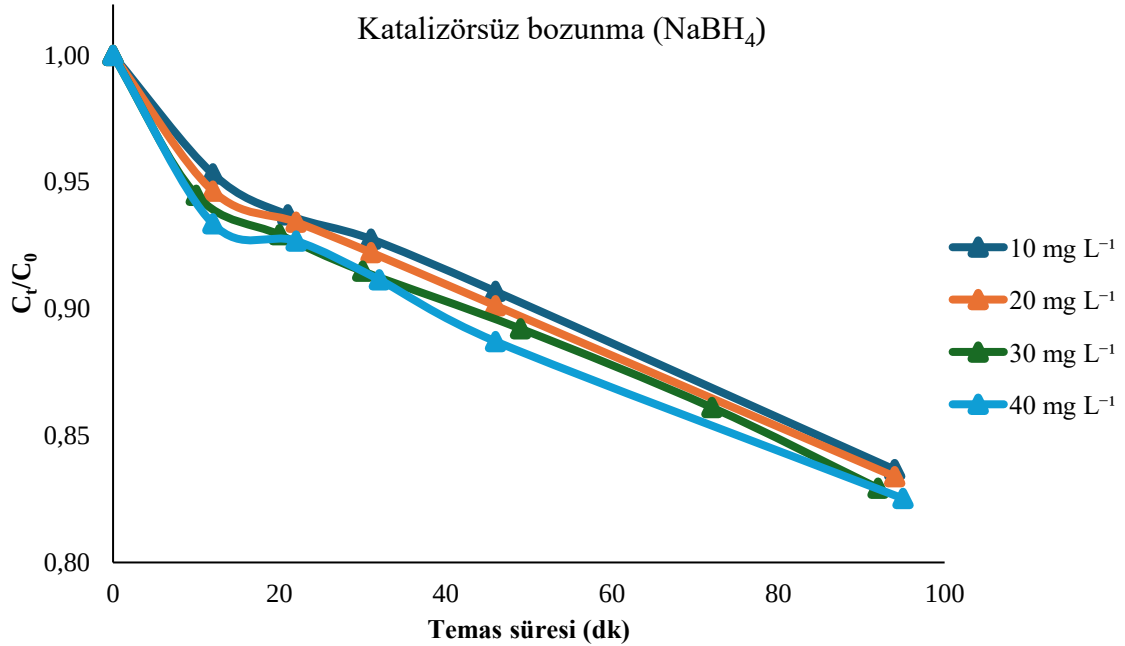
Çizelge 4.9. MNZ giderim proseslerine katalizör derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

Ag-FeBNT dozajı (g L ⁻¹)	Ag-FeBNT		Ag-FeBNT +NaBH ₄		Ag-FeHNT dozajı (g L ⁻¹)	Ag-FeHNT		Ag-FeHNT +NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)		R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
0,00	M/D*	0,0000	0,9261	0,0017	0,0	M/D*	0,0000	0,9261	0,0017
0,05	M/D*	0,0000	0,9435	0,0056	0,5	M/D*	0,0000	0,9987	0,0124
0,10	M/D*	0,0000	0,9032	0,0073	1,0	M/D*	0,0000	0,9933	0,0229
0,15	M/D*	0,0000	0,9511	0,0154	1,5	M/D*	0,0000	0,9304	0,0278
0,20	M/D*	0,0000	0,9641	0,0239	2,0	M/D*	0,0000	0,9772	0,0405
0,25	0,9616	0,0002	0,9353	0,0432	3,0	M/D*	0,0000	0,9789	0,0628
0,50	0,9526	0,0002	0,8942	0,0949	4,0	M/D*	0,0000	0,8928	0,0620
0,75	0,9636	0,0002	0,8458	0,0917					
1,00	0,9823	0,0002	0,9938	0,1232					
1,25	0,9704	0,0002	0,9513	0,1483					

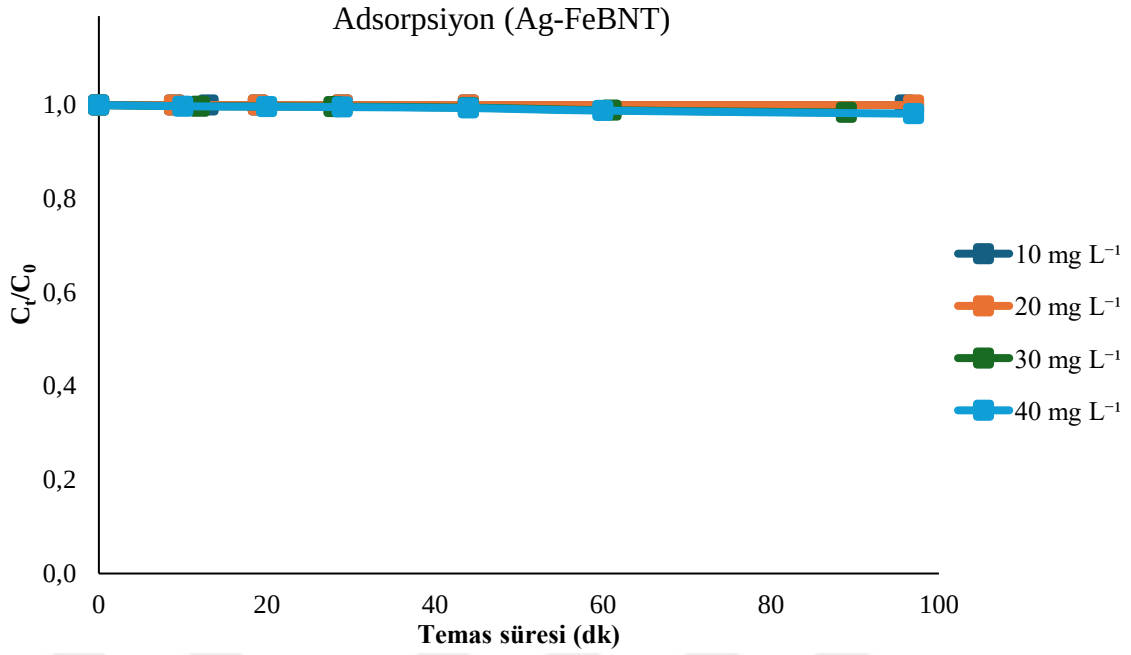
* Mevcut değil

4.3.1.5. Başlangıç MNZ derişiminin etkisi

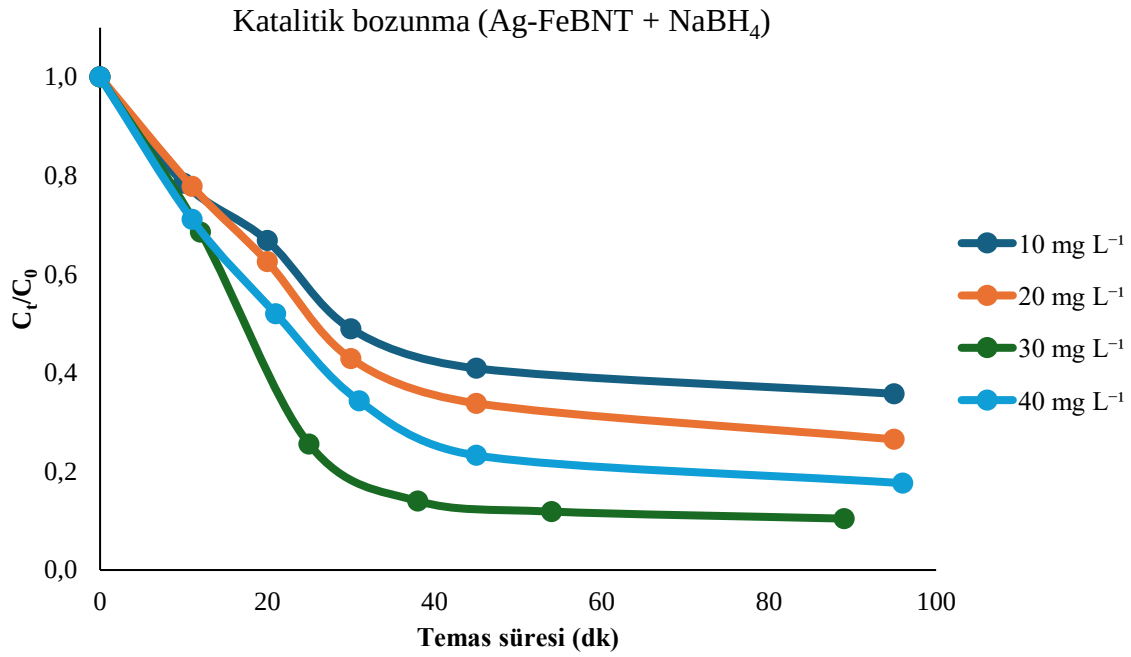
MNZ'nin giderimine başlangıç MNZ derişiminin (C_0) etkisinin belirlenmesi için farklı derişimlerde MNZ kullanılarak yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; katalizörsüz bozunma için Şekil 4.60'ta, Ag-FeBNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.61'de, Ag-FeBNT ile katalitik bozunma için Şekil 4.62'de, Ag-FeHNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.63'te, Ag-FeHNT ile katalitik bozunma için Şekil 4.64'tedir. Şekil 4.65'te 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm MNZ derişimleri için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.66'da ve Çizelge 4.10'da tüm MNZ derişimleri için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.10'da kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



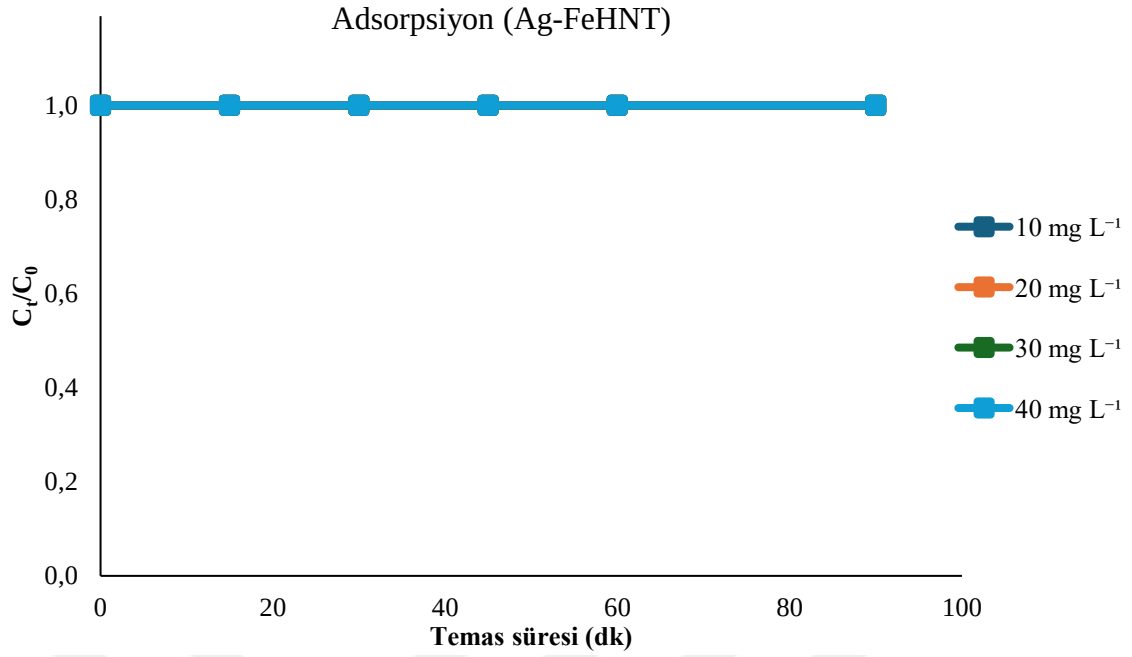
Şekil 4.60. MNZ'nin NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına başlangıç MNZ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH_4 derişimi: 10 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,00 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



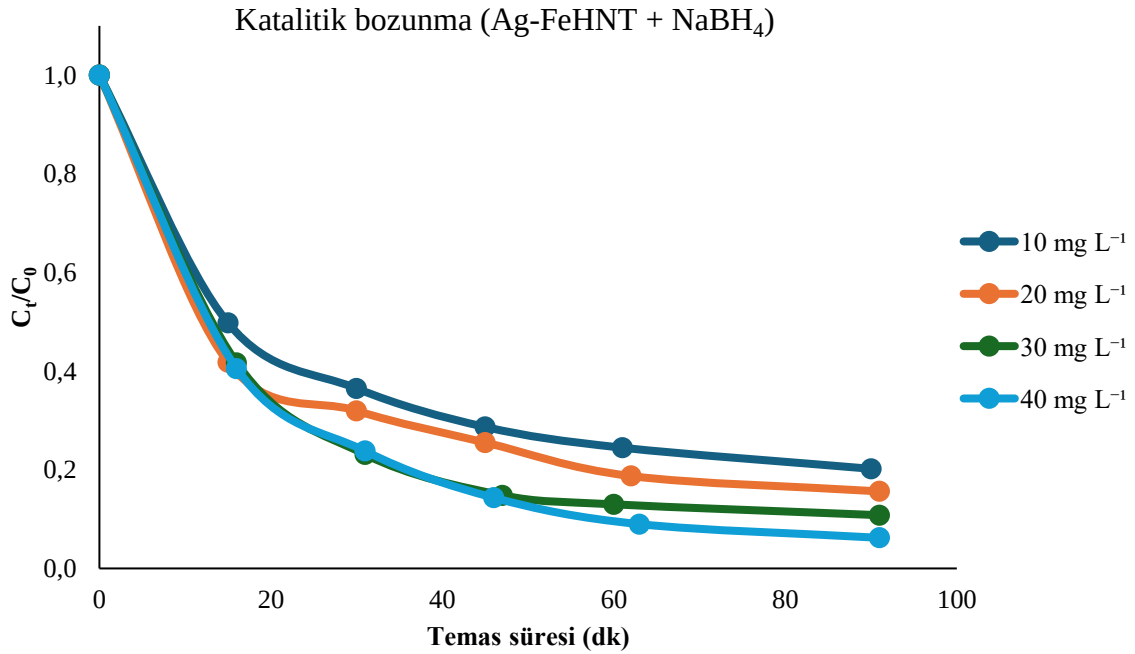
Şekil 4.61. Ag-FeBNT ile MNZ'nin adsorpsiyonuna başlangıç MNZ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozağı: 0,25 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.62. MNZ'nin Ag-FeBNT ve NaBH₄ varlığında katalitik bozunmasına başlangıç MNZ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM, Ag-FeBNT dozağı: 0,25 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.63. Ag-FeHNT ile MNZ'nin adsorpsiyonuna başlangıç MNZ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



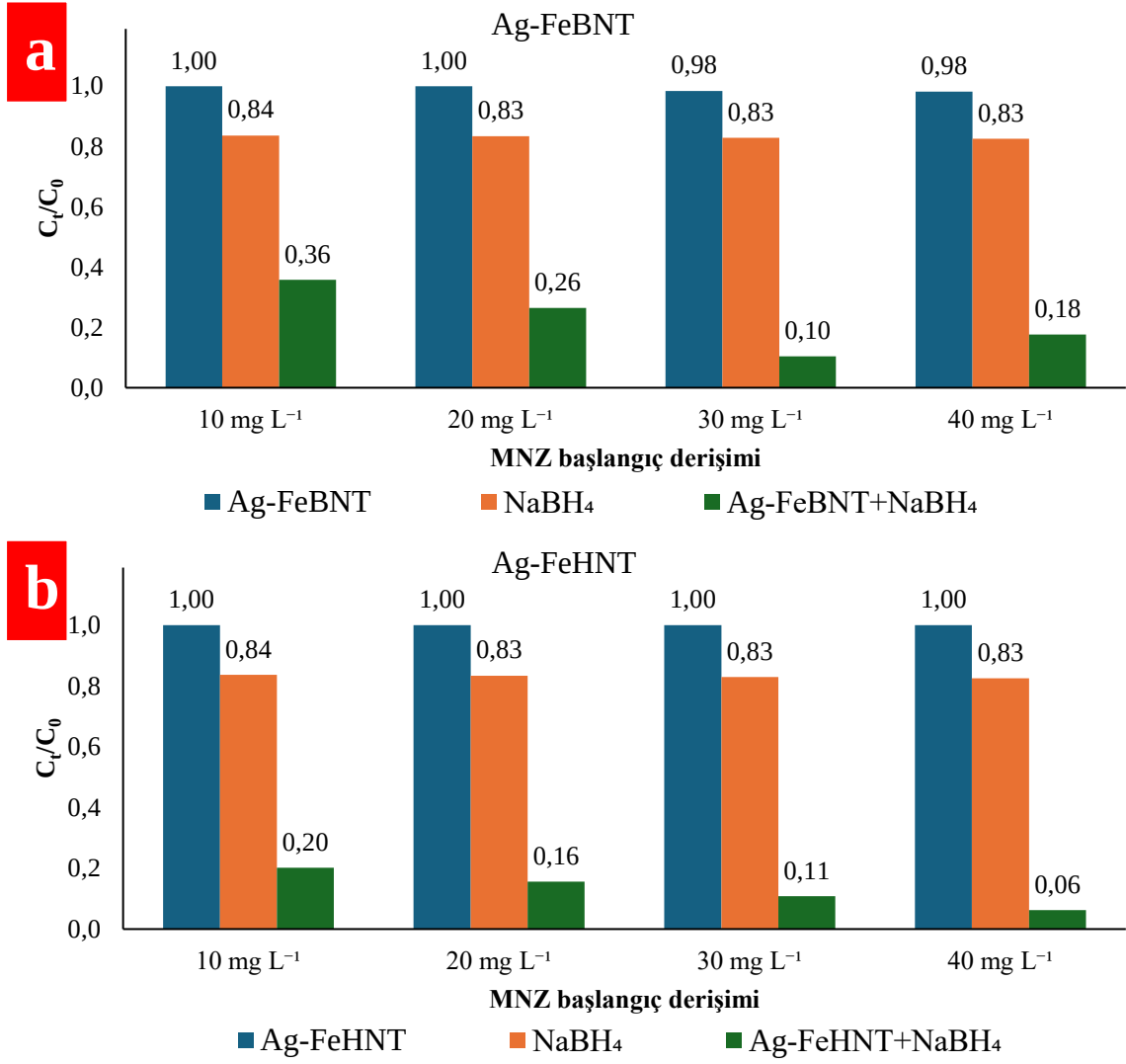
Şekil 4.64. MNZ'nin Ag-FeHNT ve NaBH₄ varlığında katalitik bozunmasına başlangıç MNZ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM, Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

Şekil 4.61 ve 4.63'te, her iki nanokompozitin de incelenen MNZ derişimlerinde herhangi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 4.62 ve 4.65(a)'ya göre, Ag-FeBNT ile gerçekleştirilen katalitik bozunma deneylerinde, başlangıç MNZ derişiminin 30 mg L⁻¹'ye kadar artmasıyla birlikte giderim verimi artış

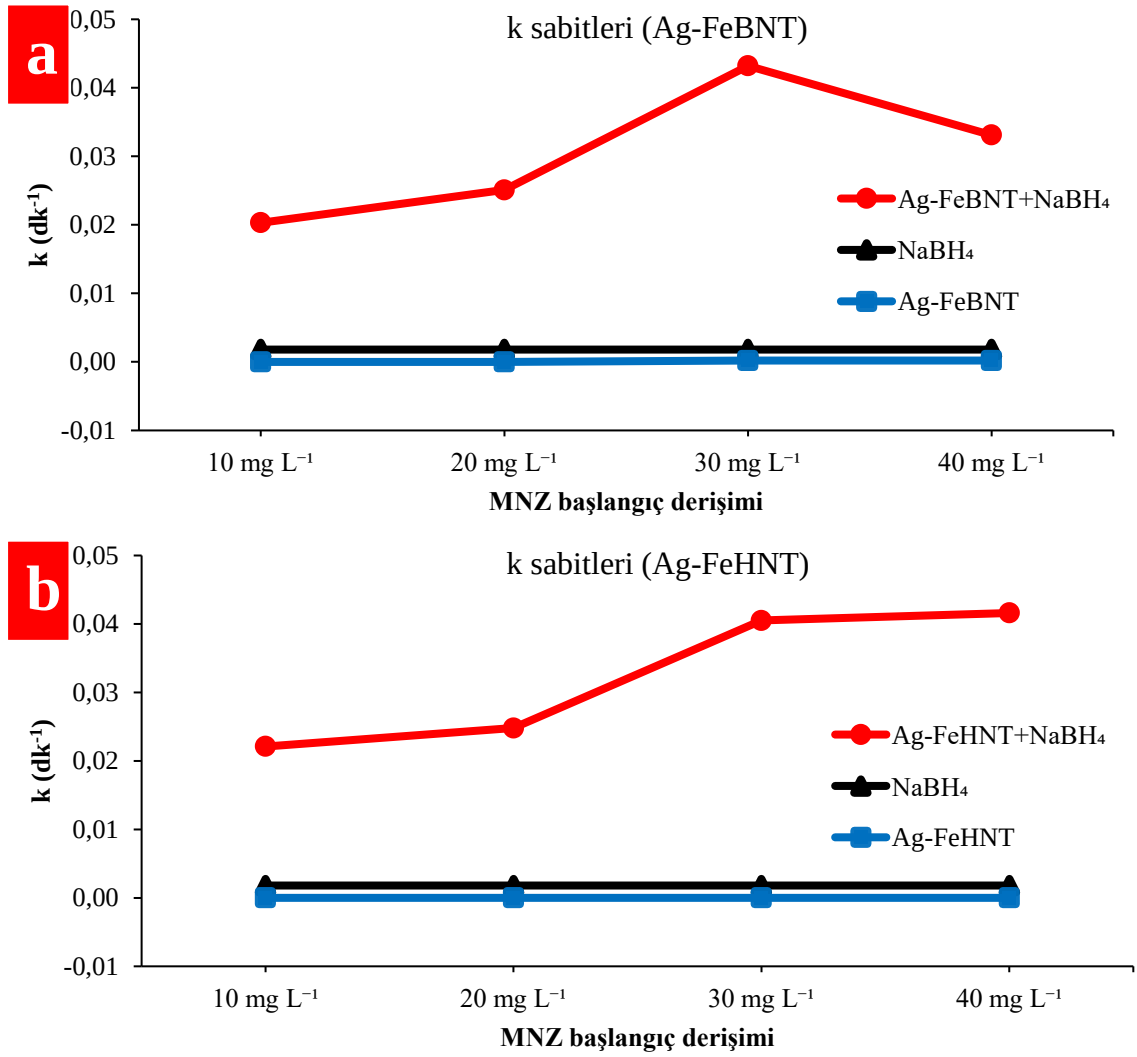
göstermiştir. 30 mg L⁻¹'lik derişimde C_t/C₀ değeri 0,10 olarak gözlemlenmiştir. Ancak, başlangıç MNZ derişimi 40 mg L⁻¹'ye çıkarıldığında giderim veriminde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir (C_t/C₀=0,18). Bu, daha yüksek derişimlerde, katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelerin, MNZ moleküllerinin bozunmasında yeterli gelmediğini ve katalitik sürecin etkinliğinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.66(a) ve Çizelge 4.10'da görülen reaksiyon hız sabitlerinde de benzer bir eğilim görülmüş, 30 mg L⁻¹'ye kadar artış eğiliminde olan reaksiyon hızı 40 mg L⁻¹'de düşüş göstermiştir (Kakavandi ve diğ., 2021).

Şekil 4.64 ve 4.65(b)'de sonuçları görülen, Ag-FeHNT katalizörü ile yapılan deneylerde ise farklı bir eğilim gözlenmiştir. Başlangıç MNZ derişimi 40 mg L⁻¹'ye kadar artırıldığında, giderim veriminin artmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. 30 mg L⁻¹ derişimde C_t/C₀ değeri 0,11 iken, 40 mg L⁻¹'de bu değer 0,06'ya düşmüştür. Bu durum, Ag-FeHNT katalizörünün daha yüksek MNZ derişimlerinde de etkin bir şekilde çalıştığını ve katalitik bozunma veriminin bu derişim aralığında daha iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.66(b) ve Çizelge 4.10'da görülen reaksiyon hız sabitlerinin de bu doğrultuda artış gösterdiği dikkat çekmektedir (Kakavandi ve diğ., 2021).

Sonuç olarak, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile optimum giderim veriminin ve reaksiyon hız sabitinin elde edilmiş olması sebebiyle 30 mg L⁻¹'lik MNZ derişimi her iki katalizör için uygun bir başlangıç koşulu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.65. 90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT (**a**) ve Ag-FeHNT (**b**) ile MNZ'nin giderimine başlangıç MNZ derişiminin etkisi [deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), sıcaklık: 25°C]



Şekil 4.66. Ag-FeBNT (**a**) ve Ag-FeHNT (**b**) ile MNZ'nin giderimine başlangıç MNZ derişiminin etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), sıcaklık: 25°C]

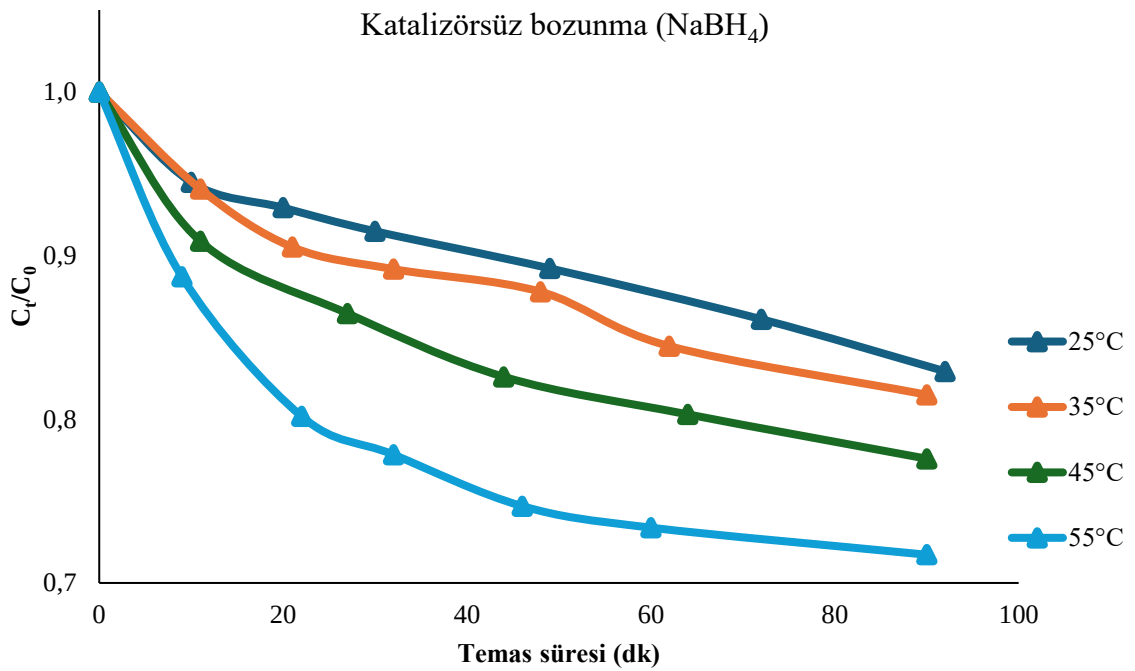
Çizelge 4.10. MNZ giderim proseslerine başlangıç MNZ derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

C ₀ (mg L ⁻¹)	NaBH ₄		Ag-FeBNT		Ag-FeBNT + NaBH ₄		Ag-FeHNT		Ag-FeHNT + NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
10	0,9700	0,0018	M/D*	0,0000	0,9804	0,0203	M/D*	0,0000	0,9102	0,0221
20	0,9595	0,0018	M/D*	0,0000	0,9838	0,0251	M/D*	0,0000	0,9020	0,0248
30	0,9516	0,0018	0,9616	0,0002	0,9353	0,0432	M/D*	0,0000	0,9772	0,0405
40	0,9309	0,0018	0,9773	0,0002	0,9966	0,0331	M/D*	0,0000	0,9826	0,0416

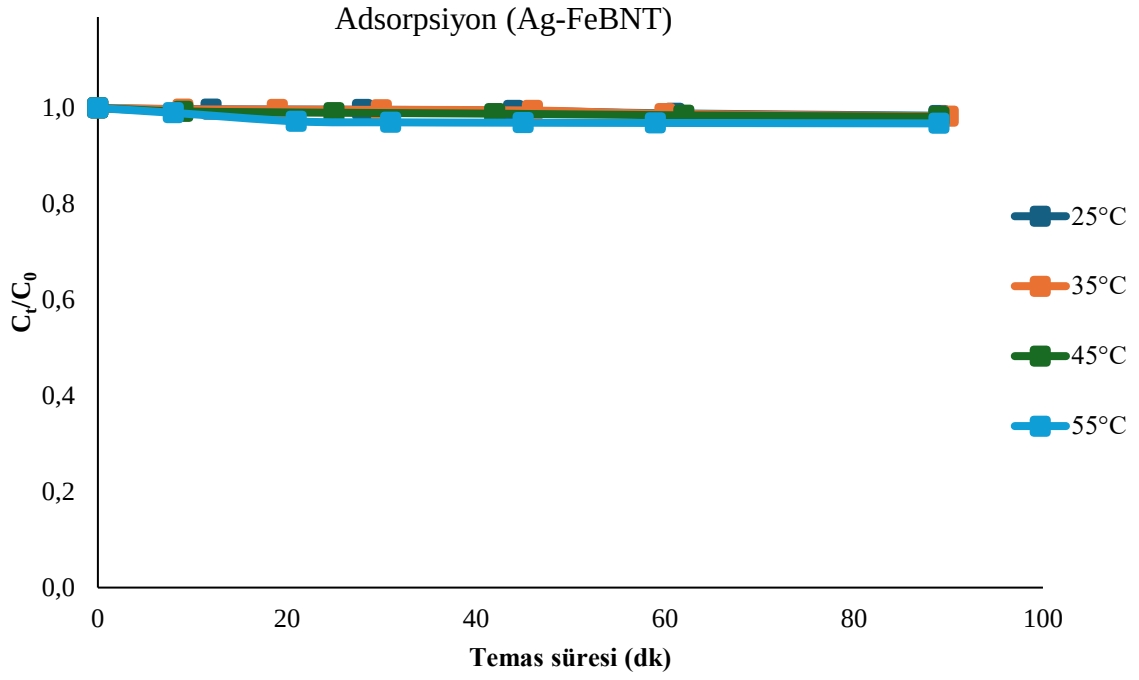
* Mevcut değil

4.3.1.6. Sıcaklığın etkisi

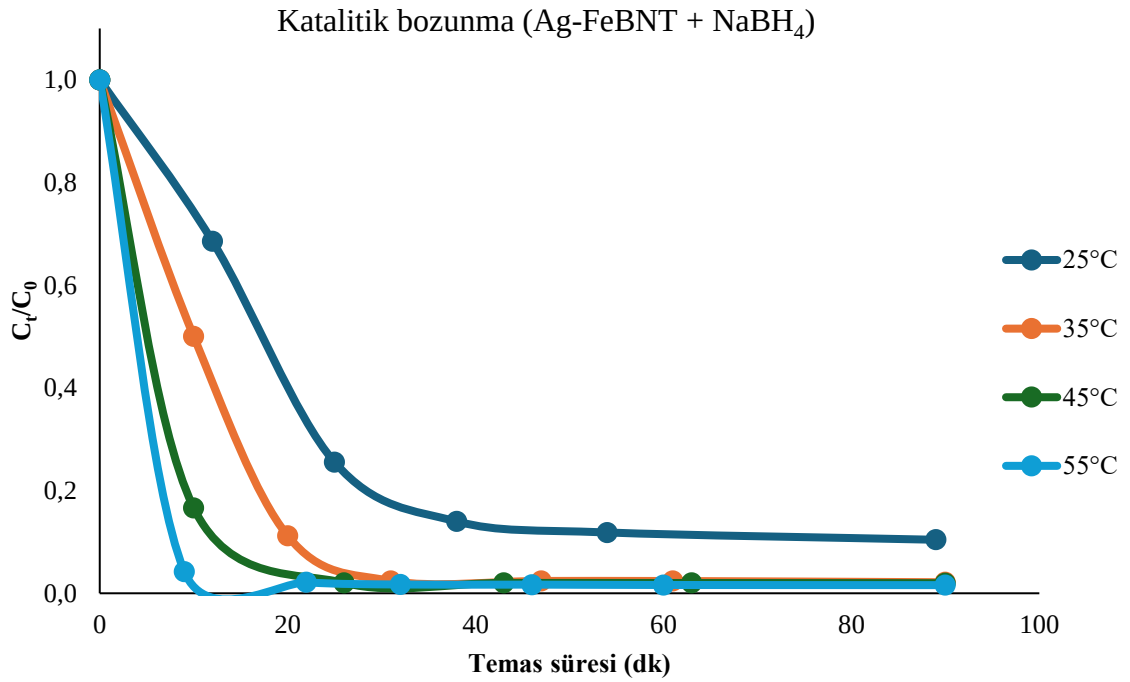
MNZ'nin giderimine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; katalizörsüz bozunma için Şekil 4.67'de, Ag-FeBNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.68'de, Ag-FeBNT ile katalitik bozunma için Şekil 4.69'da, Ag-FeHNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.70'te, Ag-FeHNT ile katalitik bozunma için Şekil 4.71'dedir. Şekil 4.72'de 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm sıcaklıklar için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.73'te ve Çizelge 4.11'de tüm sıcaklıklar için katalizörsüz bozunma, Ag-FeBNT ile katalitik bozunma ve Ag-FeHNT ile katalitik bozunma denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.11'de kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



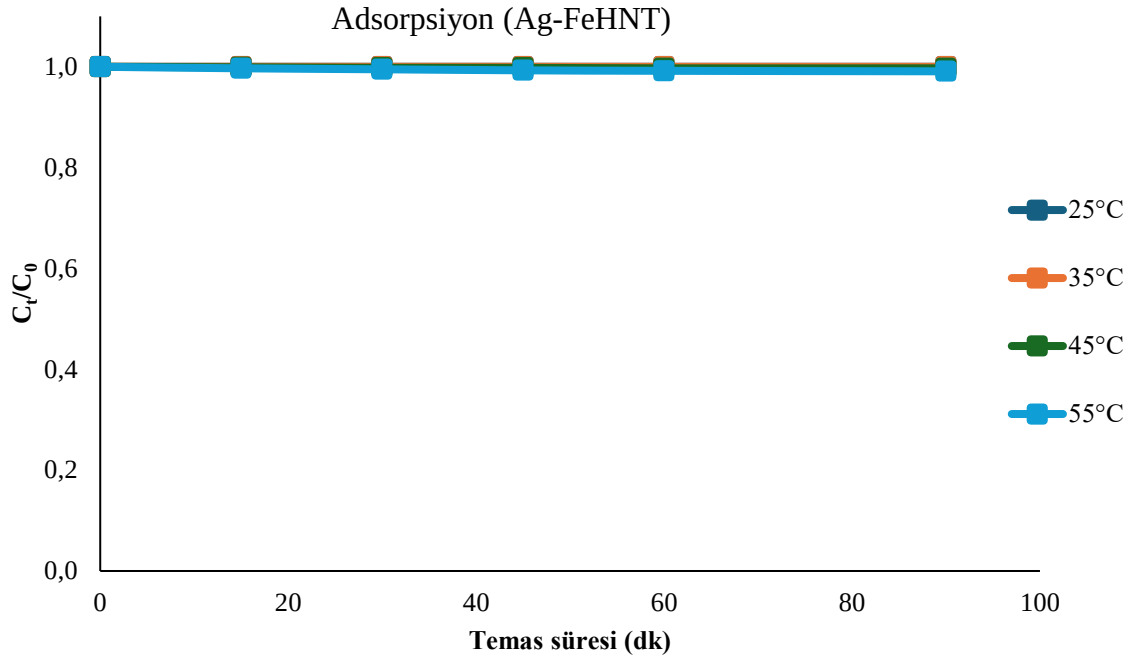
Şekil 4.67. MNZ'nin NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH_4 derişimi: 10 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,00 g L^{-1} , MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L^{-1})



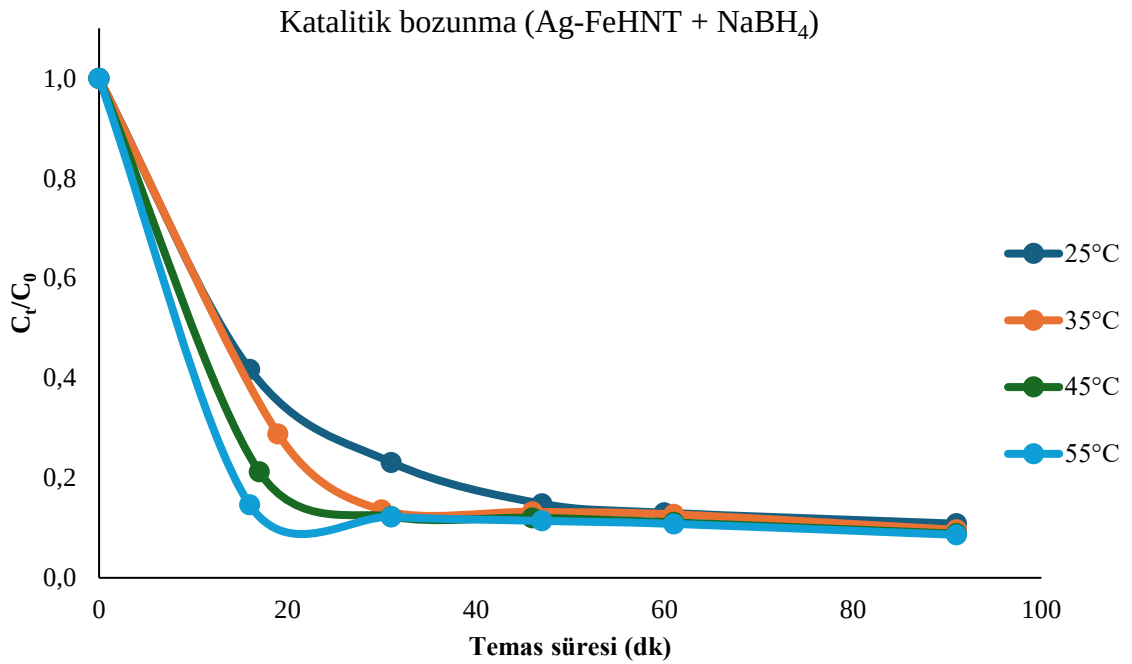
Şekil 4.68. Ag-FeBNT ile MNZ'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH_4 derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozajı: $0,25 \text{ g L}^{-1}$, MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L^{-1})



Şekil 4.69. MNZ'nin Ag-FeBNT ve NaBH_4 ile katalitik bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH_4 derişimi: 10 mM, Ag-FeBNT dozajı: $0,25 \text{ g L}^{-1}$, MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L^{-1})



Şekil 4.70. Ag-FeHNT ile MNZ'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹, MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L⁻¹)



Şekil 4.71. MNZ'nin Ag-FeHNT ve NaBH₄ ile katalitik bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 7, NaBH₄ derişimi: 10 mM, Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹, MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L⁻¹)

Şekil 4.67'deki katalizörsüz bozunma sonuçlarına göre, sıcaklığın artmasıyla katalizörsüz bozunma prosesi sonucu elde edilen C_t/C_0 değerlerinde azalma gözlenmiştir. Şekil 4.72'ye göre 90 dk temas süresi sonunda; 25°C'de C_t/C_0 değeri 0,83 iken, bu değer 55°C'de 0,72'ye düşmüştür. Şekil 4.73 ve Çizelge 4.11'de verilen sonuçlardan anlaşıldığı

üzere; k sabitleri de sıcaklıkla birlikte artış göstermiş ve 25°C 'de $0,0018 \text{ dk}^{-1}$ iken 55°C 'de $0,0078 \text{ dk}^{-1}$ olmuştur. Bu sonuçlar, sıcaklığın, MNZ'nin doğal bozunma hızını artırdığına işaret etmektedir. Ancak, katalizörsüz bozunma prosesi, katalitik proseslerle karşılaştırıldığında oldukça düşük bir verim sağlamıştır.

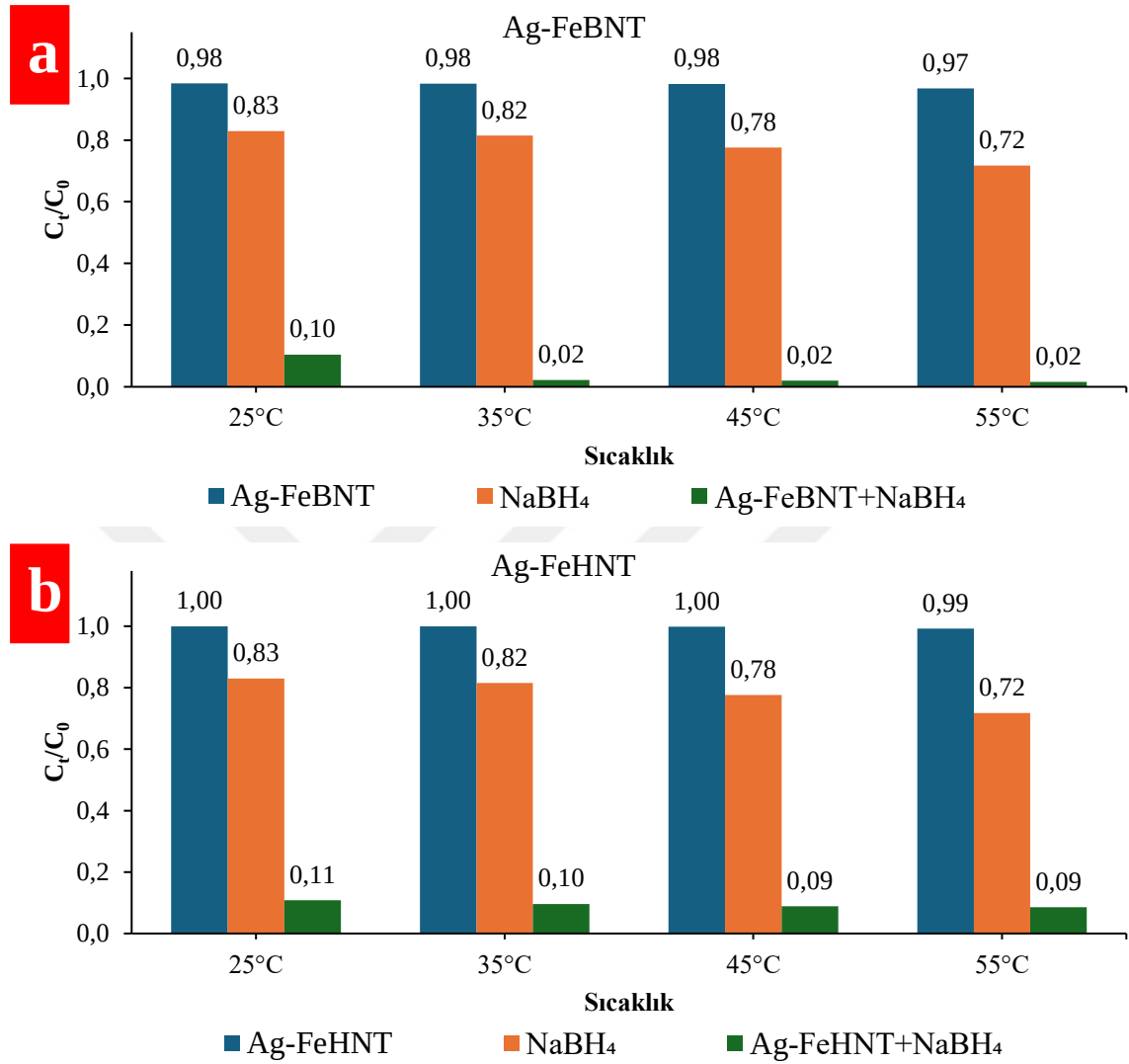
Şekil 4.68 ve 4.70'te sonuçları sunulan; Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde oldukça yüksek C_t/C_0 değerleri elde edilmiş ve sıcaklık artışıyla da bu değerlerde çok düşük değişimler gözlenmiştir. Çizelge 4.11'de verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere; sıcaklığın artışıyla da k sabitlerinde hafif bir artış olmasına rağmen tüm sıcaklıklar için k sabitleri oldukça düşüktür. Bu sonuçlar, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT'nin adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olduğunu ve sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon verimlerinde belirgin bir artış olmadığını göstermektedir.

