

**KİTOSAN VE HALLOYSİT BAZLI NANOPARTİKÜLLER
KULLANILARAK KESİKLİ KARIŞTIRMALI KAPLARDA
ADSORPSİYON YOLUYLA SULU ORTAMLARDAN ANTİBİYOTİK
GİDERİMİ**

**ANTIBIOTIC REMOVAL BY ADSORPTION USING CHITOSAN AND
HALLOYSITE BASED NANOPARTICLES FROM AQUEOUS
MEDIUM IN BATCH STIRRED REACTORS**

SELCAN ERDEM

PROF. DR. YEŞİM SAĞ AÇIKEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2018

SELCAN ERDEM' in hazırladığı "**Kitosan ve Halloysit Bazlı Nanopartiküller Kullanılarak Kesikli Karıştırmalı Kaplarda Adsorpsiyon Yoluyla Sulu Ortamlardan Antibiyotik Giderimi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

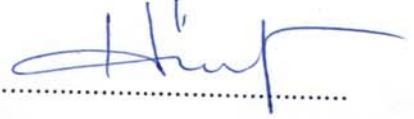
Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU
Başkan



Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Danışman



Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN
Üye



Doç. Dr. Yeliz AŞÇI
Üye



Dr. Öğretim Üyesi Neşe KEKLİKCİOĞLU ÇAKMAK
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

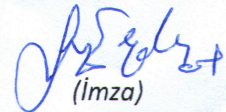
YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**
(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etseniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)
- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**
(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)
- Tezimin/Raporumun 2021 tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**
- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

29 /05 / 2018


(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Selcan Erdem

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14/05/2018

SELCAN ERDEM

ÖZET

KİTOSAN VE HALLOYSİT BAZLI NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK KESİKLİ KARIŞTIRMALI KAPLARDA ADSORPSİYON YOLUYLA SULU ORTAMLARDAN ANTİBİYOTİK GİDERİMİ

SELCAN ERDEM

Yüksek Lisans Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL

2018

Bu tez çalışması kapsamında kitosan ve aljinat polimerleri kullanılarak halloysit bazlı kompozitler sentezlenmiş ve bu kompozitler ile tetrasiklin antibiyotiği içeren çözeltilerde kesikli karıştırmalı kaplarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Halloysit/ kitosan kompozitler ve halloysit/ aljinat hidrojel küreler sentezlendikten sonra, partiküllerin kristal yapılarının incelenmesi ve kompozitleştirme sonucu oluşan yapıların karşılaştırılması amacıyla XRD (X Işını Kırınım) analiz metodu, yüzey morfolojilerini anlamak amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), bağlanmaların gerçekleştiği grupların saptanması amacıyla FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) ve sıcaklığın yapısal etkilerini gözlemlemek için TGA (Termogravimetrik Analiz)-DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizleri yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan halloysit/ kitosan kompozitler ve halloysit/ aljinat hidrojel küreler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçları, halloysit, kitosan nanopartiküller ve aljinat kürelerin tek başına sorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Halloysit nanotüplerin sorbent olarak kullanıldığı sistemde en yüksek tetrasiklin adsorpsiyon verimi %73.53 olarak pH 5.00 ortamında saptanmıştır.

Kitosan nanopartiküller ve aljinat hidrojel kürelerin sorbent olarak kullanıldığı sistemlerde ise adsorpsiyon verimleri oldukça düşüktür.

Maksimum tetrasiklin adsorpsiyon verimliliği, pH 8.50' de, halloysitin kitosana kütle oranının 3:1 olduğu kompozit ile % 88.28 olarak elde edilmiştir. Halloysit nanotüpler ile aljinatın farklı kütle oranlarda birleştirilmesiyle sentezlenen kompozit hidrojel kürelerin sorbent olarak kullanıldığı sistemlerde halloysitin aljinata en uygun kütle oranı 3:1 olarak belirlenmiş ve pH 2.80 değerinde %73.06 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

Bu tez kapsamında halloysit nanotüpler, halloysit/ kitosan nanokompozitler ve halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin tetrasiklin adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiştir. Halloysit nanotüpler ile tetrasiklin adsorpsiyonunda deneysel verilerin en iyi uyum gösterdiği modelin Langmuir Modeli olduğu belirlenmiştir. Öte yandan halloysit/ kitosan ve halloysit/aljinat sorbentlerinin tetrasiklin adsorpsiyonunun da Freundlich Modeline daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir. Halloysit/ kitosan nanokompozitlerin tetrasiklin adsorpsiyonu aynı zamanda Langmuir Modeli' ne de uyum gösterirken, halloysit/ aljinat kürelerin tetrasiklin adsorpsiyonunun Langmuir Modeli ile temsil edilemediği belirlenmiştir.

Tetrasiklinin halloysit nanotüplere, halloysit/ kitosan nanokompozitlere ve halloysit/ aljinat hidrojel kürelere adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek üzere yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumları incelenmiştir. Halloysit nanotüplerin ve halloysit/ kitosan nanokompozitlerin tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele, halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin tetrasiklin adsorpsiyonunun ise yalancı birinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum gösterdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Halloysit nanotüp, halloysit/ kitosan nanokompozit, halloysit/ aljinat hidrojel küre, adsorpsiyon, tetrasiklin.

ABSTRACT

ANTIBIOTIC REMOVAL BY ADSORPTION USING CHITOSAN AND HALLOYSITE BASED NANOPARTICLES FROM AQUEOUS MEDIUM IN BATCH STIRRED REACTORS

SELCAN ERDEM

Master of Science, Chemical Engineering Dept.

Supervisor: Prof. Dr. YESIM SAG ACIKEL

2018

The halloysite- based composites were produced by using chitosan and alginate in this study. These composites were used as sorbents to remove tetracycline antibiotics from aqueous solution in batch stirred reactors.

After the synthesis of the halloysite/ chitosan nanocomposites and halloysite/ alginate hydrogel beads, to investigate the crystalline structure and to compare the structures after composite formation XRD (X-Ray Diffraction), to see the surface morphology SEM (Scanning Electron Microscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy), to obtain the groups which is bonded chemically FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), to observe the structural effects of temperature TGA (Thermogravimetric Analysis) and DSC (Differential Scanning Calorimeter) analyses were performed.

The results of adsorption studies by using the halloysite/ chitosan composites and the halloysite/ alginate hydrogel beads were compared with the adsorption results by

using the halloysite nanotubes, chitosan nanoparticles and alginate beads as a sorbent only.

The maximum adsorption efficiency using halloysite nanotube as a sorbent was obtained as 73.53% at pH 5.00.

The adsorption efficiency for the systems using the chitosan nanoparticles and alginate hydrogels as sorbent is very low relatively.

In the systems using composite hydrogel spheres synthesized by combining halloysite nanotubes with alginate at different mass ratios, the optimum mass ratio of halloysite to alginate was determined as 3:1 and a adsorption efficiency of 73.06% at pH 2.80 was reached.

In this thesis, the compliance of the tetracycline adsorption on halloysite nanotubes, halloysite/ chitosan nanocomposites and halloysite/ alginate beads to the Langmuir and Freundlich models was investigated. It was determined that the experimental data of tetracycline adsorption on halloysite nanotubes show the best fit to the Langmuir Model. On the other hand, tetracycline adsorption on halloysite/ chitosan and halloysite/ alginate sorbents was detected to be better represented by the Freundlich Model. It has been determined that tetracycline adsorption of halloysite/ chitosan nanocomposites was also compatible with the Langmuir model while tetracycline adsorption of halloysite/ alginate beads can not be represented by the Langmuir model.

The fit of adsorption kinetics of tetracycline on halloysite nanotubes, halloysite/chitosan nanocomposites and halloysite/ alginate beads to pseudo first order and pseudo second order kinetic models were evaluated. The tetracycline adsorption on halloysite nanotubes and halloysite/ chitosan nanocomposites showed better fit to the pseudo second order kinetic model. On the other hand, the tetracycline adsorption on halloysite/ alginate hydrogel beads was seen to be represented by the pseudo-first order model.

Keywords: halloysite nanotube, halloysite/ chitosan nanocomposite, halloysite/ alginate hydrogel beads, tetracycline.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda bana yol gösteren ve tez yazım sürecimdeki fedakarlıklarını unutmayacağım saygı değer hocam Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıkeli'e, Doğduğum günden bu yana hayatımın her anında yanımda olan ve desteklerini hep hissettiğim annem Havva Erdem, babam Orhan Erdem ve kardeşim Erhan Erdem'e,

Tüm bu süreçlerde her anlamda en büyük yardımcım ve motivasyon kaynağım olan eşim Gazi Aksoy'a ve heyecanla aramıza gelmesini beklediğimiz oğlumuz Boran Aksoy'a

Çalışmamın bir kısmında aynı odayı, yüksek öğrenimin her türlü getirisini ve zorluklarını paylaştığım ve kazandığım en değerli insanlardan biri olan Yük. Müh. Otgonbayar Namkhai'ye,

Laboratuvar arkadaşlarım Merve Öztekin, Ezgi Türkeş, Burcu Nazlı ve Görkem Polat'a,

Karakterizasyon çalışmalarımın bir kısmında yardımlarını esirgemeyen Kimya Müh. Belgin Aslan'a,

Çalışmamda destek gördüğüm herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. ANTİBİYOTİKLER VE ÇEVRE KİRLİLİĞİ	3
3. GELENEKSEL ANTİBİYOTİK GİDERİM YÖNTEMLERİ VE ADSORPSİYON HAKKINDA LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
3.1. Antibiyotik İçeren Atık Suların Arıtılması için Yöntemler.....	8
3.1.1. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyon Yöntemi	8
3.1.2. Halloysit Nano Tüplerive Polimer Kompozitleri	9
3.1.3. Kitosan ve Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti	10
3.1.4. Halloysit/ Aljinat Hibrit Hidrojel Küre Yapıları	10
3.2. Tetrasiklinler.....	11
4. ADSORPSİYON TEORİSİ.....	13
4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	13
4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	14
4.2.1. Langmuir İzotermi	15
4.2.2. Freundlich İzotermi	16
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
4.3.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	17
4.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model.....	18
5. MATERYAL VE METOD	19
5.1. Kullanılan Malzemeler.....	19
5.2. Kitosan Nanopartiküllerin Hazırlanması	19
5.3. Halloysit/ Kitosan Nanokompozitinin Hazırlanması	19
5.4. Aljinat Hidrojellerin Hazırlanması	19
5.5. Halloysit/ Aljinat Hidrojel Kürelerin Hazırlanması	20
5.6. Tetrasiklin Kalibrasyon Doğrusunun Çıkarılması.....	20
5.7. Halloysit/ Kitosan Nanokompozitlerin ve Halloysit/ Aljinat Hidrojellerin Karakterizasyona Hazırlanması	21
6. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMA SONUÇLARI.....	22
6.1. FTIR Analizleri Sonuçları	22
6.2. TGA-DTG Analizleri Sonuçları	25
6.2.1. Halloysit, Kitosan ve 3:1 Halloysit/ Kitosan Nanokompozit TGA-DTG Analizlerinin Karşılaştırılması.....	25
6.2.2. Halloysit, Aljinat Hidrojeller ve 3:1 Halloysit/ Aljinat Hidrojel Küreler TGA-DTG Analizlerinin Karşılaştırılması	29
6.3. DSC Analizleri	32

6.3.1. Halloysit, Kitosan ve 3:1 Halloysit/ Kitosan DSC Analizleri	32
6.3.2. Halloysit, Aljinat Hidrojeller ve 3:1 Halloysit/ Aljinat Hidrojel Küreler DSC Analizleri	34
6.4. SEM Analizleri.....	34
6.4.1. Aljinat/ Halloysit Hibrit Küreleri SEM Analizi.....	34
6.5. TEM Analizleri	37
6.5.1. Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti TEM Analizi.....	37
6.6. XRD Analizleri	39
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
7.1. Halloysit Nanotüpleri ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları	41
7.2. Halloysit Nanotüpleri ile Tetrasiklin Adsorpsiyonunda İletkenlik Etkisinin İncelenmesi.....	41
7.3. Halloysit/ Kitosan Kompozitleri ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları	41
7.4. Halloysit/Aljinat Hidrojel Küreler ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları	42
7.5. Saf Aljinat Küreler ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları.....	42
7.6. Kitosan Nanopartiküller ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları	42
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	43
8.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Adsorpsiyon Çalışmaları	43
8.1.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu	43
8.1.2. Ortam pH' ı 2.80' de Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu.....	43
8.1.3. Ortam pH' ı 5.00' da Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu.....	43
8.1.4. Ortam pH' ı 8.50' de Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu.....	44
8.1.5. Farklı pH Ortamlarında Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonunun Karşılaştırılması	45
8.1.6. Ortamda NaCl Varlığında Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu.....	47
8.2. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Kitosan Nanopartiküller Üzerine Adsorpsiyonu	49
8.3. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/Kitosan Kompoziti Üzerine Adsorpsiyonu	51
8.3.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 1:1 Kütle Oranında Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu	51
8.3.2. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 1:2 Kütle Oranında Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu	54

8.3.3. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 2:1 Oranında Birleşen Halloysit/ Kitosan Kompoziti Üzerine Adsorpsiyonu	56
8.3.4. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 3:1 Oranında Birleşen Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu	58
8.3.5. Kütlice Farklı Oranlarda Halloysit/ Kitosan İçeren Kompozitler ile Tetrasiklin Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	60
8.3. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Aljinat Hidrojel Küreler Üzerine Adsorpsiyonu	63
8.4. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/ Aljinat Hidrojel Küreler Üzerine Adsorpsiyonu	65
8.4.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 1:1 Kütle Oranında Halloysit/ Aljinat İçeren Kompozit Üzerine Adsorpsiyonu	65
8.4.2. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 3:1 Kütle Oranında Halloysit/Aljinat İçeren Kompoziti Üzerine Adsorpsiyonu	67
8.4.3. Farklı Kütle Oranlarında Halloysit/Aljinat İçeren Kompozitler ile Tetrasiklin Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	70
8.5. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüplerine Adsorpsiyon Dengesinin Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi.....	71
8.5.1. Langmuir Adsorpsiyon Modeline Uyum	71
8.5.2. Freundlich Adsorpsiyon Modeline Uyum.....	72
8.5.3. Adsorpsiyon Modellerine Uyumun Karşılaştırılması.....	73
8.6. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/ Kitosan ve Halloysit/ Aljinat Kompozitleri Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi.....	73
8.6.1. Langmuir Adsorpsiyon Modeline Uyum	74
8.6.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum	75
8.6.3. Adsorpsiyon Modellerine Uyumun Karşılaştırılması.....	76
8.7. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüplerine Adsorpsiyonunun Kinetik Modellerine Uyumunun İncelenmesi	77
8.7.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	77
8.7.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	79
8.8. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/ Kitosan ve Halloysit/ Aljinat Kompozitleri Üzerine Adsorpsiyonunda Kinetik Modellerine Uyumun İncelenmesi	80
8.8.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	80
8.8.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	82
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
10. KAYNAKLAR.....	89
11. ÖZGEÇMİŞ	95

ÇİZELGELER

Çizelge 8. 1. Farklı pH değerlerinde tetrasiklin antibiyotiğinin halloysit üzerine adsorpsiyonunda, ilk hız değerleri ve denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 2 g/ l, 150 rpm).	47
Çizelge 8. 2. İletkenliğin artışına göre tetrasiklinin halloysit üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).	48
Çizelge 8. 3. Kitosan nanopartiküller üzerine farklı tetrasiklin derişimlerinin adsorpsiyonunda, ilk hız değerleri ve denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 1 g/ l, 150 rpm).	50
Çizelge 8. 4. pH ve sorbent miktarının artışına göre tetrasiklinin 1:1 kütle oranında halloysit/kitosan nanokompoziti üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 1 g/ l- 7.5 g/ l- 10 g/ l, 150 rpm).	51
Çizelge 8. 5. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklinin 1:2 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları, denge adsorpsiyon kapasite ve verimleri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).	55
Çizelge 8. 6. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklin antibiyotiğinin 2:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (Ci= 50 mg/l, T= 25°C, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).	57
Çizelge 8. 7. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklin antibiyotiğinin 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (T= 25 °C, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).	60
Çizelge 8. 8. Farklı pH' larda tetrasiklin antibiyotiğinin farklı kütle oranlarında halloysit/ kitosan içeren kompozit partikülleri üzerine adsorpsiyonunda denge kapasitelerinin ve adsorpsiyon verimliliklerinin karşılaştırılması(T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).	61
Çizelge 8. 9. Halloysit, kitosan nanopartikül ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin tetrasiklin antibiyotiğini adsorplama verilerinin karşılaştırılması (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).	64
Çizelge 8. 10. Aljinat hidrojel küreler üzerine farklı tetrasiklin derişimlerinin adsorpsiyonunda, ilk hız değerleri ve denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 2 g/ l, 150 rpm).	65
Çizelge 8. 11. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, 1:1 halloysit/ aljinat kürelere tetrasiklin adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan derişim, kapasite ve verimleri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).	66
Çizelge 8. 12. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklinin 3:1 halloysit/ aljinat kompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan tetrasiklin derişimleri, kapasite ve verimleri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).	68

Çizelge 8. 13. Farklı pH' larda tetrasiklin antibiyotiğinin farklı oranlarda birleşen halloysit/ aljinat hidrojel küreleri üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	71
Çizelge 8. 14. Halloysit, aljinat, 3:1 halloysit/ aljinat ve 1:1 halloysit/ aljinat kompozitinin tetrasiklin antibiyotiğini adsorplama verilerinin karşılaştırılması (T= 25 °C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	71
Çizelge 8. 15. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm sabitleri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g,150 rpm)......	72
Çizelge 8. 16. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm sabitleri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	72
Çizelge 8. 17. Halloysit/ kitosan ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	75
Çizelge 8. 18. Halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).	76
Çizelge 8. 19. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2g, 150rpm).....	78
Çizelge 8. 20. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	79
Çizelge 8. 21. Halloysit/ kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, pH= 8.50, msorbent= 0.5 g, 150rpm).	81
Çizelge 8. 22. Halloysit/ aljinat hidrojel küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 0.5 g, 150rpm).	81
Çizelge 8. 23. Halloysit/ kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, pH= 8.50, msorbent= 0.5 g, 150rpm).	83
Çizelge 8. 24. Halloysit/ aljinat hidrojel küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 0.5 g, 150rpm).	83

ŞEKİLLER

Şekil 4.1. Adsorpsiyon İzotermelerinin gösterimi.....	14
Şekil 5.1. Tetrasiklin Çalışma Doğrusu.....	21
Şekil 6. 1. Saf HNT nano tüplerinin FT-IR spektrumu.....	23
Şekil 6. 2. Saf kitosanın FT-IR spektrumu.	23
Şekil 6. 3. 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin FT-IR spektrumu.....	24
Şekil 6. 4. Saf kitosan ve farklı kütle oranlarında birleşen kitosan/ halloysit nanokompozitinin FT-IR spektrumları (yukarıdan aşağıya CTS, 1:2 HNT/ CTS, 1:1 HNT/ CTS, 2:1 HNT/ CTS, 3:1 HNT/ CTS).....	24
Şekil 6. 5. Saf aljinatın FT-IR spektrumu.	25
Şekil 6. 6. 3:1 Halloysit/ aljinat hidrojel küreciklerin FT-IR spektrumu.	26
Şekil 6. 7. Halloysit nanotüplerin TGA- DTG sonuçları.....	27
Şekil 6. 8. Saf kitosanın TGA- DTG sonuçları	27
Şekil 6. 9.3:1 Halloysit/ kitosan nanokompozitlerin TGA- DTG sonuçları	28
Şekil 6. 10. Halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosanın TGA sonuçları	28
Şekil 6. 11.Halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosanın DTG sonuçları.....	29
Şekil 6. 12. Aljinat hidrojellerin TGA-DTG sonuçları	30
Şekil 6. 13. 3:1 Halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin TGA-DTG sonuçları	30
Şekil 6. 14. Halloysit, aljinat hidrojeller ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin TGA sonuçları.....	31
Şekil 6. 15. Halloysit, aljinat hidrojeller ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin DTG sonuçları.....	31
Şekil 6. 16. Halloysit DSC sonuçları	32
Şekil 6. 17. Saf kitosan DSC sonuçları.....	33
Şekil 6. 18. 3:1 Halloysit/ kitosan DSC sonuçları.....	33
Şekil 6. 19. Halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosan DSC sonuçları.....	34
Şekil 6. 20. Aljinat hidrojellerin DSC sonuçları.....	35
Şekil 6. 21. 3:1 Halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin DSC sonuçları.....	35
Şekil 6. 22. Halloysit, aljinat hidrojeller ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin DSC sonuçları.....	36
Şekil 6. 23. ALG hidrojellere ait SEM görüntüsü.....	36
Şekil 6. 24. (a), (b), (c). 3:1 HNT/ ALG SEM görüntüleri.....	37
Şekil 6. 25.Halloysit nanotüplerin TEM görüntüleri (a) 500 nm' den (b), (c) 100 nm' den	38
Şekil 6. 26. (a, b). 3:1 Halloysit/ kitosan nanokompozitlerin TEM görüntüleri.	39
Şekil 6. 27. Halloysit ve farklı oranlarda sentezlenen HNT/CTS XRD desenleri... 39	
Şekil 6. 28. Halloysit, aljinat, tetrasiklin ve farklı oranlarda sentezlenen HNT/ ALG XRD desenleri.	40
Şekil 8. 1. Tetrasiklin antibiyotikinin halloysite adsorpsiyonunda pH 2.80' de başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	44

Şekil 8. 2. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda pH 5.00' da başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	45
Şekil 8. 3. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda pH 8.50' de başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	45
Şekil 8. 4. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, Ci= 50mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	46
Şekil 8. 5. Farklı pH' larda birim halloysit ağırlığı başına adsoplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	48
Şekil 8. 6. Farklı pH başlangıç değerlerinde halloysite tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T= 25°C, Ci= 50mg/ l, msorbent= 0.2g, 150rpm).....	48
Şekil 8. 7. Birim halloysit ağırlığı başına adsoplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimine iletkenlik artışının etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2g, 150 rpm).....	49
Şekil 8. 8. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonunda adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimine iletkenlik artışının etkisi (T= 25 °C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150rpm).....	49
Şekil 8. 9. Tetrasiklin antibiyotiğinin kitosan nanopartiküllere adsorpsiyonunda pH 5.00' da başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25 °C, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).....	50
Şekil 8. 10. Tetrasiklin antibiyotiğinin 1:1 halloysit/ kitosan nanokompozite adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin ve sorbent miktarının adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25 °C, pH= 2.80- 5.00- 8.50, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.1 g- 0.75 g- 1 g, 150 rpm).....	52
Şekil 8. 11. Birim 1:1 halloysit/kitosan ağırlığı başına adsoplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimine kompozit sorbent miktarı artışının etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, 150 rpm).....	53
Şekil 8. 12. Tetrasiklin antibiyotiğinin 1:1 halloysit/kitosan nanokompozite adsorpsiyonunda,adsorpsiyon verimliliğine kompozit miktarı artışının etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, 150 rpm).....	53
Şekil 8. 13. Tetrasiklin antibiyotiğinin 1:2 kütle oranında halloysit/kitosan içeren kompozite adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.1 g,150 rpm).....	55
Şekil 8. 14. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 1:2 oranında halloysit/ kitosan nanokompozit sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25 °C, pH= 2.80- 5.00- 8.50, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).....	55

Şekil 8. 15. Sabit tetrasiklin derişiminde ve farklı pH' larda, 1:2 oranında halloysit/ kitosan nanokompoziti kullanılarak adsorplanan tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	56
Şekil 8.16. Tetrasiklin antibiyotiğinin 2:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($\text{pH}= 2.80-5.00-8.50$, $T= 25^\circ\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	57
Şekil 8.17. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 2:1 oranında halloysit/ kitosan nanokompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 2.80-5.00-8.50$, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	58
Şekil 8.18. Sabit tetrasiklin derişiminde, 2:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti kullanıldığında tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 2.80-5.00-8.50$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	59
Şekil 8.19. Tetrasiklin antibiyotiğinin 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T= 25^\circ\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	59
Şekil 8.20. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 3:1 oranında halloysit/ kitosan nanokompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T= 25^\circ\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1\text{g}$, 150 rpm).....	60
Şekil 8.21. Sabit tetrasiklin derişiminde, 3:1 halloysit/kitosan nanokompoziti kullanılarak adsorplanan tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T= 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150rpm).....	61
Şekil 8.22. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde 3 farklı pH ortamında halloysit/ kitosan nanokompozit sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T= 25^\circ\text{C}$, halloysit/ kitosan birleşme oranı=1:1- 1:2- 2:1- 3:1, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	62
Şekil 8.23. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde 3 farklı pH ortamında farklı oranda birleşmiş halloysit/kitosan kompozite adsorplanan tetrasiklin için adsorpsiyon verimliliği ($T= 25^\circ\text{C}$, halloysit/ kitosan birleşme oranı= 1:1- 1:2- 2:1- 3:1, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).....	62
Şekil 8.24. Tetrasiklin antibiyotiğinin aljinat hidrojel kürelere adsorpsiyonunda pH 2.80' de başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T= 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).....	64
Şekil 8.25. Tetrasiklin antibiyotiğinin 1:1 halloysit/aljinat kürelere adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T= 25^\circ\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).....	66
Şekil 8.26. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 1:1 halloysit/aljinat küre ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T= 25^\circ\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).....	67

Şekil 8.27. Sabit tetrasiklin derişiminde, 1:1 halloysit/aljinat küreleri kullanılarak elde edilen tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150rpm).....	67
Şekil 8.28. Tetrasiklin antibiyotiğinin 3:1 halloysit/ aljinat kompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	68
Şekil 8.29. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 3:1 kütle oranında halloysit/aljinat içeren kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	69
Şekil 8.30. Sabit tetrasiklin derişiminde, 3:1 halloysit/aljinat kompoziti kullanılarak elde edilen tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	70
Şekil 8.31. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	72
Şekil 8.32. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izotermi (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	73
Şekil 8.33. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin karşılaştırılması (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	74
Şekil 8.34. HNT/CTS ve HNT/ALG ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzotermi (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	74
Şekil 8.35. HNT/CTS ve HNT/ALG ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	75
Şekil 8.36. Halloysit/ kitosan ile tetrasiklin antibiyotiği adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin karşılaştırılması (T= 25°C, pH= 8.50, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	77
Şekil 8.37. Halloysit/ aljinat ile tetrasiklin antibiyotiği adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin karşılaştırılması (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	77
Şekil 8.38. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	78
Şekil 8.39. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).....	79
Şekil 8.40. Halloysit/kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T= 25°C, pH= 8.50, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	80
Şekil 8.41. Halloysit/aljinat hidrojellerile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).....	81

Şekil 8.42. Halloysit/kitosan ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 5.00$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).....82

Şekil 8.43. Halloysit/ aljinat hidrojel küreler ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150 rpm).....83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
nm	Nanometre
ml	Mililitre
l	Litre
g	Gram
mg	Miligram

Kısaltmalar

HNT	Halloysit nanokili
HNT/CTS	Halloysit/Kitosan Nanokompozit
HNT/ALG	Halloysit/Aljinat Hidrojel Küre
TC	Tetrasiklin
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınım Difraktometresi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

1. GİRİŞ

Çevre için tehlikeli atıkların başında toprağa ve sulara karışan organik kirleticiler gelmektedir. Bu kirleticilerin en zararlı bileşenlerinden biri uzun vadede bozunmayan ve kanserojen etkiler yaratan antibiyotiklerdir.

Antibiyotik kirliliği, antibiyotik kullanımının artışıyla birlikte giderek artan bir hal almıştır. Antibiyotiklerin sıklıkla kullanıldığı alanlar insanlarda bakteriyel hastalıkların tedavisi, hayvanlarda çeşitli hastalıklarla mücadele, büyümeyi hızlandırma, hayvanların bağırsaklarındaki bazı mikroorganizmaları yok ederek sindirim, vasıtasıyla besinlerden maksimum verim almayı sağlama gibi alanlardır.

Yaşadığımız ekosistemin en büyük sorunlarından olan kirliliğin başlıca sebeplerinden biri de giderek artan antibiyotik kirliliğidir. Evsel ve endüstriyel atıklar, hastane atıkları ve çiftlik hayvanlarının atıkları ile toprağa ve yüzey ve yer altı sularına karışan antibiyotikler doğa ve canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Antibiyotikler doğada tam bozunurluğu mümkün olmayan ve düşük derişimleri bile toksik bileşenleri açığa çıkaran organik bileşiklerdir. Bu toksik bileşenlerin sulara ve toprağa karışması doğada yaşayan canlı türlerini olumsuz etkilerken, toprak vasıtasıyla besinlere aktarılarak insan sağlığını da bozmakta ve uzun vadede ciddi kanserojen vakalara sebep olabilmektedir. Ayrıca insan vücuduna gereksiz olarak alınan bu bileşenler antibiyotik direnci oluşturmakta; gelecek yıllarda bakteriyel hastalıkların tedavisini güçleştireceği öngörülmektedir.

Antibiyotiklerin gideriminde kullanılan adsorpsiyon yöntemi potansiyel olarak daha tehlikeli yan ürünler üretmek yerine sadece kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağladığı, düşük maliyetli ve tamamen çevre dostu olduğu için tercih edilen bir yöntemdir. Bu amaçla kullanılan adsorbentler yüksek fiyatları ve rejenerasyonlarının güç olması nedeniyle bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajları elimine etmek için tez çalışmasında nanomalzemelerin geniş yüzey alanları, geniş mikrogözenek hacimleri, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımları, kolay modifiye edilebilir olmalarından faydalanılarak konvansiyonel sorbentlere kıyasla ciddi bir alternatif oluşturması açısından çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen ve atık sulardaki

antibiyotiklerin adsorpsiyon yoluyla gideriminde kullanılan halloysit/ kitosan nanokompozitler ve halloysit/ aljinat hibrit hidrojel kürelerin atıksulardan antibiyotik gideriminde yaygın kullanılmayan malzemeler olmaları tez çalışmasında özgün değer niteliği taşımaktadır.

2. ANTİBİYOTİKLER VE ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Antibiyotikler bakteriyel hastalıkların tedavisindeki yaygın kullanımları nedeniyle son yıllarda dikkat çeken bir konu haline gelmiştir. Ancak antibiyotiklerin kullanım alanları bununla sınırlı kalmamıştır. Hayvanlarda hastalıklarla mücadelede ve gelişmeyi hızlandırıcı, yemden yararlanma verimini artırıcı amaçlarla da kullanılmaktadırlar.

Evsel atık, yüzey ve yer altı sularında 100 den fazla tipte farmasötik aktif bileşene rastlanmıştır [1,2]. Özellikle insan ve hayvanlara uygulanan dozların yüzde 95 inden fazlası değişmeksizin ya da metabolit olarak ifraz edilmektedir. Geleneksel atık su arıtım tesislerinin çalışmaları sonucunda dahi antibiyotik bileşenlerinin önemli miktarı çevreye salınmaktadır [3]. Bu antibiyotik bileşenlerin sulu, toprak ve dolayısı ile agroekosisteme geçmesi antibiyotiklere karşı dirençli mikroorganizmaların çoğalmasına yol açabilir. Bilinen antibiyotiklerin tedavi edemediği hastalıklar insan ve hayvan sağlığı açısından büyük tehdit oluşturabilir. Bu nedenle yüksek organik yüke sahip, antibiyotik içeren atıksuların arıtımı içinde yaşadığımız çağın en önemli çevre problemlerinden biri haline gelmiştir. Antibiyotik kullanımı arttıkça toprağa, yüzey ve yer altı sularına karışan atık antibiyotik miktarı da artış göstermiştir. Antibiyotiklerin organik bileşenlerinin doğada bozunmuyor oluşu ve kanserojen etkileri su ve toprak aracılığıyla insanların tüketmekte olduğu besinlere kadar ulaşabilmekte ve insan sağlığı ve doğa açısından uzun vadede tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca insanların bilinçsizce gereksiz antibiyotik kullanımı ile evsel ya da medikal atıklar ve hayvancılık atıklarının yarattığı kirlilik nedeniyle çok sayıda antibiyotik dirençli bakteri ve genin yayılımı söz konusudur.

Bu hızlı yayılma Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 21. yy. da halk sağlığını tehdit eden en tehlikeli üç unsur arasında sınıflandırılmıştır [4]. En yaygın kullanım alanına sahip ilaçlar antibiyotikler, analjezikler, ateş düşürücü ajanlar, yağ düzenleyiciler, hormonlar ve beta blokerleridir [5].

Antibiyotikler içerisinde ise en önemli atık bileşenlerini tetrasiklinler, penisilinler, sülfonamidler, makrolidler ve kinolonlar oluşturur [6].

Bu aktiflerin su atıklarında kalıcı varlıkları dirençli ve tehlikeli bakterilerin de yayılımıyla sonuçlanır [7].

3. GELENEKSEL ANTİBİYOTİK GİDERİM YÖNTEMLERİ VE ADSORPSİYON HAKKINDA LİTERATÜR ÖZETİ

Antibiyotiklerin ekosistemde ölçülebilir sınırların çok üstünde değerlerde saptanması, konvansiyonel arıtım yöntemleri kullanılarak sudan ve atık sulardan etkili bir şekilde giderilemediklerini göstermektedir. Antibiyotiklerin gideriminde kullanılan konvansiyonel yöntemler; biyolojik prosesler, filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon ve kireç sertliği giderilmesidir. Serbest klor (40 dk' da 1 mg/l) bazı antibiyotikleri (sulfonamidler, carbodox ve trimethoprim) yüzey suyundan uzaklaştırabilir, bununla beraber sulfamethoxazole klor giderme esnasında yeniden oluşabilir [8, 9]. Günümüzde bile antibiyotik klorlamanın ürünleri, aktiviteleri ve zehirlilikleri hakkında çok az şey bilinmektedir. Ozonlama, Fenton/ Foto-Fenton ve yarıiletken fotokatalizde en çok çalışılan yöntemler olarak literatürde yer almaktadır. Klor dioksit ve ozonlama kloraminler söz konusu olduğunda etkilidir [10]. Tetrasiklinlerin, kinolonların ve iyonlaşan sulfonamidlerin fotodegradasyonu düşük türbiditedeki sularda gerçekleşir [11, 12, 13].

Son yıllarda en çok gelecek vaat ettiği varsayılan yöntemler olarak ileri yükseltme prosesleri, adsorpsiyon, membran prosesleri ve birleşik (hibrit) yöntemler gösterilmektedir.

İmidazoller ve trimethoprim ile sulphonamidlerin aktif karbon üzerine kesikli adsorpsiyonu incelenmiştir. Daha sonra trimethoprimin kesikli ve sürekli sistemlerdeki adsorpsiyonu karşılaştırılmıştır. Dört nitroimidazolün; dimetridazol (DMZ), metronidazol (MNZ), ronidazol (RNZ) ve tinidazol (TNZ), iki tane ticari aktif karbona ve petrol kömüründen kimyasal aktivasyonla hazırlanmış aktif karbona adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Nitroimidazol adsorpsiyon hızının MNZ > DMZ > RNZ > TNZ sırasıyla azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle molekül boyutunun proseste belirleyici bir faktör olmadığı sonucuna varılmıştır. En yüksek nitroimidazol adsorpsiyon hızı petrol kömüründen yapılmış olan aktif karbon ile elde edilmiştir ve bu durumun karbon hidrofobitesindeki artış ile orantılı olduğu sonucuna varılmıştır [14].

Amoxicillin (beta-laktam antibiyotiği) için aktif karbon ve bentonit ile adsorpsiyon incelenmiştir. Adsorpsiyon potansiyel olarak daha tehlikeli metabolitler üretmek yerine sadece kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağladığı için özellikle tercih edilen bir yöntemdir. Bu amaçla en çok kullanılan adsorbent granül haldeki aktif karbon

olmakla beraber yüksek fiyatı ve rejenerasyonunun güç olması nedeniyle bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle endüstriyel veya tarımsal proseslerden gelen yan ürünler veya atık malzemelerin yeni düşük fiyatlı adsorbentler olarak kullanımı gündeme gelmiştir. Bunlar arasında fındık kabuğu, hindistan cevizi, ceviz ve badem kabukları sayılabilir. Ancak bu tür sorbentler yüzey alanını ve dolayısı ile adsorpsiyon verimliliğini arttırmak için bir ön aktivasyon işlemi (kimyasal veya termal aktivasyon) gerektirirler. Doğal maddelerden elde edilen aktif karbonların bir diğer entresan örneği, tarımsal atık olan Siris tohum kapsüllerinden mikro dalga yardımıyla K_2CO_3 aktivasyonu ile hazırlanan mikro gözenekli aktif karbon ile metronidazol adsorpsiyonunun incelenmesidir. %74.44 mikrogözenek içerikli $1676.16 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip adsorbentle 180.74 mg/g lık bir maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır [15].

Atık değerlendirme çalışmalarının en ilginçlerinden biri de tetrasiklinlerin atık tekerlek lastiği tozu ve onun kömürlerine adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalardır. Atık tekerlek lastikleri sentetik ve doğal kauçuk ve siyah karbondan oluştuğu için sulu çözeltilerden organik ve inorganik bileşikler uzaklaştırmada önemli bir potansiyel gösterirler. Atık tekerlek lastiği kömürü $200-800^\circ\text{C}$ arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında tekerlek tozunun pirolizi ile üretilmiştir. Hidrofobik bir organik bileşik olan naftalin karşılaştırma amacıyla bir diğer sorbent olarak seçilmiştir. Tetrasiklin, naftalin ile karşılaştırıldığında, tekerlek tozuna düşük bir kapasite ile adsorplanmıştır. Bununla beraber, pirolizlenmiş tekerlek lastiği kömürleri, naftaline yakın bir tetrasiklin adsorplama kapasitesi göstermiştir. Bu kapasite tetrasiklin ile kömürün grafit yüzeyi arasındaki, $\pi-\pi$ elektron-verici-alıcı, etkileşimlere atfedilmiştir [16].

Alüminyum oksit üzerine tetrasiklin antibiyotiklerinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu bileşiklerin % 50' sinden fazlasının adsorbe edildiğinin gözlenmesinin yanı sıra proses esnasında yapısal transformasyonlar geçirdikleri belirlenmiştir. Daha önceden bilinmeyen bir fenomen olarak alüminyum oksidin yapısal transformasyonları katalizleme yeteneğine sahip olduğu anlaşılmıştır [17, 18]. Sulfonamit, sulfadiazin ve sulfadimidinin sulu çözeltilerden poroz reçinelere adsorpsiyon olayı aktif karbon F-400 ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla ticari reçineler MN-200, MN-150, XAD-4 kullanılmıştır. Bu üç reçine benzeri matriks ve ortalama gözenek çapları ($5.19-5.80 \text{ nm}$) göstermelerine rağmen oldukça farklı kimyasal bileşimlere ve gözenek boyut dağılımlarına sahiptirler. MN-200 ve MN-150, 30

nm'den daha büyük çaplar ile 0.5-3.5 nm iki doruklu gözenek boyut dağılımına sahiptirler. XAD-4' te küçük gözenekli bölge baskınken, F-400' de mikrogözenekli bölge baskındır. MN-200' ün yüzeyi karbonil ve hidroksil gruplarını içerirken, MN-150' nin yüzeyi üçlü aminler ve amin fonksiyonel gruplarını içerir. Sulfonamitlerin poroz reçinelere adsorpsiyonu esas olarak pH ve yüzey etkileşimleri ile kontrol edilmektedir. Hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, π - π etkileşimleri, farklı pH' ta reçinelere farklı katkılar sağlar. Hiper çapraz bağlı reçinenin sulfonamidlerin atıksu arıtımında etkin bir adsorbent olduğu gösterilmiştir. Hiperçapraz bağlı yapı, büyük yüzey alanı, uygun gözenek boyutu dağılımı MN-200 reçinesinin üstün adsorpsiyon kapasitesinin nedenleri olarak belirtilmiştir [19].

Özellikle doğal ortamlardan veya atık çamurlardan alınan karışık kültürler de antibiyotiklerin gideriminde kullanılmıştır. On bir antibiyotik ve iki konvülsanın simultane giderimi atık çamur ve atık yağ çamurundan türetilmiş malzemelere incelenmiştir. Altı değişik ilacın maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 80-300mg/g arasında değiştiği ve bu değerlerin 200-400 mg/g olarak rapor edilen aktif karbonunkiler ile karşılaştırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır [20].

