

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MUNZUR
ÜNİVERSİTESİ
2008

**YANIT YÜZEY YÖNTEMİ KULLANILARAK KİTOSAN
İLE TETRASİKLİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN KOİ
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet Onur KAYAR

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

DANIŞMAN

Doç. Dr. Murat TOPAL

TUNCELİ – 2019

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YANIT YÜZEY YÖNTEMİ KULLANILARAK KİTOSAN
İLE TETRASİKLİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN KOİ
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet Onur KAYAR

(161102104)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

DANIŞMAN

Doç. Dr. Murat TOPAL

TUNCELİ – 2019

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YANIT YÜZEY YÖNTEMİ KULLANILARAK KİTOSAN
İLE TETRASİKLİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN KOİ
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Muhammet Onur KAYAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez / / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği/oyçokluğu** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

Doç. Dr.
Murat TOPAL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza:.....

Doç. Dr.
E. Işıl ARSLAN TOPAL
(Fırat Üniversitesi)

ÜYE

İmza:.....

Dr. Öğr. Üyesi
Şule TATAR
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Numan YILDIRIM
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB018-09

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Bu çalışmada, yanıt yüzey yöntemi kullanılarak kitosan ile TC sulu çözeltilerinden KOİ giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, merkezi kompozit tasarımı dört değişken faktörü (sorbent dozu (0,5-1,0 g), zaman (15-45 dakika), pH (3-9) ve başlangıç TC konsantrasyonu (100-300 mg/L) TC sulu çözeltilerinden kitosan ile KOİ giderimini optimize etmek için kullanıldı. Yanıt yüzey yöntemi (YYY) analiz sonuçlarına göre, maksimum KOİ giderim verimi için optimum koşullar, başlangıç TC konsantrasyonu için 298 mg/L, temas süresi için 15,5 dakika, pH için 8,3 ve sorbent dozu için 0,5 g olarak belirlendi. Optimum koşullar altında maksimum KOİ giderim verimi % 91,3 olarak belirlendi. Sonuç olarak, deneyler kitosanın TC sulu çözeltilerinden KOİ giderimi için iyi bir adsorbent olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Optimizasyon, Giderim, Tetrasiklin, KOİ

ABSTRACT

Investigation of COD Removal from Tetracycline Aqueous Solutions with Chitosan Using Response Surface Methodology

In this study, the removal of chemical oxygen demand (COD) from tetracycline (TC) aqueous solutions with chitosan was optimized and investigated using response surface methodology. For this aim, the central composite design was used to optimize the four variable factors (sor bent dosage (0.5-1.0 g), time (15-45 min), pH (3-9) and initial TC concentration (100-300 mg/L)) for the removal of COD from TC aqueous solutions by chitosan. According to the response surface methodology (RSM) analysis results, optimum conditions for maximum COD removal efficiency were determined as 298 mg/L for initial TC concentration, 15.5 min for contact time, 8.3 for pH and 0.5 g for sor bent dosage. The maximum COD removal efficiency under optimum conditions was determined as 91.3%. As a result, experiments showed that chitosan were a good adsorbent for COD removal from TC aqueous solutions.

Keywords: Chitosan, Optimization, Removal, Tetracycline, COD

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tezi hazırlamamda bana büyük destek veren, beni bilgi ve tecrübesiyle destekleyen, çalışmamda gösterdiği ilgi ve sabrından dolayı değerli danışman hocam Doç. Dr. Murat TOPAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olan AİLEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını YLMUB018-09 no'lu projeyle maddi olarak destekleyen *Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü*'ne teşekkürlerimi sunarım.

Muhammet Onur KAYAR

TUNCELİ--2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜRLER.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Antibiyotikler	2
1.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması.....	3
1.1.2. Antibiyotiklerin Çevredeki Varlığı.....	4
1.1.3. Antibiyotiklerin Giderim Yöntemleri.....	6
1.1.4. Antibiyotik Kalıntılarının Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	6
1.2. Tetrasiklinler.....	9
1.2.1. Yapı-Aktivite İlişkileri	11
1.2.2. Tetrasiklinlerin Fizikokimyasal Özellikleri	12
1.2.3. Tetrasiklinlerin Çevreye Olan Etkileri.....	12
1.2.4. Tetrasiklinin Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	14
1.3. Adsorpsiyon	16
1.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	17
1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	17
1.3.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon	17
1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	18
1.4. Kitosan.....	18
1.4.1. Kitosanın Adsorpsiyon Özellikleri	20
1.5. Biyosorpsiyon.....	22
1.5.1. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler	23
1.5.1.1. Biyokütlenin Yüzey Alanı	23
1.5.1.2. Biyokütlenin Tanecik Boyutu.....	23
1.5.1.3. Karıştırma Hızı	23
1.5.1.4. Çözelti Asitliği-Bazlığı (pH)	23
1.5.1.5. Sıcaklık	24
1.5.1.6. Başlangıç Derişimi	24
1.5.2. Biyosorpsiyon Mekanizması	24
1.5.3. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları.....	25
1.5.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler	26
1.5.4.1. Tarımsal Atık Biyosorbentler	26
1.5.4.2. Mikrobiyal Biyosorbentler	27
2. MATERYAL VE METOT.....	28

2.1.	Kimyasallar	28
2.2.	Yanıt Yüzey Yöntemi	28
2.3.	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Analizi	29
2.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	30
2.5.	KOİ Giderim Çalışmaları	31
2.6.	Kitosan ve Karakterizasyonu	32
2.7.	TC Sulu Çözeltilerinde KOİ Giderimi İçin Yanıt Yüzey Yöntemi	32
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
3.1.	FT-IR Çalışmaları	34
3.2.	SEM Çalışmaları.....	35
3.3.	Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Adsorpsiyon Çalışmaları	38
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR.....		45
ÖZGEÇMİŞ.....		51

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. İlaçların çevresel etkileri	5
Şekil 1.2. Tetrasiklin bileşiğinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.3. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları.....	19
Şekil 2.1. Bu çalışmada kullanılan FT-IR cihazının genel görünümü.....	29
Şekil 2.2. SEM cihazının genel görünümü	30
Şekil 2.3. KOİ çalışmalarına ait fotoğraflar	31
Şekil 2.4. Kitosanın kimyasal yapısı	32
Şekil 3.1. Adsorpsiyondan önce ve sonra kitosanın FT-IR spektrumu	35
Şekil 3.2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kitosanın SEM görüntüsü	36
Şekil 3.3. Adsorpsiyondan önce ve sonra kitosanın elementel spektrumu.....	37
Şekil 3.4. Perturbasyon grafiği	41
Şekil 3.5. 3D cevap grafikleri.....	42

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Kimyasal yapılarına göre antibiyotiklerin temel sınıfları	4
Tablo 2.1. TC sulu çözeltilerinde KOİ giderimi için deneysel parametreler	33
Tablo 3.1. Adsorpsiyondan önce ve sonra SEM analizinde kitosanın element bileşenleri .	37
Tablo 3.2. KOİ giderimi için optimizasyon parametreleri	38
Tablo 3.3. KOİ giderimi için varyans analizi (ANOVA)	40



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

TC	: Tetrasiklin
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
EDC	: Endokrin Sistemini Bozucu İlaçlar
EO	: Elektrokimyasal Oksidasyon
EF	: Elektro-Fenton
MW	: Molekül Ağırlığı
DD	: Deasetilasyon Derecesi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Transform Infared Spectroscopy

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, günümüz ilaç sektöründe önemli bir grup olarak yer almaktadırlar ve insanların tedavi edilmesinin yanı sıra hayvan sağlığının korunması ve üretim veriminin artırılması amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak, antibiyotiklerin % 90'a varan oranları organizma bünyesinde metabolize olmadan vücuttan atılır. Bu nedenle, insan ve hayvan dışkısında ve idrarında yüksek miktarda antibiyotik kalıntısı bulunabilir. Kanalizasyon sistemleriyle arıtma tesislerine ulaşan antibiyotikler yeterince arıtılmadan alıcı ortamlara bırakılmaktadır. Bu durum; alıcı ortamlarda toksik etkilere ve bazı mikroorganizmaların direnç kazanmasına neden olmakta ve birçok canlıyı da olumsuz yönde etkilemektedir. Antibiyotiklerden biri olan tetrasiklinler, insan ve hayvan hastalıklarından koruyucu ve hastalıkları tedavi edici olarak yaygın kullanılan ve tarımsal verimlilik sağlayan önemli bir antibiyotik sınıfıdır. Tetrasiklinler, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan tetrasiklinler, fazla değişmeden atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarj edilebilirler. Bu nedenle, tetrasiklinler, atıksu arıtma tesisi çıkış sularında, topraklarda, sedimentlerde ve sucul ortamlarda geniş yarı ömre sahip olmaları nedeniyle ng/L-µg/L konsantrasyonlarında bulunabilir. Tetrasiklinlerin çevresel etkilerinden dolayı bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiği kullanıldı.

Biyoaktif moleküller ve doğal polimerler arasındaki etkileşimler, biyoteknolojik uygulamalar ve akademik araştırmalar alanında oldukça fazla önem taşıyan bir araştırma alanıdır. Bu malzemeler arasında kitosan, biyoteknolojinin neredeyse tüm spektrumunu kapsayan uygulama alanları için aday olarak daha fazla önerilmiştir. Kitosan partiküllerinin katı/sıvı ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyonu, adsorpsiyonla atıksu arıtımında çok önemlidir. Literatürde yapılan farklı çalışmalar, kitosan ve kitosanın modifiye türevlerinin su arıtımında yaygın olarak kullanılabileceğini bildirmiştir. Bu çerçevede, çalışmamızda sorbent olarak kitosan kullanıldı.

Yanıt yüzey yöntemi (YYY), çoklu değişkenlerin ve bunların yanıtlarının etkilerini analiz ederek ve modelleyerek ve en sonunda süreci optimize ederek optimizasyon elde etmenin etkili bir yoludur. YYY'yi kullanmanın temel amacı, sistem için en uygun çalışma koşullarını belirlemek veya işletim şartlarını karşılayan bir alan belirlemektir. YYY, deneylerin sayısını önemli ölçüde azaltır ve çok sayıda parametre ve bunların arasındaki

etkileşimi inceleme özelliğine sahiptir. Yanıt yüzey yöntemleri, çeşitli deney koşullarında karmaşık sistemlerin davranışlarını tanımlayabilir. Yanıt yüzey yöntemine dayalı optimizasyon, en yüksek verimi elde etmek için farklı süreçlerde kullanılabilir. Bu tez çalışmasında da yanıt yüzey yöntemi kullanıldı.

Yukarıda verilen bilgiler çerçevesinde, bu tez çalışmasında yanıt yüzey yöntemi kullanılarak kitosan ile tetrasiklin sulu çözeltilerinden KOİ giderimi araştırıldı.

1.1. Antibiyotikler

Modern yaşamın bizlere sunduğu ve vazgeçilmezlerinden olan genellikle tedavi amacıyla kullandığımız ilaçların yaşantımızda önemli bir yeri bulunmaktadır. İlaçlar çeşitli kullanımlar sonucu (insanların, hayvanların tedavisinde kullanılan ilaçlar, zirai mücadelede kullanılan tarım ilaçları vb.) çevreye bırakılmakta ve değişik taşınım prosesleri aracılığıyla insanlara tekrar geri dönmektedir.

Günümüzde antibiyotikler, antropojenik faaliyetler sonucu yayılmakta ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda antibiyotik direncinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Antibiyotiklerin aşırı kullanılmasının neden olduğu bu direnç, insan sağlığının odak noktasını oluşturmaktadır. Yapılan bir çok çalışmada klasik atıksu arıtma tesislerinin antibiyotik ilaçlarını tamamen gideremediği görülmüştür (Tian ve ark., 2019). Bu nedenle antibiyotik kalıntılarının etkilerinin ne olduğu konusunda çalışmalar yeni yeni yapılmaktadır. Antibiyotikler ilk olarak 1970’li yıllarda dünyanın ilgisini çekmiştir. 1990’larda ise bulunuşları, yayılışları, ortaya çıkardığı etkiler konusunda daha çok çalışmalar yapılmıştır. Bu yıllardan itibaren endokrin sistemini bozucu ilaçlar (EDC) ve lipid azaltıcı ilaçlar araştırma konusu durumuna gelmiştir. İlaçlar, membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etkime noktalarına ulaşabilmeleri için özellikle ağız yoluyla alınanların, enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmamaları gerekmektedir. Dayanıklı olmaları ve sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması gerekli bir unsurdur. Bu özellikleri nedeniyle ilaç aktif maddeleri/dönüşüm ürünleri biyoakümüle olabilirler ve sucul veya karasal ekosistemlerde etkilere sebep olabilmektedirler. Atık bertarafı ve istenmeden salıverilmesi nedeniyle, bu bileşikler genellikle karasal ve sucul ekosistemlere dâhil edilir. Antibiyotikler, oluşum, varoluş ve etkilerinin sınırlı bir şekilde anlaşılması nedeniyle ortaya çıkan ekolojik kirletici maddeler olarak kabul edilir (Brooks, 2008).

Yaklaşık 3000 farklı farmasötik bileşik (analjezikler, antibiyotikler, antidepresanlar, antidiabetikler, kontraseptifler, büyüme düzenleyicileri, iktidarsızlık ilaçları, ağrı kesiciler, sakinleştiriciler vb.) farklı kimyevi özellikleriyle insan tıbbında ve veterinerlik tıbbında kullanılmaktadır. Farmasötik bileşenler suda kalıntı madde olarak bulunur. Bunlar çevrenin doğal dengesinde değişiklik oluşturabilen tehlikeli kimyasal maddelerdir. Son zamanlarda antibiyotikler, hastane kanalizasyon sisteminde (Paulus, 2019), su ve atıksu içinde, nehirlerde (Arslan Topal, 2015), atıksu arıtma tesislerinde ve atıksu arıtma tesisi çıkış suyunu alan nehirlerde (Topal ve Arslan Topal, 2015) ölçülmüştür. Hastane atıksuları, yaklaşık % 25 daha fazla antibiyotik ve gen konsantrasyonları, yaygın atıksulardan 0,4 ila 1,8 kat daha yüksek olmuştur (Paulus, 2019). İlaç endüstrisinin büyümesi ile çevreye giren farmasötik bileşen sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

Farmasötik bileşikler, yani ilaçların varlığı ekosistemde yaklaşık 30 yıldır bilinmektedir. En çok insan tıbbı ve veterinerlikte kullanımları sonucu antibiyotik kalıntılarına rastlanmıştır. Sanayi devriminden bu yana, antropojenik etkiler dünyadaki haliç ve kıyı su yollarını etkilemektedir. Haliçler ve kıyı su yolları geliştirme eğilimi, bu alanların oldukça sanayileşmesine ve kentleşmesine neden olmuş, bu da sorunları daha da kötüleştirmiştir (Thompson, 2018). Antropojenik kaynaklar aracılığıyla çevreye giren bu bileşikler, sucul ve karasal organizmalar için potansiyel risk olabilirler. Antibiyotiklerin fazla kullanımları sonucunda yakın gelecekte tedavi amacıyla kullanıldıkları hastalıklarda, hastalık yapıcı bakterilerin bu antibiyotiklere karşı direncini artırması beklenmektedir. Sulu fazlarda bu antibiyotiklerin belirlenmesi için analitik yöntemler, oluşumları ve çevreye girişleri hakkında çok sayıda çalışma vardır (Yalçın, 2015).

1.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Klasik olarak antibiyotikler kimyasal bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte "antibiyotik" terimi, antibakteriyel, antivirüs, antifungal ve antitümör bileşiklerin genişletilmiş tanımlamasıdır. Bu maddelerin birçoğunun mikrobik kökenli olmasının yanı sıra yarı sentetik veya tamamen sentetik olmaları söz konusu olabilir. Antibiyotikler; spektrum, etki mekanizması veya kimyasal yapısı gibi farklı kriterlere göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Tablo 1.1'de kimyasal yapılarına göre antibiyotiklerin temel sınıfları verilmiştir (Yalçın, 2015).