Şekil 4.69'a göre, Ag-FeBNT katalizörü kullanıldığında sıcaklık arttıkça katalitik bozunma veriminin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Şekil 4.72(a)'ya göre 90 dk'lık temas süresi sonunda; 25°C 'de C_t/C_0 değeri 0,10 iken, 35°C ve üzerindeki sıcaklıklarda bu değer 0,02'ye düşmüştür. Şekil 4.73(a) ve Çizelge 4.11'de verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere; k sabitleri de sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde artarak, 25°C 'de $0,0432 \text{ dk}^{-1}$ iken 55°C 'de $0,1661 \text{ dk}^{-1}$ 'e ulaşmıştır. Bu bulgular, sıcaklık arttıkça Ag-FeBNT'nin katalitik aktivitesinin arttığını göstermektedir. Ancak, 45°C ve 55°C 'deki C_t/C_0 değerlerinin benzerliği, belirli bir sıcaklıktan sonra verimde doygunluk noktasına ulaşıldığını işaret etmektedir.

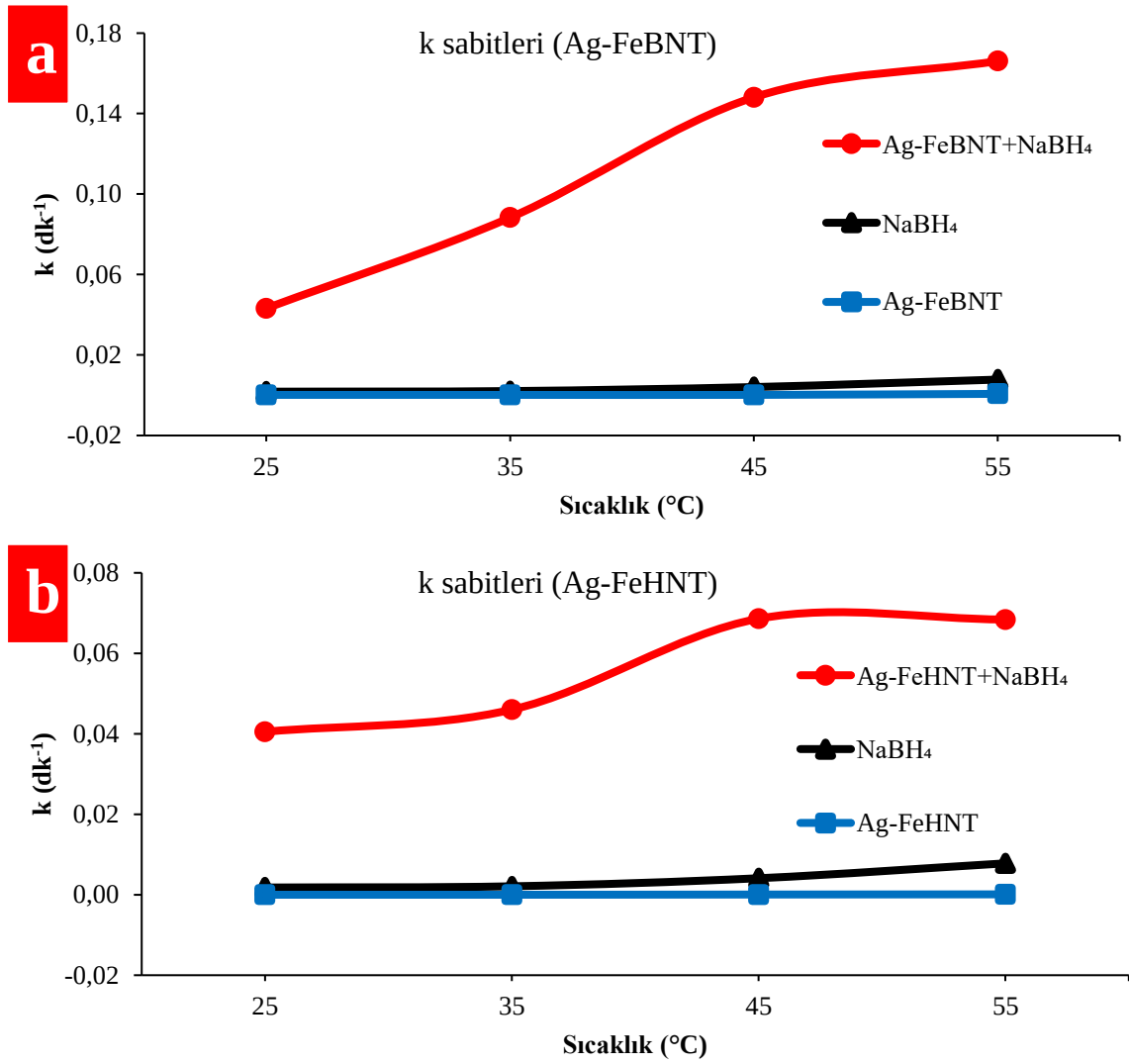
Şekil 4.71 ve 4.72(b)'ye göre; Ag-FeHNT ile katalitik bozunma deneylerinde C_t/C_0 değerlerinin sıcaklık arttıkça düştüğü ve 90 dk'lık temas süresi sonunda 25°C 'de 0,11 iken, 55°C 'de bu değer 0,09'a düştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 4.73(b) ve Çizelge 4.11'de verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere; k sabitleri sıcaklıkla birlikte artış göstermiş, 25°C 'de $0,0405 \text{ dk}^{-1}$ iken 55°C 'de $0,0684 \text{ dk}^{-1}$ olmuştur. Ancak, Ag-FeHNT'nin katalitik verimi Ag-FeBNT'ye göre daha düşük kalmış ve sıcaklık artışına daha sınırlı tepki vermiştir.

Sonuç olarak Sıcaklık artışı, her iki katalizörle de MNZ'nin bozunma hızını artırmış, ancak Ag-FeBNT katalizörü ile daha yüksek verim elde edilmiştir. Ag-FeHNT ise daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olup daha düşük enerji ile daha etkili bir katalitik performans göstermektedir. Katalizörsüz bozunma süreci ise sıcaklıkla hızlansa bile katalitik süreçlerle karşılaştırıldığında oldukça sınırlı kalmıştır. Bu sonuçlar MNZ'nin NaBH_4 ve katalizör varlığında katalitik olarak bozundurulduğunu

göstermektedir ve Ravikumar ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmada elde edilen bulgularla da uyum içerisindedir.



Şekil 4.72. 90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT **(a)** ve Ag-FeHNT **(b)** ile MNZ'nin giderimine sıcaklığın etkisi [deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozağı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozağı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyonda 0 mM), MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L⁻¹]



Şekil 4.73. Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile MNZ'nin giderimine sıcaklığın etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L⁻¹]

Çizelge 4.11. MNZ giderim proseslerine sıcaklığın etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

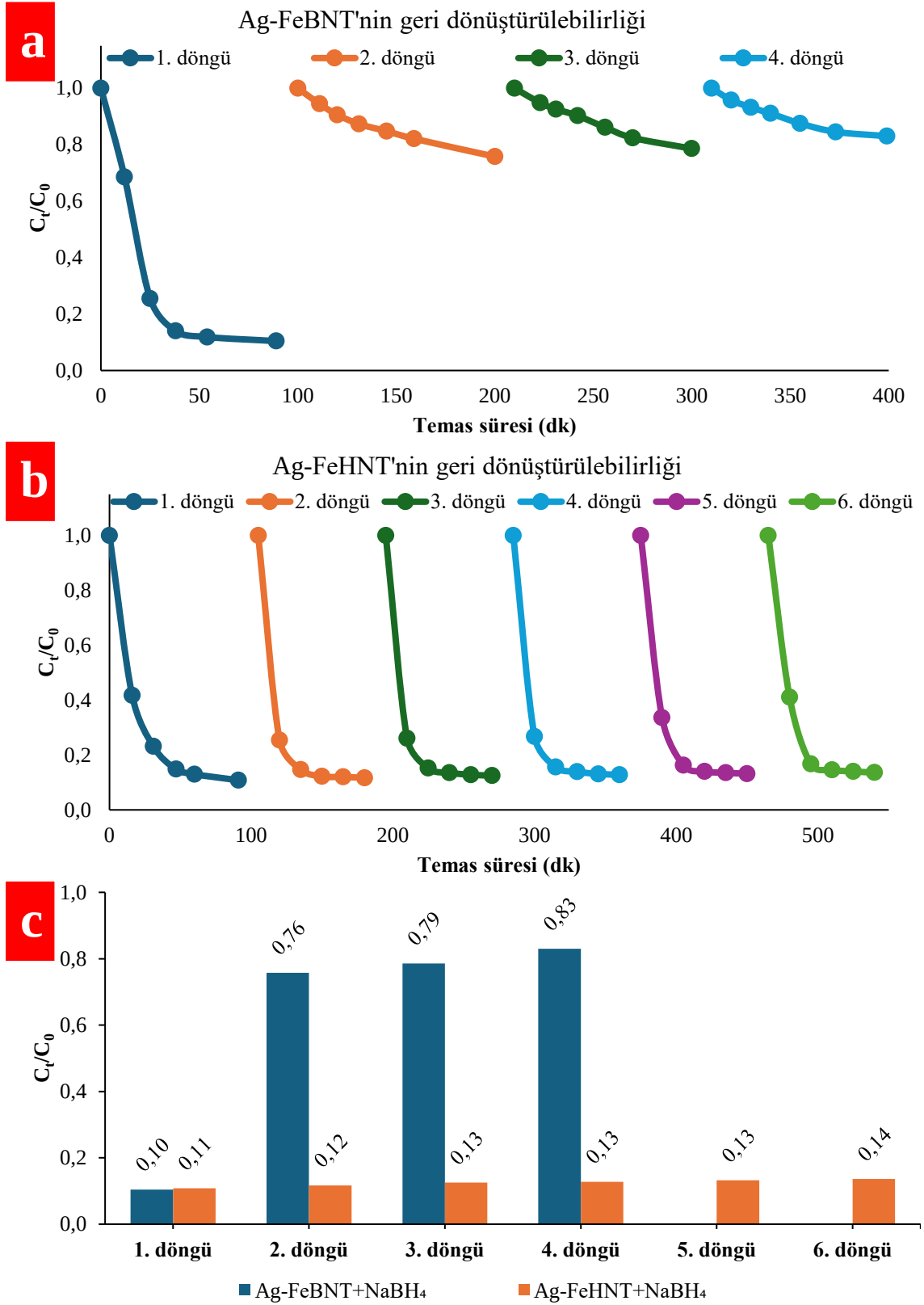
Sıcaklık	NaBH ₄		Ag-FeBNT		Ag-FeBNT + NaBH ₄		Ag-FeHNT		Ag-FeHNT + NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
25°C	0,9616	0,0002	0,9516	0,0018	0,9353	0,0432	M/D*	0,0000	0,9772	0,0405
35°C	0,9305	0,0002	0,9209	0,0021	0,8940	0,0883	M/D*	0,0000	0,8801	0,0460
45°C	0,8988	0,0002	0,9221	0,0041	0,9925	0,1481	0,9424	0,0001	0,9554	0,0686
55°C	0,8260	0,0007	0,9020	0,0061	0,8026	0,1661	0,9712	0,0001	0,8278	0,0684

* Mevcut değil

4.3.1.7. Katalizörlerin geri dönüştürülebilirlikleri

MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin katalitik bozunma prosesinde yeniden kullanılmak üzere geri dönüştürülebilirliklerinin incelendiği deneylerin sonuçları 90 dk'lık temas süresine bağlı olarak Ag-FeBNT için Şekil 4.74(a)'da ve Ag-FeHNT için Şekil 4.74(b)'de verilmiştir. Ayrıca 90 dk'lık temas süresi sonunda her iki nanokompozitle uygulanan katalitik bozunma prosesi döngüleri sonucunda elde edilen C_t/C_0 değerleri Şekil 4.74(c)'deki sütun grafikte sunulmuştur.





Şekil 4.74. MNZ gideriminde kullanılan katalizörlerin geri dönüştürülebilirlik sonuçları; **a:** Ag-FeBNT için temas süresine bağlı sonuçlar, **b:** Ag-FeHNT için temas süresine bağlı sonuçlar, **c:** 90 dk'lık temas süresi sonunda her iki katalitik bozunma prosesinin verimliliklerinin karşılaştırması [deney şartları; pH: 7, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, Ag-FeHNT dozajı: 2,00 g L⁻¹, NaBH₄ derişimi: 10 mM, MNZ başlangıç derişimi: 30 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

Şekil 4.74(a) ve (b)'de sunulan, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörlerinin yeniden kullanılabilirlik denemelerinden elde edilen sonuçlar, her iki nanokompozitin de katalitik performansında bir düşüş yaşandığını göstermektedir, ancak düşüşler farklı şekillerde gerçekleşmiştir.

Şekil 4.74(a) ve (c)'ye göre, Ag-FeBNT için, ilk döngüde 90 dk sonunda C_t/C_0 değeri 0,10 gibi oldukça düşük bir değerle yüksek bir giderim sağlanmışken, sonraki döngülerde bu değer giderek artmıştır (0,76, 0,79, ve 0,83). Bu durum, katalizörün etkinliğinin özellikle ilk döngüde çok yüksek olduğunu, ancak sonraki döngülerde etkinliğin düştüğünü göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.74(a)'dan görüldüğü üzere, ilk döngüden sonra reaksiyonun hızı da önemli ölçüde düşmüştür.

Şekil 4.74(b) ve (c)'ye göre, Ag-FeHNT için, performans düşüşü Ag-FeBNT'ye göre daha yavaş olmuştur. İlk döngüde 90 dk sonundaki C_t/C_0 değeri 0,11 iken sonraki döngülerde bu değer 0,12-0,14 aralığında kalmıştır. Bu, Ag-FeHNT'nin performansında belirgin bir düşüş olmadığını gösterir. Ancak, dengeye ulaşma süresi 1. döngüde 45 dk iken, sonraki döngülerde bu sürenin kısalarak 30 dk'ya kadar düşmesi, yüzeyin daha hızlı doyuma ulaştığını ve kirleticilerin katalizöre bağlanma dinamiklerinin değiştiğini gösterebilir.

Katalizörlerin yeniden kullanımında verim düşüşü, birkaç nedenden kaynaklanabilir. Aktif türlerin destek yüzeyinden kopması veya çözünmesi, bu türlerin daha az aktif hale gelmesine yol açabilir. Metal nanoparçacıklarında, Ostwald olgunlaşması⁴ nedeniyle parçacık boyutunun artması, aktif yüzey alanını azaltarak katalitik etkinliği düşürebilir. MNZ'nin güçlü kimyasal adsorpsiyonu veya mekanik bozulmalar gibi diğer nedenler de verim kaybına neden olabilir (Molnár ve Papp, 2017).

4.3.1.8. MNZ giderim verimliliklerinin literatürdeki örneklerle karşılaştırılması

Bu çalışmada belirlenen optimum koşullarda (pH: 7, MNZ başlangıç konsantrasyonu: 30 mg L⁻¹, NaBH₄ konsantrasyonu: 10 mM, katalizör dozajı: Ag-FeBNT için 0,25 g L⁻¹, Ag-FeHNT için 2,0 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C) 90 dk temas süresi sonunda katalitik bozunma prosesi sonucu MNZ giderim verimleri; Ag-FeBNT ile %90 ($C_t/C_0=0.10$) ve Ag-FeHNT ile %89 ($C_t/C_0=0.11$) olarak gerçekleşmiştir. Bu, literatürde incelenen çeşitli bozunma ve adsorpsiyon proseslerinde elde edilen giderim sonuçlarına

⁴ Ostwald olgunlaşması bir çözeltide veya katı fazda bulunan küçük parçacıkların, daha büyük ve kararlı parçacıklar oluşturmak amacıyla zamanla birleşip büyüdüğü bir süreçtir.

kıyasla oldukça iyi bir sonuçtur ve çalışmamızda kullanılan yöntem ve katalizörler, gelecek çalışmalarda antibiyotiklerin atık sularından gideriminde verimli bir şekilde kullanılabilir. Elbette her çalışmada uygulanan proses (adsorpsiyon, indirgeme temelli bozunma, Fenton vb.), belirlenen optimum koşullar, kullanılan katalizör/adsorban, kullanılan reaktifler birbirinden çok farklı olduğu için giderim verimlerinin doğrudan karşılaştırılması doğru olmayacaktır. Bu karşılaştırma için tüm çalışmalarda uygulanan proseslerin birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle Çizelge 4.12'de literatürden çeşitli çalışmalarda uygulanan proseslerin bilgileri ve elde edilen giderim verimleri sunulmuştur.

Çizelge 4.12. Farklı katalizör ve adsorbanlar ile elde edilen MNZ giderim verimliliklerinin karşılaştırılması

Katalizör/ adsorban	Katalizör/ adsorban dozajı (g L ⁻¹)	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	Kullanılan reaktif	Reaktif derişimi (mM)	Temas süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Giderim verimi (%)	Kaynak
Ag-FeBNT	0,25	7	30	NaBH ₄	10,0	90	25	90,0	Bu çalışma
Ag-FeHNT	2,00	7	30	NaBH ₄	10,0	90	25	89,0	Bu çalışma
nZVI	0,15	7	40	NaBH ₄	100,0	25	25	100,0	Ravikumar ve diğ. (2016)
CuCoFe ₂ O ₄ @MC/AC	2,50	7	5	-	-	30	25	83,4	Nasiri ve diğ. (2022)
Fe ₃ O ₄ @AC	1,00	5	10	-	-	60		98,0	Sharifi ve diğ. (2022)
Fe ₃ O ₄ @AC	0,50	5	10	-	-	60		97,6	Sharifi ve diğ. (2022)
Co ₁ Cu ₂	0,01	7	10	H ₂ O ₂	18,8	30	50	99,9	Guo ve diğ. (2022)

4.3.2. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile Cipro giderimi denemeleri

Cipro giderimi için optimum üretim şartları belirlenen Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT kullanılarak Cipro'nun giderimine parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ag-FeBNT üretimi için; NaOH ile aktifleştirilmiş BNT yüzeyine uygun miktarda Fe₃O₄ NP katkılanması yoluyla üretilen Fe₃O₄-BNT (3:1) nanokompoziti elde edilmiş, sonrasında

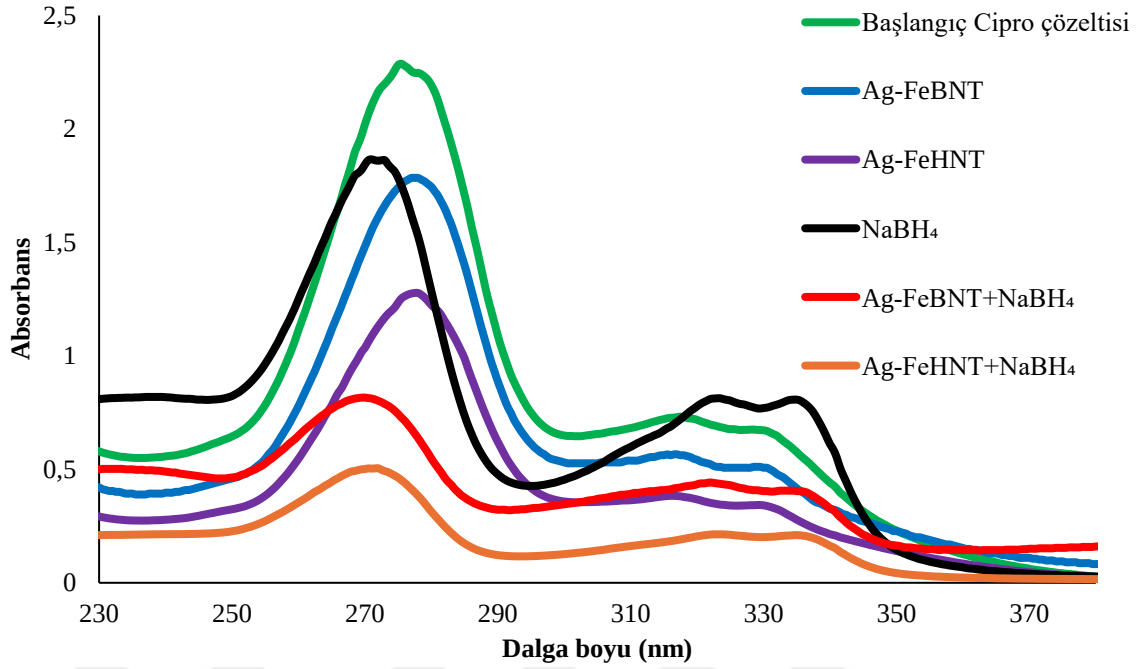
bu nanokompozit yüzeyine uygun miktarda Ag NP katkılanması yoluyla Ag-FeBNT (0,5:1) nanokompoziti elde edilmiştir. Ag-FeHNT üretimi için ise; HCl ile aktifleştirilmiş HNT yüzeyine uygun miktarda Fe₃O₄ NP katkılanması yoluyla üretilen Fe₃O₄-HNT (4,5:1) nanokompoziti elde edilmiş, sonrasında bu nanokompozit yüzeyine uygun miktarda Ag NP katkılanması yoluyla Ag-FeHNT (0,5:1) nanokompoziti elde edilmiştir.

Önceki bölümlerde de açıklandığı gibi; Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT nanokompoziti Fe₃O₄-BNT (3:1) üzerine Ag NP katkılanması yoluyla üretilmiş, MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ise Fe₃O₄-BNT (6:1) üzerine Ag NP katkılanması yoluyla üretilmiştir. Bu sebeple bu iki nanokompozit birbirinden farklı malzemelerdir. Ancak, Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeHNT nanokompoziti MNZ gideriminde kullanılan Ag-FeHNT ile aynı malzemedir.

4.3.2.1. Cipro gideriminin UV-visible görüntülemesi

Şekil 4.75, 230 - 380 nm aralığında kaydedilen UV-Visible spektrumlarını sunmaktadır. Spektrumlar, başlangıçtaki Cipro çözeltisi ile; adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma işlemleri sonrasında elde edilen çözeltilere aittir. Giderim denemeleri; pH 2, 25 mM NaBH₄ derişimi, 0,25 g L⁻¹ Ag-FeBNT dozajı, 1,50 g L⁻¹ Ag-FeHNT dozajı, 20 mg L⁻¹ Cipro başlangıç derişimi, 90 dk'lık temas süresi ve 25°C'lik sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. 276 nm'de oluşan pik çözeltideki Cipro varlığına işaret etmektedir. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri ile gerçekleştirilen giderim denemelerine ait bu analizler, farklı giderim süreçlerinde Cipro'nun derişimindeki değişimleri kalitatif olarak izlemeye olanak sağlamaktadır.

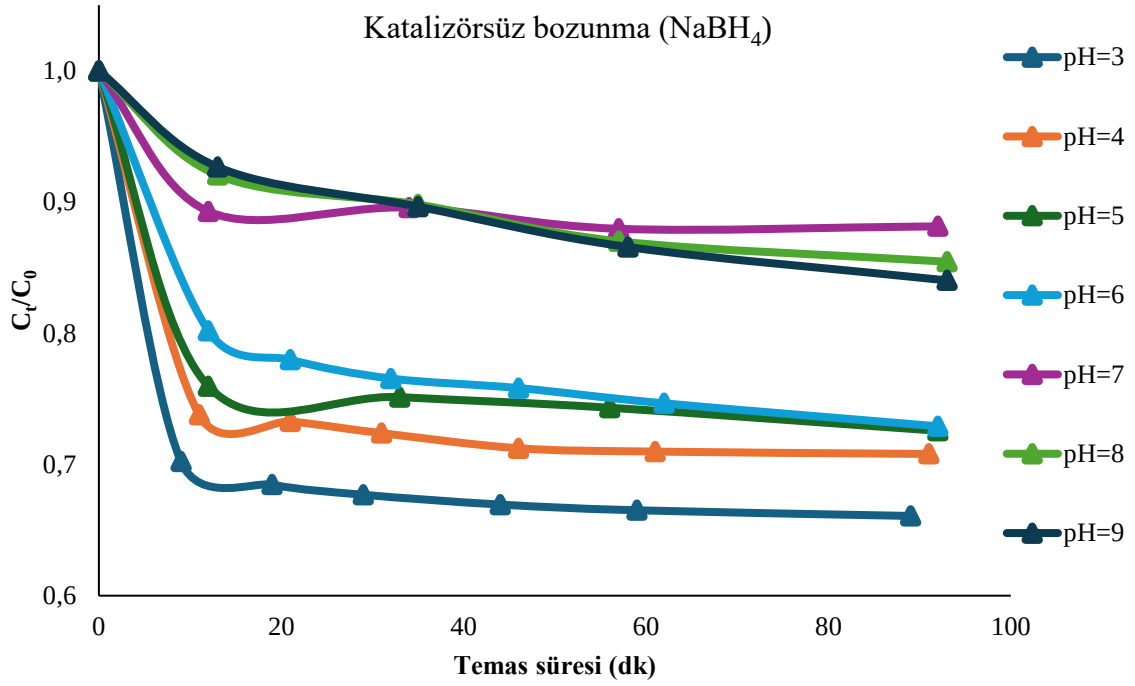
276 nm'de oluşan pikler incelendiğinde, adsorpsiyon süreçleri sonrasında pik yüksekliklerinin bir miktar azaldığı görülmektedir. Bu durum, Cipro'nun Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT tarafından adsorplandığını göstermektedir. Katalizörsüz bozunma işleminden sonra da pik yüksekliğinde hafif bir azalma oluşmuştur. Buna karşın, katalitik bozunma süreci sonrasında 276 nm'deki pik yüksekliği önemli ölçüde azalmıştır. Bu sonuç, katalitik bozunma sürecinin Cipro molekülünü etkili bir şekilde parçalayarak çözeltilerden gidermede başarılı olduğunu ve nanokompozitlerin bozunma prosesini önemli ölçüde desteklediğini ortaya koymaktadır.



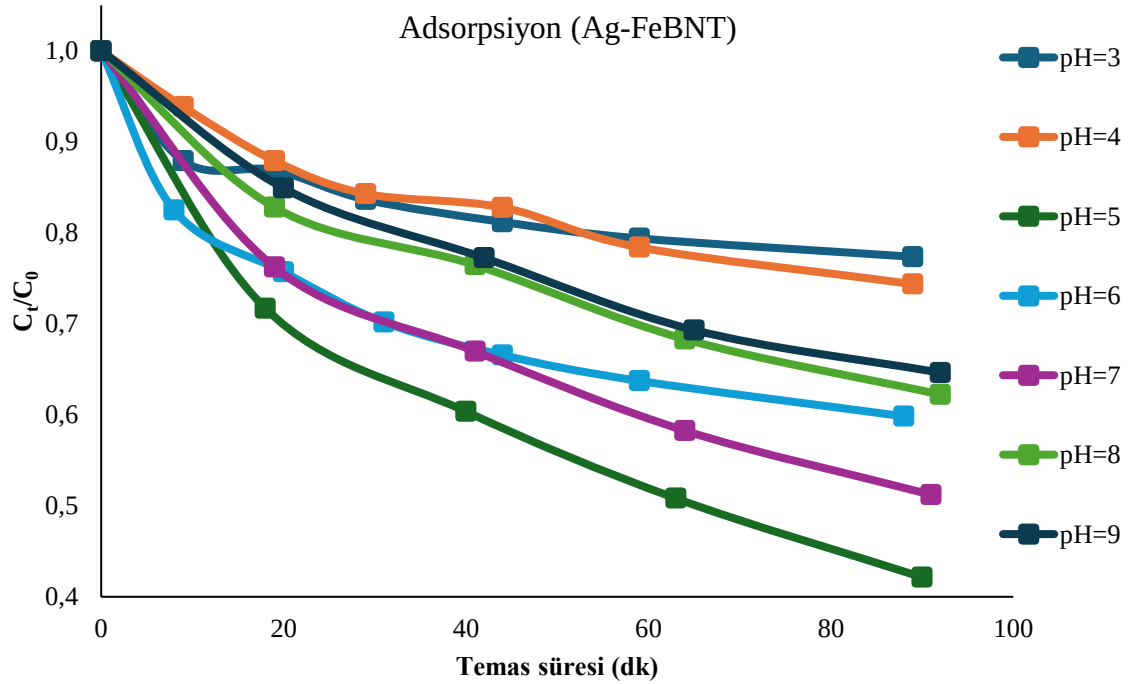
Şekil 4.75. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile gerçekleştirilen adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma süreçlerinin öncesinde ve sonrasında Cipro'nun UV-Visible spektrumları

4.3.2.2. pH'ın etkisi

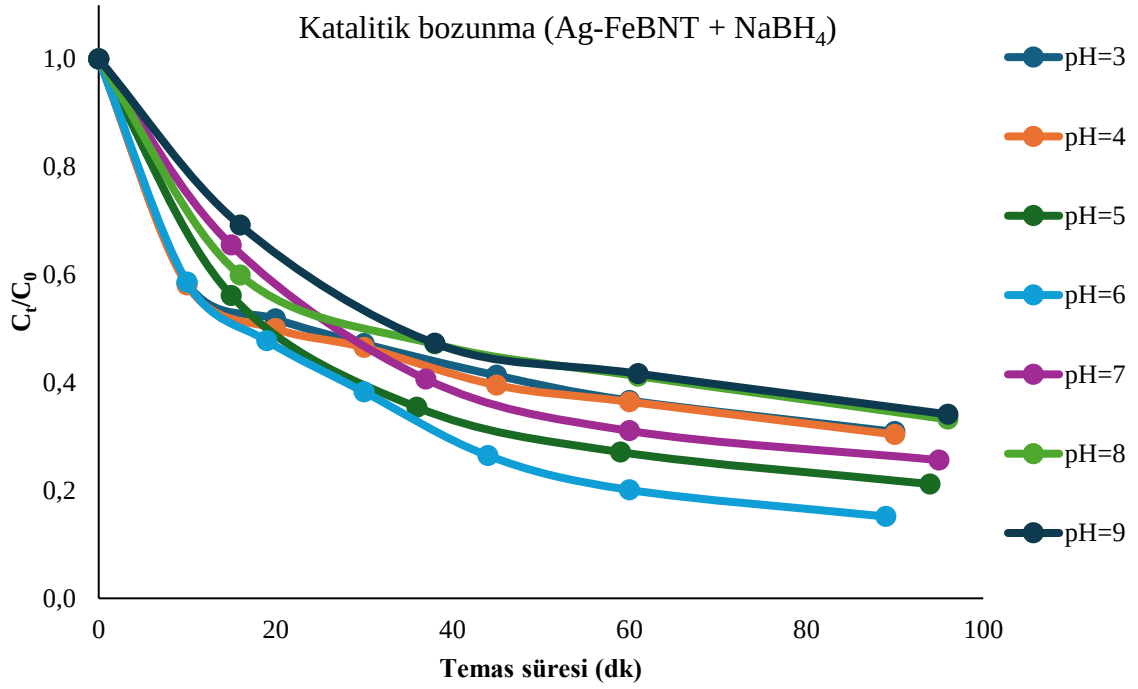
Cipro'nun giderimine pH'ın etkisinin belirlenmesi için farklı pH'larda yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; katalizörsüz bozunma için Şekil 4.76'da, Ag-FeBNT ile adsorpsiyonu için Şekil 4.77'de, Ag-FeBNT ile katalitik bozunması için Şekil 4.78'de, Ag-FeHNT ile adsorpsiyonu için Şekil 4.79'da, Ag-FeHNT ile katalitik bozunması için Şekil 4.80'dedir. Şekil 4.81'de 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm pH değerleri için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.82'de ve Çizelge 4.13'te tüm pH değerleri için uygulanan giderim denemelerine ait sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.13'te kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



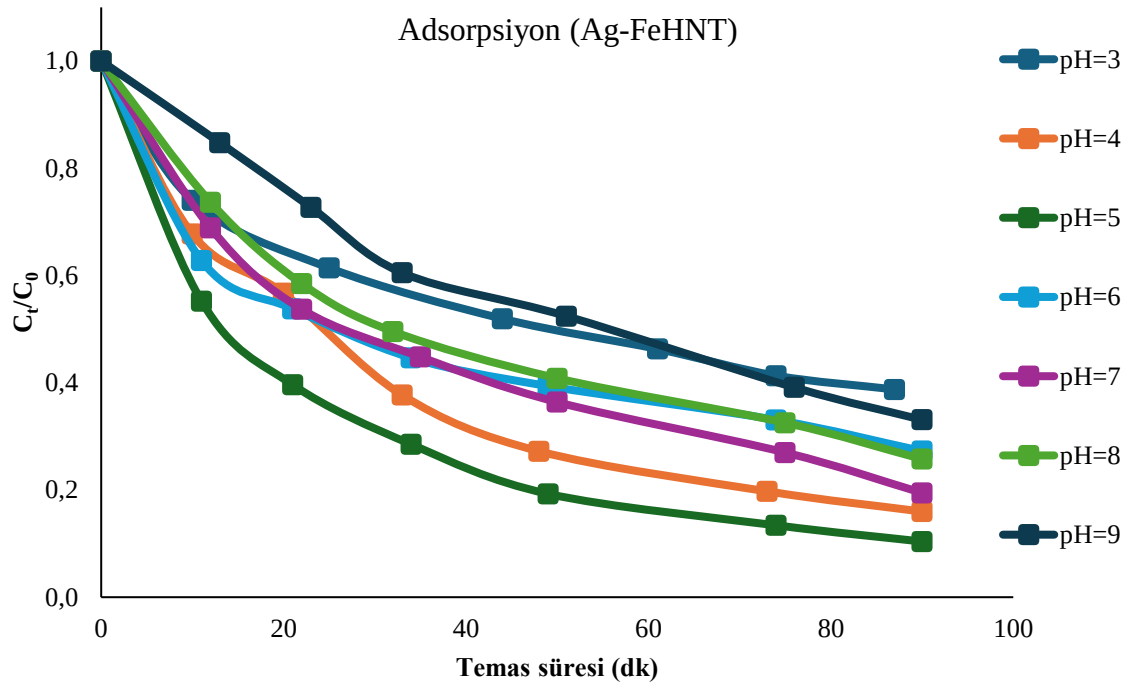
Şekil 4.76. Cipro'nun NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 25 mM, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT dozajı: 0,00 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



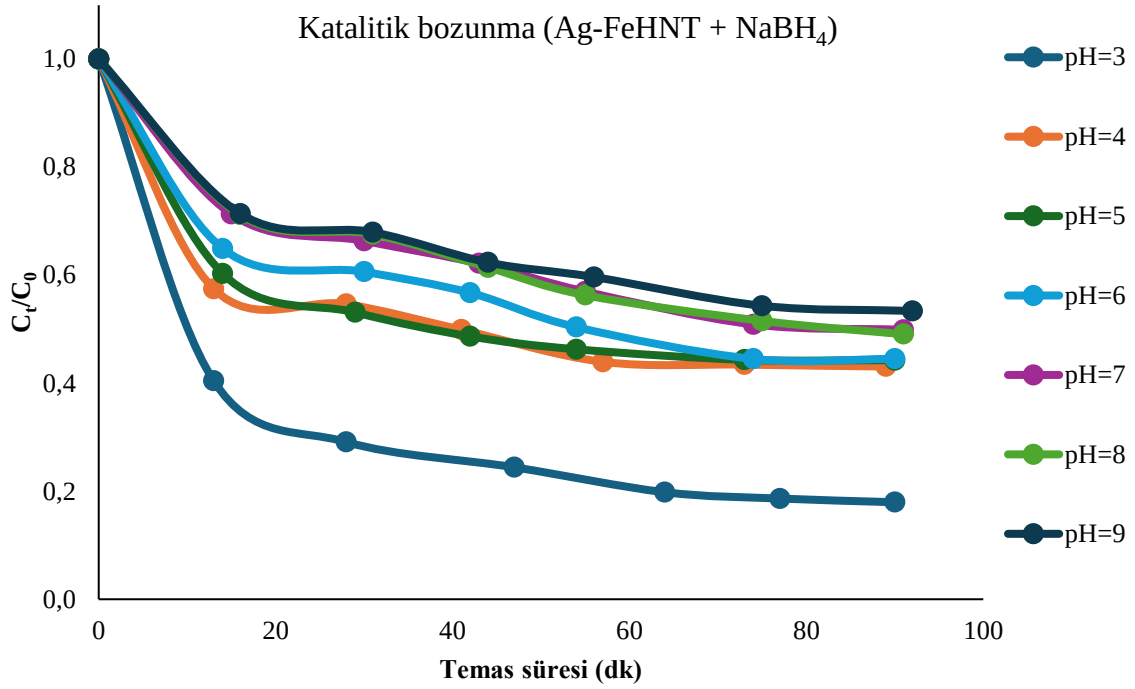
Şekil 4.77. Ag-FeBNT ile Cipro'nun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (deney şartları; NaBH_4 derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.78. Cipro'nun Ag-FeBNT ve NaBH₄ varlığında katalitik bozunmasına pH'nin etkisi (deney şartları; NaBH₄ derişimi: 25 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.79. Ag-FeHNT ile Cipro'nun adsorpsiyonuna pH'nin etkisi (deney şartları; NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.80. Cipro'nun Ag-FeHNT ve NaBH₄ varlığında katalitik bozunmasına pH'nin etkisi (deney şartları; NaBH₄ derişimi: 25 mM, Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

Şekil 4.76'daki sonuçlara göre, sadece NaBH₄ reaktifi varlığında, katalizörsüz bozunma sonucunda, Cipro'nun en verimli ve en hızlı giderildiği pH 3'tür. Daha sonra pH 4, 5 ve 6'da elde edilen verimlilikler ve reaksiyonların dengeye gelme süreleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Bu pH değerlerindeki proseslerin gidişatı pH 3'tekine yakın olmakla beraber giderim verimlilikleri pH 3'ten biraz daha düşüktür. pH 3'te uygulanan katalizörsüz bozunma reaksiyonunun k sabiti 0,0196 dk⁻¹'dir ve pH arttıkça k sabitleri düşmüştür (Şekil 4.82 ve Çizelge 4.13). 90 dk sonunda pH 3'te katalizörsüz bozunma sonunda elde edilen C_t/C₀ değeri Şekil 4.81'e göre 0,70 olup ortamdaki Cipro'nun %30'u bu prosesle giderilmiştir. Ayrıca 7, 8 ve 9 pH'larda giderim verimi oldukça düşmüştür.

Şekil 4.77 ve 4.79'a göre; Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile Cipro adsorpsiyonunun en verimli ve en hızlı olduğu pH değerinin 5 olduğu görülmektedir. Her iki nanokompozit ile en yüksek k sabitleri de yine bu pH'larda elde edilmiştir (Şekil 4.82 ve Çizelge 4.13). Bu sonuçlar bentonit ve halloysit kullanılarak Cipro'nun adsorplandığı literatürdeki çeşitli çalışmalarla benzer ve uyumludur (Antonelli ve diğ., 2020; Cheng ve diğ., 2018; Duan ve diğ., 2018; Genç ve diğ., 2013). Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT nanokompozitinin pH_{pzc}'sinin 7,4, Ag-FeHNT nanokompozitinin pH_{pzc}'sinin ise 7,7 olarak belirlendiği 4.2.1. bölümde raporlanmıştır. Bu bilgiye göre 7 ve altındaki pH'larda

Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT'nin net yüzey yükü pozitif olmalıdır. Bölüm 1.1.2'de açıklandığı üzere Cipro; pH 5,90'ın altında amin grubunun protonlanması dolayısıyla katyonik formda, pH 5,90 ile 8,89 arasında karboksilik asit grubunun deprotonlanması sebebiyle, yapısında hem negatif hem de pozitif yük bulundurarak net nötral yüke sahip zwitteriyonik formda ve 8,89'dan yüksek pH'larda ise amin grubunun deprotonlanması sebebiyle anyonik formda daha baskın şekilde bulunmaktadır (Antonelli ve diğ., 2020; Sharifpour ve diğ., 2020). Yani, 5,90 ile 7,00 arasındaki pH değerlerinde Cipro'nun zwitteriyonik formu baskınken, 5,90'ın altındaki pH değerlerinde ise pozitif yüklü formu baskındır. Buna göre; pH 6 ve 7'de, pozitif yüklü adsorban ile Cipro yapısındaki karboksilat anyonu arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin adsorpsiyonda etkili olduğu düşünülmektedir (Antonelli ve diğ., 2020; Cheng ve diğ., 2018; Duan ve diğ., 2018; Genç ve diğ., 2013). Bununla beraber, her iki nanokompozit ile de Cipro'nun adsorpsiyonunun en verimli olduğu pH değeri 5'tir. Ayrıca, Ag-FeHNT ile Cipro adsorpsiyonunda pH 4'teki giderim verimi ve hızı da oldukça yüksektir. Cipro, bu pH'larda baskın olarak katyonik formda bulunmasına rağmen ortamda hala Cipro'nun zwitteriyonik formu da bulunmaktadır. Bu sebeple elektrostatik çekim kuvvetlerinin bu pH'ta hala etkili olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca, adsorban yüzeyi ile Cipro arasındaki etkileşimlerde, hidrojen bağı köprüsü, dipol-dipol etkileşimi, π - π etkileşimi ve metal köprüleme gibi mekanizmaların önemli rol oynadığı düşünülmektedir (Igwegbe ve diğ., 2021; Mao ve diğ., 2016; Tran ve diğ., 2019). Düşük pH seviyesinde, protonlanmış bölgeler arası hidrojen bağı etkileşimi artmakta; aynı zamanda, Ag, Fe, Si ve Al atomları, Cipro molekülleriyle koordinatif bağlar kurarak yüzeyde güçlü bir metal köprüleme mekanizması oluşturmaktadır (Gu ve diğ., 2015; Igwegbe ve diğ., 2021; Tran ve diğ., 2019)

Ek olarak, Genç ve diğ. (2013) Cipro'nun bentonit ile adsorpsiyonunda etkili olan mekanizmanın katyon değişimi olduğunu belirtmişler, Antonelli ve diğ. (2020) da bentoniti oluşturan tabakaların arasında Cipro'nun immobilize olarak adsorplandığını raporlamışlardır. Bu tabakaların arasında Na^+ , K^+ , Ca^{2+} katyonlarının bulunduğu ve bu iyonların ortamda bulunan başka katyonlarla yer değiştirebildiği bilinmektedir (Nagendrappa ve Chowreddy, 2021).

Açıklanan bu adsorpsiyon mekanizmalarının etkileri sebebiyle, hem Cipro hem de adsorbanların baskın şekilde aynı yüklere sahip olduğu pH 3, 4, 5 ve 9 seviyelerinde adsorpsiyonun verimliliğinin yüksek kaldığı düşünülmektedir. Ancak bu pH seviyelerinde elektrostatik itme kuvvetleri de adsorpsiyonu engelleyici bir etkiye sebep

olmaktadır. Bu yüzden, pH 5'ten 3 seviyesine doğru düştükçe hem adsorbanlar hem de Cipro daha baskın şekilde protonlanmakta olduğundan elektrostatik itme kuvvetlerinin etkisi de artmaktadır. Bu durum da, pH 5'ten 3'e düşürüldükçe adsorpsiyonun verimliliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Aynı şekilde pH 8'den 9'a çıkarıldığında da hem Cipro hem de adsorbanların deprotonlanma oranı artmakta ve negatif yükler daha da baskın hale gelmektedir. Bu da yine elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple pH 8'den 9'a arttırıldıkça adsorpsiyon verimliliği azalmaktadır (Antonelli ve diğ., 2020; Cheng ve diğ., 2018; Duan ve diğ., 2018; Genç ve diğ., 2013).

Şekil 4.78'deki Ag-FeBNT ile uygulanan katalitik bozunma proseslerinin sonuçlarına göre en verimli ve hızlı giderimin pH 6'da elde edildiği görülmektedir. Tüm pH'larda katalitik bozunma prosesi sonucunda elde edilen giderim veriminin adsorpsiyon ve katalizörsüz bozunma verimlerinden çok daha yüksek olduğu Şekil 4.81(a)'dan görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.82(a) ve Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi, en yüksek k sabitleri de pH 6'da elde edilmiştir. En verimli giderimin elde edildiği pH 6'da; Cipro yapısındaki karboksilat anyonu ile pozitif yüke sahip Ag-FeBNT arasında oluşan elektrostatik çekimin, katalizörün katalitik etkinliğinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir (Naeimi ve diğ., 2022). Literatürde birçok çalışmada Cipro'nun katalitik bozunması için optimum pH'ın 5-7 aralığında olduğu belirtilmiştir (Li ve diğ., 2020a; Naeimi ve diğ., 2022).