Antibiyotiklerin tıpta ve veterinerlikteki yaygın kullanımı nedeni ile yalnız atıksular, yüzey suları ve yeraltı sularında değil topraklar ve sedimentlerde de antibiyotik kirliliğine rastlanmaktadır. Kil mineralleri, topraklar ve sedimentlerin önemli bileşenleridir. Bir kinolon antibiyotiği olan nalidiksik asidin montmorillonit ve kaolinite adsorpsiyonu farklı pH ve başlangıç konsantrasyon koşullarında incelenmiştir. Nalidiksik asidin adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimin önemli rol oynadığı düşük pH' larda göreceli olarak yüksektir. Çözelti pH' ı pKa' nın üstünde olduğunda, elektrostatik itme ve nalidiksik asit ve negatif yüklü mineral yüzeyleri arasındaki zayıflamış hidrofobik etkileşim antibiyotiğin adsorpsiyonunu azaltır, Nalidiksik asidin giderimi pozitif yüklü kenarlar ile elektrostatik etkileşimlere ve anyon değişimine atfedilir. pH 4.0' de nalidiksik asit adsorpsiyonu montmorillonitin iç tabaka sorpsiyonuna işaret eden iç tabaka genişmesi sonucunu doğurmaktadır. FTIR analizleri bu pH' ta nalidiksik asit adsorpsiyonunun piridin halkasındaki keto oksijeni veya C=N grubu arasındaki koordinasyon bağının oluşumu aracılığı ile oluştuğunu göstermektedir. İç tabakada oluşan katyon değişimi nalidiksik asitin montmorillonite adsorpsiyonunun kaolinite adsorpsiyonundan daha yüksek olmasını sağlamaktadır [21]. Tüm bu çalışmalar değerlendirildiğinde antibiyotiklerin topraklar ve sedimentler, kil mineralleri gibi değişik sorbentlere sorpsiyonunun katyon değişimi,

katyon köprüsü, π - π elektron verici-alıcı etkileşimleri, elektrostatik etkileşimler, gözenek dolması mekanizmaları ile gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır.

Biyokütlenin 300-600°C arasında pirolizi ile elde edilen biochar (biyolojik atıklardan elde edilen kömür) sulfonamitlerin sorpsiyonunda kullanılmıştır [22].

Biyofiltrasyon sistemleri de pestisitler ve tıbbi atıkları da içeren organik kirleticileri uzaklaştırmada kullanılmıştır. Bu tür sistemlerde giderim mekanizmaları filtre ortamlarını, filtre ortamları üzerine sorbe edilen doğal organik maddeleri ve biyofilmi de içeren potansiyel sorbentlerle adsorpsiyon ve biyodegradasyonu içermektedir. Bakteriyel biyofilme seçilmiş antibiyotiklerin adsorpsiyonu sürekli akışlı dönen halkalı biyoreaktörde araştırılmıştır. Hidrofobik etkileşimler biyofilme hidrofilik bileşiklerin sorpsiyonu için sürücü güç oluşturmamıştır. Antibiyotiklerin yükünün ve molekül boyutunun negatif yüklü biyofilme sorpsiyonunu açıklamada önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Nanopartiküllerin adsorpsiyonda kullanımı çok yeni bir tekniktir. Özellikle antibiyotiklerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasındaki uygulamaları çok sınırlıdır. Halbuki nanomalzemeler geniş yüzey alanları, geniş mikrogözenek hacimleri, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımları, kolay modifiye edilebilir olmaları ve özellikle de aktif karbon ve poroz reçinelerin aksine iyi tanımlanmış yapıları ve uniform yüzey özellikleri ile sulu ortamlardan istenmeyen organik kontaminantların adsorpsiyonunda gelecek vaat etmektedirler. Antibiyotiklerin adsorpsiyonunda yeni yeni kullanılmaya başlanan nano malzemelerden biri karbon nanotüpler olarak görülmektedir. Çok-duvarlı karbon nanotüplerle sulu çözeltiden tetrasiklin adsorpsiyonu pH, iyonik güç, sorbent miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması tetrasiklin ve çok-duvarlı karbonnanotüpler arasındaki π - π elektrostatik olmayan dağılım etkileşimine ve tetrasiklin ile çok-duvarlı karbon nanotüpler arasındaki hidrofobik etkileşime atfedilmiştir [23].

Diğer bir nanopartikül uygulaması da metronidazolun magnetit nanopartiküllere adsorpsiyonu yoluyla sulu ortamlardan giderimi üzerinedir [24]; ancak yaygın kullanılan bir yöntem değildir [25]. Yüksüz magnetit nanopartiküller küçük parçacık boyutlu, büyük özgül yüzey alanlı olmaları ve reaktif yüzeyleri sayesinde çevre iyileştirme uygulamaları için önem kazanmıştır [26, 27]. Bu çalışmayla HPLC kromatogramları ve UV vis. spektrumlarından elde edilen pikler metronidazolun magnetit nanopartiküllere adsorpsiyonunda degradasyon ve adsorpsiyon olmak

üzere iki mekanizma olduğunu göstermiştir. Ayrıca metronidazolun magnetit nanopartiküllere adsorpsiyonunun ticari demir tozuna adsorpsiyonuna göre daha fazla olduğu saptanmıştır.

3.1. Antibiyotik İçeren Atık Suların Arıtılması için Yöntemler

Antibiyotik içeren atık suların içerisindeki kirletici antibiyotiklerin giderilmesi için çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler aşağıdaki gibi gruplanabilir:

- Fiziksel Yöntemler (Sedimentasyon, Süzme, Aerasyon, Filtrasyon, Flotasyon ve Sıyırma, Degazifikasyon, UV, vb.)
- Kimyasal Yöntemler (Klorlama, Ozonlama, Nötrleştirme, Koagülasyon, Adsorpsiyon, İyon Değişimi, vb.)
- Biyolojik Yöntemler (Aerobik/ Anaerobik, Aktif Çamur, Damlatmalı Filtrasyon, Oksitleme Havuzları, Aerobik/ Anaerobik Sindirim, Fosseptik Tankları, vb.)

Fiziksel yöntemlerle ancak askıdaki kirleticiler ya da büyük katı parçacıklar uzaklaştırılabilir. Hassas bir arıtma tekniği değildir.

Kimyasal yöntemler, fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha etkili bir arıtma sağlar. Büyük ölçekli sürekli sistemlerde ya da küçük ölçekli kesikli sistemlerde uygulanmaları mümkündür.

Biyolojik arıtma sistemlerinde oksijenli ve oksijensiz solunum yapan mikroorganizmalar ile arıtım sağlanır. Kirleticiler bu mikroorganizmalar için besin ve enerji kaynağı olarak kullanılır.

3.1.1. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon sıvı ya da gaz akımdaki bir ya da birden çok bileşenin katı bir sorbent yüzeyine tutunması ile gerçekleşen bir ayırma prosesidir. Büyük çaplı uygulamalarda sorbent genellikle dolgulu bir kolondaki küçük partiküller halindedir. Akışkan madde dolgulu yataktan gönderilir ve bu geçiş esnasında katı partiküller ayrıştırılmak istenen bileşenleri adsorplar. Sistem doyumluğa ulaştığında yatağa desorpsiyon teknikleri uygulanarak adsorplanan malzemeyi sorbentten ayırma yani geri kazanım işlemi yapılarak, sorbent yeni bir adsorpsiyon döngüsüne hazır hale getirilir [28].

Daha küçük çaplı uygulamalarda ise kesikli karıştırmalı kaplarda adsorpsiyon yöntemi uygulanabilmektedir.

Adsorpsiyon, organik ve inorganik mikro kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılma yöntemlerinin bir çoğu ile kıyaslandığında teknik ve ekonomik olarak uygulanabilirliği yüksek, verimli ve çevreci bir yöntemdir [29, 30].

3.1.2. Halloysit Nano Tüplerive Polimer Kompozitleri

Halloysit, doğada bulunan, nano tübüler bir yapı gösteren, içeriğinde alumina ve silika grupları bulunduran inorganik kil yapılarıdır.

İdeal halloysit kristali oktahedral yapı oluşturan Al^{+3} ve tetrahedral dizilim gösteren Si^{+4} yapılarının 1:1 stokiyometrik birleşiminden oluşan tabakalar halindedir [31].

Halloysit 2.7 pH değerinde nötr halde bulunur. 2.7' nin üzerindeki pH değerlerinde halloysit, negatif yüklenmektedir [32, 33].

Diğer benzer kil yapılarından benzersiz nano tübüler yapısı, etkili yüzey - boyut oranı, doğada bulunabilirliği, geniş kullanım alanı, biyo uyumluluğu ve yüksek mekanik dayanımı ile ayrılmaktadır [34, 35].

Bu özelliklerinden dolayı halloysit kili uygulama noktasında genellikle ham halde değil de yüzey modifikasyonları ile güçlendirilerek ya da dayanımı ve kullanılabilirlik süresi düşük olan malzemeleri desteklemek amacıyla kompozitleştirilerek kullanılmaktadır.

Özellikle halloysit çevreye zararlı olmaması, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle halloysit/ polimer nanokompozit yapılarının kullanılabilirliği artmaktadır.

Halloysit nanotüpler 15-100 nm arasında değişen bir iç çap ve 500-700 nm arasında değişen bir uzunluk gösteren doğal olarak oluşan kil mineralleridir. Halloysit su ile temas ettiğinde şişebilir. Bu da adsorbent olarak kullanımında kısıtlamalar yaratır. Halloysitin istenmeyen özelliklerinin elimine edilmesi için kitosan ve aljinat ile kompozit formlarının kullanımı önerilmektedir. Halloysit/ kitosan, halloysit/ aljinat nanopartiküllere maya veya bakteri türü mikroorganizmalar tutuklanarak, adsorpsiyon mekanizmalarına, biyosorpsiyon ve biyodegradasyon mekanizmaları da eklenerek antibiyotiklerin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması öngörülmektedir.

Halloysit/ polimer nanokompozitleri daha çok genetik mühendisliği doku iskeleleri, yara bakım malzemeleri, ilaç taşıma sistemleri ve kanser tanı materyallerinde kullanılmaktadır [36].

3.1.3. Kitosan ve Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti

Adsorpsiyonda kullanılan halloysit/ polimer kompozit yapıları oluşturulurken halloysitin çoğunlukla negatif yük taşıyor oluşu katyonik polimerler ile elektrostatik etkileşimin iyi düzeyde olmasını sağlar. Pozitif yüklü kitosan polimeri, halloysit ile elektrostatik etkileşime girerek kompozit oluşturabilmektedir [37].

Kitosan, dünyada bulunurluğu en yüksek doğal polimerlerden kitinin deasetilasyonu ile elde edilen asetilen içeriği azaltılmış bir polimerik yapıdır. Kitosan yapı olarak primer ve sekonder hidroksil ve amin reaktif gruplarına sahiptir. Bu reaktif grupların kimyasal modifikasyona açık olmaları, kitosanın mekanik özelliklerini ve çözünürlüğünü değiştirmektedir [38].

Kitosan katyonik bir yapı olduğundan bazı maddelerin adsorpsiyonunda kullanımı avantajlı olsa da adsorplama miktarı ve adsorpsiyon hızının geliştirilmeye ihtiyacı vardır [39].

Bu nedenle destekleyici modifikasyonlar ya da kompozitleştirme yöntemlerine başvurulmuştur [40].

Halloysit/ kitosan nanokompoziti kitosanın mekanik özelliklerini geliştirmek için sentezlenmektedir. Halloysit ile kitosan arasındaki elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları kompozit yapının oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Böylelikle oldukça düşük maliyetle organik ve inorganik olan iki malzemenin özelliklerinden faydalanılabilmektedir.

3.1.4. Halloysit/ Aljinat Hibrit Hidrojel Küre Yapıları

Halloysit nanotüplerle gerçekleşen adsorpsiyonda 50- 5000 nm arasında değişen boy ve 20- 200 nm arasında değişen dış çap nedeniyle halloysitin nanoboyutunun yarattığı bazı kısıtlamalar mevcuttur. Sürekli sistemlerde yüksek basınç düşmesi, dolgulu kolonlarda düşük geçirgenlik, çevreye bırakıldığında potansiyel kütle kayıpları, yüzey enerjisi nedeniyle yığın haline dönüşme ve yeniden toplanmasındaki zorluklar bu kısıtlamalar arasında sayılabilir. Bu etkenler halloysitin

saf toz formundayken arıtma proseslerinde kullanımında sorunlar yaratmaktadır [41].

Halloysitin adsorpsiyonda kullanım kısıtlamalarının önüne geçilmesi için halloysitin gözenekli hidrojel matrislerin içerisine immobilize edilmesi etkili bir yaklaşım olmuştur. Bu amaçla kullanılacak etkili malzemelerden biri aljinattır.

Aljinat, deniz yosunlarından ekstrakte edilen doğal bir polisakkarit olmasının yanında biyouyumluluğu sayesinde oldukça yaygın kullanıma sahip bir polimerdir [42].

Aljinat hidrojellerin adsorpsiyonda kullanımını yetersiz mekanik dayanımları nedeniyle verim sağlamamaktadır. Bunun üstesinden gelmek için büyük yüzey alanı, boş ve tabakalı yapısı olan halloysit nanokili ile kompozitleştirilmesi yöntemine gidilmiştir. Ayrıca çeşitli modifikasyonlarla bu kompozitin adsorpsiyon kapasitesi kolaylıkla artırılabilir [43].

Halloysit/ aljinat hibrit hidrojel kürelerin sorbent olarak kullanılmasıyla halloysitin sulu ortamda şişerek koloidal yapı oluşturmasının ve sudan ayrılma zorluklarının önüne geçilmesi hedeflenmiştir [44].

3.2. Tetrasiklinler

Tetrasiklinler pekçok bakteriyel hastalığın tedavisinde kullanılan önemli antibiyotik ailesidir [45].

Yalnızca insanların hastalıklarında değil; hayvanların hastalıklarında da tedavi edici; aynı zamanda hayvanların besinlerine eklenerek büyümeyi destekleyici olarak da kullanılmaktadır. Gübreler aracılığıyla bitkilere de katılmaktadır. Bu yolla da toprak ve suyu kirletmektedir. Tetrasiklinlerin sulara devamlı karışması halinde antibiyotik dirençli bakteriler oluşmaktadır ve uzun vadede tetrasiklin kendisinden daha da zararlı kirleticilere dönüşmektedir [46].

Antibiyotikler çözeltinin pH değerine göre ve pKa değerlerine göre anyonik, katyonik, yüksüz, çift iyon durumuna geçebilirler. Tetrasiklin pH değerinin 3.3 olduğu durumda katyonik (TCH_3^+) formda; pH değerinin 3.3 - 7.7 olduğu durumda zwitterion ($TCH_{2\pm}$) formda; pH değerinin 7.7 olduğu durumda ise anyonik (TCH^- ve TC^{2-}) formda

bulunur. Bu nedenle tetrasiklin antibiyotiğinin atık sulardan gideriminde adsorpsiyon yönteminin kullanılması pH- bağımlı bir sistem yaratır [47].

4. ADSORPSİYON TEORİSİ

Adsorpsiyon kısaca sıvı faz içerisindeki katı parçacıkların sorbent yüzeyinde tutunması olayıdır. Bu olay üç şekilde gerçekleşebilmektedir: Fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişim adsorpsiyonu [48].

- Fiziksel Adsorpsiyon: Van der Waals adsorpsiyonu olarak da bilinmektedir. Burada Van der Waals kuvvetleri adsorplanmış molekülleri sorbent yüzeyine bağlı tutar. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta gerçekleşen tersinir bir olay olup, basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir.
- Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan moleküllerle sorbentin yüzey molekülleri arasındagerçekleşen reaksiyon sonucu kimyasal bağ oluşur. Kimyasal adsorpsiyon pH, sıcaklık, yüzey alanı, sorbent tanecik büyüklüğü ve çözünürlük parametreleri ile ilişkilidir.
- İyon Değişim Adsorpsiyonu: Adsorplanan madde ile sorbent yüzeyi arasındaki elektriksel çekim (iyon değişimi) ile meydana gelmektedir. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanmak istenen madde ile sorbent yüzeyi zıt elektrik yüklerine sahip olmalıdır [49].

4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için belirli şartların sağlanması gerekmektedir. Öncelikle sürücü güç olan kütle farkı sayılabilir.

Sıvı ortamındaki adsorplanacak maddenin çözünürlüğü ve sıvı çözeltilen adsorpsiyon süresince ayrılabilirliği önemli parametrelerdir. Adsorplanacak madde hidrofobik yapıda ise sorbent yüzeyine tutunma yüzdesi o denli fazladır.

Çözeltinin pH değeri de adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasındadır. pH değişimi çözeltildeki iyonlaşmayı ve adsorplanacak madde ile sorbentin yüklerini etkilediğinden adsorpsiyon prosesini de etkilemektedir.

Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer parametre ise sorbentin karakteristik özellikleridir. Sorbentin yüzey alanı ve gözenekliliği ve gözenek hacmi arttıkça daha iyi bir adsorpsiyon gerçekleşir.

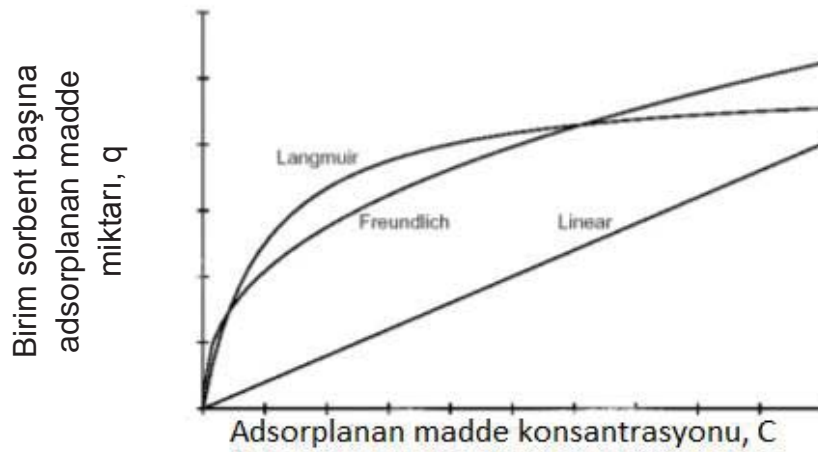
Adsorpsiyon hızı karıştırma hızı ile kontrol edilebilir. Kesikli karıştırılmalı kaplarda karıştırma hızının optimum düzeyde tutulması, daha düşük karıştırma hızlarına oranla daha verimli bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesini sağlar.

Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir önemli parametre ise sıcaklıktır. Adsorpsiyon denkleminin endotermik veya ekzotermik oluşu, adsorpsiyon mekanizmasına sıcaklığın yapacağı etkiyi belirler.

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur, yani tersinir bir mekanizmadır. Bu sistem dengeye ulaştığında adsorplanan madde miktarı sabit kalır. Adsorpsiyonun başladığı andan sistemin dengeye ulaşmasına kadar geçen süredeki adsorplanan ve adsorplanmadan kalan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir.

Bu ilişki yorumlanırken çeşitli modellere ihtiyaç duyulmuştur. Atık su adsorpsiyon uygulamalarında en çok kullanılan ve birçok sistemin denge koşullarını açıklayarak uyum gösteren modeller Langmuir ve Freundlich izotermidir [50]. Ayrıca bu tez çalışmasında antibiyotik-nano kompozit kil sistemi için Langmuir ve Freundlich izotermine uyum incelenmiştir.



Şekil 4. 1. Adsorpsiyon İzotermi gösterimi.

Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun başladığı andan sistemin dengeye ulaşmasına kadar geçen süredeki adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösterir. Başta optimum adsorpsiyon

koşulları ve uygun sorbent seçimi olmak üzere adsorpsiyon mekanizmasını şekillendiren birçok parametrenin incelenmesini sağlar.

4.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi katı yüzeyinden uzaklaştıkça moleküller arası etkileşim kuvvetlerinin azalması ile adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olması temeline dayanır. Bu yaklaşımda adsorpsiyonun sorbent yüzeyinde olduğu ve sorbent yüzeyinin homojen olduğu varsayılarak, adsorpsiyonun reaksiyon mekanizmasının tersinir olduğu kabul edilir. Buradan hareketle yüzeydeki adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu durum adsorpsiyon reaksiyonunun denge durumudur. Denge anında maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiştir [51].

Langmuir eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

Lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e$$

C_e : Adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/ l)

q_e : Birim sorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı sabit (l/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (l/mg)

q_{max} : Sorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Lineerleştirilmiş denkleme göre $\frac{C_e}{q_e}$ verilerinin C_e verilerine karşılık grafiğe dönüştürülmesiyle elde edilen lineer doğrunun eğimi $\frac{a_L}{K_L}$ değerini, y eksenini kesim noktası ise $\frac{1}{K_L}$ değerini verir.

Langmuir yaklaşımı basit ve homojen sistemleri için geçerli olduğundan her molekülün aktivasyon enerjisinin aynı olduğu varsayılır. Düşük konsantrasyonlar için Henry Yasası' na göre;

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

eşitliği

$$q_e = K_L C_e$$

eşitliğine dönüşür. Bu veri

$$M \quad L \frac{-- \%}{S E = \%}$$

denkleminde yerine konularak boyutsuz dağılıma sabiti (R_L) hesaplanır.

$$4 \quad L \frac{S}{S E > \%_4}$$

b : Langmuir sabiti (l/mg)

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu

Bu sabit için;

$R_L > 1$ ise Langmuir izotermine uygun değildir.

$R_L = 1$ ise lineer

$0 < R_L < 1$ ise Langmuir izotermine uygundur.

$R_L = 0$ ise tersinmez

4.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich yaklaşımında adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleşmesi üzerinden denklemler oluşturulmuştur.

Langmuir izotermi ile paralel bir mantıkla Freundlich denklemleri oluşturulurken, farklı olarak düşük konsantrasyonlar için Henry Yasası uygulanmamıştır.

Heterojen sorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon Freundlich modelinde aşağıdaki denklikle ifade edilir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

C_e : Adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/ l)

q_e : Denge de birim sorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (l/g)

n : Adsorpsiyon şiddeti Bu denklemi lineerleştirmek için her iki tarafın logaritması alınır.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Lineerleşen denklem grafiğe dönüştürülerek eğrinin eğiminden n değeri, y eksenini kestiği noktadan ise K_F değeri hesaplanır. n değerinin 1' den büyük olması adsorpsiyon işleminin istenilen düzeylerde olduğunu gösterir [52].

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon/ desorpsiyon proseslerinin anlaşılabilmesi için öncelikle denge ve kinetik anlaşılmalıdır. Kinetik adsorpsiyon sistemindeki zamana bağlı değişikliklerin hızını verir.

Adsorpsiyon kinetiği hakkında yorum yapılabilmesi için sistemin hız mekanizmasının tanımlanması gerekir. Hız yasası 3 temel olaya bağlıdır:

- Reaksiyona ait moleküler detaylar - enerji ve stereokimya
- Atomlar arası uzaklık
- Mekanizmanın tüm moleküler basamaklarının tanımlanması

4.3.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetiğini modellemek için kullanılan yöntemlerden biri Lagergren tarafından geliştirilen reaksiyon hızı eşitliğidir. Bu yalancı birinci dereceden hız denkliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$$

Sınır koşulları $t = 0$ ve $t = t$, $q_t = 0$ ve $q_t = q_t$ olacak şekilde integral alınır;

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

eşitliği elde edilir.

q_e : Dengede birim sorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim sorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : Etkileşim (temas) süresi (dk)

Eşitlik lineer bir doğru oluşturacak şekilde grafiğe aktarıldığında k_1 eğimden, teorik q_e değeri ise doğrunun y eksenini kestiği noktadan hesaplanır [53].

4.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

İkinci dereceden adsorpsiyon reaksiyonlarının hız bağıntısını ifade eden yalancı ikinci dereceden hız denkliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Eşitliğin sınır koşulları $t = 0$ ve $t = t$, $q_t = 0$ ve $q_t = q_t$ olacak şekilde integral alındığında;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Düzenleme sonrası;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

eşitliğine dönüştürülerek yalancı ikinci dereceden hız sabitinin grafik çizilerek lineer doğrunun eğiminden hesaplanmasını sağlar [54].

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Malzemeler

Halloysit nanotüpler (SIGMA-ALDRICH CAS No: 1332-58-7), Kitosan (SIGMA-ALDRICH CAS No: 9012-76-04), Sodyum Aljinat (SIGMA-ALDRICH CAS No: 9005-38-3, TPP (Tripolifosfat), NaOH, HCl, CaCl₂, Tetrasiklin, Asetik asit.

5.2. Kitosan Nanopartiküllerin Hazırlanması

Kitosan nanopartiküllerin hazırlanmasında iyon jelleşme tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğe göre kitosan nanopartiküller sentezlenirken kitosan %1' lik asetik asit sulu çözeltisinde manyetik karıştırıcıda çözülmüştür. Manyetik karıştırma devam ederken çapraz bağlayıcı ajan tripolifosfat karışıma eklenmiştir. Karıştırma ve freeze dryer cihazında kurutma işlemi sonrasında elde edilen partiküller toz forma dönüştürülerek sorbent olarak kullanılmıştır.

5.3. Halloysit/ Kitosan Nanokompozitinin Hazırlanması

Halloysit ultra saf suda çözülerek ultrasonik banyoda sıcaklık kontrolü sağlanarak 30 dk boyunca homojenize edilmiştir. Kitosan ise hacimce %1 lik asetik asit ve saf su çözeltisinde çözülerek halloysit çözeltisi ile 1:1, 1:2, 2:1 ve 3:1 oranlarında birbirleriyle karıştırılarak 24 saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında çözelti tüplere alınarak santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında supernatant kısmı dökülerek asetik asit ve saf suyun uzaklaştırılması için birkaç defa yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra 12 saat boyunca freeze dryer ekipmanı kullanılarak yıkanmış kompozitin kurutulması işlemi yapılmış ve kurutulan kompozit havanda dövülerek toz haline getirilmiştir.

Kurutulan ve toz halini alan halloysit/kitosan nanokompoziti adsorpsiyon çalışmalarında sorbent olarak kullanılmıştır.

5.4. Aljinat Hidrojellerin Hazırlanması

Aljinat hidrojeller hazırlanırken aljinat ultra saf suda çözülmüştür. Bir süre oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldıktan sonra karışma devam ederken kütle/ hacim oranı %2 olan kalsiyum klorür (CaCl₂) çözeltisine peristaltik pompa yardımıyla damla damla eklenmiştir. Oluşan küre yapılar 24 saat karıştırıldıktan sonra damıtık su ile birkaç kez yıkanarak çözeltide kalan

partiküllerden arındırılmış ve 12 saat boyunca freeze dryer kullanılarak kurumaya bırakılmıştır.

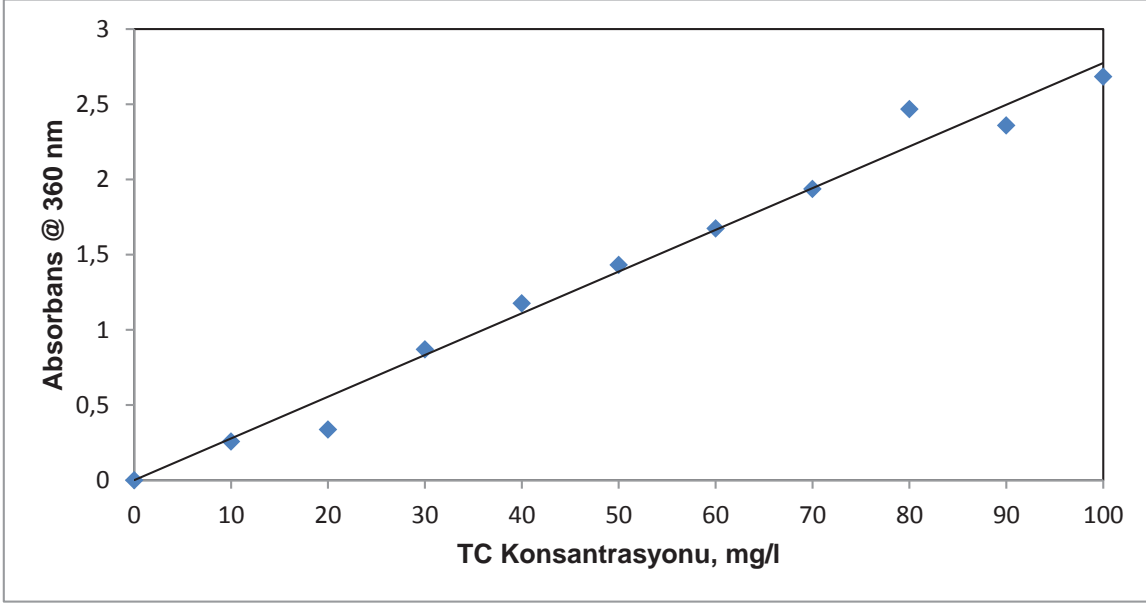
5.5. Halloysit/ Aljinat Hidrojel Kürelerin Hazırlanması

Halloysit/ aljinat hidrojel küreler hazırlanırken halloysit ve aljinat çeşitli oranlarda damıtık suda çözülmüş ve 12 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım kütle/hacim oranı %2 lik olan kalsiyum klorür (CaCl) çözeltisine peristaltik pompa yardımıyla damla damla eklenmiştir. Bu işlem esnasında manyetik karıştırmaya devam edilmiştir. 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan küre yapılar damıtık su ile birkaç kez yıkanarak çözeltide kalan partiküllerden arındırılmış ve 12 saat boyunca freeze dryer kullanılarak kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan halloysit/ aljinat hidrojel küreler adsorpsiyon deneylerinde sorbent olarak kullanılmıştır.

5.6. Tetrasiklin Kalibrasyon Doğrusunun Çıkarılması

Adsorpsiyon çalışmaları öncesi tetrasiklin antibiyotiği için UV spektrofotometre cihazında dalga boyu taraması yapılarak optimum dalga boyu 360 nm olarak saptanmıştır. Daha sonra farklı derişimlerde tetrasiklin çözeltileri hazırlanarak optimum dalga boyunda kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

0, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/ l konsantrasyonlarda tetrasiklin çözeltisi hazırlanarak 360 nm' de UV spektrofotometrede okunan absorbans sonuçları, antibiyotik konsantrasyonlarına göre grafiğe aktarılmış ve lineer grafiğin eğiminden absorpsiyon sabitine ulaşılmıştır.



Şekil 5. 1. Tetrasiklin Çalışma Doğrusu

5.7. Halloysit/ Kitosan Nanokompozitlerin ve Halloysit/ Aljinat Hidrojellerin Karakterizasyona Hazırlanması

Halloysit/ kitosan nanokompozitler için yüzey morfolojilerini ve boyutlarını anlamak için çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. FTIR, TGA-DTG ve DSC analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu analizler için kompozitler kurutularak numuneler hazırlanmıştır. CTEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) analizi de ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. CTEM çalışmalarında süspansiyon formdaki numuneler lam üzerine damlatılarak kuruyana kadar bekletilir ve sonrasında analize alınmıştır. Süspansiyon formdaki kompozitin safsızlıklarının uzaklaşması için santrifüjleme işlemi sonrası numuneler hazır hale getirilmiştir. ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilen XRD (X Işını Kırınım Difraktometresi) analizi direkt kurutulmuş toz formdaki kompozit ile yapılmıştır.

Halloysit/ aljinat hidrojellerinin karakterizasyon çalışmalarında halloysit/ kitosan nanokompoziti ile ortak yapılan tüm analizler aynı laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir. FTIR, TGA-DTG ve DSC analizleri için kompozit hidrojeller kurutularak numuneler hazırlanmıştır. SEM için numune hazırlanırken kurutulmuş hidrojel küreler alüminyum folyo kaplı holder üzerine çift taraflı bant yapıştırılarak sabitlenmiştir. Ayrıca hidrojellerden bir kısmı kesilerek iç kesitin de analizlerde görüntülenmesi sağlanmıştır. XRD analizleri ise kurutulmuş formda gerçekleştirilmiştir.

6. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMA SONUÇLARI

6.1. FTIR Analizleri Sonuçları

Saf halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin FT-IR spektrumları Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' te gösterilmiştir.

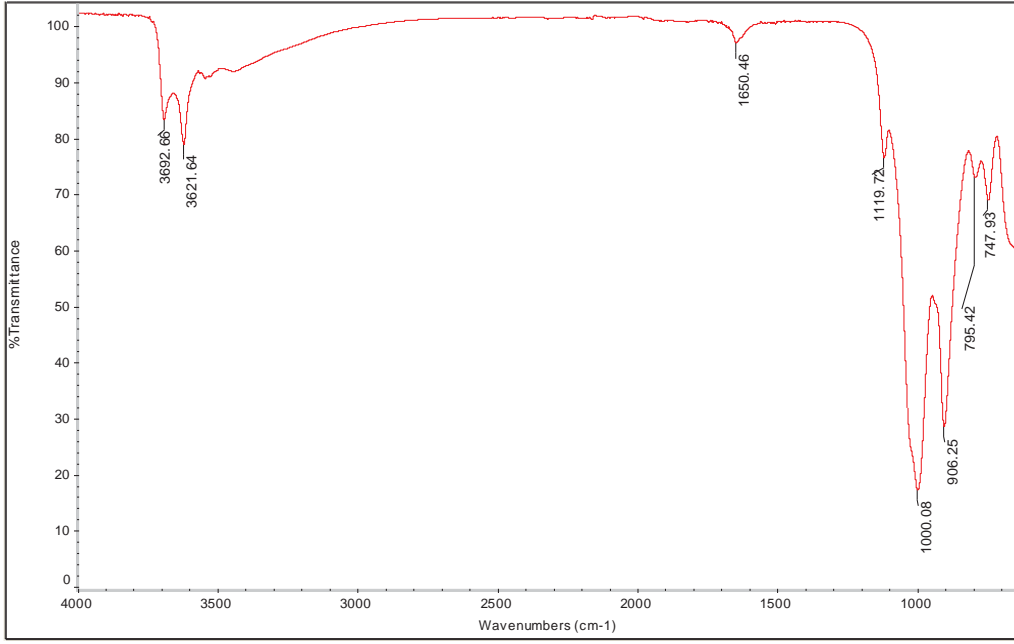
Şekil 6.1' de gösterilen saf halloysitin FT-IR sonucuna göre 3696.66 cm^{-1} ve 3621.64 cm^{-1} pik değerleri halloysit yüzeyindeki hidroksil gruplarının karakteristik piklerini göstermektedir [55].

3:1 Halloysit/ kitosan nanokompozitinin Şekil 6.3' te 3691.31 cm^{-1} de gösterdiği pik kitosanın pozitif yüklü amino grupları ile halloysitin negatif yüklü bölgelerinin elektrostatik etkileşimde bulunduğunu göstermektedir.

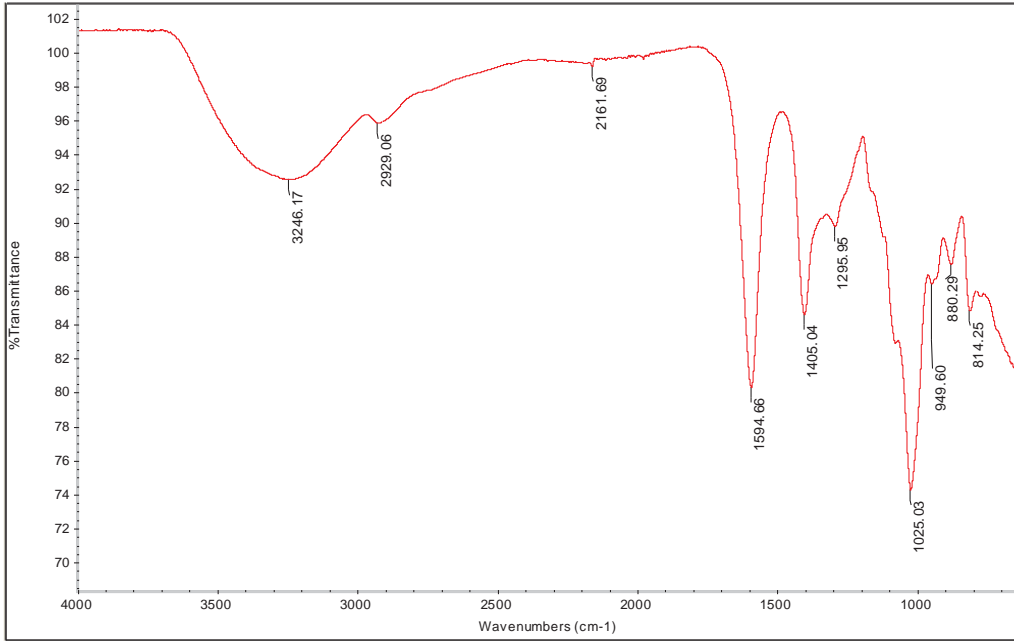
Saf halloysitte ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinde 1650.46 cm^{-1} de yer alan pikler amid I ve II gruplarına aittir. Kompozitte bu pik değerinin bulunması halloysit ve kitosanın kompozit oluşturduğunu göstermektedir.

Bunlara ek olarak kompozit yapısında var olan kitosanda bulunan hidrojen bağları, halloysitin karakteristik pik değerinde yer alan ($1005 \text{ cm}^{-1} - 1116 \text{ cm}^{-1}$) Si-O segmentine bağlandığında, Si-O bağı zayıflar ve bu yapının simetrik yapısı bozulur. Bu da pik değerinde düşüşe sebep olur. Bu durum nanokompozitteki 999.46 cm^{-1} pik değeri ile eşleştirilebilir.

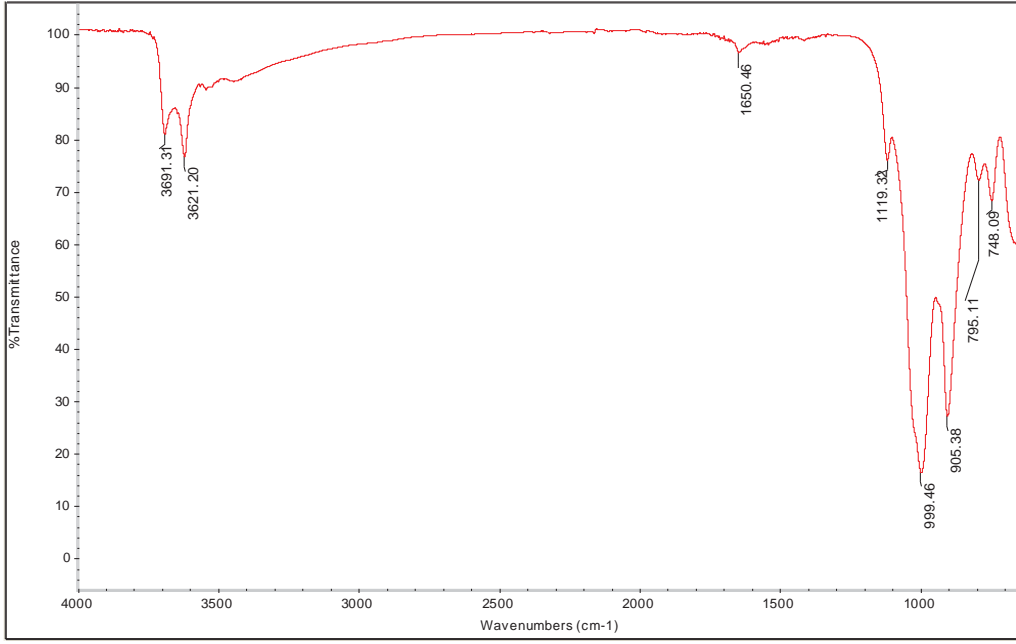
Farklı halloysit/ kitosan kütle oranlarında elde edilen FTIR spektrumları Şekil 6.4' te verilmektedir. Saf kitosan ve kitosan halloysit birleşim oranları değiştiğinde gözlemlenen FTIR pikleri, halloysit oranı değişse de piklerin yakın dalga boylarında oluştuğunu göstermektedir. Artan kütle oranlarında halloysit içeren kompozitlerin FTIR spektrumlarında elde edilen piklerin saf halloysitin piklerine yaklaşması, sadece kompozitteki halloysit oranının artırılması ile açıklanamaz. Bu durum kitosanın daha ziyade halloysit nanotüplerin yüzeyini kaplaması ile de ilişkilidir. Bu bağlanmanın daha çok elektrostatik çekim kuvvetleri ile gerçekleşmesi ve kimyasal bağlanmanın oluşmaması, kompozitteki piklerin saf halloysite göre az miktarda kaymasına neden olmuştur.