Tablo 1.1. Kimyasal yapılarına göre antibiyotiklerin temel sınıfları

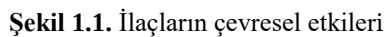
Sınıf	Çekirdek yapısı
Aminoglikozitler	İlacın heksoz çekirdeğine bir glikozidin bağlanmasıyla 2 veya daha fazla amino şeker oluşmaktadır
Antrasiklinler	Glikosillenmiş tetrasiklinlerdir.
β -Laktamlar	
Karbapenemler	Yapısal olarak, penisiline çok benzer fakat yapının sülfür atomu bir karbon atomu ile yer değiştirmiştir.
Sefalosporinler	2 kenar zinciri bağlanmış sefam çekirdeği vardır. Bir karbomat grubu esterleştirir diğeri çekirdeğe bağlanır.
Monobaktamlar	Bu bileşikler içinde beta-laktam halkası yalnızdır ve başka bir halkayla birleşmiş değildir.
Penisilinler	Bir thiazolidin halkası bir beta-laktam halkasına bağlı şekilde oluşmaktadır.
Glikopeptidler	Bir amino asidin yan zincirlerine kovalent bağla bağlı bir karbonhidrat kısımlarından oluşurlar.
İmidazoler	Bitişik olmayan konumlarda 2 azot atomu ile 5'li doymamış halka yapılı heterosiklik bileşiklerdir.
Linkozamidler	Karbonhidrat tipi yapılara sahip antibiyotiklerin küçük bir ailesidir.
Makrolidler	Hidroksil gruplara glikozidik olarak bağlı 1 veya daha fazla sakarit ile değiştirilmiş monosiklik laktondur. Lakton halkaları genellikle 12,14 veya 16 halkalıdır.
Polieterler	Birden çok tetrahidrofuran ile karakterize edilir ve tetrahidropiran halkalar alifatik köprü, spiro bağlantıları ya da doğrudan C-C bağları ile bağlanabilir. Özellikleri içinde bir serbest karboksil fonksiyonunu, çok düşük değerli alkil gruplarını ve çeşitli fonksiyonel oksijen gruplarını ihtiva eder.
Polipeptidler	Bunlar α -amino asitlerin bağlanması ile meydana gelen polimerlerdir.
Kinolonlar	Bunların yapısı, bir karboksilik asit ve bir keton gruplu 2 bileşik halka ihtiva eder.
Kuinoksalintürevi	Bunların yapısı bir benzen halkası ve bir pirazine halkası türevi ihtiva eder.
Sülfanamidler	Bu antibiyotikler 4 bileşik halkayı içeren halka iskeleti ihtiva eder.
Trimetoprim	Bu pirimidin folik asit pteridinin analogudur.
Kloramfenikol	Dikloroasetik asit türevinin amino grubuna bağlanmasıyla ve aynı zamanda bir propanol grubuna bağlı bir nitrobenzen parçasını içerir.
Mitomisinler	3 farklı fonksiyonel gruptan oluşan kimyasal yapıya sahiptir. Bunlar; Aziridin, karbamat ve kinon
Tetrasiklinler	Bu antibiyotikler 4 bileşik halkayı içeren halka iskeletini ihtiva eder.

1.1.2. Antibiyotiklerin Çevredeki Varlığı

Son yıllarda çevrede antibiyotiklerin varlığı araştırılmaktadır. Sucul ekosistemlerde antibiyotik kalıntılarının oluşumu hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; yüzey suları, yeraltı suları, içme suyu, atıksular ve hastane atıksularıyla ilgili çalışmalardır. Genellikle antibiyotikler şehir kanalizasyon atıksularında (Perez ve ark., 2005), yüzey sularında (Li ve ark., 2018a), yeraltı suyunda (Szekeres ve ark., 2018), içme suyunda (Li ve ark., 2018b), sedimentlerde (Zhou ve ark., 2011) ve hastane atıksularında mevcuttur.

Antibiyotikler canlılar tarafından metabolize olur. Metabolizmadan sonra kullanılan antibiyotikler atılır ve atıksu arıtma tesislerine ulaşır. Metabolize edilmeyen bileşikler aktif bileşik olarak atılır. Araştırmalara göre Almanya’da tüketilen antibiyotik miktarının % 70’i değişmeden atılır. Antibiyotikler atıksu arıtma tesislerinde kısmen bertaraf edilir ve atıksu arıtma tesisinden çıkarılan atık çamur içinde çevreye ulaşır. Kalan miktarlar yüzey sularına, yeraltı sularına yada birikintilere ulaşabilir. Arıtma çamurunun gübre olarak kullanıldığı zamanlarda oluşabilecek yağmurla antibiyotik birikintileri topraktan yıkanarak akışa geçer. Ayrıca endüstri tesislerinden, balık çiftliklerinden, vb. yerlerden çevresel ortamlara antibiyotik girişi olabilmektedir.

Antibiyotiklerin çevrede bulunuşu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Tıbbi ilaçların çevrede bulunuşları Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Halling-Sorensen ve ark., 1998; Topal ve ark., 2012).



1.1.3. Antibiyotiklerin Giderim Yöntemleri

Birçok atıksu arıtma tesisi ve içme suyu arıtma tesisi antibiyotik gibi kirleticileri giderebilecek tasarımda planlanmamışlardır. Tarım ve hayvancılık faaliyetlerinden kaynaklanan yaygın kirlilik ve kanalizasyon arıtma ve endüstriyel deşarjdan kaynaklanan nokta kaynaklı kirlilik, yeraltı suyu kirlenmesinin başlıca kaynaklarıdır. Besinler, çiftçilikle ilgili en yaygın kirletici maddeler (özellikle azot ve fosfor) olup bulamaç ve gübre antibiyotikler de dâhil olmak üzere veteriner ilaçları gibi ortaya çıkmakta olan endişe verici organik kirletici kaynaklardır. Biyolojik olarak aktif bileşikler olarak antibiyotikler, ortamdaki yüksek algılama sıklıkları ve artan bakteri direnci oluşumundan dolayı ilgi odağının artmasına neden olmaktadır. Avrupa İlaç Ajansı'na göre, 2014 yılında Avrupa'daki genel antibiyotik satışlarının tetrasiklinler (% 33,4), penisilinler (% 25,5) ve sülfonamidler (% 11) antimikrobiyal sınıfları veterinerlikte en yüksek olduğu tüketim olmasına rağmen β -laktonlar ve penisilin (% 70,6) ve florokinolonlar (% 11,6) insan için kullanılan ilaçlarda en sık kullanıldı (Boy-Rouraa, 2018). Bu yüzden pratik ve ekonomik bir çözüm olarak çevreye deşarj edilen günlük antibiyotik miktarı azaltılmalıdır. Organik bileşiklerin giderilmesi için kullanılan kimyasal ve fiziksel metotlar geniş bir yelpazededir. Kimyasal ve biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, sıvı ekstraksiyonu ve membran teknikleri kullanılabilir. Antibiyotik kontaminasyonunun çevresel olarak iyileştirilmesi arayışı içinde, antibiyotiklerin uzaklaştırılması için çok çeşitli biyolojik ve fizikokimyasal teknikler geliştirilmiştir. Antibiyotiklerin sulardan gideriminde biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri ile ileri oksidasyon prosesleri, adsorbsiyon, membran prosesleri ve birkaç prosesin birlikte kullanıldığı prosesler bulunmaktadır (Alaca, 2013).

1.1.4. Antibiyotik Kalıntılarının Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Avrupa Birliği'nde antibiyotikler, beta-blokerleri, lipit düzenleyicileri, antidepresanlar ve daha pek çoğu da dâhil olmak üzere yaklaşık 3000 farklı farmasötik bileşen insan tüketimleri için (terapötik veya teşhis amaçlı) kullanılmaktadır. Canlılar tarafından alınan antibiyotikler, değişmemiş veya çok az dönüştürülmüş olarak canlı metabolizmasından atılmaktadır (Topal ve ark., 2016). Ortamdaki antibiyotik kalıntılarının, antibiyotik direnç genlerinin ve zoonotik bakterilerin varlığı ve yayılması, dünya çapında

artan bir endişe kaynağıdır. Literatürde antibiyotik kalıntılarının giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Alaton ve ark. (2004), gerçekleştirdikleri çalışmada, amoksisilintri hidrat ve potasyum klavulanate taşıyan penisilin atığının farklı pH değerlerinde ozonlama prosesi ve farklı H_2O_2 derişimlerinde H_2O_2 ile güçlendirilen ozonlama prosesi ile giderimini incelenmiştir. Çalışmada, penisilin atığı 2,5-12,0 pH aralığında 2500 mg/L saat dozunda ozonlamaya, 2-40 mM H_2O_2 başlangıç derişimi aralığında ve 10,5 pH'da $O_3 + H_2O_2$ 'e maruz bırakılmıştır. Ozonlama prosesi için KOİ giderimi % 10 ve % 56 aralığında değişirken, H_2O_2 ile güçlendirilen ozonlama prosesi için % 30 (0 mM H_2O_2) ve % 83 (20 mM H_2O_2) aralığında değişmiştir. Düşük derişimlerde H_2O_2 eklenmesinin KOİ giderimini önemli ölçüde arttırdığı gözlenirken, yüksek derişimlerde H_2O_2 eklenmesinin KOİ verimini düşürdüğü gözlemlenmiş ve optimum H_2O_2 derişimi 20 mM olarak belirlenmiştir.

Li ve ark. (2004), ters osmoz ve ultrafiltrasyondan oluşan bir membran sistemi ile tetrasiklin içeren atıksuların arıtımını inceledikleri çalışmada tuz rejeksiyon oranlarına göre iki tip ters osmoz membran kullanılmıştır. % 50 ve % 99'luk tuz rejeksiyon oranına sahip her iki membran da organik madde içeriğinde gözle görülür bir düşüş sağlamış olsada; % 99 tuz rejeksiyon oranına sahip membranın, atığın KOİ değerini 10000 mg/L'den 200 mg/L'nin altına düşürdüğü belirlenmiştir. Sisteme eklenen bir ultrafiltrasyon ünitesi ile tetrasiklinin kristalizasyonu sonucunda % 60 oranında geri kazanım sağlanmıştır.

Baran ve ark. (2006), sülfonamid grubu antibiyotikleri olan sülfasetamid, sülfatiazol, sülfametaksazol ve sülfadiazinin sulu çözeltilerinin TiO_2 katalizörlüğünde fotokatalitik degradasyonunun toksisitesini ve biyodegrade edilebilirliğini incelemişlerdir. Araştırmacılar, sülfonamidlerin başlangıç çözeltilerinde biyodegradasyona dirençli ve fazla toksik olmalarına rağmen, fotokataliz sırasında oluşan ara ürünlerin başlangıç çözeltilerine göre oldukça kolay biyodegrade olduklarını ve toksisitelerinin çok düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Choi ve ark. (2008), tetrasiklin grubu yedi antibiyotiğin giderimini koagülasyon ve granüler aktif karbon filtrasyon prosesleri ile incelemişlerdir. Antibiyotiklerin giderilmesinde kullanılan tüm prosesler etkili olmasına rağmen, giderim veriminin tetrasiklinin türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Koagülasyon prosesinin verimi oksitetrasiklin, minosiklin, meklosiklin, demoklosiklin ve tetrasiklin için yaklaşık olarak % 50, doksisisiklin ve klortetrasiklin için % 20 olarak elde edilmiştir. Granüler aktif karbon

filtrasyon prosesinin koagülasyon prosesinden daha verimli olduğu, bu proses ile antibiyotiklerin % 68'den fazlasının ortamdan uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

Yalap ve Balcıoğlu (2008), bir tetrasiklin grubu antibiyotiği olan oksitetrasiklinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimini farklı reaksiyon koşullarında araştırmış ve antibiyotik derişiminin, pH'ın ve hidrojen peroksit derişiminin oksidasyon verimine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada 0,1 mM antibiyotik, ozon oksidasyonu ile birkaç dakika reaksiyon süresinde tamamen giderilirken, fotokatalitik oksidasyon prosesi ile 60 dakika reaksiyon süresi sonunda giderimin gerçekleştiği görülmüştür. Çalışma kapsamında suda bulunması muhtemel kalsiyum (Ca^{+2}), bikarbonat (HCO_3^-), nitrat (NO_3^-) fosfat (PO_4^{-3}), sülfat (SO_4^{-2}), klorür (Cl^-) iyonlarının yanı sıra doğal sularda bulunan organik madde derişiminin de arıtım verimine etkileri incelenmiştir. Seçilen anyon ve katyonların fotokatalitik ve ozon oksidasyon proseslerinin verimlerini düşürdüğü belirlenmiştir.

Bel ve ark. (2009), siprofloksasin antibiyotiğinin sıvı içerisinde kavitasyon mekanizmasına dayanan sonoliz prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. 520 kHz ve 92 W/L'de gerçekleşen sonoliz prosesinde pH 3, 7 ve 10'da arıtmalar kıyaslandığında 120 dakikalık ışınım sonucunda BOİ/KOİ oranlarının biyolojik parçalanabilirliğinin bir ölçüsü olarak 0,06'dan sırasıyla 0,60'a, 0,17'ye ve 0,18'e yükseldiği belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitlerinin ise 0,021, 0,0058 ve 0,0069 1/dak olarak belirlendiği görülmüştür.

Abellan ve ark. (2009), trimetaprim ve sülfametaksazol antibiyotiklerinin TiO_2 süspansiyonu ile fotokatalitik degradasyonunu araştırdıkları çalışmada katalizör miktarını 0,1 ile 2 g/L TiO_2 arasında değiştirmişlerdir. Reaksiyon hızına TiO_2 miktarının dikkate değer bir etkisinin olduğu gözlenirken, optimum katalizör miktarları sülfametaksazol için 0,5-1,0 g/L; trimetaprim için 0,2-0,5 TiO_2 g/L TiO_2 aralığında belirlenmiştir.

Putra ve ark. (2009), bentonit ve aktif karbon üzerine amoksisilin antibiyotiğinin adsorbsiyonunu farklı pH değerlerinde incelemişlerdir. Amoksisilin içeren gerçek ilaç endüstrisi atıksuyunun kullanıldığı çalışmada 50 mL çözelti içerisinde bulunan 1,5 g bentonit adsorbent varlığında amoksisilin giderimi % 88,01, 50 mL çözelti içerisinde bulunan 1,5 g aktif karbon adsorbent varlığında ise % 94,67 olarak bulunmuştur. Bentonit adsorbent ve aktif karbon adsorbent ile yapılan çalışmalarda adsorbsiyon verilerinin her ikisinin de Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu tespit edilmiştir.

Vascöncelos ve ark. (2009), Santa Maria Üniversite Hastanesinin acil ünitesinden alınan ve siprofloksasin derişimi 32 $\mu\text{g/L}$ ile 99 $\mu\text{g/L}$ arasında değişen atıksuyun ışık ve

ozon bazlı ileri oksidasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar ışık indüklenmiş oksidasyon prosesinin yavaş olduğunu ve antibiyotiğin tamamının parçalanmasının 300 dakika sürdüğünü göstermiştir. Antibiyotiğin parçalanması için heterojen kataliz ile bu süre 60 dakikaya düşerken; ozonlama prosesinde 30 dakikanın yeterli olduğu belirlenmiştir.

Wan ve ark. (2010), tarçın tohumları üzerine tetrasiklin ve kadmiyumun adsorbsiyonunu ve desorbsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada tetrasiklinin adsorbsiyonu üzerine ortamdaki kadmiyum iyonlarının etkisi ve kadmiyum iyonlarının adsorbsiyonu üzerine ortamdaki tetrasiklinin etkisi incelenmiş olup, kadmiyum iyonlarının ve tetrasiklinin ortamda beraber bulunması halinde birbirlerinin adsorbsiyon ve desorbsiyon verimlerine olumlu etki ettikleri gözlemlenmiştir. Tetrasiklin adsorbsiyonu ile ilgili çizilen adsorbsiyon izotermlerinin R^2 değerleri ortamda kadmiyum iyonlarının olmadığı durumda 0,988, ortama 10 g/L kadmiyum ilavesi ile 0,999 olduğu hesaplanmıştır.