Şekil 4.80 ve 4.81(b)'ye göre Ag-FeHNT ile Cipro'nun katalitik bozunması prosesi en verimli ve en hızlı pH 3'te gerçekleşmiştir. Ayrıca Şekil 4.82(b) ve Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi, en yüksek k sabitleri de pH 3'te elde edilmiştir. Bu pH'ta her ikisi de pozitif yüklü halde bulunan Ag-FeHNT ve Cipro arasındaki etkileşimin diğer pH'lardan daha düşük olması beklenebilir. Ancak Şekil 4.79'dan da görülebildiği gibi Ag-FeHNT tüm pH'larda önemli bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yine en düşük adsorpsiyonla giderim veriminin pH 3'te elde edilmiş olmasına rağmen bu pH'ta 90 dk sonundaki C_t/C_0 değerinin 0,39 olması Ag-FeHNT ve Cipro arasında hala güçlü bir etkileşim olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte, katalizörsüz bozunma prosesi sonucunda en yüksek giderim veriminin pH 3'te elde edilmiş olması ve asidik pH'larda nötr ve bazik pH'lara kıyasla daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmiş olması da Cipro'nun katyonik formunun NaBH_4 ile indirgenmeye daha çok eğilimli olduğuna işaret etmektedir.

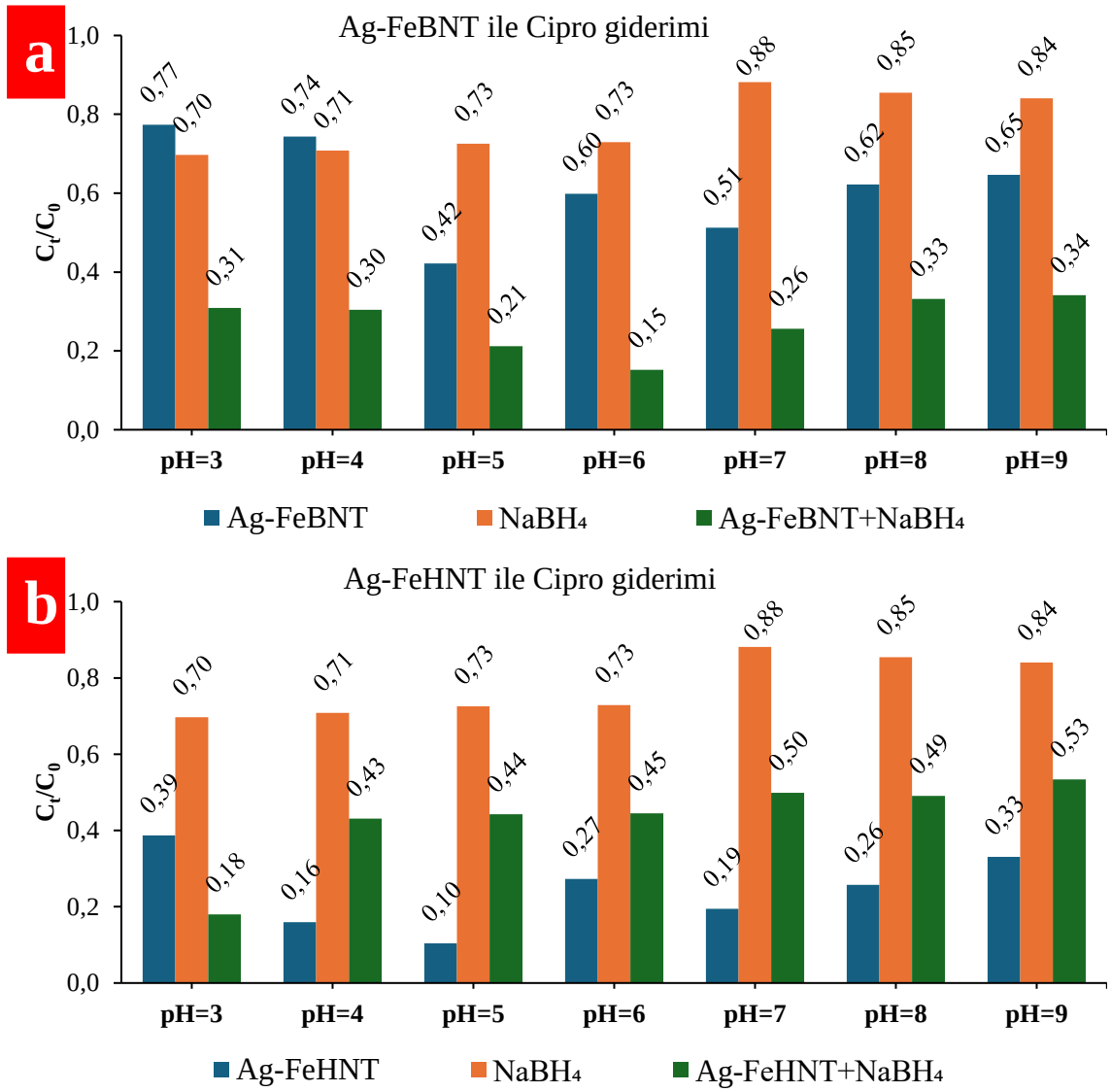
Ag-FeHNT ile katalitik bozunma prosesinin pH 3'teki yüksek verimliliği BH_4^- iyonları ile pozitif yüklü katalizör yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimin artmasından

kaynaklanmış olabilir. Kataliz süreci; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu ve desorpsiyon olmak üzere üç adıma ayrılmaktadır. Bunlar arasında en yavaş ilerleyen adım hız belirleyici olmaktadır. Adsorpsiyon adımında reaktantların tümü katalizör yüzeyine adsorplanabileceği gibi bir tanesi yüzeye adsorplanıp diğer reaktant çözelti fazında kalabilir (Králik, 2014). Katalizör ve NaBH_4 kullanılarak kirleticilerin bozundurulduğu birçok çalışmada da, gerçekleşen sürecin adsorpsiyon adımı; BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine adsorpsiyonu (Joseph ve Mathew, 2015; Ucar ve diğ., 2017) veya katalizör yüzeyi ile etkileşime girerek yüzeyde aktif hidrojenleri oluşturmasını (Das ve diğ., 2018) içerecek şekilde açıklanmaktadır. Bu açıdan, pH 3'te pozitif yüklü katalizör yüzeyi ile BH_4^- iyonları arasında elektrostatik çekim sebebiyle daha fazla etkileşim olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, katalizörsüz bozunmada da en yüksek verimin pH 3'te görülmesi, bu pH seviyesinde Cipro'nun bozunmaya daha duyarlı olduğunu göstererek katalitik bozunma sürecindeki verimlilikle uyumludur.

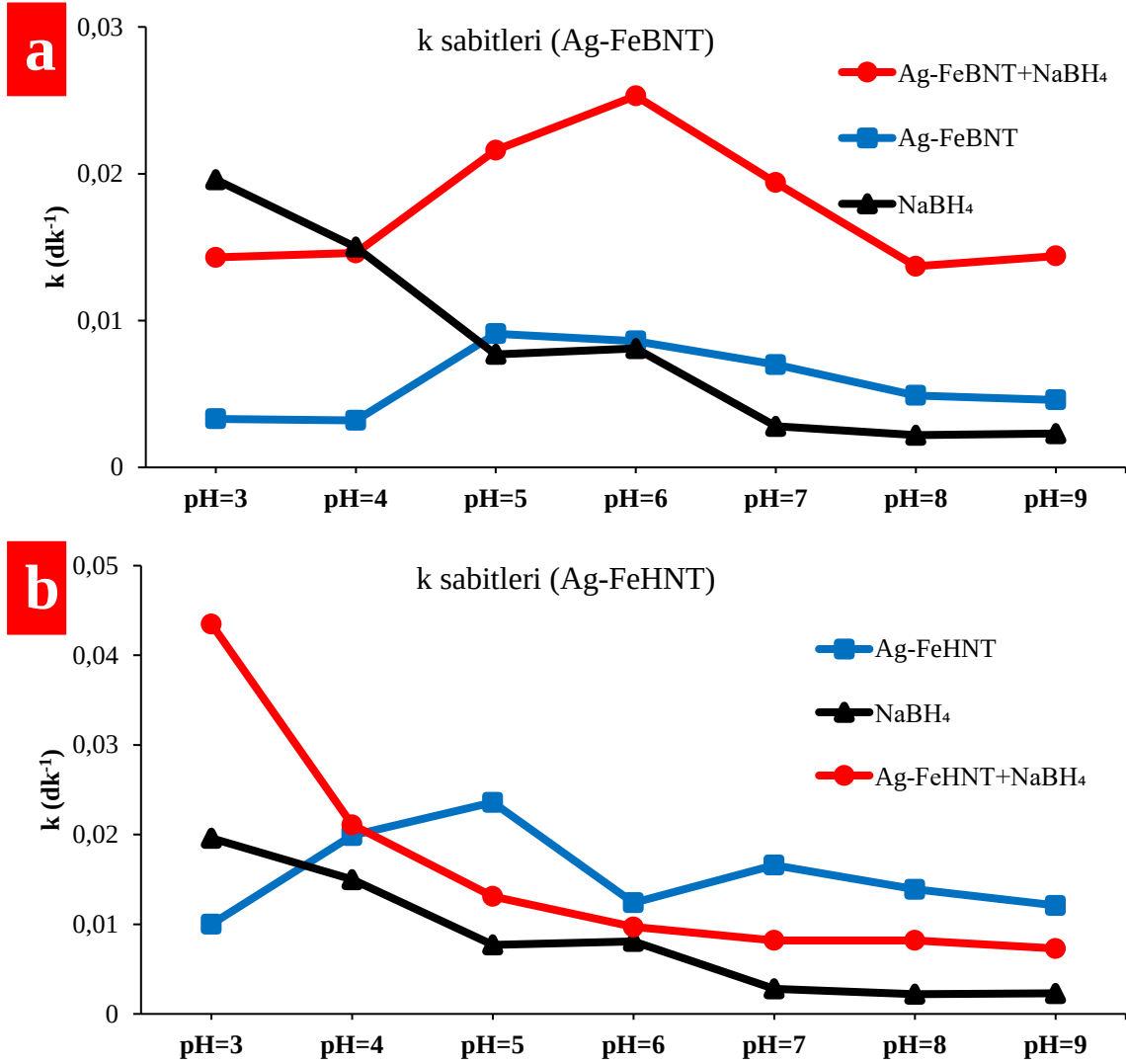
Bu sonuçlara göre, Cipro'nun katalitik bozunması için pH 3'te Ag-FeHNT, NaBH_4 ve Cipro arasında elektron aktarımı için yeterli etkileşimin oluşmuş olduğu düşünülmektedir. Literatürde Cipro'nun NaBH_4 ile katalitik olarak bozundurulduğu ve Li ve diğ. (2020a) tarafından yapılan çalışmada da pH 3'te oldukça yüksek giderim veriminin elde edildiği, He ve diğ. (2020) tarafından biyogenik paladyum nanoparçacıklarının kullanılarak Cipro'nun indirgenerek giderildiği çalışmada da pH 3,6'da optimum giderim veriminin elde edildiği raporlanmıştır.

Şekil 4.81(b)'ye göre Ag-FeHNT ile Cipro'nun adsorpsiyonu prosesi sonucunda 90 dk sonunda elde edilen C_t/C_0 değerleri pH 5 için 0,10 ve pH 4 için 0,16'dır. Bu değerler pH 3'te katalitik bozunma ile elde edilen 0,18'lik C_t/C_0 değerinden daha düşüktür. Bu açıdan Cipro, pH 5 ve 4'te adsorpsiyon yoluyla daha verimli bir şekilde giderilebilmiştir. Ancak, adsorpsiyon prosesi sonucunda ortamda bulunan kirleticinin zararsız hale dönüştürülmeden sadece bir fazdan diğerine aktarıldığı, bozunma prosesi sonucunda ise kirletici moleküllerinin kimyasal olarak parçalandığı göz önünde bulundurulduğunda, biraz daha düşük giderim verimi elde edilmesine rağmen katalitik bozunma prosesinin hala daha avantajlı bir yöntem olduğu düşünülmektedir (Nasseh ve diğ., 2020).

Bu açıdan Cipro'nun giderimi için optimum pH değerleri; Ag-FeBNT ile uygulanan prosesler için 6, Ag-FeHNT ile uygulanan prosesler için ise 3 olarak belirlenmiştir. Bu sebeple bundan sonraki denemelerin sonuçları sunulurken katalizörsüz bozunma sonuçları pH 6 ve pH 3 için olmak üzere iki tane sunulacaktır.



Şekil 4.81. 90 dk'lık temas süresi sonunda Cipro'nun Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile giderimine pH'nın etkisi [deney şartları; temas süresi: 90 dk, NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]



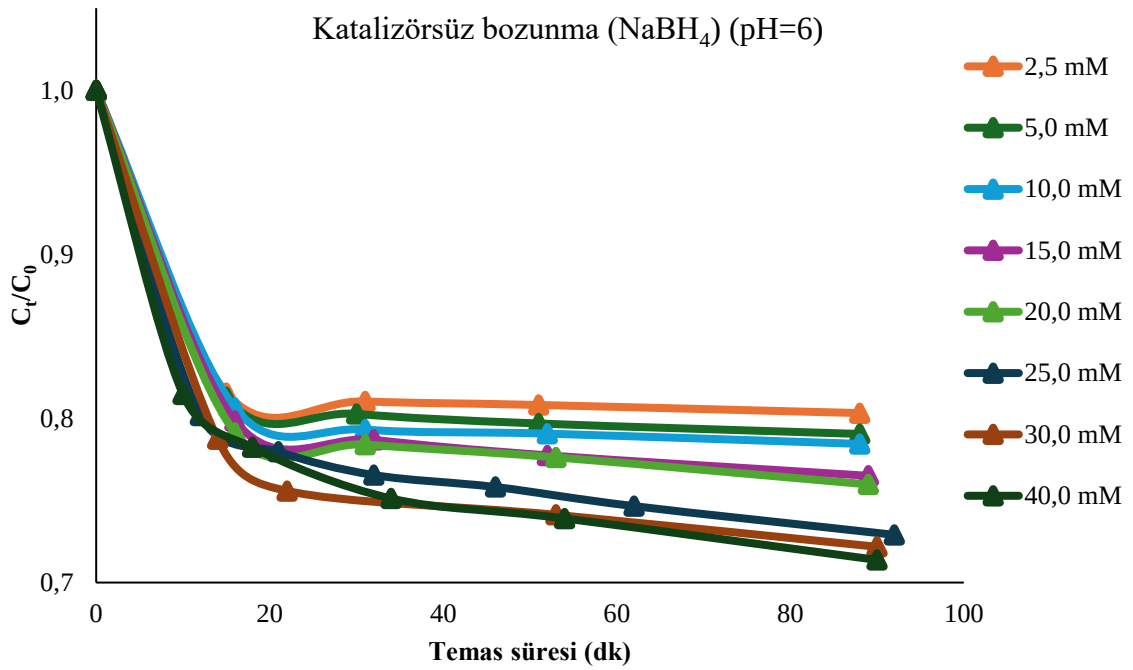
Şekil 4.82. Cipro'nun Ag-FeBNT (a) Ag-FeHNT (b) ile giderimine pH'ın etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyonda 0 mM), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

Çizelge 4.13. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile Cipro giderim proseslerine pH'ın etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

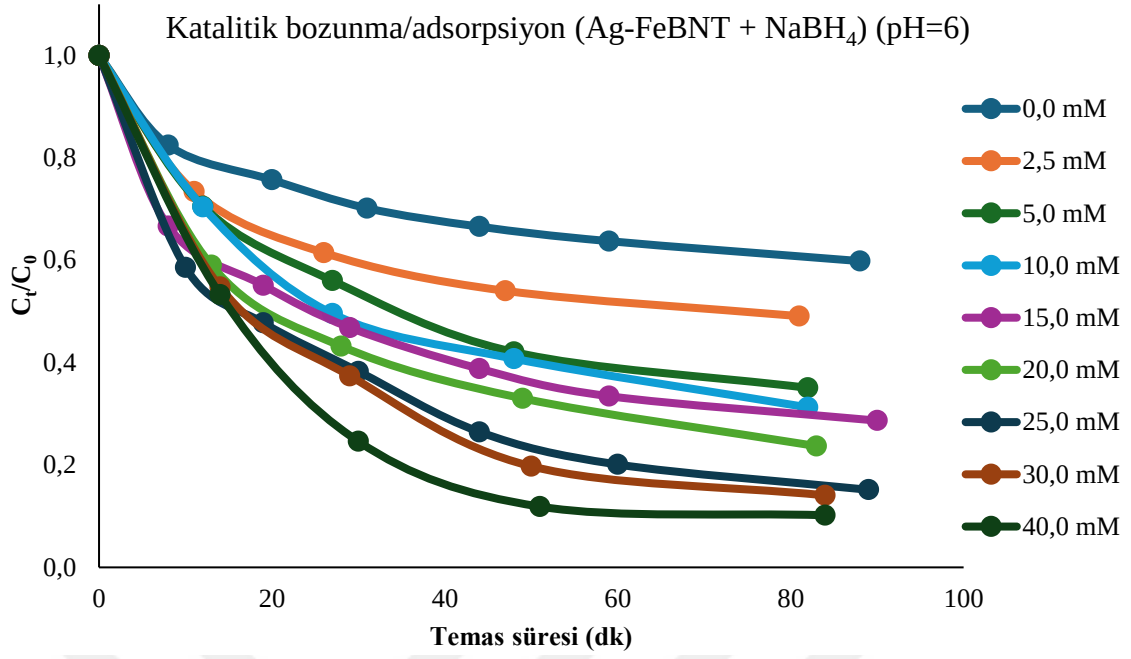
pH	NaBH ₄		Ag-FeBNT		Ag-FeBNT + NaBH ₄		Ag-FeHNT		Ag-FeHNT + NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
3	0,7753	0,0196	0,8060	0,0033	0,8169	0,0143	0,9389	0,0100	0,9099	0,0435
4	0,7892	0,0150	0,9210	0,0032	0,8064	0,0146	0,9639	0,0199	0,779	0,0211
5	0,6380	0,0077	0,9565	0,0091	0,9401	0,0216	0,9497	0,0236	0,8189	0,0131
6	0,7738	0,0081	0,8909	0,0086	0,9642	0,0253	0,9001	0,0124	0,8695	0,0097
7	0,5682	0,0028	0,9500	0,0070	0,9685	0,0194	0,9742	0,0166	0,8975	0,0082
8	0,8472	0,0022	0,9559	0,0049	0,8706	0,0137	0,9622	0,0139	0,9008	0,0082
9	0,8912	0,0023	0,9610	0,0046	0,9333	0,0144	0,9926	0,0121	0,8659	0,0073

4.3.2.3. Ortamdaki NaBH_4 derişiminin etkisi

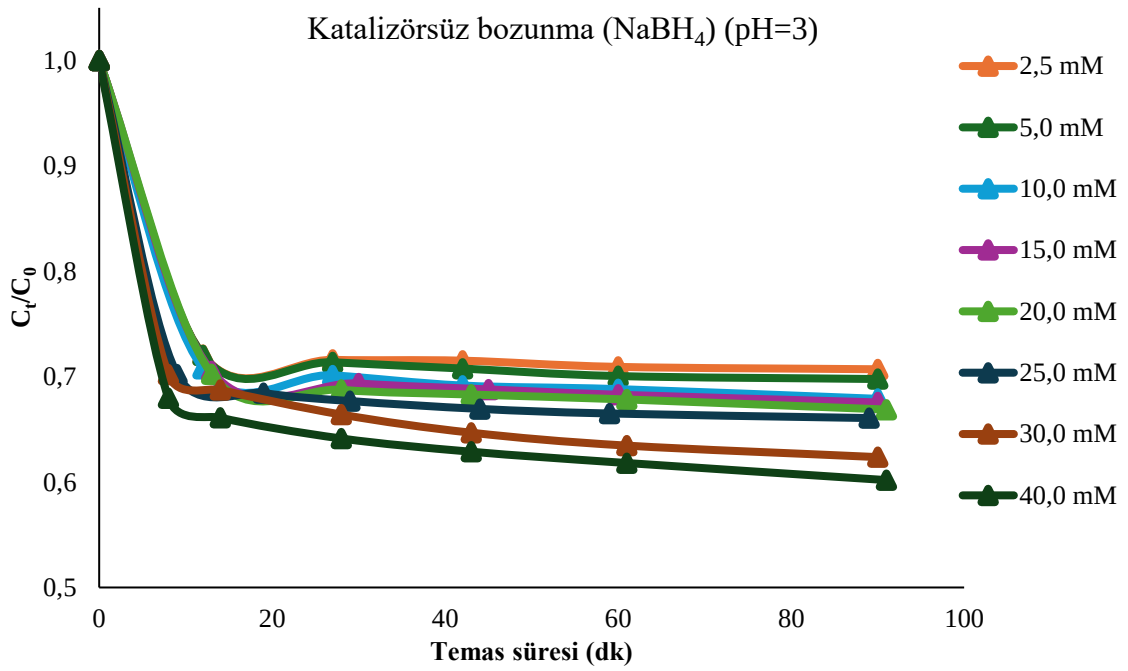
Cipro'nun giderimine ortamdaki NaBH_4 derişiminin etkisinin belirlenmesi için farklı derişimlerde NaBH_4 kullanılarak yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağılı olarak sunulan sonuçları; pH 6'da katalizörsüz bozunma için Şekil 4.83'te, Ag-FeBNT ile katalitik bozunma ve adsorpsiyonu için Şekil 4.84'de, pH 3'te katalizörsüz bozunma için Şekil 4.85'te, Ag-FeHNT ile katalitik bozunma ve adsorpsiyonu için Şekil 4.86'dadır. Şekil 4.87(a)'da 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm NaBH_4 derişimleri için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.87(b)'de ve Çizelge 4.14'te tüm NaBH_4 derişimleri için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.14'te kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



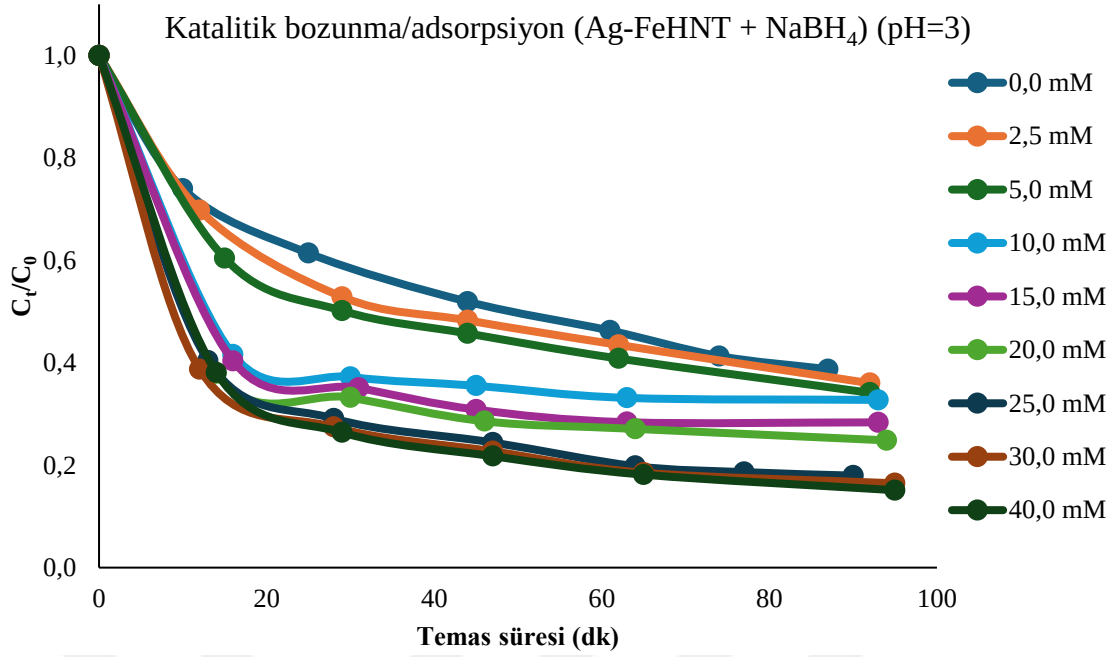
Şekil 4.83. pH 6'da Cipro'nun NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına NaBH_4 derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 6, Ag-FeBNT dozajı: $0,00 \text{ g L}^{-1}$, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L^{-1} , sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.84. Cipro'nun NaBH₄ ve Ag-FeBNT varlığında katalitik bozunmasına NaBH₄ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 6, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.85. pH 3'te Cipro'nun NaBH₄ varlığında katalizörsüz bozunmasına NaBH₄ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 3, Ag-FeBNT dozajı: 0,00 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



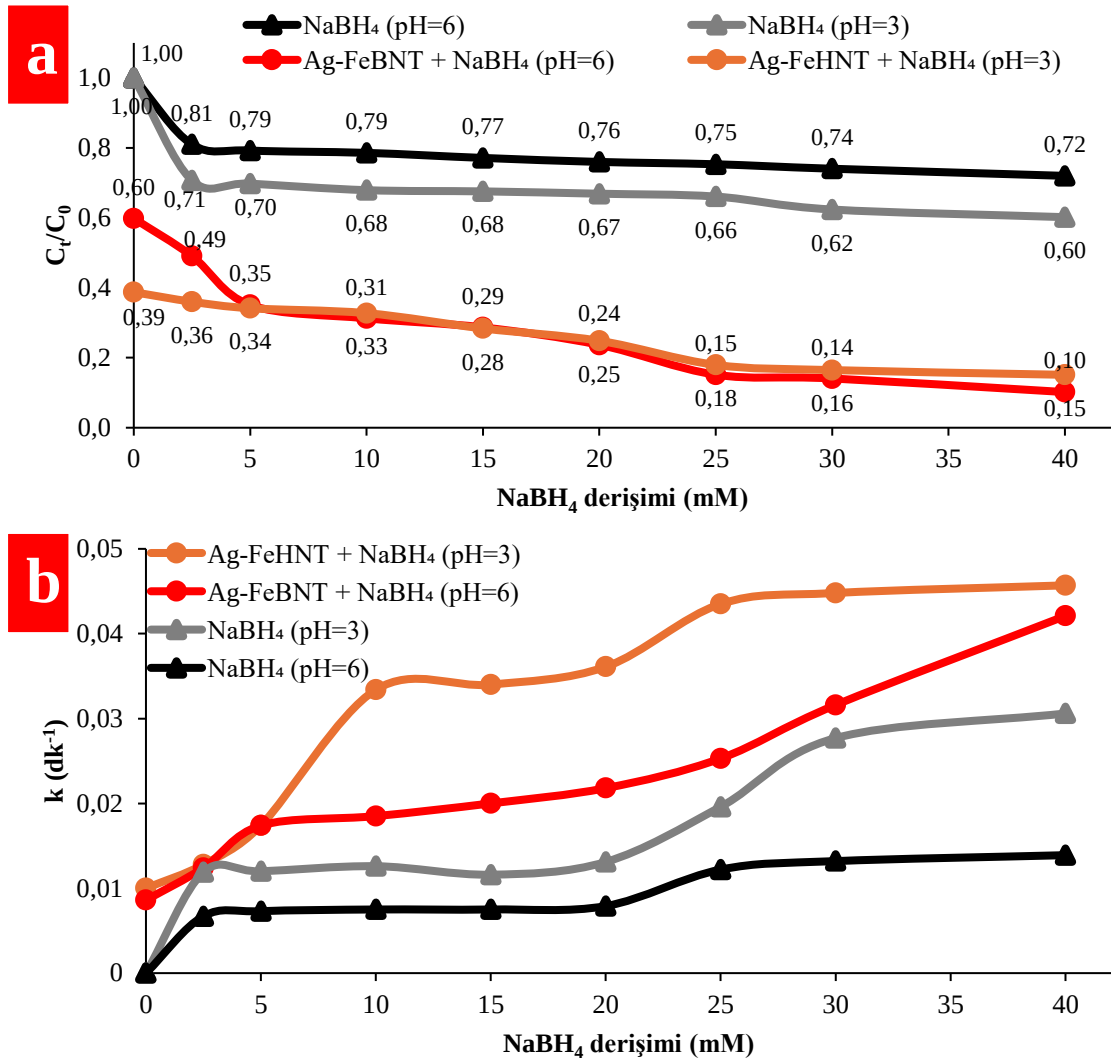
Şekil 4.86. Cipro'nun NaBH₄ ve Ag-FeHNT varlığında katalitik bozunmasına NaBH₄ derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 3, Ag-FeHNT dozağı: 1,50 g L⁻¹, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

Elde edilen bu sonuçlar, Bölüm 4.3.1.3'te MNZ giderimine NaBH₄ derişiminin etkisinin incelendiği deney sonuçları ile paraleldir. Buna göre, NaBH₄ derişimi arttıkça giderim verimi yükselmiş ve bu etki katalizör varlığında daha da belirgin olmuştur. Katalizör kullanılmadığında, NaBH₄ derişimi arttıkça verimde hafif bir artış olsa da genel olarak giderim verimi düşük kalmış ve NaBH₄'ün katalizör yokluğunda sınırlı bir indirgeme kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.83 ve 4.85). Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörlerinin varlığında ise, NaBH₄ derişimi arttıkça reaksiyon hızı ve giderim veriminde daha belirgin bir artış kaydedilmiştir (Şekil 4.84 ve 4.86). Bunun nedeni; ortamdaki katalizörün, NaBH₄ ile Cipro arasında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmesi ve reaksiyon için daha fazla aktif merkez sağlamasıyla açıklanabilir (Pan ve diğ., 2018).

90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT katalizörü ile 0,15, Ag-FeHNT katalizörü ile 0,18 olarak C_t/C_0 değerlerinin elde edildiği [Şekil 4.87(a)], yani sırasıyla %85 ve %82 giderim verimi sağlayan, 25 mM NaBH₄ derişimi, optimum koşul olarak belirlenmiştir. Çünkü bu noktadan sonra verim artışı daha sınırlı kalmıştır. Bu derişimden sonra giderim veriminin artış hızının düşmesi Bölüm 4.3.1.3'te daha detaylı bir şekilde açıklandığı üzere, katalitik reaksiyonlarda sıkça gözlenen doygunluk fenomeni ile ilişkilendirilebilir (Ross, 2011).

Şekil 4.87(b) ve Çizelge 4.14'ten, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile katalitik bozunma prosesinde kullanılan NaBH_4 derişimi arttırıldıkça k sabitlerinin belirgin şekilde artmaya devam ettiği görölmektedir. Ag-FeHNT ile katalitik bozunma prosesinde NaBH_4 derişimi 20 mM'dan 25 mM'a arttırıldığında k sabitleri $0,0361 \text{ dk}^{-1}$ 'den $0,0435 \text{ dk}^{-1}$ 'e artmış ve bu derişimden sonra NaBH_4 derişimi arttırıldığında k sabitinde çok büyük bir artış olmamıştır. Ag-FeHNT ile katalitik bozunma prosesinde elde edilen k sabitleri Ag-FeBNT ile uygulanan prosesin k sabitlerinden 1,6 ila 1,8 kat daha yüksektir. Bu da Ag-FeHNT ile uygulanan katalitik bozunma prosesinin Ag-FeBNT ile uygulanan prosesden daha hızlı bir şekilde dengeye ulaştığına işaret etmektedir. Bu sonuç Şekil 4.84 ve 4.86'daki temas süresine bağlı giderim verimliliği sonuçlarının verildiği grafiklerden de gözlemlenebilmektedir. Ag-FeBNT ile uygulanan prosesin dengeye ulaşma süresi genellikle 60 dk iken Ag-FeHNT ile uygulanan prosesin 45 dk'da neredeyse dengeye ulaşmış olduğu görölmektedir.

Şekil 4.86 ve Çizelge 4.14'te göröldüğu gibi, katalizörsüz bozunma prosesinde NaBH_4 derişimi arttırıldıkça k sabitindeki artış nispeten daha sınırlı olmuştur. Bununla birlikte 25 mM'dan itibaren k sabitindeki artışın biraz daha belirgin olduğu görölmektedir.



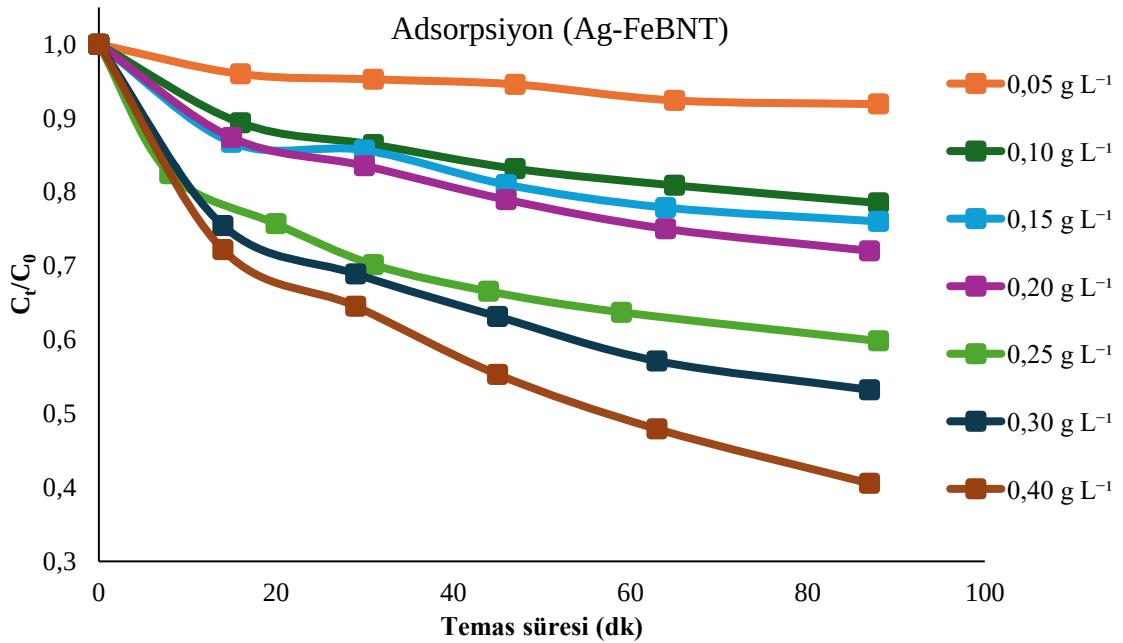
Şekil 4.87. 90 dk'lık temas süresi sonunda Cipro'nun giderimine NaBH₄ derişiminin etkisi **(a)** Cipro'nun giderimine NaBH₄ derişiminin etkisi denemelerine ait k sabitleri **(b)** [deney şartları; pH: 6 ve 3, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

Çizelge 4.14. Cipro giderim proseslerine NaBH₄ derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

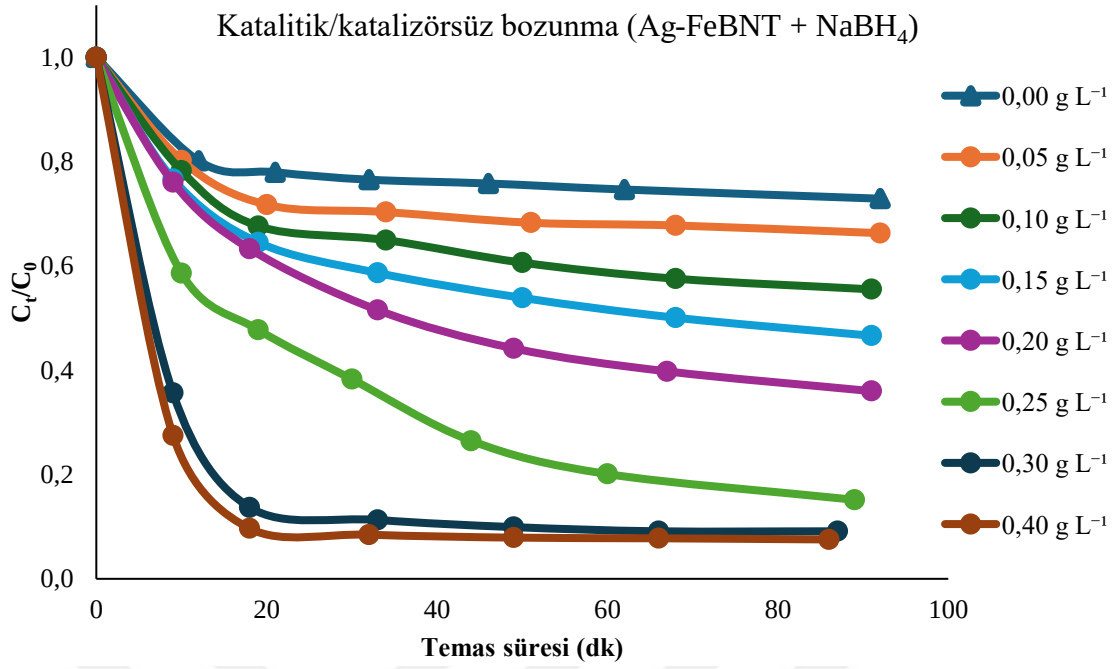
NaBH ₄ derişimi (mM)	Giderim Prosesleri							
	pH=6				pH=3			
	NaBH ₄		Ag-FeBNT+NaBH ₄		NaBH ₄		Ag-FeHNT+NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
0,0			0,8909	0,0086			0,9389	0,0100
2,5	0,7569	0,0067	0,8892	0,0124	0,7078	0,0119	0,8879	0,0128
5,0	0,7924	0,0073	0,9679	0,0174	0,7148	0,0120	0,8794	0,0174
10,0	0,8176	0,0075	0,9390	0,0185	0,7132	0,0126	0,8602	0,0334
15,0	0,7957	0,0075	0,9173	0,0200	0,7173	0,0116	0,8605	0,0340
20,0	0,7935	0,0079	0,9298	0,0218	0,7584	0,0131	0,8091	0,0361
25,0	0,8893	0,0122	0,9642	0,0253	0,7753	0,0196	0,9099	0,0435
30,0	0,9472	0,0132	0,9901	0,0316	0,8545	0,0277	0,8851	0,0448
40,0	0,9097	0,0139	0,9943	0,0421	0,8613	0,0306	0,9270	0,0457

4.3.2.4. Nanokompozit dozajının etkisi

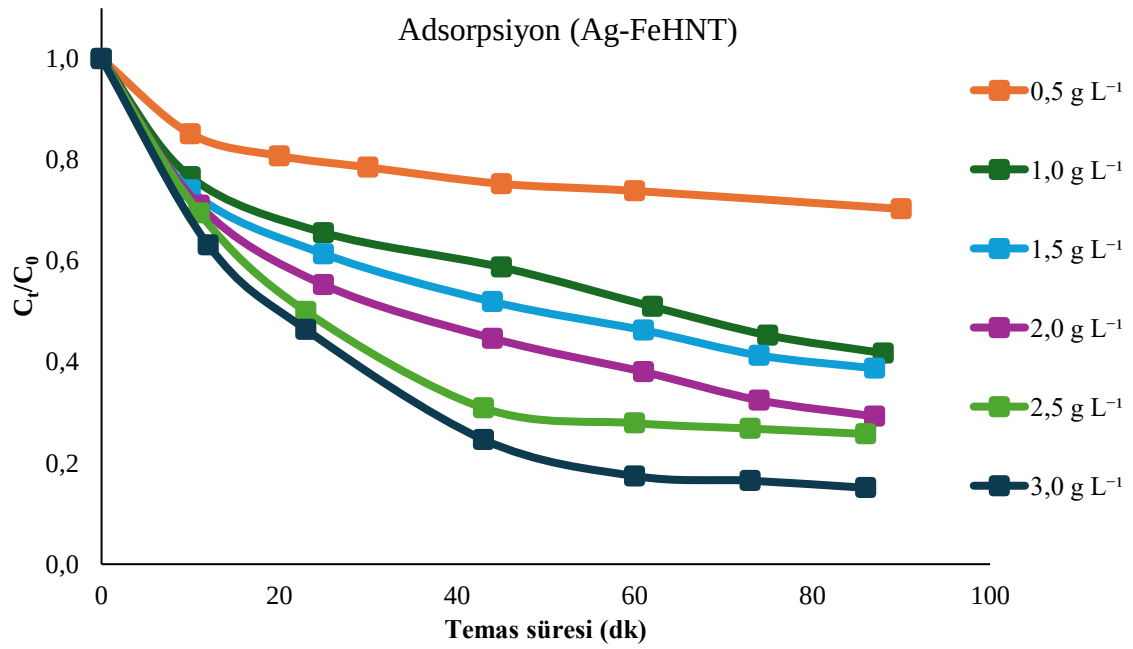
Cipro'nun giderimine nanokompozit (Ag-FeBNT veya Ag-FeHNT) dozajlarının etkisinin belirlenmesi için farklı dozajlarda Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT kullanılarak yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; Ag-FeBNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.88'de, Ag-FeBNT ile katalitik/katalizörsüz bozunma için Şekil 4.89'da, Ag-FeHNT ile adsorpsiyon için Şekil 4.90'da, Ag-FeHNT ile katalitik/katalizörsüz bozunma için Şekil 4.91'dedir. Şekil 4.92'de 90 dk temas süresi sonunda tüm katalizör dozajları için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.93'te ve Çizelge 4.15'te tüm nanokompozit dozajları için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.15'te kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



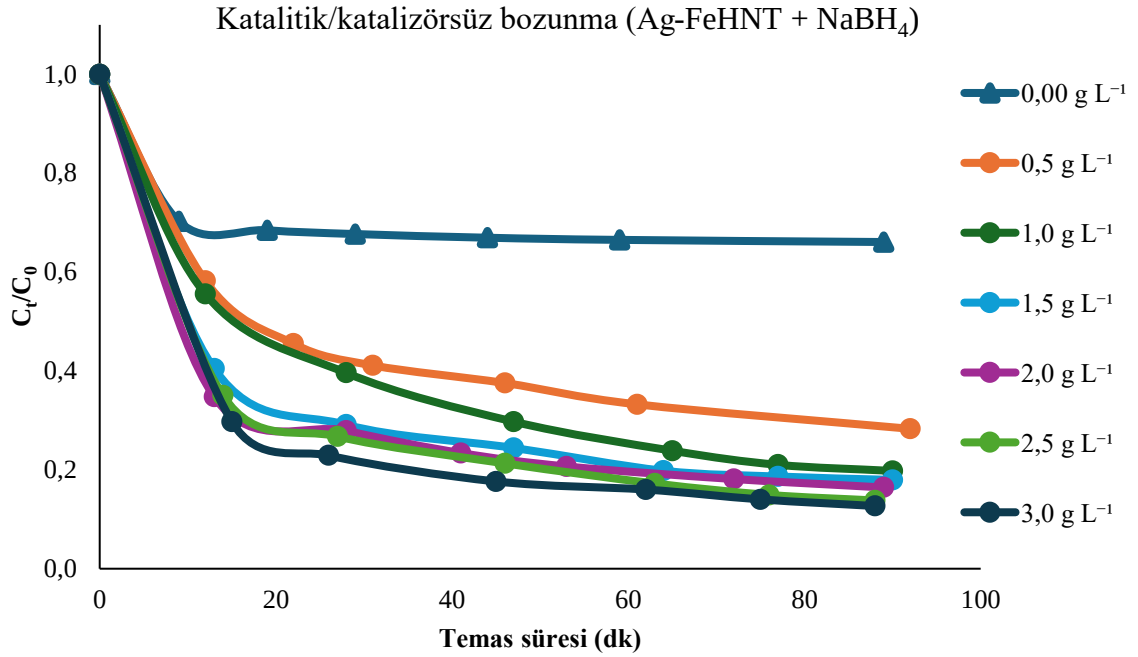
Şekil 4.88. Cipro'nun adsorpsiyonuna Ag-FeBNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH₄ derişimi: 0 mM, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.89. Cipro'nun Ag-FeBNT ve NaBH₄ ile katalitik bozunmasına Ag-FeBNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH₄ derişimi: 25 mM, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.90. Cipro'nun adsorpsiyonuna Ag-FeHNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 0 mM, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.91. Cipro'nun Ag-FeHNT ve NaBH₄ ile katalitik bozunmasına Ag-FeHNT dozajının etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 25 mM, başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

Şekil 4.88, 4.89, 4.90, 4.91 ve 4.92'ye göre, hem Ag-FeBNT hem de Ag-FeHNT ile uygulanan adsorpsiyon ve katalitik/katalizörsüz bozunma proseslerinde Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT dozajının, Cipro'nun giderim verimi ve reaksiyon hızı üzerinde önemli etkileri olduğu görülmektedir. Her iki nanokompozitle uygulanan adsorpsiyon ve katalitik bozunma proseslerinin verimlilikleri nanokompozit dozajı arttırıldıkça artmıştır. Ayrıca her iki nanokompozit için de tüm dozaj değerlerinde katalitik bozunma prosesi sonucunda, adsorpsiyon prosesinden daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 4.93 ve Çizelge 4.15'e göre; her iki nanokompozit ile uygulanan adsorpsiyon ve katalitik/katalizörsüz bozunma proseslerine ait k sabitleri de nanokompozit dozajıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

Şekil 4.88'e göre; Ag-FeBNT ile adsorpsiyon için, en yüksek dozaj değeri olan 0,40 g L⁻¹'ye kadar dozaj arttırıldığında giderim verimi artmıştır. Şekil 4.92(a)'ya göre; 0,40 g L⁻¹ dozajında Ag-FeBNT ile adsorpsiyon prosesinin 90. dk'sında C_t/C₀ değeri 0,41 olmuştur.