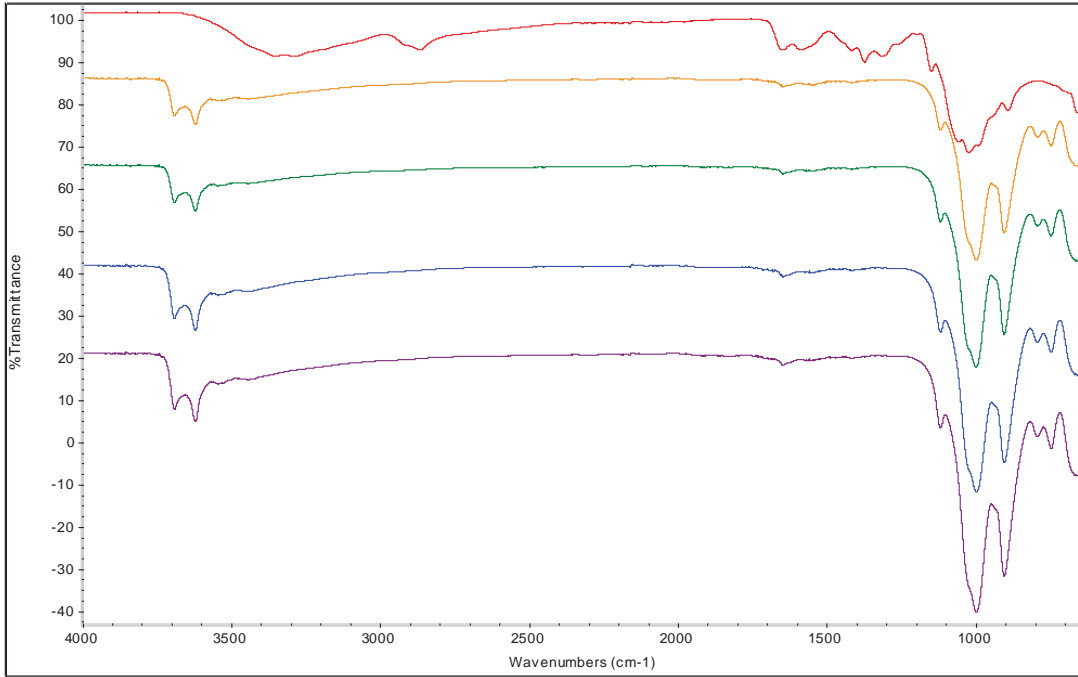
Şekil 6. 1. Saf HNT nano tüplerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6. 2. Saf kitosanın FT-IR spektrumu.



Şekil 6. 3. 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin FT-IR spektrumu.

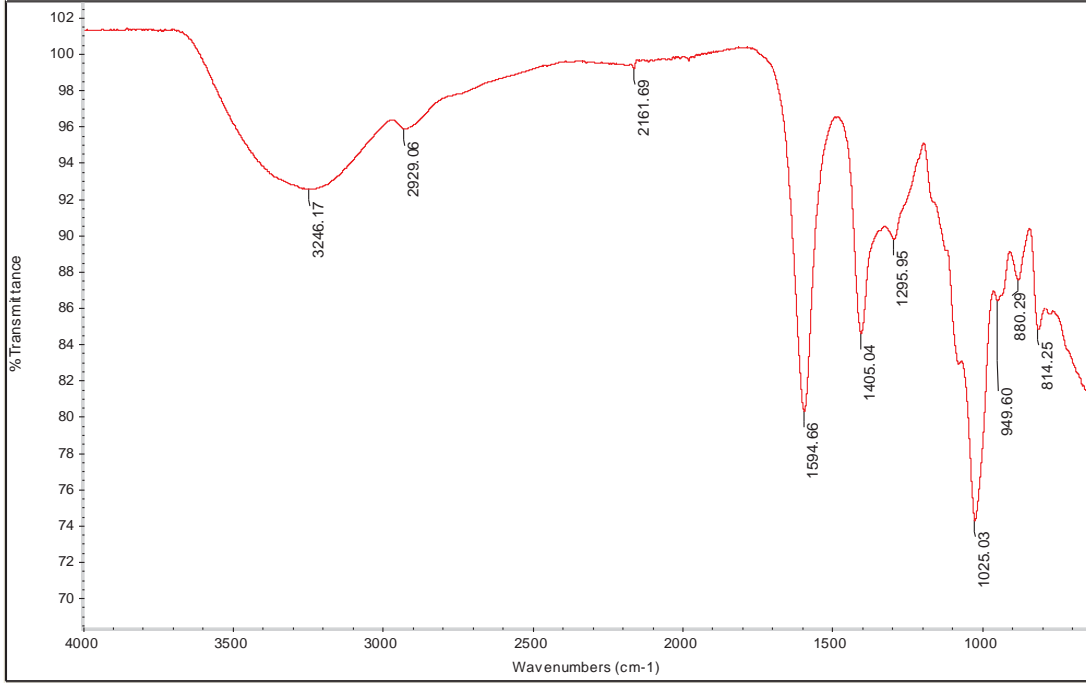


Şekil 6. 4. Saf kitosan ve farklı kütle oranlarında birleşen kitosan/ halloysit nanokompozitinin FT-IR spektrumları (yukarıdan aşağıya CTS, 1:2 HNT/ CTS, 1:1 HNT/ CTS, 2:1 HNT/ CTS, 3:1 HNT/ CTS).

Aljinat ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin FT-IR spektrumları Şekil 6.5 ve 6.6' da gösterilmiştir.

Şekil 6.5' teki saf aljinatın 3246.17 cm^{-1} piki yapısında bulunan OH^- gerilme bağlarını gösterir. 1594.66 cm^{-1} piki COO^- , 1405.04 cm^{-1} ise CH_2 bağlarından gelmiştir.

Şekil 6.6' ya göre 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin 3690.54 cm^{-1} ve 3619.28 cm^{-1} pikleri saf halloysitin spektrumuyla karşılaştırıldığında hidroksil yapılarının şiddetlerinin kompozitte değiştiğini gösterir. Bu da OH^- gruplarında gerçekleşen bağlanmayı ifade eder. Aljinatın karakteristik OH^- piki kompozit küre yapıda da varlığını sürdürmektedir; ancak kompozitteki halloysitin kütle oranı arttıkça şiddeti azalmaktadır.

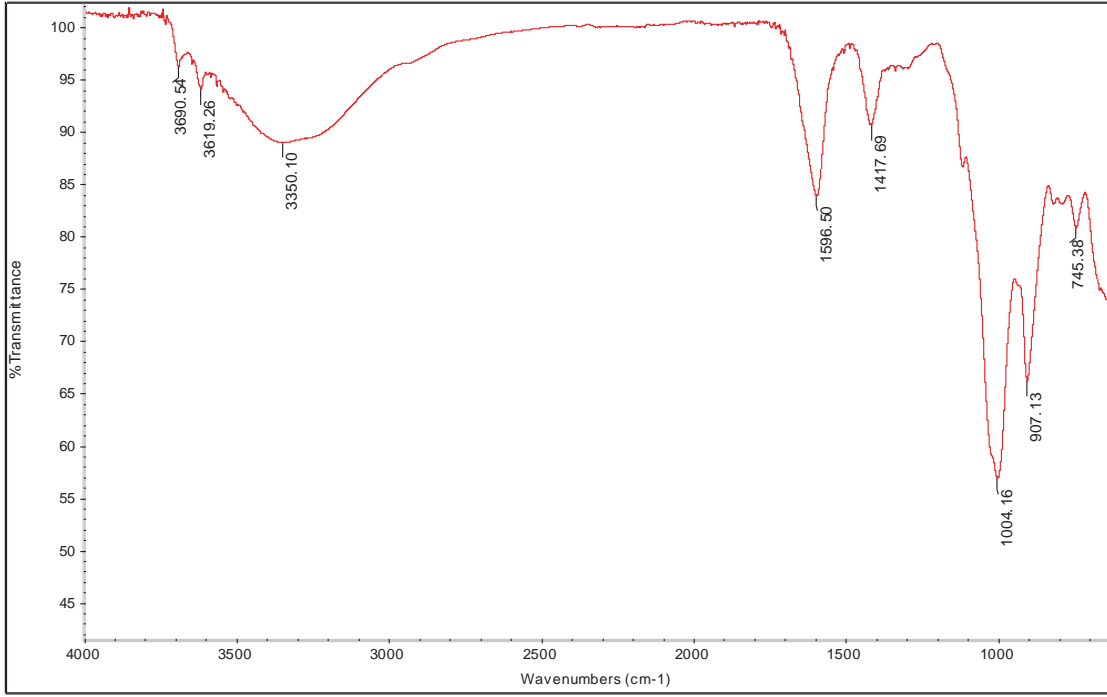


Şekil 6. 5. Saf aljinatın FT-IR spektrumu.

6.2. TGA-DTG Analizleri Sonuçları

6.2.1. Halloysit, Kitosan ve 3:1 Halloysit/ Kitosan Nanokompozit TGA-DTG Analizlerinin Karşılaştırılması

TGA-DTG analizleri boyunca sıcaklık artışıyla sorbent numune örneklerinin kütleli değişimleri gözlemlenmiştir. Alınan örneklerin kütledeki değişim bozunma gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında fikir vermektedir.



Şekil 6. 6. 3:1 Halloysit/ aljinate hidrojel küreciklerin FT-IR spektrumu.

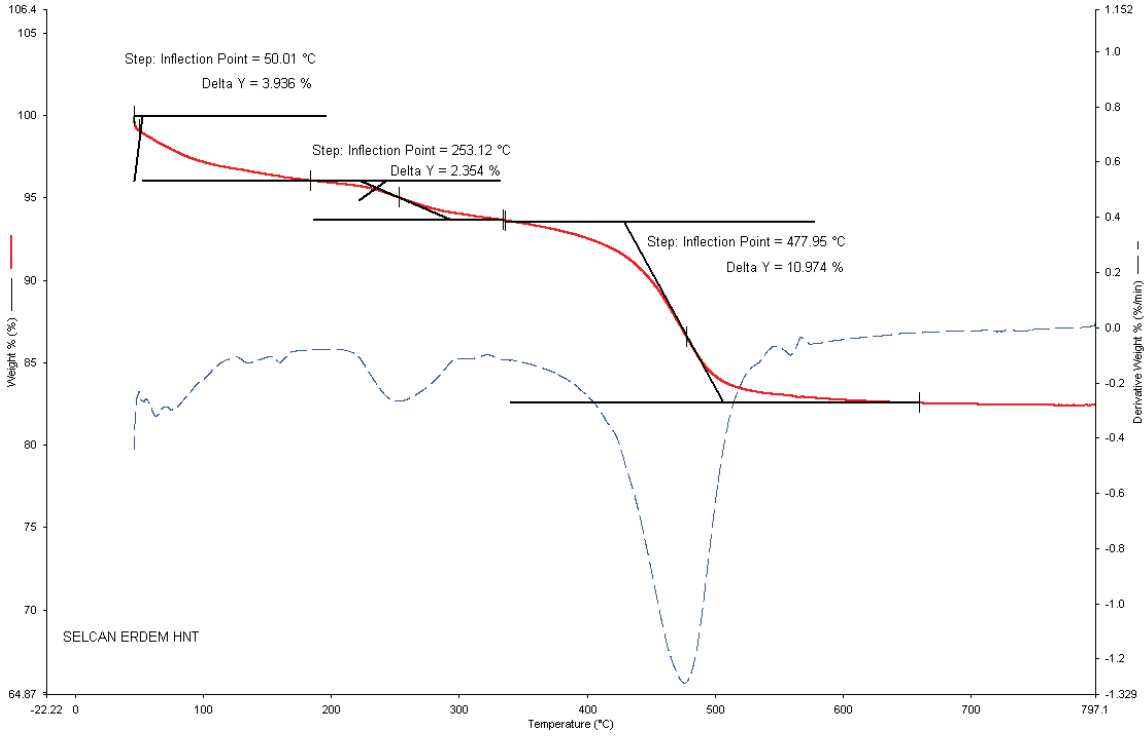
Şekil 6.7 incelendiğinde ilk olarak 50 °C civarında % 4 gibi bir kütleli düşüş gözlemlenmektedir. Kütleli düşüşün ilk basamağı halloysit nanotüplerin yüzeyindeki suyun buharlaşması olarak yorumlanabilir. Bir sonraki kütle değişimi 253 °C’ de % 2’ dir. 478 °C’ de ise yaklaşık % 11’ lik bir kütleli bozunma söz konusudur. Bir başka deyişle halloysit için ilk aşamada nem kaybı yaşandığı, ikinci dönüm noktasında tabakalar arası su kaybının meydana geldiği söylenebilir. Yüksek sıcaklığa rağmen bu oran halloysitin ısıya karşı oldukça dayanıklı bir malzeme olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.8’ de görülen iki kütle kaybı saf kitosanın sıcaklık artışı karşısında gösterdiği degradasyonu göstermektedir. Saf kitosan 300 °C’ de kütleli olarak % 60 oranında bozunmaktadır.

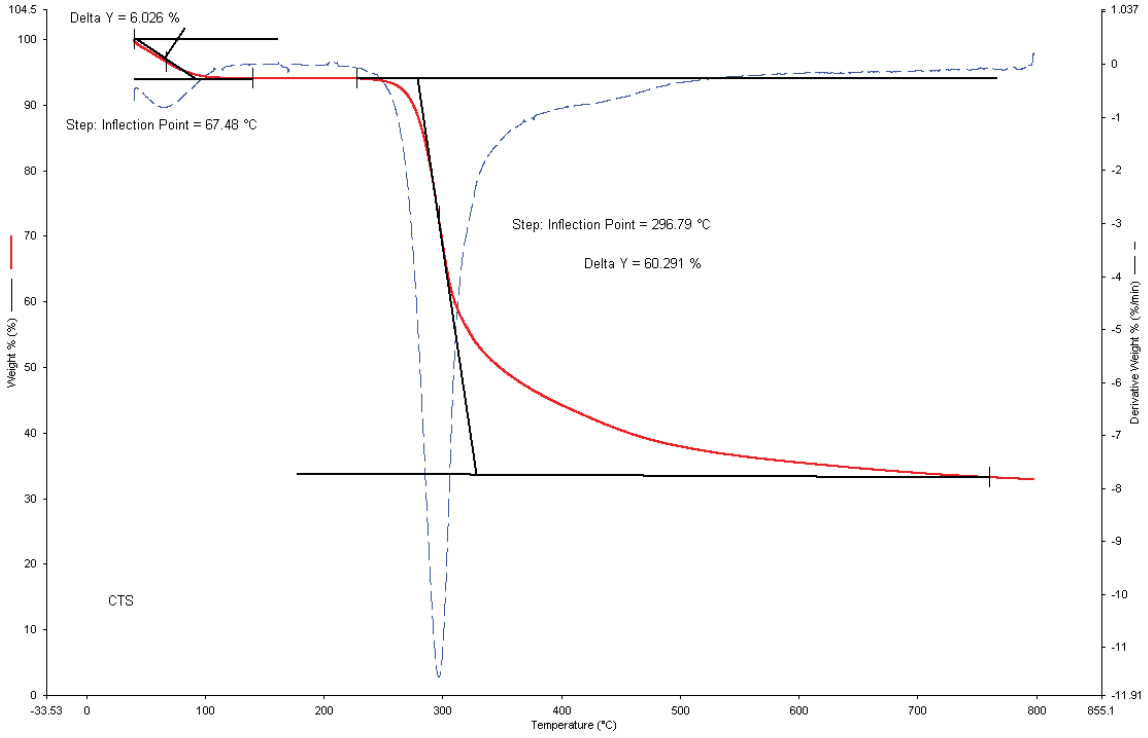
Şekil 6.9’ a göre 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin bozunması 250 °C üzerinde başlamakta; 470 °C’ de bozunma artmaktadır.

Halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin kararlılıklarının sıcaklıkla değişimi Şekil 6.10’ da karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre daha kolay bozulan saf kitosan, halloysit nanotüpler ile kompozit haline getirildiğinde ısıya daha dayaklı bir forma dönüşmüş ve kompozit sentezlenirken hedeflenen

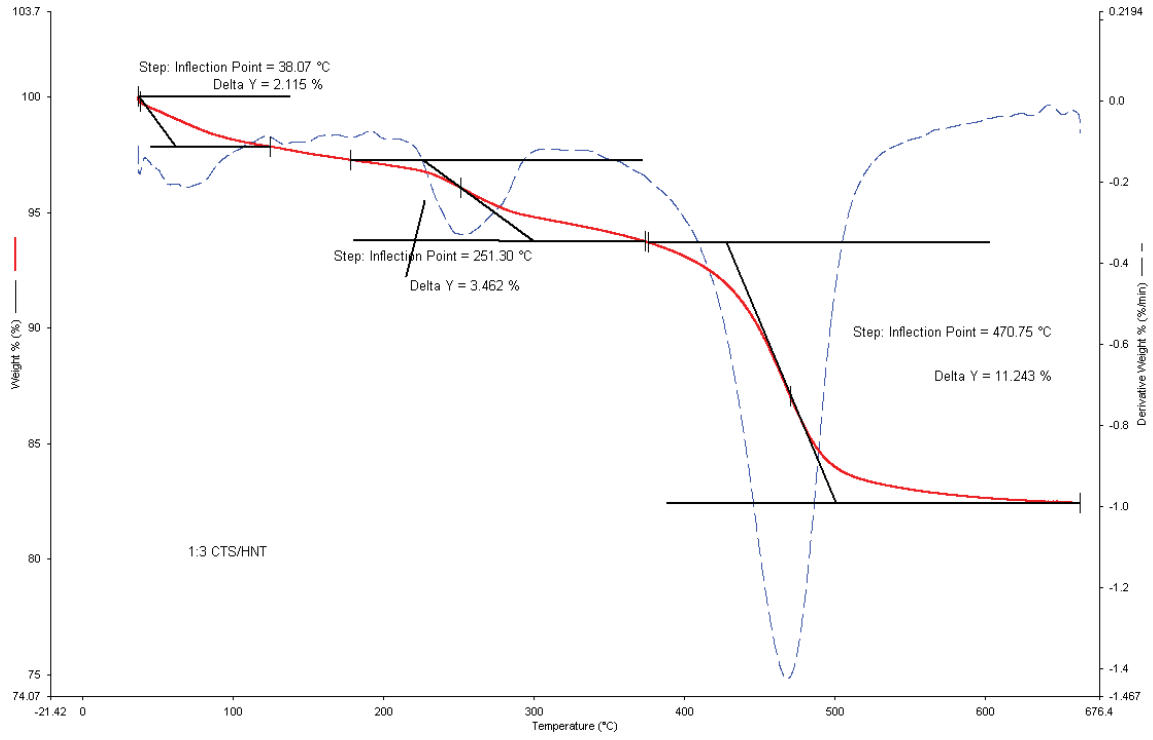
termal dayanımın artırılması hedefine ulaşılmıştır. Şekil 6.11 ise halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin DTG eğrilerini birlikte göstermektedir.



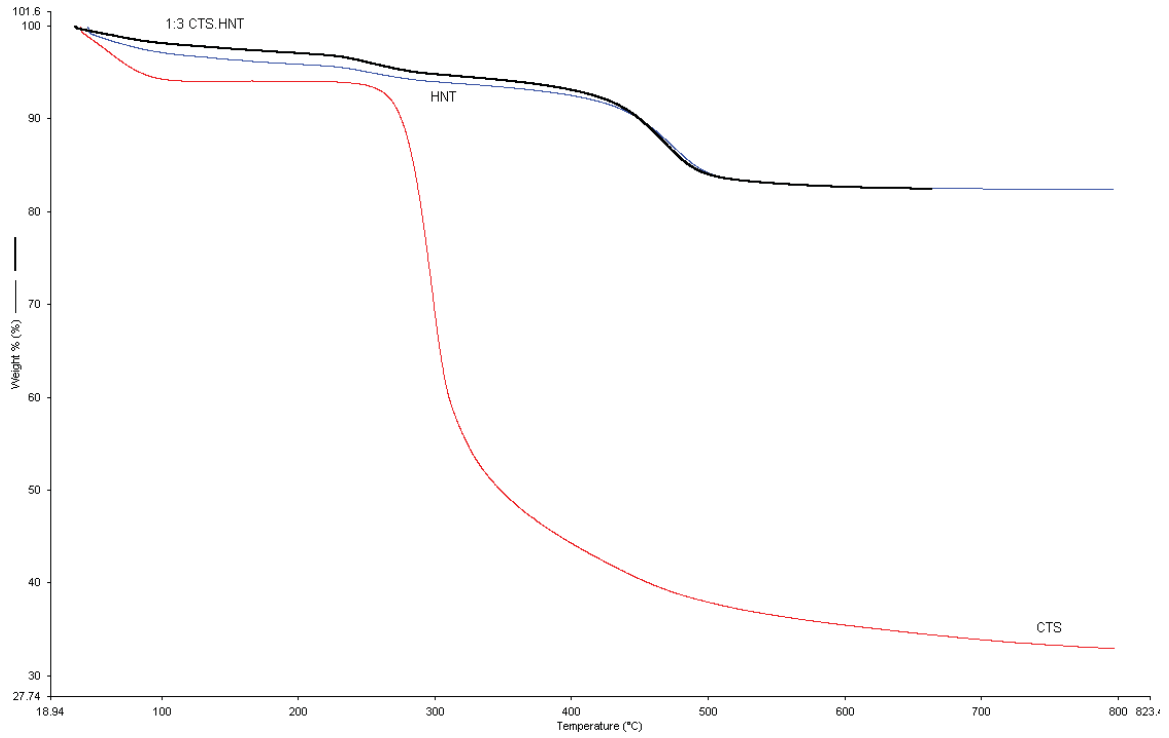
Şekil 6. 7. Halloysit nanotüplerin TGA- DTG sonuçları



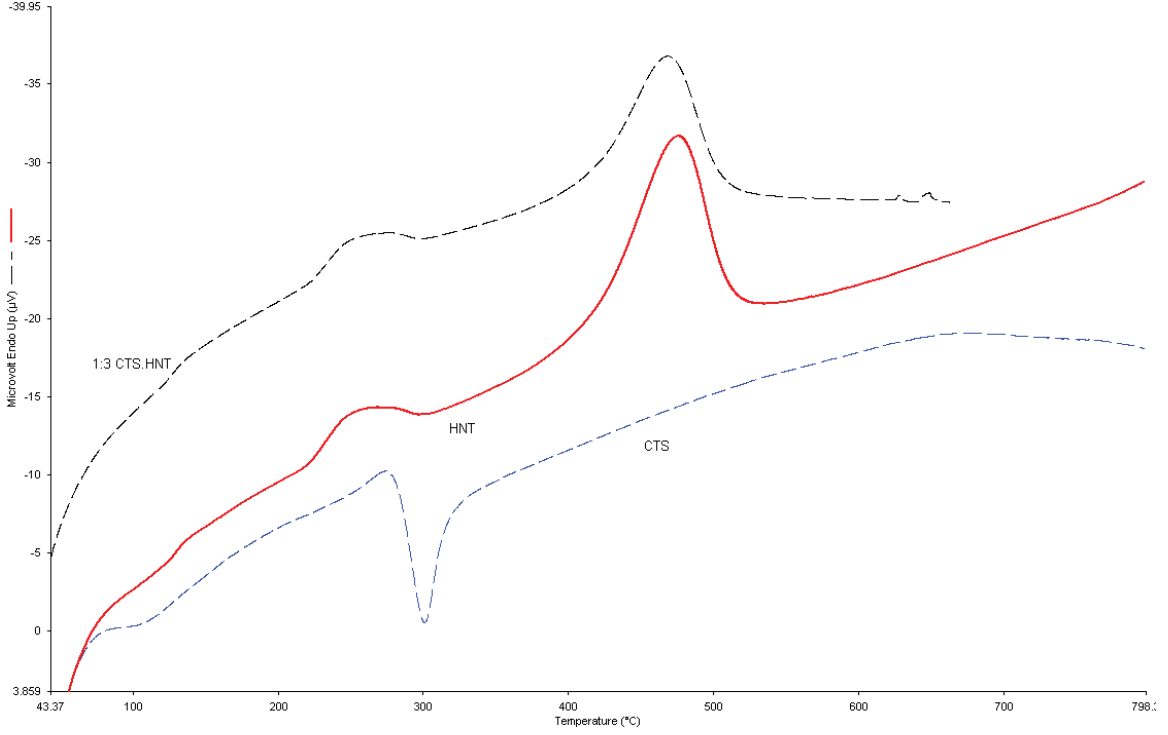
Şekil 6. 8. Saf kitosanın TGA- DTG sonuçları



Şekil 6. 9.3:1 Hallosit/ kitosan nanokompozitlerin TGA- DTG sonuçları



Şekil 6. 10. Hallosit, kitosan ve 3:1 hallosit/ kitosanın TGA sonuçları

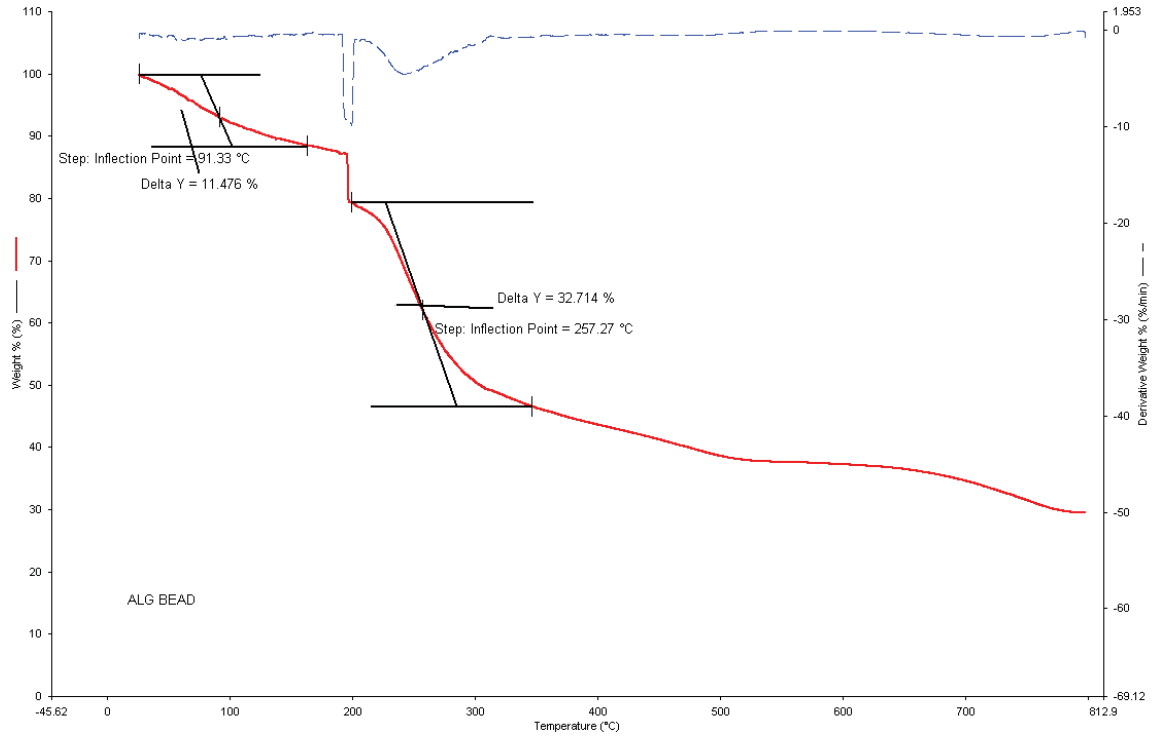


Şekil 6. 11.Halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosanın DTG sonuçları

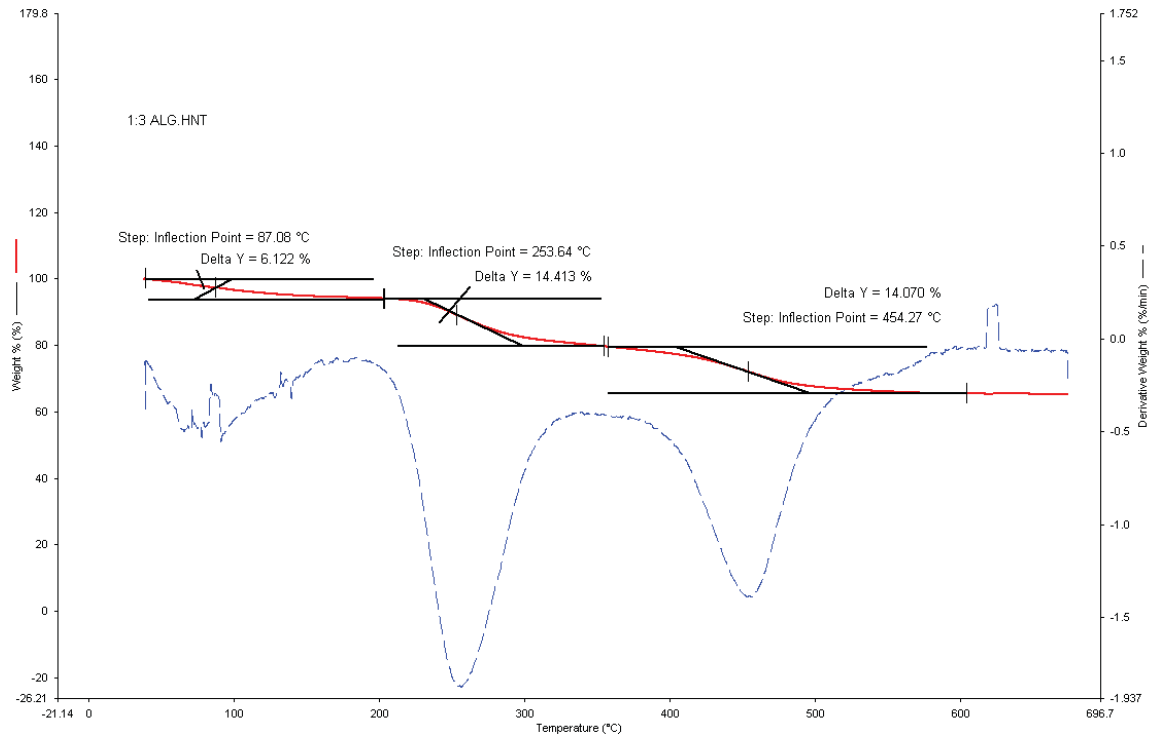
6.2.2. Halloysit, Aljinat Hidrojeller ve 3:1 Halloysit/ Aljinat Hidrojel Küreler TGA-DTG Analizlerinin Karşılaştırılması

Şekil 6.12' de aljinat hidrojellerin TGA-DTG eğrileri gösterilmiştir. İlk bükülme noktasında 72 °C civarında dehidrasyon sonucu % 12' ye yakın bir kütle kaybı görülmektedir. Daha sonra 257 °C' de yapısal bozulmadan söz edilebilir. En fazla kütle kaybı da % 33 olarak bu aralıkta gözlemlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda yüksek bir oranda olmayan kütleli düşüşler de karboksilasyondan kaynaklanabilir.

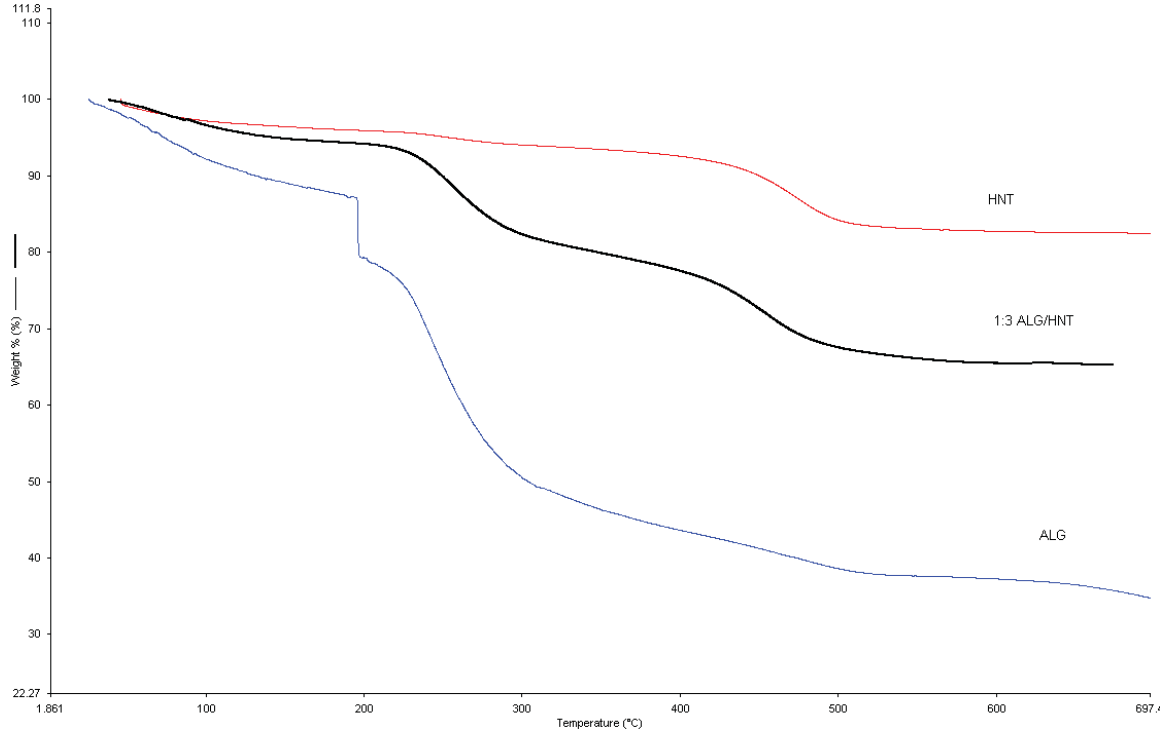
3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelere ait bozunma grafiği Şekil 6.13' te gösterilmiştir. 3 sıcaklık bölgesinde kütleli bozunma görülmektedir. Aljinat hidrojellere ait bozunma sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında ve toplam kütleli değişim oranlarına bakıldığında kompozit formdaki malzemenin aljinat hidrojellere göre ısıl kararlılığı daha yüksektir. 91 °C civarındaki kütleli düşüş dehidrasyon olduğunu gösterir. Sonrasında 257 °C' de kompozit malzemenin bozunması söz konusudur.



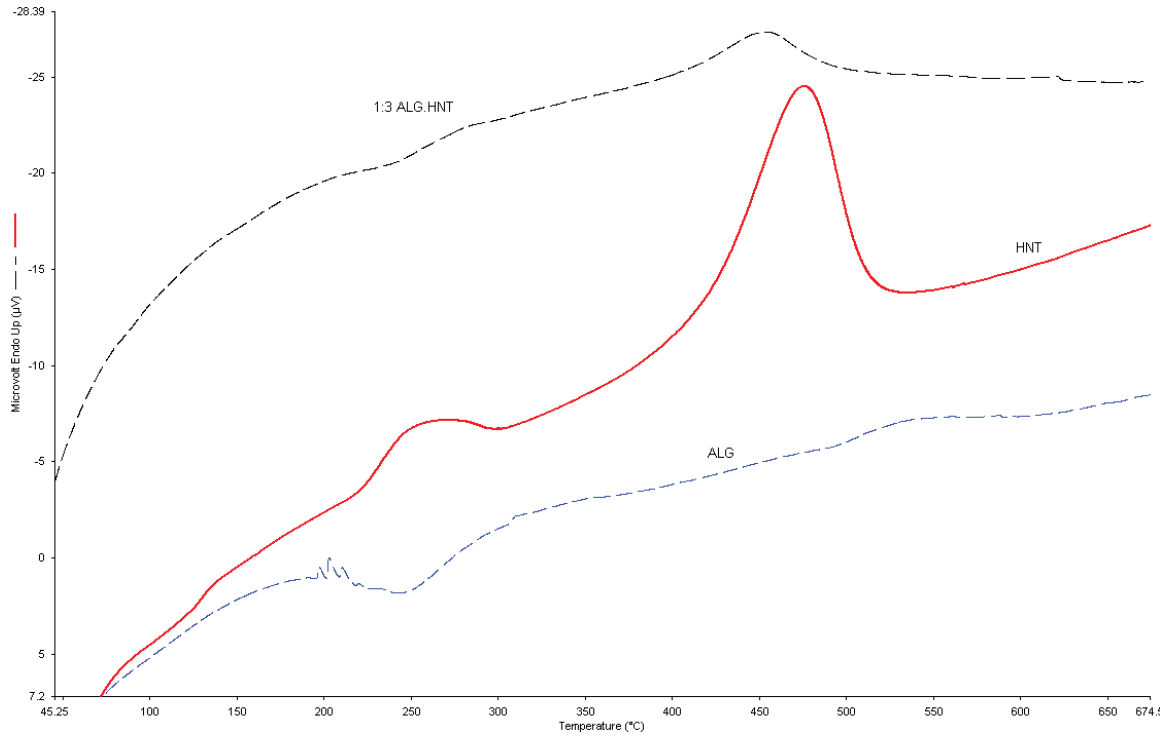
Şekil 6. 12. Aljinat hidrojjelerin TGA-DTG sonuçları



Şekil 6. 13. 3:1 Halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin TGA-DTG sonuçları



Şekil 6. 14. Halloysit, aljinat hidrojel ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin TGA sonuçları



Şekil 6. 15. Halloysit, aljinat hidrojel ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin DTG sonuçları

6.3. DSC Analizleri

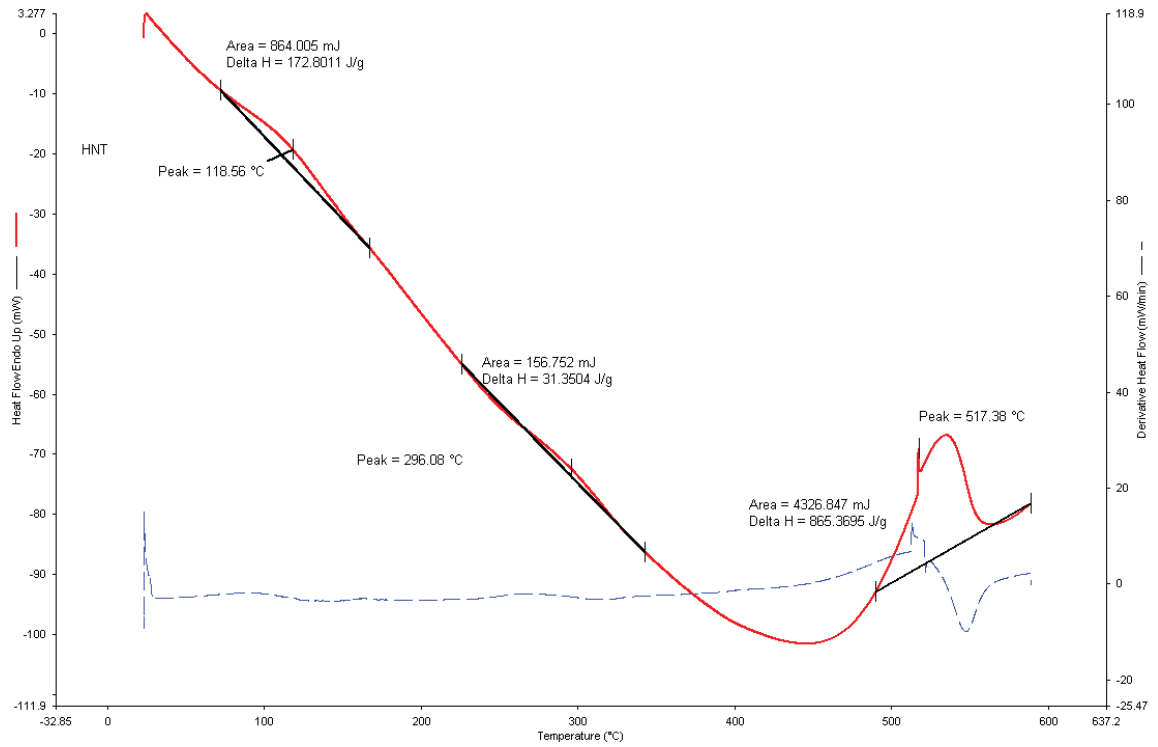
6.3.1. Halloysit, Kitosan ve 3:1 Halloysit/ Kitosan DSC Analizleri

DSC analizleri ile sıcaklık değişimine bağlı olarak örneklerdeki enerji değişimleri gözlemlenmiştir.