Wang ve Zhang (2010), pH, tuzluluk seviyesi ve sıcaklıkla tetrasiklinin deniz suyundan kil ve deniz tortusuna adsorbsiyonunu incelemişler ve adsorbsiyon izoterminin Freundlich izoterm modeline uyduğunu gözlemlemişlerdir. Kaolin kili, montmorillonit kili, tortu kili ve deniz tortusu için izotermilerin R^2 değerleri sırasıyla 0,771, 0,760, 0,990 ve 0,879 olarak hesaplanmıştır.

Vu ve ark. (2010), farklı oranlarda lantan emdirilmiş gözenekli silika materyaller üzerine tetrasiklinin adsorbsiyonunu inceledikleri çalışmada, en yüksek adsorbsiyon kapasitesinin 303,3 mg/g ile % 10 lantan emdirilmiş silika materyallerde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

1.2. Tetrasiklinler

Antibiyotikler, insan ve hayvanları tedavi edici birçok bileşikler için kullanılan genel bir tanımdır. Tetrasiklinler, insan ve özellikle çiftlik hayvanlarının hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini arttırmak için uygulanan geniş ölçekli antibiyotik grupları arasındadır. Tetrasiklin (TC) antibiyotikleri dünya çapında en çok satılan veteriner ilaçlarıdır (Charuaud ve ark., 2019). Maalesef günümüzde hayvan yetiştiriciliği faaliyetlerinin bir sonucu olarak su ortamlarında antibiyotik kirliliği önemli bir sorun olmuştur. Sucul ortamlarda farmasotiklerin miktarı düşük seviyede olmasına rağmen, sürekli olarak su ortamlarına girişleri nedeniyle uzun vadede sucul ve karasal organizmalar

için potansiyel bir risk teşkil etmektedir. Tetrasiklinlerin değişebilir durumunun varlığı, kalıcılığı, toksisitesi, moleküler yapılarının karmaşıklığı ve biyolojik olarak bozulmaması gibi temel özelliklerinden dolayı tetrasiklinleri konvansiyonel arıtma teknolojileri yoluyla, uygun ve etkili bir biçimde ayırmak zordur (Yue ve ark., 2019). Tetrasiklinler, biyolojik parçalanma proseslerine oldukça dirençlidir ve genelde klasik arıtma tesislerinde parçalanmazlar. İnsan ve diğer yaşayan organizmalara ciddi toksik etkileri de bilinen bir durumdur. Tetrasiklinlerin ara ürünlerinin oluşumu ve bu bileşenlerin belirlenmesiyle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Tetrasiklinler; pH, redoks ve ışık şartlarına bağlı olarak parçalanabilir ve bu parçalanma ürünleri epimerizasyon, dehidratasyon ve proton transfer zinciriyle meydana gelebilir. Bu parçalanma ürünleri (ara ürünler), ana bileşiklerinden daha toksik olabilmektedir. Halling-Sørensen ve ark. (2002), tetrasiklinin bir ara ürünü olan anhidrotetrasiklinin aerobik çamur bakterilerinin gelişim inhibisyonuna daha toksik etki gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

1940'larda keşfedilen tetrasiklinler, ribozomal alıcı alanına aminoasil-tRNA'nın bağlanmasını engelleyerek protein sentezini inhibe eden antibiyotik grubudur. Tetrasiklinler; klamidy, mikoplazma, riketsiya ve tek hücreli parazitler gibi değişik organizmalar, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler için geniş bir aralıkta aktivite sergilemektedir. Antibiyotiklerin büyük bir kısmı olan tetrasiklin (TC), insan tıbbında ve veterinerlikte hem Gram negatif hem de Gram pozitif bakterilere karşı bakteri öldürücü bir etken madde olarak kullanılmaktadır (Yue ve ark., 2019). İnsan ve hayvan enfeksiyonlarının tedavisinde bu antibiyotiklerin faydalı antimikrobiyal özellikleri ve önemli derecede istenmeyen yan etkilerinin olmaması yaygın bir şekilde kullanımında etkili olmuştur. Aynı zamanda, meflokin dirençli *Plasmodium falciparum*'un sebep olduğu sıtma hastalığını önlemek için profilaktik olarak kullanılır. Amerika Birleşik Devletleri dâhil bazı ülkelerde tetrasiklinler, büyümeyi hızlandırıcı özelliği nedeniyle hayvan beslemelerine subterapötik seviyelerde eklenir. Tetrasiklin bileşiği, insan ve hayvan sağlığı üzerinde önemli rollere sahip olmasına rağmen, mikrobiyal direncin ortaya çıkışı etkinliklerini sınırlamıştır. Klinik uygulamalarda tetrasiklin kullanımı şüphesiz ki dirençli organizmaların seçimine bağlıdır. Bununla birlikte, hayvanların büyümesini hızlandırıcı olarak tetrasiklin ve diğer antibiyotiklerin kullanımı tartışmalı olarak artmıştır.

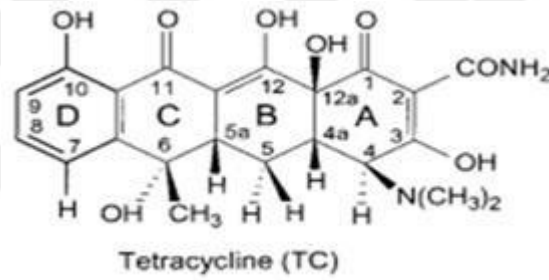
Eser konsantrasyonlarda bile insanlar ve hayvanlar üzerinde fizyolojik etkilerinden şüphelenilen tetrasiklin bileşiği, biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olduğundan klasik arıtma tesislerinden bozunmadan çıkar. Bu nedenle, biyolojik evsel atıksu arıtma

tesislerinin öncesinde veya sonrasında alternatif arıtım proseslerinin gerekli olduğu görülmektedir (Taşkan, 2014).

1.2.1. Yapı-Aktivite İlişkileri

Tetrasiklin bileşiğine antibakteriyel aktivite kazandıran yapısal özellikleri ile ilgili bilgiler mevcuttur. Son yıllarda, yapı-aktivite ilişkilerinin yeni özellikleri ve yönleri ortaya çıkmıştır. Ribozomal koruyucu akışa dayalı mekanizmalar aracılığıyla bu antibiyotik sınıfının terapötik faydasını geniş ölçekte elde etmek için birinci ve ikinci jenerasyon direncini ifade eden bakterileri kapsayacak şekilde çalışmalar sürdürülmüştür.

Tetrasiklinin formülü, $C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot H_2O$ 'dur. Molü 444,435 g/mol, yarılanma süresi ise 6-11 st olup Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Tetrasiklin bileşiğinin kimyasal yapısı

Tetrasiklin sarı renklidir. Alkol, aseton ve propilen glükolde çözünür. 185 °C sıcaklıkta bozunur. Gram (+) bakteriler, gram (-) bakteriler, riketsiyalar, klamidyalar gibi büyük bir mikrobik alan içinde etkili bir role sahiptir.

Tetrasiklinler mikrobiyal ribozomların 30S alt birimine bağlanırlar ve yüklü aminoasil tRNA'nın tutunmasını engelleyerek protein sentezini önlerler. Bu yüzden, başlangıç peptit zincirine yeni aminoasitlerin girişini engellerler. Tetrasiklinlere karşı oluşan direnç, mikrobiyal hücre kabuğunun geçirgenliğindeki değişimlere neden olmaktadır (Taşkan, 2014).

1.2.2. Tetrasiklinlerin Fizikokimyasal Özellikleri

TC, bir karboksi amid fonksiyonel grupla kısmen birleşmiş 4 halkalı bir yapıdan oluşmaktadır. TC farklı ortamlarda parçalanabilmektedir. TC'nin parçalanma ürünleri 4-epitetrasiklin (ETC), anhidrotetrasiklin (ATC) ve 4-epianhidrotetrasiklinden (EATC) oluşmaktadır.

Tetrasiklinler üç farklı asit dağılım sabitinden dolayı amfoter olarak davranırlar. Hem asitlerle hem de bazlar ile amfoter maddeler tepkimeye girer. Tetrasiklinler ortamda pH 3 ve 8 aralığında iyonize olurlar. TC çözeltileri nötral ve zayıf asidik pH değerlerinde tamamen stabil olmasıyla birlikte alkali pH değerlerinde stabil değildirler. Tetrasiklinler asit, baz, alkol ve polar organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilir. Ortamın asidik ve bazik şartları, tetrasiklinlerin epimerizasyon ve izomerizasyon gibi kimyasal dönüşüm proseslerini katalizleyebilir. Örneğin, ETC gibi 4-epimerler asidik şartlar altında (pH=2-6) dönüşürler. Güçlü asidik şartlar (pH<2) ise anhidrotetrasiklinlerin dönüşümünü kolaylaştırır (Wu ve ark., 2011). Tetrasiklinler, Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Fe^{+3} gibi iki ve üç değerlikli metal iyonlarıyla şelat kompleksler oluştururlar. Bu nedenle, tetrasiklinlerin humik asitler, proteinler, organik maddeler ve silanol gruplara bağlanma yeteneği belirlenmiştir (Topal, 2014).

1.2.3. Tetrasiklinlerin Çevreye Olan Etkileri

Çevresel ortamlarda düşük parçalanma hızından dolayı ve vücutta eser konsantrasyonlarda bile bulunması nedeniyle insanlar ve hayvanların bu tür bileşiklerden fizyolojik olarak etkilendiği bilinmektedir. Ancak, karışım halinde diğer kimyasallarla birlikte mevcut olduğu zaman, insan ve sucul ekosistemlere olan potansiyel etkileri halen bilinmemektedir. İçme ve kullanma suyu temin edilen kaynakların biyolojik parçalanmaya dirençli yapıdaki organik kirleticilerle kirlenmesi günümüzde beklenen bir durumdur. Üstelik bu tür kirleticilerin, doğal yollarla parçalanması ve su ortamından uzaklaşması mümkün olmadığından sulu ortamlarda birikebilirler. İnsan ve hayvan kaynaklı atıksuların önemli bir kısmı arıtma tesislerine diğer kısmı ise yüzeysel veya bir yeraltı suyu kaynağına ulaşmaktadır. Antibiyotiklerin en önemli dirençli gruplarından olan tetrasiklin, bu kirletici kaynaklarından bazılarıdır. Tetrasiklin, biyolojik parçalanmaya dirençli yapısından dolayı diğer antibiyotiklerin giderimi için iyi bir indikatördür. Antibiyotiklerin sucul ortamda

bulunması ve doğal yollarla uzun süre parçalanmadan ortamda birikmeleri son yıllarda bilim dünyasının ilgisini çekmiştir. 20. yüzyılın en önemli tıbbi bulgularından biri olarak antibiyotikler sadece insan ve hayvan bakteriyel enfeksiyonları tedavilerine büyük katkılar sağlamamıştır, ayrıca hayvan yetiştirme endüstrisindeki subklinik dozlarda büyümeyi teşvik etmek ve hastalıkları önlemek için yem katkı maddesi olarak uzun zamandan beri kullanılmaktadır (Xu ve ark., 2019). Son yıllarda sudaki kalıntı antibiyotikler nedeniyle atıksuların tekrar kullanımı üzerinde oluşan şüpheler ancak etkili bir arıtma tekniğinin kullanılmasıyla giderilebilecektir. Bu nedenle, etkili bir arıtma alternatifi arayışları giderek artmıştır (Taşkan, 2014).

Tetrasiklinlerin toksik etkilerinin yanında çok düşük konsantrasyonlarda bile mikroorganizma genomlarında uzun süreli ve dönüşümsüz değişikliklere neden olduğundan ötürü çevrede ve sucul sistemlerde kalıntılarının varlığı ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Son yıllarda su ortamında tetrasiklinler dâhil olmak üzere antibiyotik kirliliğine dair yaygın bir endişe ortaya çıkmaktadır (Qi ve ark., 2018). Çünkü bu bileşikler; biyolojik parçalanma proseslerine oldukça dirençlidir ve genel olarak klasik arıtma tesislerinden bozunmadan çıktıklarından atıksuların tekrar kullanımını sınırlandırmaktadır. İnsan ve diğer yaşayan organizmalara belli belirsiz birçok toksik etkilere neden olmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda var olduklarından bileşiklerin belirlenmesi zorlaşmaktadır.

Kirleticilerin besin zincirinde tropik seviyenin artışına bağlı olarak bir üst seviyeye çıktığında, kirleticinin konsantrasyon etkisinin artacağı gerçeği dikkate alındığında, tetrasiklinin düşük konsantrasyonlarına rağmen en yüksek tropik seviyede olan insanlar için etkilerinin öneminin artacağı varsayılmaktadır. Birçok araştırmacı, antibiyotik gibi eser kirleticileri içeren çıkış suları (Liu ve ark., 2018) ilgili risklerin belirlenmesine yönelik çalışmalarını devam ettirmektedirler. Flaherty ve Dodson (2005), yüksek konsantrasyonlardaki farmasotiklerin erkek balıklarda dişilere ait özelliklerin gelişmesine neden olduğunu, fluoksetin ve klofibrin asit karışımının ölüm ve sakatlıklara yol açtığını belirtmiştir. Antibiyotiklerin parçalanma ürünleri de kompleks karışımlarda yer alan kirleticiler gibi düşünülmektedir. Bazı çalışmalar, bu parçalanma ürünlerinin kendi kökenleri gibi aktif ve/veya toksik olabileceğini göstermiştir (Taşkan, 2014).

1.2.4. Tetrasiklinin Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bautitz ve Nogueira (2006) tarafından yapılan çalışmada tetrasiklinin fotofenton prosesi ile ayrışması siyah-ışık ve solar aydınlatma ile araştırılmıştır. Demir kaynağının ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ veya ferrioksalat), hidrojen peroksitin ve metriksin (saf su, yüzey suyu ve bir atıksu arıtma çıkışı) etkisi değerlendirilmiştir. İki demir kaynağının kullanılmasıyla toplam organik karbon gideriminde önemli farklılık görülmemesine rağmen arta kalan konsantrasyonun karanlık ışık altında 5 mg/L ve solar ışık altında 2 mg/L olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. Ferrioksalatın varlığında solar ışık kaynağında, matrisin etkilenmediği görülmüştür.

Jeong ve ark. (2009), tetrasiklin antibiyotiklerinin ayrıştırılmasına yönelik ileri oksitlenme/indirgenme mekanizmaları ve kinetik çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışmada tetrasiklin, klortetrasiklin, oksitetrasiklin ve doksisisiklin olarak 4 farklı tetrasiklin bileşiği kullanılmıştır. $\text{OH}^\cdot$ reaksiyonunun etkinliği dört tetrasiklin için % 32 - % 60 aralığında değişmiştir. Fakat klor tetrasiklin bileşiğinin diğer tetrasiklin gruplarına nazaran çok yüksek giderim verim değerlerine (% 97) ulaştığı tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda tetrasiklinlerin ayrışma mekanizmasının çok karmaşık olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpler tetrasiklinin sıvı ortamdan sorpsiyonunu sağlamak için kullanılmıştır. Çalışmada pH, iyonik güç, sorbent miktarı, adsorpsiyon ve sıcaklık değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon etkinliği % 99,8'e kadar ulaşmış ve çok duvarlı karbon nanotüplerin tetrasiklinin su ortamından uzaklaştırılması için çok iyi bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Çalışmada aynı zamanda adsorpsiyon kinetikleri de incelenmiş ve 20 dakika içerisinde adsorpsiyonun değişen sıcaklıklarda 0,026–0,032 g/mgdk olduğu belirtilmiştir. Tüm hız prosesinin partiküller arası difüzyon ve yüzey tabaka difüzyonundan etkilendiği belirtilmiştir.