Şekil 4.89'a göre; Ag-FeBNT ile katalitik bozunma sonucunda 0,25 g L⁻¹ dozajına kadar dozaj arttırıldığında C_t/C₀ değerleri azalmaya devam etmiştir. Şekil 4.92(a)'da görüldüğü gibi bu dozajda 90 dk sonunda oldukça yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir (C_t/C₀=0,15). Bu noktadan sonra dozaj daha da arttırıldığında ise giderim verimindeki artış daha sınırlı olmuştur. Ancak; 0,25 g L⁻¹'den daha yüksek dozajlarda

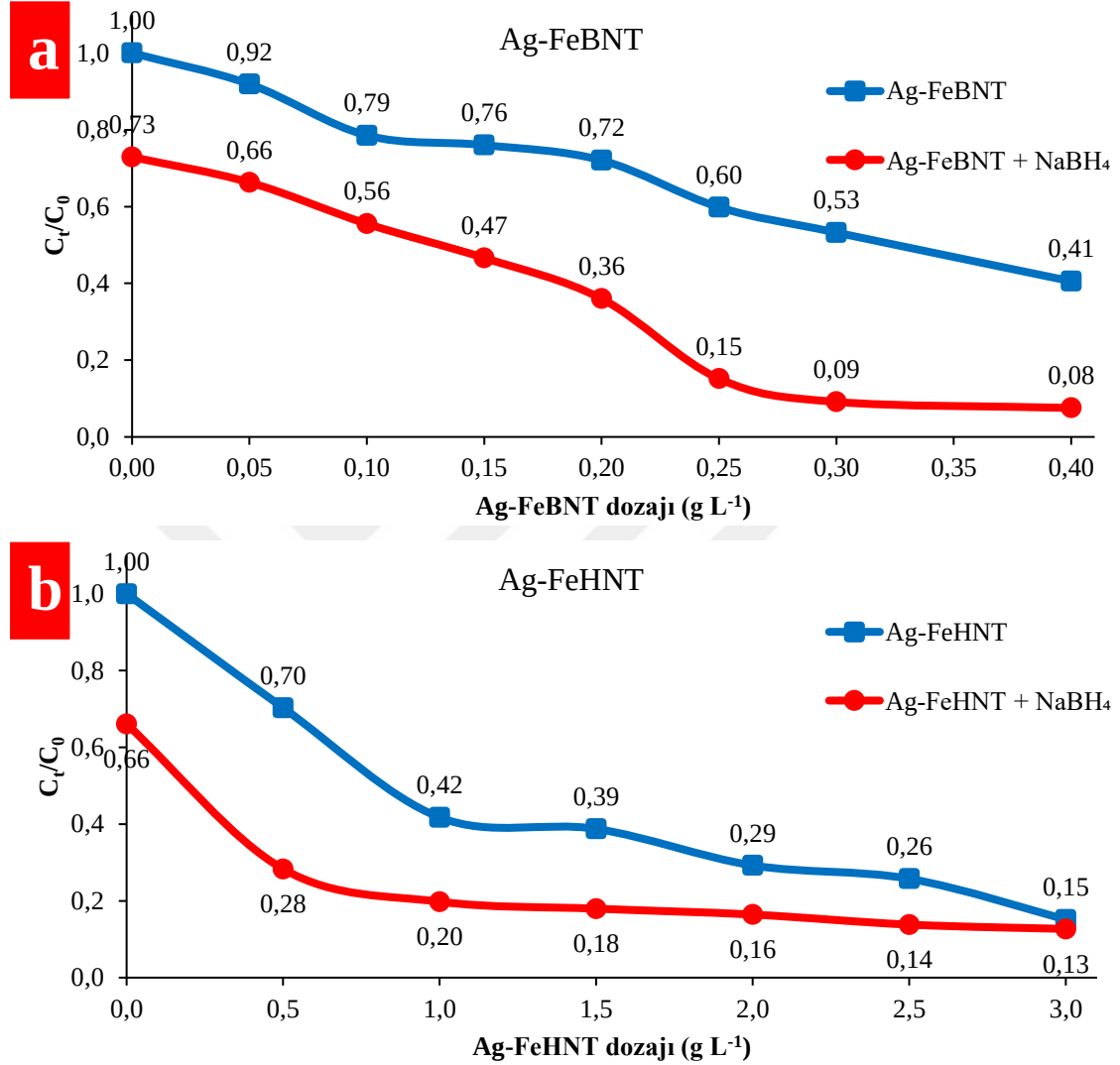
(0,30 ve 0,40 g L⁻¹'de) reaksiyon hızı önemli ölçüde artmış ve yaklaşık 20 dk'da reaksiyon dengeye gelmiştir. Şekil 4.93 ve Çizelge 4.15'te görülen k sabitleri de bu sonucu desteklemektedir. 0,25 g L⁻¹ için k sabiti 0,0253 dk⁻¹ iken, 0,30 g L⁻¹ için k sabiti 2,6 kat artarak 0,657 dk⁻¹ olarak elde edilmiştir. Reaksiyonun bu kadar hızlı ilerlemesi ve bu kadar erken dengeye ulaşması çalışmanın devamında diğer parametrelerin giderime olan etkilerinin kolaylıkla incelenebilmesi için istenen bir durum değildir. Bu yüzden 0,25 g L⁻¹ optimum dozaj olarak daha uygun bulunmuştur (Acar ve diğ., 2023).

Ag-FeHNT ile yapılan deneylerde de benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. Şekil 4.90'a göre; Ag-FeHNT ile adsorpsiyon için, en yüksek dozaj değeri olan 3,00 g L⁻¹'ye kadar dozaj arttırıldığında giderim verimi artmıştır. Şekil 4.92(b)'ye göre Ag-FeHNT ile adsorpsiyon prosesinin 90. dk'sında C_t/C₀ değerleri; 3,00 g L⁻¹ dozajında 0,15, 1,50 g L⁻¹ dozajında ise 0,39 olmuştur.

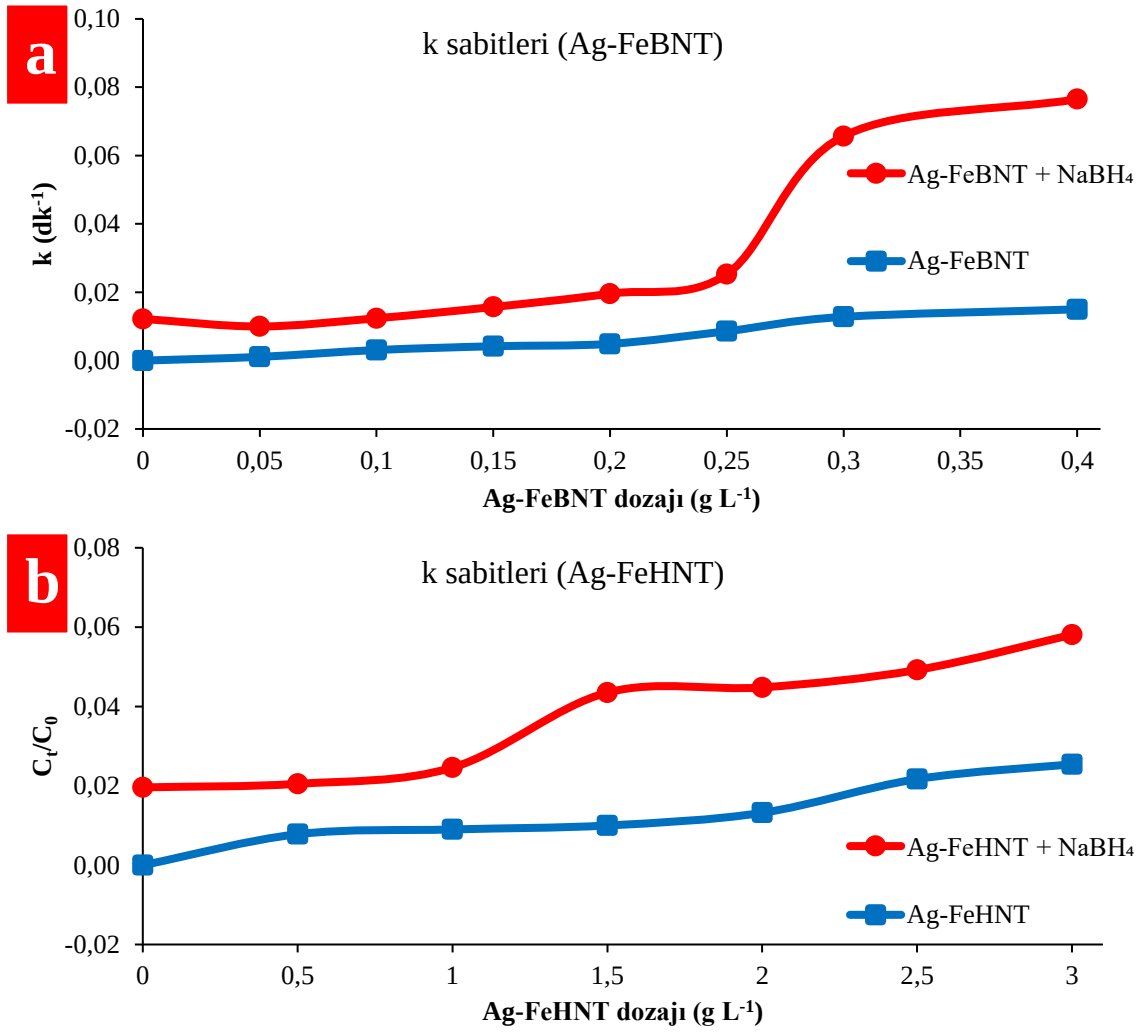
Şekil 4.91'e göre, Ag-FeHNT ile katalitik bozunma prosesinde Ag-FeHNT dozajı arttırıldıkça C_t/C₀ değerleri düşmüş ve giderim verimi artmıştır. Şekil 4.92(b)'de görüldüğü gibi bu dozajda 90 dk sonunda C_t/C₀ değeri 0,18 olarak elde edilmiştir. Ancak 1,50 g L⁻¹ dozajından itibaren giderim verimindeki artış oranı azalmıştır. Şekil 4.93(b) ve Çizelge 4.15'e göre; Ag-FeHNT'nin k sabitleri de benzer şekilde artmış, ama 1,50 g L⁻¹ dozajından sonra (0,0435 dk⁻¹) bu artış oranı azalmıştır.

Yüksek dozajlarda, katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı artmasına rağmen çözelti ortamındaki Cipro miktarı sabit kaldığından, fazla aktif yüzeyler boş kalır. Bu nedenle, optimum dozajın üzerindeki dozaj artışlarında giderim verimindeki artış sınırlı kalmıştır. Bu da, reaksiyonun, aktif yüzeylerin tam kapasiteyle kullanıldığı bir seviyeye ulaştığını ve fazladan katalizör eklenmesinin verimi daha fazla artırmadığını göstermiştir (Argyle ve Bartholomew, 2015). Ayrıca, reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi, diğer parametrelerin etkilerinin kolay incelenebilmesi açısından istenen bir durum olmamaktadır. Bu nedenle, Ag-FeBNT için 0,25 g L⁻¹ ve Ag-FeHNT için 1,50 g L⁻¹ dozajları, hem yeterli bir giderim verimi sağladığı hem de diğer parametrelerin etkilerinin, nispeten daha uzun bir zaman diliminde izlenmesine imkan verdiği için optimum olarak seçilmiştir (Acar ve diğ., 2023). Şekil 4.92'de de görülebileceği gibi; 0,25 g L⁻¹ Ag-FeBNT kullanıldığında 90 dk temas süresi sonunda %85 giderim (C_t/C₀=0,15) ve 1,50 g L⁻¹ Ag-FeHNT kullanıldığında ise %82 giderim (C_t/C₀=0,18) elde edilmiştir.

NaBH_4 varlığında katalitik bozunmanın etkili bir şekilde gerçekleşmesi ve katalizör dozajının arttıkça bozunma veriminin artması, katalizörün Cipro'nun indirgenerek bozunması sürecini hızlandığı göstermektedir.



Şekil 4.92. 90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile Cipro'nun giderimine katalizör dozajının etkisi [deney şartları; pH: Ag-FeBNT için 6, Ag-FeHNT için 3, NaBH_4 derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]



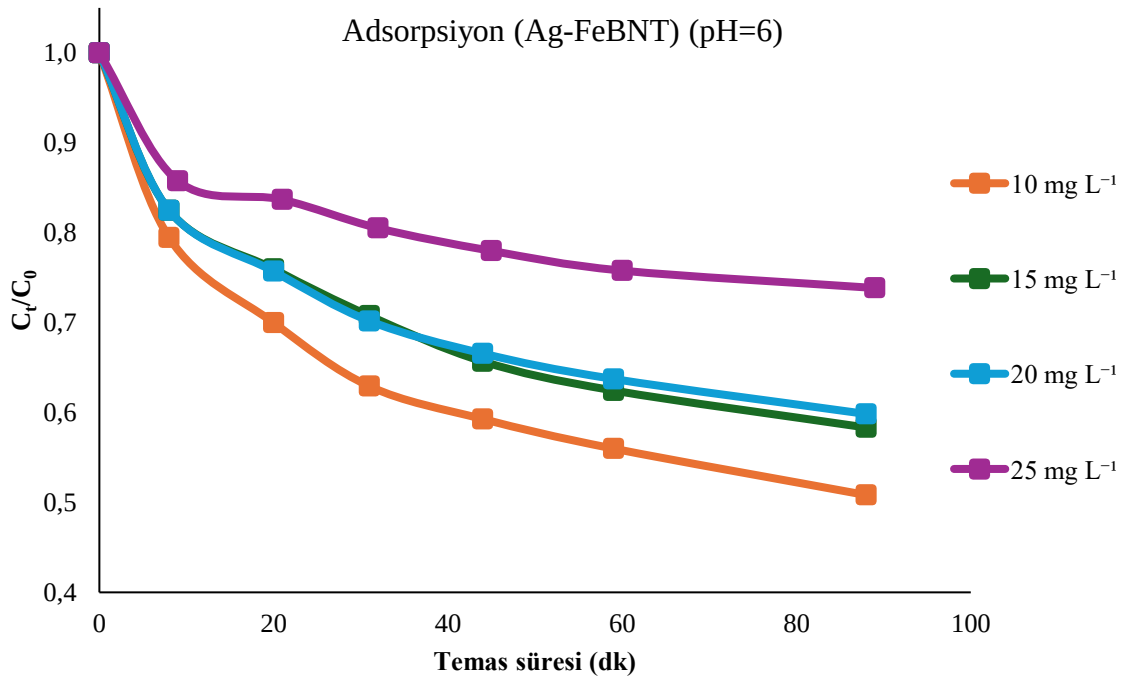
Şekil 4.93. Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile Cipro'nun giderimine katalizör dozajının etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; pH: Ag-FeBNT için 6, Ag-FeHNT için 3, NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), başlangıç Cipro derişimi: 20 mg L⁻¹, sıcaklık: 25°C]

Çizelge 4.15. Cipro giderim proseslerine katalizör derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

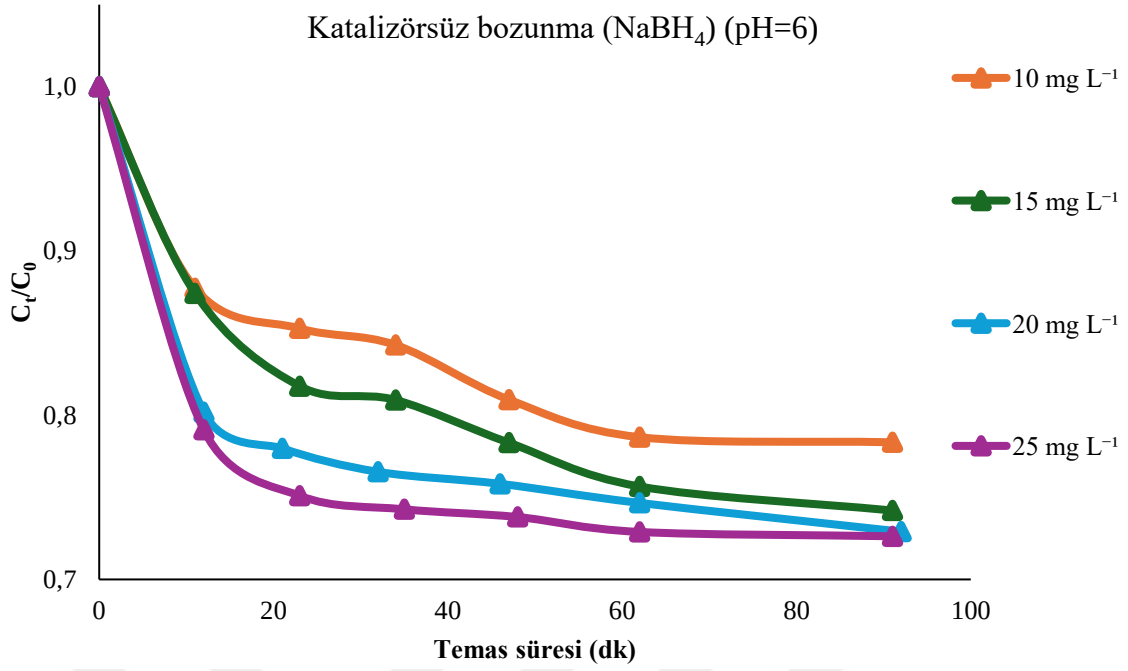
Ag-FeBNT dozajı (g L ⁻¹)	Ag-FeBNT		Ag-FeBNT +NaBH ₄		Ag-FeHNT dozajı (g L ⁻¹)	Ag-FeHNT		Ag-FeHNT +NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)		R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
0,00			0,8893	0,0122	0,0			0,7753	0,0196
0,05	0,8983	0,0011	0,8137	0,0100	0,5	0,8647	0,0078	0,8446	0,0205
0,10	0,8969	0,0031	0,8384	0,0124	1,0	0,9560	0,0090	0,9273	0,0246
0,15	0,8554	0,0042	0,9040	0,0157	1,5	0,9389	0,0100	0,9099	0,0435
0,20	0,9271	0,0049	0,9628	0,0196	2,0	0,9592	0,0132	0,8459	0,0448
0,25	0,8909	0,0086	0,9642	0,0253	2,5	0,9525	0,0217	0,9082	0,0492
0,30	0,9087	0,0128	0,8518	0,0657	3,0	0,9650	0,0254	0,9298	0,0581
0,40	0,9162	0,0150	0,8326	0,0765					

4.3.2.5. Başlangıç Cipro derişiminin etkisi

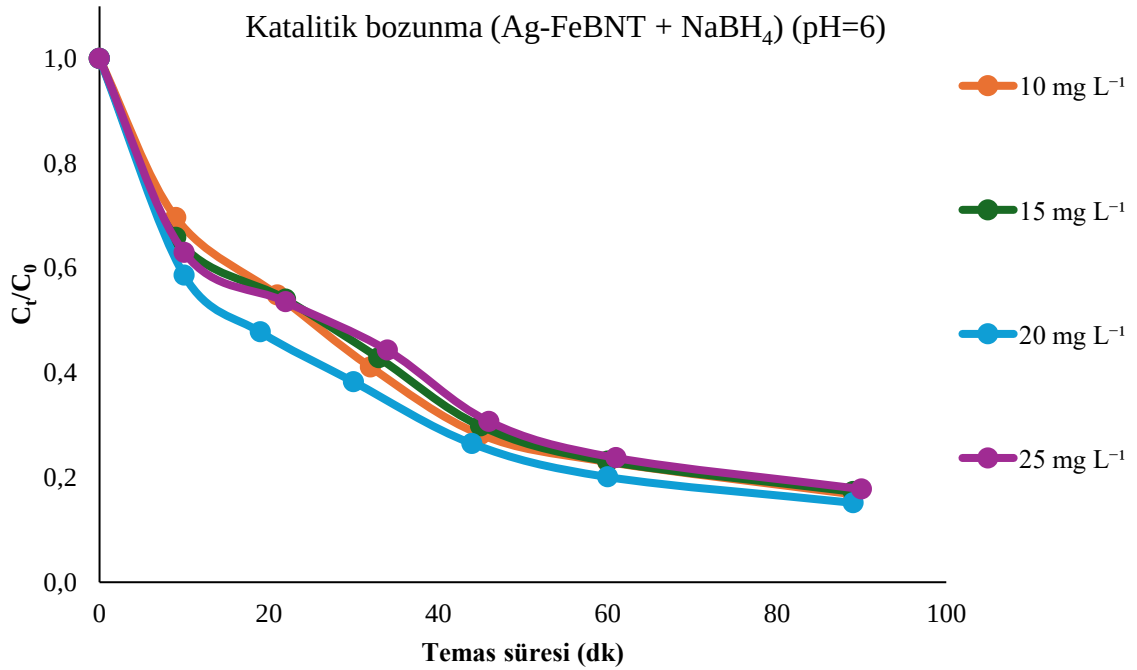
Cipro'nun giderimine başlangıç Cipro derişiminin (C_0) etkisinin belirlenmesi için farklı derişimlerde Cipro kullanılarak yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağı olarak sunulan sonuçları; Ag-FeBNT ile pH 6'da adsorpsiyon için Şekil 4.94'te, pH 6'da katalizörsüz bozunma için Şekil 4.95'te, Ag-FeBNT ile pH 6'da katalitik bozunma için Şekil 4.96'da, Ag-FeHNT ile pH 3'te adsorpsiyon için Şekil 4.97'de, pH 3'te katalizörsüz bozunma için Şekil 4.98'de Ag-FeHNT ile pH 3'te katalitik bozunma için Şekil 4.99'dadır. Şekil 4.100'de 90 dk'lık temas süresi sonunda tüm Cipro derişimleri için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.101'de ve Çizelge 4.16 ile 4.17'de tüm Cipro derişimleri için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.16 ve 4.17'de kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



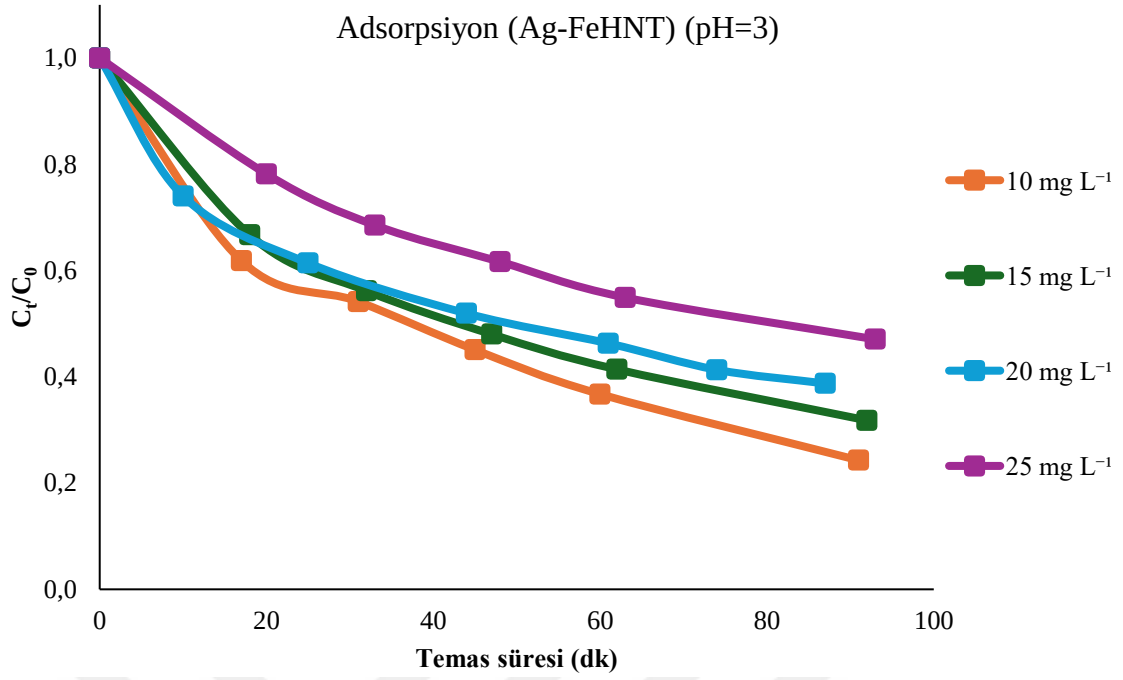
Şekil 4.94. Ag-FeBNT ile Cipro'nun adsorpsiyonuna başlangıç Cipro derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH_4 derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozağı: $0,25 \text{ g L}^{-1}$, sıcaklık: 25°C)



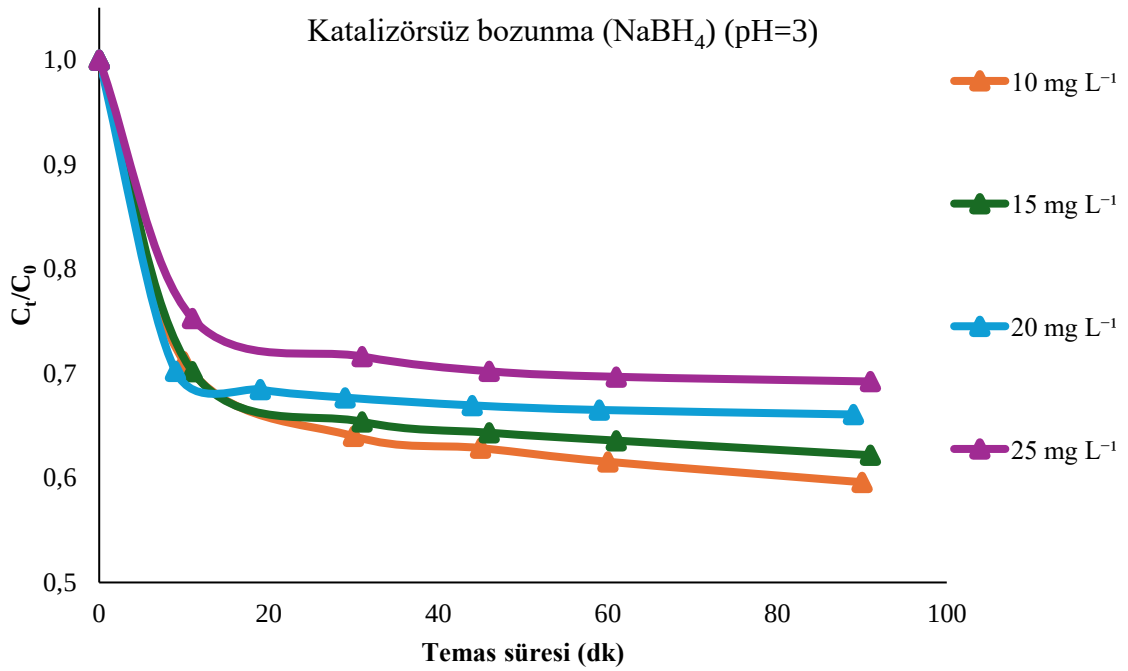
Şekil 4.95. Cipro'nun NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına başlangıç Cipro derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH_4 derişimi: 25 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,00 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



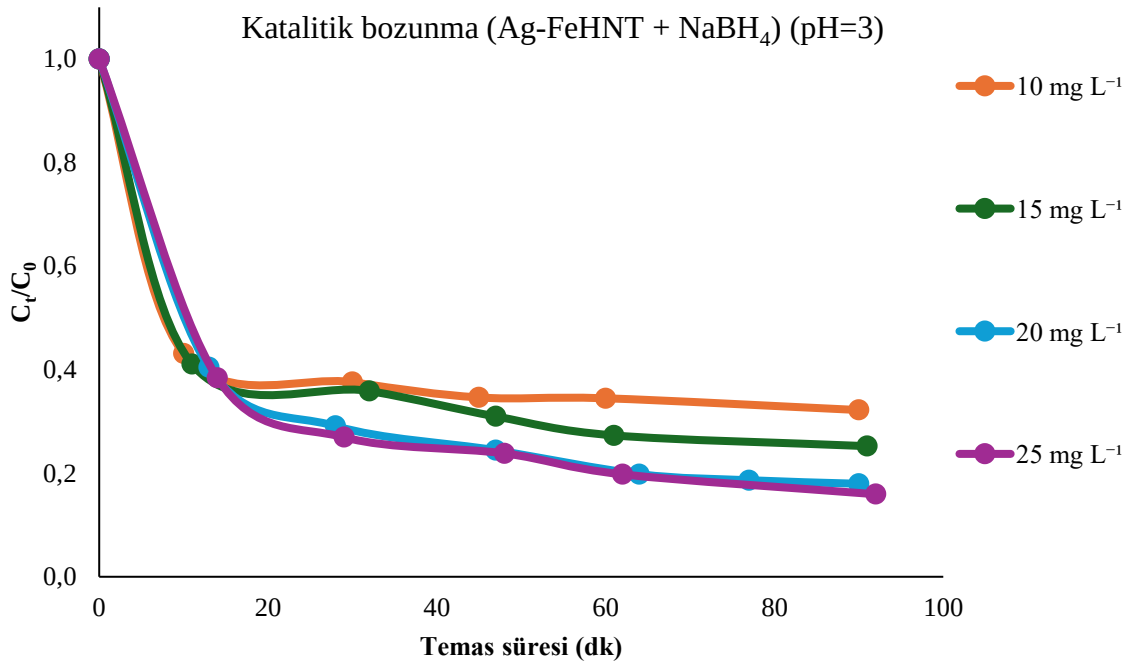
Şekil 4.96. Cipro'nun Ag-FeBNT ve NaBH_4 varlığında katalitik bozunmasına başlangıç Cipro derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH_4 derişimi: 25 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.97. Ag-FeHNT ile Cipro'nun adsorpsiyonuna başlangıç Cipro derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.98. Cipro'nun NaBH₄ varlığında katalizörsüz bozunmasına başlangıç Cipro derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 25 mM, Ag-FeHNT dozajı: 0,00 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.99. Cipro'nun Ag-FeHNT ve NaBH₄ varlığında katalitik bozunmasına başlangıç Cipro derişiminin etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 25 mM, Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C)

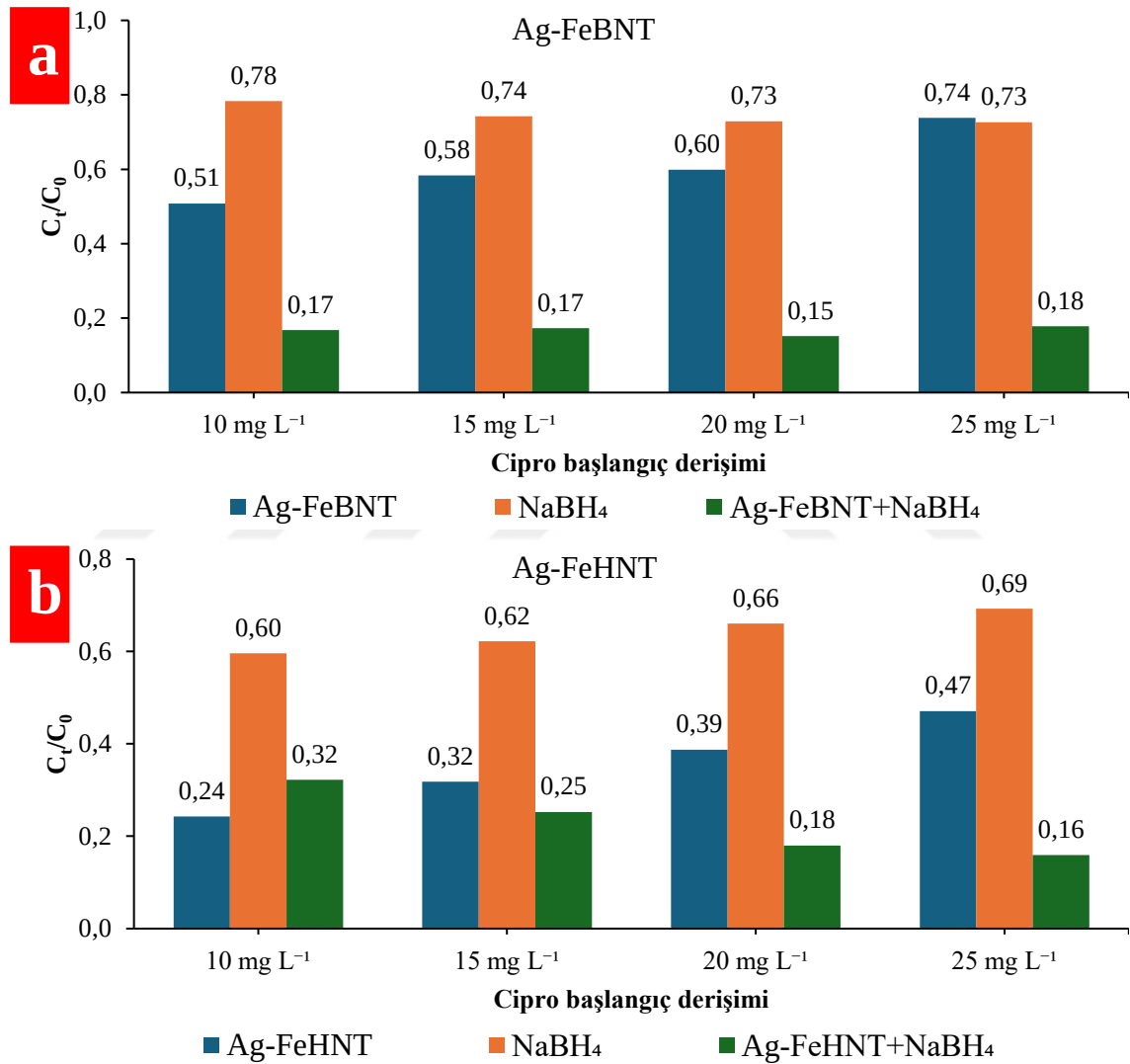
Şekil 4.94 ve 4.97'de, her iki nanokompozitin de incelenen Cipro derişimlerinde sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve Cipro başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon ile giderim veriminin de arttığı görülmektedir.

Şekil 4.95 ve 4.98'e göre, katalizör yokluğunda sadece NaBH₄ kullanılarak uygulanan bozunma prosesi sonucunda tüm Cipro derişimleri için nispeten düşük giderim verimleri elde edilmiş olup Cipro derişiminin değışimi, katalizörsüz bozunma verimini fazla etkilememiştir. Şekil 4.96 ve 4.100(a)'ya göre, Ag-FeBNT ile gerçekleştirilen katalitik bozunma deneylerinde, başlangıç Cipro derişimi giderim verimini çok fazla etkilememekle birlikte en verimli giderimin 20 mg L⁻¹'de olduğu görülmektedir. 20 mg L⁻¹'lik derişimde C_t/C₀ değeri 0,15 olarak gözlemlenmiştir. Bu, daha yüksek derişimlerde, katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelerin, Cipro moleküllerinin bozunmasında yeterli gelmediğini ve katalitik sürecin etkinliğinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.101(a) ve Çizelge 4.16'da görülen reaksiyon hız sabitlerinde de benzer bir trend görülmüş, en yüksek k sabiti 20 mg L⁻¹ derişimi için elde edilmiştir (Kakavandi ve diğ., 2021).

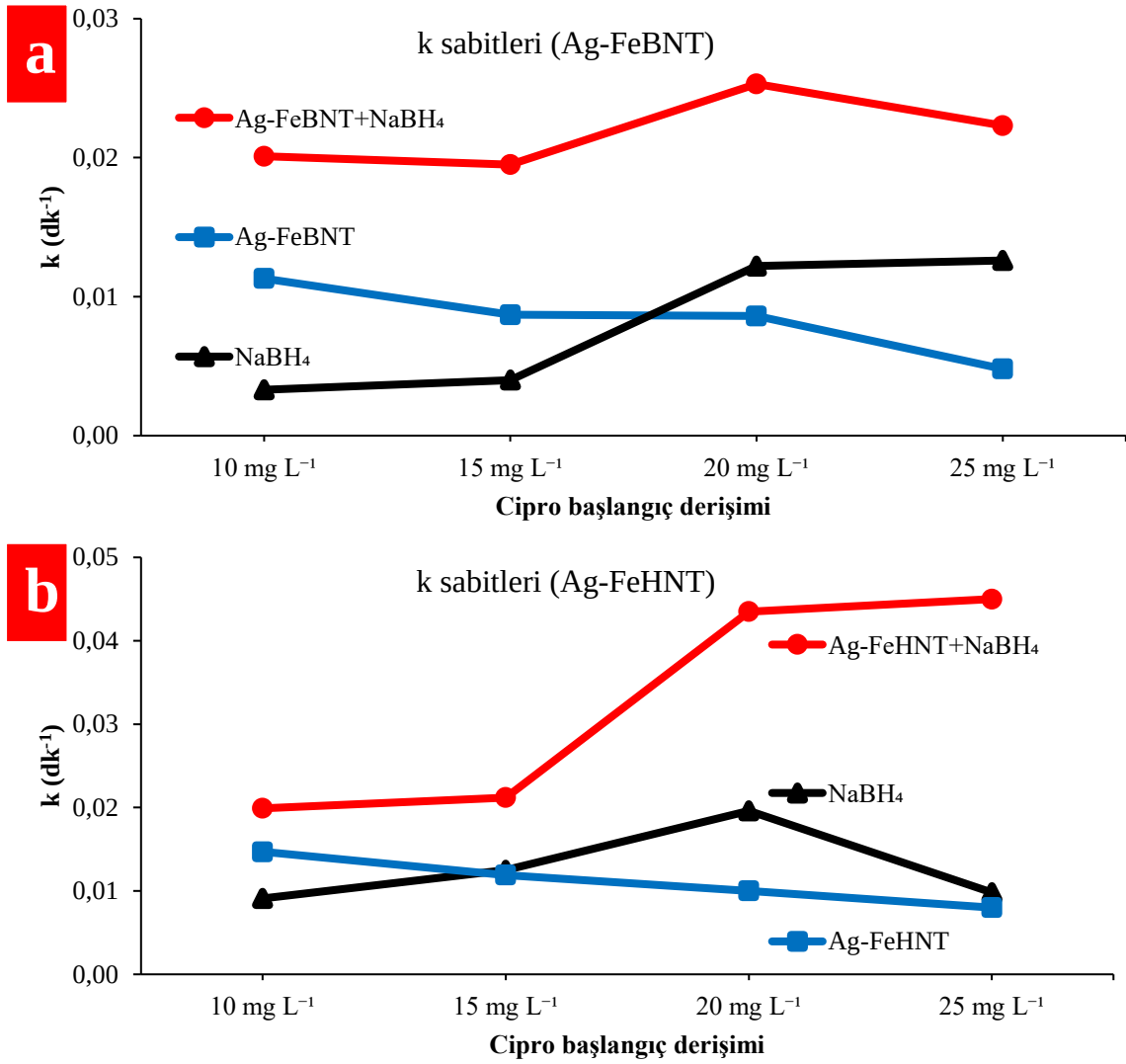
Şekil 4.99 ve 4.100(b)'de sonuçları görülen, Ag-FeHNT katalizörü ile yapılan deneylerde ise başlangıç Cipro derişimi 25 mg L⁻¹'ye kadar artırıldığında, giderim veriminin artmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. 20 mg L⁻¹ derişimde 90 dk sonunda C_t/C₀ değeri 0,18 iken, 25 mg L⁻¹'de bu değer 0,16'ya düşmüştür. Bu durum, Ag-FeHNT

katalizörünün daha yüksek Cipro derişimlerinde de etkin bir şekilde çalıştığını ve katalitik bozunma veriminin bu derişim aralığında daha iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.101(b) ve Çizelge 4.17’de görülen reaksiyon hız sabitlerinin de bu doğrultuda artış gösterdiği dikkat çekmektedir (Kakavandi ve diğ., 2021).