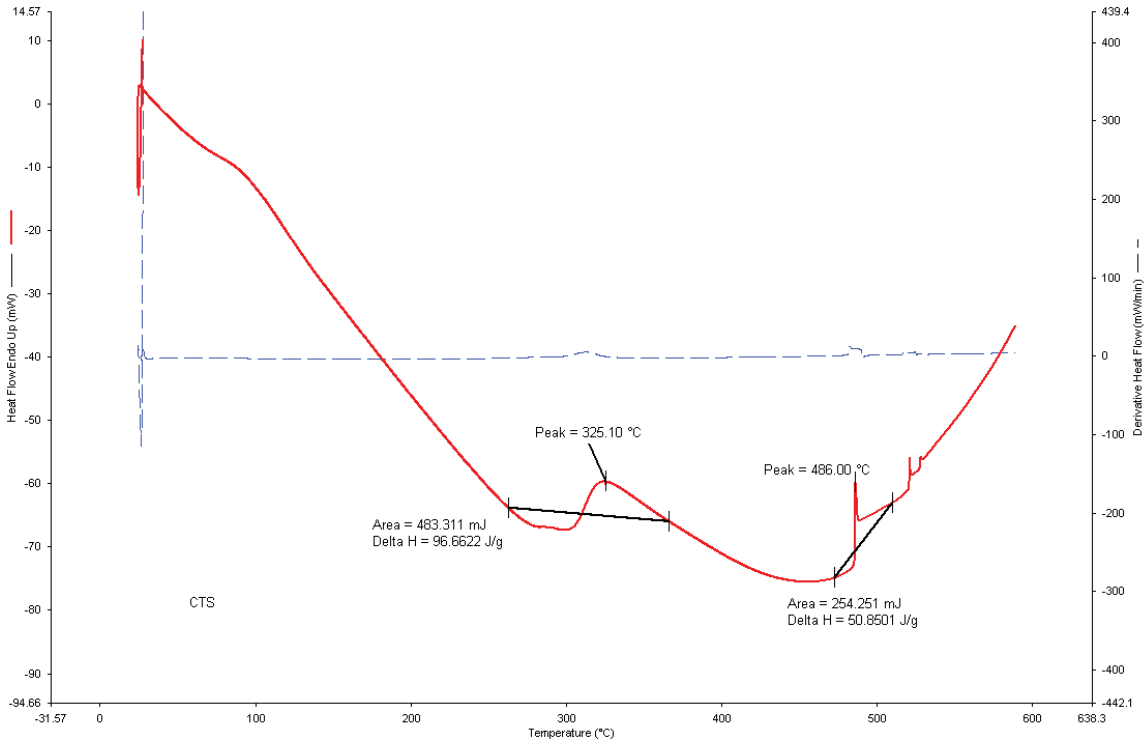
Şekil 6.16' ya göre halloysit nanotüpler için gözlemlenen pikler 0' ın altında olduğundan ekzotermik bozunma reaksiyonları hakkında fikir vermektedir.

Saf kitosan için DSC sonuçları Şekil 6.17' de verilmektedir. Buna göre saf kitosanın yapısındaki bozunmalar 325 °C ve 486 °C' de görülmektedir.

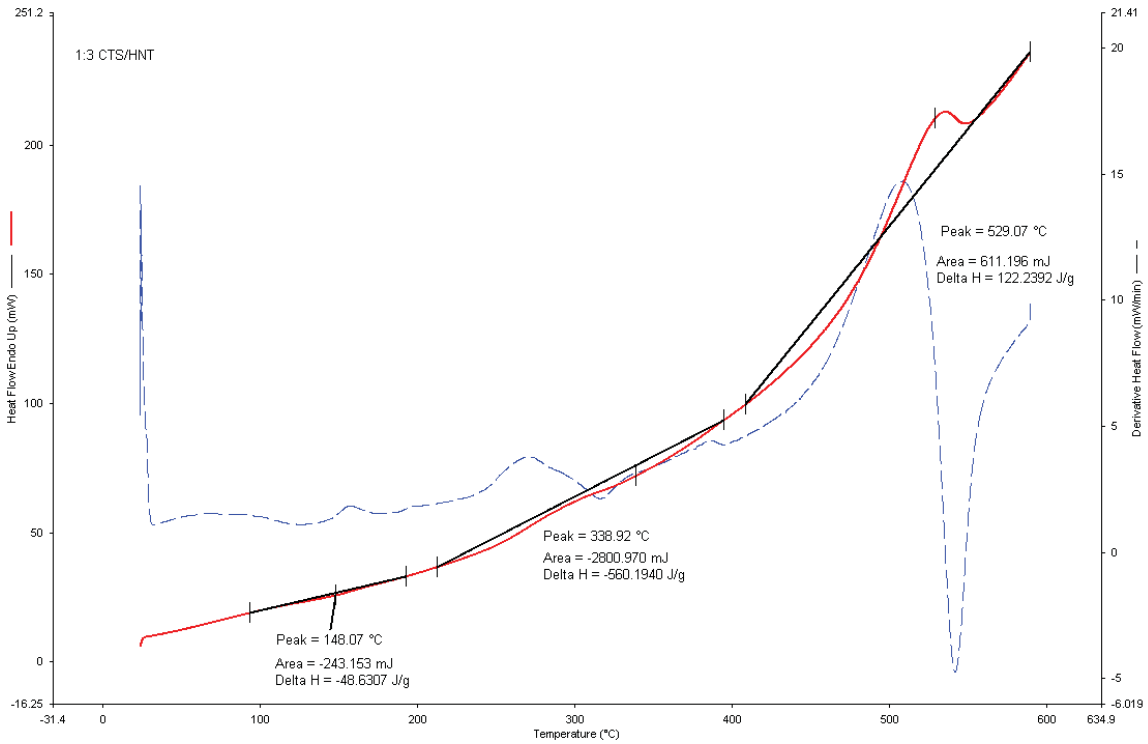
3:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti Şekil 6.18' e göre ekzotermik alanda pikler vermiştir. Bu pikler incelendiğinde 148 °C' den itibaren bozunma başladığı ifade edilebilir. Diğer pikler 338 ve 529 °C' de gözlemlenmiştir. 338 °C' de görülen pikler ekzotermik entalpi değişimi olan reaksiyona aittir. 529 °C' ye ait entalpi değişimi ise pozitiftir.



Şekil 6. 16. Halloysit DSC sonuçları

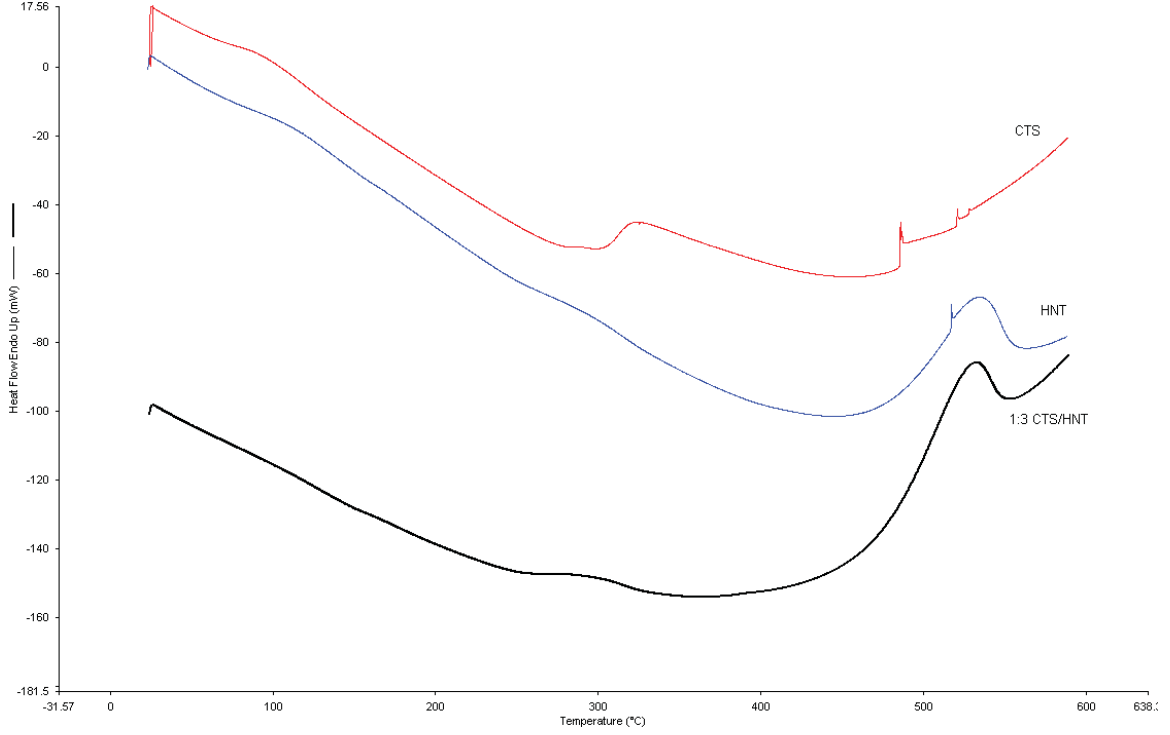


Şekil 6. 17. Saf kitosan DSC sonuçları



Şekil 6. 18. 3:1 Halloysit/ kitosan DSC sonuçları

Şekil 6.19' daki karşılaştırma grafiğinde saf kitosan, halloysit ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti için DSC sonuçları aynı anda görülebilmektedir. Pikler negatif bölgede oluşmuş ve negatif sıcaklıklarda pik gözlenmemiştir.



Şekil 6. 19. Halloysit, kitosan ve 3:1 halloysit/ kitosan DSC sonuçları

6.3.2. Halloysit, Aljinat Hidrojeller ve 3:1 Halloysit/ Aljinat Hidrojel Küreler DSC Analizleri

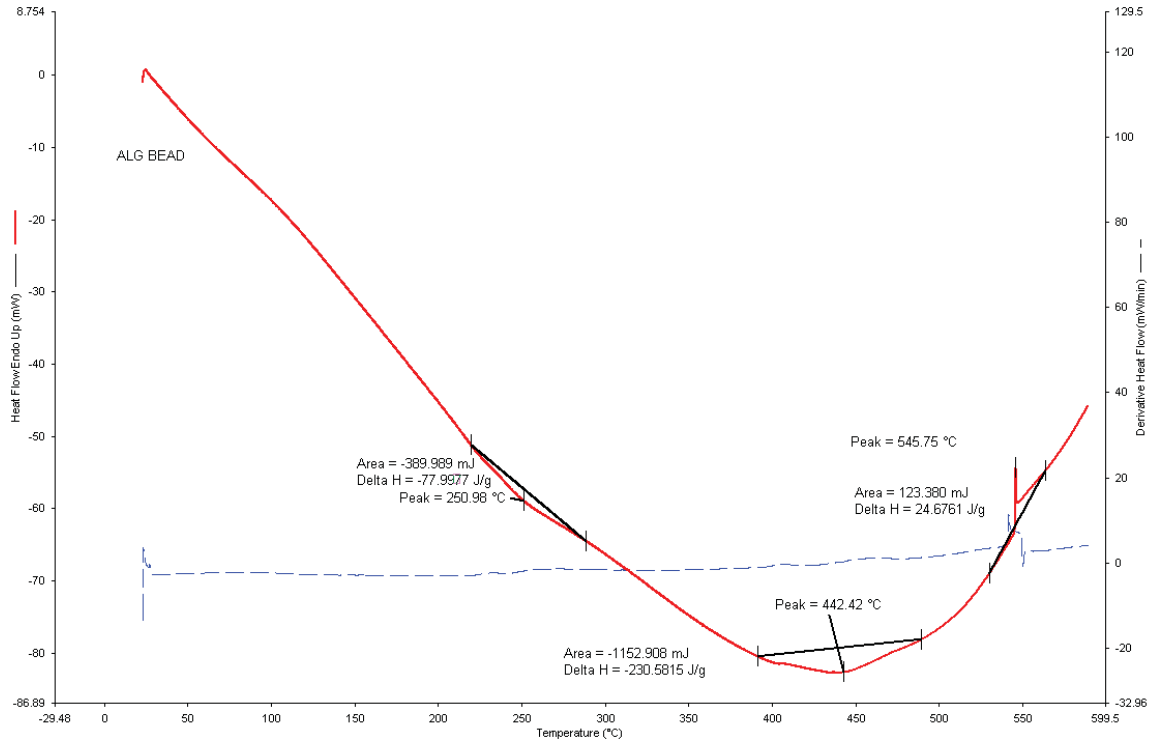
Aljinat hidrojeller ve aljinat/ halloysit hidrojel küreler için elde edilen DSC eğrileri TGA- DTG eğrilerinden elde edilen sonuçları doğrular niteliktedir. Şekil 6.20' ye göre ilk iki pik ekzotermik alandadır. Bu pikler bozunurluk hakkında yorum yapılmasını ve TGA profilini destekler. 545 °C' de görülen pik ise bozunma sonrası endotermik reaksiyon göstergesidir.

6.4. SEM Analizleri

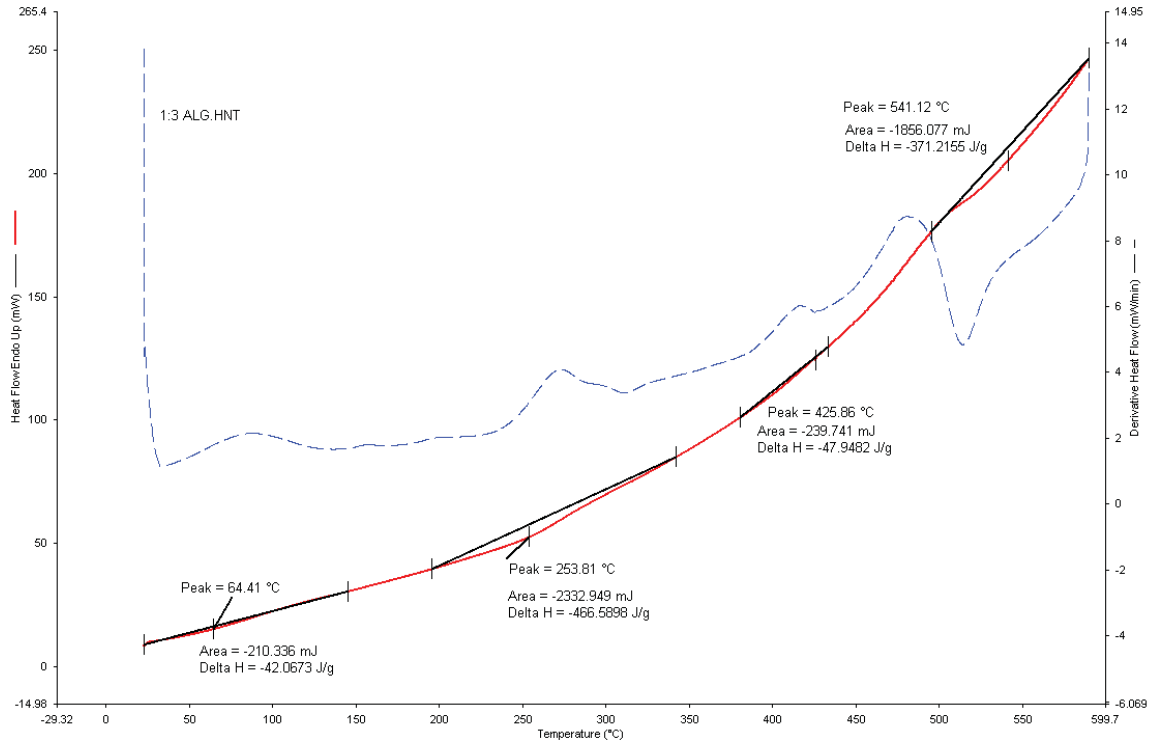
6.4.1. Aljinat/ Halloysit Hibrit Küreleri SEM Analizi

Şekil 6.23' teki görüntü aljinat hidrojellere ait görüntüdür. Yüzey pürüzsüz olarak gözlenmiştir.

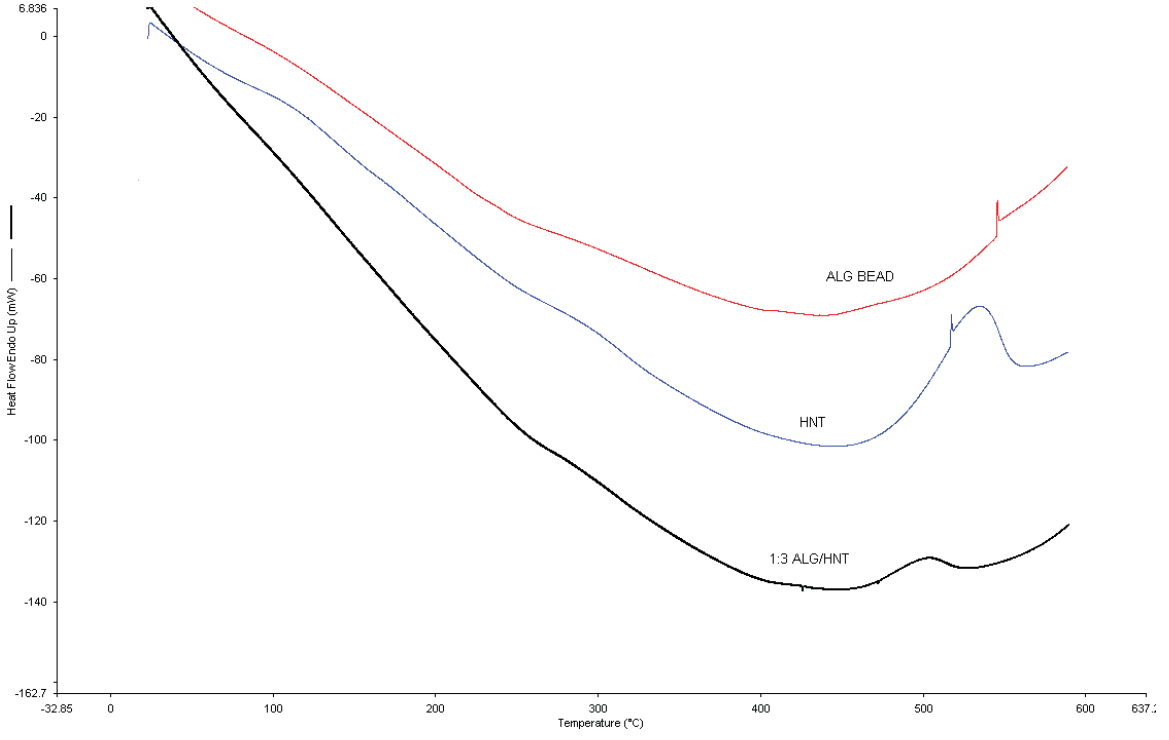
3:1 HNT/ ALG için SEM analizi yapılırken küresel yapı bölünerek kesit incelemesi yapılmıştır. Şekil 6.24.(a),Şekil 6.24.(b) ve Şekil 6.24.(c)' deki görüntü bu kesite aittir; dıştan pürüzlü küresel yapı görülürken, içte tübüler halloysitlerin yerleşimi görülmektedir.



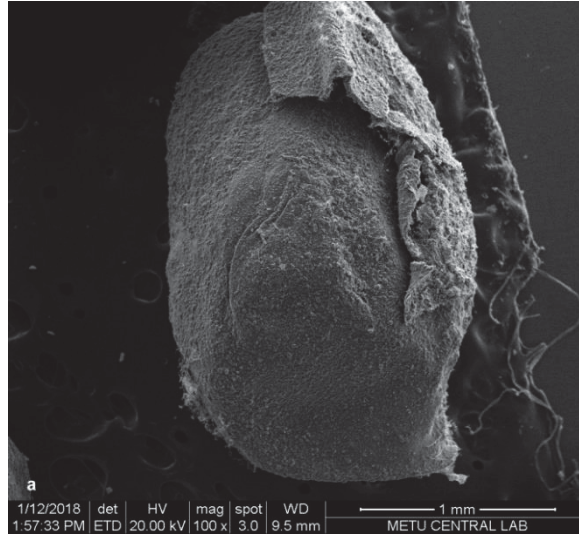
Şekil 6. 20. Aljinat hidrojellerin DSC sonuçları



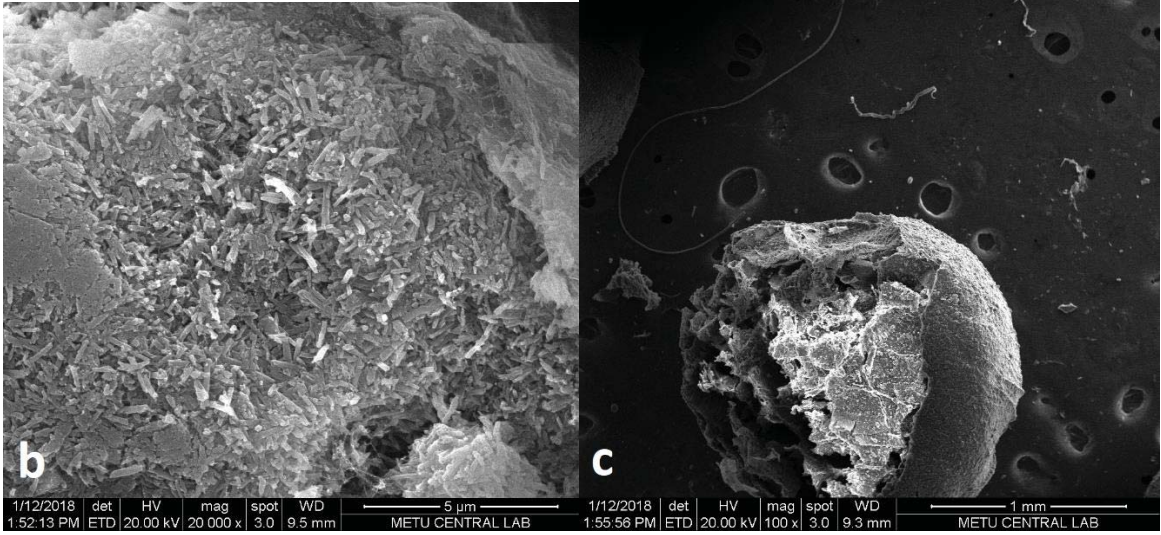
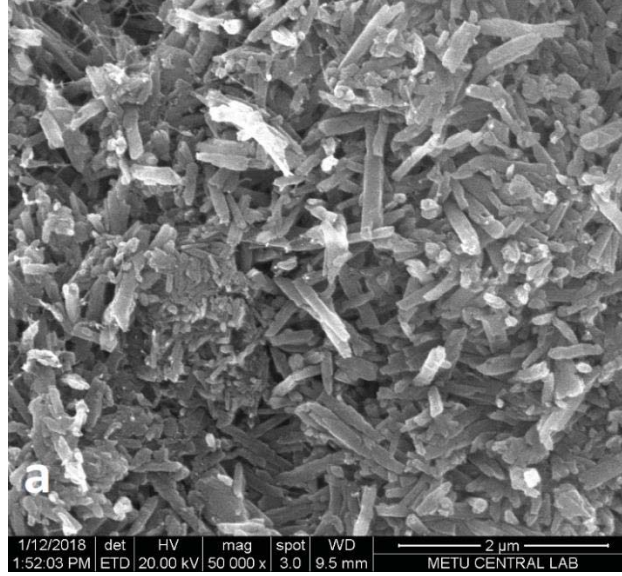
Şekil 6. 21. 3:1 Halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin DSC sonuçları



Şekil 6. 22. Halloysit, aljinat hidrojel ve 3:1 halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin DSC sonuçları



Şekil 6. 23. ALG hidrojelere ait SEM görüntüsü.



Şekil 6. 24. (a), (b), (c). 3:1 HNT/ ALG SEM görüntüleri.

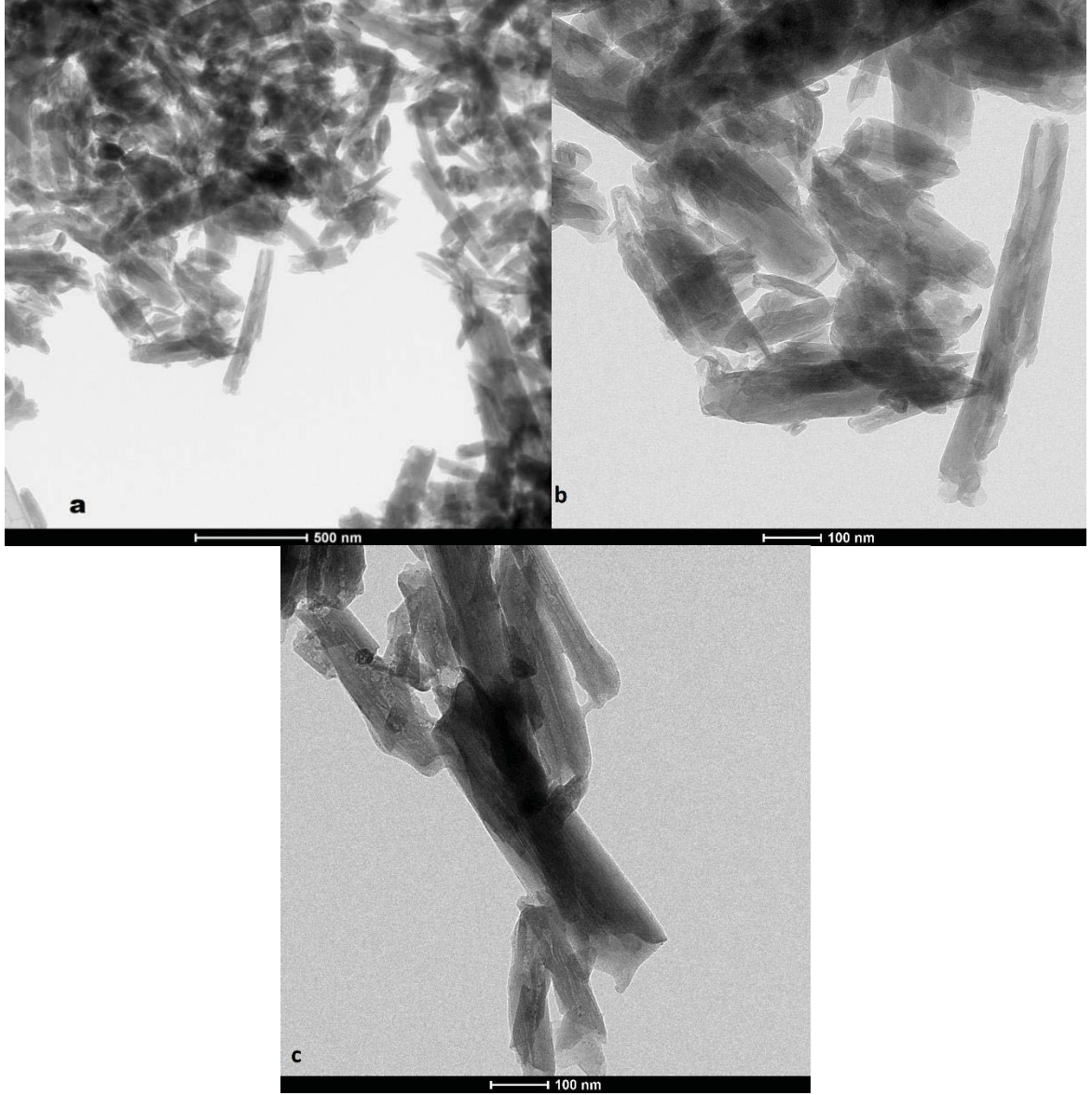
6.5. TEM Analizleri

6.5.1. Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti TEM Analizi

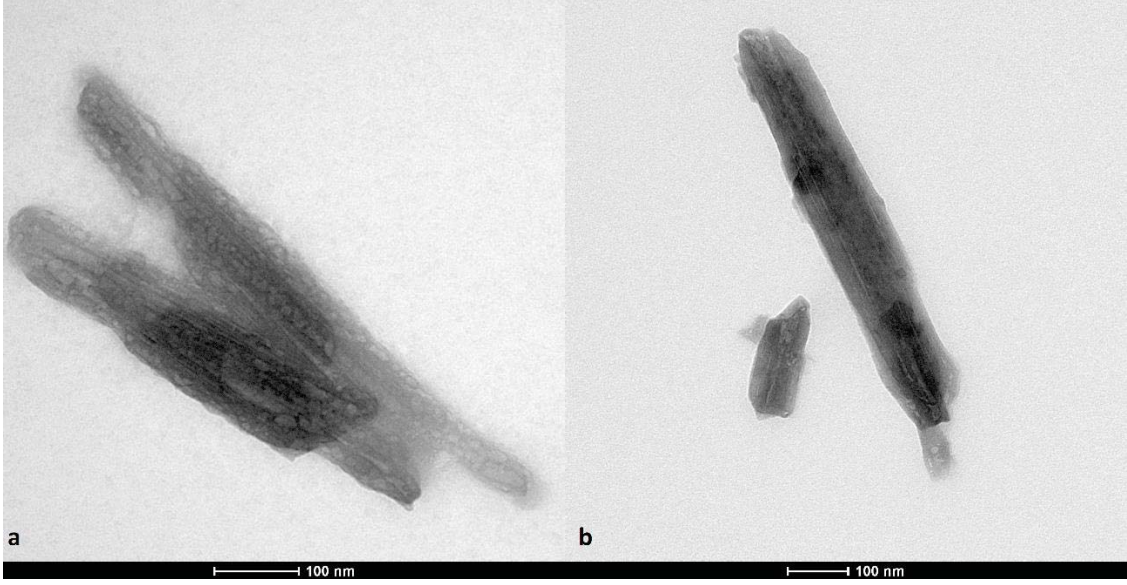
TEM analizi için hazırlanan örnekler hazırlanırken kurutma işlemi öncesi süspansiyon formunda iken santrifüjlenmiş ve topaklanmanın önüne geçebilmek için seyreltilmiştir.

Şekil 6.25.(a), (b), (c), halloysit nanotüplerin 500 ve 100 nm' den çekilmiş TEM görüntüleridir. Şekil 6.25.(a) ve 6.25.(b,c)' ye göre halloysit nanotüplerinin ortalama uzunluğu nm mertebesindedir. Şekil 6.26.(a) ve (b) 3:1 kütle oranında halloysit/ kitosan nanokompozitlerinin 100 nm' den çekilmiş TEM görüntüleridir. Bu görüntülerden de anlaşılacağı gibi, kitosan, halloysit nanotüplerin yüzeyinde pürüzlü bir yapı oluşturmuştur. Halloysit nanotüplerin yüzeyini kaplayan kitosan

tabaka açık gri kümeler halinde yüzeyde izlenmektedir. Halloysit nanotüplerin pürüzsüz ve belirgin tübüler yapısı kitosanla kaplandığında, sınırları net seçilemez bulanık, kaba ve pürüzlü bir yapıya dönüşmektedir.



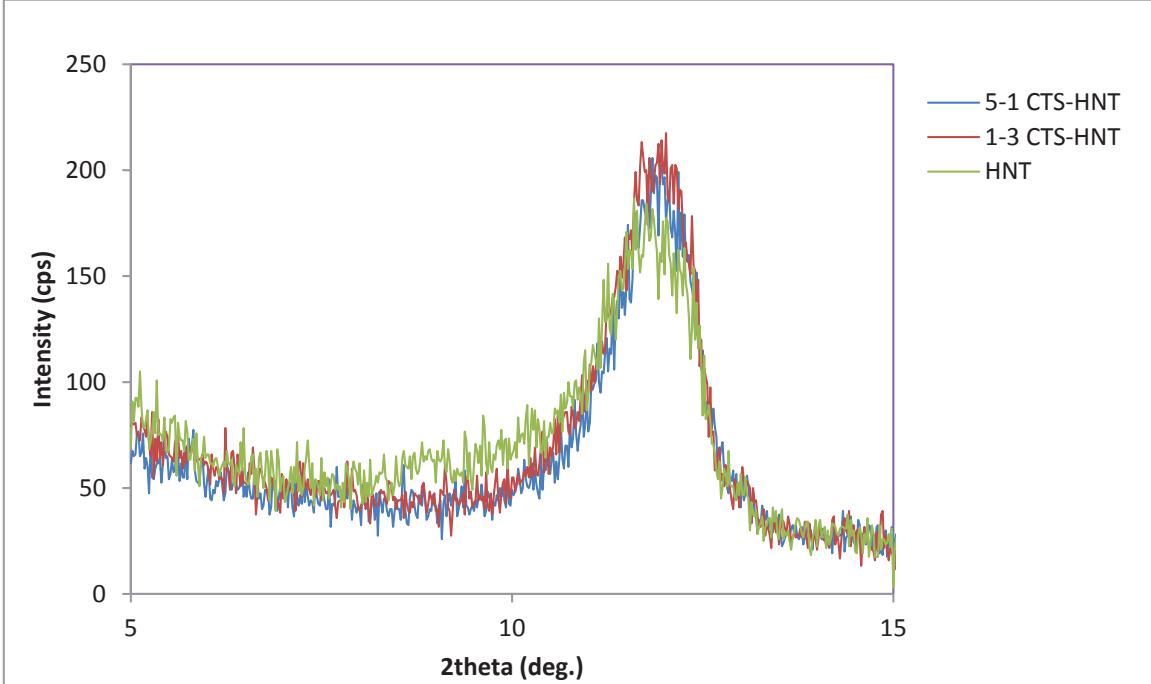
Şekil 6. 25.Halloysit nanotüplerin TEM görüntüleri (a) 500 nm' den (b), (c) 100 nm' den



Şekil 6. 26. (a, b). 3:1 Halloysit/ kitosan nanokompozitlerin TEM görüntüleri.

6.6. XRD Analizleri

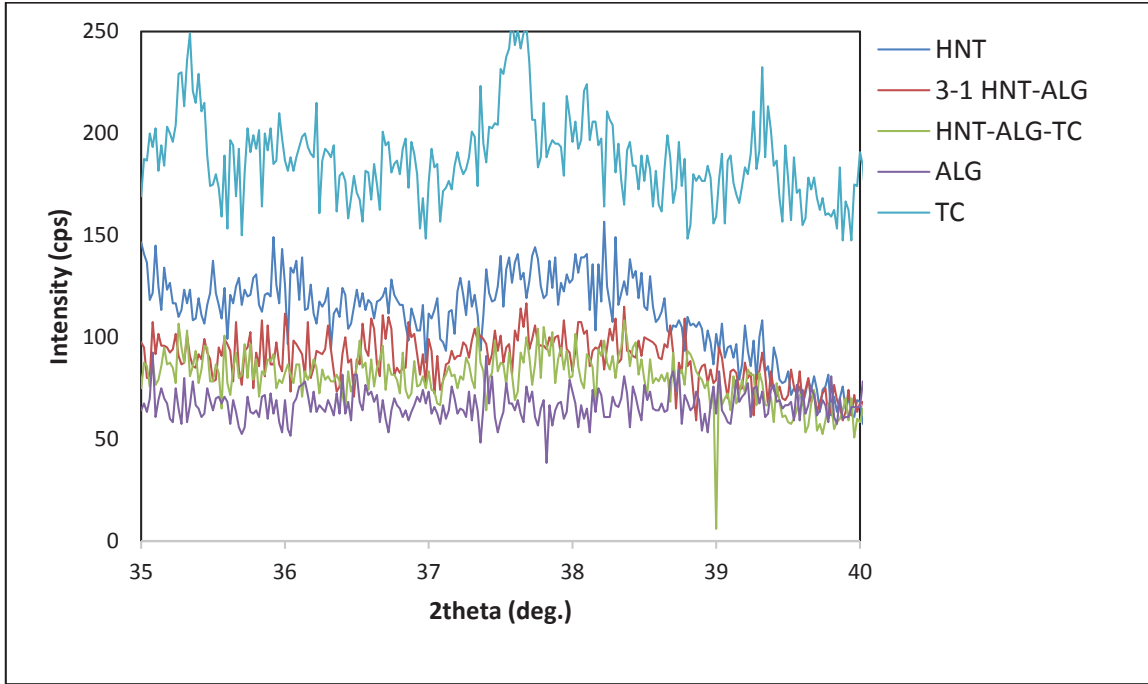
Tek başına halloysit nanotüpler, 3:1 halloysit/ kitosan ve 1:5 halloysit/ kitosan kompoziti için yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 6.27' de gösterilmiştir.



Şekil 6. 27. Halloysit ve farklı oranlarda sentezlenen HNT/CTS XRD desenleri.

Kompozitlere ve tek başına halloysite ait pikler aynı noktalarda kesiştiğinden halloysit tüplerin yapısının kitosan ile nanokompozit forma dönüştüğünde değişmediği sonucu çıkarılabilir. Piklerin şiddetlerinde de değişim gözlenmemesinin nedeni tabakalar arasındaki kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle Bragg Yasası' na

göre halloysitin nanokompozit forma dönüştüğünde de tabakaları arasındaki mesafenin aynı kalmasıdır ve yapının bundan dolayı değişmemiş olmasıdır.



Şekil 6. 28. Halloysit, aljinat, tetrasiklin ve farklı oranlarda sentezlenen HNT/ ALG XRD desenleri.

Saf halloysit nanotüpler, saf aljinat küreler, tetrasiklin, 3:1 halloysit/ aljinat küreler ve tetrasiklin adsorplamış 3:1 halloysit/ aljinat kürelere ait XRD desenleri Şekil 6.28' de verilmektedir. Tek başına halloysite, 3:1 halloysit/ aljinat kürelere ve tetrasiklin adsorplamış 3:1 halloysit/ aljinat kürelere ait piklerin şiddetlerinin hemen hemen aynı olması halloysitin kristal yapısının kompozit forma dönüştüğünde ve antibiyotik adsorpsiyonu sonrasında değişmediğini göstermektedir. Piklerin aynı değerlere denk gelmiş olması Bragg Yasası' na göre halloysitin aljinat ile kompozit küre formuna dönüştüğünde ve tetrasiklin adsorpsiyonu sonrasında tabakaları arasındaki mesafenin aynı kaldığını işaret etmektedir. Tek başına aljinatın belirgin piklerinin olmadığı, tetrasiklinin ise halloysitten, aljinattan ve kompozitten tamamen farklı bir yapıda olduğu Şekil 6.28' deki XRD piklerinden görülmektedir. Aljinat ve tetrasiklin kompozit yapı içindeyken saf hallerinde pik verdikleri noktalardan uzaklaşmıştır. Ancak halloysit, halloysit/ aljinat kompozit ve tetrasiklin adsorplanmış kompozit yapıya ait piklerin şiddetleri hemen hemen aynı olduğundan ve XRD desenleri kesiştiğinden, tutunmaların halloysit nanotüp yapısının yüzeylerinde olduğu, iç tabakalara yansımadağı söylenebilir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı kaplarda, sabit oda sıcaklığı 25°C ve 150 rpm karıştırma hızında çalıştırılan karıştırmalı inkübatörlerde ve çoklu manyetik karıştırmalı sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde değişen parametreler başlangıç antibiyotik konsantrasyonu, ortam pH' ı, halloysit ve kompozit miktarı, kompoziti oluşturan bileşenlerin birbirine kütle oranıdır. Adsorpsiyon deneyleri tetrasiklinin pKa değerlerine bağlı olarak değişen yüzey yükü nedeni ile pH 2.80- 5.00- 8.50' de yapılmıştır. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlenmiştir. Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında (0, 3, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 1440 dk) 1.5 ml' lik eppendorf tüpüne alınan örnekler santrifüjlendikten sonra UV absorpsiyon cihazında optimum dalga boyu 360 nm' de analiz edilmiştir.

7.1. Halloysit Nanotüpleri ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları

pH 2.80- 5.00- 8.50 değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde, çözelti pH ları 0.1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltileri kullanılarak istenilen değerlere ayarlanmıştır. 25- 50- 75- 100- 150 mg/l tetrasiklin sulu çözeltilerine, 100 ml çalışma hacminde, 0.2 g halloysit nanotüpleri eklenerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri süresince tetrasiklin antibiyotiğinin ışıkta bozulmaması için tetrasiklin bulunduran erlenlerin dış yüzeyleri alüminyum folyo ile kaplanmış ve ışık almamaları sağlanmıştır.

7.2. Halloysit Nanotüpleri ile Tetrasiklin Adsorpsiyonunda İletkenlik Etkisinin İncelenmesi

Tetrasiklinin halloysit nanotüpleri ile adsorpsiyonuna iletkenlik artışının etkisi 25- 50- 75- 100- 150 mg/l' lik sulu antibiyotik çözeltilerine, 100 ml çalışma hacminde, 0.2 g halloysit ve 0.02 g NaCl eklenerek, oda sıcaklığı ve üç farklı pH değerinde (2.80- 5.00- 8.50) yapılan 24 saatlik adsorpsiyon deneyleri ile gözlenmiştir.

Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında (0, 3, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 1440 dk) 1.5 ml' lik eppendorf tüpüne alınan örnekler santrifüjlendikten sonra, üstte kalan berrak sıvıdaki tetrasiklin derişimi UV absorpsiyon cihazında analiz edilmiştir.

7.3. Halloysit/ Kitosan Kompozitleri ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları

Halloysitin kitosana kütlece oranının 1:1 ve 3:1 olduğu kompozitin sorbent olarak kullanıldığı deneyler, kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C

sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve kompozit sorbent miktarı 0.1 g, 0.75 g ve 1 g alınarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri Bölüm 7.1' de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun denge modellerine ve kinetik modellere uyumunun incelendiği deneylerde tetrasiklin derişimi 25-150 mg/l arasında değiştirilmiştir.

7.4. Halloisit/Aljinat Hidrojel Küreler ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları

Halloisit aljinata kütlece oranının 1:1 ve 3:1 olduğu hidrojel küreler sorbent olarak kullanılmış ve deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırmada, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve kompozit miktarı 0.2 g olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri Bölüm 7.1' de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun denge modellerine ve kinetik modellere uyumunun incelendiği deneylerde tetrasiklin derişimi 25-150 mg/l arasında değiştirilmiştir.

7.5. Saf Aljinat Küreler ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları

Saf aljinat küreler 150 rpm karıştırmada, 25 °C sıcaklıkta ve 2.80 pH değerinde, 100 ml çözelti hacmindeki 25-150 mg/l tetrasiklin antibotiği içeren sulu çözeltilere 0.2' şer gram eklenerek adsorpsiyon çalışmaları Bölüm 7.1' de anlatılan şekilde yapılmıştır.

7.6. Kitosan Nanopartiküller ile Tetrasiklin Adsorpsiyonu Çalışmaları

25 °C sıcaklık ve 5.00 pH koşulunda, 100 ml çözelti hacmindeki 25-150 mg/l tetrasiklin antibiyotiği içeren sulu çözeltilere 0.1' er gram kitosan nanopartikül eklenerek adsorpsiyon çalışmaları Bölüm 7.1' de anlatılan şekilde yapılmıştır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

Bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiğinin halloysit nanotüplerine, halloysit/ kitosan nanokompozitlere ve halloysit/ aljinat hidrojel kürelere adsorpsiyonu üzerine deneyler yapılmış ve adsorpsiyon izotermeleri ile adsorpsiyon kinetiği incelenerek birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları yapılırken pH, sorbent miktarı, sorbent içeriğindeki bileşenlerin birbirine kütlece oranı ve iletkenlik gibi parametrelerin adsorplanma verimine etkileri de deney parametreleri arasında incelenmiştir.

Her bir deney setinde adsorpsiyon ilk hızları, sistem dengede iken birim sorbent başına adsorplanan madde miktarları ve yüzde cinsinden verim değerleri hesaplanmış elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanarak, maksimum adsorpsiyon hız, denge giderimi ve verimliliğinin elde edildiği optimum koşullar belirlenmiştir.

Denge koşullarında antibiyotik gideriminin adsorpsiyon dengeve kinetik modellerine uyumları incelenerek adsorpsiyon parametrelerinin değerleri hesaplanmıştır.

8.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Adsorpsiyon Çalışmaları

8.1.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu

8.1.2. Ortam pH' ı 2.80' de Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50 ve sorbent miktarı 0.2 g olacak şekilde başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu değiştirilerek (25, 50, 75, 100, 150 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 8.1' de çözelti pH' ı 2.80 koşulunda tetrasiklinin halloysit nanotüplerine adsorpsiyonunda başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde, tetrasiklin derişimi arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına 150 mg/l tetrasiklin başlangıç derişiminde ulaşılmış ve 8.24 mg/g-dk olarak elde edilmiştir.

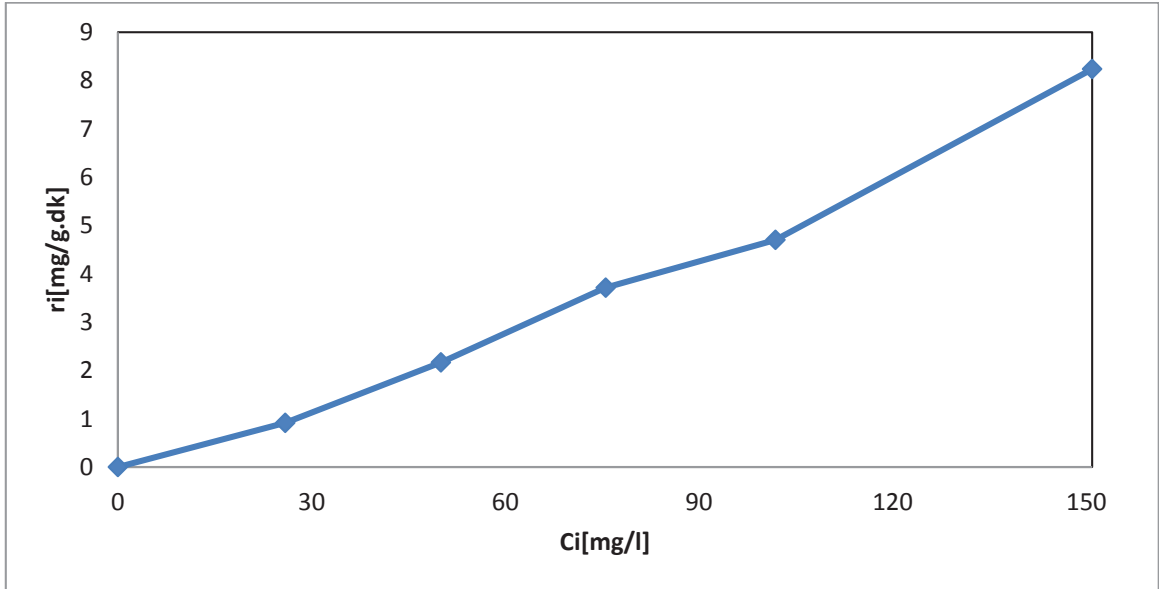
8.1.3. Ortam pH' ı 5.00' da Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu

Şekil 8.2' de çözelti pH' ı 5.00 koşulunda tetrasiklinin halloysit nanotüplerine adsorpsiyonunda başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi

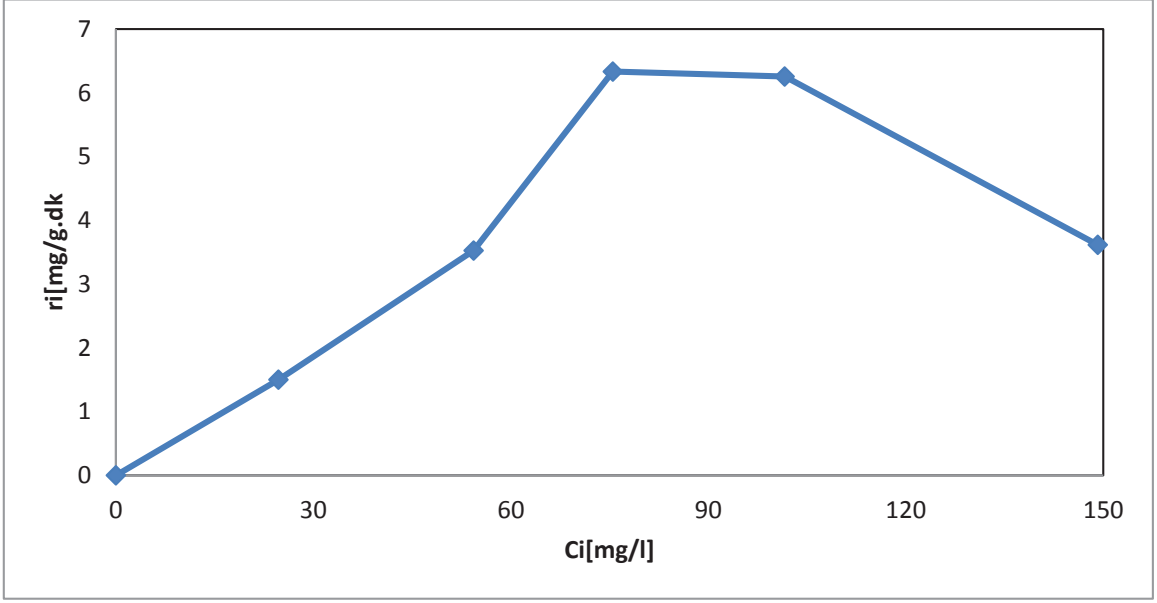
incelendiğinde, tetrasiklin derişimi arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına 75-100 mg/l tetrasiklin başlangıç derişiminde ulaşılmış olup 6.30 mg/g-dk olarak belirlenmiştir.

8.1.4. Ortam pH' ı 8.50' de Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu

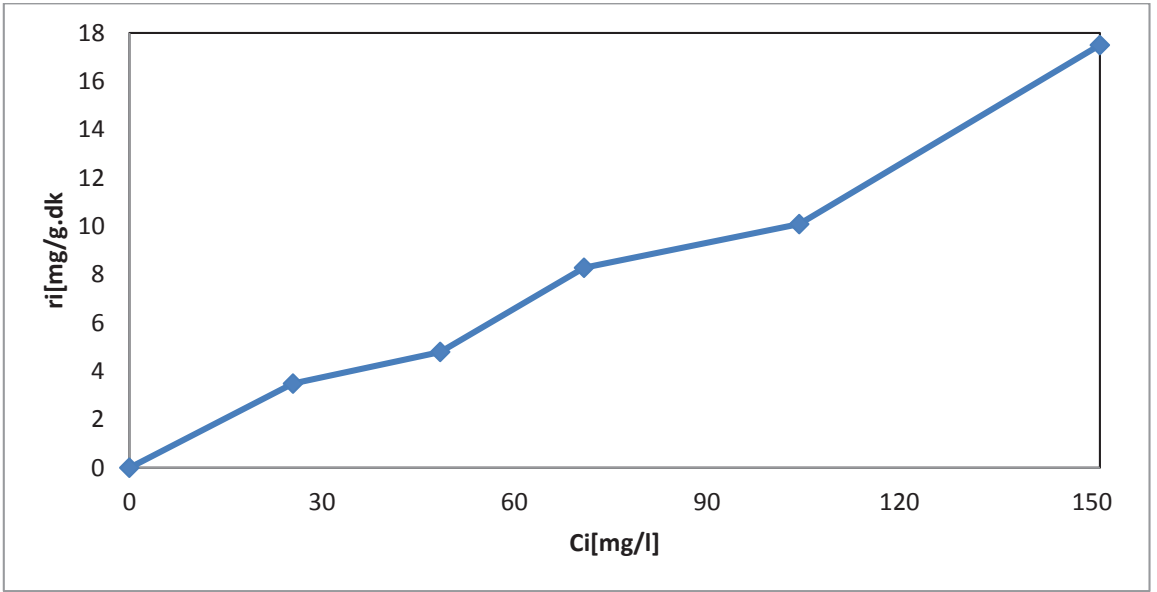
Şekil 8.3' te çözelti pH' ı 8.50 koşulunda tetrasiklinin halloysit nanotüplerine adsorpsiyonunda başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde, tetrasiklin derişimi arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına 150 mg/l tetrasiklin başlangıç derişiminde ulaşılmış olup 17.5 mg/g-dk olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.1. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda pH 2.80' de başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).



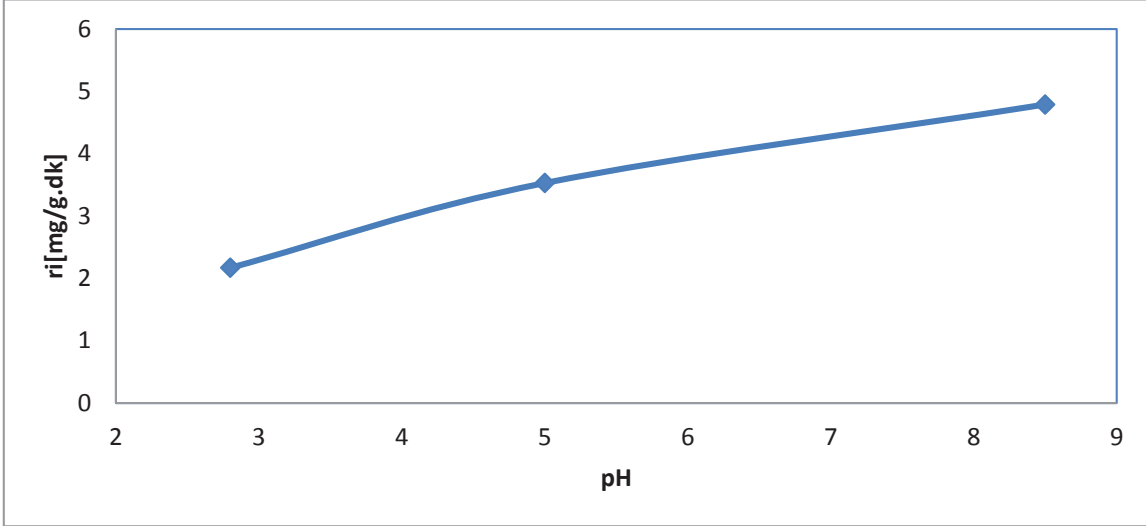
Şekil 8.2. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda pH 5.00' da başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).



Şekil 8.3. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda pH 8.50' de başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

8.1.5. Farklı pH Ortamlarında Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonunun Karşılaştırılması

Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysit nanotüplerine adsorpsiyonunda, 50 mg/l tetrasiklin içeren ortamda, çözeltilerin pH' ının adsorpsiyon ilk hızlarına etkisi Şekil 8.4' te gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına ortam pH' ının 8.50 olduğu koşulda ulaşılmış olup, 4.79 mg/g-dk olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.4. Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50\text{mg/l}$, $m_{\text{sorbent}} = 0.2\text{g}$, 150rpm).

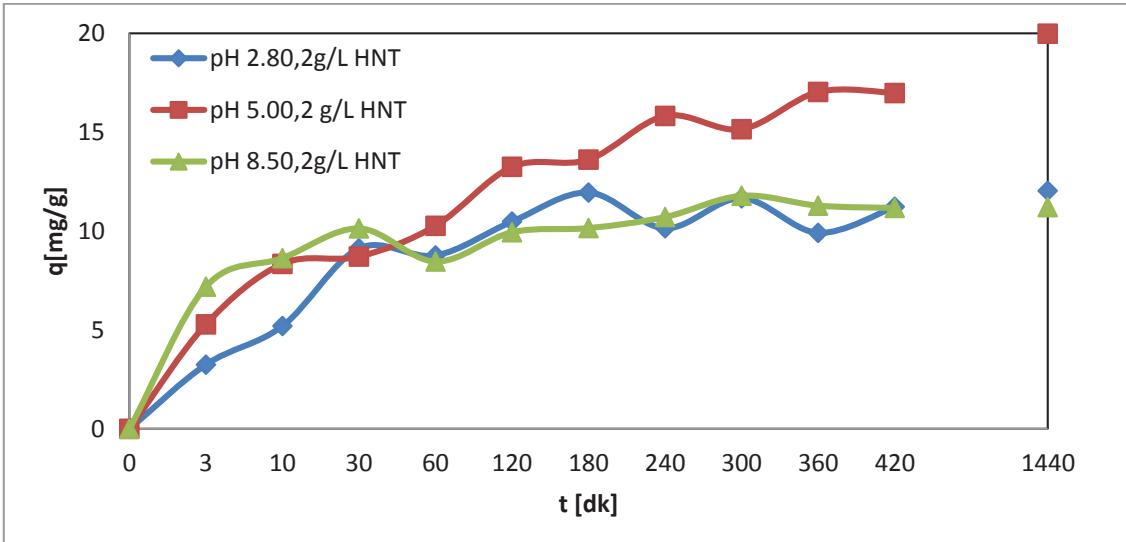
Çizelge 8.1, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6' daki sonuçlara göre 50mg/l sabit tetrasiklin antibiyotiği derişiminde birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan antibiyotik miktarının en yüksek olduğu pH değeri 5.00 ' dır. 2.80 ve 8.50pH ' larında birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan antibiyotik miktarının birbirine yakın ve pH 5.00 ' a göre daha düşük olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon verimliliği (%) değerleri ise pH 5.00 için pH 2.80 ve 8.50 ' ye göre çok daha yüksektir. pH 5.00 ' da maksimum % adsorpsiyon verimine $\%73.53$ olarak ulaşılmıştır. Şekiller 8.5 ve 8.6' da birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının ve adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimi incelendiğinde, pH 2.80 ve 8.50 ' da adsorpsiyon dengesinin yaklaşık $30-180$ dakika arasında kurulduğu ve adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde adsorplanan tetrasiklin miktarında önemli bir artış olmadığı görülmektedir. pH 5.00 ' da ise sorbentin adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğundan, $420-1440$ dakika arasında adsorpsiyon devam etmekte adsorpsiyon verimliliği $\%62.49$ ' dan $\%73.53$ ' e artmaktadır. Buna göre tetrasiklin antibiyotiğinin halloysit nanotüpleri üzerine adsorpsiyonu için en uygun pH değeri 5.00 olarak bulunmuştur.

Çizelge 8. 1. Farklı pH değerlerinde tetrasiklin antibiyotiğinin halloysit üzerine adsorpsiyonunda, ilk hız değerleri ve denge adsorpsiyon verileri ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50$ mg/l, $m_{\text{sorbent}} = 2$ g/l, 150 rpm).

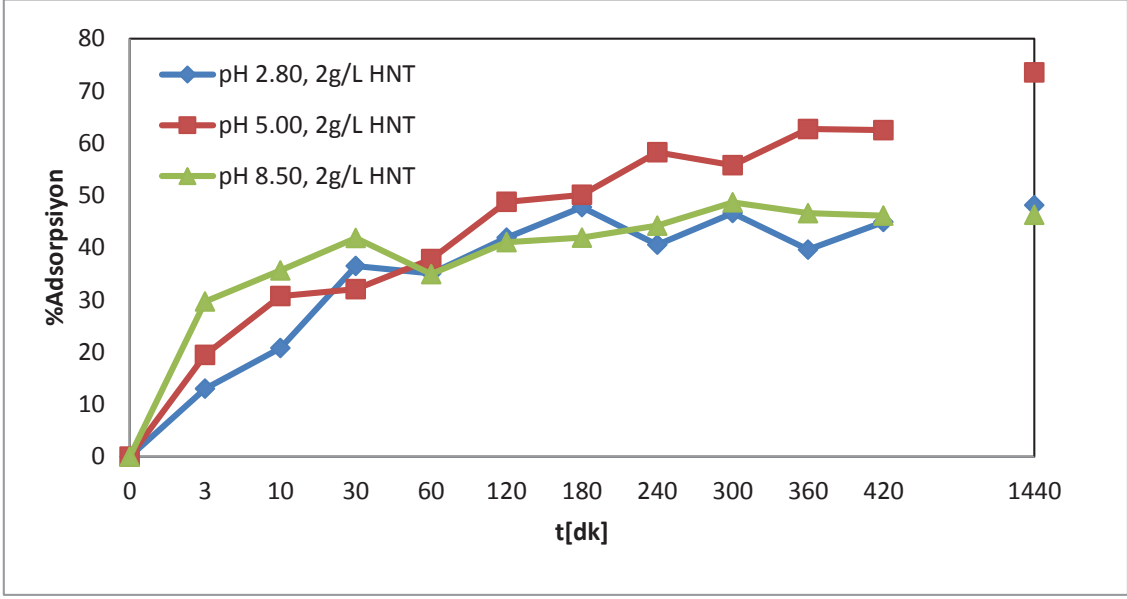
pH	Cads (mg/l)	%Ads	qe (mg/g)	ri (mg/g.dk)
2.80	24.07	48.11	12.04	2.17
5.00	39.96	73.53	19.98	3.53
8.50	22.42	46.27	11.21	4.79

8.1.6. Ortamda NaCl Varlığında Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüpleri Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50 ve sorbent miktarı 0.2 g ve çözeltiliye eklenen NaCl miktarı 0.02 g olacak şekilde başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu değiştirilerek (25, 50, 75, 100 mg/l) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.5. Farklı pH' larda birim halloysit ağırlığı başına adsoplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50$ mg/l, $m_{\text{sorbent}} = 0.2$ g, 150 rpm).

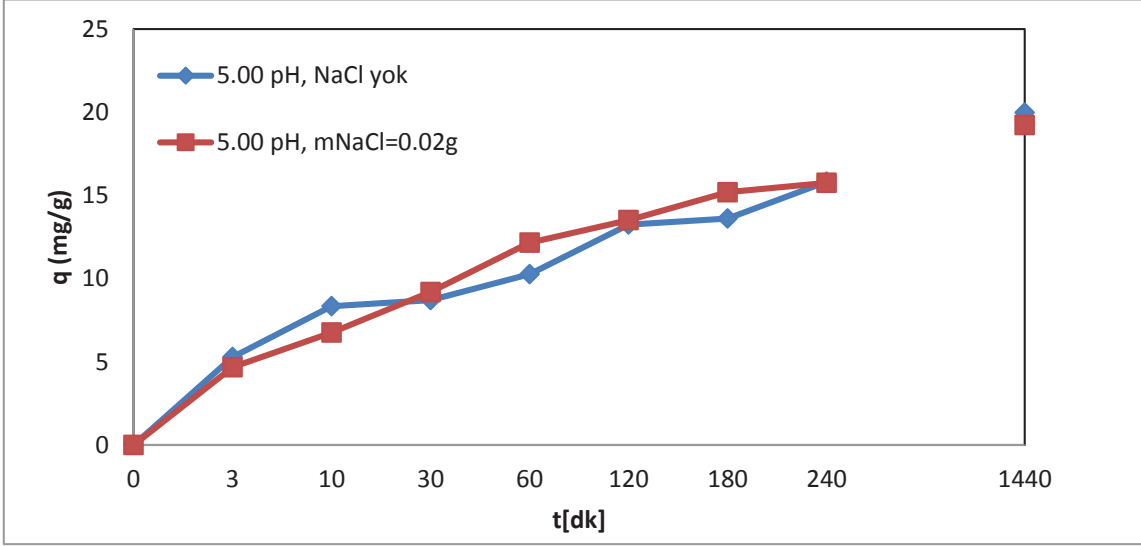


Şekil 8.6. Farklı pH başlangıç değerlerinde haloysite tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50\text{mg/l}$, $m_{\text{sorbent}} = 0.2\text{g}$, 150rpm).

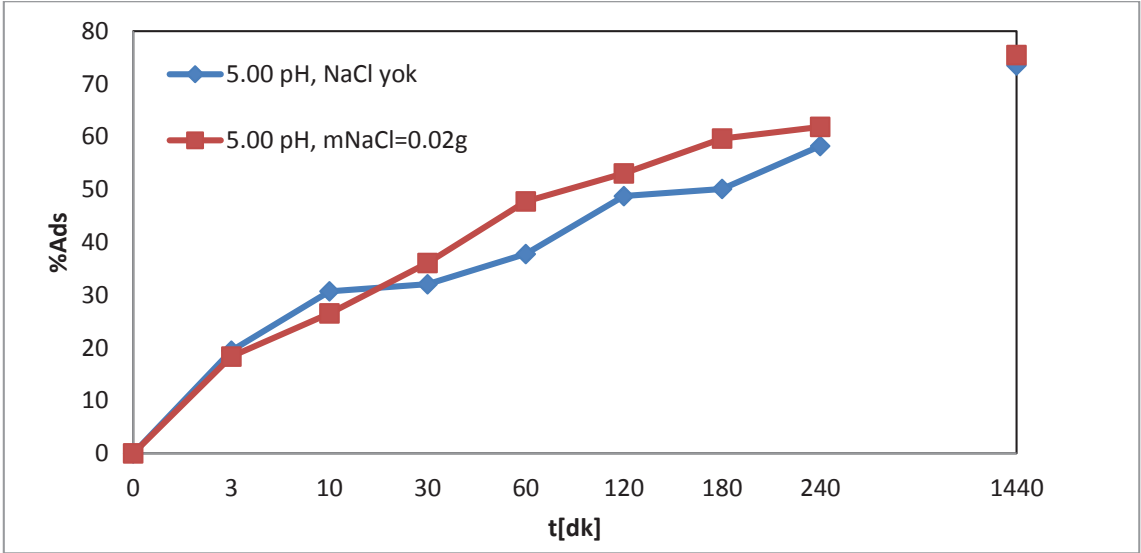
Çizelge 8.2, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8’ deki verilere göre iletkenlik artışının adsorpsiyona etkisi çok belirgin bir fark yaratmamakla birlikte adsorpsiyon veriminde çok küçük bir artış sağlamıştır. Adsorpsiyon ilk hızı, adsorbe edilen derişim, denge adsorpsiyon kapasitesineise çok küçük bir düşüş olarak yansımıştır. İletkenlik artışının adsorpsiyona etkisi ihmal edilebilir düzeyde olduğundan, sonraki deneysel çalışmalarda bir parametre olarak etkisi değerlendirilmemiştir.

Çizelge 8. 2. İletkenliğin artışına göre tetrasiklinin haloysit üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50\text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}} = 0.2\text{ g}$, 150 rpm).

pH	mNaCl (g)	C ads (mg/l)	%Ads	qe (mg/g)	ri (mg/g.dk)
5.00	0.02	38.45	75.48	19.23	3.12
	0.00	39.96	73.53	19.98	3.53



Şekil 8.7. Birim halloysit ağırlığı başına adsoplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimine iletkenlik artışının etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50 \text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}} = 0.2\text{g}$, 150 rpm).



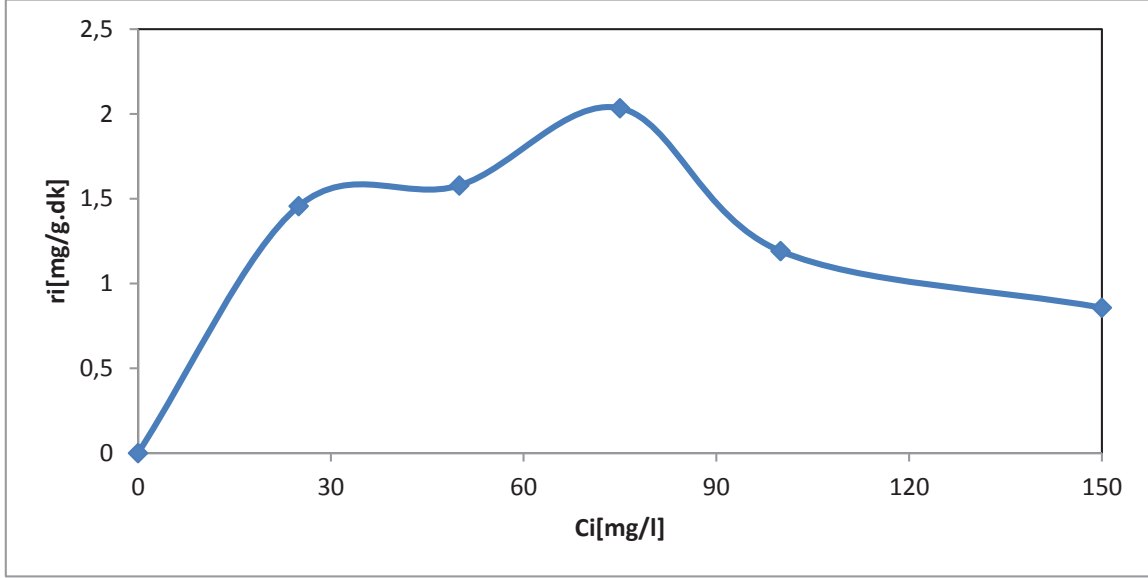
Şekil 8.8. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonunda adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimine iletkenlik artışının etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_i = 50\text{mg/l}$, $m_{\text{sorbent}} = 0.2 \text{ g}$, 150rpm).

8.2. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Kitosan Nanopartiküller Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, $\text{pH } 5.00$ ' da ve sorbent miktarı 0.1 g olacak şekilde başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu değiştirilerek ($25, 50, 75, 100, 150 \text{ mg/l}$) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 8.9' da çözelti $\text{pH}' 5.00$ koşulunda tetrasiklinin kitosan nanopartiküllere adsorpsiyonunda başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi

incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına 75 mg/l tetrasiklin başlangıç derişiminde ulaşılmış ve 2.034 mg/g-dk olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.9. Tetrasiklin antibiyotiğinin kitosan nanopartiküllere adsorpsiyonunda pH 5.00' da başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

Çizelge 8.3' teki sonuçlara göre 25-150 mg/l arasında değişen tetrasiklin antibiyotiği derişimlerinde birim kitosan nanopartikül sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan antibiyotik miktarının en yüksek olduğu antibiyotik derişimi değeri 75 mg/l' dir. Adsorpsiyon yüzdelerinin düşük olması ise kitosan nanopartiküllerin tetrasiklin adsorpsiyonunda çok verimli olamadığını göstermiştir.

Çizelge 8. 3. Kitosan nanopartiküller üzerine farklı tetrasiklin derişimlerinin adsorpsiyonunda, ilk hız değerleri ve denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 1 g/ l, 150 rpm).

C ₀ (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	%Ads	q _e (mg/g)	ri (mg/g.dk)
25	2.16	8.53	2.16	1.456
50	4.53	8.91	4.53	1.578
75	5.46	7.34	5.46	2.034
100	3.78	3.31	3.78	1.191
150	2.09	1.48	2.09	0.857

8.3. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/Kitosan Kompoziti Üzerine Adsorpsiyonu

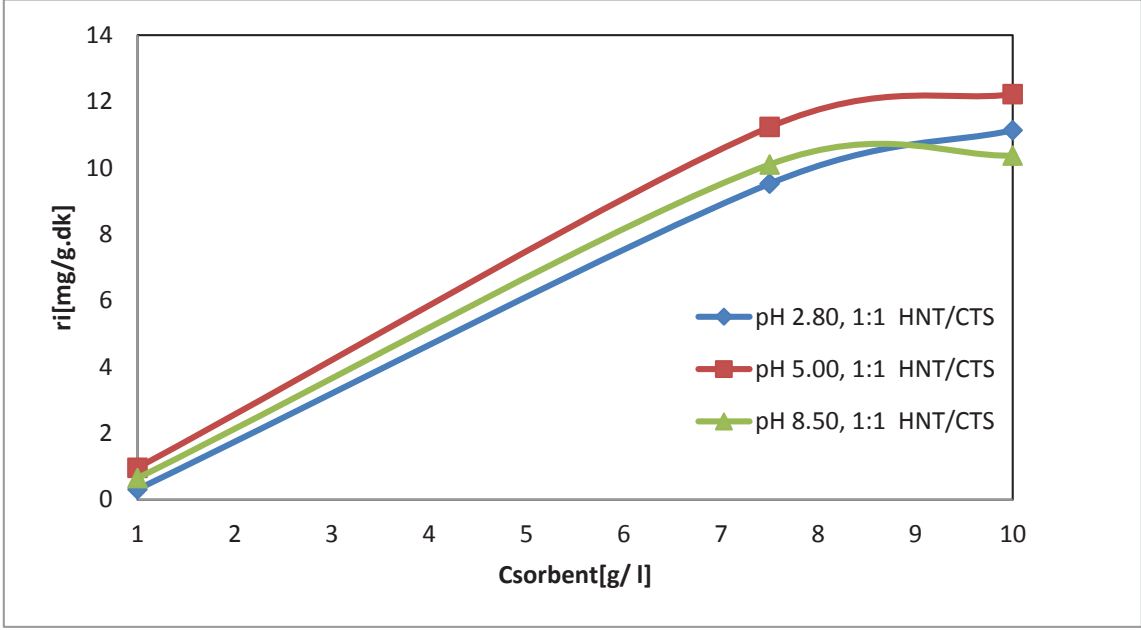
8.3.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 1:1 Kütle Oranında Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu

Halloysitin kitosana kütlece oranının 1:1 olduğu kompozitin sorbent olarak kullanıldığı deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve kompozit sorbent miktarı 0.1 g, 0.75 g ve 1 g olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.3 ve Şekil 5.10, 2.80, 5.00 ve 8.50 olmak üzere üç farklı pH' ta, 1:1 kütle oranında halloysit/ kitosan içeren kompozitin, adsorpsiyon ortamında farklı miktarlarda (1.00-10.00 g/l) kullanılmasıyla gerçekleşen tetrasiklinin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge giderimi ve ilk hızlarına ait değişim görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına pH 5.00-8.50 aralığında ulaşılmıştır. Ayrıca sorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon ilk hızı da artmaktadır.

Çizelge 8. 4. pH ve sorbent miktarının artışına göre tetrasiklinin 1:1 kütle oranında halloysit/kitosan nanokompoziti üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 1 g/ l- 7.5 g/ l- 10 g/ l, 150 rpm).

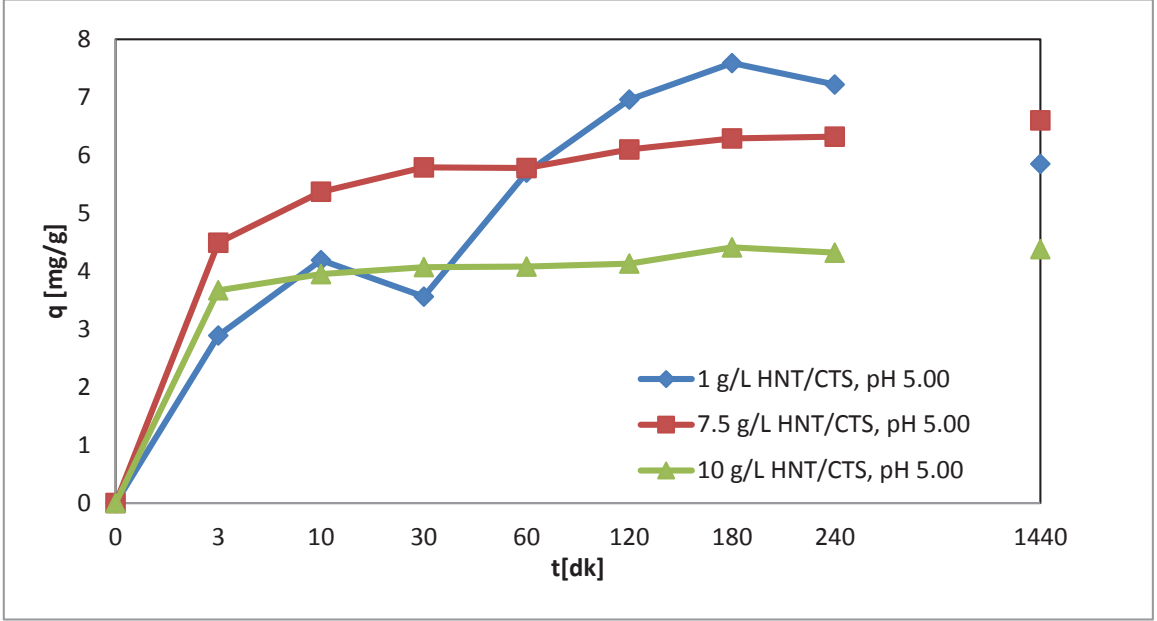
Csorbent [g/l], 1:1 Halloysit/ Kitosan	qe@2.80 pH	Cads(mg/l) @2.80 pH	qe@ 5.00 pH	Cads(mg/l) @5.00 pH	qe@8.50 pH	Cads(mg/l) @8.50 pH
1.00	3.36	3.36	5.85	5.85	9.85	9.85
7.50	5.82	43.68	6.6	49.48	5.96	44.73
10.00	4.36	43.64	4.38	43.77	4.76	47.58



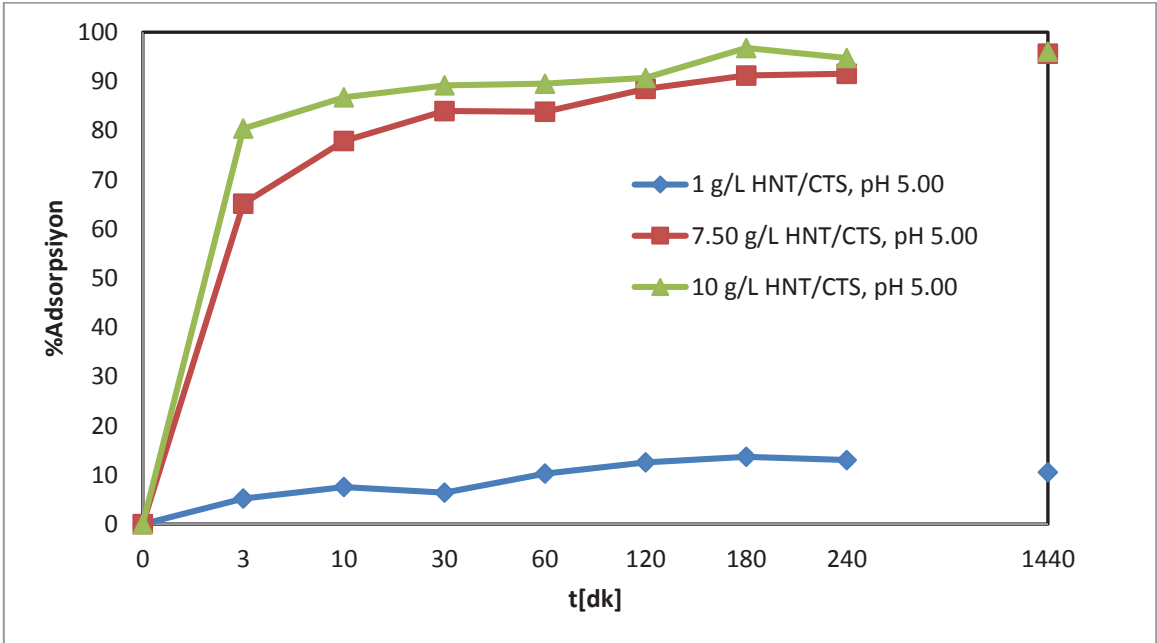
Şekil 8.10. Tetrasiklin antibiyotikinin 1:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin ve sorbent miktarının adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80\text{-}5.00\text{-}8.50$, $C_i= 50 \text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g- } 0.75 \text{ g- } 1 \text{ g}$, 150 rpm).

Şekil 8.11 verilerine göre optimum pH değeri olarak bulunmuş olan 5.00 değerinde, dengede birim kompozit ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarı 6.6 g olarak, 100 ml çözelti hacminde 0.75 g (7.5 g/l) kompozit kullanıldığında elde edilmiştir. Sorbent miktarı 100 ml çözelti hacminde 1 g' a (10 g/l) artırıldığında dengedeki q (mg/g) değeri, 4.38 mg/g' a azalmaktadır. Çözeltideki kompozit miktarı arttıkça başlangıç ilk hızları ve dengede adsorplanan tetrasiklin miktarı artmakla beraber, birim kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarı azalır. Yüksek sorbent konsantrasyonlarında halloysit/ kitosan nanokompozitlerin aglomere olma eğilimleri, aktif adsorbent yüzey alanını azalttığından birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarı da azalır.

Şekil 8.12' de değişen sorbent miktarının adsorpsiyon verimliliğine etkisi görülmektedir. Beklenildiği üzere sorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon verimliliği de artmaktadır. Bununla beraber ortamdaki sorbent konsantrasyonunun 7.5 g/l' den 10 g/l' ye çıkartılmasının adsorpsiyon verimliliğinde çok az bir artış sağladığı görülmektedir.



Şekil 8.11. Birim 1:1 halloysit/ kitosan ağırlığı başına adsoplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimine kompozit sorbent miktarı artışının etkisi ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $C_i= 50\text{ mg/l}$, 150 rpm).