Gómez-Pacheco ve ark. (2013) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, tetrasiklinlerin ozon ve biyodegradasyona dayalı bütünleştirilmiş teknolojiler kullanılarak giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, tetrasiklinlerin su ortamından uzaklaştırılması için ozona dayalı teknolojiler kullanılmıştır. Tetrasiklinin su ortamından uzaklaştırılması amacıyla ozon-hidrojen peroksit, ozon-aktif karbon ve ozon-biyolojik arıtım proseslerinin etkinliği analiz edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlarda, tetrasiklinin tam degradasyonu ozon ile 10 dk içerisinde gerçekleşmiştir. Toplam organik karbon ve ortam toksisitesinin uzun TC

ozonasyon giderim zamanı ile yavaş bir şekilde düştüğü görülmüştür. Çalışma sonucunda birleşik ozon ve aktif çamur sisteminin TC'yi ayrıştırma ve ayrışma ürünlerini yüksek oranda mineralize ettiği görülmüştür.

Oturan ve ark. (2013) yaptığı çalışmada, elektrokimyasal oksidasyon (EO) ve elektro-fenton (EF) olarak adlandırılan elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerini (EAOPs) kullanarak sudan tetrasiklin bileşiğinin giderimini çalışmışlardır. EF ve EO prosesleri ile tetrasiklinlerin direk veya indirek elektro oksidasyonu üzerine farklı katot (karbon-keçe ve paslanmaz çelik) ve anot materyallerinin (Ti/RuO₂-IrO₂, Pt ve BDD) etkisini ilk kez araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, EO prosesinde katot materyali olarak karbon-keçe kullanımının paslanmaz çelikten daha etkili olduğu bulunmuştur. EO ve EF proseslerinde anot materyali olarak BDD kullanımının daha yüksek oksidasyon/mineralizasyon gücüne sahip olduğu tespit edilmiştir. EO ve/veya EF prosesinin BDD kullanılan anot bölmesinde 100 mg/L TC içeren çözelti 6 st'lik arıtım sonucunda % 98 oranında mineralize olmuştur. Tetrasiklinin oksidatif degradasyonunda test edilen elektrot ve anot/katot konfigürasyonları için reaksiyon kinetikleri araştırılmıştır. Bunun sonucunda, farklı anot/katot konfigürasyonlarının hız sabitlerinin Ti/RuO₂-IrO₂/paslanmaz çelik<Ti/RuO₂-IrO₂/karbon-keçe (EO)<BDD/karbon-keçe (EF) şeklinde sıralandığı bulunmuştur.

Cetecioğlu ve ark. (2013) anaerobik şartlar altında organik substratın biyodegradasyonu üzerine tetrasiklin bileşiğinin kronik etkisini araştırmışlardır. 5 aydan daha fazla süren zaman aralığında, ardışık kesikli reaktör 1,65 mg/L'den 8,5 mg/L'ye giderek arttırılan TC konsantrasyonu ile farklı fazlarda çalıştırılmış ve glikoz, nişasta ve uçucu yağ asitleri içeren sentetik substrat karışımı ile beslenmiştir. Anaerobik şartlar altında 8,5 mg/L TC konsantrasyonunun mikrobiyal topluluk üzerine lethal bir etkisi olduğu ve biyogaz üretimi ve substrat kullanımını inhibe ettiği tespit edilmiştir. Daha düşük dozlarda substrat kullanımının etkilenmediği bulunmuş, fakat biyogaz/metan üretiminde % 10-20 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. Deneyler sırasında TC veya ara ürünleri biyodegradasyon aracılığıyla kısmen giderilmiştir. Kalıntı/artık organik substrat kompozisyonuna verdiği zararlı etkiler dikkate alındığında mikrobiyal topluluğun metanojenik fraksiyonları ve hetetrofik fermentasyon için TC bileşiğinin uzun vadedeki olumsuz etkisinin oldukça değişken olduğu sonucuna varılmıştır.

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir maddenin diğerk bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğerk bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağılı olarak o yüzeyle birleşmesidir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, taneciklerin bir yüzeye tutunması olayıdır. Tutunan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki yüzeye ise adsorbent adı verilir. Bu olayın tersine ise desorpsiyon denir (Türk, 2014).

Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorplayıcı kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Adsorplayıcının yüzeyi aktif merkez olarak adlandırılır ve burada yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmadığından, yabancı moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşir. Aynı adsorbent tarafından bazı maddeler az, bazıları çok adsorplanır, bazıları ise hiç adsorplanmaz. Bu da, adsorpsiyonun “seçimsel” bir olay olduğunu ortaya koyar.

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; adsorbentin kimyasal ve fiziksel yapısı, adsorbatın kimyasal yapısı, molekül büyüklüğü, çözünürlüğü, polaritesi, derişim ya da basıncı, derişim ya da basıncı ve pH değerleridir. Adsorbentlerin sahip oldukları gözeneklerin çapları küçüldükçe, sahip oldukları yüzey alanları ve buna bağılı olarak da adsorplama kapasiteleri artmaktadır. Adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça, adsorbent içine difüzyon hızı azalmaktadır. Küçük moleküllerin gözenekler içine difüzyonu, dolayısıyla adsorpsiyonu daha hızlı meydana gelmektedir.

Adsorbat maddenin çözünürlüğü fazla ise, adsorbent yerine çözücüye ilgi göstereceğı için adsorpsiyon kapasitesi azalır. İyonlaşma eğilimi fazla olan bileşiklerin, çözünürlükleri fazla olacağından adsorpsiyon eğilimleri azdır. Bileşik daha karmaşık yapıya yaklaştıkça iyonlaşma kabiliyeti azaldığından adsorpsiyon eğilimi artar. Apolar molekülün apolar ortama eğilimi, polar molekülün polar ortama eğilimi özelliğı adsorpsiyon uygulamalarında yararlanılmaktadır (Türk, 2014).

Adsorpsiyonun günümüzde önemli uygulama alanları vardır. Son yıllarda organik ve inorganik, doğal ve yapay adsorbentlerin birlikte sentezlenmesiyle/kullanılmasıyla

polimerik “hibrid adsorbentler” elde edilmiş ve adsorpsiyon malzemeleri geliştirilmiştir. Katıların gazları adsorplamasından gaz maskeleri yapımında, kötü kokuların ortamlardan ve yiyeceklerden giderilmesinde, gaz tepkimelerinin katalizinde yararlanılmaktadır. Ayrıca araştırma laboratuvarlarında yüksek vakumun korunması gibi prosesler de adsorpsiyondan faydalanılmaktadır.

Katı-sıvı adsorpsiyon prensipleri, çözelti rengini giderme, ıslanma ve deterjanla temizlemede uygulanır. Katı-sıvı adsorpsiyonun en önemli uygulanmasından biri adsorpsiyon kromatografisidir (Türk, 2014).

1.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden veya Van Der Waals etkileşimlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumda bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların, metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir (Türk, 2014).

1.3.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşumunu ihtiva ettiğinden adsorbat adsorbent arasında daha kuvvetli çekim kuvvetleri vardır. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim ile meydana gelir. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka meydana getirdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanmanın çok kuvvetli olmasından dolayı olay tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektroskopik metotlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir (Türk, 2014).

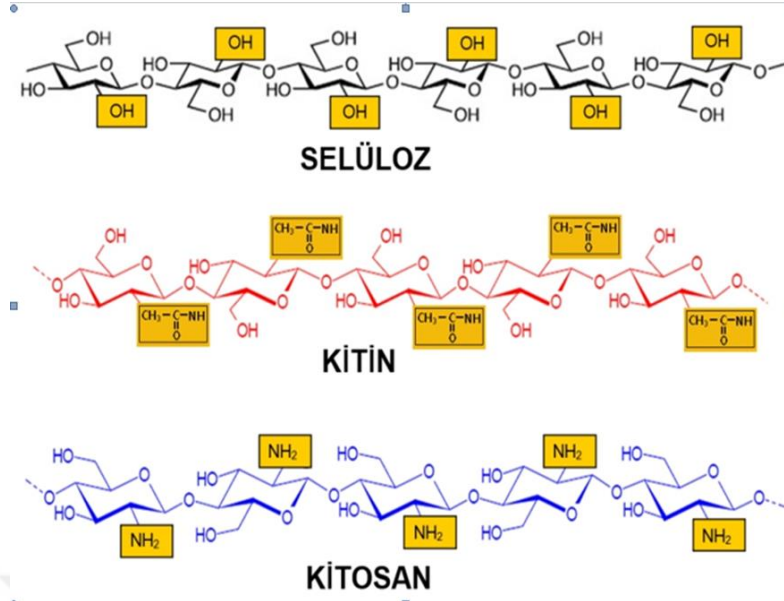
1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin gözenek büyüklüğü, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbatın molekül büyüklüğü, adsorbatın iyon yükü, çözeltinin pH değeri, ortam sıcaklığı, çözelti karışımları, yüzey gerilimi ve basınçtır.

1.4. Kitosan

Kitosan, doğal bir polisakkarittir ve selülozdan sonra kullanım ve dağılım açısından en büyük biyomalzeme olarak görülmektedir. Kitosan, β -(1→4)-bağlı asetamido-2-deoksi-D-glukopiranoz ve 2-amino-2-deoksi D-glukopiranoz'dan oluşan bir lineer amino polisakkarittir. Polikasyonik bir biyopolimer olan kitosan genellikle yengeç, karides, midye gibi bazı deniz kabuklularında yer alan kitinin deasetilasyonu sonucunda elde edilir. Kitosan ayrıca mantar ve maya gibi bazı mikroorganizmalarda da doğal olarak bulunur (Elgadir ve ark., 2015). Bununla birlikte, kitinin tam olarak deasetilasyonu sağlanamadığından, kitosan; glikozamin ve N-asetilglikozaminden oluşan bir kopolimer olarak adlandırılmaktadır (Altun, 2016).

Deasetilasyon prosesinin ilk basamağı hammadde olan kabukluların seyreltik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde deproteinizasyonu ve ardından seyreltik hidroklorik asit (HCl) ile dekalsifikasyonudur. Elde edilen kitin, % 40-45'lik NaOH çözeltisi ile deasetilasyon işleminin ardından saflaştırma işlemine tabii tutulur ve kitosan elde edilir (Şekil 1.3). Kitin ve kitosan doğal, toksik-olmayan, yüksek molekül ağırlıklı, suda-çözünmez, biyobozunur, su tutma kapasiteleri yüksek polimerlerdir. Bu özelliklerinden dolayı gıda, tarım, su arıtma vb. gibi pek çok alanda kullanılır (Yılmaz ve ark., 2006). Kitin kabuklu deniz canlılarının kabuklarında bulunan ve yeryüzeyinde selülozdan sonra en fazla bulunan biyopolimerdir (Altun, 2016).



Şekil 1.3. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları

Kitosan, β -(1 $\rightarrow$ 4)-bağlı farklı sayıda rastgele konumlanmış N-asetil-glikozamin ve Dglikozamin kalıntılarından oluşmasından dolayı eklem kıkırdağında bulunan glikozaminoglikanlar (GAG) ve hiyaluronik asitle bazı benzer özelliklere sahiptir. Kaynağa ve üretim prosesine bağlı olarak elde edilen ürünün bileşimi ve özellikleri farklılık gösterebilmektedir. Kitosanın özelliklerini etkileyen en önemli parametreler molekül ağırlığı (MW) ve deasetilasyon derecesidir (DD). Deasetilasyon derecesi, kitin içerisinde deasetile olan molar fraksiyonu tanımlamaktadır. Molekül ağırlığı 50 ila 1000 kD arasında farklılık gösterebilirken, ticari olarak mevcut olan kitosanın deasetilasyon derecesi % 50 ila % 90 arasındadır (Altun, 2016).

Kitosan yarı-kristalin bir polimerdir ve kristalinite derecesi, deasetilasyon derecesinin bir fonksiyonudur. Kristalinitenin maksimum olduğu nokta, kitin (% 0 deasetilasyon) ve tamamen asetilasyona uğramış (% 100) kitosan yapılarıdır. Minimum kristalinite ise ortalama deasetilasyon derecesinde iken gerçekleşir. Kitosan, kararlı kristalin yapısı nedeniyle normalde pH'ı 7'nin üzerinde olan sulu çözeltilerde çözünmezken seyreltik asitlerde serbest amino grupları protonlanmakta ve molekül pH 5'in altında tamamen çözünür hale gelmektedir. Çözündüğünde pozitif yüklü -NH_3^+ gruplarına sahip olur.

Kitosanın in vivo'da hidrolizi, enzimatik yolla gerçekleşmektedir. Primer ajan olan lizozim, asetile olmuş kalıntılara hedeflenmektedir. Kitosanın bozunma ürünleri farklı

uzunluklarda oligosakkaritlerdir. Kitosanın yüksek oranda deasetile formları (örneğin deasetilasyon derecesi % 85'ten büyük olanları) daha düşük bozunma hızları gösterirken deasetilasyon derecesi daha küçük olan örnekler daha hızlı bozunmaktadır (Schuerer ve ark., 2018).

Kitosanın başarılı bir biyomalzeme olması temelde katyonik yapısı ve yüksek yük yoğunluğuna sahip olması ile bağıntılıdır. Kitosanın, yüksek yük yoğunluğuna sahip olması anyonik karakterli (aljinat vb.) biyomalzemelerle çözünmez iyonik kompleksler ve koaservatlar oluşturmaya neden olmaktadır. Ayrıca, katyonik yapısı gereği negatif yüklü biyosinyal molekülleriyle etkileşimleri sonucunda kontrollü salım sistemlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Kitosan, yapısındaki amino ve hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle spesifik uygulamalarda gerekli olan kimyasal modifikasyonlar için uygun bir polimerdir.

Kitosan, doku mühendisliği uygulamaları için değişik fiziksel şekillerde ve formlar da hazırlanabilmektedir. En çok tercih edilen formları gözenekli iskelet yapılar ve jel membranlardır. Kitosan yapılar, hepatosit kültürlerinde, kıkırdak doku rejenerasyonunda ve kemik rekonstrüksiyonu için ortopedik kompozitlerde kullanılmış ve önemli avantajlar sağladığı görülmüştür. Ayrıca kontrollü salım sistemleri uygulamalarında, mikroküre ve nanoküre formlarında yada jel ve film olarak hazırlanan kitosan yapıların kullanıldığı etkili çalışmalar yer almaktadır (Altun, 2016).

Kitosan, inert yapısı nedeniyle enzim immobilizasyonu için etkili olup; ayrıca ucuz ve hidrofilik bir destek malzemesidir. Buna ilaveten, biyolojik olarak uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik etkiye sahip olmaması kitosanı immobilizasyon yöntemlerinden biri haline getirir (Kaushal ve ark., 2018). Kitosanın hemostatik özelliklere sahip olduğu, makrofaj oluşumunu tetiklediği ve yara iyileşmesini hızlandırdığı bilinmektedir. Tüm bu özelliklerin yanı sıra kitosanın antibakteriyel özelliği ile hemostatik özelliği de ilgi çeken konulardandır (Altun, 2016).

1.4.1. Kitosanın Adsorpsiyon Özellikleri

Kitosan (doğal bir amino polisakkarit), su arıtma, biyopestisit, antibakteriyel madde veya ilaç taşıyıcısı olarak biosorbent maddesi olarak kullanılmıştır. Kitosanın adsorpsiyon özellikleri, aktif adsorpsiyon bölgeleri olarak işlev gören çok sayıda primer ve sekonder hidroksil (-OH) ve primeramin (-NH₂) gruplarından kaynaklanır. Sonuç olarak, yüzeyi,

adsorpsiyon işlemi sırasında onu diğer birkaç adsorbentten ayıran iyonik türler için kompleks bir ortam görevi görür. Bu özellikler kitosanı, biyouyumluluk ve maliyet etkinliği ile birlikte, boya, fenol, ilaç, böcek ilacı, mantar ilacı ve ağır metal iyonları gibi organik ve inorganik kirleticilerin atıksudan adsorptif olarak uzaklaştırılması için uygun bir madde yapar (Shankar ve ark., 2018).