Sonuç olarak, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile optimum giderim veriminin ve reaksiyon hız sabitinin elde edilmiş olması sebebiyle 20 mg L⁻¹’lik Cipro derişimi her iki katalizör için uygun bir başlangıç koşulu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.100. 90 dk’lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile Cipro’nun giderimine başlangıç Cipro derişiminin etkisi [deney şartları; pH: 6 (a) veya 3 (b), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyonda 0 mM), sıcaklık: 25°C]



Şekil 4.101. Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile Cipro'nun giderimine başlangıç Cipro derişiminin etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; pH: 6 (a) veya 3 (b), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunmada 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyonda 0 mM), sıcaklık: 25°C]

Çizelge 4.16. pH 6'da Ag-FeBNT kullanılarak uygulanan Cipro giderim proseslerine başlangıç Cipro derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

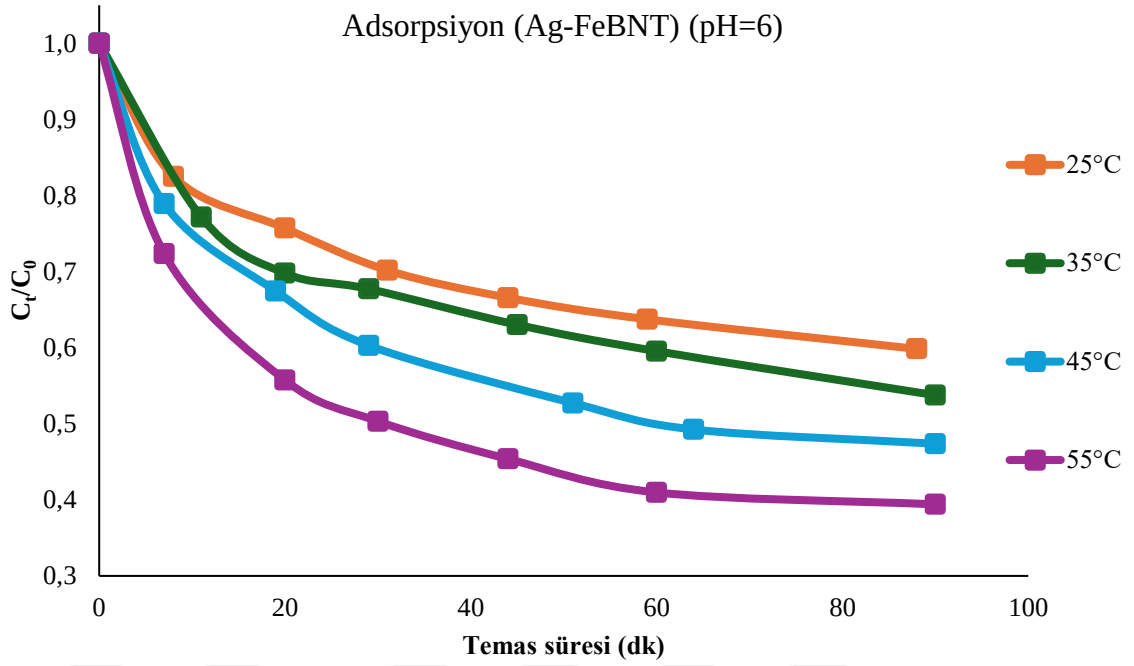
C ₀ (mg L ⁻¹)	Ag-FeBNT		NaBH ₄		Ag-FeBNT + NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
10	0,9046	0,0113	0,8356	0,0033	0,9545	0,0201
20	0,9071	0,0087	0,8384	0,0040	0,9564	0,0195
30	0,8909	0,0086	0,8893	0,0122	0,9642	0,0253
40	0,8070	0,0048	0,8966	0,0126	0,9732	0,0223

Çizelge 4.17. pH 3’te Ag-FeHNT kullanılarak uygulanan Cipro giderim proseslerine başlangıç Cipro derişiminin etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri

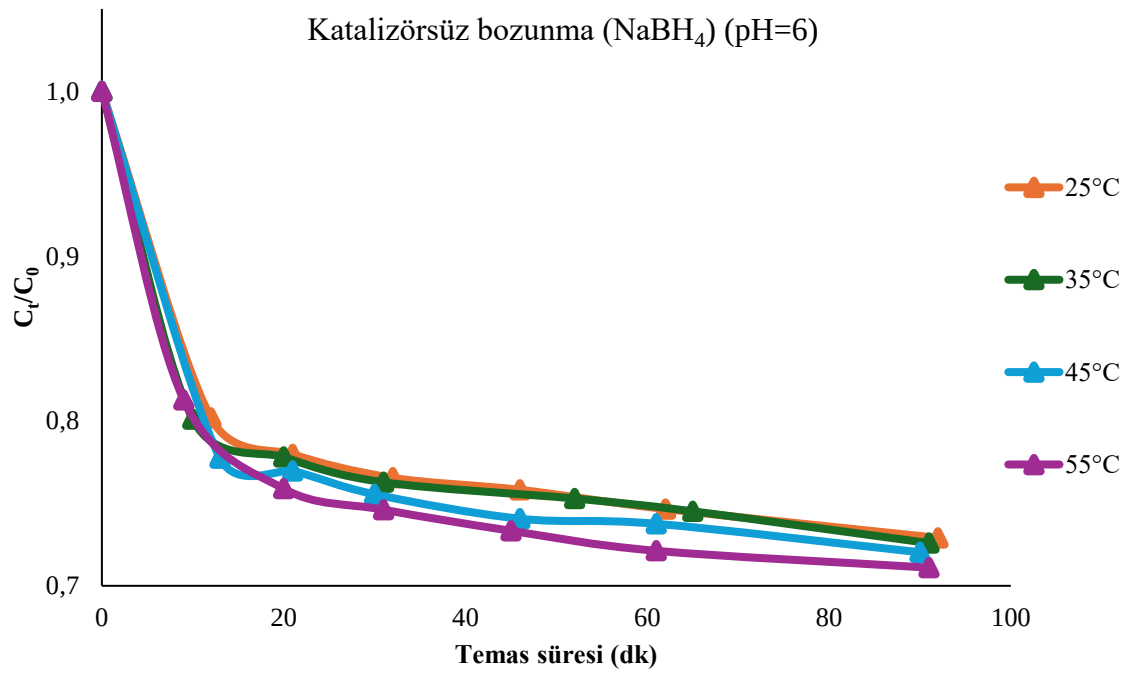
C_0 (mg L ⁻¹)	Ag-FeHNT		NaBH ₄		Ag-FeHNT + NaBH ₄	
	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)
10	0,9739	0,0147	0,7257	0,0091	0,6757	0,0199
20	0,9579	0,0119	0,7416	0,0125	0,7188	0,0212
30	0,9389	0,0100	0,7753	0,0196	0,9099	0,0435
40	0,9657	0,0080	0,7253	0,0098	0,9237	0,0450

4.3.2.6. Sıcaklığın etkisi

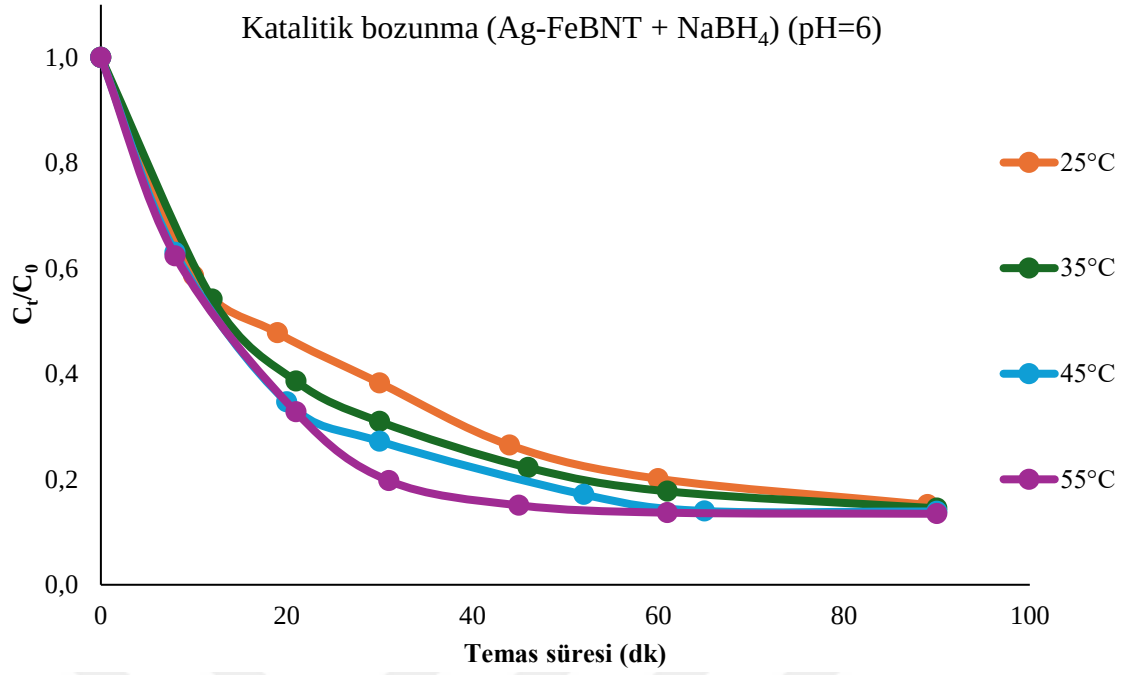
Cipro’nun giderimine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda yapılan giderim denemelerinin temas süresine bağlı olarak sunulan sonuçları; Ag-FeBNT ile pH 6’da adsorpsiyon için Şekil 4.102’de, pH 6’da katalizörsüz bozunma için Şekil 4.103’te, Ag-FeBNT ile pH 6’da katalitik bozunma için Şekil 4.104’te, Ag-FeHNT ile pH 3’te adsorpsiyon için Şekil 4.105’te, pH 3’te katalizörsüz bozunma için Şekil 4.106’da Ag-FeHNT ile pH 3’te katalitik bozunma için Şekil 4.107’dedir. Şekil 4.108’de 90 dk’lık temas süresi sonunda tüm sıcaklıklar için elde edilen giderim verimleri sunulmuştur. Şekil 4.109’da ve Çizelge 4.18 ile 4.19’da tüm sıcaklıklar için uygulanan giderim denemelerine ait, sözde birinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan k sabitleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.18 ve 4.19’da kinetik modelin R^2 değerleri de verilmiştir.



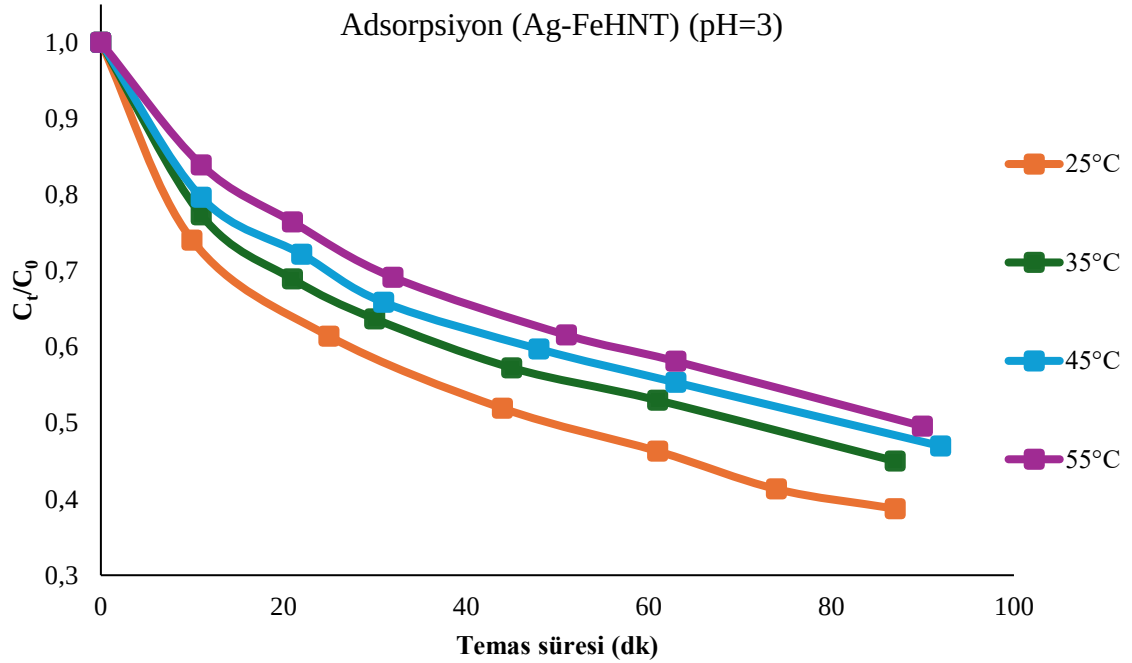
Şekil 4.102. Ag-FeBNT ile Cipro'nun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹)



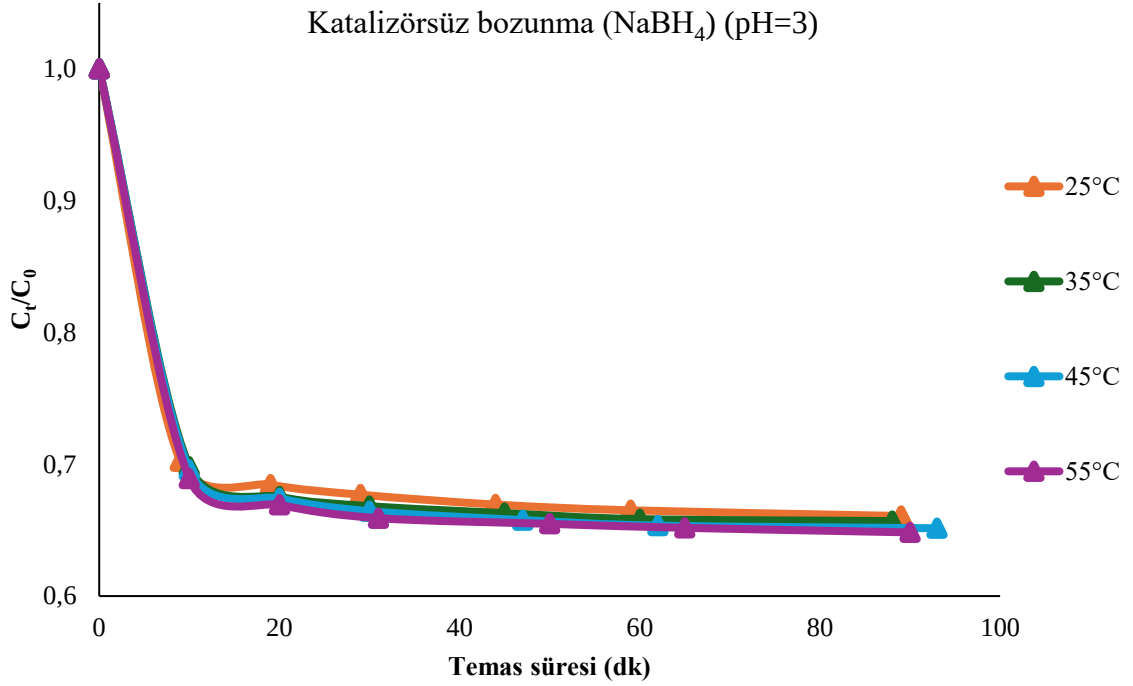
Şekil 4.103. Cipro'nun NaBH₄ varlığında katalizörsüz bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH₄ derişimi: 25 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,00 g L⁻¹, Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹)



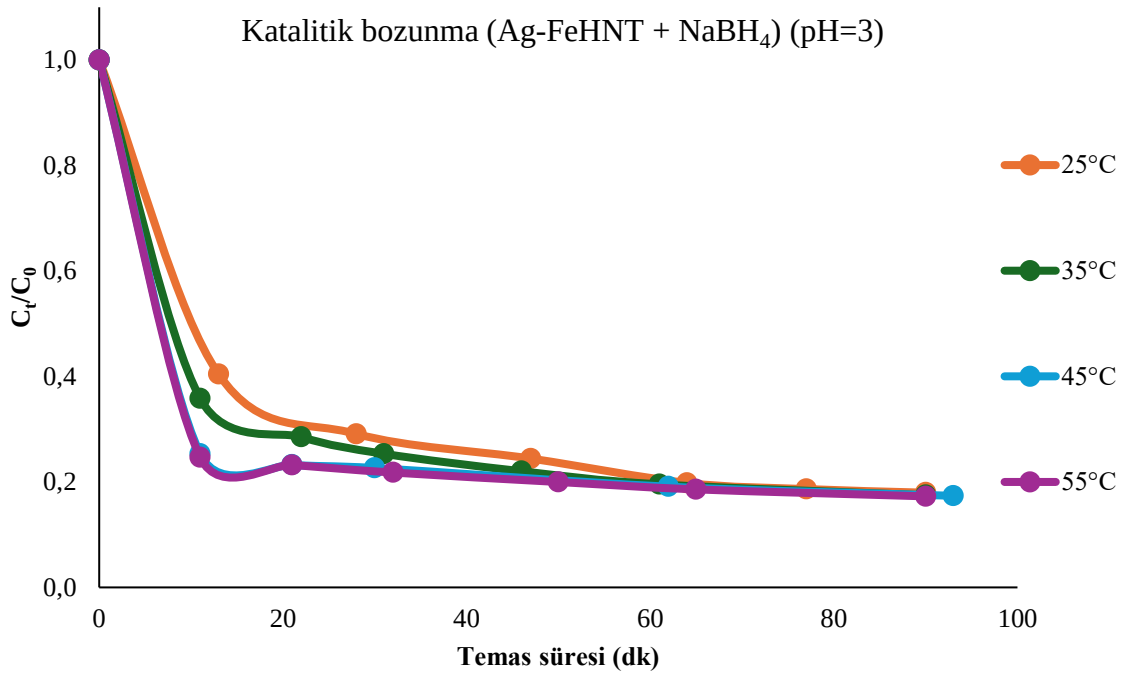
Şekil 4.104. Cipro'nun Ag-FeBNT ve NaBH₄ varlığında katalitik bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 6, NaBH₄ derişimi: 25 mM, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹)



Şekil 4.105. Ag-FeHNT ile Cipro'nun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH₄ derişimi: 0 mM, Ag-FeBNT dozajı: 1,50 g L⁻¹, Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹)



Şekil 4.106. Cipro'nun NaBH_4 varlığında katalizörsüz bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH_4 derişimi: 25 mM, Ag-FeHNT dozajı: 0,00 g L^{-1} , Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L^{-1})



Şekil 4.107. Cipro'nun Ag-FeHNT ve NaBH_4 varlığında katalitik bozunmasına sıcaklığın etkisi (deney şartları; pH: 3, NaBH_4 derişimi: 25 mM, Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L^{-1} , Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L^{-1})

Şekil 4.102 ve 4.105'te sonuçları sunulan adsorpsiyon deneylerinde, Şekil 4.104 ve 4.107'de sonuçları sunulan katalitik bozunma sonuçlarına kıyasla nispeten daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla Ag-FeBNT ile adsorpsiyon veriminde

artış olurken Ag-FeHNT ile adsorpsiyon veriminde düşüş olmuştur. Ayrıca; Şekil 4.109(a) ve Çizelge 4.18'e göre Ag-FeBNT ile adsorpsiyon prosesine ait k sabitleri sıcaklık artışıyla beraber artarken, Şekil 4.109(b) ve Çizelge 4.19'a göre Ag-FeHNT ile adsorpsiyon prosesine ait k sabitleri sıcaklık artışıyla beraber azalmaktadır. Dolayısıyla Ag-FeBNT ile adsorpsiyon mekanizmasının endotermik, Ag-FeHNT ile adsorpsiyon mekanizmasının ise ekzotermik doğada olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon prosesinin endotermik olması adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve kompleksleşme mekanizmalarının daha baskın olduğunu, ekzotermik olması ise van der Waals etkileşimlerinin daha baskın olduğuna işaret etmektedir (Kar, 2010; Karthikeyan ve diğ., 2005).

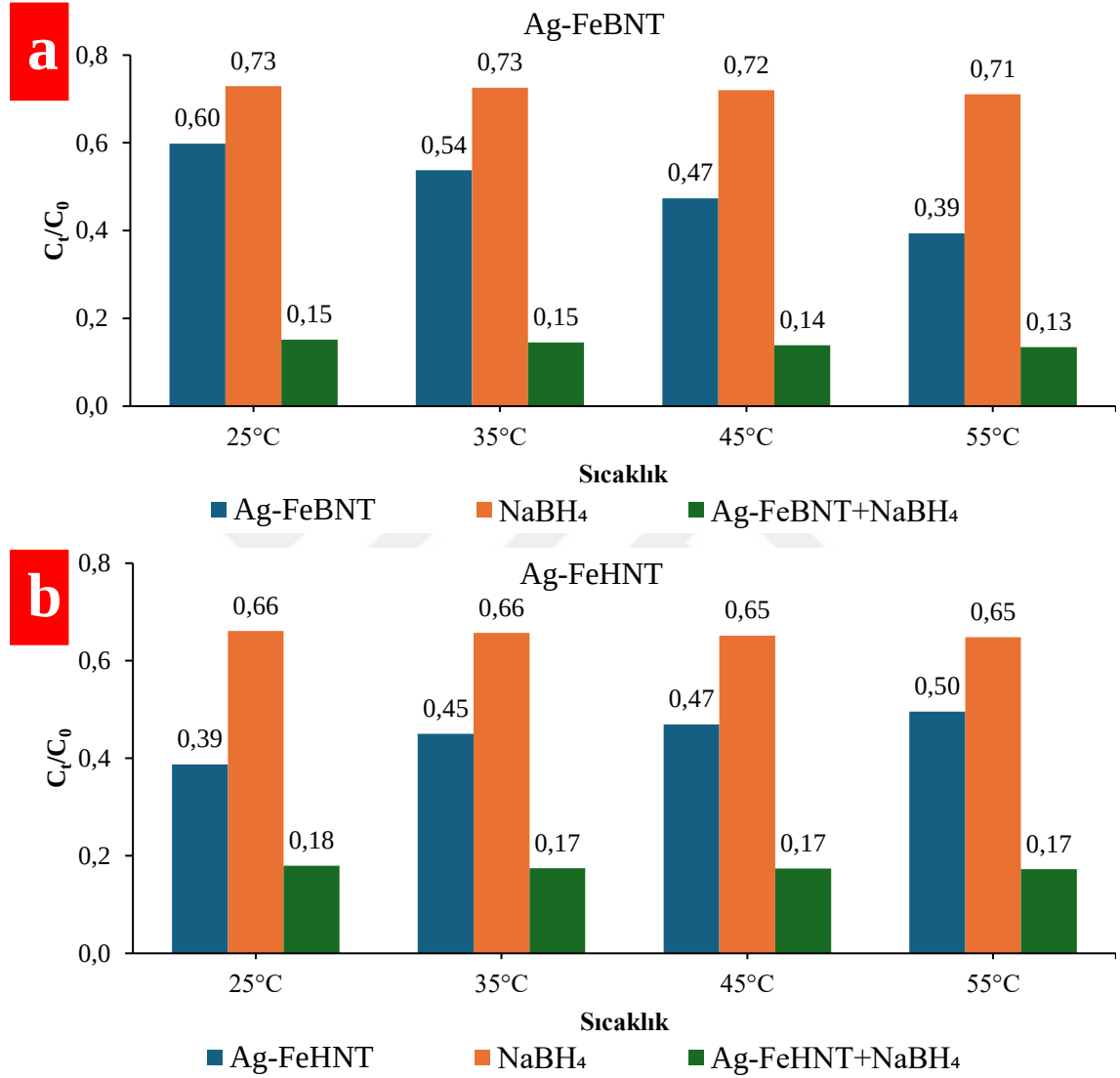
Şekil 4.103 ve 4.106'daki pH 6 ve pH 3'teki katalizörsüz bozunma sonuçlarına göre, sıcaklığın artmasıyla katalizörsüz bozunma prosesi sonucunda elde edilen giderim verimlerinde önemli bir değişim olmamaktadır. Şekil 4.108'e göre ise 90 dk sonunda sıcaklık artışıyla beraber C_t/C_0 değerlerinde hafif bir azalma gözlenmiştir. Bu da katalizörsüz bozunma prosesinin endotermik doğada olduğuna işaret eder. Şekil 4.109 ve Çizelge 4.18 ile 4.19'da verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere; k sabitleri de sıcaklıkla birlikte hafif bir artış göstermiş ve Ag-FeBNT için 25°C'de 0,0122 dk⁻¹ iken 55°C'de 0,0135 dk⁻¹; Ag-FeHNT için 25°C'de 0,0196 dk⁻¹ iken 55°C'de 0,0201 dk⁻¹ olmuştur. Bu sonuçlar, sıcaklığın, Cipro'nun doğal bozunma hızını artırdığına işaret etmektedir. Ancak, katalizörsüz bozunma prosesi, katalitik proseslerle karşılaştırıldığında oldukça düşük bir verim sağlamıştır.

Şekil 4.104'e göre, Ag-FeBNT katalizörü kullanıldığında sıcaklık arttıkça katalitik bozunma veriminde hafif bir artış olduğu görülmüştür. Ancak, sıcaklık arttıkça reaksiyonun dengeye gelmesinin hızlandığı görülmektedir. Şekil 4.108(a)'ya göre 90 dk'lık temas süresi sonunda; 25°C'de C_t/C_0 değeri 0,15 iken, 55°C'de bu değer 0,13 olmuştur. Şekil 4.109(a) ve Çizelge 4.18'de verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere; k sabitleri de sıcaklıkla birlikte artarak, 25°C'de 0,0253 dk⁻¹ iken 55°C'de 0,0335 dk⁻¹ olmuştur. Bu bulgular, sıcaklık arttıkça Ag-FeBNT'nin katalitik aktivitesinin arttığını göstermektedir.

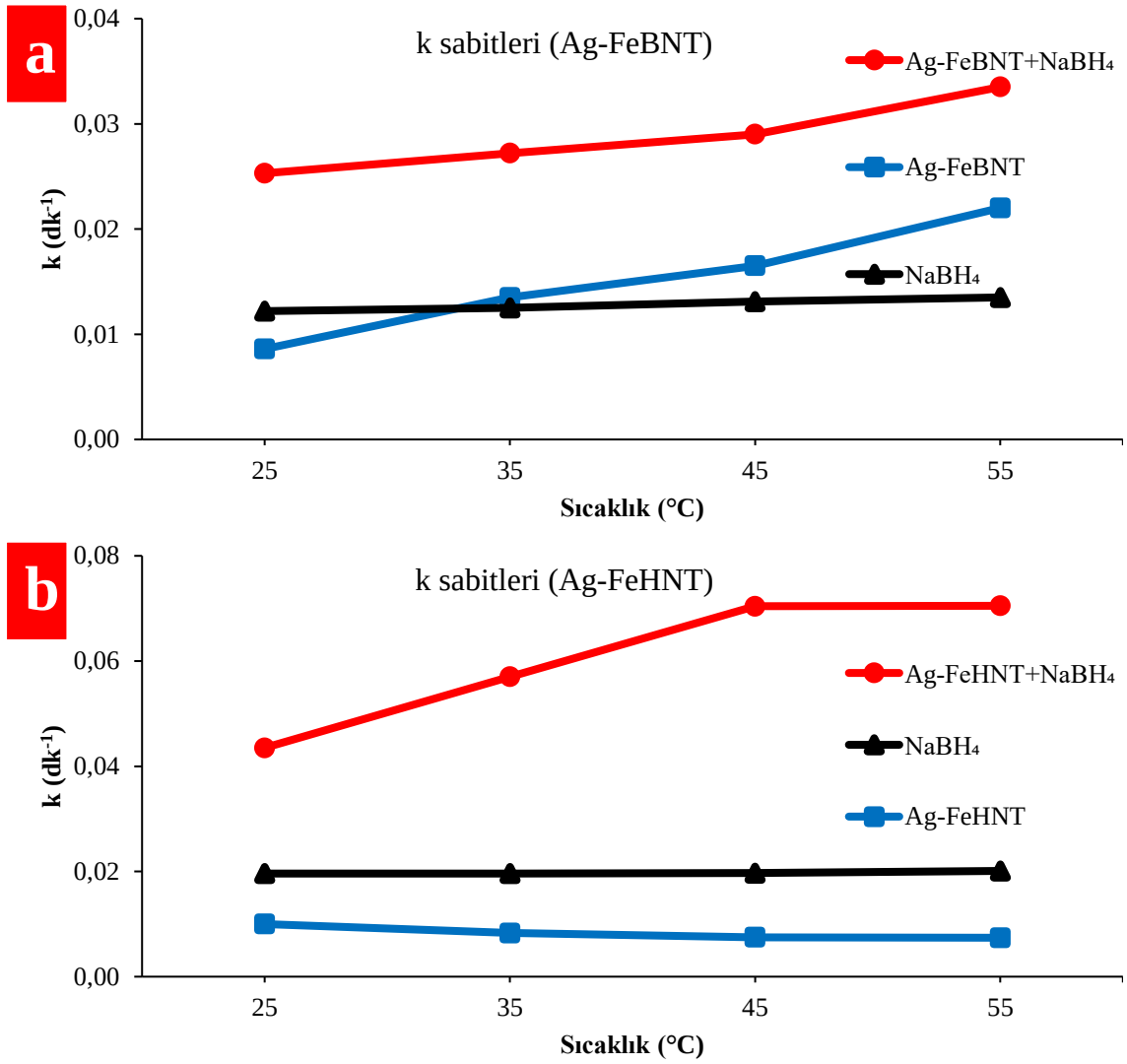
Şekil 4.107 ve 4.108(b)'ye göre; Ag-FeHNT ile katalitik bozunma deneylerinde C_t/C_0 değerlerinin sıcaklık arttıkça hafifçe düştüğü ve 90 dk'lık temas süresi sonunda 25°C'de 0,18 iken, 55°C'de bu değer 0,17 olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.109(b) ve Çizelge 4.19'da verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere; k sabitleri sıcaklıkla birlikte belirgin şekilde artış göstermiş, 25°C'de 0,0435 dk⁻¹ iken 55°C'de 0,0705 dk⁻¹ olmuştur.

Bu da reaksiyonun dengeye gelme hızının arttığına işaret etmektedir (Ahmadi ve diğ., 2017).

Sıcaklık arttıkça Cipro'nun katalitik bozunma veriminin artması Li ve diğ. (2020a) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ile de uyumludur.



Şekil 4.108. 90 dk'lık temas süresi sonunda Ag-FeBNT **(a)** ve Ag-FeHNT **(b)** ile Cipro'nun giderimine sıcaklığın etkisi [deney şartları; pH: 6 **(a)** ve 3 **(b)**, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹]



Şekil 4.109. Ag-FeBNT (a) ve Ag-FeHNT (b) ile Cipro'nun giderimine sıcaklığın etkisi denemelerine ait k sabitleri [deney şartları; pH: 6 (a) ve 3 (b), Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), NaBH₄ derişimi: 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹]

Çizelge 4.18. pH 6'da Ag-FeBNT kullanılarak uygulanan Cipro giderim proseslerine sıcaklığın etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R² ve k sabitleri

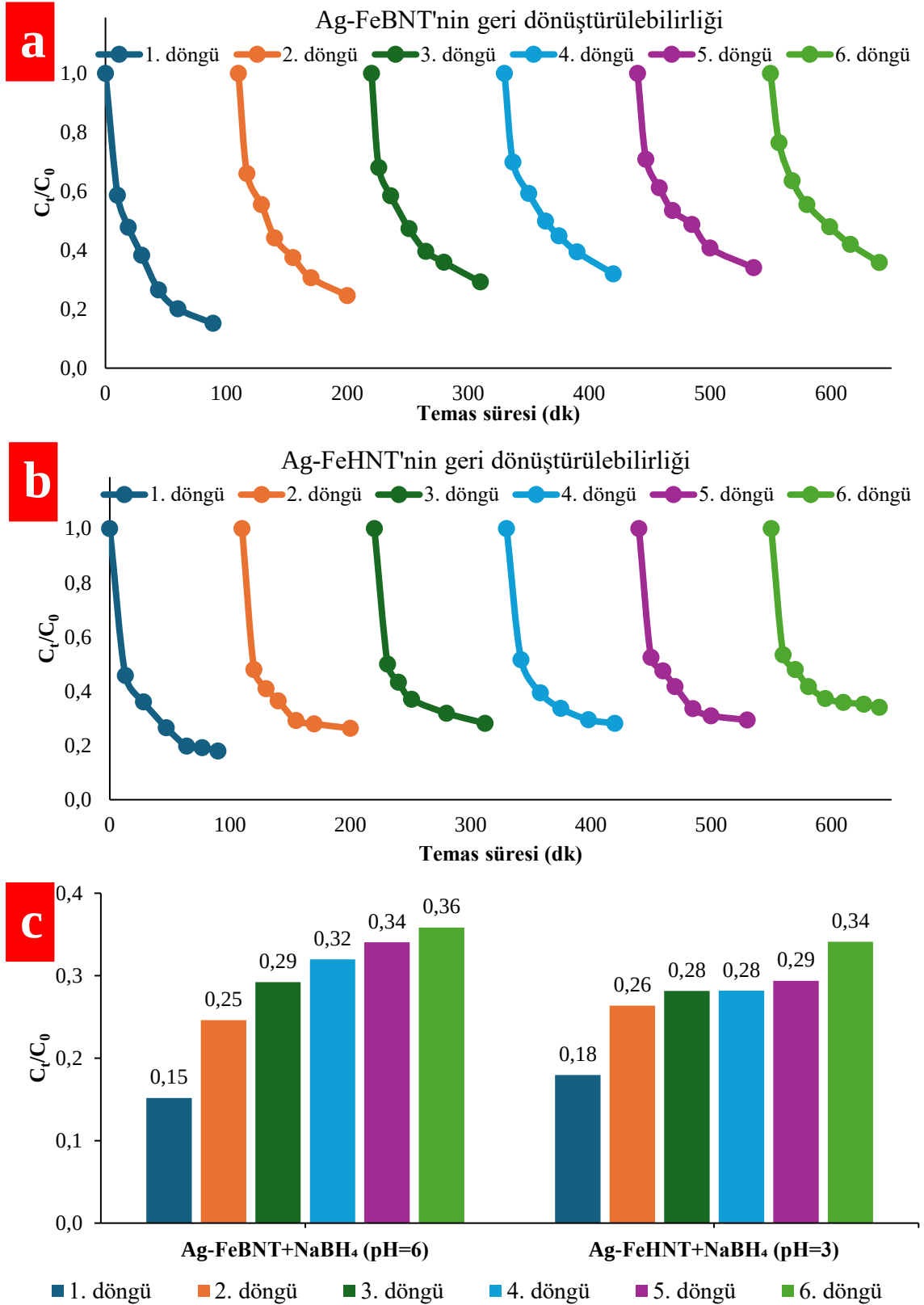
Sıcaklık	Ag-FeBNT		NaBH ₄		Ag-FeBNT + NaBH ₄	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
25°C	0,8909	0,0086	0,8893	0,0122	0,9642	0,0253
35°C	0,8885	0,0135	0,8357	0,0125	0,9388	0,0272
45°C	0,9389	0,0165	0,8803	0,0131	0,9381	0,0290
55°C	0,9243	0,0220	0,8887	0,0135	0,9038	0,0335

Çizelge 4.19. pH 3'te Ag-FeHNT kullanılarak uygulanan Cipro giderim proseslerine sıcaklığın etkisine ait sözde-birinci dereceden kinetik model R^2 ve k sabitleri

Sıcaklık	Ag-FeHNT		NaBH ₄		Ag-FeHNT + NaBH ₄	
	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)	R^2	k (dk ⁻¹)
25°C	0,9389	0,0100	0,7753	0,0196	0,9099	0,0435
35°C	0,9187	0,0083	0,8126	0,0196	0,8808	0,0570
45°C	0,9323	0,0075	0,8090	0,0197	0,8156	0,0704
55°C	0,9609	0,0074	0,8040	0,0201	0,8030	0,0705

4.3.2.7. Katalizörlerin geri dönüştürülebilirlikleri

Cipro gideriminde kullanılan Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitlerinin katalitik bozunma prosesinde yeniden kullanılmak üzere geri dönüştürülebilirliklerinin incelendiği deneylerin sonuçları 90 dk'lık temas süresine bağlı olarak Ag-FeBNT için Şekil 4.110(a)'da ve Ag-FeHNT için Şekil 4.110(b)'de verilmiştir. Ayrıca 90 dk'lık temas süresi sonunda her iki nanokompozitle uygulanan katalitik bozunma prosesi döngüleri sonucunda elde edilen C_t/C_0 değerleri Şekil 4.110(c)'deki sütun grafikte sunulmuştur.



Şekil 4.110. Cipro gideriminde kullanılan katalizörlerin geri dönüştürülebilirlik sonuçları; **a:** Ag-FeBNT için temas süresine bağlı sonuçlar, **b:** Ag-FeHNT için temas süresine bağlı sonuçlar, **c:** 90 dk'lık temas süresi sonunda her iki katalitik bozunma prosesinin verimliliklerinin karşılaştırması [deney şartları; pH: Ag-FeBNT için 6 ve Ag-FeHNT için 3, Ag-FeBNT dozajı: 0,25 g L⁻¹, Ag-FeHNT dozajı: 1,50 g L⁻¹, NaBH₄ derişimi: 25 mM, Cipro başlangıç derişimi: 20 mg L⁻¹, Sıcaklık: 25°C]

Şekil 4.110 (a) ve (b)'de sunulan, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörlerinin yeniden kullanılabilirlik denemelerinden elde edilen sonuçlar, her iki nanokompozitin de katalitik performansında birbirine yakın oranda bir düşüş yaşandığını göstermektedir.

Şekil 110(a)'dan, Ag-FeBNT ile Cipro giderim verimi ve hızının her yeni döngüde azaldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.110 (a) ve (c)'ye göre Ag-FeBNT için, ilk döngüde 90 dk sonunda C_t/C_0 değeri 0,15 gibi oldukça düşük bir değerle yüksek bir giderim sağlanmışken, sonraki döngülerde bu değer kademeli olarak artmış ve en son 6. döngüde 0,36 olmuştur. 6. döngü sonucunda elde edilen C_t/C_0 değeri bu katalizörün oldukça yüksek bir giderim verimi sağladığını göstermektedir. Bu sebeple 6. döngüye kadar bu katalizör hala etkinlik göstermektedir.

Yine Şekil 4.110(b) ve (c)'de görüldüğü gibi; Ag-FeHNT için, performans düşüşü Ag-FeBNT ile oldukça benzer olmuştur. Şekil 4.110(c)'ye göre; ilk döngüde 90 dk sonunda C_t/C_0 değeri 0,18 iken sonraki döngülerde bu değer kademeli olarak artmış ve 6. döngüde 0,34 olmuştur. Bu, Ag-FeHNT'nin performansında belirgin bir düşüş olmadığını gösterir.

4.3.1.7 bölümünde açıklandığı gibi, katalizörlerin tekrar kullanımları sırasında oluşan verim kaybı; aktif türlerin malzeme yüzeyinden uzaklaşması, Ostwald olgunlaşması, Cipro'nun güçlü kimyasal adsorpsiyonu veya malzemede meydana gelen mekanik bozulmalar sebebiyle meydana gelmiş olabilir (Molnár ve Papp, 2017).

4.3.2.8. Cipro giderim verimliliklerinin literatürdeki örneklerle karşılaştırılması

Bu çalışmada belirlenen optimum koşullarda (pH: Ag-FeBNT için 6, Ag-FeHNT için 3, Cipro başlangıç konsantrasyonu: 20 mg L⁻¹, NaBH₄ derişimi: 25 mM, katalizör dozajı: Ag-FeBNT için 0,25 g L⁻¹, Ag-FeHNT için 1,50 g L⁻¹, sıcaklık: 25°C) 90 dk temas süresi sonunda katalitik bozunma prosesi sonucu Cipro giderim verimleri; Ag-FeBNT ile %85 ($C_t/C_0=0.15$) ve Ag-FeHNT ile %82 ($C_t/C_0=0.18$) olarak gerçekleşmiştir. Bu, literatürde incelenen çeşitli bozunma ve adsorpsiyon proseslerinde elde edilen giderim sonuçlarına kıyasla oldukça iyi bir sonuçtur. Çizelge 4.20'de literatürden çeşitli çalışmalarda uygulanan proseslerin bilgileri ve elde edilen giderim verimleri sunulmuştur.

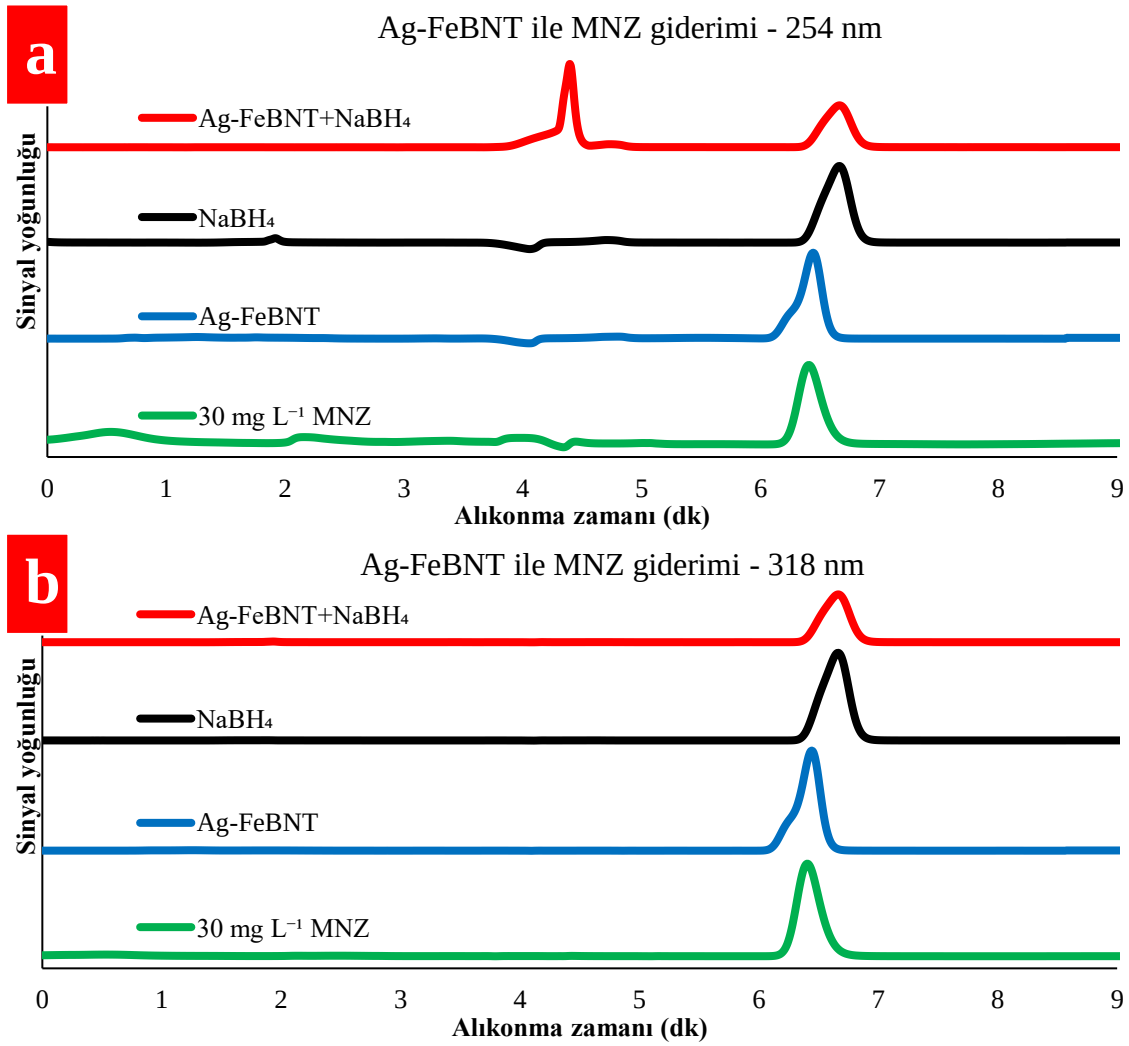
Çizelge 4.20. Farklı katalizör ve adsorbanlar ile elde edilen Cipro giderim verimliliklerinin karşılaştırılması

Katalizör/ adsorban	Katalizör/ adsorban dozajı (g L ⁻¹)	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	Kullanılan reaktif	Reaktif derişimi (mM)	Temas süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Giderim verimi (%)	Kaynak
Ag-FeBNT	0,25	6	20,0	NaBH ₄	25	90	25	85,0	Bu çalışma
Ag-FeHNT	1,50	3	20,0	NaBH ₄	25	90	25	82,0	Bu çalışma
Fe ₃ O ₄ /GO/Ag (süspansiyon)	1,10 (mL L ⁻¹)		14,7	NaBH ₄	147	12		100,0	He ve diğ. (2022a)
CoFe ₂ O ₄ - P4VP@Ag	0,20	7	9,0	NaBH ₄	10	180	20	81,5	Li ve diğ. (2020a)
Buğday samani-NZVI	1,00	6	50,0	-	-	30	25	~95	Shao ve diğ. (2018)
PVP- NZVI/Cu	0,50	5,8	100,0	-	-	120	25	95,6	Chen ve diğ. (2019)
Biyočar-NZVI	0,40	2,0	100,0	H ₂ O ₂	20	10	25	~74	Mao ve diğ. (2019)

4.3.3. Antibiyotik çözeltilerinin HPLC analizleri

Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri kullanılarak MNZ ve Cipro giderimi üzerine gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum parametreler belirlenmiş ve önceki bölümlerde sunulmuştur. Bu bölümde parametrelerin optimum değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon, katalizörsüz bozunma ve katalitik bozunma proseslerinden sonra ve giderim proseslerinden önce antibiyotik çözeltilerin HPLC kromatogramları sunulmaktadır.

Ag-FeBNT ile MNZ giderimi için; 30 ppm MNZ çözeltisine uygulanan adsorpsiyon (Ag-FeBNT), katalizörsüz bozunma (NaBH₄) ve katalitik bozunma (Ag-FeBNT+NaBH₄) prosesleri sonrasındaki çözeltilerin 254 ve 318 nm’de elde edilen kromatogramları Şekil 4.111’de sunulmuştur.