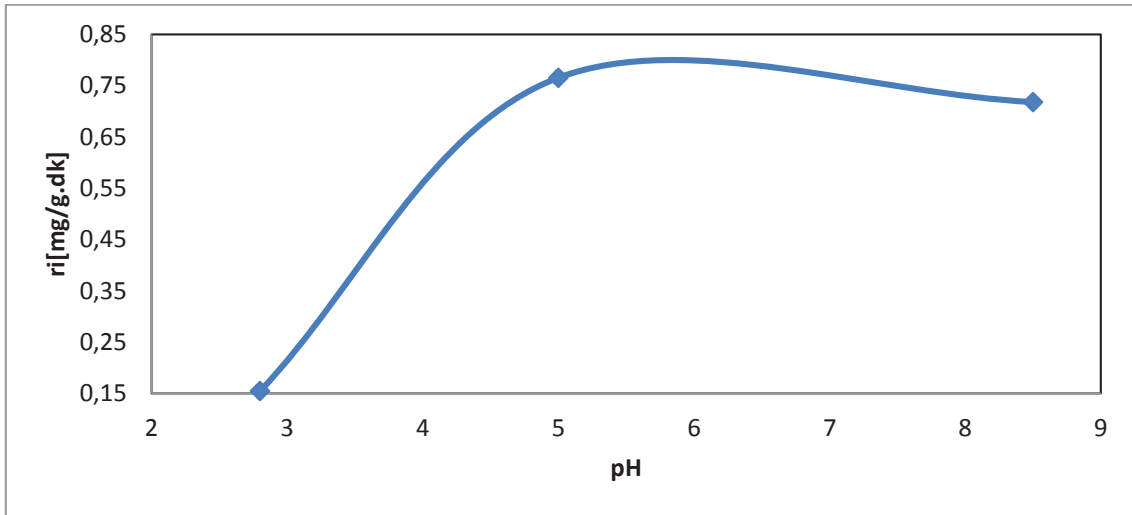
Şekil 8.12. Tetrasiklin antibiyotiğinin 1:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon verimliliğine kompozit miktarı artışının etkisi ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $C_i= 50\text{ mg/l}$, 150 rpm).

8.3.2. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 1:2 Kütle Oranında Halloysit/ Kitosan Nanokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu

Halloysit/ kitosan nanokompozitinin sorbent olarak kullanıldığı deneylerin devamında kompozitteki halloysitin kitosana kütlece oranı 1:2 olarak değiştirilerek, tetrasiklin adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

Halloysit/ kitosan kütle oranı 1:2 olan kompozitin sorbent olarak kullanıldığı deneyler kesikli karıştırılmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve kompozit miktarı 0.1 g alınarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 8.13, 2.80, 5.00 ve 8.50 olmak üzere üç farklı pH ortamında, 1:2 kütle oranında halloysit/ kitosan içeren kompozit ile gerçekleştirilen tetrasiklin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon ilk hızına ait değişimi göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına pH 5.00 civarında ulaşılmıştır.



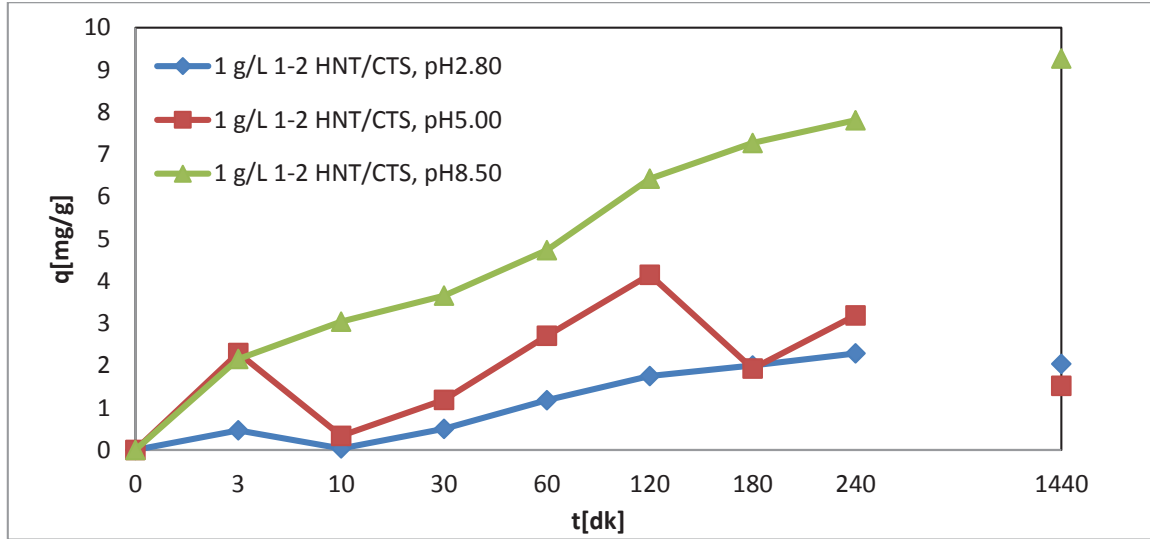
Şekil 8.13. Tetrasiklin antibiyotiğinin 1:2 kütle oranında halloysit/ kitosan içeren kompozite adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g,150 rpm).

Çizelge 8.4' te, tetrasiklin antibiyotiğinin 1:2 kütle oranında halloysit/ kitosan içeren kompozite adsorpsiyonunda, farklı pH' lardaki başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan konsantrasyonlar, kapasite ve verimlilik değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 8. 5. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklinin 1:2 haloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları, denge adsorpsiyon kapasite ve verimleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/ l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).

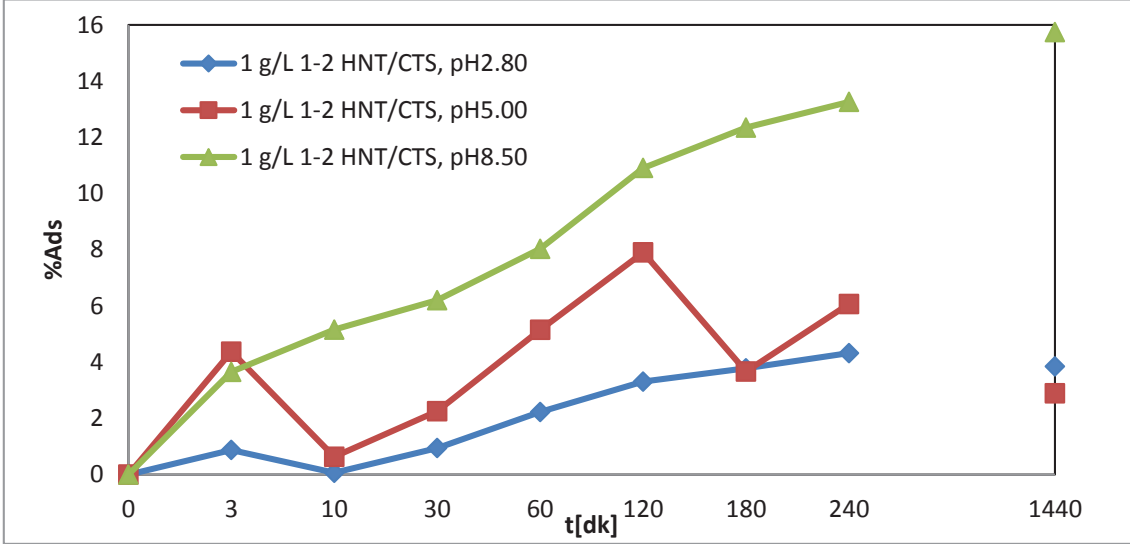
C_i (mg/l)	pH	r_i (mg/g.dk)	q_e (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
52.86	2.80	0.15	2.04	2.04	3.85
52.48	5.00	0.77	1.52	1.52	2.89
58.88	8.50	0.72	9.27	9.27	15.74

Şekil 8.14 birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarının zamanla değişimini göstermektedir. Birim kompozit miktarı başına adsorplanan antibiyotik miktarının en fazla olduğu ortam pH 8.50' dir.



Şekil 8.14. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 1:2 oranında haloysit/ kitosan nanokompozit sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80-5.00-8.50$, $C_i= 50 \text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.1 \text{ g}$, 150 rpm).

Şekil 8.15' e göre ise adsorpsiyon verimliliğinin en yüksek olduğu ortam pH' ın 8.50 olduğu ortamdır. Adsorpsiyon verimliliği 24. saatin sonunda %15.74 olarak görülmektedir.

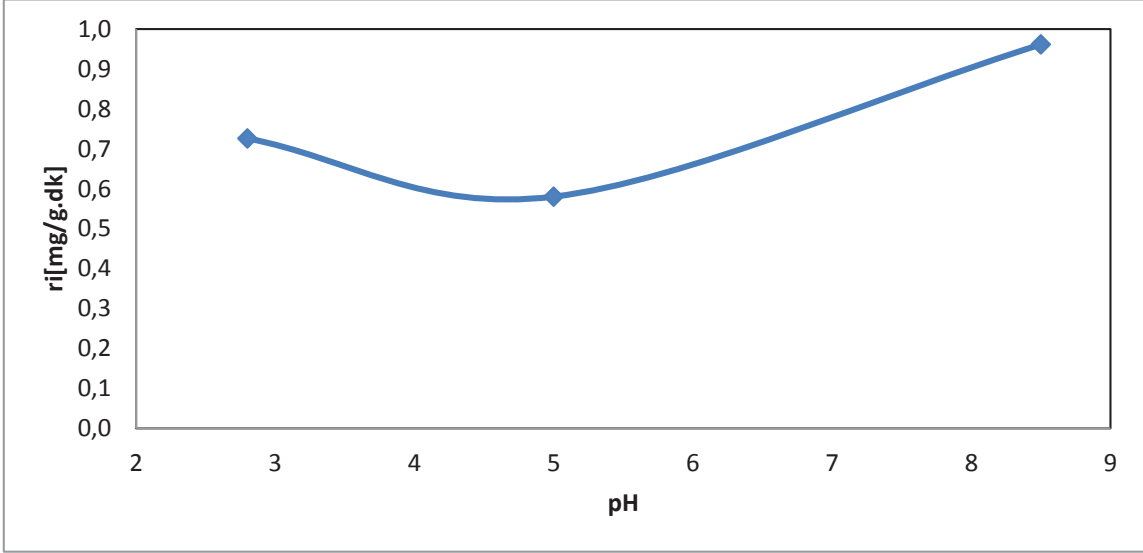


Şekil 8.15. Sabit tetrasiklin derişiminde ve farklı pH' larda, 1:2 oranında halloysit/ kitosan nanokompoziti kullanılarak adsorplanan tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($C_i = 50$ mg/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{sorbent}} = 0.1$ g, 150rpm).

8.3.3. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 2:1 Oranında Birleşen Halloysit/ Kitosan Kompoziti Üzerine Adsorpsiyonu

Bu bölümde halloysitin kitosana kütle oranının 2:1 olduğu durumdaki tetrasiklin adsorpsiyonu deney sonuçları incelenmektedir. Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırmada hızında, 25°C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin derişimi 50 mg/l ve kompozit miktarı 0.1 g olarak gerçekleştirilmiştir.

2:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin sorbent olarak kullanıldığı deneylerde adsorpsiyon ilk hızına pH etkisi Şekil 8.16' da gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon ilk hızı pH 8.50 değerinde gözlenmiştir.

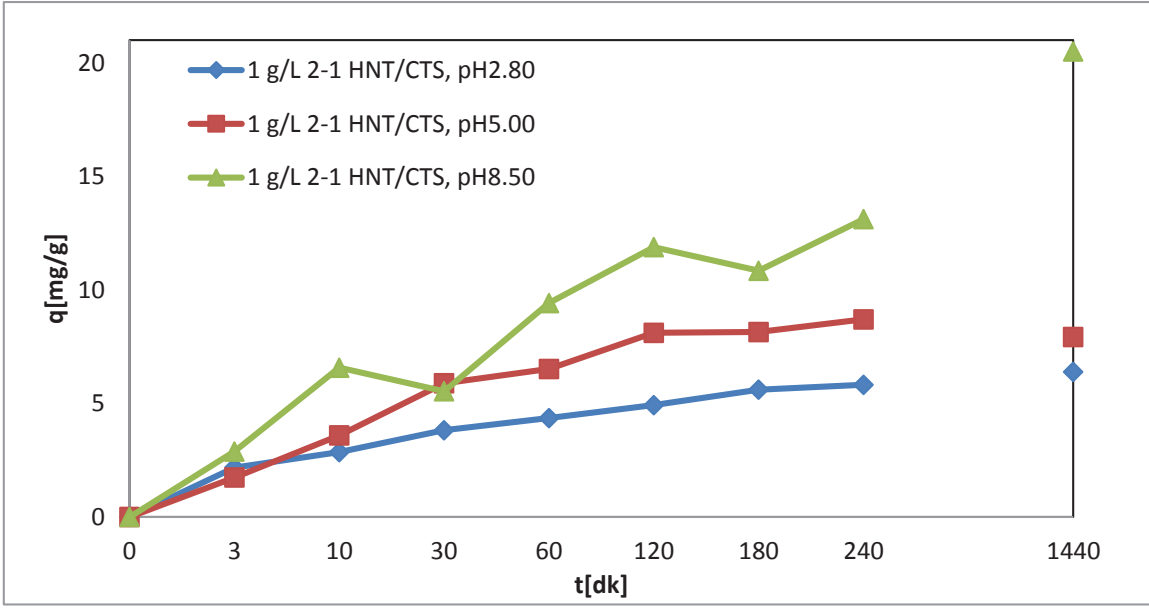


Şekil 8.16. Tetrasiklin antibiyotiğinin 2:1 haloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (pH= 2.80- 5.00- 8.50, T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

Çizelge 8.6' da farklı pH' larda 2:1 haloysit/ kitosan nanokompozitinin sorbent olarak kullanılması sonucu elde edilen başlangıç adsorpsiyon ilk hızı, adsorbe edilen tetrasiklin derişimi, dengede birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarı ve denge adsorpsiyon verimlikarşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 8.17 ve Şekil 8.18' deki verilere göre pH artışıyla birlikte birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarı ve denge adsorpsiyon verimleriartmaktadır. Birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan maksimum antibiyotik miktarı 20.50 mg/g; maksimum adsorpsiyon verimi ise %36.26 olarak pH 8.50değerinde saptanmıştır.

Çizelge 8. 6. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklin antibiyotiğinin 2:1 haloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (Ci= 50 mg/l, T= 25°C, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

Ci (mg/l)	pH	ri (mg/g.dk)	qe (mg/g)	Cads (mg/l)	% Ads
50.36	2.80	0.73	6.39	6.39	12.69
52.63	5.00	0.58	7.93	7.93	15.06
56.54	8.50	0.96	20.50	20.50	36.26

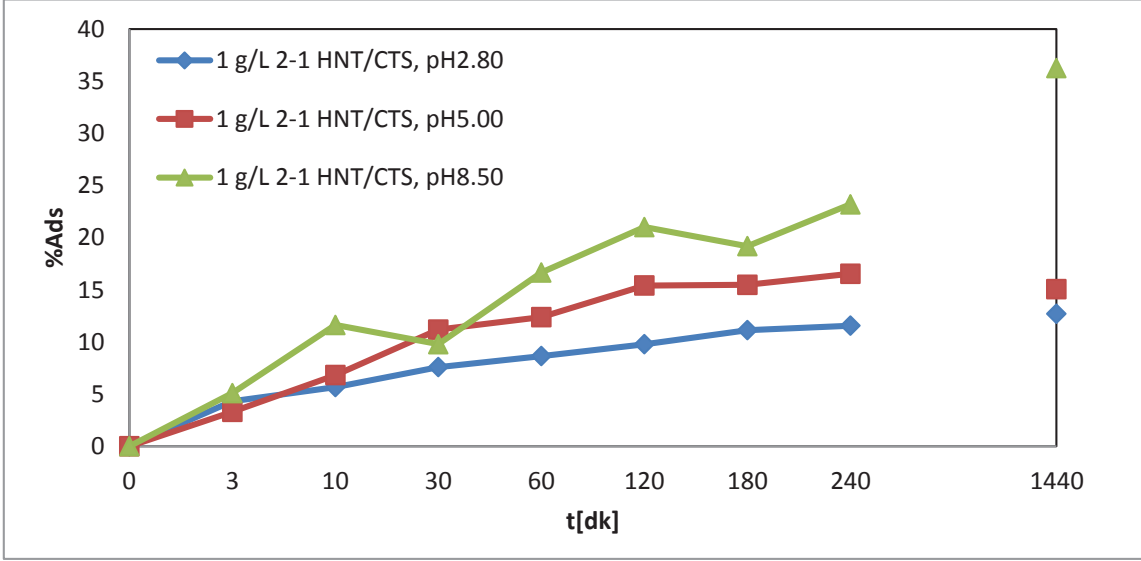


Şekil 8.17. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 2:1 oranında haloysit/ kitosan nanokompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25°C, pH= 2.80-5.00-8.50, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

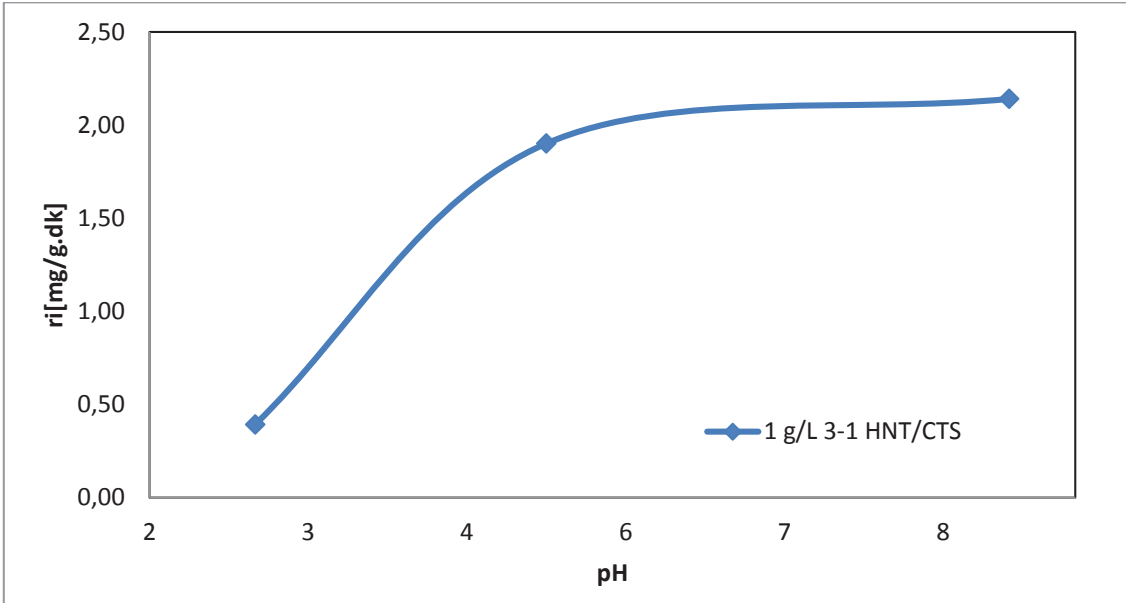
8.3.4. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 3:1 Oranında Birleşen Haloysit/ Kitosan Nanokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu

Haloysitin kitosana kütlece birleşme oranının 3:1 olduğu kompozitin sorbent olarak kullanıldığı deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırmada, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin derişimi 50 mg/l ve kompozit miktarı 0.1 g alınarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon ilk hızına pH etkisi Şekil 8.19' da gösterilmiştir. pH arttıkça adsorpsiyon ilk hızı da artmış ve maksimum adsorpsiyon ilk hızı pH 8.50 değerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 8.18. Sabit tetrasiklin derişiminde, 2:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti kullanıldığında tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T= 25°C, pH= 2.80-5.00-8.50, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).



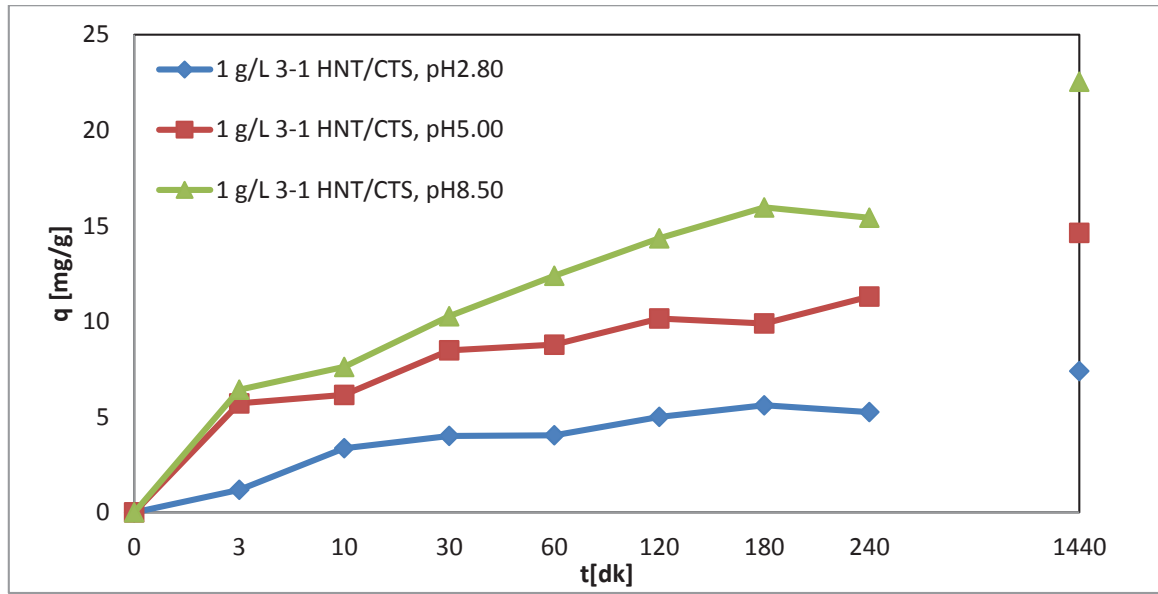
Şekil 8.19. Tetrasiklin antibiyotiğinin 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

Çizelge 8.7' de farklı pH larda kütlece 3:1 oranında halloysit/ kitosan içeren kompozitinsorbent olarak kullanılması sonucu elde edilen başlangıç adsorpsiyon ilk hızları, adsorplanan tetrasiklin derişimi, dengede birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarı ve denge adsorpsiyon verimlerikarşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 8.20 ve Şekil 8.21' de sırasıyla birim sorbent ağırlığı başına

adsorplanan tetrasiklin miktarı ve adsorpsiyon verimliliklerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. pH artışıyla birlikte hem adsorpsiyon kapasitesi, hem de adsorpsiyon verimliliği değerleri artmaktadır. Birim sorbent ağırlığı başına maksimum adsorplanan antibiyotik miktarı 22.54 mg/g ve maksimum adsorpsiyon verimi %42.19 olarak pH 8.50 değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 8. 7. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklin antibiyotiğinin 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (T= 25 °C, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

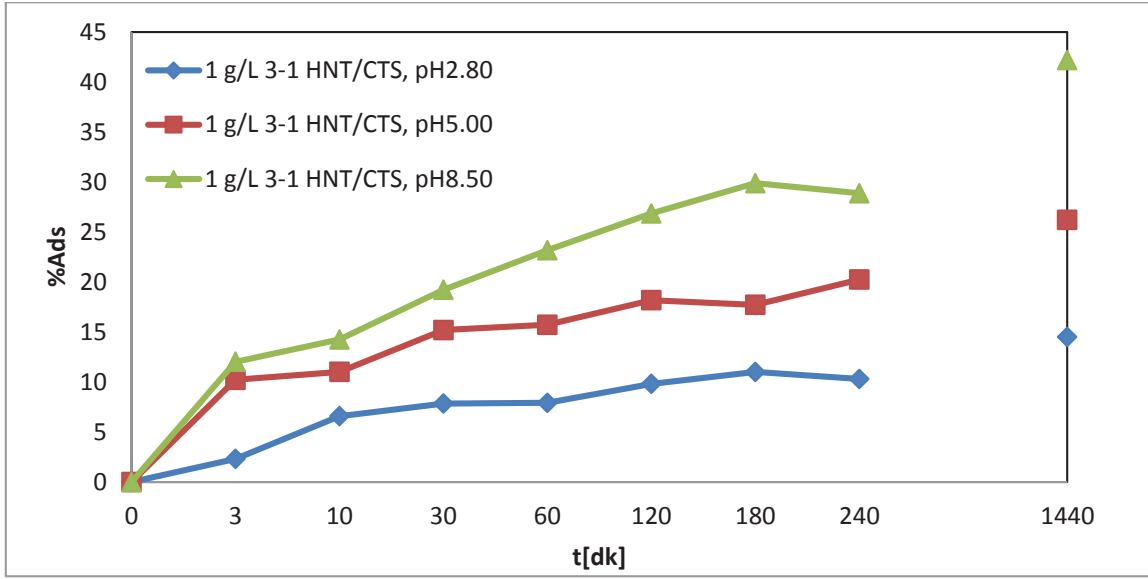
Ci (mg/l)	pH	ri (mg/g.dk)	qe (mg/g)	Cads (mg/l)	% Ads
50.96	2.80	0.39	7.39	7.39	14.51
55.81	5.00	1.90	14.63	14.63	26.21
53.42	8.50	2.14	22.54	22.54	42.19



Şekil 8.20. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 3:1 oranında halloysit/ kitosan nanokompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1g, 150 rpm).

8.3.5.Kütlece Farklı Oranlarda Halloysit/ Kitosan İçeren Kompozitler ile Tetrasiklin Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Halloysit nanotüplerinin kitosana kütlece 1:1, 1:2, 2:1 ve 3:1 oranlarında eklenerek sentezlenen kompozitleri kullanılarak tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyonu incelenmiştir.



Şekil 8.21. Sabit tetrasiklin derişiminde, 3:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti kullanılarak adsorplanan tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T= 25°C, msorbent= 0.1 g, 150rpm).

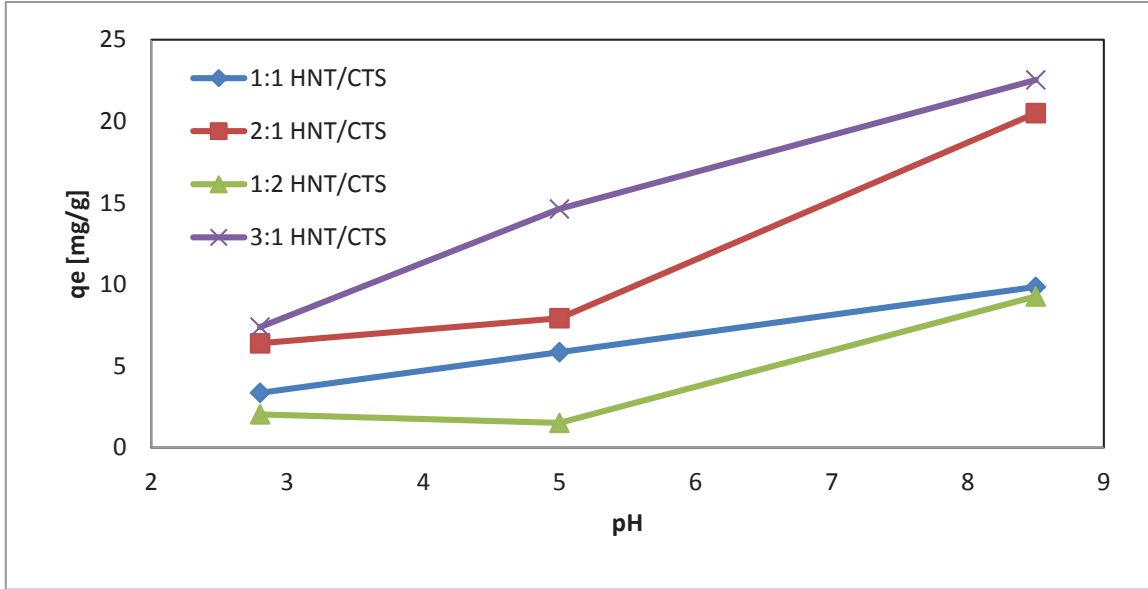
Değişen halloysit/ kitosan kütle oranlarının tetrasiklin adsorpsiyonuna etkilerinin sonuçları Çizelge 8.8' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan maksimum antibiyotik miktarı 22.54 mg/g olarak pH' 8.50' de 3:1 oranında halloysit/ kitosan içeren kompozit sorbent olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimine de aynı şekilde 3:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti kullanıldığında ve pH 8.50 ortamında ulaşılmıştır.

Çizelge 8. 8. Farklı pH' larda tetrasiklin antibiyotiğinin farklı kütle oranlarında halloysit/ kitosan içeren kompozit partikülleri üzerine adsorpsiyonunda denge kapasitelerinin ve adsorpsiyon verimliliklerinin karşılaştırılması(T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

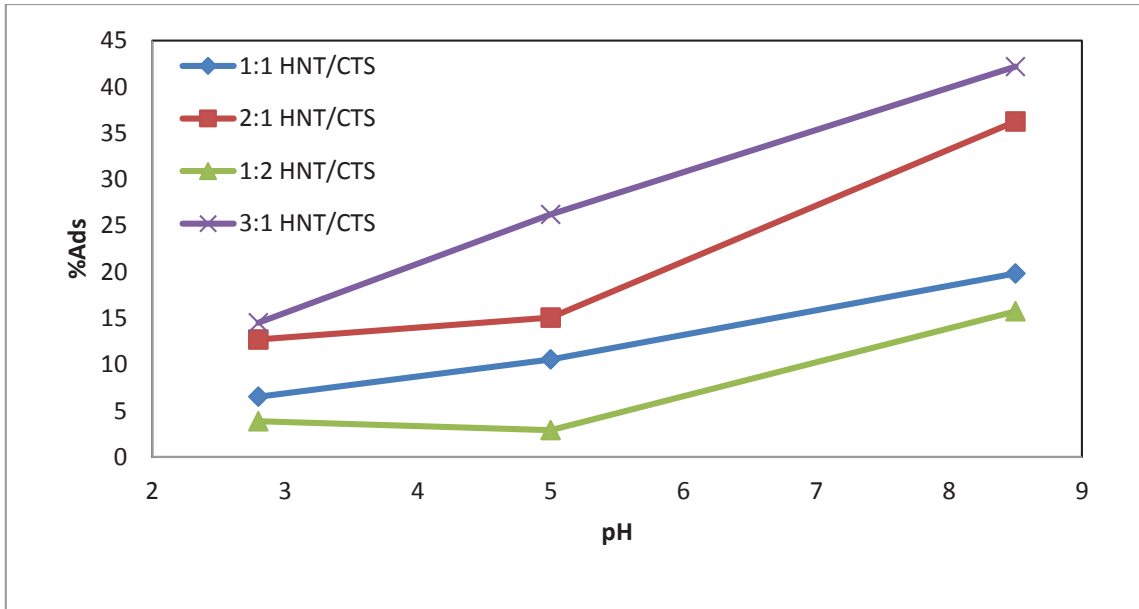
pH	1:1 HNT/CTS		1:2 HNT/CTS		2:1 HNT/CTS		3:1 HNT/CTS	
	qe (mg/g)	% Ads	qe (mg/g)	% Ads	qe (mg/g)	% Ads	qe (mg/g)	% Ads
2.80	3.36	6.51	2.04	3.85	6.39	12.69	7.39	14.51
5.00	5.85	10.54	1.52	2.89	7.93	15.06	14.63	26.21
8.50	9.85	19.83	9.27	15.74	20.50	36.26	22.54	42.19

Şekil 8.22 ve Şekil 8.23 sırasıyla birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarı q (mg/g) ve adsorpsiyon verimliliğinin pH ile değişimini göstermektedir. Tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesi, q, ortam pH değerinin asidik

ortamdan bazik ortama kayması ile artmaktadır. Adsorpsiyon verimliliği de aynı şekilde pH' taki artış ile artış göstermektedir. Buna ek olarak sorbent içerisindeki halloysit miktarı arttığında birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarının ve adsorpsiyon verimliliğinin de arttığı sonucu çıkmıştır.



Şekil 8.22. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde 3 farklı pH ortamında halloysit/ kitosan nanokompozit sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25°C, halloysit/ kitosan birleşme oranı=1:1- 1:2- 2:1- 3:1, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).



Şekil 8.23. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde 3 farklı pH ortamında farklı oranda birleşmiş halloysit/ kitosan kompozite adsorplanan tetrasiklin için adsorpsiyon verimliliği (T= 25°C, halloysit/ kitosan birleşme oranı= 1:1- 1:2- 2:1- 3:1, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.1 g, 150 rpm).

Çizelge 8.9' da saf halloysit, kitosan nanopartiküller ve kütlece 3:1 oranında halloysit/kitosan içeren kompozitin tetrasiklin adsorpsiyon ilk hızları, adsorplanan derişimleri, birim kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarları ve verimlilikleri karşılaştırılmaktadır. Buna göre optimum tetrasiklin adsorpsiyon pH' ı saf halloysit ve kitosan için 5.00 iken halloysit/ kitosan kompoziti için pH 8.00 civarına kaymıştır. Bunun nedeni polikasyonik bir yapıya sahip olan kitosan ile kompozitin kaplanması sonucu, kompozitin pozitif yüzey yüküne sahip olmasıdır. Böylelikle tetrasiklinin pKa değerlerine bağlı olarak negatif yüklendiği bazik pH aralığında, kompozit maksimum adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. pH 8.50' de 2.0 g/l 3:1 halloysit/ kitosan içeren ortamdaki adsorpsiyon ilk hızının, kapasite ve verimlilik değerlerinin saf halloysit ile karşılaştırılması sonucunda, adsorpsiyon kapasite ve verimliliğinin kompozit yapıda arttığı görülmektedir. Yapıya kitosanın entegre edilmesinin saf halloysitin, tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesini azaltmadığı, aksine bazik ortamda kompozitin değişen yüzey yükü nedeni ile tetrasiklinin anyonik yapıya dönüştüğü pH değerinde, adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucu elde edilmiştir. Halloysit/ kitosan kompozit konsantrasyonunun 1 g/l' den 5.0 g/l'ye çıkarılması, tetrasiklin adsorpsiyon ilk hızını, adsorplanan derişimini ve verimliliği arttırmıştır. Bununla beraber yüksek kompozit derişimlerinde partiküllerin aglomere olmaları nedeni ile adsorpsiyonda etkin aktif yüzey alanı azalmakta ve birim kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarı da azalmaktadır. Tek başına kitosan nanopartikülüne tetrasiklin adsorpsiyonu verimi ise oldukça düşük görülmektedir. Kitosan nano yapıda bulunduğunda bile tetrasiklin adsorpsiyonunda efektif bir sonuç sağlayamamıştır.

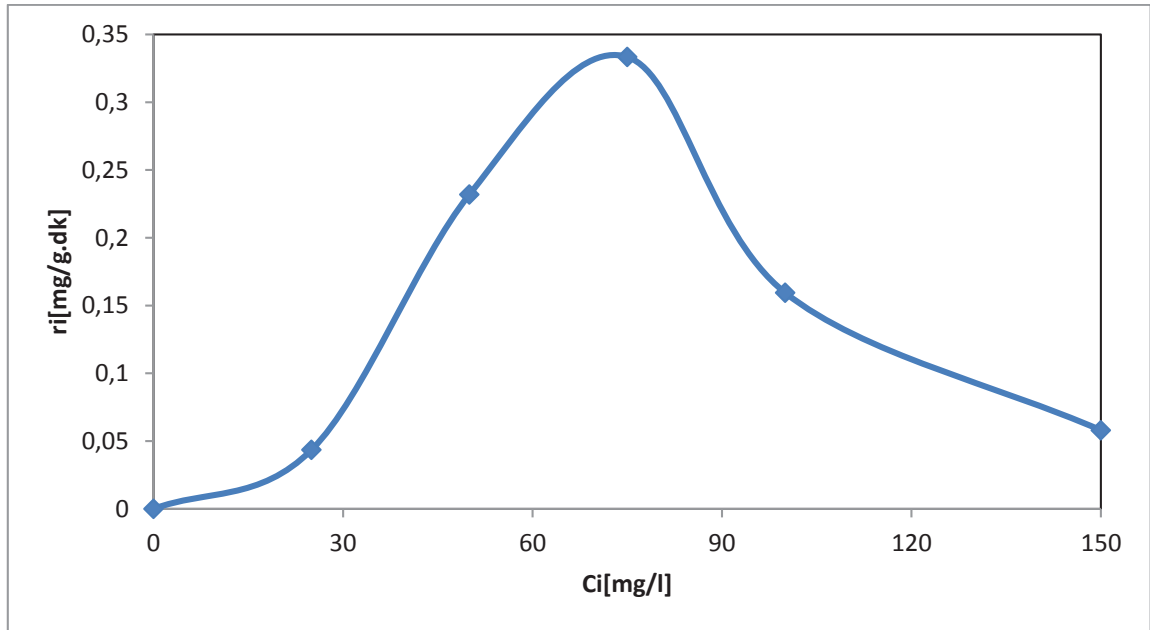
8.3. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Aljinat Hidrojel Küreler Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırmma hızında, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80' de ve sorbent miktarı 0.2 g olacak şekilde başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu değiştirilerek (25, 50, 75, 100, 150 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8. 9. Halloysit, kitosan nanopartikül ve 3:1 halloysit/ kitosan nanokompozitinin tetrasiklin antibiyotiğini adsorplama verilerinin karşılaştırılması (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Sorbent	pH	Ci (mg/l)	Csorbent, g/l	ri (mg/g.dk)	qe (mg/g)	Cads (mg/l)	% Ads
Halloysit	5	50	2	3.53	19.98	39.96	73.5
Kitosan Nanopartikül	5	50	1	1.58	4.53	4.53	8.91
Halloysit	8.5	50	2	4.79	11.21	22.42	46.3
3:1 Halloysit/Kitosan	8.5	50	1	2.14	22.54	22.54	42.2
3:1 Halloysit/Kitosan	8.5	50	2	3.42	17.40	34.81	59.0
3:1 Halloysit/Kitosan	8.5	50	5	11.13	11.24	56.19	88.3

Şekil 8.24' te çözelti pH' ı 2.80 koşulunda tetrasiklinin aljinat hidrojelere adsorpsiyonunda başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde, tetrasiklin derişimi 75 mg/l' ye kadar arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına 75 mg/l tetrasiklin başlangıç derişiminde ulaşılmış ve 0.33 mg/g-dk olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.24. Tetrasiklin antibiyotiğinin aljinat hidrojel kürelere adsorpsiyonunda pH 2.80' de başlangıç tetrasiklin derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Çizelge 8.10' daki sonuçlara göre 25-150 mg/l arasında değişen tetrasiklin antibiyotiği derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan antibiyotik miktarının en yüksek olduğu antibiyotik derişimi değeri 50 mg/l' dir. Ancak dikkat çekecek şekilde az bir adsorpsiyon gözlemlenmiştir.

Çizelge 8. 10. Aljinat hidrojel küreler üzerine farklı tetrasiklin derişimlerinin adsorpsiyonunda, ilk hız değerleri ve denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 2 g/ l, 150 rpm).

C₀ (mg/l)	C_{ads} (mg/l)	%Ads	q_e (mg/g)	r_i (mg/g.dk)
25	0.35	1.20	0.17	0.043
50	1.39	2.68	0.70	0.232
75	1.22	1.64	0.61	0.333
100	1.13	1.11	0.57	0.159
150	0.43	0.29	0.22	0.058

8.4. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/ Aljinat Hidrojel KürelerÜzerine Adsorpsiyonu

8.4.1. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 1:1 Kütle Oranında Halloysit/ Aljinat İçeren Kompozit Üzerine Adsorpsiyonu

Deneylerin bu kısmında 1:1 kütle oranında halloysit/ aljinat içeren kompozit küreleri sorbent olarak kullanılmış ve deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve kompozit miktarı 0.2 g olarak gerçekleştirilmiştir.