Kitosanın adsorpsiyon özelliklerini etkileyen temel özellikler deasetilasyon derecesi, kristal özelliği ve molekül ağırlığıdır. Moleküler ağırlık ve deasetilasyon derecesi gibi kitosan özelliklerinin, kitosan-montmorillonit özellikleri üzerindeki etkileri hakkında çok az bilgi vardır (Lertsutthiwong ve ark., 2012). Deasetilasyon derecesi metal iyonlar ile etkileşimlere girecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Kitosan üzerindeki amino grubu, istenen adsorpsiyon özelliklerine sahip kitosan türevlerini elde etmek için kimyasal olarak modifiye edilebilen avantajlı bir fonksiyonel gruptur (Shankar ve ark., 2018). Kitosandaki amino grupları kitindeki asetamido gruplarına göre daha çok reaktiftir (Öztürk, 2014).

Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti metal iyonların sorpsiyonunda görev alır. Asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması metal anyonların elektrostatik çekiminden sorumludur. Bundan dolayı serbest amino gruplarının oranı önemli bir parametredir. Gerçekte hem kitin hem de kitosan glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Genelde bu maddeleri sınıflandırmada kabul edilen kriter, polimerin asidik çözeltilerdeki çözünürlüğüdür ve polimer asidik çözeltilerde çözündüğünde genelde kitosan olarak adlandırılır, bu da % 60'dan daha büyük bir deasetilasyon derecesine karşılık gelir. Deasetilasyon derecesini saptamak amacıyla çok farklı metotlar vardır; en yaygını IR spektroskopisi ve NMR analizidir. Her zaman için ortamda bulunan serbest amino gruplarının tamamı metale tutunamayabilir bu nedenle önemli olan serbest amino grubu sayısı değil metale tutunan serbest amino grubu sayısıdır. Bu, aminlerin hidrojen bağları (molekül içi veya moleküller arası bağlar) ile ilişkilidir.

Bunun dışında, polimerin geriye kalan kristal özelliği adsorpsiyon yerlerine erişmeyi kontrol edebilir. Kitinin kaynağı polimer zincirlerinin düzenini etkiler. Kaynağına göre 3 farklı kitin tipi tanımlanmıştır: α -kitin (yengeç ve karides kabuklarında), β -kitin (mürekkkep balığında) ve γ -kitin (kafadan bacaklılarda). Bunlar sırasıyla polimer zincirlerinin paralel, anti-paralel ve alternatif düzenlerine karşılık gelir. Ekstraksiyon veya polimerin çözünmesinden sonra, malzemenin kristal özelliği değişir ve kitin için farklı kristal türleri ortaya çıkar. Polimerin kristalindeki önemli değişiklikler kitosanın metal

iyonlar veya asitler ile etkileşimleri neticesinde bir sonuç elde edilir. Polimerin kristal özelliği, kristal bölgenin yüzey alanının spektrumunun toplam yüzey alanına oranını dikkate alarak X-ray difraksiyonu ile ölçülür. Polimerin kristal özelliğinin azalması nedeniyle en uygun proses, kitosanı asit çözeltilerinde çözerek ardından da ya bir koagülasyon (pıhtılaşma) işlemi (jel boncukların hazırlanması için) ile yada polimer çözeltisinin direkt dondurma-kurutma yöntemi ile takip edilmesidir (Öztürk, 2014). Kitosanın çözünürlüğü de etken bir parametredir. Bu polimerin ağırlığı, polimerin çözünmesi için kullanılan asitin tipi ve konsantrasyonu ve polimer zincirlerini çapraz bağlayacak ve onun çözünürlüğünü azaltacak kitosan ile etkileşebilen çözeltideki metal iyonlarının varlığı tarafından kontrol edilebilir. Kitosan çoğu mineral ve organik asitlerde çözünür olmasına rağmen, sülfürik asit çözeltilerinde nispeten daha karardır. Bu parametre deneysel modun tasarımı (ultrafiltrasyona karşı adsorpsiyon) için ve polimerin kimyasal modifikasyonu için (bir çapraz bağlama muamelesi gerekebilir) dikkate alınması gerekir. Bu yük sorbentteki metal desorpsiyonu için oldukça önem arz edebilir. Metal katyonların absorpsiyonu genellikle nötrale yakın pH da meydana gelir ve şelatlaşma ajanları kullanılmasına rağmen desorpsiyon genellikle asidik çözeltilerle temas ettirilerek işleme tabi tutulur (Öztürk, 2014).

1.5. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, endüstriyel atıkların giderimi için umut vadeden alternatif bir yöntemdir. Biyosorpsiyon prosesinde kirletici madde, canlı veya ölü hücre yüzeyi üzerinde tutunur, biriktirilir veya hücre içinde biriktirilir. Özellikle atıksu toksik özellik gösteriyorsa canlı ile biyolojik arıtım uygulaması zor veya imkânsız olduğunda biyosorpsiyon yöntemi avantajlı olmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisinin diğer önemli bir avantajı, biyosorbentin yüksek verimlilikle yeniden kullanılabilmesi, yüksek seçicilik göstermesi, büyük hacimli atıksularda verimli bir şekilde uygulanabilmesi ve maliyetinin düşük olmasıdır (Deniz ve Karaman, 2014).

Biyosorpsiyon belirli biyomoleküller yada biyokütle tarafından sulu çözeltilerdeki iyon ya da diğer moleküllerin bağlanması olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyonda adsorbent olarak kullanılan malzemeye biyosorbent denir. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyosorbentlerle olabilir (Katar, 2016).

1.5.1. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler

Biyosorpsiyon sürecinin gerçekleşebilmesi için bazı uygun koşulların oluşması gerekmektedir. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekir. Kullanılan biyokütlenin yüzey alanı, tanecik boyutu, biyosorpsiyon sıcaklığı, pH ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametreler biyosorpsiyona etki etmektedir (Kale, 2018).

1.5.1.1. Biyokütlenin Yüzey Alanı

Biyokütlenin yüzey alanı arttıkça biyosorplamada madde miktarında artış meydana gelmektedir. Biyosorbent yüzey alanının geniş olması temas edilen alanın çok olması ve birim başına tutulan miktarın artması demektir. Bu yüzden adsorbentin gözenekli bir yapıya sahip olması bir tercih nedeni olmaktadır (Kale, 2018).

1.5.1.2. Biyokütlenin Tanecik Boyutu

Biyokütlenin taneik boyutu biyosorpsiyon hızını etkileyen en önemli faktör arasındadır. Biyosorpsiyon çalışmalarında tanecik boyutu küçüldükçe biyosorpsiyon hızı artış göstermektedir (Kale, 2018).

1.5.1.3. Karıştırma Hızı

Biyosorpsiyon hızı karıştırma hızıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Karıştırma hızının artmasıyla iyon çözeltisi ile biyokütle arasında etkileşim artarak biyosorpsiyonun da artışı sağlanmaktadır. Karıştırma hızının çok fazla yüksek olması iyon çözeltisi ile biyokütle arasında oluşan bağı olumsuz etkilemektedir (Kale, 2018).

1.5.1.4. Çözelti Asitliği-Bazlılığı (pH)

Çözelti ortamının asidik veya bazik olması biyosorpsiyon sürecine etki etmektedir. Bazı maddelerde düşük pH'da yüksek miktarda iyonlaşma meydana gelirken, bazılarında

ise yüksek pH'lara çıkıldığında daha fazla biyosorpsiyona neden olduğu görülmektedir. Ortamın pH değerinin düşmesiyle organik kirliliklerin adsorpsiyonunda artışı söz konusu olmaktadır (Kale, 2018).

1.5.1.5. Sıcaklık

Biyosorpsiyon hızı sıcaklığa bağlı endotermik ya da ekzotermik olarak gerçekleşebilir. Biyosorpsiyon olayında sıcaklık artışı yaşandığında reaksiyon hızının da arttığı görülmektedir. Sıcaklıkla ve biyosorplanan madde miktarı doğru orantılı olarak artıyorsa endotermik adsorpsiyondur. Ekzotermik biyosorpsiyonda ise artan sıcaklık karşısında madde miktarının azalması ile meydana gelmektedir (Kale, 2018).

1.5.1.6. Başlangıç Derişimi

Biyosorplanan maddenin miktarı ile ağır metal çözeltisinde iyon derişimi biyosorpsiyon hızına tesir etmektedir. İyon derişimi değerleri farklı bir çözeltide, birim hacimde tutulan iyon miktarı da değişim gösterecektir. Literatür çalışmaları incelendiğinde metal iyonlarının tutunma veriminin (giderimi) başlangıç iyon derişimi ile artışı sağlanmaktadır (Kale, 2018).

1.5.2. Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon mekanizmasının araştırılması teknolojinin gelişmesine katkı sağlayacağı için önemlidir. Bu tür mekanizmalar karmaşıktır ve tam olarak çözülememiştir. Mekanizma ve modelleme ile ilgili kapsamlı bir literatüre mevcuttur. Bu mekanizmaları kontrol ve karakterize eden önemli faktörler şunlardır:

- a) Metal bağlanması için uygun biyolojik ligandların türü (Biyokütlenin durumu yani canlı veya ölü olması),
- b) Hedef metallerin veya metal türlerinin kimyasal, stereokimyasal ve koordinasyon özellikleri,
- c) pH ve ortak iyon gibi metal çözeltisinin karakteristikleri (Ulaş, 2015).

Mikroorganizma yapısı kompleks olduğundan metallerin hücre tarafından tutulma mekanizmaları çeşitlidir. Bu mekanizmalar aşağıda çeşitli kriterlere göre sınıflandırılmıştır:

- a) Hücre metabolizmasına göre
 - 1. Metabolizmaya bağımlı (Canlı mikroorganizma)
 - 2. Metabolizmadan bağımsız (Ölü mikroorganizma)
- b) Metalin çözeltilerden uzaklaştırıldığı bölgeye göre;
 - 1. Hücre dışı birikim/çöktürme
 - 2. Hücre yüzeyi biyosorpsiyon/çöktürme
 - 3. Hücre içi birikim (Ulaş, 2015).

Metallerin hücre zarından geçerek taşınmasıyla hücre içi birikim elde edilir ve hücre içi birikim hücre metabolizmasına bağlıdır. Bu yüzden bu tür biyosorpsiyon canlı hücreler için geçerlidir. Hücre içi birikim mekanizmasıyla gerçekleşen biyosorpsiyon işlemi metal varlığında reaksiyona giren mikroorganizmanın aktif savunma sistemi ile ilgilidir. Bu yüzden bu durumda biyosorpsiyon hızlı gerçekleşmez, mikroorganizmanın reaksiyona girmesi için zaman gerekir (Ulaş, 2015).

Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarının başlıca bileşenleri polisakkaritler, proteinler ve lipitlerdir. Bunun yanı sıra birçok metal bağlayan fonksiyonel gruplar (karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları) içerirler. Metabolizmadan bağımsız bu tür biyosorpsiyon nispeten daha hızlı ve tersinirdir (Ulaş, 2015).

Çöktürme durumunda ise sınıflandırma tek bir şekilde ifade edilemez. Metal çöktürülmesi hem çözeltilerde hem de hücre yüzeyi üzerinde gerçekleşebilir. Dahası, toksik metallerin varlığında mikroorganizma çöktürme prosesini destekleyen bileşikler üretirse, çöktürme mekanizması hücre metabolizmasına bağlı olabilir. Diğer taraftan, metal ve hücre yüzeyi arasında kimyasal bir etkileşim gerçekleştiğinde çöktürme işlemi hücre metabolizmasından bağımsız hale gelebilir (Ulaş, 2015).

1.5.3. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Biyosorpsiyonun en önemli avantajları atıksulardaki kimyasal boyalar konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemedeki etkinliği ve işlemde bol miktarda

kolayca üretilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Ayrıca bu yöntemle çok seyreltik sulardan dahi kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir.

Biyosorpsiyonun diğer arıtma yöntemlerine göre önemli avantajları:

- Düşük maliyetli olması,
- Yüksek verimle çalışması,
- Kimyasal ve/veya biyolojik çamurun azaltılması,
- İlave besin ihtiyacının olmaması,
- Biyosorbentin yeniden kullanılabilmesi,
- Biyosorbentin geri kazanım ihtimalidir (Katar, 2016).

Biyosorpsiyonun diğer arıtma yöntemlerine göre önemli dezavantajları:

- Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir,
- Literatürde en çok karşılaşılan biyosorbentler mantar ve alglerdir. Dolayısıyla bu biyosorbentlerin doğal ortamından toplanması ve nakliyesi biyosorbent maliyetini arttırmaktadır,
- Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır (Ulaş, 2015).

1.5.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Adsorpsiyon işlemleri için kullanılan biyolojik kökenli malzemelere biyosorbent adı verilir. Bunlar tarımsal atıklar ve mikroorganizmalar, mikrobiyal kökenli malzemeler (aljinat, kitin-kitosan) olabilir (Katar, 2016).

1.5.4.1. Tarımsal Atık Biyosorbentler

Tarımsal atıklar bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atıklardır. Tarımsal atıklar; bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dâhil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar (Katar, 2016).

1.5.4.2. Mikrobiyal Biyosorbentler

Son yıllarda çeşitli fermantasyon atığı mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamur, denizlerden toplanan algler, çeşitli ağır metal ve boyar maddelerin gideriminde ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kullanım alanı bulmaktadır. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan küf mantarları da pek çok ağır metal ve boyar madde adsorpsiyonunda oldukça sık olarak tercih edilmektedir (Katar, 2016).

Günümüz ve yakın zamanlarda, endüstriyel ve tarımsal atıklardan gelen ucuz sorbentlerin geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan yengeç kabuğu, aktif çamur, pirinç çeltik kabuğu, yumurta kabuğu, bataklık yosunu gibi sorbentler yoğun ilgiyle karşılaşmıştır. Yine yapılan son çalışmalar yengeç kabuğunun; arsenik, krom, bakır, kobalt ve nikel metalleri ile ilgili çok iyi sorbent yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, yanıt yüzey yöntemi kullanılarak kitosan ile tetrasiklin sulu çözeltilerinden kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmamızda yanıt yüzey yöntemi kullanıldı ve adsorpsiyondan önce ve sonra SEM ve FT-IR analizleri ile KOİ analizleri gerçekleştirildi.

2.1. Kimyasallar

Tez kapsamında materyal olarak kullanılan tetrasiklin (TC) antibiyotiği % 98 saflıkta olup Sigma Aldrich (USA) firmasından temin edildi. Çalışma kapsamında kullanılan tetrasiklin antibiyotiğinden farklı konsantrasyonlarda stok çözeltiler hazırlandı ve her bir stok çözeltiden 100 mL alınarak cam beherlere eklendi. Çalışmada pH değerleri Thermo Orion 5 Star model (Almanya) digital pH metre kullanılarak tespit edildi.

2.2. Yanıt Yüzey Yöntemi

Bu çalışmada Design Expert 11.1.0.1 (deneme sürümü) program kullanılarak yanıt yüzey yönteminden yararlanıldı. Yanıt yüzey yöntemi (YYY), çoklu değişkenlerin ve bunların yanıtlarının etkilerini analiz ederek ve modelleyerek ve en sonunda süreci optimize ederek optimizasyon elde etmenin etkili bir yoludur. YYY'yi kullanmanın temel amacı, sistem için en uygun çalışma koşullarını belirlemek veya işletim şartlarını karşılayan bir alan belirlemektir. YYY, deneylerin sayısını önemli ölçüde azaltır ve çok sayıda parametre ve bunların arasındaki etkileşimi inceleme özelliğine sahiptir. Yanıt yüzey yöntemleri, çeşitli deney koşullarında karmaşık sistemlerin davranışlarını tanımlayabilir. Yanıt yüzey yöntemine dayalı optimizasyon, en yüksek verimi elde etmek için farklı süreçlerde kullanılabilir.