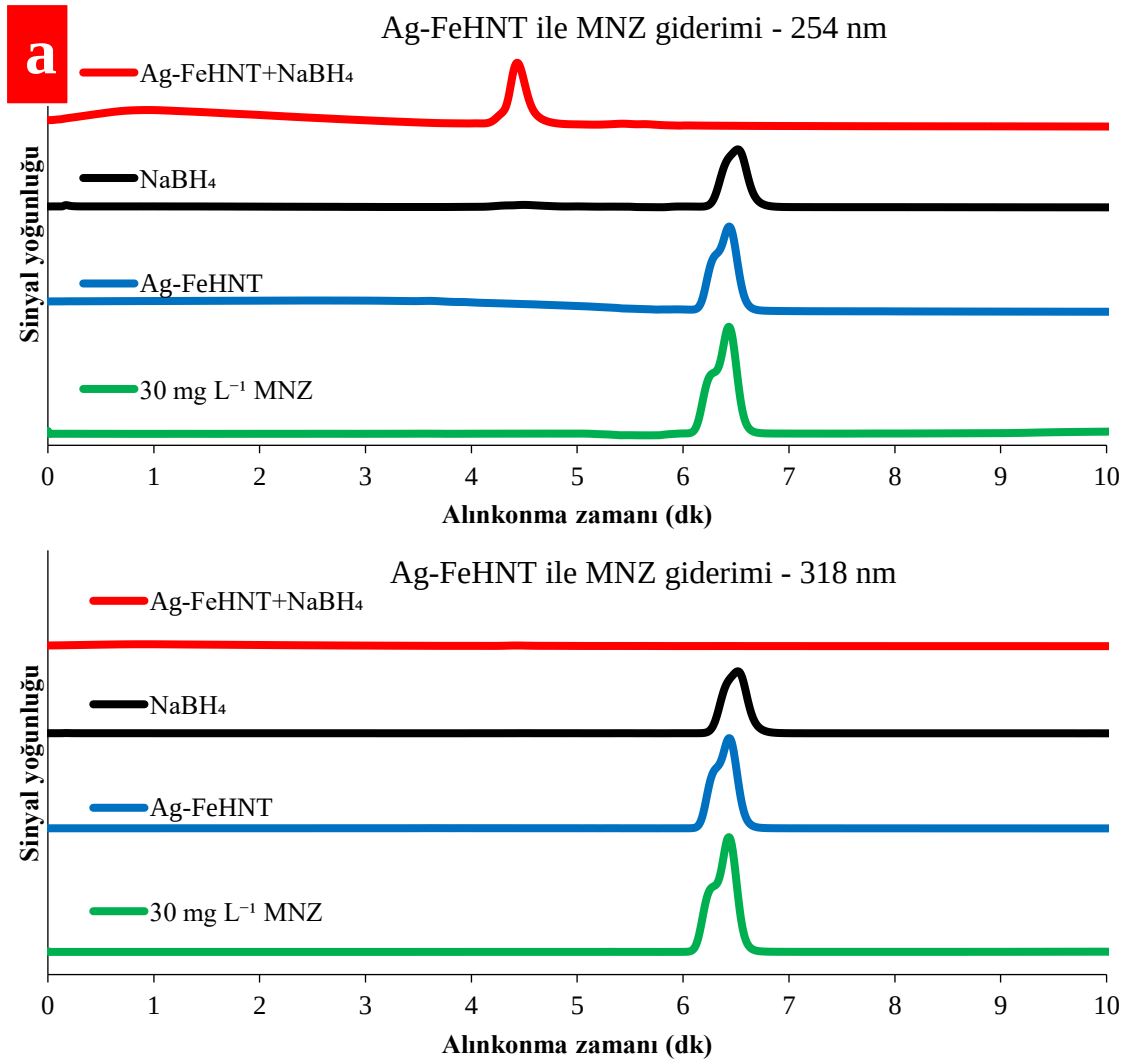


Şekil 4.111. Optimum koşullar altında Ag-FeBNT ile MNZ giderimi deneyinde kullanılan MNZ çözeltilerinin başlangıç ve proses sonrası HPLC kromatogramları: 254 nm için **(a)** ve 318 nm için **(b)** [deney şartları: pH 7, temas süresi 90 dk, NaBH₄ derişimi 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Ag-FeBNT dozajı 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), MNZ başlangıç derişimi 30 mg L⁻¹]

Şekil 4.111'de, 30 ppm MNZ çözeltisinin giderim proseslerinden önceki analizinde, hem 254 hem de 318 nm'deki kromatogramlarda görülen 6,4 dk civarındaki pik MNZ molekülünün varlığını göstermektedir. Bu pikte adsorpsiyon ve katalizörsüz bozundurma işlemleri sonucunda kayda değer bir değişiklik olmazken, katalitik bozunma prosesi sonucunda ise bu pik belirgin şekilde küçülmüştür. Ayrıca katalitik bozunma prosesine ait 254 nm'deki kromatogramda [Şekil 4.111(a)] 4,4 dk civarında gözlenen yeni pik, bozunma reaksiyonları sonucunda oluşan yeni ürünlere aittir (Wadhwani ve diğ., 2018). Bu sonuç, MNZ moleküllerinin Ag-FeBNT katalizörü varlığında NaBH₄ ile reaksiyona girerek bozunduğunu ve yeni ürünlere dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

Ag-FeHNT ile MNZ giderimi için; 30 ppm MNZ çözeltisine uygulanan adsorpsiyon (Ag-FeHNT), katalizörsüz bozunma (NaBH₄) ve katalitik bozunma (Ag-

FeHNT+NaBH₄) prosesleri sonrasındaki çözeltilerin 254 ve 318 nm’de elde edilen kromatogramları Şekil 4.112’de sunulmuştur.

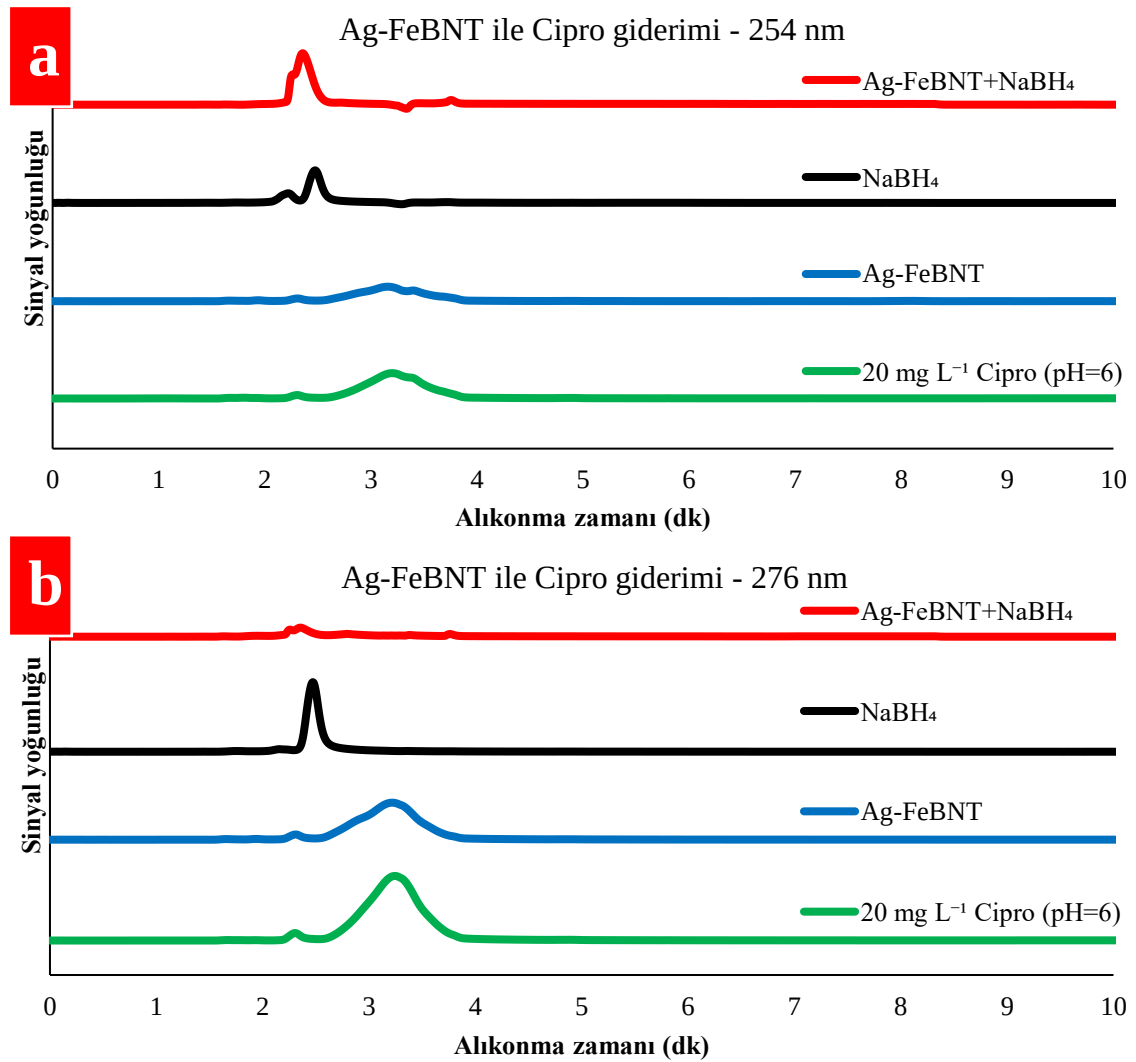


Şekil 4.112. Optimum koşullar altında Ag-FeHNT ile MNZ giderimi deneyinde kullanılan MNZ çözeltilerinin başlangıç ve proses sonrası HPLC kromatogramları: 254 nm için (a) ve 318 nm için (b) [deney şartları: pH 7, temas süresi 90 dk, NaBH₄ derişimi 10 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Ag-FeHNT dozajı 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), MNZ başlangıç derişimi 30 mg L⁻¹]

Şekil 4.112’de, 30 ppm MNZ çözeltisinin giderim proseslerinden önceki analizinde, hem 254 hem de 318 nm’deki kromatogramlarda MNZ varlığına işaret eden 6,4 dk civarındaki pik yüksekliği adsorpsiyon ve katalizörsüz bozundurma işlemleri sonucunda biraz azalmıştır. Katalitik bozunma prosesi sonucunda ise bu pikin tamamen kaybolduğu ve 254 nm’deki kromatogramda [Şekil 4.112(a)] 4,4 dk civarında yeni bir pik oluştuğu görülmüştür. Benzer sonuç Şekil 4.111(a)’da sunulmuş olan Ag-FeBNT ile MNZ giderimi prosesine ait kromatogramlarda da elde edilmişti. Buna göre, 4,4 dk civarında oluşan bu yeni pik bozunma reaksiyonları sonucunda oluşan yeni ürünlere aittir

(Wadhwani ve diğ., 2018). Bu sonuç, MNZ moleküllerinin Ag-FeHNT katalizörü varlığında NaBH_4 ile reaksiyona girerek bozunduğunu ve yeni ürünlere dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

Ag-FeBNT ile Cipro giderimi için; 20 ppm Cipro ($\text{pH}=6$) çözeltisine uygulanan adsorpsiyon (Ag-FeBNT), katalizörsüz bozunma (NaBH_4) ve katalitik bozunma (Ag-FeBNT+ NaBH_4) prosesleri sonrasındaki çözeltilerin 254 ve 276 nm’de elde edilen kromatogramları Şekil 4.113’te sunulmuştur.



Şekil 4.113. Optimum koşullar altında Ag-FeBNT ile Cipro giderimi deneyinde kullanılan Cipro çözeltilerinin başlangıç ve proses sonrası HPLC kromatogramları: 254 nm için **(a)** ve 276 nm için **(b)** [deney şartları: pH 6, temas süresi 90 dk, NaBH_4 derişimi 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Ag-FeBNT dozajı 0,25 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Cipro başlangıç derişimi 20 mg L⁻¹]

Şekil 4.113'te, 20 mg L⁻¹ Cipro çözeltisinin işlem öncesi analizinde, hem 254 nm hem de 276 nm dalga boylarındaki kromatogramlarda yaklaşık 3,15 dk civarında görülen pik, Cipro molekülünün varlığını doğrulamaktadır. Adsorpsiyon prosesi sonrası bu pikin

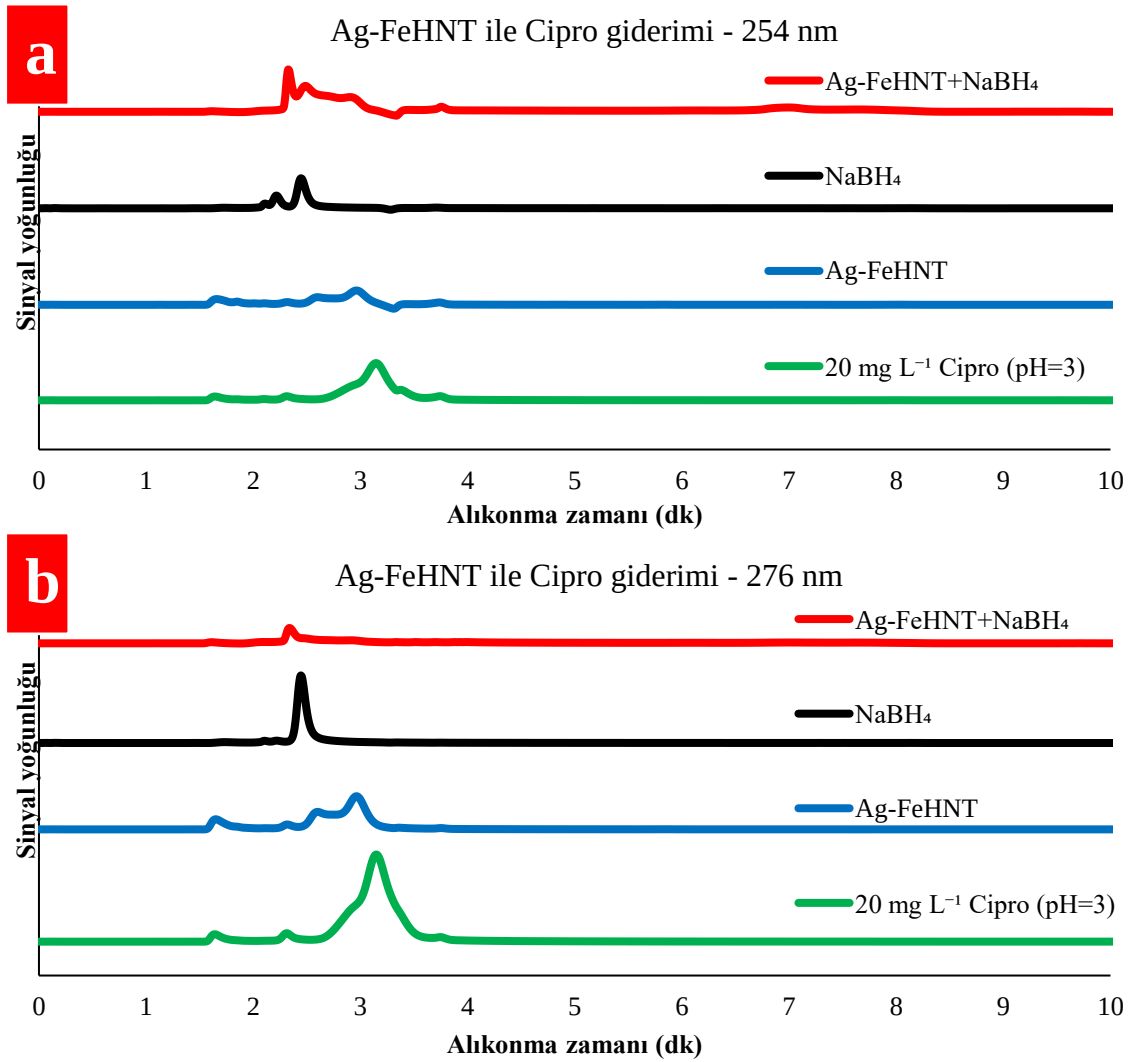
yüksekliği azalmış, katalizörsüz ve katalitik bozunma prosesleri sonucunda ise tamamen kaybolmuştur. Katalizörsüz bozunma sonucunda 2,5 dk civarında, katalitik bozunma sonucunda ise 2,3 dk civarında yeni pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler, Cipro'nun bozunma ürünlerini işaret etmektedir (Wadhwani ve diğ., 2018).

Yeni oluşan bu piklerin alıkonma zamanlarındaki farkın yanı sıra; oluşan piklerin büyüklüklerinin dalga boylarına göre değişiklik göstermesi her iki proses sonucunda oluşan piklerin farklı molekül gruplarına işaret ettiğini düşündürmektedir. Bu sebeple katalizörsüz ve katalitik bozunma prosesleri sonucunda oluşan bozunma ürünlerinin birbirinden farklı olduğu yorumu yapılabilir. Daha kısa alıkonma süresi genellikle daha küçük moleküllere veya daha polar bileşiklere işaret eder (Snyder ve diğ., 2011).

Katalitik bozunma sonucunda daha kısa alıkonma zamanında pik elde edilmiş olması, bu pike sebep olan moleküllerin katalizörsüz bozunma sonucu elde edilen pike sebep olan moleküllere kıyasla daha polar olabileceğine veya daha küçük boyutlu bileşiklere dönüştüğüne işaret edebilir.

Sonuç olarak, hem katalizörsüz hem de katalitik bozunma süreçleri sonucunda Cipro'nun bozunduğu, ancak katalitik bozunma sonucunda katalizörsüz bozunma sonucu oluşan ürünlerden farklı ürünlerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Sonuçlar, katalitik bozunma sonrasında daha küçük veya daha polar moleküllerin oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir. Bu durum, Ag-FeBNT katalizörü varlığında NaBH_4 ile Cipro'nun kimyasal bozunmaya uğradığını ve yeni ürünlere dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

Ag-FeHNT ile Cipro giderimi için; 20 ppm Cipro ($\text{pH}=3$) çözeltisine uygulanan adsorpsiyon (Ag-FeHNT), katalizörsüz bozunma (NaBH_4) ve katalitik bozunma (Ag-FeHNT+ NaBH_4) prosesleri sonrasındaki çözeltilerin 254 ve 276 nm'de elde edilen kromatogramları Şekil 4.114'te sunulmuştur.



Şekil 4.114. Optimum koşullar altında Ag-FeHNT ile Cipro giderimi deneyinde kullanılan Cipro çözeltilerinin başlangıç ve proses sonrası HPLC kromatogramları: 254 nm için **(a)** ve 276 nm için **(b)** [deney şartları: pH 3, temas süresi 90 dk, NaBH₄ derişimi 25 mM (adsorpsiyon için 0 mM), Ag-FeHNT dozajı 1,50 g L⁻¹ (katalizörsüz bozunma için 0,00 g L⁻¹), Cipro başlangıç derişimi 20 mg L⁻¹]

Şekil 4.114'te verilen sonuçlar Şekil 4.113'te verilen ve Ag-FeBNT ile Cipro giderimine ait kromatogramların yer aldığı sonuçlar ile oldukça benzer olarak elde edilmiştir. Buna göre, hem 254 nm hem de 276 nm dalga boylarındaki kromatogramlarda yaklaşık 3,15 dk civarında görülen pik, Cipro molekülünün varlığını doğrulamaktadır. Adsorpsiyon prosesi sonrası bu pikin yüksekliği azalmış, katalizörsüz ve katalitik bozunma prosesleri sonucunda ise tamamen kaybolmuştur. Katalizörsüz bozunma sonucunda 2,5 dk civarında, katalitik bozunma sonucunda ise 2,3 dk civarında oluşan yeni pikler Cipro'nun bozunma ürünlerine işaret etmektedir (Wadhwani ve diğ., 2018).

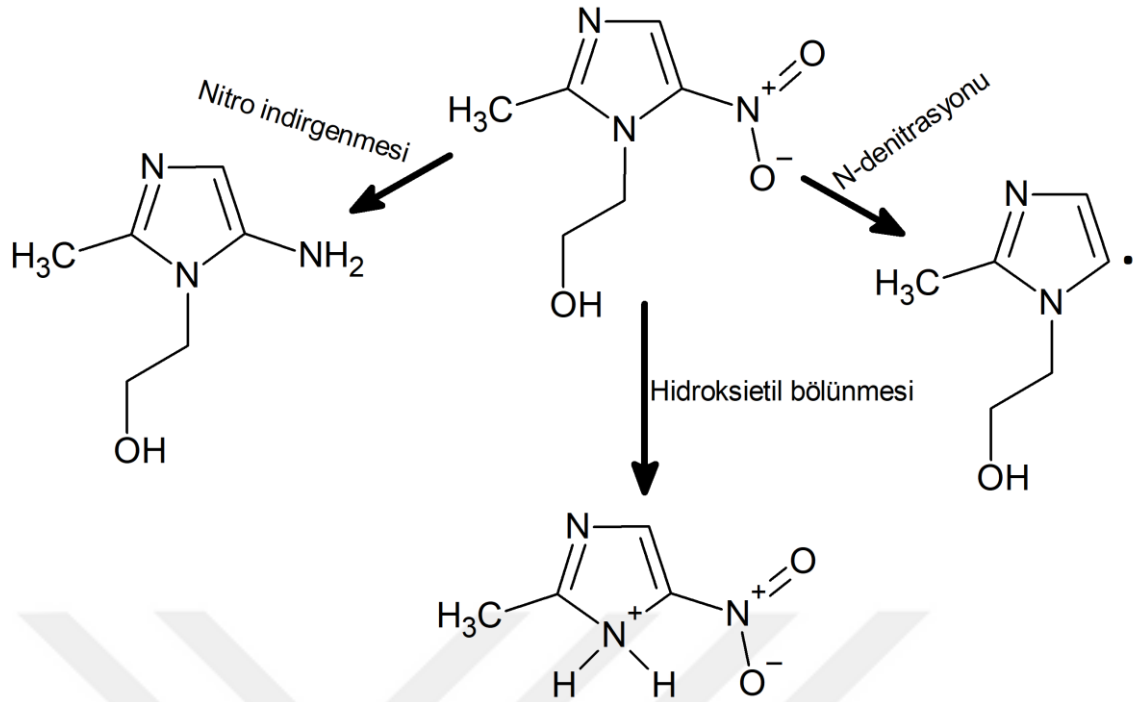
Sonuç olarak; hem katalizörsüz hem de katalitik bozunma süreçleri sonucunda Cipro'nun bozunduğu, ancak katalitik bozunma sonucunda katalizörsüz bozunma sonucu oluşan ürünlerden farklı ürünlerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Sonuçlar, katalitik bozunma

sonrasında daha küçük veya daha polar moleküllerin oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir. Bu durum, Ag-FeHNT katalizörü varlığında NaBH_4 ile Cipro'nun kimyasal bozunmaya uğradığını ve yeni ürünlere dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

4.3.5. MNZ'nin katalitik bozunması için önerilen mekanizma

MNZ'nin giderim proseslerine ait Şekil 4.111 ve Şekil 4.112'de yer alan HPLC kromatogramlarında başlangıçta 6,4 dk civarında elde edilen pikin Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörleri kullanılarak yapılan bozunma reaksiyonları sonrasında kaybolması ve 4,4 dk civarında yeni bir pik oluşması katalitik bozunma prosesi sonucunda yeni ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Bu tez çalışması kapsamında oluşan bozunma ürünlerinin neler olduğunun belirlenmesi amacıyla LC-MS analizi yapılamamış olsa da literatürde yer alan çalışmalara dayanarak oluşan ürünler hakkında çıkarımlar yapılabilmektedir.

Ravikumar ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmada, nano sıfır değerlikli demir ve NaBH_4 kullanılarak MNZ'nin indirgenebileceği gösterilmiştir. Benzer şekilde, Chen ve diğ. (2012) tarafından yürütülen başka bir çalışmada, yalnızca nano sıfır değerlikli demir kullanılarak MNZ'nin indirgenmesi incelenmiştir. Bu çalışmalar, MNZ'nin indirgenme süreçlerinde nitro indirgenmesi, hidroksietil bölünmesi veya N-denitrasyonu reaksiyonlarının gerçekleşmiş olabileceğini öne sürmektedir. Gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan muhtemel ürünler arasında 1-(2-hidroksietil)-2-metil-5-aminoimidazol, 2-metil-5-nitroimidazol ve 1-(2-hidroksietil)-2-metil-5-imidazol gibi moleküllerin yer alabileceği bu çalışmalarda belirtilmiştir. Ayrıca, Colón ve diğ. (2006) ve Zeynizadeh ve diğ. (2017) nolu çalışmalarda birçok nitro aromatik bileşiklerinin NaBH_4 ile katalitik indirgenme süreçleri sonucunda amin türevlerine dönüştüğü kanıtlanmıştır. Bu bilgiler ışığında, MNZ'nin nitro grubunun indirgenerek amin türevine dönüşmesi, nitro grubunun ayrılması ve hidroksietil kısmında olası bir parçalanmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar ve ürünleri Şekil 4.115'te sunulmuştur.



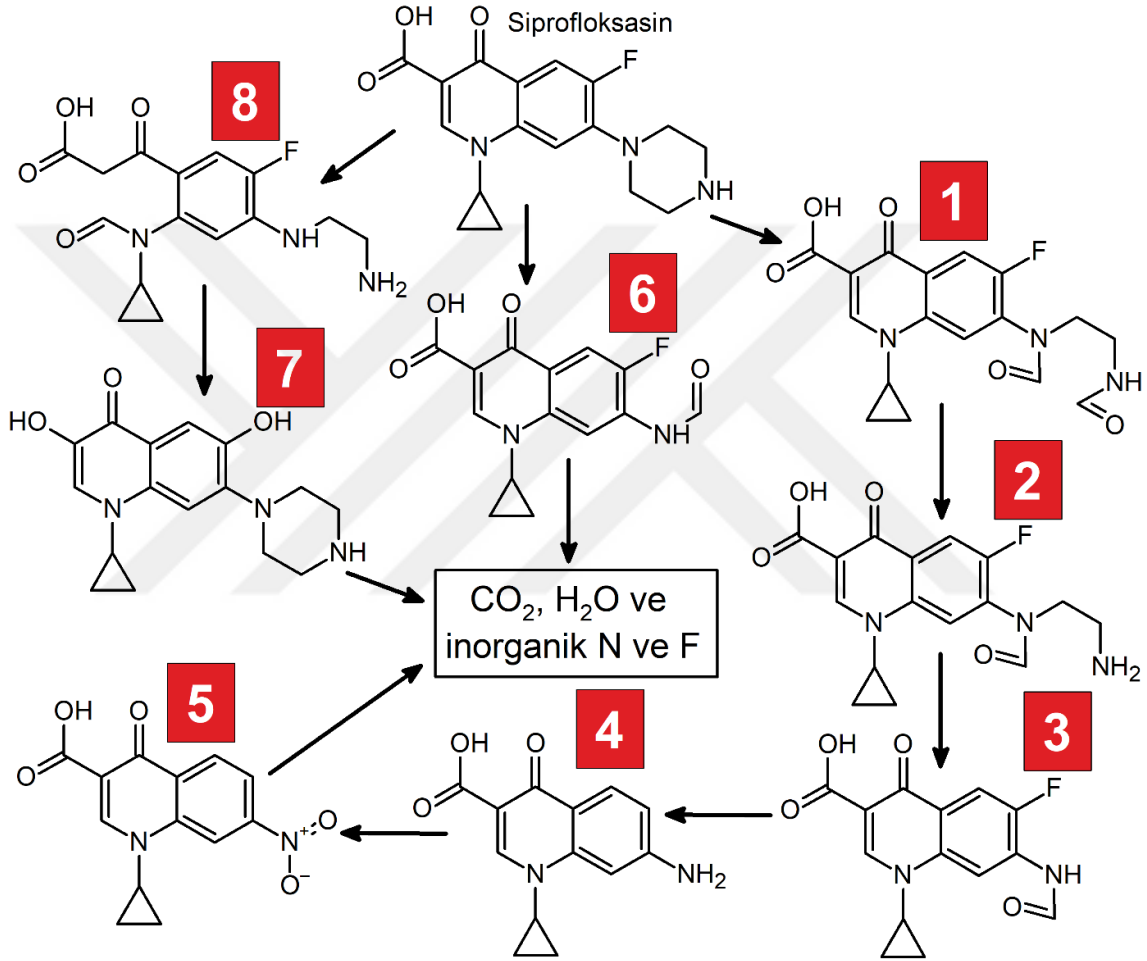
Şekil 4.115. MNZ'nin katalitik bozunması için önerilen reaksiyon

4.3.6. Cipro'nun katalitik bozunması için önerilen mekanizma

Cipro'nun giderim proseslerine ait Şekil 4.113 ve Şekil 4.115'te yer alan HPLC kromatogramlarında başlangıçta 3,15 dk civarında elde edilen pikin Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörleri kullanılarak yapılan bozunma reaksiyonları sonrasında kaybolması ve 2,3 dk civarında yeni bir pik oluşması katalitik bozunma prosesi sonucunda yeni ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Yapılan literatür araştırmalarına dayanarak katalitik bozunma prosesi sonucunda gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar hakkında çıkarımlar yapılmıştır.

Li ve diğ. (2020a) Cipro'nun NaBH_4 reaktifi ile ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-P4VP@Ag}$ nanoparçacıkları katalizörlüğünde bozunmasını incelemişler ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi analiziyle sekiz ara ürün tespit etmişlerdir. Bu ürünler 1'den 8'e kadar numaralandırılarak ve reaksiyon gidişatı ile beraber Şekil 4.116'da sunulmuştur. Buna göre; Cipro'nun piperazin halkasının açılmasıyla dialdehit türevi olan 1 no'lu molekülün oluştuğu, piperazinil halkasının kırılması ve CO grubunun kaybıyla 2 no'lu molekülün meydana geldiği belirtilmiştir. 2 no'lu molekülün " $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ " kaybı sonucunda 3 no'lu moleküle dönüştüğü, ardından formaldehit ve flor atomunun kaybıyla 3 no'lu molekülün 4 no'lu moleküle dönüştüğü rapor edilmiştir. Ayrıca, 3 no'lu molekülün deflorinasyon ile 5 no'lu moleküle dönüştüğü belirtilmiştir. Piperazin

halkasının parçalanmasıyla 6 ve 8 no'lu ara ürünlerin de oluştuğu, 7 no'lu molekülün ise hidroksil ikamesi ve deflorinasyon sonucu meydana geldiği açıklanmıştır. Tüm bu ürünlerin, nihayetinde daha küçük moleküllere, su (H_2O), karbondioksit (CO_2), ve inorganik N ve F içeren maddelere bozunduğu ifade edilmiştir. Bu mekanizmanın, Cipro'nun Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT katalizörleri ile $NaBH_4$ varlığında bozunma sürecinde de benzer şekilde gerçekleşmiş olması muhtemeldir.



Şekil 4.116. Cipro'nun katalitik bozunması için önerilen reaksiyon (Li ve diğ., 2020a)

4.3.3. Antibiyotik giderim proseslerinin YSA yöntemi ile modellenmeleri

Bölüm 4.3.1 ve 4.3.2'de sunulan MNZ ve Cipro'nun Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile adsorpsiyon, katalitik bozunma ve katalizörsüz bozunma prosesleri ile giderimlerine pH, $NaBH_4$ derişimi, nanokompozit dozajı, başlangıç antibiyotik derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkilerinin incelendiği deney sonuçları kullanılarak YSA modelleri

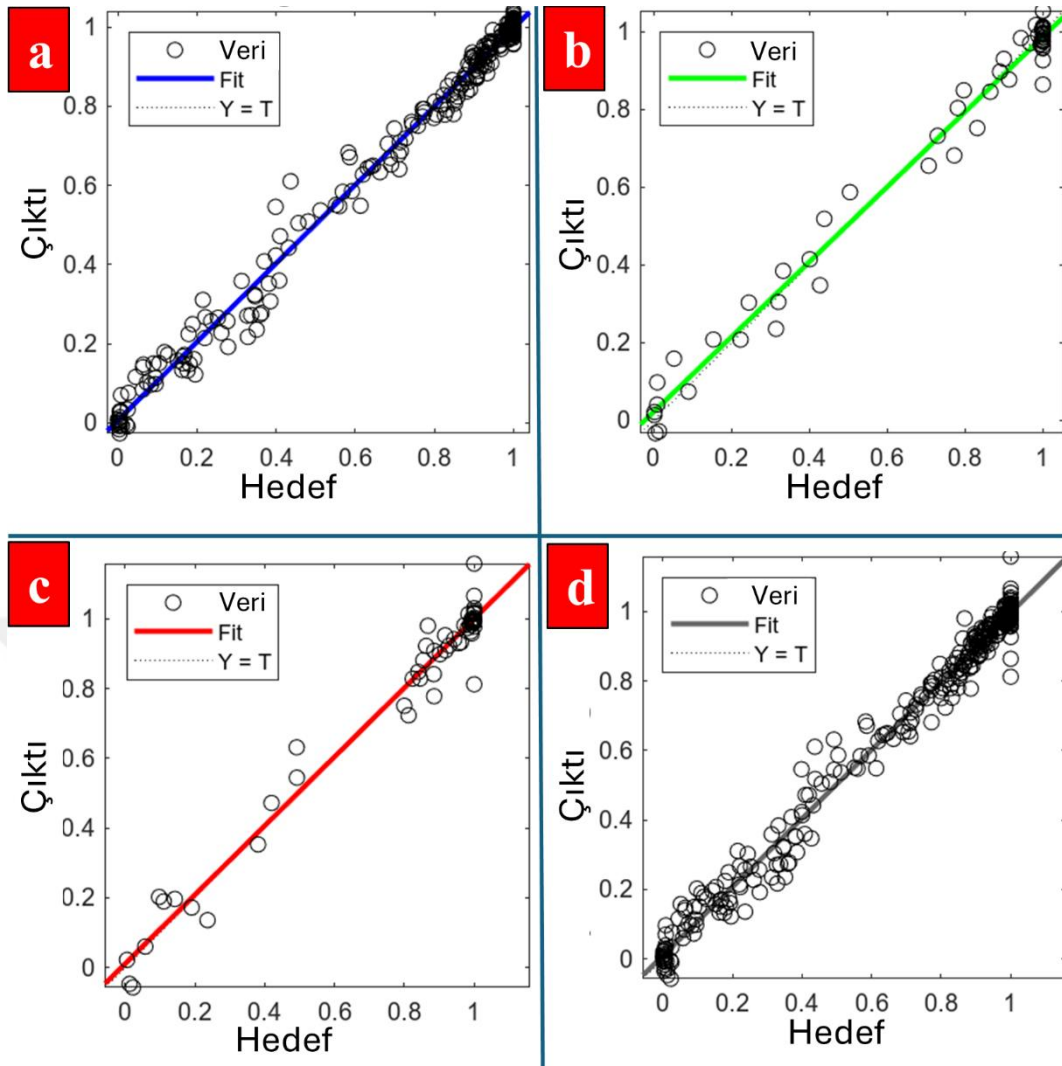
eğitilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda proses çıktılarını en doğru tahmin eden, en düşük MSE ve en yüksek R değerlerine sahip olan modellere ait sonuçlar raporlanmıştır.

Modelleme sonucunda eğitim, doğrulama, test ve genel veri setlerine ait regresyon grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerde modelin performansını değerlendirmek için veri noktaları, Fit doğrusu ve $Y=T$ doğrusu gösterilmiştir. Veri noktaları, modelin tahmin ettiği değerler ile gerçek gözlemler arasındaki farkı temsil etmektedir. $Y=T$ doğrusu, tahmin edilen ve gerçek değerlerin birebir örtüştüğü ideali ifade ederken, Fit doğrusu ise modelin genel eğilimini yansıtır. Veri noktalarının $Y=T$ doğrusuna ne kadar yakın olduğu, modelin doğruluğunun bir göstergesi olup, Fit doğrusunun $Y=T$ doğrusu ile örtüşme derecesi de modelin performansını değerlendirmede önemlidir (Haykin, 1999).

4.3.3.1. Ag-FeBNT ile MNZ giderim prosesinin modellenmesi

Yapılan modelleme çalışmasında, 415 adet deney verisi kullanılarak en uygun gizli katman nöron sayısı 17 olarak belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test aşamalarına ait MSE değerleri sırasıyla 0,0010, 0,0021 ve 0,0029 olarak elde edilmiştir. Bu aşamalara ait R değerleri ise sırasıyla 0,9957, 0,9922 ve 0,9858'dir. Modelin genel performansını yansıtan tüm veriler (All regression) için hesaplanan MSE ve R değerleri ise sırasıyla 0,0014 ve 0,9938'dir. Modelin sahip olduğu yüksek R ve düşük MSE değerleri, deneysel veriler ile model arasında güçlü bir uyum olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2022).

Modelin eğitim, doğrulama, test ve genel veri setlerine ait regresyon grafikleri Şekil 4.117'de sunulmuştur. Bu regresyon grafiklerinde yer alan Fit doğrularının denklemleri de sırasıyla Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.117. Ag-FeBNT ile MNZ giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim (a), doğrulama (b), test (c) ve genel (d) veri setlerinin regresyon grafikleri

$$Y = 0,99 \times T + 0,0065 \quad (4.1)$$

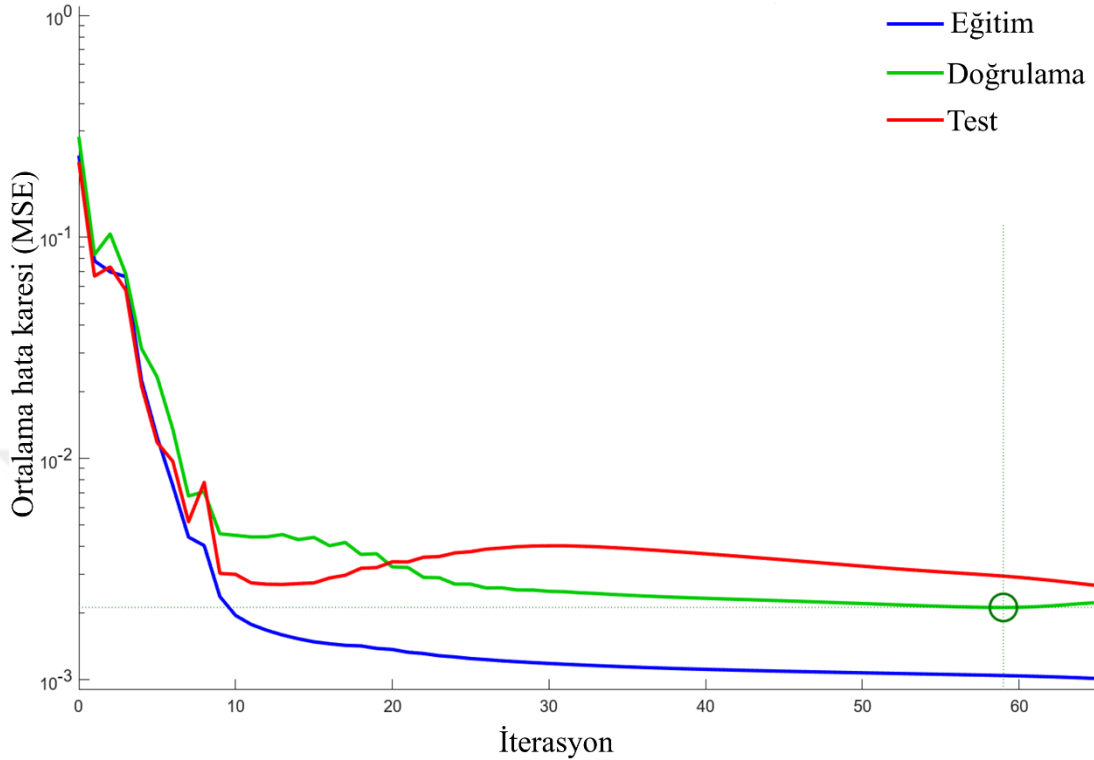
$$Y = 0,96 \times T + 0,0220 \quad (4.2)$$

$$Y = 0,99 \times T + 0,0110 \quad (4.3)$$

$$Y = 0,99 \times T + 0,0096 \quad (4.4)$$

Burada; Y tahmin edilen değeri (çıktı-output), T ise gerçekleşen değeri (hedef-target) ifade etmektedir. Bu Fit doğruları, modelin doğrusal bir ilişkiyi oldukça iyi yakaladığını ve modelin genellikle hedefe yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir. Eğimlerin 1'e çok yakın olması (0,96 ila 0,99) ve kesim değerlerinin düşük bulunmuş olması (0,0065 ila 0,0220), modelin genelleme yeteneğinin güçlü olduğunu, verilerin büyük bir kısmını doğru tahmin edebildiğini ve modelin genel hata eğiliminin düşük olduğunu göstermektedir.

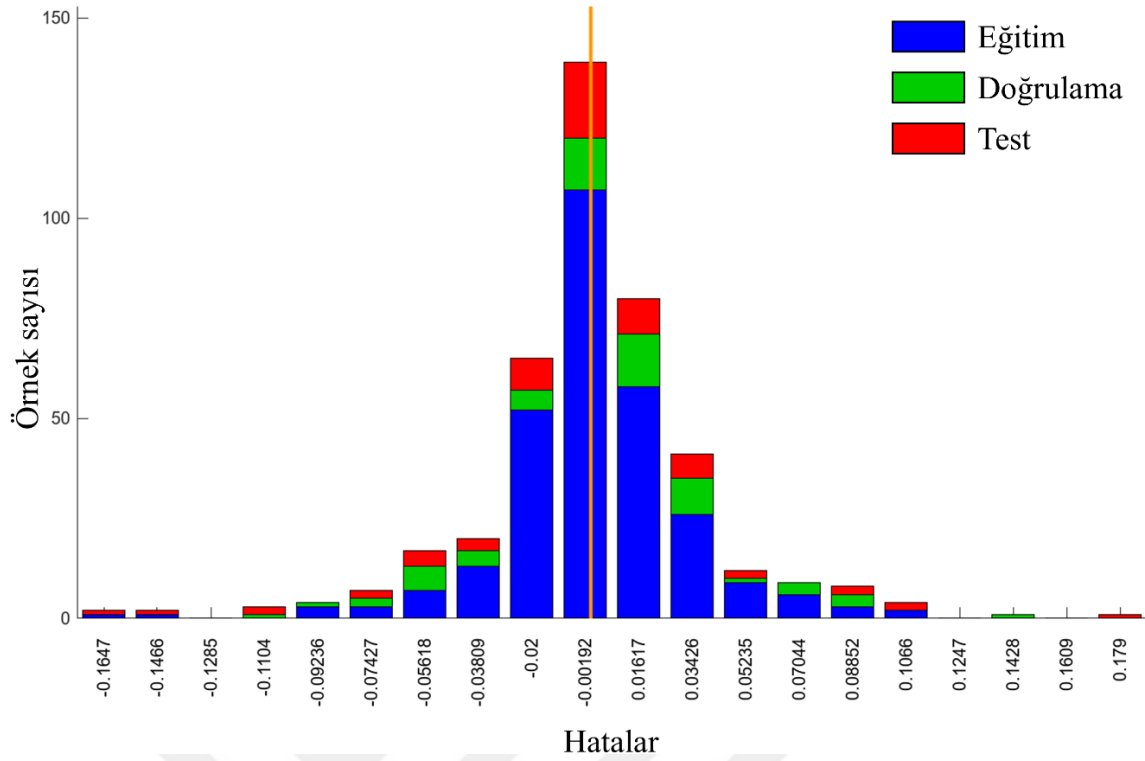
Modele ait performans eğrisi ve hata histogramı da Şekil 4.118 ve 4.119'da verilmiştir.



Şekil 4.118. Ag-FeBNT ile MNZ giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim performans eğrileri

Eğitim sürecinin güvenilirliği, Şekil 4.118'deki performans grafiği kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu grafik, MSE'nin optimum sistem için iterasyon sayısına göre nasıl değiştiğini göstermektedir. Eğitim ağı, 59. iterasyonda 0,0021 ile en düşük doğrulama MSE değerine ulaşmış ve bu noktadan sonra MSE değeri artmaya başlamıştır. MSE'nin bu kadar düşük olması, modelin herhangi bir aşırı uyum (overfitting)⁵ sorunu yaşamadığını işaret etmektedir. Eğer test eğrisi, doğrulama eğrisi artmadan önce keskin bir şekilde yükselmiş olsaydı, bu durumda aşırı uyum sorunu meydana gelmiş olabilirdi (Adeniye ve diğ., 2021; Onu ve diğ., 2021; Yetilmezsoy ve Demirel, 2008).

⁵ Aşırı uyum, modelin eğitim verisine fazla uyum sağlayarak yeni veriler üzerinde düşük performans göstermesine neden olan bir durumdur.