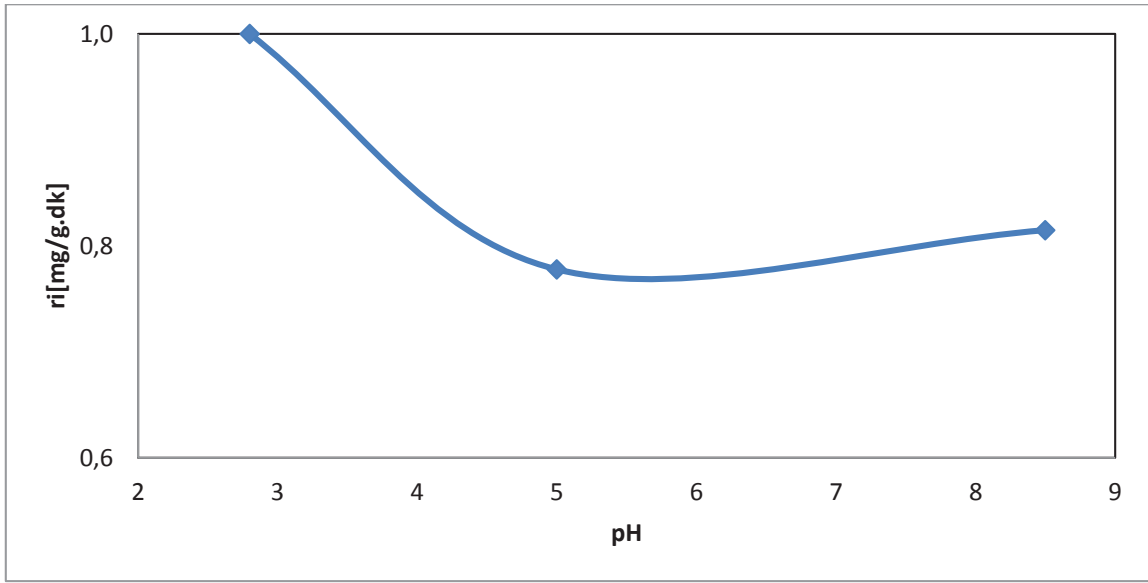
Çizelge 5.11, 2.80, 5.00 ve 8.50 olmak üzere üç farklı pH ortamında, 1:1 kütle oranında halloysit/ aljinat içeren kompozitin sorbent olarak kullanılmasıyla gerçekleşen tetrasiklin adsorpsiyonunda adsorpsiyon verilerini göstermektedir. Çizelge 8.11 ve Şekil 8.25' teki verilere göre en yüksek adsorpsiyon ilk hızına pH 2.80 ortamında 1 mg/ g.dk olarak ulaşılmıştır ve pH yükseldikçe adsorpsiyon ilk hızının yaklaşık sabit kaldığı görülmektedir. Birim 1:1 kütle oranında halloysit/ aljinat içeren kompozit ağırlığı başına adsorplanan maksimum antibiyotik miktarı 12.68 mg/ g; maksimum adsorpsiyon verimliliği de %49.90' dır.

Şekil 8.26 ve Şekil 8.27 sırasıyla 24 saat boyunca ölçülen birim 1:1 halloysit/ aljinat kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının ve adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimini göstermektedir. Başlangıçta 1:1 halloysit/ aljinat kürelere tetrasiklin adsorpsiyonu hızlı bir şekilde oluşmakta kısa süreli, tersinir,

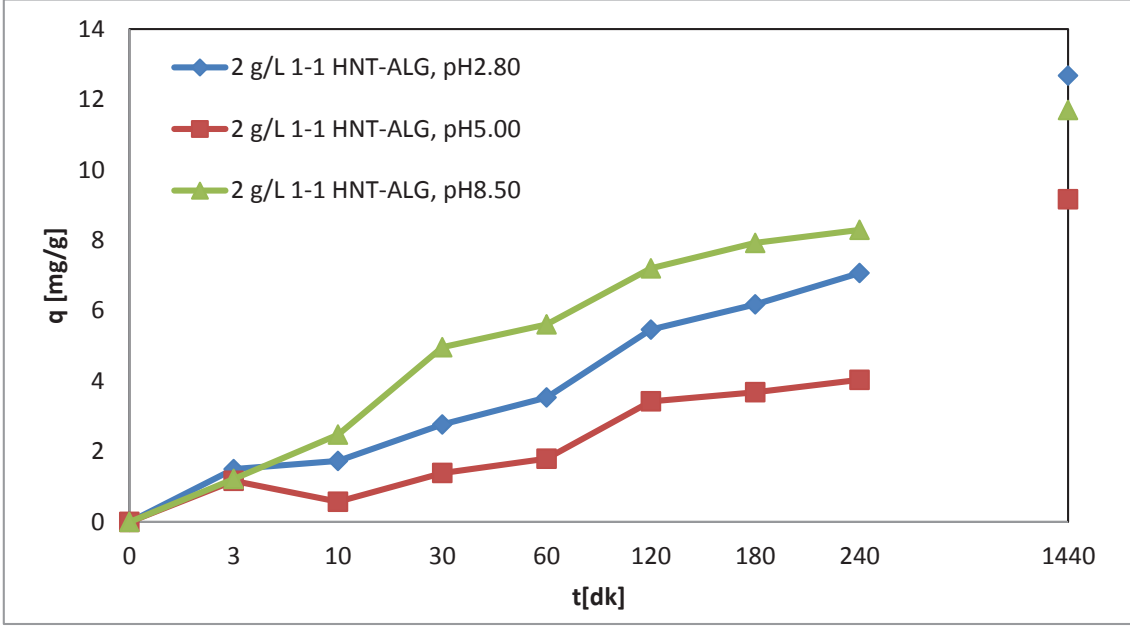
fiziksel adsorpsiyon dengesi 120-240 dak. arasında kurulmaktadır. Daha sonra adsorplanan tetrasiklin miktarı zamanla daha az artış göstermekte fakat adsorpsiyon devam etmektedir. Uzun süreli kimyasal adsorpsiyon dengesi 24 saat sonunda oluşmaktadır. En yüksek adsorpsiyon denge ve verimliliğine 24 saat sonunda pH 2.80' de ulaşılmıştır.

Çizelge 8. 11. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, 1:1 haloysit/ aljinat kürelere tetrasiklin adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan derişim, kapasite ve verimleri (T= 25°C, C_i= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

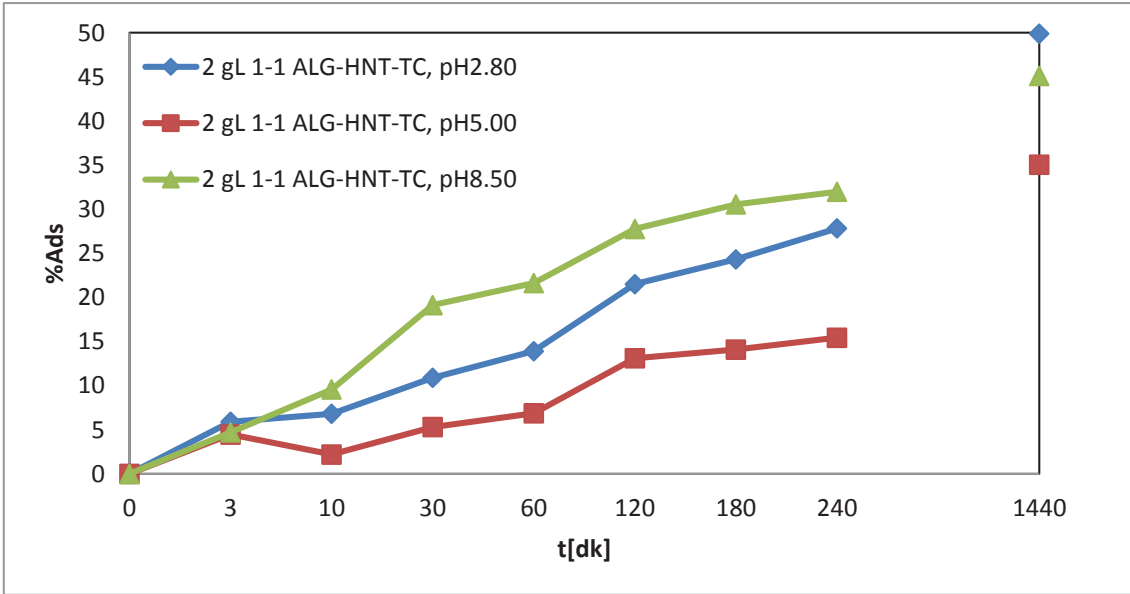
C _i (mg/l)	pH	r _i (mg/g.dk)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/l)	% Ads
50.82	2.80	1.00	12.68	25.36	49.90
52.30	5.00	0.78	9.17	33.96	35.05
51.89	8.50	0.81	11.70	28.48	45.11



Şekil 8.25. Tetrasiklin antibiyotiginin 1:1 haloysit/ aljinat kürelere adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, C_i= 50 mg/l, msorbent= 0.2 g,150 rpm).



Şekil 8.26. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 1:1 halloysit/ aljinat küre ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $C_i= 50 \text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 8.27. Sabit tetrasiklin derişiminde, 1:1 halloysit/ aljinat küreleri kullanılarak elde edilentetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).

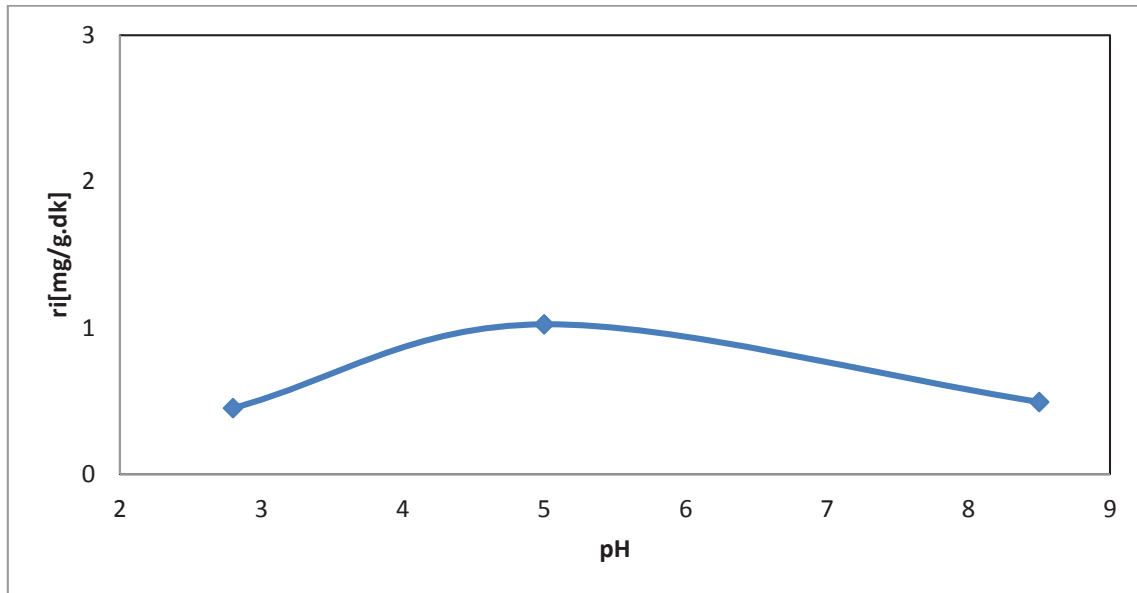
8.4.2. Tetrasiklin Antibiyotiğinin 3:1 Kütle Oranında Halloysit/Aljinat İçeren Kompoziti Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırmada hızında, 25 °C sıcaklıkta, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve 3:1 halloysit/ aljinat kompozit miktarı 0.2 g olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.12' de üç farklı pH ortamında, 3:1 kütle oranında halloysit/ aljinat içeren kompozitin sorbent olarak kullanılmasıyla gerçekleşen tetrasiklin adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon verileri gösterilmektedir. Şekil 8.28' den de görüldüğü gibi her üç pH değerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları birbirine çok yakın olarak bulunmuştur.

Çizelge 8. 12. Sabit başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda, tetrasiklinin 3:1 halloysit/ aljinat kompozitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan tetrasiklin derişimleri, kapasite ve verimleri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

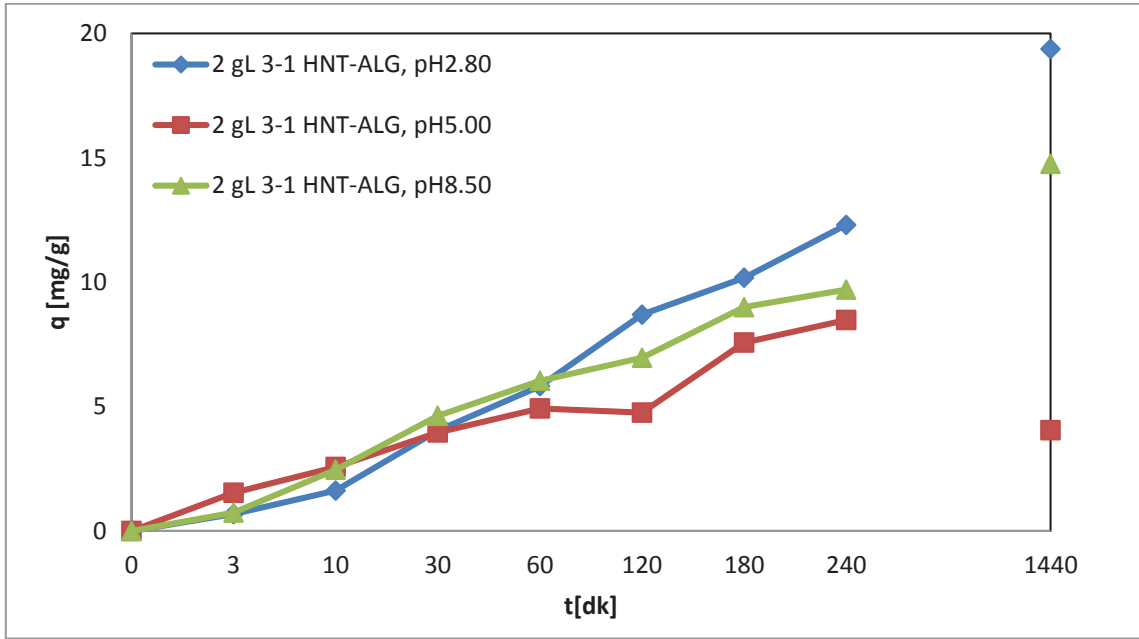
Ci (mg/l)	pH	ri (mg/g.dk)	qe (mg/g)	Cads (mg/l)	% Ads
53.04	2.80	0.45	19.38	38.75	73.06
52.07	5.00	1.02	4.06	8.11	15.58
52.41	8.50	0.49	14.76	29.52	56.32



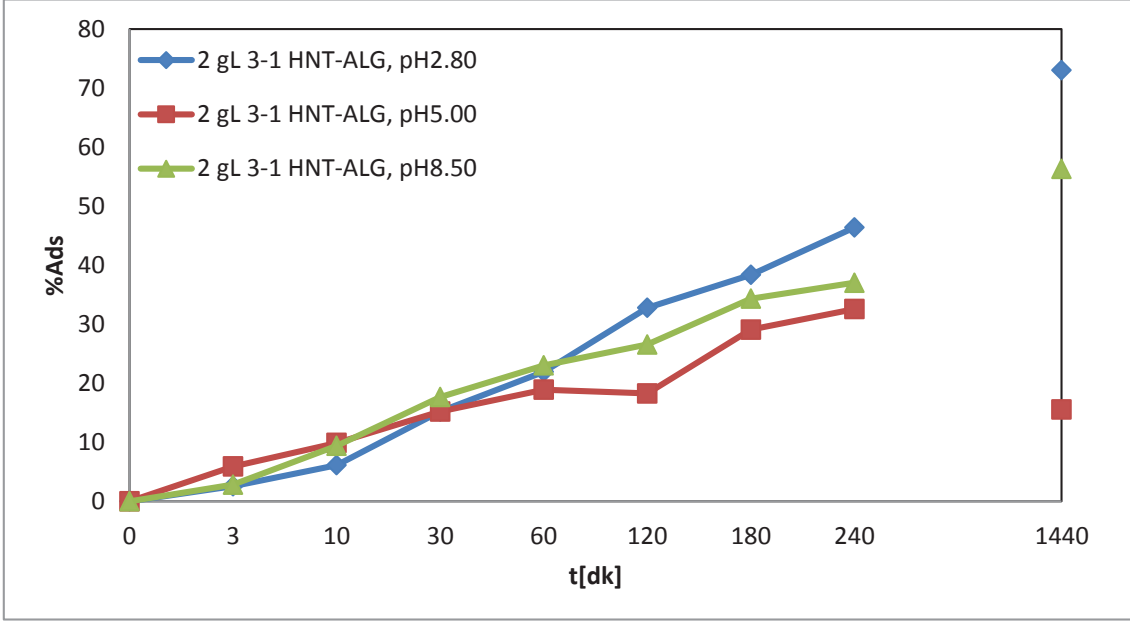
Şekil 8.28. Tetrasiklin antibiyotiğinin 3:1 halloysit/ aljinat kompozitine adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T= 25°C, Ci= 50 mg/l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Şekil 8.29 ve Şekil 8.30' da sırasıyla birim 3:1 kütle oranında halloysit/ aljinat içeren kompozit ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarı ve % adsorpsiyon verimliliklerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. Birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarı, q (mg/ g), 120-240 dakika arasındaki ilk fiziksel adsorpsiyon dengesine kadar artmakta, bu basamaktan sonra uzun süreli kimyasal adsorpsiyon dengeleri ile artış devam etmektedir. Birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan maksimum antibiyotik miktarı, q (mg/ g), pH 2.80' de 19.38 mg/ g olarak

bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon verimliliğinin gözlemlendiği pH değeri 2.80 olup, % 73.06 olarak elde edilmiştir. Tetrasiklin pKa değerine bağlı olarak pH 2.80' de pozitif yüklüdür. Aljinat pH > 3.4 iken negatif yüklü bir matrikstir. Halloysit nanotüplerin potansiyeli iç yüzeyindeki Al₂O₃' in az miktardaki pozitif yüklerinin katkısına rağmen, SiO₂'nin yüzey potansiyeline benzer olarak pH 2-12 aralığında negatiftir. Halloysit/ aljinat hidrojel pH 2.80 civarında taşıdıkları kuvvetli negatif yük nedeni ile, bu pH' ta çözeltide TCH₃⁺ olarak katyonik formda bulunan tetrasiklin için güçlü bir adsorbenttirler. Kompozittteki hallositin kütle oranı arttırıldıkça, matriksin negatif yüküde arttığından adsorpsiyon kapasitesinde buna bağlı bir artışta gözlenmektedir. Daha düşük pH' larda adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasının bir diğer sebebi aljinat biyopolimerinin negatif yüklü karboksil asit grupları ve hallositin negatif yüklü silika gruplarının H⁺ iyonlarıyla protonlanması ve H⁺ iyonlarının adsorpsiyon sırasında TCH₃⁺ iyonlarıyla yarışmaya girmeye başlamasındandır.



Şekil 8.29. Sabit başlangıç tetrasiklin derişiminde birim 3:1 kütle oranında hallosit/ aljinat içeren kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarının zamanla değişimi (T= 25°C, C_i= 50 mg/l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).



Şekil 8.30. Sabit tetrasiklin derişiminde, 3:1 haloysit/ aljinat kompoziti kullanılarak elde edilen tetrasiklin adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T= 25°C, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

8.4.3. Farklı KütLe Oranlarında Haloysit/Aljinat İÇeren Kompozitler ile Tetrasiklin Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Haloysitin aljinata kütLe oranının 1:1 ve 1:3 olduğu kompozitler ile adsorplanan tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon verileri Çizelge 8.13' te karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmanın yapılabilmesi için ortamdaki antibiyotik konsantrasyonu her koşulda aynı değerde 50 mg/l' de sabit tutulmuştur. Haloysit/ aljinat kütLe oranlarının tetrasiklin adsorpsiyonuna etkileri incelenirken, artan haloysit kütLe oranının adsorpsiyona olumlu etkisi olduğu görölmüştür. Çizelge 8.13' teki verilere göre birim sorbent ağırlığı başına maksimum adsorplanan antibiyotik miktarı 19.38 mg/ g olarak pH 2.80' de,3:1 kütLe oranında haloysit/ aljinat kompoziti sorbent olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimine de yine aynı pH koşulunda, 3:1 haloysit/ kitosan nanokompoziti kullanıldığında % 73.06 olarak ulaşılmıştır.

Çizelge 8.14' te kütLe oranı 1:1 ve 3:1 olan haloysit/ aljinat kompozitlerin tetrasiklin adsorpsiyon ilk hızları, dengede adsorplanan derişimleri, kapasiteleri ve verimlilikleri, saf haloysit nanotüpler ve saf aljinat hidrojel küreler ile karşılaştırılmaktadır. Buna göre haloysitin aljinata kütLe oranının 3:1 olduğu hidrojel yapının, tetrasiklin adsorpsiyon kapasite ve verimliliğinde önemli bir artış sağladığı

görülmektedir. Ayrıca tek başına aljinat hidrojel kürelerin tetrasiklin adsorplama düzeyi oldukça düşüktür.

Çizelge 8. 13. Farklı pH' larda tetrasiklin antibiyotiğinin farklı oranlarda birleşen halloysit/ aljinat hidrojel küreleri üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri (T= 25°C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

1:1 HNT/ALG				3:1 HNT/ALG			
pH	qe (mg/g)	% Ads	ri (mg/g.dk)	pH	qe (mg/g)	% Ads	ri (mg/g.dk)
2.80	12.68	49.90	1.00	2.80	19.38	73.06	0.45
5.00	9.17	35.05	0.78	5.00	4.06	15.58	1.02
8.50	11.70	45.11	0.81	8.50	14.76	56.32	0.49

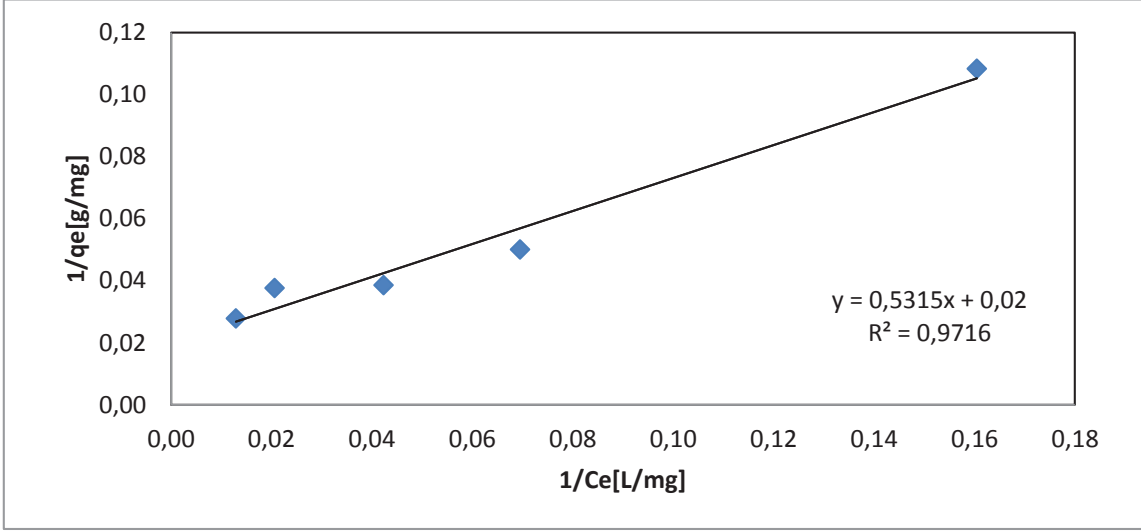
Çizelge 8. 14. Halloysit, aljinat, 3:1 halloysit/ aljinat ve 1:1 halloysit/ aljinat kompozitinin tetrasiklin antibiyotiğini adsorplama verilerinin karşılaştırılması (T= 25 °C, Ci= 50 mg/ l, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Sorbent	pH	Ci (mg/l)	Csorbent, g/l	ri (mg/g.dk)	qe (mg/g)	Cads (mg/l)	% Ads
Halloysit	2.80	50	2	2.17	12.04	24.07	48.11
1:1 Halloysit / Aljinat	2.80	50	2	1.00	12.68	25.36	49.90
3:1 Halloysit / Aljinat	2.80	50	2	0.45	19.38	38.75	73.06
Aljinat	2.80	50	2	0.23	0.70	1.39	2.68

8.5. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüplerine Adsorpsiyon Dengesinin Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi

8.5.1. Langmuir Adsorpsiyon Modeline Uyum

Tetrasiklinin halloysit nanotüplere adsorpsiyonu için adsorpsiyon modellerine uyumu incelemek üzere, 2.0 g/l halloysit nanotüpler kullanılarak, ortam pH' ı 5.00' da sabit tutulmuş, tetrasiklin başlangıç derişimi 25-150 mg/l aralığında değiştirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen denge değerleri Şekil 8.31' de Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Grafiğin eğimi ve y eksenini kestiği değer kullanılarak Langmuir izoterm sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 8.15' te gösterilmiştir.



Şekil 8.31. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Çizelge 8. 15. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm sabitleri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Sorbent	a (l.g ⁻¹)	b (l.mg ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	R ²
Halloysit	1.883	0.0377	50	0.972

Çizelge 8.15' teki değerlere göre halloysit nanokilinin sorbent olması durumunda tetrasiklin adsorpsiyonunda R² değerinin 1' e yakın olması sebebiyle Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. q_s değeri, halloysit nanotüplerin yüzeyi tek tabaka halinde tetrasiklin ile kaplandığı durumdaki doygunluk adsorpsiyon kapasitesinin 50 mg/g olduğunu göstermektedir.

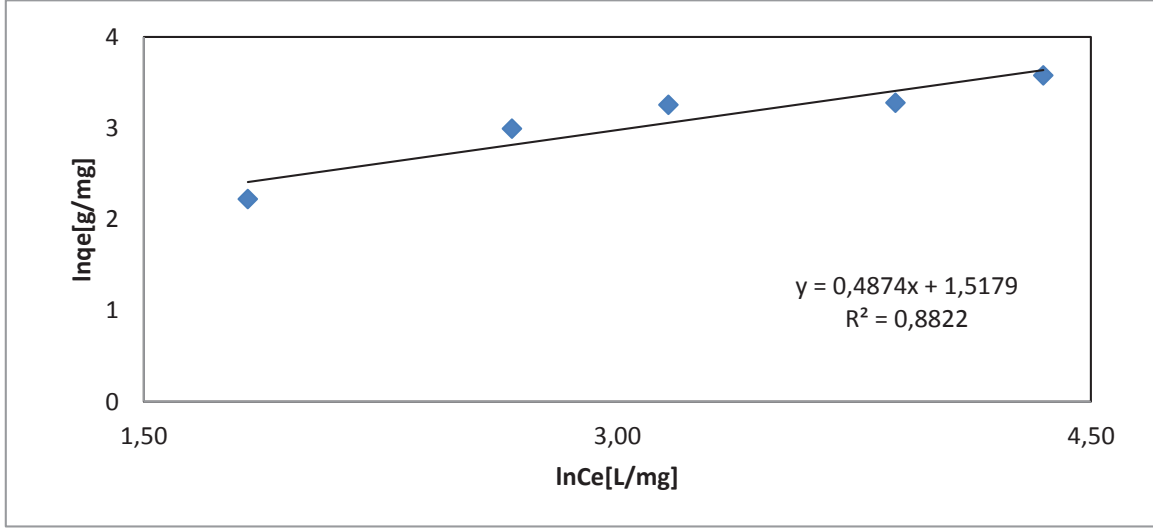
8.5.2. Freundlich Adsorpsiyon Modeline Uyum

Şekil 8.32' de tetrasiklin adsorpsiyonunda halloysit nanotüplerin sorbent olarak kullanılması durumunda denge adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 8.16' da gösterilmiştir.

Çizelge 8. 16. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm sabitleri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Sorbent	K _F (mg ^(1-1/n) g ⁻¹ l ⁻ⁿ)	n	R ²
Halloysit	4.559	2.053	0.882

Çizelge 8.16' daki değerlere göre incelendiğinde, halloysitin tetrasiklin antibiyotiğini adsorplama kapasitesi $4.559 \text{ (mg}^{(1-1/n)} \text{ g}^{-1} \text{ l}^{-n})$ olarak hesaplanmıştır. n değerinin 1' den büyük olması, adsorpsiyonun yüksek seviyede olduğunun bir göstergesidir. R^2 değeri 1' den biraz uzak bir değerde bulunduğundan, tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonunun Langmuir izotermine Freundlich izoterminden dahaiyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 8.32. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izotermi (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

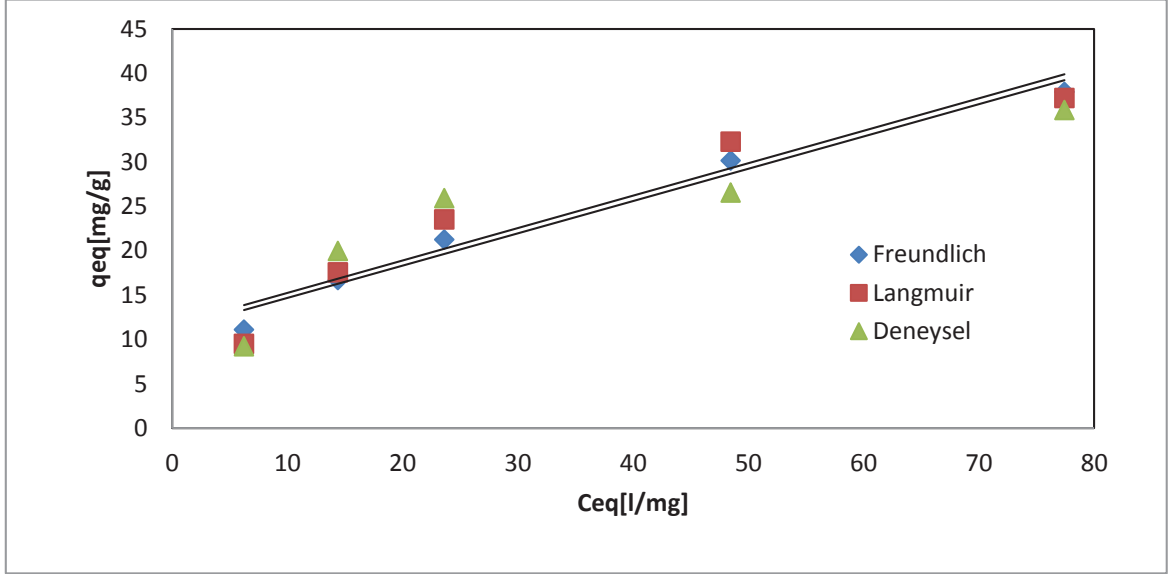
8.5.3. Adsorpsiyon Modellerine Uyumun Karşılaştırılması

Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunda incelenen izoterm modellerinin karşılaştırılması amacıyla deneysel C_e değerlerine karşılık gelen deneysel ve modellerden hesaplanan q_e değerleri grafiğe aktarılarak Şekil 8.33 oluşturulmuştur. Şekil 8.33' e göre halloysit sorbenti için deneysel modele en çok yaklaşan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.

8.6. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/ Kitosan ve Halloysit/ Aljinat Kompozitleri Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi

Tetrasiklinin 3:1 oranında halloysit/ kitosan içeren kompozitlere adsorpsiyonu için adsorpsiyon modellerine uyumu incelemek üzere, 5.00 g/l kompozit kullanılarak, ortam pH' ı optimum değeri 8.50' de sabit tutulmuş, tetrasiklin başlangıç derişimi 25-150 mg/l aralığında değiştirilmiştir. Benzeri şekilde tetrasiklinin 3:1 oranında halloysit/ aljinat içeren kompozitlere adsorpsiyonu için adsorpsiyon modellerine uyumu incelemek üzere, 5.00 g/l kompozit kullanılarak, ortam pH' ı optimum değeri

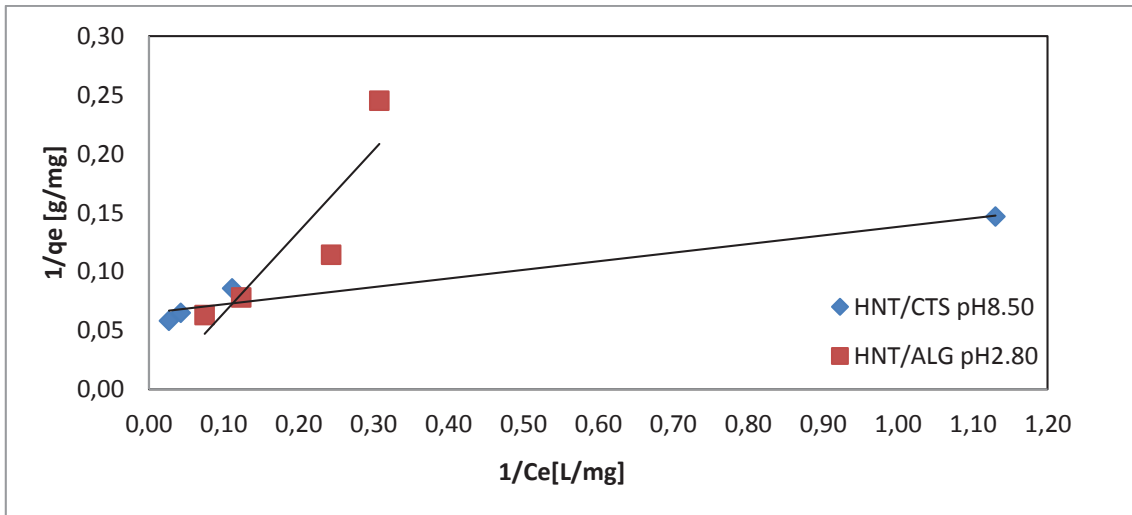
2.80' de sabit tutulmuş, tetrasiklin başlangıç derişimi 25-150 mg/l aralığında değiştirilmiştir.



Şekil 8.33. Tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin karşılaştırılması (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

8.6.1. Langmuir Adsorpsiyon Modeline Uyum

3:1 halloysit/ kitosan ve 3:1 halloysit/ aljinat kompozitleri kullanılarak, tetrasiklin adsorpsiyonunun gözlemlendiği deneysel çalışmalardan elde edilen denge adsorpsiyon değerleri Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Langmuir izoterm sabitleri Çizelge 8.17' de verilmiştir.



Şekil 8.34. HNT/CTS ve HNT/ALG ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).

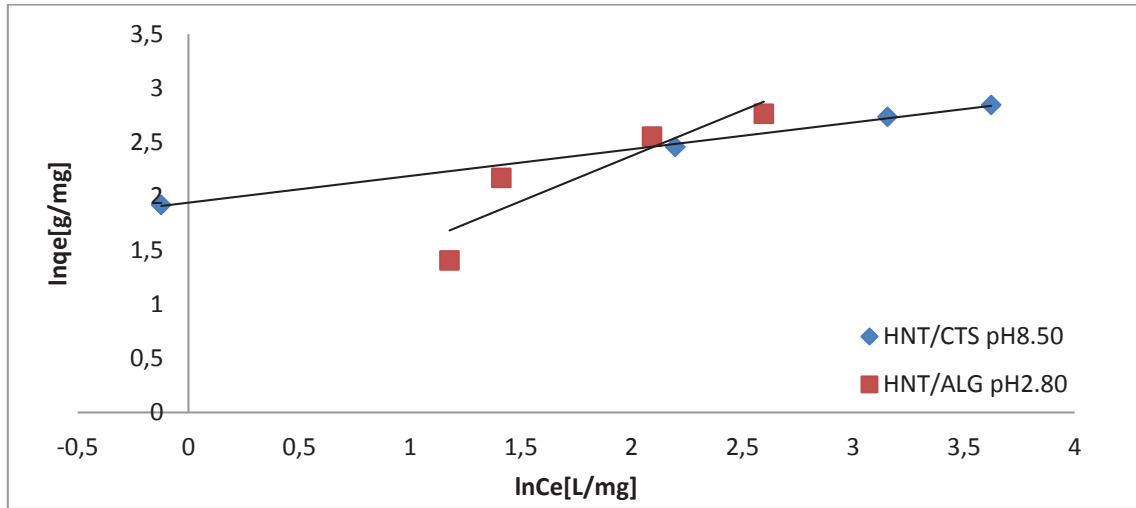
Çizelge 8. 17. Halloysit/ kitosan ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).

Sorbent	pH	a (l.g ⁻¹)	b (l.mg ⁻¹)	qs (mg.g ⁻¹)	R ²
3:1 HNT/CTS	8.50	13.70	0.8767	15.63	0.949

Çizelge 8.17' deki değerler incelendiğinde halloysit/ kitosan nanokompoziti ile gerçekleştirilen tetrasiklin adsorpsiyonunda R² değerinin 1' e yakın olması Langmuir modeline iyi uyum sağladığını göstermektedir.

8.6.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum

Tetrasiklininin halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat kompozitlerine adsorpsiyonundan elde edilen denge adsorpsiyon verileri Şekil 8.35' te Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılarak gösterilmiştir. Freundlich izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 8.18' de verilmiştir. Halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat kompozitlerinin her ikisinin tetrasiklin adsorpsiyonu Freundlich modeline uyum sağlamaktadır. Bununla beraber halloysit/ kitosan nanokompozitinin tetrasiklin adsorpsiyonunun Freundlich modeli ile daha iyi temsil edildiği görülmektedir.



Şekil 8.35. HNT/CTS ve HNT/ALG ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).

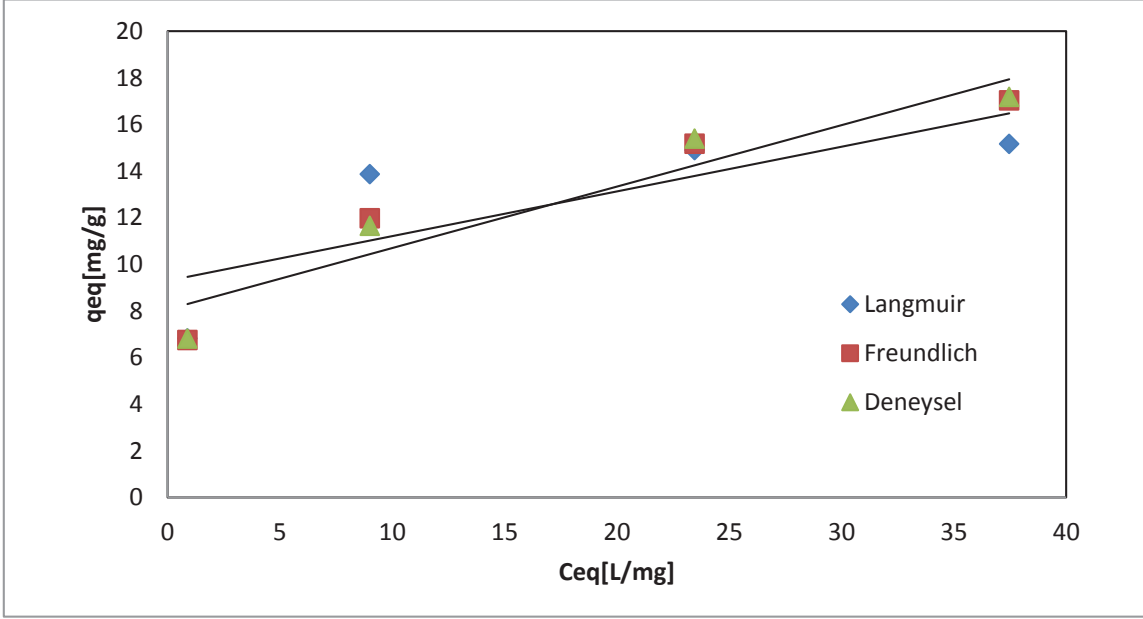
Çizelge 8. 18. Halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat ile tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).

Sorbent	pH	K_F ($mg^{(1-1/n)} g^{-1} l^{-n}$)	n	R ²
HNT/CTS	8.50	6.959	4.049	0.997
HNT/ALG	2.80	1.9997	1.192	0.828

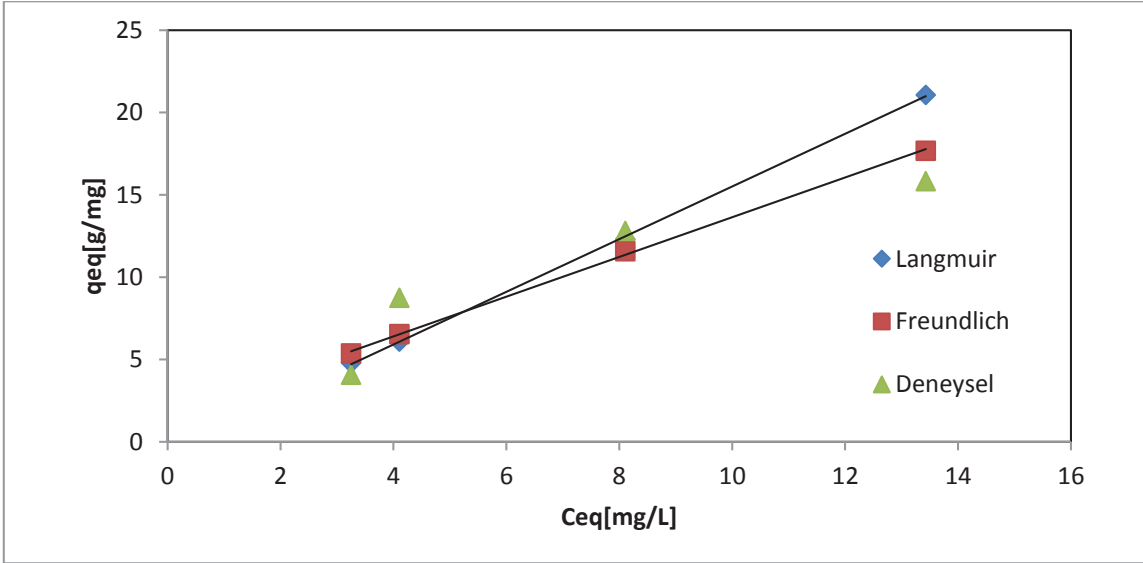
Çizelge 8.18' deki değerlere göre halloysit/ kitosanın tetrasiklin antibiyotiğini adsorplama kapasitesi, halloysit/ aljinatın adsorplama kapasitesinden daha büyüktür. Her iki sorbent için elde edilen n değerlerinin 1' den büyük olması, adsorpsiyonun istenen düzeyde olduğunun bir göstergesidir. Freundlich adsorpsiyon izoterminin eğimi (1/n) adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsüdür. Bu durumda tetrasiklinin halloysit/ aljinat kompoziti ile adsorpsiyonunun şiddeti, halloysit/ kitosan nanokompoziti ile gerçekleşen adsorpsiyon şiddetine göre daha yüksektir. Halloysit/ aljinat ile tetrasiklin antibiyotiği halloysit/ kitosan kompozitine oranla daha şiddetli adsorplanmış yani adsorpsiyon izotermi daha dik bir eğim vererek yükselmiştir. Bu da halloysit/ aljinata tetrasiklin adsorpsiyonunun yüksek tetrasiklin derişimlerinde daha etkili olduğunu göstermektedir.