2.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Analizi

FT-IR analizi organik bileşiklerin yapısında mevcut olan fonksiyonel grupların (amin, hidroksil, karboksilat, sülfat gibi) tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındır. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez (Şenyurt, 2015). Bu çalışmada, adsorpsiyondan önce ve sonra kitosana ait FT-IR analizleri JASCO, ATR-FT-IR-6700 marka FT-IR cihazı kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bu çalışmada kullanılan FT-IR cihazının genel görünümü

2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi taramalı elektron mikroskobu cihazı ile yapılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, yüksek büyütmelerde yüksek çözünürlüklü görüntü alma tekniğidir. Bu teknik sayesinde düşük büyütmelerden çok yüksek büyütmelere ($\times 300.000$ veya daha fazla) kadar morfolojik, yapısal ve elementel bilgiler alınabilmektedir. Ayrıca incelenen numuneler üzerinde X-ray elementel dağılım haritalaması ile incelenen numune üzerinde standartsız kalitatif elementel analizler (SEM-EDS) yapılmaktadır (Şenyurt, 2015). Çalışmamızda da adsorpsiyondan önce ve sonra SEM analizleri Hitachi-SU3500, Japon marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu çalışmada kullanılan SEM cihazının genel görünümü Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. SEM cihazının genel görünümü

2.5. KOİ Giderim Çalışmaları

KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), organik maddelerin kimyasal olarak parçalanabilmesi için gerekli olan oksijen ihtiyacı şeklinde tanımlanabilir. Her bir kimyasal kirleticinin bir KOİ değeri bulunur. Çünkü içerisinde organiklerden madde ve/veya madde grubunu barındırır. Çalışmamızda kullanılan tetrasiklin de bir antibiyotiktir ve bir KOİ değeri bulunmaktadır. KOİ alıcı ortamlarda kirlilik izleme parametresi olarak kullanılır. Tetrasiklin sulu çözeltilerinde KOİ giderimi aşağıda verilen Denklem 2.1 yardımıyla hesaplandı.

$$R_{KOI} (\%) = \frac{(C_{blank} - C_{çıkış})}{C_{blank}} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu denklemde; C_{blank} , tetrasiklin sulu çözeltisinin KOİ konsantrasyonunu (blank) (mg/L), $C_{çıkış}$, adsorpsiyondan sonra TC sulu çözeltilerindeki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), R_{KOI} , KOİ giderim verimini (%) göstermektedir.

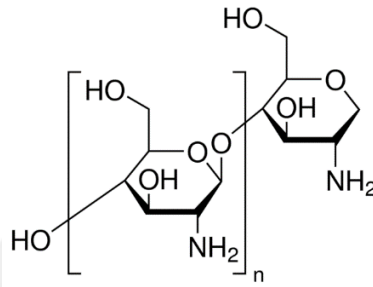
Bu çalışmada, tetrasiklin sulu çözeltilerinde KOİ analizleri HachLange DR/890 kolorimetre cihazı kullanılarak hazır kit yardımıyla tespit edildi (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. KOİ çalışmalarına ait fotoğraflar

2.6. Kitosan ve Karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında biyosorbent olarak kitosan kullanıldı. Kitosan Sigma-Aldrich'ten (ABD) satın alındı. Kitosanın kimyasal yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir. Kitosanın karakterizasyonu, Fourier Transform Infared Spektroskopisi (ATR-FT-IR) (JASCO FT-IR-6700, Easton, ABD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edildi (Hitachi-SU3500, Japonya).



Şekil 2.4. Kitosanın kimyasal yapısı

2.7. TC Sulu Çözeltilerinde KOİ Giderimi İçin Yanıt Yüzey Yöntemi

Bu çalışmada, yanıt yüzey metodu kullanılarak kitosan ile tetrasiklin (TC) sulu çözeltilerinden KOİ giderimi araştırıldı. Bu amaç için, farklı TC giriş konsantrasyonlarında (100-300 mg/L), farklı pH'larda (3-9), farklı temas süresi (15-45 dk) ve adsorbent dozajlarında (0,5-1 g) tetrasiklin sulu çözeltilerindeki KOİ giderimi (R, %) belirlendi. pH A, başlangıç TC konsantrasyonu (mg/L) B, temas süresi (dak) C ve adsorbent dozu (g/100 mL) D harfleri ile belirtildi. Bu çalışmada, merkezi kompozit tasarım kullanıldı. İkinci dereceden ($2^n + 2n + 6$, $n = 4$) dereceden modele uyacak şekilde tam hesaplama tasarımı kullanıldı. Merkezi kompozit tasarım her değişken için $-\alpha$, -1 , 0 , 1 , $+\alpha$ (30 çalışma) olarak belirlendi. TC sulu çözeltilerinde KOİ giderimi için deneysel parametreler Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. TC sulu çözeltilerinde KOİ giderimi için deneysel parametreler

Parametreler	Birimler	Çalışma aralıkları				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
A pH	-	0	3	6	9	12
B TC konsantrasyonu	mg/L	0	100	200	300	400
C Zaman	min	0	15	30	45	60
D Sorbent dozajı	g/100 mL	0,25	0,5	0,75	1	1,25

Deneylelerin optimizasyonu, TC sulu çözeltilerinde KOİ giderimine verilen cevap analiz edilerek belirlendi. İkinci dereceden polinomial bir cevap, regresyon analizi kullanılarak belirlendi. Kuadratik model aşağıdaki gibidir:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum \beta_{ii} X_i^2 \quad (2.2)$$

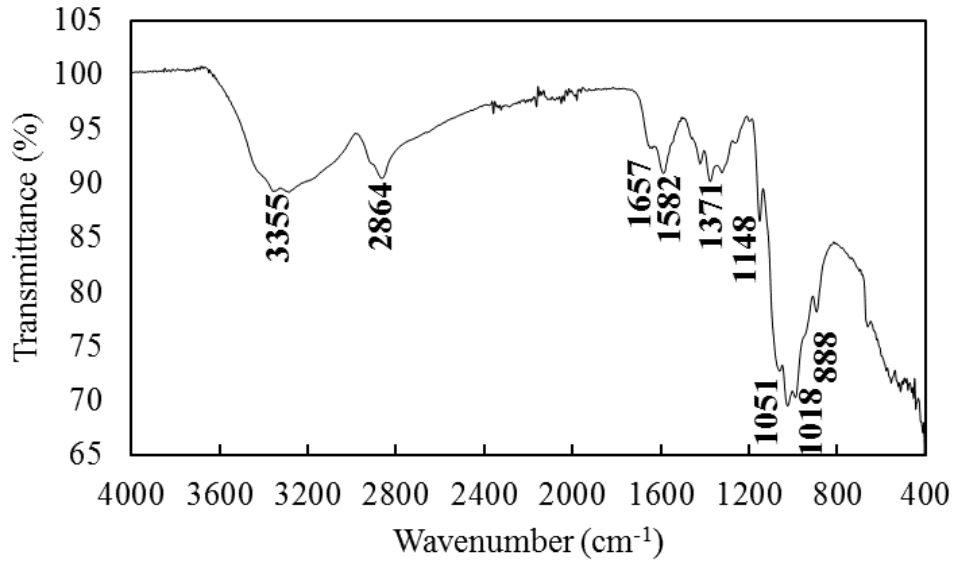
Denklem 2.2’de Y: KOİ giderim verimi, X_i ve X_j : bağımsız değişkenler, β_0 : sabit katsayısı, β_i : lineer sıra etkileşimi, β_{ij} : ikinci sıra etkileşimi ve β_{ii} : ikinci dereceden katsayılar olarak belirtilmektedir. TC sulu çözeltilerinde KOİ giderimi için deneysel tasarım testleri Design Expert 11.1.0.1 (deneme sürümü) kullanılarak yapıldı. Çalışmamızda ikinci dereceden denklem ANOVA (varyans analizi) ile belirlendi ve doğrulandı. Ayrıca, ikinci dereceden model için R^2 ve F testi çalışmaları yapıldı ve deney tasarımının doğruluğu belirlendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

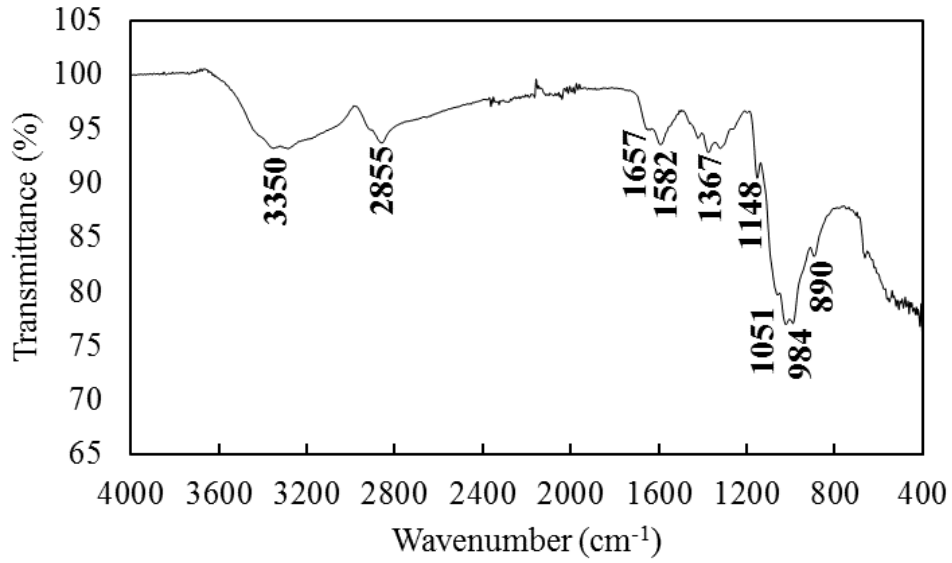
Bu çalışmada, yanıt yüzey yöntemi kullanılarak kitosan ile tetrasiklin sulu çözeltilerinden KOİ giderimi araştırıldı. Bu çerçevede, adsorpsiyondan önce ve sonra FT-IR, SEM ve EDS analizleri ile yanıt yüzey metodu kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

3.1. FT-IR Çalışmaları

Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kitosanın FT-IR spektroskopisi Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



a) Adsorpsiyondan önce FT-IR spektrumu



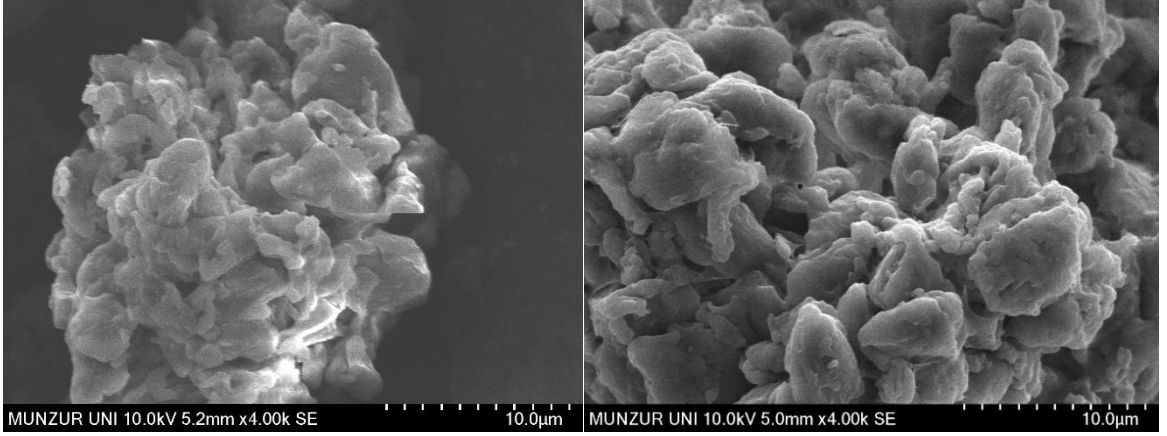
b) Adsorpsiyondan sonra FT-IR spektrumu

Şekil 3.1. Adsorpsiyondan önce ve sonra kitosanın FT-IR spektrumu

Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kitosanın FT-IR spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir. Kitosanın FT-IR spektrumu (adsorpsiyondan önce ve sonra) hidrojen bağlı O-H’ye karşılık gelen 3355 cm^{-1} ’de büyük ve yoğun bantlar gösterir birkaç N-H germe bandı ile örtüşen bir kısım uzatır. 1657 , 1582 ve 1371 cm^{-1} ’deki karakteristik absorpsiyon bantları, artık N-asetil gruplarının sırasıyla C=O germe (amid I), N-H bükme (amid II) ve C-N germe (amid III) modlarına bağlanabilir. 888 ve 1018 cm^{-1} ’deki bantlar, -C-O-C-glikosidik bağlanma titreşimine bağlanır. Wang ve ark. (2016) çalışmalarında benzer bir durum bildirmiştir.

3.2. SEM Çalışmaları

Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kitosanın SEM görüntüsü ve element spektrumu sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te verilmiştir.

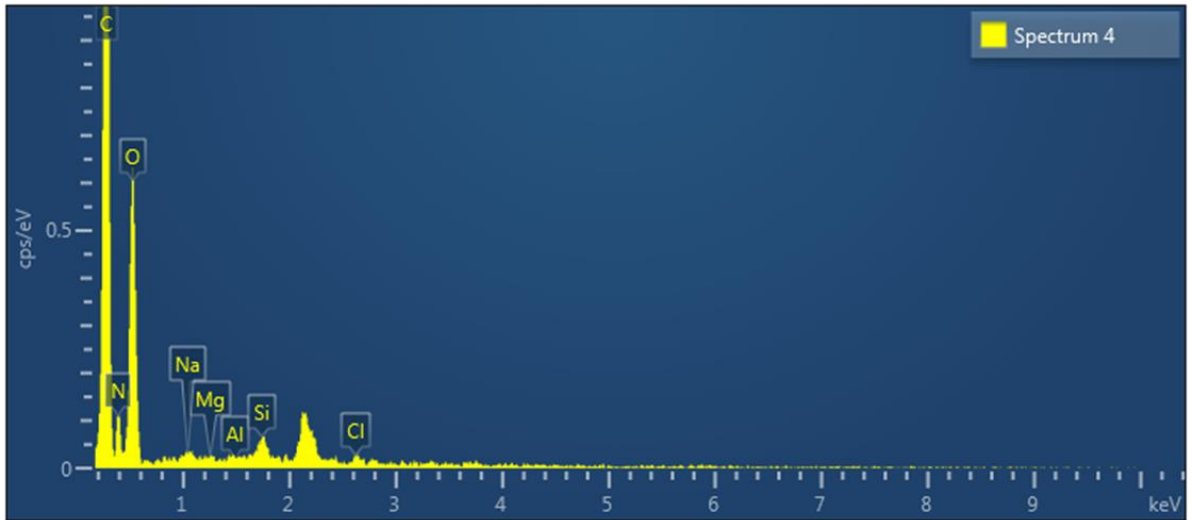


a) Adsorpsiyondan önce kitosan

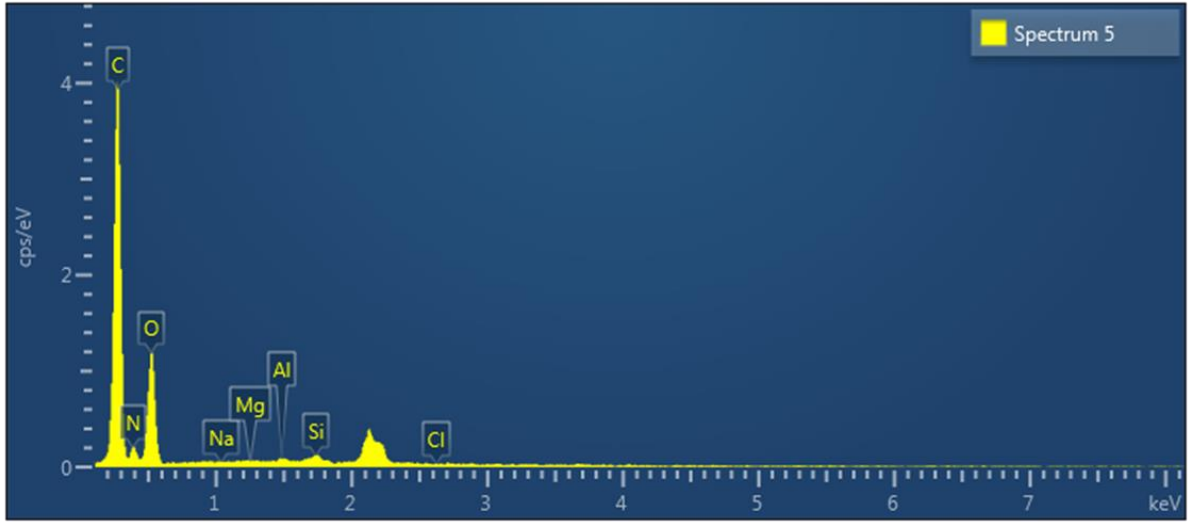
b) Adsorpsiyondan sonra kitosan

Şekil 3.2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kitosanın SEM görüntüsü

Şekil 3.2’de, kitosanın yapısı adsorpsiyon öncesi ve sonrasında incelendiğinde, tetrasiklinin adsorpsiyon sonrası kitosana bağlandığı görülmektedir. Bu durum, çalışmamızda, tetrasiklin sulu çözeltilerinden KOİ’nin kitosan ile nasıl giderildiğini açıkça göstermektedir.



a) Adsorpsiyondan önce kitosanın elementel spektrumu



b) Adsorpsiyondan sonra kitosanın elementel spektrumu

Şekil 3.3. Adsorpsiyondan önce ve sonra kitosanın elementel spektrumu

Şekil 3.3'ten görüldüğü gibi, adsorpsiyondan önce ve sonra yapılan elementel spektrumun sonuçlarına göre, C elementinin adsorpsiyondan sonra ağırlık olarak yaklaşık % 9 arttığı, ancak O, Si, N ve Ca' nın çok fazla değişmediği, Na, Mg ve Cl'nin azaldığı tespit edildi.