Şekil 4.119. Ag-FeBNT ile MNZ giderimi prosesi için oluşturulan modele ait hata histogramı

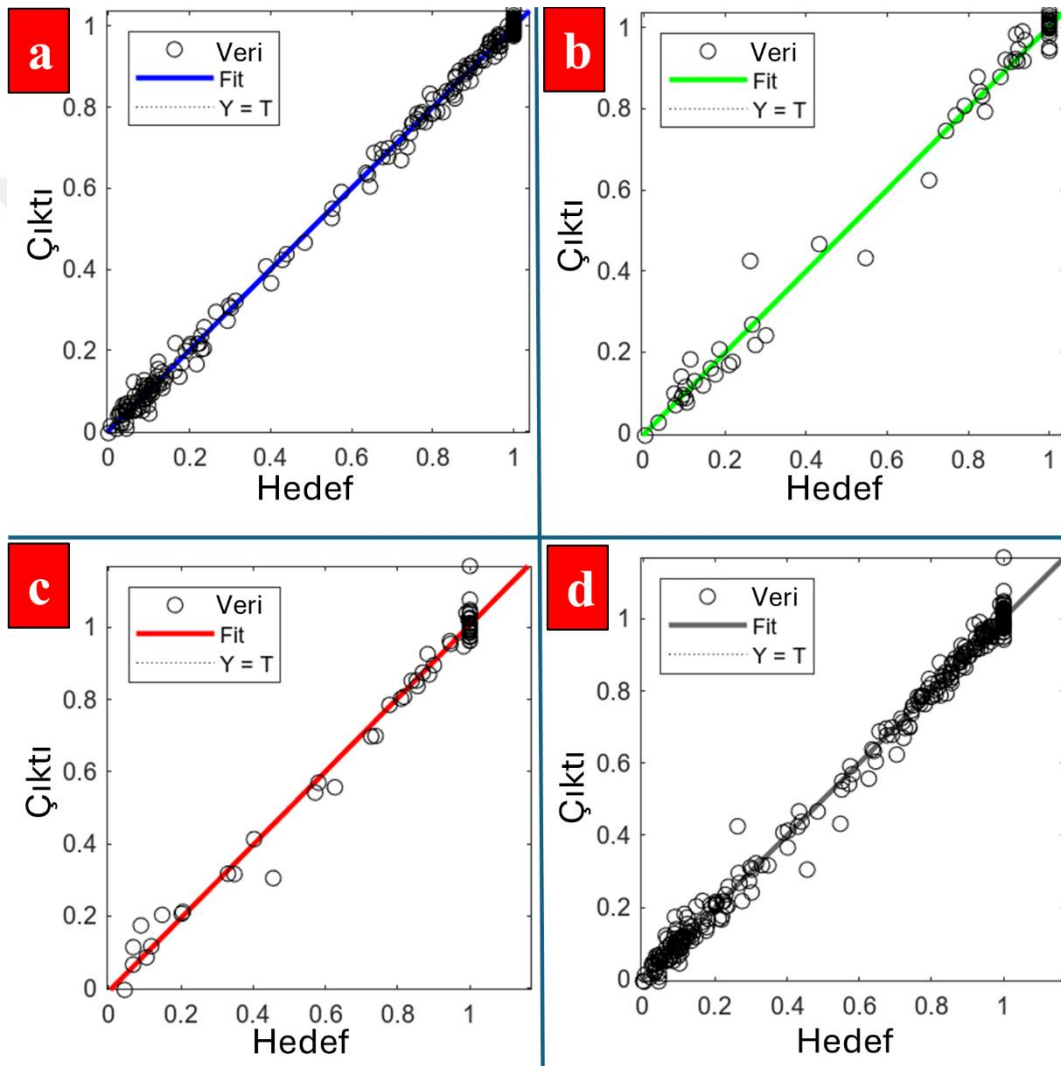
Şekil 4.119’da sunulan hata histogramı grafiği, modelin tahmin ettiği değerler ile gerçek değerler arasındaki hata dağılımını incelememize olanak sağlamaktadır. Grafikte yer alan hata, gerçek değer (hedef) ile model tahmini (çıktı) arasındaki farktır. Modele sunulan verilerin 0 ile 1 arasında normalize edildiği göz önünde bulundurularak bu histogram incelendiğinde, hataların büyük çoğunluğunun, sifıra yakın ve sıfır etrafında simetrik bir şekilde oldukça küçük hata değerlerinde dağıldığı görülmektedir. Ancak, histogramda modelin bazı tahminlerinde daha büyük hatalar yaptığını gösteren noktalar da mevcut olup, bu hataların toplam veri setinin oldukça az bir kısmını oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, YSA tabanlı modelden tahmin edilen değerlerin deneysel verilerle büyük ölçüde uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca, seçilen YSA tabanlı modelin güvenilirliği ve doğruluğu da bu sonuçlarla teyit edilmektedir (de Luna ve diğ., 2020; İnal, 2014; Mutlu, 2017).

4.3.3.2. Ag-FeHNT ile MNZ giderim prosesinin modellenmesi

Yapılan modelleme çalışmasında, 399 adet deney verisi kullanılarak en uygun gizli katman nöron sayısı 12 olarak belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test aşamalarına ait MSE değerleri sırasıyla 0,0003, 0,0016 ve 0,0017 olarak elde edilmiştir. Bu aşamalara

ait R değerleri ise sırasıyla 0,9991, 0,9946 ve 0,9923'tür. Modelin genel performansını yansıtan tüm veriler için hesaplanan MSE ve R değerleri ise sırasıyla 0,0007 ve 0,9977'dir. Modelin sahip olduğu yüksek R ve düşük MSE değerleri, deneysel veriler ile model arasında güçlü bir uyum olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2022).

Modelin eğitim, doğrulama, test ve genel veri setlerine ait regresyon grafikleri Şekil 4.120'de sunulmuştur. Bu regresyon grafiklerinde yer alan Fit doğrularının denklemleri de sırasıyla Eşitlik 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.120. Ag-FeHNT ile MNZ giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim (a), doğrulama (b), test (c) ve genel (d) veri setlerinin regresyon grafikleri

$$Y = 1,00 \times T + 0,0110 \quad (4.5)$$

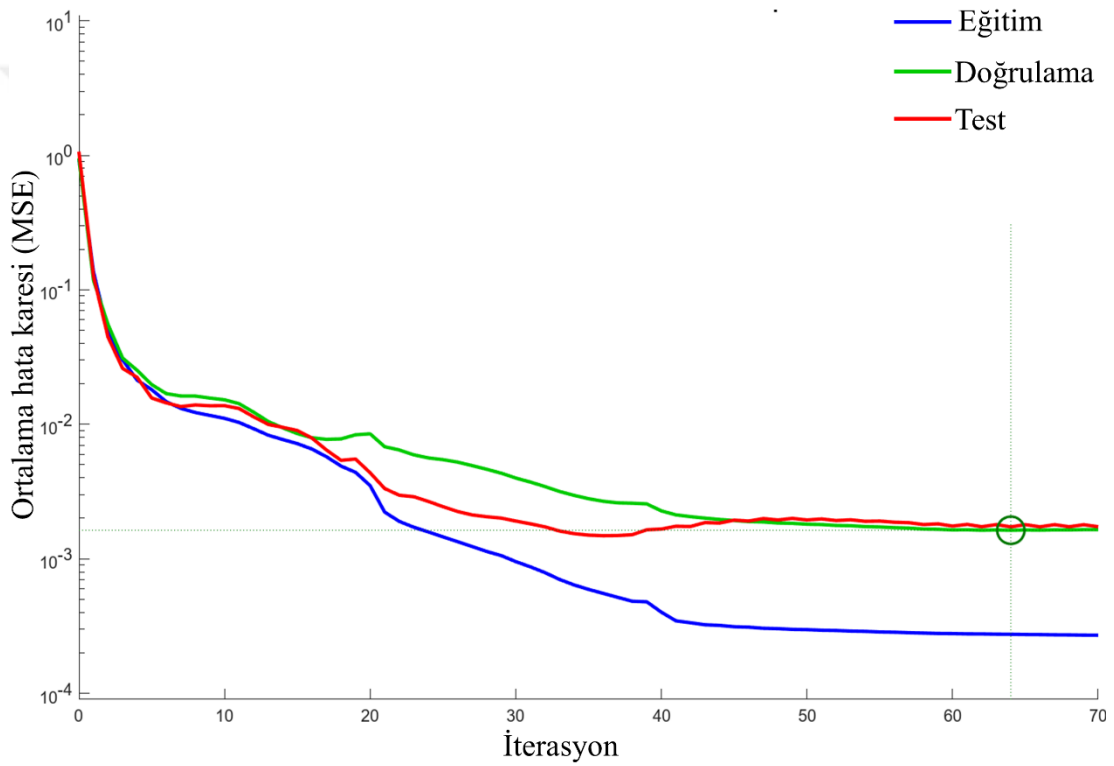
$$Y = 1,00 \times T + 0,0340 \quad (4.6)$$

$$Y = 1,00 \times T + 0,0880 \quad (4.7)$$

$$Y = 1,00 \times T + 0,0057 \quad (4.8)$$

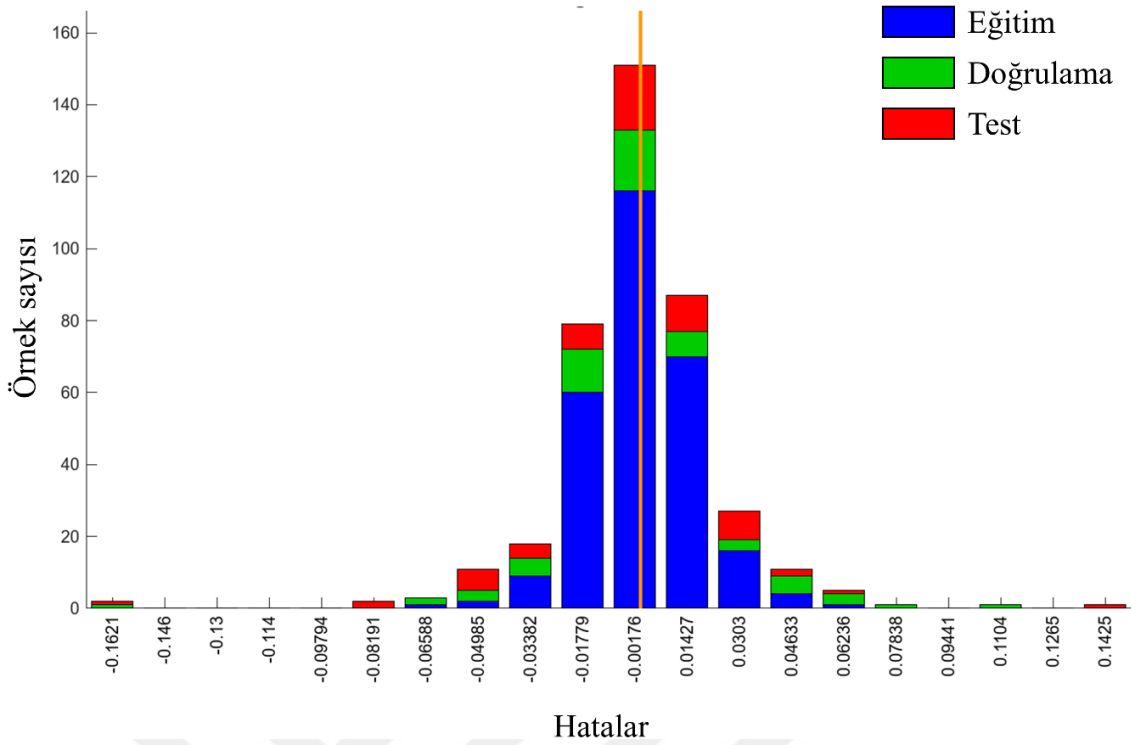
Bu Fit doğruları, modelin doğrusal bir ilişkiyi oldukça iyi yakaladığını ve modelin genellikle hedefe yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir. Eğimlerin 1 olarak bulunması, modelin genelleme yeteneğinin oldukça güçlü olduğunu ve verilerin büyük bir kısmını doğru tahmin edebildiğini ifade eder. Kesim değerlerinin düşük bulunmuş olması da (0,0057 ile 0,0880) modelin genel hata eğiliminin düşük olduğunu göstermektedir.

Modele ait performans eğrisi ve hata histogramı da Şekil 4.121 ve 4.122’de verilmiştir.



Şekil 4.121. Ag-FeHNT ile MNZ giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim performans eğrileri

Şekil 4.121'deki performans grafiğine göre; eğitim ağı, 64. iterasyonda 0,0016 ile en düşük doğrulama MSE değerine ulaşmış ve sonraki iterasyonlarda bu değerde sabit kalmıştır. Doğrulama için MSE'nin düşük değere sahip olması ve doğrulama ile test eğrilerinin sabit devam etmeleri, modelin herhangi bir aşırı uyum sorunu yaşamadığını işaret etmektedir (Adeniyi ve diğ., 2021; Onu ve diğ., 2021; Yetilmezsoy ve Demirel, 2008).



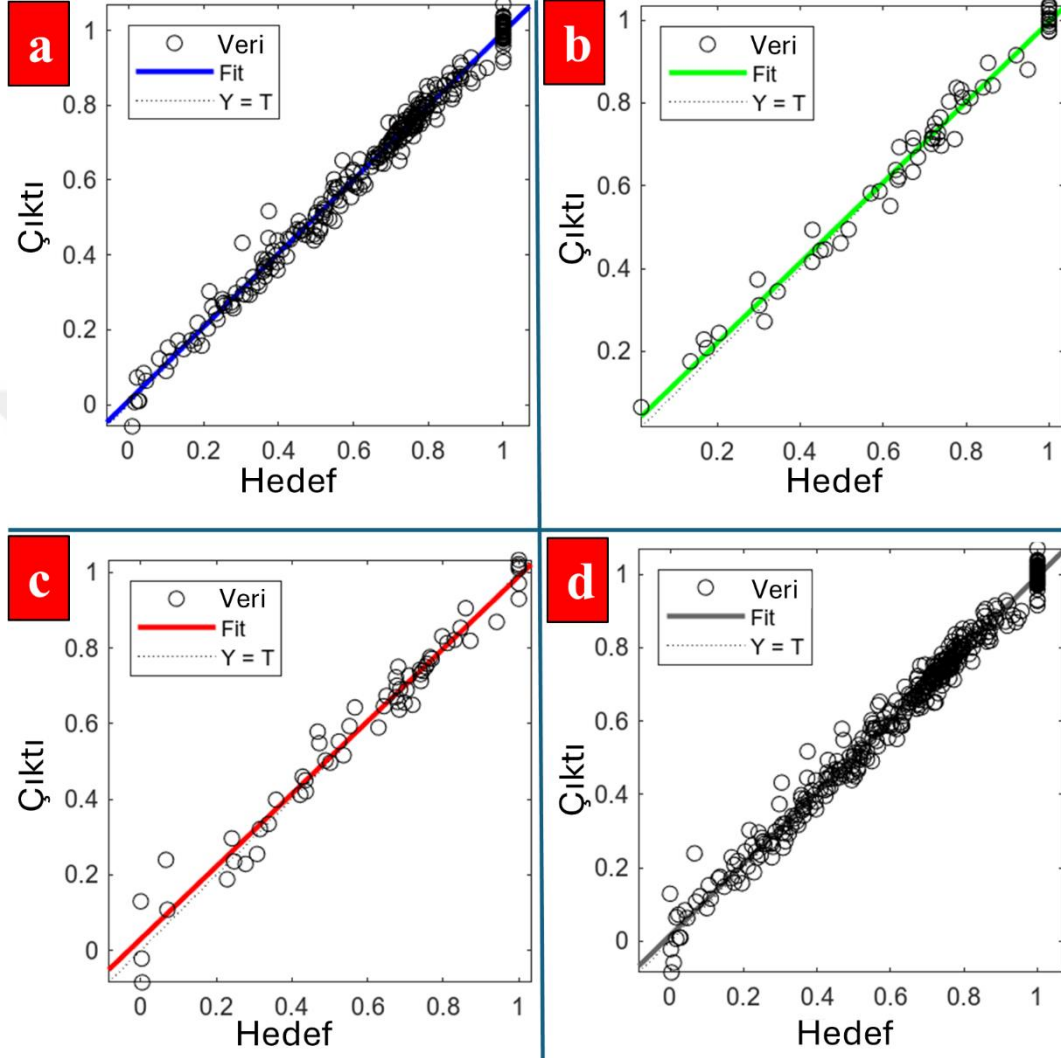
Şekil 4.122. Ag-FeHNT ile MNZ giderimi prosesi için oluşturulan modele ait hata histogramı

Şekil 4.122’de sunulan hata histogramı grafiğinde de Şekil 4.119’daki hata histogramına benzer bir grafik elde edilmiştir. Histogramda hataların büyük çoğunluğunun, sıfıra yakın ve sıfır etrafında simetrik bir şekilde oldukça küçük hata değerlerinde dağıldığı görülmektedir. Bu da, YSA tabanlı modelden tahmin edilen değerlerin deneysel verilerle büyük ölçüde uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca, seçilen YSA tabanlı modelin güvenilirliği ve doğruluğu da bu sonuçlarla teyit edilmektedir (de Luna ve diğ., 2020; İnal, 2014; Mutlu, 2017).

4.3.3.3. Ag-FeBNT ile Cipro giderim prosesinin modellenmesi

Yapılan modelleme çalışmasında, 397 adet deney verisi kullanılarak en uygun gizli katman nöron sayısı 23 olarak belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test aşamalarına ait MSE değerleri sırasıyla 0,0008, 0,0011 ve 0,0023 olarak elde edilmiştir. Bu aşamalara ait R değerleri ise sırasıyla 0,9939, 0,9922 ve 0,9844’tür. Modelin genel performansını yansıtan tüm veriler için hesaplanan MSE ve R değerleri ise sırasıyla 0,0011 ve 0,9922’dir. Modelin sahip olduğu yüksek R ve düşük MSE değerleri, deneysel veriler ile model arasında güçlü bir uyum olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2022).

Modelin eğitim, doğrulama, test ve genel veri setlerine ait regresyon grafikleri Şekil 4.123'te sunulmuştur. Bu regresyon grafiklerinde yer alan Fit doğrularının denklemleri de sırasıyla Eşitlik 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.123. Ag-FeBNT ile Cipro giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim (a), doğrulama (b), test (c) ve genel (d) veri setlerinin regresyon grafikleri

$$Y = 0,98 \times T + 0,010 \quad (4.9)$$

$$Y = 0,97 \times T + 0,026 \quad (4.10)$$

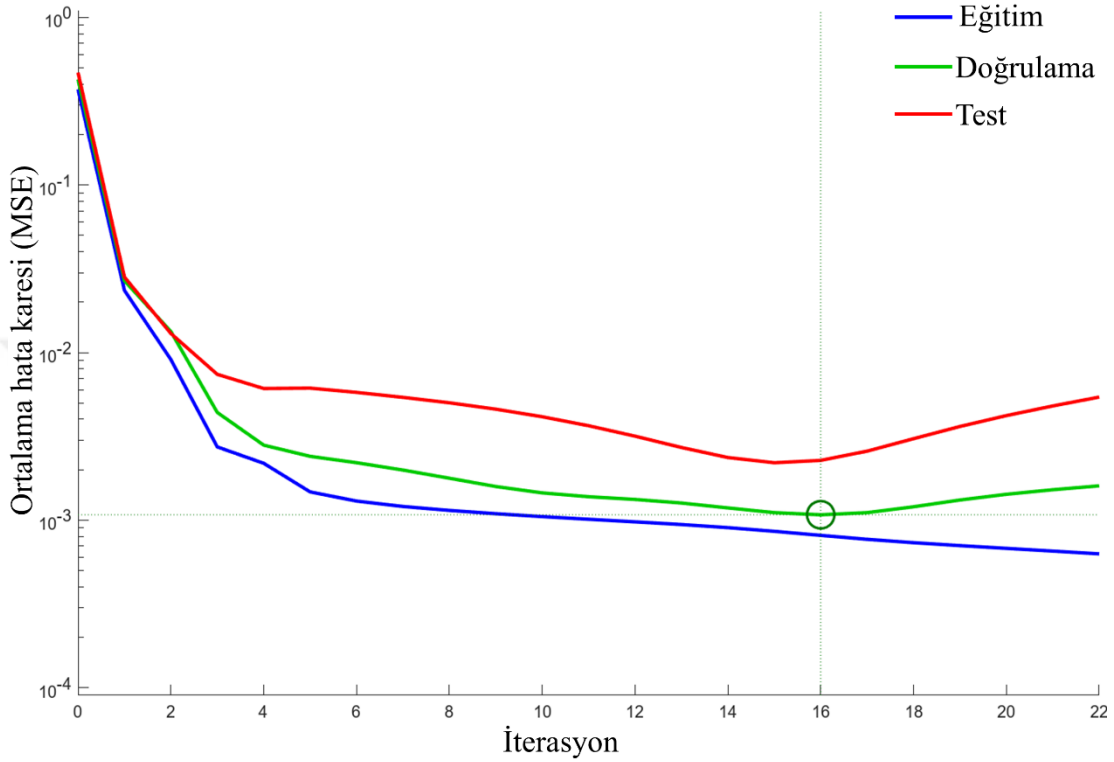
$$Y = 0,96 \times T + 0,030 \quad (4.11)$$

$$Y = 0,98 \times T + 0,016 \quad (4.12)$$

Elde edilen Fit doğruları, modelin doğrusal ilişkiyi oldukça iyi yakaladığını ve modelin genellikle hedefe yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir. Eğimlerin 1'e yakın olması (0,96 ila 0,98) ve kesim değerlerinin düşük bulunmuş olması (0,010 ila 0,030),

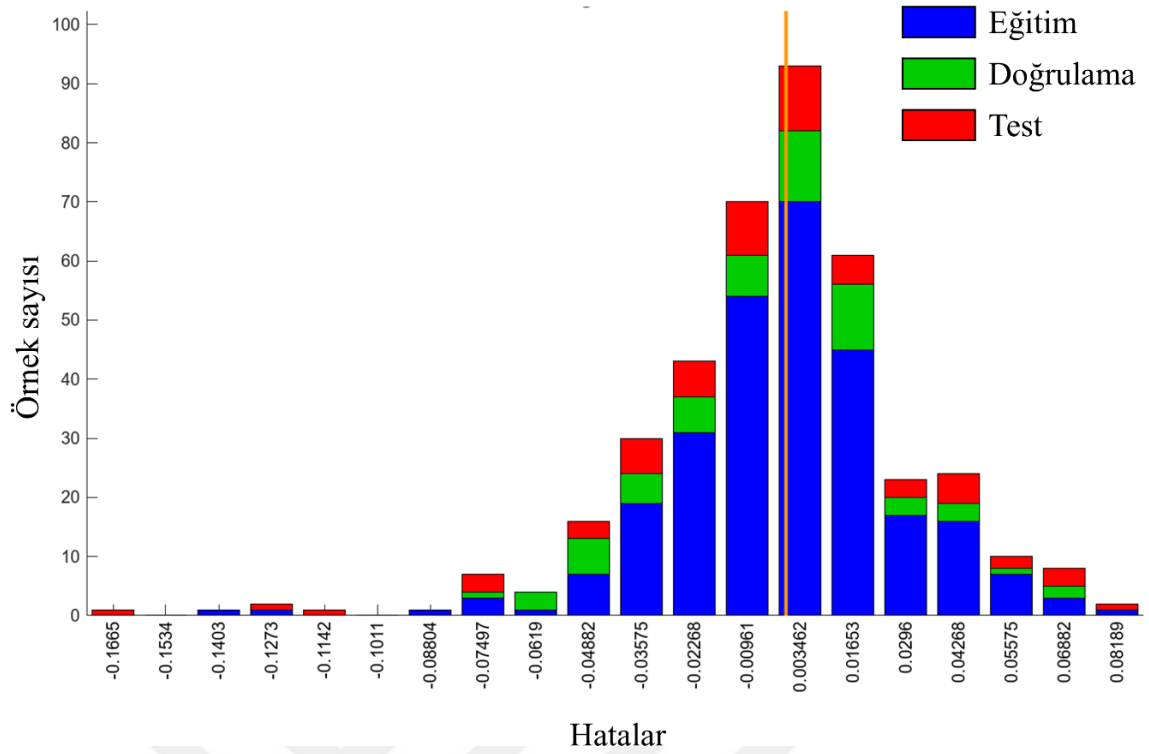
modelin genelleme yeteneğinin güçlü olduğunu, verilerin büyük bir kısmını doğru tahmin edebildiğini ve genel hata eğiliminin düşük olduğunu göstermektedir.

Modele ait performans eğrisi ve hata histogramı da Şekil 4.124 ve 4.125'te verilmiştir.



Şekil 4.124. Ag-FeBNT ile Cipro giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim performans eğrileri

Şekil 4.124'teki performans eğrileri incelendiğinde, modelin 15. iterasyona kadar eğitim, doğrulama ve test verilerinde MSE değerlerinin düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu süreçte model, hem eğitim hem de doğrulama/test verilerinde hatayı azaltarak başarılı bir şekilde öğrenmiştir. Ancak, 15. iterasyondan sonra test eğrisinin, 16. iterasyondan sonra ise doğrulama eğrisinin MSE değerlerinde artış başlamıştır. Eğitim eğrisi ise 16. iterasyondan sonra düşmeye devam etmiştir. Bu durum, modelin eğitim verisine daha fazla uyum sağlarken doğrulama ve test verilerinde genelleme yeteneğinin azaldığını ve aşırı öğrenme problemi yaşanmaya başladığını göstermektedir (Adeniye ve diğ., 2021; Onu ve diğ., 2021; Yetilmezsoy ve Demirel, 2008). Bununla birlikte, 16. iterasyonda eğitim, doğrulama ve test MSE değerleri arasında çok büyük farklar olmadığı için modelin genelleme yeteneği makul seviyede kabul edilebilir.



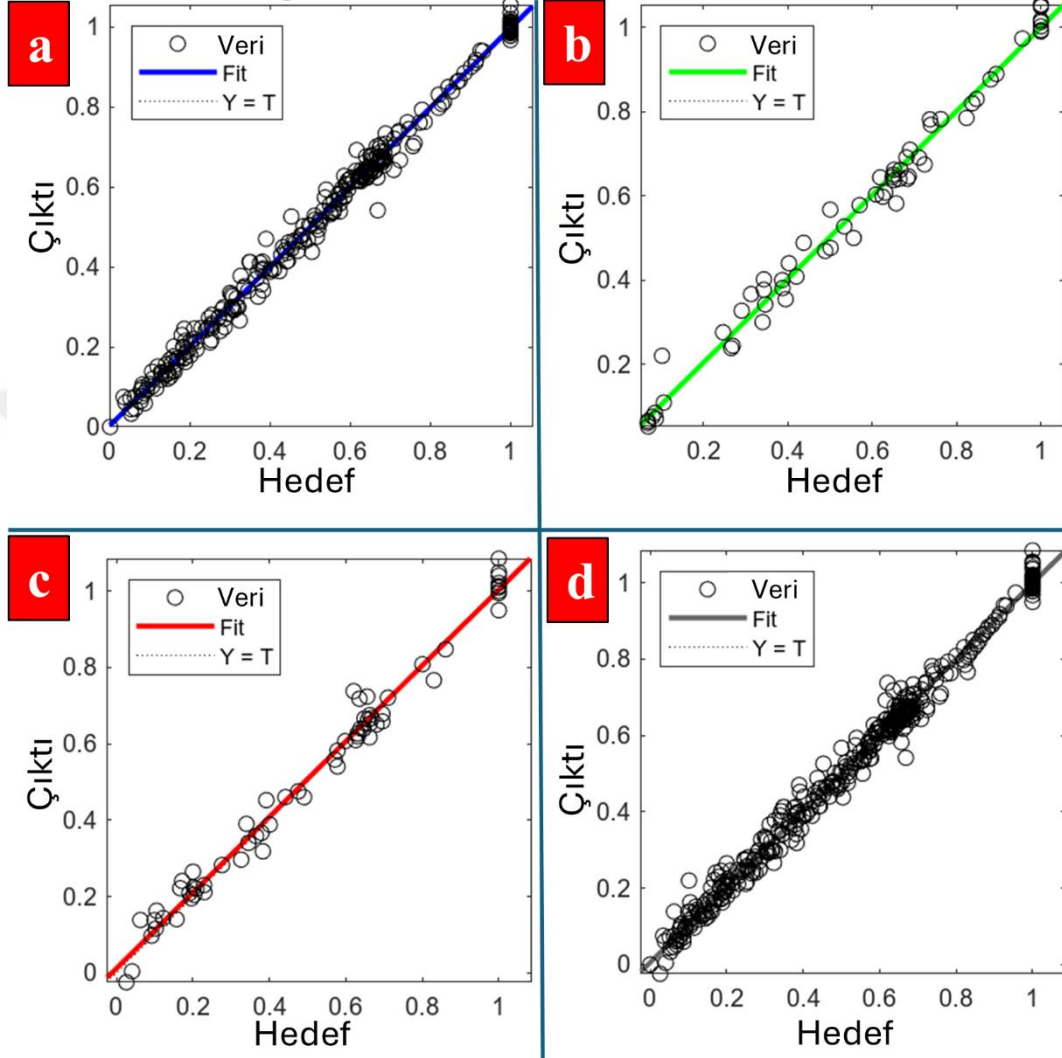
Şekil 4.125. Ag-FeBNT ile Cipro giderimi prosesi için oluşturulan modele ait hata histogramı

Şekil 4.125'te sunulan hata histogramı grafiğinde de daha önce sunulan diğer histogramlarda olduğu gibi; hataların büyük çoğunluğunun, sifıra yakın ve sıfır etrafında simetrik bir şekilde oldukça küçük hata değerlerinde dağılması sebebiyle, modelin tahmin ettiği değerlerin deneysel verilerle büyük ölçüde uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, seçilen modelin güvenilirliği ve doğruluğu da bu sonuçlarla teyit edilmektedir (de Luna ve diğ., 2020; İnal, 2014; Mutlu, 2017).

4.3.3.4. Ag-FeHNT ile Cipro giderim prosesinin modellenmesi

Modelleme çalışmasında 431 adet deney verisi kullanılarak en uygun gizli katman nöron sayısı 16 olarak belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test aşamalarına ait MSE değerleri sırasıyla 0,0005, 0,0011 ve 0,0014 olarak elde edilmiştir. Bu aşamalara ait R değerleri ise sırasıyla 0,9968, 0,9934 ve 0,9922'dir. Modelin genel performansını yansıtan tüm veriler için hesaplanan MSE ve R değerleri ise sırasıyla 0,0007 ve 0,9956'dır. Modelin sahip olduğu yüksek R ve düşük MSE değerleri, deneysel veriler ile model arasında güçlü bir uyum olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2022).

Modelin eğitim, doğrulama, test ve genel veri setlerine ait regresyon grafikleri Şekil 4.126'da sunulmuştur. Bu regresyon grafiklerinde yer alan Fit doğrularının denklemleri de sırasıyla Eşitlik 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.126. Ag-FeHNT ile Cipro giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim (a), doğrulama (b), test (c) ve genel (d) veri setlerinin regresyon grafikleri

$$Y = 0,99 \times T + 0,040 \quad (4.13)$$

$$Y = 1,00 \times T + 0,049 \quad (4.14)$$

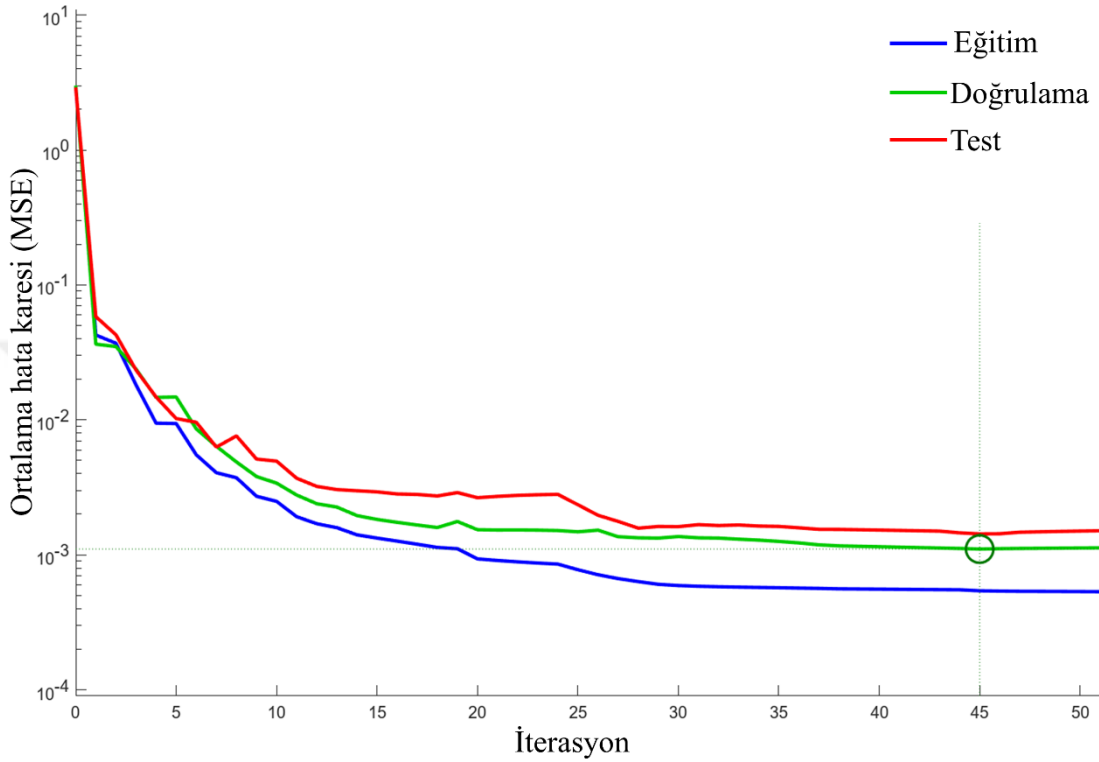
$$Y = 0,99 \times T + 0,012 \quad (4.15)$$

$$Y = 0,99 \times T + 0,055 \quad (4.16)$$

Elde edilen Fit doğruları, modelin doğrusal ilişkiyi oldukça iyi yakaladığını ve modelin genellikle hedefe yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir. Eğimlerin 1'e yakın olması (0,99 ila 1,00) ve kesim değerlerinin düşük bulunmuş olması (0,012 ila 0,055),

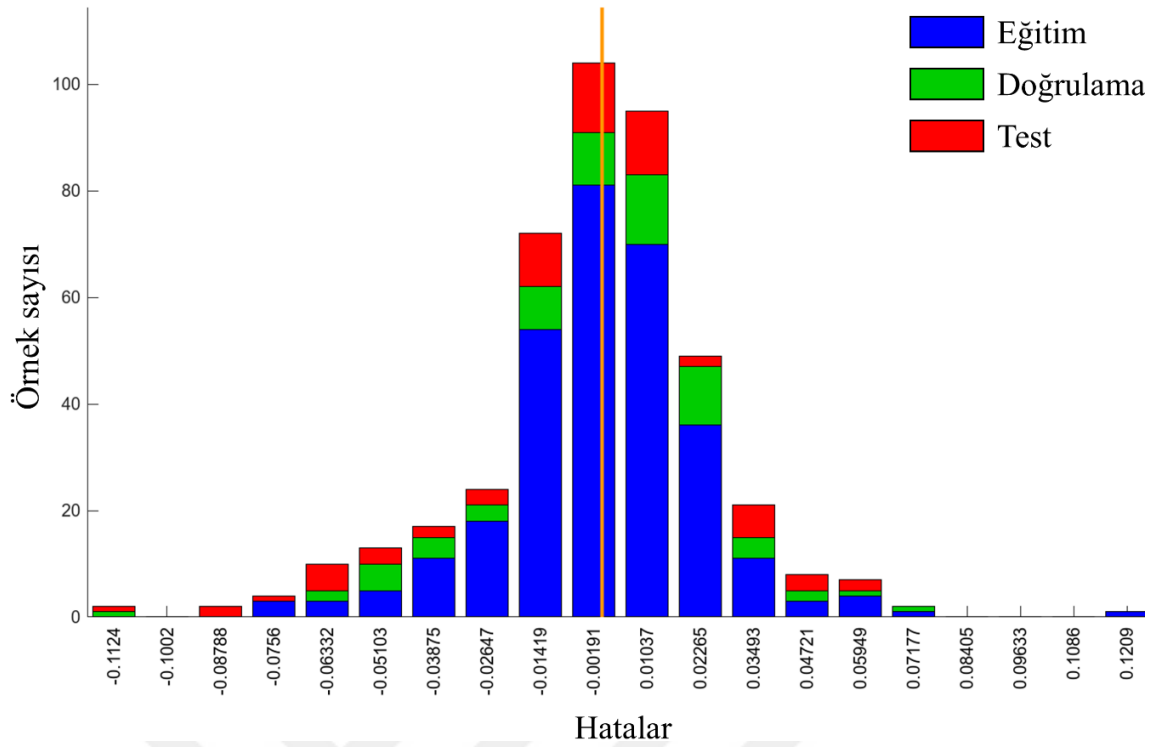
modelin genelleme yeteneğinin güçlü olduğunu, verilerin büyük bir kısmını doğru tahmin edebildiğini ve genel hata eğiliminin düşük olduğunu göstermektedir.

Modele ait performans eğrisi ve hata histogramı da Şekil 4.127 ve 4.128’de verilmiştir.



Şekil 4.127. Ag-FeHNT ile Cipro giderimi prosesi için oluşturulan modele ait eğitim performans eğrileri

Şekil 4.127'deki performans grafiğine göre; eğitim ağı, 45. iterasyonda 0,0011 ile en düşük doğrulama MSE değerine ulaşmış ve sonraki iterasyonlarda bu değerde sabit kalmıştır. Doğrulama için MSE'nin düşük değere sahip olması ve doğrulama ile test eğrilerinin 45. iterasyondan önce ve sonra sabit devam etmeleri, modelin herhangi bir aşırı uyum sorunu yaşamadığını işaret etmektedir (Adeniyi ve diğ., 2021; Onu ve diğ., 2021; Yetilmezsoy ve Demirel, 2008).



Şekil 4.128. Ag-FeHNT ile Cipro giderimi prosesi için oluşturulan modele ait hata histogramı

Şekil 4.128’da sunulan hata histogramı grafiğinde de daha önce sunulan diğer histogramlarda olduğu gibi; hataların büyük çoğunluğunun, sıfıra yakın ve sıfır etrafında simetrik bir şekilde oldukça küçük hata değerlerinde dağılması sebebiyle, modelin tahmin ettiği değerlerin deneysel verilerle büyük ölçüde uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, seçilen modelin güvenilirliği ve doğruluğu da bu sonuçlarla teyit edilmektedir (de Luna ve diğ., 2020; İnal, 2014; Mutlu, 2017).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada BNT ve HNT'nin yüzeyleri HCl veya NaOH ile muamele edilerek aktifleştirilmiş, daha sonra bu killerin yüzeylerine farklı miktarlarda demir ve gümüş iyonları içeren çözeltiler kullanılarak Fe_3O_4 NP ve Ag NP katkılanmıştır. Fe_3O_4 NP aktifleştirilmiş BNT yüzeyine solvotermal yöntemle, aktifleştirilmiş HNT yüzeyine ise kimyasal çöktürme yöntemiyle katkılanmıştır. Fe_3O_4 NP katkılı BNT ve HNT killerin yüzeylerine Ag NP de kimyasal çöktürme yöntemiyle katkılanmıştır.

Nanokompozit sentezi süreci üç aşamaya ayrılmıştır: (1) aktifleştirme, (2) Fe_3O_4 NP katkılama, (3) Ag NP katkılama. Aktifleştirme adımında, kullanılan aktifleştirici türünün; Fe_3O_4 NP katkılanması adımında, demir iyonu miktarının ve Ag NP katkılanması adımında gümüş iyonu miktarının belirlenmesi için, farklı türlerde aktifleştirici ve farklı miktarlarda demir-gümüş iyonu kullanılarak üretilen nanokompozitlerin ve NaBH_4 reaktifinin varlığında, MNZ ve Cipro antibiyotiklerinin giderim verimlilikleri incelenmiştir. Bu amaçla, parçacık/nanokompozit ve NaBH_4 reaktifi birlikte kullanılarak katalitik bozunma verimlilikleri ile beraber, sadece parçacık/nanokompozit ve sadece NaBH_4 varlığında gerçekleştirilen adsorpsiyon ve katalizörsüz bozunma süreçlerinin verimlilikleri de karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, her iki antibiyotik için de optimum giderim verimliliği sağlayan aktifleştirici türü, demir iyonu ve gümüş iyonu miktarları belirlenmiş ve bu koşullarda Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri üretilmiştir.

Nanokompozit sentezi sırasında yapılan antibiyotik giderim denemelerinde, kullanılan parçacıklar ve nanokompozitlerle kayda değer bir MNZ adsorpsiyonu sağlanamamıştır. Buna karşın, hem BNT'nin hem de HNT'nin, ham ve aktifleştirilmiş halleriyle oldukça yüksek Cipro adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak, bu yüzeylere Fe_3O_4 ve Ag NP katkılandıktan sonra, Cipro adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Katalitik bozunma verimleri için ise nanoparçacık katkılamanın olumlu etkileri görülmüştür. Özellikle Ag NP katkılandıktan sonra elde edilen nanokompozitlerle, hem MNZ hem de Cipro için oldukça yüksek katalitik bozunma verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, HNT'ye Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılandıktan sonra da her iki antibiyotik için katalitik bozunma veriminde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, yüzeye katkılanan nanoparçacıkların, nanokompozitlerin katalitik etkinliğini artırmada önemli bir rol oynadığını açıkça göstermektedir.

Üretilen Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri, pH_{pzc} , FTIR, XRD, SEM/EDX, TGA, VSM, XPS ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. MNZ ve Cipro giderimi için kullanılan iki farklı Ag-FeBNT nanokompozitinin pH_{pzc} değerleri 6,8 ve 7,4 olarak tespit edilmiştir. Hem MNZ hem de Cipro giderimi için kullanılan Ag-FeHNT nanokompozitinin pH_{pzc} değeri ise 7,7 olarak bulunmuştur. pH_{pzc} değerleri daha sonra antibiyotiklerin giderim mekanizmasının aydınlatılmasında önemli bir veri olarak kullanılmıştır. TGA analizleri ile üretilen nanokompozitlerin termal stabiliteleri doğrulanmış, VSM analizleri ise Ag-FeBNT'lerin manyetik satürasyon değerlerini 53,99 ve 52,91 emu g⁻¹, Ag-FeHNT'nin manyetik satürasyon değerini ise 18,49 emu g⁻¹ olarak ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, nanokompozitlerin manyetik yapısını doğrulamıştır. BET analizine göre; Ag-FeBNT'lerin spesifik yüzey alanları 50,409 m² g⁻¹ ve 55,261 m² g⁻¹ olarak, Ag-FeHNT'nin spesifik yüzey alanı ise 75,983 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur. FTIR, XRD, SEM/EDX ve XPS analizleri, nanoparçacıkların kil yüzeylerine başarılı bir şekilde katkılındığını göstermiştir.

Üretilen nanokompozitler ve NaBH₄ kullanılarak MNZ ve Cipro antibiyotiklerinin katalitik bozunması üzerine temas süresi, pH, NaBH₄ derişimi, nanokompozit dozajı, antibiyotik derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Optimum giderim koşulları belirlenirken, aynı zamanda adsorpsiyon ve katalizörsüz bozunma süreçleri de değerlendirilmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. MNZ giderimi için, adsorpsiyon ve katalizörsüz bozunma verimliliği düşük seviyelerde kalırken, Cipro giderimi için her iki nanokompozit ile daha yüksek bir adsorpsiyon verimliliği gözlenmiştir. Ancak Cipro giderimi için incelenen parametrelerde katalitik bozunma ile giderim verimi daha yüksek bulunmuş, bununla beraber, adsorpsiyon sürecinde kirleticilerin sadece bir fazdan diğerine aktarıldığı, yani kimyasal olarak varlığını sürdürmekte olduğu göz önünde bulundurularak katalitik bozunma ile giderimin daha etkili olduğu açıklanmıştır.

Antibiyotik giderimine ilişkin deney sonuçları, pH'ın hem adsorpsiyon hem de katalitik bozunma proseslerinin verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu etkinin, incelenen pH aralığında (3-9) nanokompozitlerin ve antibiyotik moleküllerinin yapısında meydana gelen değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle Cipro gideriminde pH'a duyarlılığın daha belirgin olması bu yorumu desteklemektedir, çünkü bu pH aralığında Cipro anyonik, zwitteriyonik ve katyonik olmak üzere üç farklı iyonik formda bulunabilmektedir.

Bunun yanı sıra, temas süresi, NaBH_4 derişimi ve nanokompozit dozajı parametrelerinin artırılmasıyla giderim verimlerinin beklendiğı gibi yükseldiğı gözlenmiştir. Ag-FeBNT ile gerçekleştirilen giderim denemelerinde, Ag-FeHNT'ye kıyasla daha düşük bir optimum nanokompozit dozajı belirlenmiştir. Bu durum, Ag-FeBNT'nin daha yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır. BNT'nin katmanlı yapısı ve katmanlar arasında bulunan katyonları sayesinde sahip olduğu iyon değıştirme potansiyelinin, nanoparçacıkların yüzeye daha verimli şekilde katkılanmasına olanak sağlamış olabileceğı düşünülmektedir. Bu özellik, BNT destekli nanokompozitin HNT destekli nanokompozite kıyasla daha yüksek katalitik etkinlik göstermesinin temel nedeni olabilir. Başlangıç antibiyotik derişimi ve sıcaklık parametrelerinin ise proses verimliliğı üzerindeki etkilerinin farklılık gösterdiğı belirlenmiştir. Tüm bu denemeler sonucunda, proses verimliliğini izlemeye olanak sağlayan optimum giderim verimliliğı ve reaksiyon hızının elde edildiğı parametre değerleri, her bir koşul için ayrı ayrı optimum olarak belirlenmiştir.