SEM analizinde kitosanın element bileşenleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Adsorpsiyondan önce ve sonra SEM analizinde kitosanın element bileşenleri

Adsorpsiyondan önce			Adsorpsiyondan sonra		
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
C	50.49	57.17	C	54.78	61.07
O	31.31	26.62	O	30.16	25.25
Si	0.91	0.44	Si	0.62	0.29
N	15.43	14.99	N	13.66	13.06
Na	0.29	0.17	Na	0.00	0.00
Mg	0.15	0.09	Mg	0.02	0.01
Ca	0.54	0.18	Ca	0.40	0.13
Al	0.06	0.03	Al	0.36	0.18
Cl	0.81	0.31	Cl	0.00	0.00
Toplam	100	100	Total	100	100

3.3. Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada, merkezi kompozit tasarımı, KOİ'nin TC sulu çözeltilerinden kitosan ile giderilmesi için dört değişken faktörü (pH, TC konsantrasyonu, zaman ve adsorbent miktarı) optimize etmek için kullanıldı. Tablo 3.2'de merkezi kompozit tasarımı kullanılarak, TC sulu çözeltilerinden kitosan ile KOİ giderimi için optimizasyon parametreleri verilmiştir.

Tablo 3.2. KOİ giderimi için optimizasyon parametreleri

Run	A pH	B TC konsantrasyonu (mg/L)	C Temas süresi (dk)	D Sorbent miktarı (g/100 mL)	R %	
					R _{Exp}	R _{Pred}
1	9	100	15	1	55.41	50,63
2	6	200	30	0.75	70.14	66,61
3	3	100	15	1	55.35	49,08
4	3	100	45	0.5	44.32	39,88
5	6	200	60	0.75	64.92	71,01
6	3	300	45	0.5	51.39	45,91
7	9	100	45	0.5	51.46	43,9
8	6	200	30	0.75	60.89	66,61
9	9	300	45	0.5	72.41	76,58
10	6	200	30	0.75	67.67	66,61
11	6	200	30	0.75	65.15	66,61
12	6	400	30	0.75	69.67	62,17
13	6	0	30	0.75	0	19,83
14	3	300	15	1	61.45	58,74
15	12	200	30	0.75	60.11	52,32
16	9	100	45	1	54.23	51,33
17	6	200	30	0.25	72.14	79,32
18	9	100	15	0.5	51.52	54,69
19	3	100	15	0.5	71.52	53,31
20	6	200	30	0.75	66.92	66,61
21	3	300	45	1	57.35	52,09
22	9	300	15	0.5	91.3	92,09
23	9	300	15	1	84.59	86,94
24	6	200	0	0.75	82.23	88,46
25	3	300	15	0.5	63.25	64,06
26	9	300	45	1	74.97	82,92
27	0	200	30	0.75	0	20,11
28	3	100	45	1	58.2	47,15
29	6	200	30	1.25	76.28	81,43
30	6	200	30	0.75	68.9	66,61

Tepki ve değişkenler arasındaki ilişkinin Denklemi (A, B, C ve D) kitosan ile KOİ giderimini açıklamak için kullanılır. Regresyon denklemi aşağıdaki gibidir:

$$RE (\%) = 66.61 + 8.05xA + 10.59xB - 4.36xC + 0.5275xD + 6.66xAB + 0.666xAC + 0.04xAD - 1.18xBC - 0.2725xBD + 2.87xCD - 7.60xA^2 - 6.40xB^2 + 3.28xC^2 + 3.44xD^2 \quad (3.1)$$

Bu denklemde: A, pH; B, giriş TC konsantrasyonu; C, temas süresi ve D, sorbent miktarıdır.

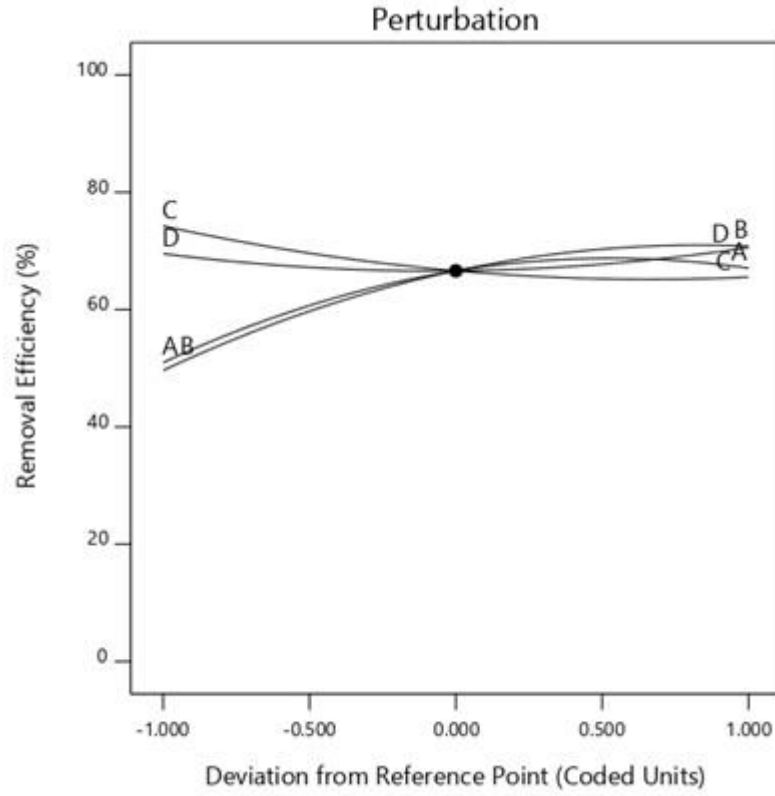
Kuadratik modelin p değeri 0,05'ten küçüktü ($p < 0,05$). Bu nedenle, ikinci dereceden modelin anlamlı olduğu bulundu. F değeri $F_{ANOVA}=5,28$ olarak bulundu. Bu nedenle model onaylandı. Modelin uygunluğu, R^2 ile kontrol edildi. $R^2=0,8313$ olarak hesaplandı ve cevaptaki değişkenliğin % 83,13'ünün model tarafından açıklanabileceğini gösterdi. Deneysel ve öngörülen değerler arasındaki sapma çok düşüktü. Varyasyon değeri, C.V. %=18,44 olarak hesaplandı. Adeq kesinliği, sinyal/gürültü oranını ölçmekte olup 4'ten büyük bir oran arzu edilir. Bu çalışmada, bu oran 18,44 idi ve bu da yeterli bir sinyal olduğunu gösteriyor. TC sulu çözeltilerinden KOİ giderimi için varyansın kitosan ile analizi Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. KOİ giderimi için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F-test	p probe>F-test
Model	9294.64	14	663.90	5.28	0.0014
A	1556.55	1	1556.55	12.38	0.0031
B	2689.01	1	2689.01	21.39	0.0003
C	456.58	1	456.58	3.63	0.0760
D	6.68	1	6.68	0.0531	0.8208
AB	710.22	1	710.22	5.65	0.0312
AC	6.97	1	6.97	0.0554	0.8170
AD	0.0256	1	0.0256	0.0002	0.9888
BC	22.28	1	22.28	0.1772	0.6798
BD	1.19	1	1.19	0.0094	0.9238
CD	132.02	1	132.02	1.05	0.3217
A ²	1583.15	1	1583.15	12.59	0.0029
B ²	1124.28	1	1124.28	8.94	0.0092
C ²	295.58	1	295.58	2.35	0.1460
D ²	324.85	1	324.85	2.58	0.1288
Residual	1885.88	15	125.73		
Lack of fit	1832.10	10	183.21	17.04	0.0030
Pure error	53.77	5	10.75		
Cor total	11180.52	29			
Std.Deviat.	11.21				
R ²	0.83.13				
Adj R ²	0.67.39				
Adeq P.	9.1143				
CV %	18.44				

YYY analiz sonuçlarına göre, optimum koşullar şu şekilde bulundu: pH: 8,3, giriş TC konsantrasyonu: 298 mg/L, temas süresi: 15,5 dakika, adsorbent dozu: 0,5 g. Optimum koşullar altında maksimum KOİ giderim verimi % 91,3 olarak belirlenmiştir.

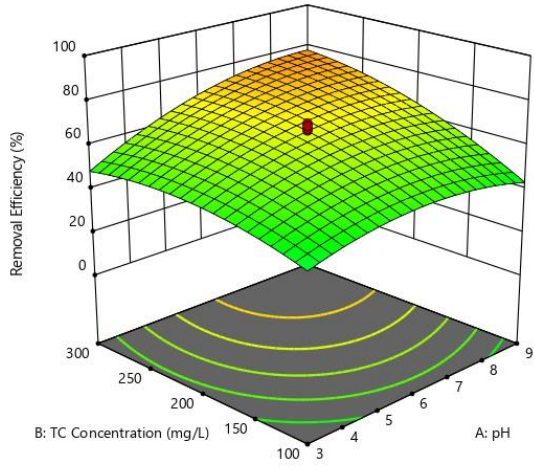
TC sulu çözeltilerinden KOİ giderim etkinliğinin sırasıyla pH, başlangıç TC konsantrasyonları, zaman ve adsorbent dozajından etkilendiği görülmüştür. Kitosan tarafından KOİ giderim etkinliği için perturbasyon grafiği Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



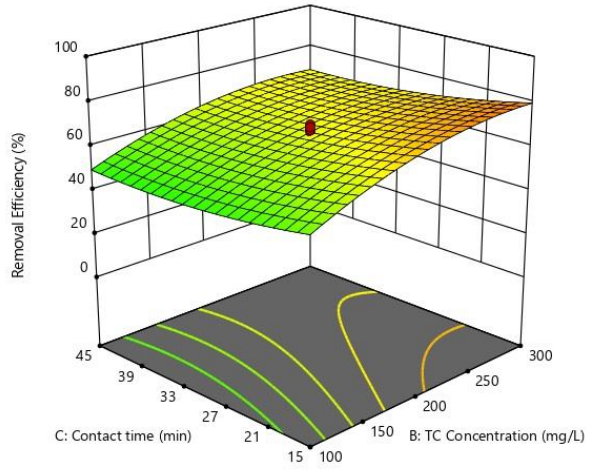
Şekil 3.4. Perturbasyon grafiği

Şekil 3.4'e göre, sorbent dozajının (Eğri D) KOİ giderim etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Zaman faktörünün (Eğri C), giderim verimini olumsuz yönde etkilediği ve giderme verimini düşürdüğü gözlenmiştir. A ve B eğrisi, KOİ giderim etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. A ve B eğrisi, pH ve TC konsantrasyonu arttığında, KOİ giderim verimini arttığını göstermiştir.

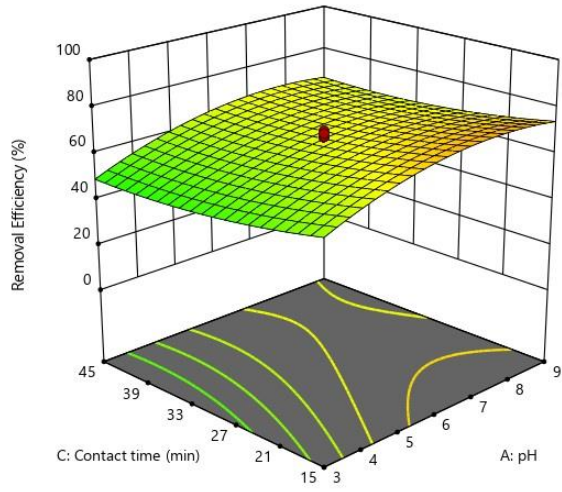
3D yanıt grafikleri, merkezi kompozit tasarımı kullanılarak elde edildi ve 4 farklı parametrenin kombinasyonu ile üretildi. Her parametre için 3D yanıt grafikleri, Şekil 3.5'te verilmiştir.



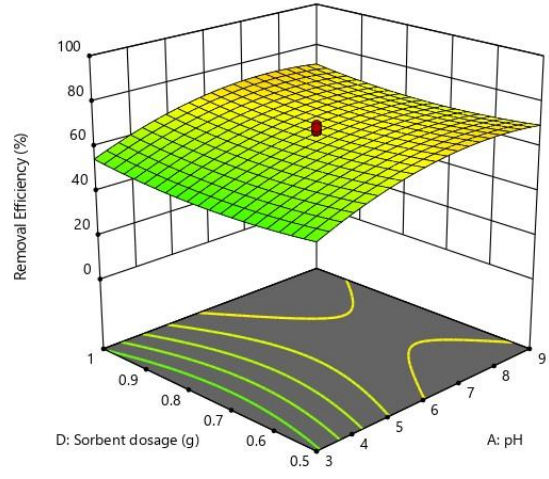
a)



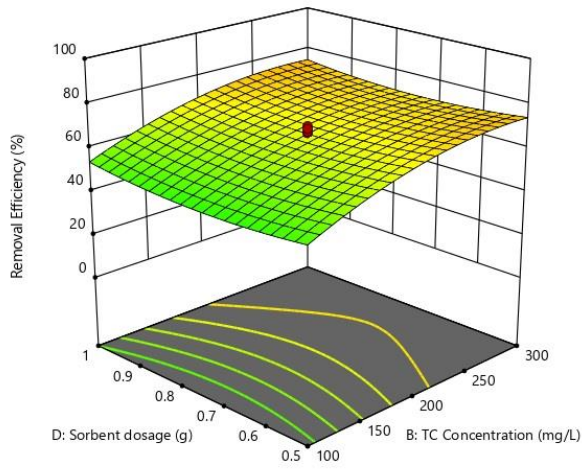
b)



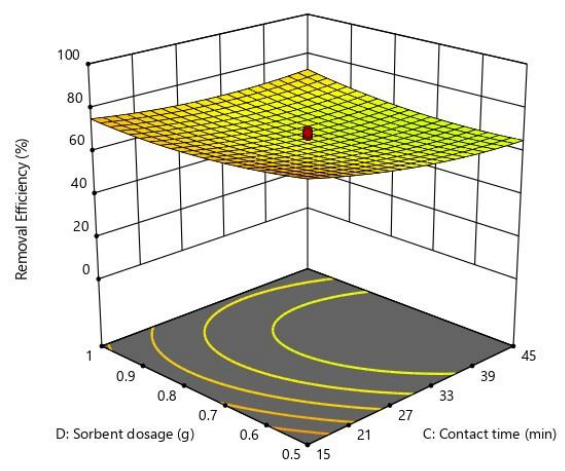
c)



d)



e)



f)