Ag-FeBNT ile MNZ giderimi için optimum pH 7, NaBH_4 derişimi 10 mM, Ag-FeBNT dozajı $0,25 \text{ g L}^{-1}$, MNZ derişimi 30 mg L^{-1} ve sıcaklık 25°C olarak belirlenmiş ve 90 dakikalık temas süresi sonunda %90 giderim sağlanmıştır. Reaksiyon hız sabiti $0,0432 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Ag-FeHNT ile MNZ giderimi için aynı optimum koşullar geçerli olup, yalnızca Ag-FeHNT dozajı $2,00 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda MNZ %89 oranında giderilmiş ve reaksiyon hız sabiti $0,0405 \text{ dk}^{-1}$ olmuştur.

Ag-FeBNT ile Cipro giderimi için optimum pH 6, NaBH_4 derişimi 25 mM, Ag-FeBNT dozajı $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ve Cipro derişimi 20 mg L^{-1} olarak belirlenmiş ve %85 giderim sağlanmıştır. Reaksiyon hız sabiti $0,0253 \text{ dk}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Ag-FeHNT ile Cipro gideriminde optimum pH 3 ve Ag-FeHNT dozajı $1,50 \text{ g L}^{-1}$ olup diğer parametreler Ag-FeBNT ile aynıdır. Bu koşullarda %82 giderim sağlanmış ve reaksiyon hız sabiti $0,0435 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Yapay sinir ağları yöntemiyle yapılan modelleme çalışmasında, deneyler sonucunda elde edilen veriler başarıyla temsil edilmiştir. Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT ile uygulanan giderim proseslerine ait MSE değerleri; MNZ giderimi için 0,0014 ve 0,0007, Cipro giderimi için 0,0011 ve 0,0007 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, modelin oldukça düşük hata değerleriyle yüksek bir doğrulukta çalıştığını ve deneysel verilerin model tarafından başarılı bir şekilde öngörülebildiğini göstermektedir. Bu durum, hem deneysel hem de modelleme sonuçlarının tutarlılığını desteklemektedir.

HPLC analizleri, antibiyotik moleküllerinin katalitik bozunma sonucunda farklı ürünlere dönüştüğünü doğrulamış ve literatürdeki çalışmalarla karşılaştırmalar yapılarak bu ürünlerin olası kimyasal yapıları tartışılmıştır.

Bu çalışma, Ag-FeBNT ve Ag-FeHNT nanokompozitleri kullanılarak MNZ ve Cipro'nun sulu çözeltiilerden NaBH_4 varlığında katalitik bozunma yöntemi ile başarılı bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir. Literatürde, boyar maddelerin giderimi üzerine benzer çalışmalar bulunmasına rağmen, antibiyotiklerin giderimi için bu yöntemin kullanımıyla ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu yönüyle, çalışma literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, bu tezde deneysel çalışmalar detaylandırılmış ve elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Ancak, antibiyotiklerin bozunma mekanizmasının tam olarak ortaya konamamasının sebebi, LC-MS gibi bu amaca daha uygun analiz yöntemlerinin kullanılamamış olmasıdır. Bu alanda yapılacak başka çalışmalarda bu tür analizler yardımıyla bozunma ürünlerinin tespit edilmesi, çalışmanın değerini önemli ölçüde arttıracaktır.

KAYNAKLAR

- Abraham, A., 2005, Artificial neural networks, Handbook of Measuring System Design.
- Abraham, E. P. ve Chain, E., 1940, An enzyme from bacteria able to destroy penicillin, *Nature*, 146 (3713), 837.
- Acar, M. K., Altun, T., ve Gubbuk, I. H., 2023, Synthesis and characterization of silver doped magnetic clay nanocomposite for environmental applications through effective RhB degradation, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20 (4), 4219–4234.
- Adeniyi, A. G., Igwegbe, C. A. ve Ighalo, J. O., 2021, ANN modelling of the adsorption of herbicides and pesticides based on sorbate-sorbent interphase, *Chemistry Africa*, 4 (2), 443–449.
- Adeyeye, A. O., ve Shimon, G., 2015, Chapter 1 - Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures, Handbook of Surface Science, 5, 1–41 North-Holland.
- Adisu, N., Balakrishnan, S. ve Tibebe, H., 2022, Synthesis and Characterization of Fe₃O₄-Bentonite Nanocomposite Adsorbent for Cr (VI) Removal from Water Solution, *International Journal of Chemical Engineering*, 2022 (1), 4441718.
- Ahmadi, M., Motlagh, H. R., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saeedi, R., Barzegar, G. ve Jorfi, S., 2017, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite, *Journal of Environmental Management*, 186, 55–63.
- Ahmed, M. A., El-Katori, E. E. ve Gharni, Z. H., 2013, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 19–29.
- Ain, Q. U., Rasheed, U., Yaseen, M., Zhang, H. ve Tong, Z., 2020, Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe₃O₄-pillared bentonite composite, *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122758.
- Akbulut, V., 2012, İstanbul Güneybatı Sahili'nden İzole Edilen Escherichia coli Suşlarında Antibiyotik Direnç Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Akkan, H. A. ve Karaca, M., 2003, Veteriner iç hastalıklarında antibiyotiklerin kullanımı, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 14 (2), 72–77.
- Alali, A. F., Almojil, S. F., Almohana, A. I. ve Almoalimi, K. T., 2023, Highly reusable bentonite clay@ biochar@ Fe₃O₄ nanocomposite for Hg (II) removal from synthetic and real wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (28), 72484–72502.

- Aleanizy, F. S., Alqahtani, F., Al Gohary, O., El Tahir, E. ve Al Shalabi, R., 2015, Determination and characterization of metronidazole–kaolin interaction. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 23 (2), 167–176.
- Ali, B., Yusup, S., Quitain, A. T., Alnarabiji, M. S., Kamil, R. N. M. ve Kida, T., 2018, Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions, *Energy Conversion and Management*, 171, 1801–1812.
- Al-Shehri, A. S., Zaheer, Z., Alsudairi, A. M. ve Kosa, S. A., 2021, Photo-oxidative Decolorization of Brilliant Blue with AgNPs as an Activator in the Presence of $K_2S_2O_8$ and $NaBH_4$, *ACS Omega*, 6 (41), 27510–27526.
- Altan, G., 2024, Klinik örneklerden izole edilen karbapenem dirençli *Pseudomonas aeruginosa* izolatlarındaki antibiyotik direncinin moleküler analizi, Doktora Tezi, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Rize.
- Altun, T. ve Ecevit, H., 2022, Adsorption of malachite green and methyl violet 2B by halloysite nanotube: Batch adsorption experiments and Box-Behnken experimental design, *Materials Chemistry and Physics*, 291, 126612.
- Anonim, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, *Resmi Gazete*, 25687.
- Anonim, 2017, Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Gıdalarda Bulunabilecek Farmakolojik Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, *Resmi Gazete*, 30000.
- Anonim, 2022, Konya Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği.
- Antonelli, R., Malpass, G. R. P., da Silva, M. G. C., ve Vieira, M. G. A., 2020, Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (6), 104553.
- Argyle, M. D. ve Bartholomew, C. H., 2015, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts*, 5 (1), 145–269.
- Asadollahfardi, G. ve Asadollahfardi, G., 2015, Artificial neural network, *Water Quality Management: Assessment and Interpretation*, 77–91.
- Ata, R., 2018, Meriç-Ergene Havzası'na Deşarj Edilen Konvansiyonel Arıtılmış Evsel / Endüstriyel Atık Sularda Renk Ve Antibiyotik Kalıntılarının Tayini Sonrasında Toz Ve Polistiren Yüzeyinde Immobilize Fotokatalistlerle Giderimi, Doktora Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ.
- Avcu, T., 2019, Aktif Karbon Eldesi ve Atık Sulardan Antibiyotik Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne.
- Aydoğdu, Ş., 2024, Beta laktam antibiyotiklerin hidroksil radikali ile reaksiyon mekanizması ve kinetiğinin kuantum kimyasal hesaplanması, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Bananezhad, B., Islami, M. R., Ghonchehpour, E., Mostafavi, H., Tikdari, A. M. ve Rafiei, H. R., 2019, Bentonite clay as an efficient substrate for the synthesis of the super stable and recoverable magnetic nanocomposite of palladium ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite-Pd}$), *Polyhedron*, 162, 192–200.
- Başpınar, B., 2019, Montmorillonit Üzerine Biriktirilen PEI-Bakır Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Zararlı Organik Bileşiklerin Bozunması için Katalitik Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Ben, W., Zhu, B., Yuan, X., Zhang, Y., Yang, M. ve Qiang, Z., 2018, Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes, *Water Research*, 130, 38–46.
- Ben, Y., Fu, C., Hu, M., Liu, L., Wong, M. H. ve Zheng, C., 2019, Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review, *Environmental Research*, 169, 483–493.
- Berthomieu, C. ve Hienerwadel, R., 2009, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynthesis Research*, 101, 157–170.
- Beyhan, S. ve İşleroğlu, H., 2023, Extraction of phenolic compounds from fenugreek seeds: modelling and analysis using artificial neural networks, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 11 (2), 312–323.
- Bhattacharya, S. ve Acharya, A., 2020, Chapter 4 - Experimental tools for characterizations of glass nanocomposites containing metal oxides, *Metal Oxide Glass Nanocomposites*, Elsevier, 51–75.
- Bilgic, H. H., Guvenc, M. A., Cakir, M. ve Mistikoglu, S., 2019, A study on prediction of surface roughness and cutting tool temperature after turning for s235jr steel, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 7, 966–974.
- Büyükbüberoğlu, F. B. Y., 2017, Sakarya Nehri su kalitesinin mevsimsel karakterizasyonu ve mikrokirleticilerin ileri arıtım yöntemleriyle giderilmesi, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Çalışkan, E. ve Göktürk, S., 2010, Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, 45 (2), 244–255.
- Campos, E. A., Pinto, D. V. B. S., Oliveira, J. I. S. de, Mattos, E. da C. ve Dutra, R. de C. L., 2015, Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles-a short review, *Journal of Aerospace Technology and Management*, 7(3), 267–276.
- Carnamucio, F., Foti, C., Cordaro, M. ve Giuffrè, O., 2022, Study on Metronidazole Acid-Base Behavior and Speciation with Ca^{2+} for Potential Applications in Natural Waters, *Molecules*, 27 (17), 56789-56800.

- Carrales-Alvarado, D. H., Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R. ve Rivera-Utrilla, J., 2014, Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, 436, 276–285.
- Chen, C., Luo, W., Xu, J. ve Niu, D., 2023a, Investigation of the adsorption and degradation of metronidazole residues in agricultural wastewater by nanocomposite based on nZVI on MXene, *Alexandria Engineering Journal*, 80, 41–47.
- Chen, J., Qiu, X., Fang, Z., Yang, M., Pokeung, T., Gu, F., Cheng, W. ve Lan, B., 2012, Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles, *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 113–119.
- Chen, L., Yuan, T., Ni, R., Yue, Q. ve Gao, B., 2019, Multivariate optimization of ciprofloxacin removal by polyvinylpyrrolidone stabilized NZVI/Cu bimetallic particles, *Chemical Engineering Journal*, 365, 183–192.
- Chen, X., Xia, H., Lv, J., Liu, Y., Li, Y., Xu, L., Xie, C. ve Wang, Y., 2023b, Magnetic hydrothermal biochar for efficient enrichment of uranium (VI) by embedding Fe₃O₄ nanoparticles on bamboo materials from “one-can” strategy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 658, 130748.
- Cheng, R., Li, H., Liu, Z. ve Du, C., 2018, Halloysite Nanotubes as an Effective and Recyclable Adsorbent for Removal of Low-Concentration Antibiotics Ciprofloxacin, *Minerals*, 8 (9), 387.
- Claesson, P. M., van der Wal, A. ve Fogden, A., 2007, 8 - New Techniques for Optimization of Particulate Cleaning, *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, Elsevier Science B.V., 885–927.
- Colón, D., Weber, E. J., Anderson, J. L., Winget, P. ve Suárez, L. A., 2006, Reduction of Nitrosobenzenes and N-Hydroxylanilines by Fe(II) Species: Elucidation of the Reaction Mechanism, *Environmental Science & Technology*, 40 (14), 4449–4454.
- Das, T. K., Ganguly, S., Bhawal, P., Mondal, S., ve Das, N. C., 2018, A facile green synthesis of silver nanoparticle-decorated hydroxyapatite for efficient catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction, *Research on Chemical Intermediates*, 44, 1189–1208.
- de Luna, M. D. G., Sablas, M. M., Hung, C.M., Chen, C.W., Garcia-Segura, S. ve Dong, C.-D., 2020, Modeling and optimization of imidacloprid degradation by catalytic percarbonate oxidation using artificial neural network and Box-Behnken experimental design, *Chemosphere*, 251, 126254.
- Deb, A. K., Biswas, B., Rahman, M. M., Xi, Y., Paul, S. K. ve Naidu, R., 2022, Magnetite nanoparticles loaded into halloysite nanotubes for arsenic (V) removal from water, *ACS Applied Nano Materials*, 5 (9), 12063–12076.
- Dehghan, S., Kakavandi, B. ve Kalantary, R. R., 2018, Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@ Fe₃O₄ magnetic nanocomposite: influential factors, reusability and mechanisms, *Journal of Molecular Liquids*, 264, 98–109.

- Demir, N., 2014, Degradation of a textile dye, Rhodamine 6G (Rh6G), by heterogeneous sonophotoFenton process, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Demirezen, D. A., Yıldız, Y. Ş. ve Yılmaz, D. D., 2019, Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11, 100219.
- Descorme, C., 2017, Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols, *Catalysis Today*, 297, 324–334.
- Duan, J., Liu, R., Chen, T., Zhang, B. ve Liu, J., 2012, Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions, *Desalination*, 293, 46–52.
- Duan, W., Wang, N., Xiao, W., Zhao, Y. ve Zheng, Y., 2018, Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite, *Journal of Molecular Liquids*, 269, 874–881.
- Ecer, Ü., Şahan, T., Zengin, A. ve Gubbuk, İ. H., 2022, Decolorization of Rhodamine B by silver nanoparticle-loaded magnetic sporopollenin: characterization and process optimization, *Environmental Science and Pollution Research*, 29(52), 79375–79387.
- Edebali, S., 2023, Synthesis and characterization of MIL-101 (Fe) as efficient catalyst for tetracycline degradation by using NaBH₄: Artificial neural network modeling. *Applied Surface Science Advances*, 18, 100496.
- Ettadili, F. E., Azriouil, M., Matrouf, M., Alaoui, O. T., Laghrib, F., Farahi, A., Bakasse, M., Saqrane, S., Lahrich, S. ve El Mhammedi, M. A., 2022, Materials framework based bio/sensors for the detection of ornidazole and metronidazole antibiotics in environment and foodstuffs, *Inorganic Chemistry Communications*, 140, 109416.
- Fatimah, I., Wang, S. ve Wulandari, D., 2011, ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue, *Applied Clay Science*, 53 (4), 553–560.
- Fleming, A., 1929, On the antibacterial action of cultures of a penicillium, with special reference to their use in the isolation of B. Influenzae, *British Journal of Experimental Pathology*, 10 (3), 226.
- Fu, H., Liao, L., Li, X., ve Chen, W., 2016, Preparation and characterization of novel modified halloysite-Fe₃O₄-Ag/polyurea nanocomposites with antibacterial property, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65 (17), 863–871.
- Fu, Y., Peng, L., Zeng, Q., Yang, Y., Song, H., Shao, J., Liu, S. ve Gu, J., 2015, High efficient removal of tetracycline from solution by degradation and flocculation with nanoscale zerovalent iron, *Chemical Engineering Journal*, 270, 631–640.

- Gan, M., Huang, Y., Zhang, Y., Pan, J., Shi, W. ve Yan, Y., 2015, Fabrication of Ag/halloysite nanotubes/Fe₃O₄ nanocatalyst and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction, *Desalination and Water Treatment*, 56 (2), 425–434.
- Genç, N., Can Dogan, E. ve Yurtsever, M., 2013, Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution, *Water Science and Technology*, 68 (4), 848–855.
- Gibbons, P. M., 2014, Advances in Reptile Clinical Therapeutics, *Journal of Exotic Pet Medicine*, 23 (1), 21–38.
- Gopal, G., Sankar, H., Natarajan, C. ve Mukherjee, A., 2020, Tetracycline removal using green synthesized bimetallic nZVI-Cu and bentonite supported green nZVI-Cu nanocomposite: A comparative study, *Journal of Environmental Management*, 254, 109812.
- Gu, X., Tan, Y., Tong, F. ve Gu, C., 2015, Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces, *Chemical Engineering Journal*, 269, 113–120.
- Guo, H., Jiang, N., Wang, H., Lu, N., Shang, K., Li, J. ve Wu, Y., 2019, Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO₂/WO₃ composites: mechanism and degradation pathway, *Journal of Hazardous Materials*, 371, 666–676.
- Guo, X., Hu, B., Wang, K., Wang, H., Li, B., Guo, M., Tian, Y., Zhang, R., Shi, S. ve Han, Y., 2022, Cu embedded Co oxides and its fenton-like activity for metronidazole degradation over a wide pH range: Active sites of Cu doped Co₃O₄ with {1 1 2} exposed facet, *Chemical Engineering Journal*, 435, 132910.
- Gurmessa, B., Pedretti, E. F., Cocco, S., Cardelli, V. ve Corti, G., 2020, Manure anaerobic digestion effects and the role of pre-and post-treatments on veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes removal efficiency, *Science of the Total Environment*, 721, 137532.
- Güngördü, A., 2018, Atıksulardan İleri Arıtım Yöntemleri ile Antibiyotik Giderimi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Haykin, S. S., 1999 Neural Networks: A Comprehensive Foundation. *Prentice Hall*.
- Hayoune, A., Akkari, H., Vaiano, V., Morante, N., Sannino, D. ve Madjene, F., 2023, Synthesis and characterisation of novel catalyst Ag-TiO₂ loaded on magnetic Algerian halloysite clay (Fe₃O₄-HKDD3) for the photocatalytic activity of methylene blue dye in an aqueous medium, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103 (19), 7697–7714.
- He, J., Song, G., Wang, X., Zhou, L. ve Li, J., 2022a, Multifunctional magnetic Fe₃O₄/GO/Ag composite microspheres for SERS detection and catalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin, *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162226.

- He, P., Mao, T., Wang, A., Yin, Y., Shen, J., Chen, H. ve Zhang, P., 2020, Enhanced reductive removal of ciprofloxacin in pharmaceutical wastewater using biogenic palladium nanoparticles by bubbling H₂, *RSC Advances*, 10 (44), 26067–26077.
- He, X., Kim, H., Dong, T. G., Gates, I. ve Lu, Q, 2022b, Green synthesis of Ag/lignin nanoparticle-loaded cellulose aerogel for catalytic degradation and antimicrobial applications, *Cellulose*, 29 (17), 9341–9360.
- Hebbar, R. S., Isloor, A. M., Ananda, K. ve Ismail, A. F., 2016, Fabrication of polydopamine functionalized halloysite nanotube/polyetherimide membranes for heavy metal removal, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (3), 764–774.
- Herrero, Y. R., Camas, K. L. ve Ullah, A., 2023, Chapter 4 - Characterization of biobased materials, *Advanced Applications of Biobased Materials*, Elsevier, 111–143.
- Himmelblau, D. M., 2000, Applications of artificial neural networks in chemical engineering, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17, 373–392.
- Hoffman, R. V., 2004, Organic chemistry: an intermediate text, *John Wiley & Sons*.
- Homem, V. ve Santos, L., 2011, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review, *Journal of Environmental Management*, 92 (10), 2304–2347.
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G. ve Ighalo, J. O., 2021, Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 57–77.
- İkizoğlu, B., 2017, Atıksularda Antibiyotiklerin Tespiti ve Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- İlhan, O., 2018, Paşaköy ve Ambarlı İleri Biyolojik Arıtma Tesislerinde Yaygın Antibiyotik Türlerinin Gideriminin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ.
- İnal, M., 2014, Sulu Çözeltilerden Oksalik Asidin Sıvı Membran Prosesiyle Ekstraksiyon Veriminin Yapay Sinir Ağlarıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- Ingle, P. U., Ingle, A. P., Philippini, R. R. ve da Silva, S. S., 2023, 4 - Emerging role of nanotechnology in precision farming, *Nanotechnology in Agriculture and Agroecosystems*, Elsevier, 71–91.
- Jiang, Y.-J., Yu, X.-Y., Luo, T., Jia, Y., Liu, J.-H. ve Huang, X.-J., 2013, γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated millimeter-sized magnetic chitosan beads for removal of Cr (VI) from water: thermodynamics, kinetics, regeneration, and uptake mechanisms, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (11), 3142–3149.
- Joseph, S. ve Mathew, B., 2015, Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles and the study on catalytic activity in the degradation of dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 184–191.

- Kakavandi, B., Dehghanifard, E., Gholami, P., Noorisepehr, M. ve MirzaHedayat, B., 2021, Photocatalytic activation of peroxydisulfate by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{rGO}$ core-shell towards degradation and mineralization of metronidazole. *Applied Surface Science*, 570, 151145.
- Kar, H., 2010, *Styrax officinalis* L. Maki Bitkisi Tohumlarından Aktif Karbon Üretimi ve Cr (VI) İyonu Sorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L. R., 2005, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilensis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1–3), 192–199.
- Kayan, E., 2018, Pektin-nanokompozit ile içme sularından amoksisilin giderimin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C. ve Patience, G. S., 2020, Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (6), 1255–1266.
- Kılıç, H., 2015, Hastane Atıksularında Antibiyotikler ve Kentsel Atıksulara Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya
- Konçe, İ., 2022, Metronidazol Yüklü Hidrojellerin Sentezi ve İlaç Salınımının Araştırılması, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Korkmazer, R., 2021, Toplum Kökenli İdrar Yolu Enfeksiyonlarında Antibiyotik Dirençli Mikroorganizmalar ve Risk Faktörleri, Tıpta Uzmanlık Tezi, *Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Tıp Fakültesi*, Ankara.
- Králik, M., 2014, Adsorption, chemisorption, and catalysis, *Chemical Papers*, 68 (12), 1625–1638.
- Krishnan, B. ve Mahalingam, S., 2017, Ag/TiO₂/bentonite nanocomposite for biological applications: Synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxic investigations, *Advanced Powder Technology*, 28 (9), 2265–2280.
- Kubala-Kukuś, A., Szczepanik, B., Stabrawa, I., Banaś, D., Szary, K., Pajek, M., Rogala, P., Wójtowicz, K. ve Słomkiewicz, P., 2020, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of chemically modified halloysite, *Radiation Physics and Chemistry*, 175, 108149.
- Küçük, B., 2020, Tavuk Orijinli Salmonella Enteritidis Suşlarında Siprofloksasin Direncinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

- Küçükünsal, S., 2019, Impact of Wastewater Treatment Plants on Dissemination of Antibiotic Resistance Genes, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kumar, S., Kumar, M. ve Singh, A., 2021, Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles (Fe_2O_3 , Fe_3O_4): a brief review, *Contemporary Physics*, 62 (3), 144–164.
- Kümmerer, K., 2009, Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I, *Chemosphere*, 75 (4), 417–434.
- Kuştul, S., 2022, Rize Genelindeki İçme ve Kullanma Sularından İzole Edilen Escherichia Coli Suşlarında Antibiyotik Direncin Moleküler Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Rize.
- Lai, C., Huang, F., Zeng, G., Huang, D., Qin, L., Cheng, M., Zhang, C., Li, B., Yi, H. ve Liu, S., 2019, Fabrication of novel magnetic MnFe_2O_4 /bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH, *Chemosphere*, 224, 910–921.
- Lamoureux, E. ve Fort, Y., 2016, Chapter 2 - An overview of nanocomposite nanofillers and their functionalization, *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, William Andrew Publishing, 15–64.
- Li, F., Wang, X., Yang, M., Zhu, M., Chen, W., Li, Q., Sun, D., Bi, X., Maletskyi, Z. ve Ratnaweera, H., 2022, Detection limits of antibiotics in wastewater by real-time UV–VIS spectrometry at different optical path length, *Processes*, 10 (12), 2614.
- Li, N., Sheng, G. P., Lu, Y. Z., Zeng, R. J. ve Yu, H. Q., 2017, Removal of antibiotic resistance genes from wastewater treatment plant effluent by coagulation, *Water Research*, 111, 204–212.
- Li, Y., Lu, H., Wang, Y. ve Li, X., 2019a, Deposition of Au nanoparticles on PDA-functionalized PVA beads as a recyclable catalyst for degradation of organic pollutants with NaBH_4 in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 115–126.
- Li, Y., Wang, Y., Lu, H. ve Li, X., 2020a, Preparation of CoFe_2O_4 -P4VP@Ag NPs as effective and recyclable catalysts for the degradation of organic pollutants with NaBH_4 in water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (32), 16080–16093.
- Li, Z., Liu, D., Cai, Y., Wang, Y. ve Teng, J., 2019b, Adsorption pore structure and its fractal characteristics of coals by N_2 adsorption/desorption and FESEM image analyses, *Fuel*, 257, 116031.
- Li, Z., Sun, Y., Yang, Y., Han, Y., Wang, T., Chen, J. ve Tsang, D. C. W., 2020b, Comparing biochar-and bentonite-supported Fe-based catalysts for selective degradation of antibiotics: mechanisms and pathway, *Environmental Research*, 183, 109156.

- Liu, B., Wang, D., Li, H., Xu, Y. ve Zhang, L., 2011, As (III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As (III) as imprinted ions, *Desalination*, 272 (1–3), 286–292.
- Liu, K., Tong, Z., Muhammad, Y., Huang, G., Zhang, H., Wang, Z., Zhu, Y. ve Tang, R., 2020, Synthesis of sodium dodecyl sulfate modified BiOBr/magnetic bentonite photocatalyst with Three-dimensional parterre like structure for the enhanced photodegradation of tetracycline and ciprofloxacin, *Chemical Engineering Journal*, 388, 124374.
- Liu, S., Huang, B., Chai, L., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Zeng, W., Shang, M., Deng, J. ve Zhou, Z., 2017, Enhancement of As (V) adsorption from aqueous solution by a magnetic chitosan/biochar composite, *Rsc Advances*, 7 (18), 10891–10900.
- Lopes-de-Campos, D., Nunes, C., Sarmiento, B., Jakobtorweihen, S. ve Reis, S., 2018, Metronidazole within phosphatidylcholine lipid membranes: New insights to improve the design of imidazole derivatives, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 129, 204–214.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y. ve Liu, J., 2010, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (5), 1489–1497.
- Lv, Z., Chen, W., Cai, Y., Chen, K., Li, K., Fang, M., Tan, X. ve Wang, X., 2022, Homogeneous Ni nanoparticles anchored on mesoporous N-doped carbon as highly efficient catalysts for Cr(VI), tetracycline and dyes reduction, *Applied Surface Science*, 575, 151748.
- Mao, H., Wang, S., Lin, J.-Y., Wang, Z. ve Ren, J., 2016, Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 49, 179–188.
- Mao, Q., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., Liang, L., Wang, H., Luo, S., Luo, L., Jeyakumar, P. ve Ok, Y. S., 2019, Experimental and theoretical aspects of biochar-supported nanoscale zero-valent iron activating H₂O₂ for ciprofloxacin removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 380, 120848.
- Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Scharf, S. ve Gans, O., 2007, Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria, *Environmental Pollution*, 148 (2), 570–579.
- Mata, R., Bhaskaran, A. ve Sadras, S. R., 2016, Green-synthesized gold nanoparticles from *Plumeria alba* flower extract to augment catalytic degradation of organic dyes and inhibit bacterial growth, *Particuology*, 24, 78–86.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. ve Hübner, U., 2018, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review, *Water Research*, 139, 118–131.
- Molnár, Á. ve Papp, A., 2017, Catalyst recycling—A survey of recent progress and current status, *Coordination Chemistry Reviews*, 349, 1–65.

- Morovati, R., Rajabi, S., Ghaneian, M. T. ve Dehghani, M., 2023, Efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ as a heterogeneous catalyst under solar and visible light for humic acid removal from aqueous solution, *Heliyon*, 9 (5), e15678.
- Moulder, J. F. ve Chastain, J., 1992, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics Division, *Perkin-Elmer Corporation*.
- Mourabet, M., El Rhilassi, A., Bennani-Ziatni, M. ve Taitai, A., 2014, Comparative study of artificial neural network and response surface methodology for modelling and optimization the adsorption capacity of fluoride onto apatitic tricalcium phosphate, *Universal Journal of Applied Mathematics*, 2 (2), 84–91.
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M. ve Maghat, H., 2018, Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, *Karbala International Journal of Modern Science*, 4 (2), 244–254.
- Mu, B., Wang, W., Zhang, J. ve Wang, A., 2014, Superparamagnetic sandwich structured silver/halloysite nanotube/ Fe_3O_4 nanocomposites for 4-nitrophenol reduction, *RSC Advances*, 4 (74), 39439–39445.
- Murray, H. H., 2006, Bentonite applications, *Developments in Clay Science*, 2, 111–130.
- Mutlu, Ö., 2017, Modeling And Experimental Approaches In Biomass Pyrolysis: Artificial Neural Network Application & Guard-Bed Reactor Integration, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Naeimi, A., Honarmand, M., Ali Chaji, M. ve Khosravi, S., 2022, Green synthesis of bentonite/cellulose@lead oxide bio-nanocomposite with assistance of Pistacia Atlantica extract for efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin, *Advanced Powder Technology*, 33 (2), 103441.
- Nagendrappa, G. ve Chowreddy, R. R., 2021, Organic reactions using clay and clay-supported catalysts: a survey of recent literature, *Catalysis Surveys from Asia*, 25 (3), 231–278.
- Namakka, M., Rahman, Md. R., Said, K. A. M. Bin, Abdul Mannan, M. ve Patwary, A. M., 2023, A review of nanoparticle synthesis methods, classifications, applications, and characterization, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100900.
- Nasiri, A., Rajabi, S., Hashemi, M. ve Nasab, H., 2022, $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4@\text{MC}/\text{AC}$ as a new hybrid magnetic nanocomposite for metronidazole removal from wastewater: Bioassay and toxicity of effluent, *Separation and Purification Technology*, 296, 121366.
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M. ve Issaabadi, Z., 2019, Chapter 6 - Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications, Interface Science and Technology, *Elsevier*, 28, 199–322.

- Nasseh, N., Arghavan, F. S., Rodriguez-Couto, S., Hossein Panahi, A., Esmati, M. ve A-Musawi, T. J., 2020, Preparation of activated carbon@ZnO composite and its application as a novel catalyst in catalytic ozonation process for metronidazole degradation, *Advanced Powder Technology*, 31 (2), 875–885.
- Nighojkar, A., Zimmermann, K., Ateia, M., Barbeau, B., Mohseni, M., Krishnamurthy, S., Dixit, F. ve Kandasubramanian, B., 2023, Application of neural network in metal adsorption using biomaterials (BMs): a review, *Environmental Science: Advances*, 2 (1), 11–38.
- Oladipo, A. A., Ifebajo, A. O. ve Gazi, M., 2019, Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 243–252.
- Onu, C. E., Nwabanne, J. T., Ohale, P. E. ve Asadu, C. O., 2021, Comparative analysis of RSM, ANN and ANFIS and the mechanistic modeling in eriochrome black-T dye adsorption using modified clay, *South African Journal of Chemical Engineering*, 36, 24–42.
- Orhan, S. B., 2024, İstanbul'dan temin edilen tavuk etlerinde salmonella spp.suşlarında prevaşlans , serotiplendirme ve antibiyotik duyarlılığının araştırılması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, İstanbul.
- Özkal, C., 2017, Arıtılmış Evsel Atıksulardan İnce-Film Fotokataliz Prosesi ile Antibiyotik ve Escherichia Coliforms Gideriminin Modellenmesi, Doktora Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ.
- Pan, Y., Shen, X., Yao, L., Bentalib, A. ve Peng, Z., 2018, Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice, *Catalysts*, 8 (10), 478.
- Ramírez-Franco, J. H., Galeano, L. A. ve Vicente, M. A., 2019, Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5), 103274.
- Ratna, D., 2022, Chapter 6 - Characterization, performance evaluation and lifetime analysis of thermoset resin, Recent Advances and Applications of Thermoset Resins (Second Edition), *Elsevier*, 503–582.
- Ravikumar, K. V. G., Dubey, S., Chandrasekaran, N. ve Mukherjee, A., 2016, Scale-up synthesis of zero-valent iron nanoparticles and their applications for synergistic degradation of pollutants with sodium borohydride, *Journal of Molecular Liquids*, 224, 589–598.
- Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A. ve Bautista-Toledo, I., 2009, Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1), 298–305.
- Ross, J. R. H., 2011, Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications. *Elsevier*.

- Ruan, W., Shi, X., Hu, J., Hou, Y., Fan, M., Cao, R. ve Wei, X., 2017, Modeling of malachite green removal from aqueous solutions by nanoscale zerovalent zinc using artificial neural network, *Applied Sciences*, 8 (1), 3.
- Saha, N., Volpe, M., Fiori, L., Volpe, R., Messineo, A. ve Reza, M. T., 2020, Cationic dye adsorption on hydrochars of winery and citrus juice industries residues: performance, mechanism, and thermodynamics, *Energies*, 13 (18), 4686.
- Santana, D. R., Espino-Estévez, M. R., Santiago, D. E., Méndez, J. A. O., González-Díaz, O. ve Doña-Rodríguez, J. M., 2017, Treatment of aquaculture wastewater contaminated with metronidazole by advanced oxidation techniques, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8, 11–24.
- Saraç, Y., 2015, İstanbul’da Satışa Sunulan İçme Sütlerinde Antibiyotik Kalıntı Düzeylerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Aydın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Selvan, G. A., Rachel, S. ve Gajendran, T., 2021, Chapter 13 - Several assorted characterization methods of nanoparticles, *Nanomaterials, Academic Press*, 301–308.
- Shahriary, M., Veisi, H., Hekmati, M. ve Hemmati, S., 2018, In situ green synthesis of Ag nanoparticles on herbal tea extract (*Stachys lavandulifolia*)-modified magnetic iron oxide nanoparticles as antibacterial agent and their 4-nitrophenol catalytic reduction activity, *Materials Science and Engineering: C*, 90, 57–66.
- Shao, Y., Zhao, P., Yue, Q., Wu, Y., Gao, B. ve Kong, W., 2018, Preparation of wheat straw-supported Nanoscale Zero-Valent Iron and its removal performance on ciprofloxacin, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158, 100–107.
- Sharifi, N., Nasiri, A., Martínez, S. S. ve Amiri, H., 2022, Synthesis of Fe₃O₄@ activated carbon to treat metronidazole effluents by adsorption and heterogeneous Fenton with effluent bioassay, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 427, 113845.
- Sharifpour, N., Moghaddam, F. M., Mardani, G. ve Malakootian, M., 2020, Evaluation of the activated carbon coated with multiwalled carbon nanotubes in removal of ciprofloxacin from aqueous solutions, *Applied Water Science*, 10 (6), 1–17.
- Snyder, L. R., Kirkland, J. J. ve Dolan, J. W., 2011, Introduction to modern liquid chromatography, *John Wiley & Sons*.
- Sood, R. ve Chopra, D. S., 2018, Metal–plant frameworks in nanotechnology: An overview, *Phytomedicine*, 50, 148–156.
- Stoia, M., Muntean, C. ve Militaru, B., 2017, MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate, *Journal of Environmental Sciences*, 53, 269–277.
- Tang, R., Zhang, H., Lu, C., Liu, K., Yu, S. ve Tong, Z., 2022, Adsorption of Ciprofloxacin and Tetracycline by Organically Modified Magnetic Bentonite, *E3S Web of Conferences*, 350, 03006.

- Tang, Y., Wu, T., Hu, B., Yang, Q., Liu, L., Yu, B., Ding, Y. ve Ye, S., 2015, Synthesis of thermo-and pH-responsive Ag nanoparticle-embedded hybrid microgels and their catalytic activity in methylene blue reduction, *Materials Chemistry and Physics*, 149, 460–466.
- Terzi, E., 2013, Alabalık İşletmelerinden İzole Edilen Bakterilerde Antibiyotik Direnç Genlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Thambiratnam, K., Reduan, S. A., Tiu, Z. C. ve Ahmad, H., 2020, Chapter 9 - Application of two-dimensional materials in fiber laser systems, *Nano-Optics*, Elsevier, 227–264.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. ve Sing, K. S. W., 2015, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, IUPAC Technical Report, 87 (9–10), 1051–1069.
- Thomson, T., 2014, 10 - Magnetic properties of metallic thin films, *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, Woodhead Publishing, 454–546.
- Topal, M., 2014, Lemna Gibba L.'nın Tetrasiklin ve Parçalanma Ürünlerinin Giderimindeki Etkinliğinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Tougaard, S., 2005, Surface Analysis, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Elsevier, 446–456.
- Tran, T. Van, Nguyen, D. T. C., Le, H. T. N., Tu, T. T. K., Le, N. D., Lim, K. T., Bach, L. G. ve Nguyen, T. D., 2019, MIL-53 (Fe)-directed synthesis of hierarchically mesoporous carbon and its utilization for ciprofloxacin antibiotic remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (1), 102881.
- Tümer, A. E. ve Edebali, S., 2019a, Artificial Neural Network Approach for Modeling of Cr (VI) Adsorption from Waste Water by Lewatit MP64 and Dowex 1× 8, *2019 IEEE 7th Palestinian International Conference on Electrical and Computer Engineering (PICECE)*, 1–4.
- Tümer, A. E. ve Edebali, S., 2019b, Modeling of trivalent chromium sorption onto commercial resins by artificial neural network, *Applied Artificial Intelligence*, 33 (4), 349–360.
- Ucar, A., Findik, M., Gubbuk, I. H., Kocak, N. ve Bingol, H., 2017, Catalytic degradation of organic dye using reduced graphene oxide–polyoxometalate nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 196, 21–28.
- Ullah, Z., Hussain, S., Gul, S., Khan, S. ve Bangash, F. K., 2016, Use of HCl-modified bentonite clay for the adsorption of Acid Blue 129 from aqueous solutions, *Desalination and Water Treatment*, 57 (19), 8894–8903.

- Uzun, M. T., 2015, Bazı Antibiyotik Atıklarının Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla.
- Vasseghian, Y., Dragoi, E.-N., Almomani, F. ve Le, V. T., 2022, Graphene-based materials for metronidazole degradation: A comprehensive review, *Chemosphere*, 286, 131727.
- Vidhu, V. K. ve Philip, D., 2014, Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles, *Micron*, 56, 54–62.
- Vijayan, R., Joseph, S. ve Mathew, B., 2018, Green synthesis of silver nanoparticles using *Nerelia zeylanica* leaf extract and evaluation of their antioxidant, catalytic, and antimicrobial potentials. *Particulate Science and Technology*, 37(7), 809–819.
- Wadhwani, S. A., Shedbalkar, U. U., Nadhe, S., Singh, R. ve Chopade, B. A., 2018, Decolorization of textile dyes by combination of gold nanocatalysts obtained from *Acinetobacter* sp. SW30 and NaBH₄, *Environmental Technology & Innovation*, 9, 186–197.
- Wan, D., Wang, G., Li, W. ve Wei, X., 2017, Investigation into the morphology and structure of magnetic bentonite nanocomposites with their catalytic activity, *Applied Surface Science*, 413, 398–407.
- Wang, J. ve Zhuan, R., 2020, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, *Science of The Total Environment*, 701, 135023.
- Wang, X., Lian, W., Sun, X., Ma, J. ve Ning, P., 2018, Immobilization of NZVI in polydopamine surface-modified biochar for adsorption and degradation of tetracycline in aqueous solution, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12, 1–11.
- Weng, X., Cai, W., Lin, S. ve Chen, Z., 2017, Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero-valent iron, *Applied Clay Science*, 147, 137–142.
- Wu, Q., Siddique, M. S. ve Yu, W., 2021, Iron-nickel bimetallic metal-organic frameworks as bifunctional Fenton-like catalysts for enhanced adsorption and degradation of organic contaminants under visible light: Kinetics and mechanistic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123261.
- Wu, Y. ve Fassihi, R., 2005, Stability of metronidazole, tetracycline HCl and famotidine alone and in combination, *International Journal of Pharmaceutics*, 290 (1), 1–13.
- Wu, Y., Shi, Y., Chen, H., Zhao, J. ve Dong, W., 2018, Activation of persulfate by magnetite: Implications for the degradation of low concentration sulfamethoxazole, *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 468–476.
- Xie, Y., Qian, D., Wu, D. ve Ma, X., 2011, Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2), 959–963.

- Xiong, Y., Huang, L., Mahmud, S., Yang, F. ve Liu, H., 2020, Bio-synthesized palladium nanoparticles using alginate for catalytic degradation of azo-dyes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28 (5), 1334–1343.
- Yaman, İ., 2021, Burdur İlinde Satışa Sunulan Etlerde Tetrasiklin Grubu Antibiyotiklerin Sıvı Kromatografi - Tandem Kütle Spektrometre (LC-MS/MS) Yöntemiyle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Burdur.
- Yan, L., Li, S., Yu, H., Shan, R., Du, B. ve Liu, T., 2016, Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution, *Powder Technology*, 301, 632–640.
- Yan, Z., Fu, L., Zuo, X. ve Yang, H., 2018, Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 23–30.
- Yandamuri, N., Srinivas Nagabattula, K. R., Kurra, S. S., Batthula, S., Nainesha Allada, L. P. S. ve Bandam, P., 2013, Comparative study of new trends in HPLC: a review, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 23 (2), 52–57.
- Yang, H., Huang, K., Zhang, K., Weng, Q., Zhang, H. ve Wang, F., 2021, Predicting heavy metal adsorption on soil with machine learning and mapping global distribution of soil adsorption capacities, *Environmental Science & Technology*, 55 (20), 14316–14328.
- Yang, Y., Khan, H., Gao, S., Khalil, A. K., Ali, N., Khan, A., Show, P. L., Bilal, M. ve Khan, H., 2022, Fabrication, characterization, and photocatalytic degradation potential of chitosan-conjugated manganese magnetic nano-biocomposite for emerging dye pollutants, *Chemosphere*, 306, 135647.
- Yetilmezsoy, K. ve Demirel, S., 2008, Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb (II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera* L.) shells, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1288–1300.
- Yılmaz, A. K., 2018, Gümüş nanoparçacıkları içeren montmorillonitin sentezlenmesi ve boyaların katalitik olarak bozunması için kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Yılmaz, E. İ., 2014, Ege Denizi'nden Alınan Sediment Örneklerindeki Bakterilerin Antibiyotik Duyarlılıklarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Yüksel, N., Börklü, H. R., Sezer, H. K. ve Canyurt, O. E., 2023, Review of artificial intelligence applications in engineering design perspective, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 118, 105697.
- Zeynizadeh, B., Mohammadzadeh, I., Shokri, Z. ve Ali Hosseini, S., 2017, Synthesis and characterization of NiFe₂O₄@Cu nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for reduction of nitroarenes to arylamines with NaBH₄, *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 285–293.

- Zhang, H., Omer, A. M., Hu, Z., Yang, L. Y., Ji, C. ve Ouyang, X., 2019a, Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II) adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 490–500.
- Zhang, T. ve Ma, J., 2008, Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279 (1), 82–89.
- Zhang, W., Shen, F. ve Hong, R., 2011, Solvothermal synthesis of magnetic Fe₃O₄ microparticles via self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles, *Particuology*, 9 (2), 179–186.
- Zhang, Y., Shi, J., Xu, Z., Chen, Y. ve Song, D., 2018, Degradation of tetracycline in a schorl/H₂O₂ system: Proposed mechanism and intermediates, *Chemosphere*, 202, 661–668.
- Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong, Y. ve Lim, T. T., 2019b, Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity, *Chemical Engineering Journal*, 372, 420–428.
- Zhou, J., Li, X., Yuan, J. ve Wang, Z., 2022, Efficient degradation and toxicity reduction of tetracycline by recyclable ferroferric oxide doped powdered activated charcoal via peroxymonosulfate (PMS) activation, *Chemical Engineering Journal*, 441, 136061.
- Ziabari, S. A. M., Babamoradi, M., Hajizadeh, Z. ve Maleki, A., 2020, The effect of magnetic field on the magnetic and hyperthermia properties of bentonite/Fe₃O₄ nanocomposite, *Physica B: Condensed Matter*, 588, 412167.
- Zou, J., Han, Y. ve So, S. S., 2009, Overview of artificial neural networks, *Artificial Neural Networks: Methods and Applications*, 14–22.