Şekil 3.5. 3D cevap grafikleri

Temas süresinin etkisi kontur ve yüzey çizimleri ile incelenmiştir. Şekil 3.5 değerlendirildiğinde, KOİ giderim verimi, sorbent dozajı için 15,5 dakika olduğunda en yüksek seviyesine ulaştı. KOİ giderim verimi, temas süresinin artmasıyla artmıştır. Benzer şekilde, KOİ giderim verimi giriş TC konsantrasyonlarının artmasıyla artmıştır. Bu, kitosanın tetrasklin maddesiyle daha fazla etkileşime girdiğini ve daha fazla TC'nin kitosan tarafından tutulduğunu gösterir. Ayrıca, bu durum KOİ'nin kitosan ile giderildiğini gösterir. Bu nedenle, giriş TC konsantrasyonları KOİ giderim verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. TC konsantrasyonu optimize edildikten sonra, en yüksek KOİ giderim verimi 298 mg/L'de elde edildi. Başlangıç TC konsantrasyonu arttığında, KOİ giderim verimi de arttı. Bu durum sorbent aktivitesindeki artışla açıklanabilir. Sorbent dozajı, TC sulu çözeltilerinde KOİ giderimi verimini etkiler. Sorbent (kitosan) dozu arttığında, KOİ giderim verimi artmış ve maksimum seviyesine 0,5 g/100mL'ye ulaşılmıştır. Sorbent dozu optimize edildikten sonra, KOİ giderim verimi azalmıştır. Bu durum, kitosan yüzeyinin tetrasiklini tutma kapasitesine bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir. TC sulu çözeltilerinde maksimum KOİ giderim verimi, pH 8,3'te gözlemlendi. pH optimize edildikten sonra, KOİ giderim verimi arttı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

TC sulu çözeltilerinden KOİ giderimi için sorbent olarak kitosan kullanıldı. Bu amaçla, merkezi kompozit tasarımı, dört değişken faktörü (giriş TC konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sorbent dozajı) TC sulu çözeltilerinden kitosan ile KOİ giderimini optimize etmek için kullanıldı. İncelenen parametreler; tetrasiklin konsantrasyonu (100-300 mg/L), pH (3-9), sorbent dozajı (0,5-1,0 g) ve temas süresi (15-45 dakika) olmuştur. Her bir deneysel tasarım tepkisi üzerindeki önemli faktörler ANOVA yardımıyla belirlendi. Kuadratik modelin anlamlı olduğu bulundu. Modelin uygunluğu, R^2 belirleme katsayısı ile kontrol edildi; $R^2 = 0,8313$ olarak hesaplandı ve cevaptaki değişkenliğin % 83,13'ünün model tarafından açıklanabileceğini gösterdi. YYY analiz sonuçlarına göre en uygun TC konsantrasyonu, pH, adsorbent dozajı ve temas süresi için maksimum KOİ giderim verimi % 91,3 olarak belirlendi. En uygun TC konsantrasyonu 298 mg/L, pH değeri 8,3, adsorbent dozajı 0,5 g ve temas süresi 15,5 dakika olarak elde edildi. Sonuç olarak, kitosanın, TC sulu çözeltilerinden KOİ'nin giderilmesi için uygun bir adsorbent olduğu belirlendi. Bu çerçevede kitosan, farklı sulu ortamlardaki kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abellan, M.N., Esplugas, S., Gimenez, J.,** 2009. Photocatalytic degradation of antibiotics: the case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *CatalysisToday*, 144: 131-136.
- Alaca, S.,** 2013. Bor doplanmış elmas elektrotlar kullanılarak tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alaton, I.A., Baykal, E., Dogruel, S., Gerone, G.,** 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environmental Management*, 73: 155-163.
- Altun, İ.,** 2016. Tetrasiklin hidroklorür-kollajen kitosan dolgulu nano doku iskelesi üretimi ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baran, W., Sochacka, J., Wardas, W.,** 2006. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere*, 65: 1295–1299.
- Bautitz, I.R., Raquel F., Pupo, N.,** 2006. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187: 33–39.
- Bel, E., Dewulf, J., Janssen, C., Langenhove, H.V., Witte, B.,** 2009. Influence of ph on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere*, 77: 291-295.
- Boy-Rouraa, M., Mas-Pla, J., Petrovic, M., Gros, M., Soler, D., Brusi, D., Menció, A.,** 2018. Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in ground water: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain). *Science of The Total Environment*, 612(15): 1387-1406.
- Brooks, B.W., Maul, J.D., Belden, J.B.,** 2008. Antibiotics in Aquatic and Terrestrial Ecosystems. *Encyclopedia of Ecology*, 210-217.
- Charuaud, L., Jarde, E., Jaffrezic, A., Thomas, M.F., Bot, B.L.,** 2019. Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate. *Journal of Hazardous Materials* 361: 11919191.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, S.H.,** 2008. Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151: 38–43.
- Demir, E., Yalçın, H.,** 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2): 70-79, 2014 ISSN: 1308-0040, E-ISSN: 2146-0132.

- Deniz, F., Karaman, Ş., 2014.** *Pinus brutia* Ten. (Kızılçam) kozalak ve yaprak biyomasının boya biyosorpsiyon/desorpsiyon potansiyeli. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi* 17(3).
- Elgadir, M.A., Uddin, M.S., Ferdosh, S., Adam, A., Chowdhury, A.J.K., Sarker M.Z.I., 2015.** Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: A review. *Journal of Food and Drug Analysis*, 23(4): 619-629.
- Flaherty, C.M., Dodson, S.I., 2005.** Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival growth and reproduction. *Chemosphere*, 61: 200-207.
- Guillossou, R., Roux, J.L., Mailler, R., Vulliet, E., Rocher, V., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 2019.** Organic micro pollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?. *Chemosphere*, 218: 1050-1060.
- Guo, D., Wang, H., Fu, P., Huang, Y., Liu, Y., Lv, W., Wang, F., 2018.** Diatomite precoat filtration for wastewater treatment: Filtration performance and pollution mechanisms. *Chemical Engineering Research and Design*, 137: 403-411.
- Guo, X., Yan, Z., Zhang, Y., Xu, W., Kong, D., Shan, Z., Wang, Na., 2018.** Behavior of antibiotic resistance genes under extremely high-level antibiotic selection pressures in pharmaceutical wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*, 612: 119-128.
- Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhof H.C., Jorgensen S.E., 1998.** Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36(2): 357-393.
- Islam, G. M., Gilbride, K. A., 2019.** The effect of tetracycline on the structure of the bacterial community in a wastewater treatment system and its effects on nitrogen removal. *Journal of Hazardous Materials*, 371: 130-137.
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W.J., Jung, J., Greaves, J., 2009.** Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*. 78: 533-540.
- Kale, M., 2018.** Biyokütle kullanılarak metal iyon biyosorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Katar, Ş., 2016.** Asidik maden drenajından izole edilen *talaromyces aculeatus* ile bazı boyar maddelerin biyosorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kaushal, J., Seema., Singh, G., Arya, S.K., 2018.** Immobilization of catalase onto chitosan and chitosan-bentonite complex: A comparative study. *Biotechnology Reports*, 18: e00258.

- Kaya, R.H.**, 2011. Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni (II)'nin giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lertsutthiwongn, P., Noomun, K., Khunthon, S., Limpanart, S.**, 2012. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan–montmorillonite. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(5): 502-508.
- Li, S., Wang, D., Li, X.**, 2004. 'Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 34: 109–114.
- Li, G., Yang, H., An, T., Lu, Y.**, 2018. Antibiotics elimination and risk reduction at two drinking water treatment plants by using different conventional treatment techniques. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 158: 154-161.
- Li, S., Shi, W., Liu, W., Li, H., Zhang, W., Hu, J., Ke, Y., Sun, W., Ni, J.**, 2018. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas. *Sci. Total Environ.*, 615: 906-91.
- Li, W., Mu, B., Yang, Y.**, 2019. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, 157: 170.
- Liu, N., Wang, H., Weng, C.H., Hwang, C.C.**, 2018. Adsorption characteristics of Direct Red 23 azo dye onto powdered tourmaline. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8): 1281-1291.
- Liu, H., Yang, Y., Sun, H., Zhao, L., Liu, Y.**, 2018. Fate of tetracycline in enhanced biological nutrient removal process. *Chemosphere*, 193: 998-1003.
- Mckay, G.**, 1996. Use of adsorbans for the removal of pollutions from wastewater. *CRC Press, New York*, 186s.
- Nitzsche, R., Gröngroft, A., Kraume, M.**, 2019. Separation of lignin from beech wood hydrolysate using polymeric resins and zeolites – Determination and application of adsorption isotherms. *Separation and Purification Technology*, 209: 491-502.
- Oturan, N., Wu, J., Zhang H., Sharma V.K., Oturan M.A.**, 2013. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. *Science Direct*. 140-141: 92-97.
- Öztürk, M.**, 2014. Kitosanların metal adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Paulus, G.K., Hornstra, L.M., Alygizakis, N., Slobodnik, J., Thomaidis, N., Medema, G.**, 2019. The impact of on-site hospital wastewater treatment on the down stream communal wastewater system in terms of antibiotics and antibiotic resistance genes. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*.

- Perez, S., Eichhorn, P., Aga, D.S.,** 2005. Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(6): 1361-1367.
- Putra, E.K., Indraswati, N., Ismadji, S., Pranovo, R., Sunarso, J.,** 2009. Performance of Activated Carbon and Bentonite for Adsorption of Amoxicillin from Wastewater: Mechanisms, Isotherms and Kinetics. *Water Research*, 43: 2419-2430.
- Qi, N., Wang, P., Wang, C., Ao, Y.,** 2018. Effect of a typical antibiotic (tetracycline) on the aggregation of TiO₂ nanoparticles in an aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 341: 187-197.
- Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, CV., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, JJ., Ocampo-Pérez, R.,** 2013, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbans. *Environ Manage.* 131: 16-24.
- Sahu, O.,** 2019. Electro-oxidation and chemical oxidation treatment of sugar industry wastewater with ferrous material: An investigation of physicochemical characteristic of sludge. *South African Journal of Chemical Engineering*, 28: 26-38.
- Savcı, S.,** 2005. Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorplabilirliğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Sawyer, C. N., McCarty P. L.,** 1978. Chemistry for environmental engineering. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- Schuerer, N., Stein, E., Inic-Kanada, A., Ghasemian, E., Stojanovic, M., Montanaro, J., Bintner, N., Hohenadl, C., Sachsenhofer, R., Barisani-Asenbauera, T.,** 2018. Effects of chitosan and chitosan N-acetylcysteine solutions on conjunctival epithelial cells. *Journal of EuCornea*, 1(1): 12-18.
- Shankar, A., Kongot, M., Saini, V.K., Kumar, A.,** 2018. Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Szekeres, E., Chiriac, C.M., Baricz, A., Szoke-Nagy T., Lung, I., Soran, M.L., Rudi, K., Dragos, N., Coman, C.,** 2018. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas. *Environ. Pollut.*, 236: 734-744.
- Şenyurt, M.,** 2015. Modifiye edilmiş toz arıtma çamuru kullanılarak biyosorpsiyonla toryum metalinin sulu ortamlardan giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Taşkan, B.,** 2014. Membran biyofilm reaktöründe tetrasiklin giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- Thompson, E.L.**, 2018. Indicators of anthropogenic change and biological risk in coastal aquatic environments. *Encyclopedia of the Anthropocene*, 3: 97-124.
- Tian, X., Liu, J., Wang, Y., Shi, W., Shan, Z., Zhou, J., Liu, J.**, 2019. Adsorption of antibiotics from aqueous solution by different aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505: 72-78.
- Topal M., Uslu Şenel, G., Obek, E., Arslan Topal E.I.**, 2016. Investigation of relationships between removals of tetracycline and degradation products and physicochemical parameters in municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management*, 173: 1-9.
- Topal, M.**, 2014. *Lemna gibba* L.'nin tetrasiklin ve parçalanma ürünlerinin giderimindeki etkinliğinin belirlenmesi. *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Topal, M., Arslan Topal, E.I.**, 2015. Occurrence and fate of tetracycline and degradation products in municipal biological wastewater treatment plant and transport of them in surface water. *Environmental monitoring and assessment*, 187(12): 750-758.
- Topal, M., Uslu, G., Arslan Topal, E.I. A., Öbek, E.**, 2013. Antibiyotiklerin tespiti ve artırılması. Erciyes Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29(2).
- Topal, M., Uslu, G., Arslan Topal, E.I., Öbek, E.**, 2012. Antibiyotiklerin kaynakları ve çevresel etkileri. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 1(2): 137-152.
- Türk, H.**, 2014. Nano boyutlu demir partikülleri ile sulu ortamlarda tetrasiklinlerin giderim mekanizmasının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Ulaş, B.**, 2015. Atık sulardan tekstil boyasının biyosorpsiyonla giderilmesinin kesikli sistemde incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Vascöncelos, T.G., Kümmerer, K., Henriques, D.M., Martins, A.F.**, 2009. Ciprofloxacin in Hospital Effluent: Degradation by Ozone and Photoprocesses. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 1154-1158.
- Vu, B.K., Shin, E.W., Snisarenko, O.**, 2010. Adsorption of tetracycline on la-impregnated MCM-41 materials. *Environmental Technology*, 31(3): 233-241.
- Wan Y., Bao, Y. ve Zhou, Q.**, 2010. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil. *Chemosphere*, 80: 807-812.
- Wang, N., Xiao, W., Niu, B., Duan, W., Zhou, L., Zheng, Y.**, 2019. Highly efficient adsorption of fluoroquinolone antibiotics using chitosan-derived granular hydrogel with 3D structure. *Journal of Molecular Liquids*, 281: 307-314.

- Wang, Y., Jiao, WB., Wang, JT., Liu, GF., Cao, HL., Lü, J., 2019.** Amino-functionalized biomass-derived porous carbons with enhanced aqueous adsorption affinity and sensitivity of sulfonamide antibiotics. *Bioresource Technology*, 277: 128-135.
- Xionga, Y., Hozica, D., Goncalvesb, A.L., Simõesb, M., Honga, P.Y., 2018.** Increasing tetracycline concentrations on the performance and communities of mixed microalgae-bacteria photo-bioreactors. *Algal Research*, 29: 249-256.
- Xu, D., Xiao, Y., Pan, H., Mei Y., 2019.** Toxic effects of tetracycline and its degradation products on freshwater green algae. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Yalap, K.S. ve Balcıoğlu, A.I., 2008.** Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi. *İTÜ Dergisi*, 18 (2-3): 51-60.
- Yalçın, K., 2015.** Tetrasiklinlerin sulu ortamlarda bimetalik Cu/Fe nanopartikülü ile sorpsiyon ve parçalanma mekanizması. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Yan, J., Yuan, W., Liu, J., Ye, W., Lin, J., Xie, J., Huang, X., Gao, S., Xie, J., Liu, S., Chen, W., Zhang, H., 2019.** An integrated process of chemical precipitation and sulfate reduction for treatment of flue gas desulphurization wastewater from coal-fired power plant. *Journal of Cleaner Production*, 228: 63-72.
- Yılmaz, E., Tekinay, A.A., Çevik, N., 2006.** Deniz ürünleri kaynaklı fonksiyonel gıda maddeleri. *Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 23(1/1): 523-527.
- Yue, Y., Peng, Z., Wang, W., Cai, Y., Tan, F., Wang, X., Qiao, X., 2019.** Facile preparation of MgO-loaded SiO₂ nanocomposites for tetracycline removal from aqueous solution. *Powder Technology*, 347: 1-9.
- Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv J., 2011.** Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 78: 26-33.
- Zhang, S.H., Wang, J., 2010.** Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349: 578-582.
- Zhou, S., Zhang, D., Wang, H., Li, X., 2019.** A modified BET equation to investigate supercritical methane adsorption mechanisms in shale. *Marine and Petroleum Geology*, 105: 284-292.
- Zhou, L.J., Ying, G.G., Zhao, J.L., Yang, J.F., Wang, L., Yang, B., Liu, S., 2011.** Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the yellow river, hai river and liao river in northern China. *Environ. Pollut.*, 159(7): 1877-1.

ÖZGEÇMİŞ

1991 Yılında Siirt ilinde doğdu. İlk ve orta tahsilini Siirt'te tamamladıktan sonra 2016 yılında Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2016 Yılında Munzur Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitime başladı. Halen yüksek lisans eğitime devam etmektedir. 2017 yılından itibaren Siirt Aksu Geri Dönüşüm tesisinde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.