8.6.3. Adsorpsiyon Modellerine Uyumun Karşılaştırılması

Tetrasiklinin halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat ile adsorpsiyonlarından elde edilen izotermilerin birbirleriyle karşılaştırılması amacıyla deneysel ve hesaplanan izoterm verileri C_e ' ye karşı q_e değerleri olarak grafiğe aktarılarak, Şekil 8.36 ve Şekil 8.37 oluşturulmuştur. Şekiller incelendiğinde halloysit/ kitosan ile gerçekleştirilen tetrasiklin antibiyotiği adsorpsiyonunda her iki modele de kabul edilebilir düzeyde bir uyum görülse de, deneysel noktalara en iyi uyan izoterm Freundlich izotermi olduğu anlaşılmaktadır. Halloysit/ aljinat için de deneysel verilerle Freundlich modeli tarafından öngörülen teorik denge adsorpsiyon değerleri en iyi uyumu sağlamaktadır.



Şekil 8.36. Halloysit/ kitosan ile tetrasiklin antibiyotiği adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin karşılaştırılması (T= 25°C, pH= 8.50, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).



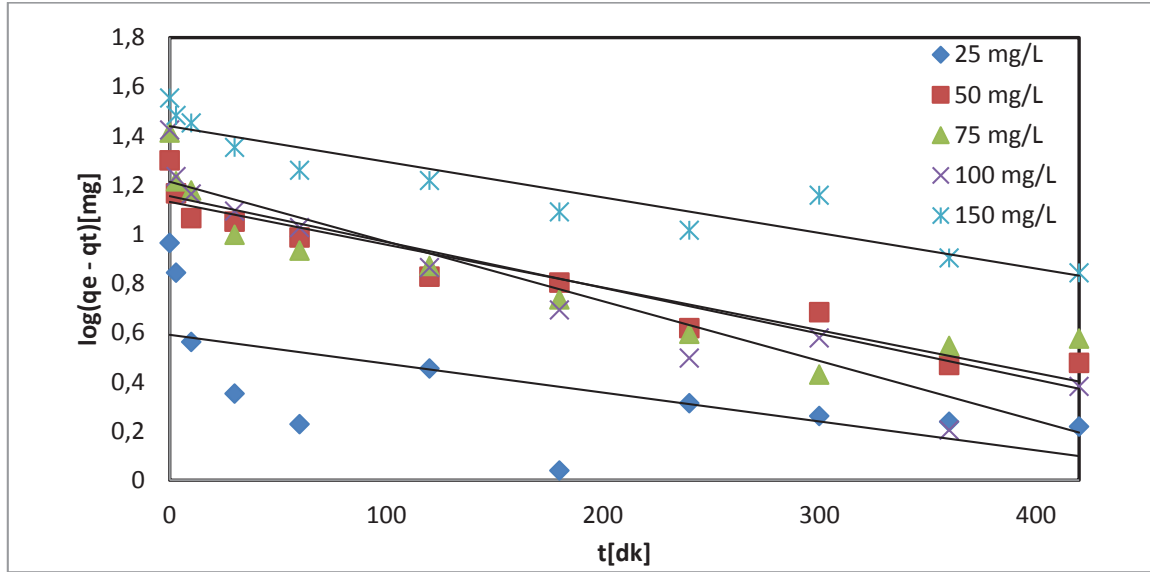
Şekil 8.37. Halloysit/ aljinat ile tetrasiklin antibiyotiği adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin karşılaştırılması (T= 25°C, pH= 2.80, msorbent= 0.5 g, 150 rpm).

8.7. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit Nanotüplerine Adsorpsiyonunun Kinetik Modellere Uyumunun İncelenmesi

8.7.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysite adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu incelenmiş, t' ye karşı $\log(q_e - q_t)$ ' nin grafiğe geçirilmesiyle

Şekil 8.38 elde edilmiştir. Doğrunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından yalnızca birinci dereceden hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 8.19’ da gösterilmiştir.



Şekil 8.38. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

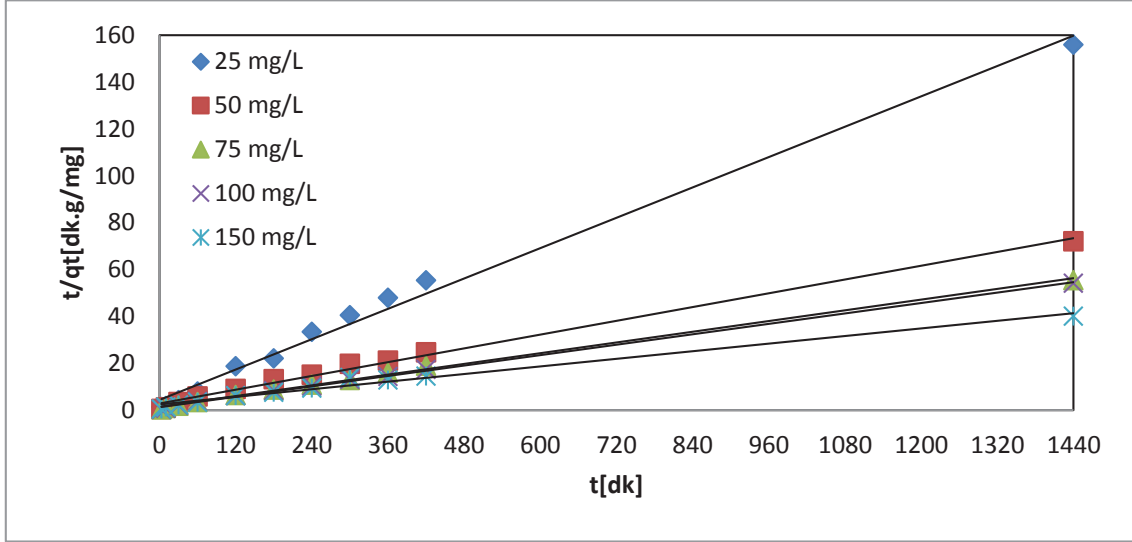
Çizelge 8. 19. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2g, 150rpm).

Ci (mg/L)	qe (deneysel) (mg/g)	qe (teorik) (mg/g)	% Hata	k ₁ (1/dk)	R ²
54.35	19.98	13.52	32.33	0.002	0.915
75.50	25.94	14.29	44.92	0.002	0.810
101.62	26.58	16.33	38.56	0.005	0.908
149.19	35.88	27.48	23.42	0.002	0.881

Çizelge 8.19’ daki sonuçlar incelendiğinde halloysitin sorbent olarak kullanıldığı tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumundaki R² değerleri genelde 1’ e yakın seyretmiştir. Bu durumda halloysit nanotüplerin sorbent olduğu adsorpsiyon mekanizmasının yalancı birinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği söylenebilir. Ancak q_e deneysel ve q_e teorik değerleri arasındaki uyumsuzluğun fazla olması hata oranlarını artırmıştır. 1. dereceden kinetik sabitin değeri 2x10⁻³ (1/dk) olarak bulunmuş olup, başlangıç tetrasiklin derişiminden bağımsız olduğu gözlenmiştir.

8.7.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Farklı başlangıç tetrasiklin derişimlerinde halloysit üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu t' ye karşı t/qt' nin grafiğe aktarılmasıyla değerlendirilmiş ve Şekil 8.39 elde edilmiştir. Doğru eğimleri ve eksen kesim noktalarından da yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 8.20' de verilmiştir.



Şekil 8.39. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

Çizelge 8. 20. Halloysit ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T= 25°C, pH= 5.00, msorbent= 0.2 g, 150 rpm).

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
24.69	9.23	9.26	0.32	0.003	0.992
54.35	19.98	20.41	2.15	0.0008	0.994
75.50	25.94	26.32	1.46	0.001	0.997
101.62	26.58	27.03	1.70	0.001	0.998
149.19	35.88	37.04	3.22	0.0003	0.982

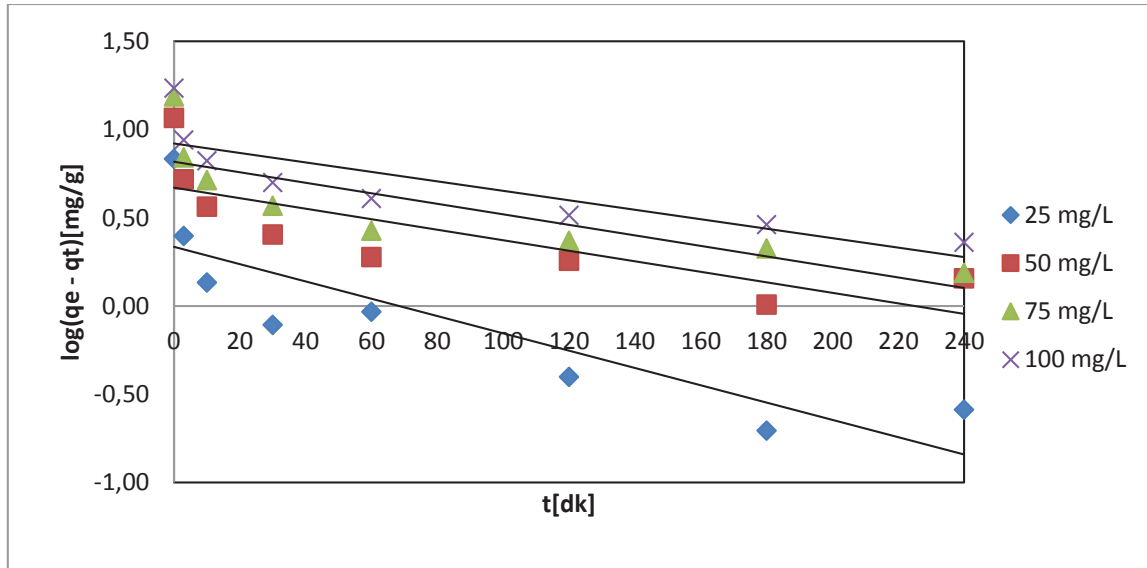
Çizelge 8.20' ye göre R^2 değerleri 1' e oldukça yakın olduğundan tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum göstermiştir. Yalancı ikinci dereceden hız sabitleri tetrasiklin miktarı arttıkça 0.001 ile 0.003 g/mg.dk arasında değerler almıştır. İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri de başlangıç tetrasiklin derişimi ile değişmemiş 25-150 mg/l tetrasiklin derişimi aralığında ortalama 2×10^{-3} (g/mg.dk) değerini almıştır. Deneysel ve teorik q_e hata

verilerinin düşük olması da tetrasiklinin halloysite adsorpsiyonunun, yalancı birinci dereceden kinetik modelden ziyade, yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyumlu olduğunu göstermiştir.

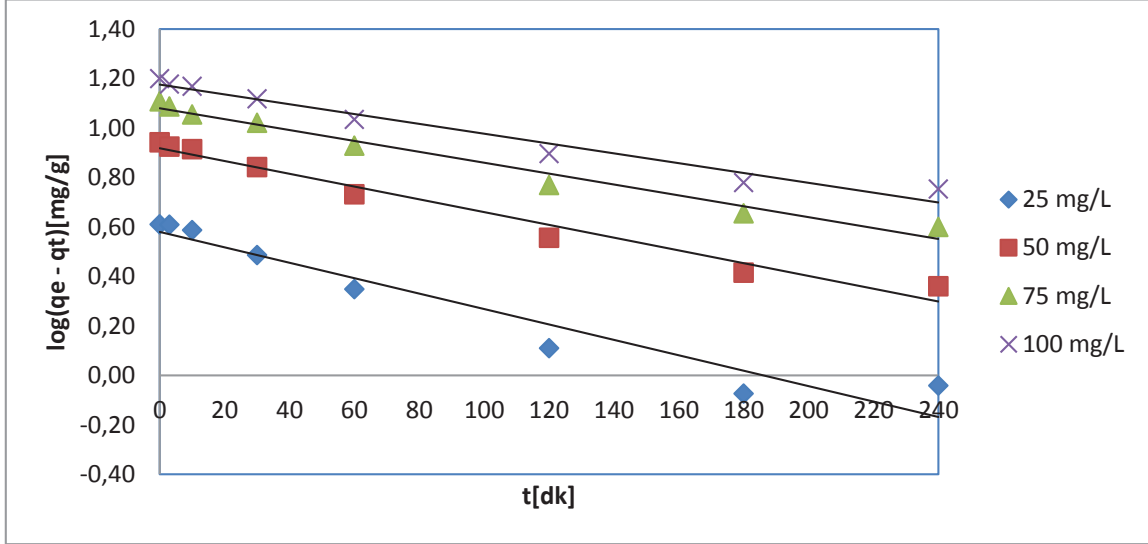
8.8. Tetrasiklin Antibiyotiğinin Halloysit/ Kitosan ve Halloysit/ Aljinat Kompozitleri Üzerine Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumu İncelenmesi

8.8.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Tetrasiklin antibiyotiğinin halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinata adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu incelenmiş, t' ye karşı $\log(q_e - q_t)$ ' nin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 8.40 ve Şekil 8.41 elde edilmiştir. Doğruların eğimi ve y eksenini kesim noktalarından yalancı birinci dereceden hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 8.21 ve Çizelge 8.22' de gösterilmiştir.



Şekil 8.40. Halloysit/ kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 8.50$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5$ g, 150 rpm).



Şekil 8.41. Halloysit/ aljinat hidrojelere tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 8. 21. Halloysit/ kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 8.50$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150rpm).

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_1 (1/dk)	R^2
34.96	6.82	2.163	68.26	0.009	0.740
67.27	11.65	4.688	59.77	0.007	0.627
100.42	15.39	6.561	57.37	0.007	0.687
123.38	17.18	8.337	51.49	0.005	0.717

Çizelge 8. 22. Halloysit/ aljinat hidrojel küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150rpm).

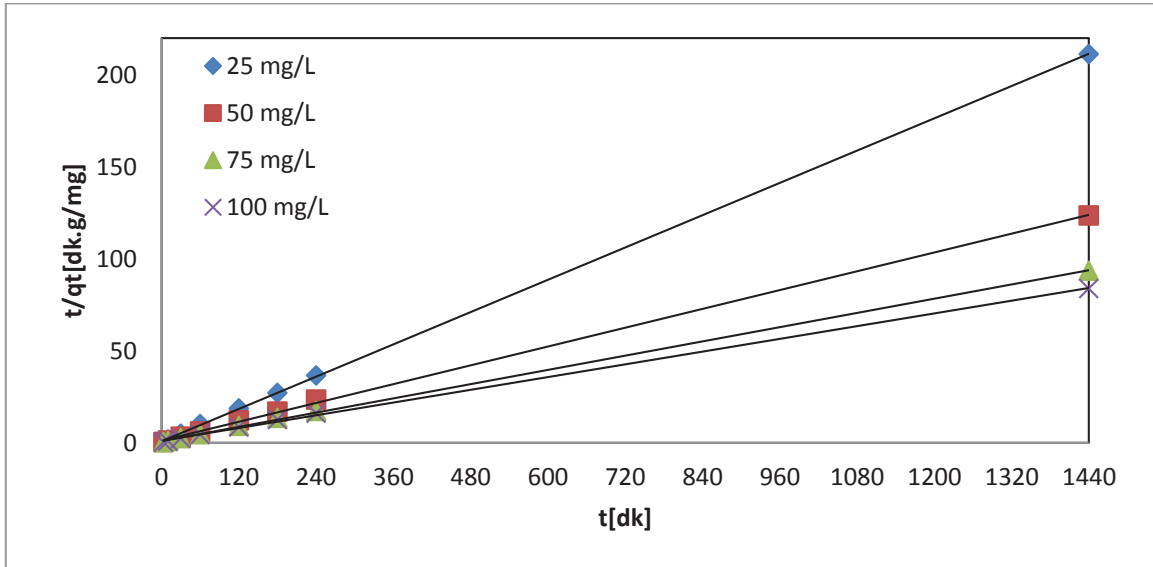
C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_1 (1/dk)	R^2
23.64	4.08	3.80	6.83	0.007	0.933
47.86	8.75	8.28	5.37	0.005	0.973
72.18	12.81	11.99	6.43	0.005	0.976
92.61	15.84	14.96	5.53	0.005	0.968

Çizelge 8.22' ye göre halloysit/ kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunun, yalancı birinci dereceden kinetik modele hem düşük regresyon katsayıları hem de deneysel ve teorik q_e değerleri arasındaki büyük fark nedeni ile

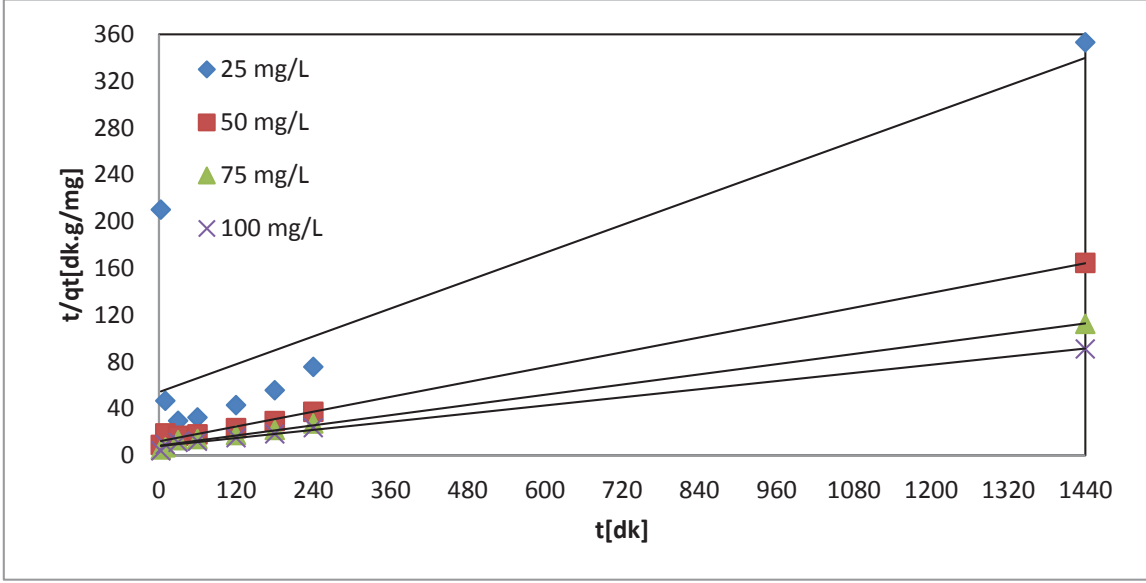
uyum sağlamadığı anlaşılmaktadır. Buna karşın yalancı birinci dereceden kinetik model için elde edilen R^2 değerlerine bakıldığında halloysit/ aljinat hidrojel küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyonunun bu modele iyi uyum sağladığı anlaşılmaktadır. Deneysel ve teorik q_e değerleri arasındaki farkı temsil eden, hata yüzdeleri de oldukça düşük olup %6.0 civarındadır. Birinci mertebeden kinetik sabit, halloysit/ aljinat hidrojeli için, başlangıç tetrasiklin derişimi ile önemli bir değişim göstermemiş olup, 24-93 mg/l tetrasiklin derişimi aralığında 5×10^{-3} (1/dk) olarak belirlenmiştir.

8.8.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç tetrasiklin derişimlerinde halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat kompozitlerine adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu t' ye karşı t/q_t deneysel verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 8.42 ve Şekil 8.43' teki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından da yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 8.23 ile Çizelge 8.24' te verilmiştir.



Şekil 8.42. Halloysit/ kitosan ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 5.00$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 8.43. Haloysit/ aljinat hidrojel kürelerle tetrasiklin adsorpsiyonunun yalnızca ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 8. 23. Haloysit/ kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalnızca ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 8.50$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150rpm).

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
34.96	6.82	6.85	0.51	0.025	1
67.27	11.65	11.76	0.91	0.006	0.999
100.42	15.39	15.63	1.54	0.004	0.996
123.38	17.18	17.54	2.07	0.003	0.999

Çizelge 8. 24. Haloysit/ aljinat hidrojel küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalnızca ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 2.80$, $m_{\text{sorbent}}= 0.5 \text{ g}$, 150rpm).

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
23.64	4.08	5.05	23.82	0.0007	
47.86	8.75	9.52	8.80	0.0009	0.997
72.18	12.81	13.89	8.39	0.0006	0.996
92.61	15.84	17.54	10.76	0.0004	0.995

Çizelge 8.24' ten de görüldüğü üzere hem 1.0' e çok yaklaşan regresyon katsayıları hem de deneysel ve teorik q_e değerleri arasındaki farka göre hesaplanan hata değerlerinin çok düşük olması nedeni ile halloysit/kitosan nanokompoziti ile tetrasiklin adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağlamaktadır. Halloysit/ kitosan ile tetrasiklin adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece hız sabiti olan k_2 artan başlangıç tetrasiklin konsantrasyonuna göre azalmıştır; aldığı değerler 0.025 ve 0.003 g/mg.dk arasındadır. Halloysit/ aljinat ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modelde iyi bir uyum sağladığı görülmüştür. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu ile önemli ölçüde değişmemiş, 47-98 mg/l derişim aralığında ortalama 6.5×10^{-3} g/mg.dk değerini almıştır. Deneysel ve teorik q_e değerleri arasındaki farka göre hesaplanan hata değerleri ve regresyon katsayılarının ikisi birden değerlendirildiğinde, halloysit/ aljinat ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik model ile daha iyi temsil edildiği görülmektedir.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentezlenen kompozit ve nanopartiküllerin karakterizasyonunda FT- IR, TGA, DTG, DSC, XRD, SEM ve TEM yöntemlerine başvurulmuştur. Halloysit nanotüpler, halloysit/ kitosan nanokompozitler ve halloysit/ aljinat hidrojenlerin yapılarındaki fonksiyonel grupları ve kompozit oluşma esnasında bu bağlanma kısımlarında meydana gelen değişiklikleri yorumlamak için FT- IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizleri yapılmıştır. FT- IR analiz sonuçları pikler ve şiddetleri üzerinden yorumlandığında kompozitler için yapısal birleşme işaretlerini göstermiştir. XRD analizlerinde halloysitin yüzeyindeki kristal yapı karakteristik özelliklerini sürdürmüştür; ancak bağlanmalar etkisiyle yapısal yoğunluk değerleri değişmiştir. SEM görüntüleri aljinat ve halloysit/ aljinat hidrojel kürelerin yüzey yapılarını göstermiş ve kompozit formlardaki yüzey değişiklikleri hakkında fikir vermiştir. TEM analizi ise yalnızca nano partikül ve kompozitlere uygulanmıştır.

Tetrasiklinin halloysit nanotüplerine adsorpsiyonunda üç farklı pH ortamında 25 mg/l ile 150 mg/l aralığında değişen antibiyotik konsantrasyonlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Sorbent olarak kullanılan halloysit nanotüplerinin miktarı 2 g/l olarak ayarlanmıştır. Halloysit tabakalı bir yapıda olduğundan ve nano karakterinden dolayı hem yüzeyinde hem ara tabakalarında adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Çalışma parametrelerinin optimum olduğu koşullar belirlenmiştir. Tetrasiklinin halloysit nanotüplere adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu koşullar oda sıcaklığında pH 5.00 olarak saptanmıştır. Sulu çözelti ortamındaki antibiyotik derişimi arttıkça, adsorpsiyon ilk hızları, adsorplanan tetrasiklin konsantrasyonları ve birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarları artarken, adsorpsiyon verimi azalmıştır. Bu nedenle en uygun başlangıç tetrasiklin derişimi 50 mg/lolarak belirlenmiştir. Bu ortam koşullarında birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan maksimum antibiyotik miktarı 19.98 mg/g, adsorpsiyon verimi ise %73.53 olarak saptanmıştır.

Tetrasiklinin halloysit nanotüplere adsorpsiyonu sisteminde çözeltide iyonlaşabilirliğin ve dolayısıyla iletkenliğin artışının etkisinin incelenmesi amacıyla oda sıcaklığında ve pH 5.00 ortamında sisteme 0.02 g NaCl eklenmiştir. Deneyler kesikli karıştırılmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, başlangıç tetrasiklin

konsantrasyonu 50 mg/l' de ve 100 ml çözelti hacminde 0.2 g halloysit kullanılarak 24 saat süresince takip edilmiştir. Birim sorbent başına adsorplanan maksimum antibiyotik miktarı 19.23 mg/g; maksimum adsorplama verimi %75.48 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre tetrasiklin – halloysit adsorpsiyon sistemine iletkenlik artışının belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Halloysit bir biyopolimerik malzeme olan kitosan ile kompozit haline getirilerek kesikli karıştırılmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, oda sıcaklığında, 100 ml çözelti hacminde, pH 2.80, 5.00, 8.50 değerlerinde, tetrasiklin miktarı 50 mg/l ve kompozit sorbent miktarı 0.1 g, 0.75 g ve 1 g olacak şekilde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Halloysitin kitosana kütle oranı 1:1, 1:2, 2:1 ve 3:1 olacak şekilde değiştirilmiştir. 1:1 halloysit/ kitosan nanokompoziti ile elde edilen adsorpsiyon verimi %19.83, 1:2 için %15.74, 2:1 için %36.26 ve 3:1 için %42.19 olarak saptanmıştır. Buna göre kompozit içindeki halloysitin kütle oranı arttıkça, adsorpsiyon verimliliğinin arttığı belirlenmiştir. 100 ml çözelti hacminde kullanılan halloysit/ kitosan nanokompozit miktarı arttıkça adsorpsiyon verimliliği artmış, 0.75 g ve 1.0 g sorbent kullanıldığında %100' e çok yakın adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir. Bununla beraber birim kompozit ağırlığı başına adsorplanan tetrasiklin miktarı azalmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimine 3:1 halloysit/ kitosan kullanıldığında ve pH 8.50 ortamında ulaşılmıştır. Yapıya kitosanın entegre edilmesinin saf halloysitin, tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesini azaltmadığı, aksine bazik ortamda kompozitin değişen yüzey yükü nedeni ile tetrasiklinin anyonik yapıya dönüştüğü pH değerinde, adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucu elde edilmiştir.

Halloysit nanotüplerinin aljinat biyopolimeri ile hidrojel oluşturma deneyleri 1:1 ve 3:1 oranında halloysit ve aljinatın birleştirilmesiyle oluşan kompozitler kullanılarak üç farklı pH ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 50 mg/l' lik 100 ml tetrasiklin çözeltisi içeren ortama farklı oranlarda sentezlenen 0.2 g halloysit/ aljinat kompoziti eklenerek yapılan adsorpsiyon deneyleri sonuçlarına göre 1:1 halloysit/ aljinat kullanıldığında maksimum adsorpsiyon verimi pH 2.80 değerinde %49.90; 3:1 halloysit/ aljinat kullanıldığında maksimum adsorpsiyon verimi pH 2.80 değerinde %73.06 olarak hesaplanmıştır. Halloysit, halloysit/ aljinat kompozitinin ve halloysit/ kitosan nanokompozitinin tetrasiklin adsorpsiyonları karşılaştırıldığında dengede birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan antibiyotik miktarının en fazla olduğu sorbent 3:1 halloysit/ kitosan olarak gözlemlenirken, maksimum adsorpsiyon

verimine halloysit ve 3:1 halloysit/ aljinat kullanıldığında ulaşılmıştır. Maksimum tetrasiklin adsorpsiyonuna her bir sorbent türü için farklı pH ortamında ulaşılmış olması ortam pH' ı ile hem hazırlanan kompozitlerin hem de tetrasiklinin yüzey yükünün değişmesidir. Halloysitin tek başına sorbent olarak kullanıldığı sistemde adsorpsiyon ilk hızı 3.53 mg/g.dk iken, halloysit/ aljinat hidrojel için 0.45 mg/g.dk' dır. Halloysit kullanılan sistemde adsorpsiyon ilk hızının belirgin şekilde daha yüksek olması, halloysit/ aljinat kompozit yapısının daha yavaş şekilde tetrasiklini adsorpladığını gösterir. Halloysit/ aljinat kürelerin partikül içi ve dışı kütle transfer dirençleri nedeniyle özellikle adsorpsiyon ilk hızlarında düşme gözlenmiştir. Buna rağmen sistem dengeye ulaştığında adsorplanan tetrasiklin miktarı ve adsorpsiyon verimi halloysit ve halloysit/ aljinat hidrojel için hemen hemen aynıdır.

Saf halloysitin tetrasiklin denge adsorpsiyonunun Langmuir Modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Halloysit/ kitosan nanokompozitlerinin tetrasiklin denge adsorpsiyonu hem Langmuir modeline hem de Freundlich modeline uyum göstermekle beraber, regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Freundlich modeli ile daha iyi temsil edildiği görülmektedir. Halloysit/ aljinatın tetrasiklin adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyum göstermediği belirlenmiştir. Tetrasiklinin halloysit/ aljinat kürelere adsorpsiyonu da Freundlich modeline uyum sağlamaktadır. Her iki kompozit yapının tetrasiklin adsorpsiyonunun heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğu ve adsorpsiyonun çok tabakalı olarak oluştuğu söylenebilir. Bu çok katmanlı tetrasiklin adsorpsiyonu küresel halloysit/ aljinat hidrojellerde daha baskındır. Halloysitin tek başına tetrasiklin adsorpsiyonunun tek tabakalı oluşması, çok tabakalı adsorpsiyonda aljinatın etkili olduğunu göstermektedir.

Halloysit, halloysit/ kitosan ve halloysit/ aljinat sorbentlerinin kinetik modellere uyumları da incelenmiştir. Halloysitin sorbent olarak kullanıldığı sistem yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha fazla uyum göstermiştir. Halloysit/ kitosan sistemi yalancı ikinci dereceden kinetik modele çok iyi uyum gösterirken, yalancı birinci dereceden kinetik modele daha az uyum göstermiştir. Halloysit/ aljinat ile tetrasiklin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele de iyi bir uyum sağladığı görülmüştür. Bununla beraber, halloysit/ aljinat kompozitinin sorbent olduğu durumda ise en iyi uyum yalancı birinci dereceden kinetik model ile olurken, yalancı ikinci dereceden kinetik model verilerinde deneysel ve teorik q_e değerleri arasındaki farkın yani hata oranının daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeni halloysit/ aljinat kürelerin tetrasiklin adsorpsiyonunun başlangıcında gözlenen sınır tabaka

oluşumu nedeni ile meydana gelen kütle transfer dirençlerinin, sistemin başlangıç tetrasiklin adsorpsiyon hızlarını düşürerek adsorpsiyon dengesinin kurulmasını geciktirmesidir. Bu durum yalancı birinci dereceden kinetik model ile daha iyi temsil edilmektedir.

Bu tez çalışmasında tıbbi atık sularda sıklıkla bulunan tetrasiklinin adsorpsiyon yöntemi ile saf halloysit nanotüpler ve kitosan ve aljinat biyopolimerleri ile oluşturduğu kompozitler aracılığı ile etkin bir şekilde giderilebileceği gösterilmiştir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Ternes T. A., Joss A., Siegrist H. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environmental Science and Technology*,38, 392A–399A, **2004**.
- [2] Verlicchi P., Al Aukidy M, Zambello E., Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk After a Secondary Treatment — A Review. *Science of the Total Environment*, 429,123–55, **2012**.
- [3] Gracia-Ltor E., Sancho J.V., Serrano R., Hernández F., Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants at the Spanish Mediterranean Area of Valencia, *Chemosphere*, 87, 453–62, **2012**.
- [4] World Health Organization (WHO), Antimicrobial Resistance Global Report on Surveillance: 2014 Summary, WHO, Geneva, Switzerland, **2014**.
- [5] Madikizela, L.M., Tavengwa, N.T., Chimuka, L. Status of pharmaceuticals in African water bodies: occurrence, removal and analytical methods. *Journal of Environmental Management*, 193, 211–220, **2017**.
- [6] Puckowski, A., Mioduszevsk, K., Łukaszewicz, P., Boreck, M., Caban, M., et al. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: a review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 127, 232–255, **2016**.
- [7] Acosta, R., Fierro, V., Martinez de Yuso, A., Nabarlatz, D., Celzard, A. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere* 149, 168–176, **2016**.
- [8] Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., Removal of Antibiotics From Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *Journal of Environmental Engineering*, 128, 253-260, **2002**.
- [9] Dodd, M.C., Huang, C.-H., Transformation of the Antibacterial Agent Sulfamethoxazole in Reactions with Chlorine: Kinetics, Mechanisms, and Pathways, *Environmental Science and Technology*, 38, 21, 5607-5615, **2004**.

- [10] Chamberlain, E., Adams, C., Oxidation of Sulfonamides, Macrolides, and Carbadox with Free Chlorine and Monochloramine, *Water Research*, 40, 13, 2517-2526, **2006**.
- [11] Torniainen, K., Mattinen, J., Askolin, C.P., Tammilehto, S., Structure Elucidation of a Photodegradation Product of Ciprofloxacin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15, (7), 887-894, **1997**.
- [12] Moore, D.E., Zhou, W., 1994. Photodegradation of Sulfamethoxazole: A Chemical System Capable of Monitoring Seasonal Changes in UVB Intensity, *Photochemistry And Photobiology*, 59, 497-502, **1994**.
- [13] Wunder David B., Bosscher Valerie A., Cok Rhiana C., Hozalski Raymond M., Sorption of Antibiotics to Biofilm, *Water Research*, 45, 2270-2280, **2011**.
- [14] Méndez-Díaz, J.D., Prados-Joya, G., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez Polo, M., Ferro-García, M.A., Medellín-Castillo, N.A., Kinetic Study of the Adsorption of Nitroimidazole Antibiotics on Activated Carbons in Aqueous Phase. *Journal of Colloid Interface Science*, 345, 481-490, **2010**.
- [15] Ahmed Muthanna J., Theydan Samar K., Microwave Assisted Preparation of Microporous Activated Carbon From Siris Seed Pods For Adsorption of Metronidazole Antibiotic, *Chemical Engineering Journal*, 214, 310–318, **2013**.
- [16] Lian F., Song Z., Liu Z., Zhu L., Xing B., Mechanistic Understanding of Tetracycline Sorption on Waste Tire Powder and Its Chars as Affected by Cu^{+2} and Ph, *Environmental Pollution* 178, 264-270, **2013**.
- [17] Chen, W.-R., Huang, C.-H., Adsorption and Transformation of Tetracycline Antibiotics with Aluminium Oxide, *Chemosphere*, 79, 779-785, **2010**.
- [18] Homem Vera, Santos Lúcia, Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices - A Review, *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347, **2011**.
- [19] Yang W., Lu Y., Zheng F., Xue X., Li N., Liu D., Adsorption Behavior and Mechanisms of Norfloxacin onto Porous Resins and Carbon Nanotube, *Chemical Engineering Journal*, 179, 112– 118, **2012**.

- [20] Ding R., Zhang P., Seredych M., Bandosz T. J., Removal of Antibiotics from Water Using Sewage Sludge- and Waste Oil Sludge-Derived Adsorbents, *Water Research*, 46, 4081-4090, **2012**.
- [21] Wu Q., Li Z., Hong H., Adsorption of the Quinolone Antibiotic Nalidixic Acid onto Montmorillonite And Kaolinite, *Applied Clay Science*, 74, 66–73, **2013**.
- [22] Zheng Hao, Wang Zhenyu, Zhao Jian, Herbert Stephen, Xing Baoshan, Sorption of Antibiotic Sulfamethoxazole Varies with Biochars Produced at Different Temperatures, *Environmental Pollution*, 181, 60-67, **2013**.
- [23] Zhang L., Song X., Liu X., Yang L., Pan F., Junna L., Studies on the Removal of Tetracycline by Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 178, 26– 33, **2011**.
- [24] Zhanqiang F., Jinhong C., Xinhong Q., Xiuqi Q., Wen C., Licai Z., Effective Removal of Antibiotic Metronidazole from Water by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles, *Desalination*, 268, 60–67, **2011**.
- [25] Ghauch, A. Tuqan, Assi H.A., Antibiotic Removal from Water: Elimination of Amoxicillin and Ampicillin by Microscale and Nanoscale Iron Particles, *Environmental Pollution*, 157, 1626–1635, **2009**.
- [26] Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang C., Linehan J.C., Matson D.W., Penn R.L., Driessen M.D., Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics, *Environmental Science and Technology*, 39, 1221–1230, **2005**.
- [27] Wei Y.T., Wu S.C., Chou C.M., Che C.H., Tsai S.M., Lien H.L., Influence of Nanoscale Zero-Valent Iron on Geochemical Properties of Groundwater and Vinyl Chloride Degradation: A Field Case Study, *Water Research*, 44, 131–140, **2010**.
- [28] Christie John Geankoplis, Transport Processes and Separation Process Principles, pg. 760, 4th Edition, **2003**.
- [29] Umpierres, C.S., Thue, P.S., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., de Alencar, W.S., Dias, S.L.P., Dotto, G.L., Microwave activated carbons from Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. *Environmental Technology*, **2017**.

- [30] Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 5918–5932, **2017**.
- [31] Joussein E, Petit S, Churchman J, Teng B, Righi D, Delvaux B. Halloysite clay minerals - a review. *Clay miner*;40:383-426, **2005**.
- [32] J. H. Wang, J. Zhang, B. Zhang, Y. F. Zhao, R. Zhai, J. D. Liu, R. F. Chen, Rapid Adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination* 259 22-28, **2010**.
- [33] Ruichao Liu, Bing Zhang, Dandan Mei, Haoqin Zhang, Jindun Liu, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination* 268, 111-116. pg.114, **2011**.
- [34] Du M, Guo B, Jia D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*; 59:574-82, **2010**.
- [35] Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Progress in Polymer Science*, 38: 1690-719, **2013**.
- [36] Mingxian Liu, Zhixin Jia, Demin Jia, Changren Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science* 39 1498 - 1525, pg.1501, **2014**.
- [37] Liu MX., Zhang Y., Wu CC., Xiong S., Zhou CR. Chitosan/ halloysite nanotubes biocomposites: structure, mechanical properties and biocompatibility. *International Journal of Biological Macromolecules*; 51:566-75, **2012**.
- [38] Demir A., Seventekin N. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt:3, No:2, 92-103, **2009**.
- [39] B. Liu, D. Wang, G. Yu, X. Meng, *Journal of Ocean University of China* 12, 500–508, **2013**.

- [40] Qi Peng, Mingxian Liu, Jianwen Zheng, Changren Zhou, Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads. *Microporous and Mesoporous Materials* 201, 190–201, **2015**.
- [41] Christine Shu Ching Chiew, Hak Koon Yeoh, Pooria Pasbakhsh, Kamatam Krishnaiah, Phaik Eong Poh, Beng Ti Tey, Eng Seng Chan, Halloysite/alginate nanocomposite beads: Kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption. *Applied Clay Science* 119, 301–310, **2016**.
- [42] Mingxian Liu, Libing Dai, Huizhe Shi, Sheng Xiong, Changren Zhou, In vitro evaluation of alginate/ halloysite nanotube composite scaffolds for tissue engineering, *Materials Science and Engineering, C* 49, 700-712, **2015**.
- [43] J. H. Wang, J. Zhang, B. Zhang, Y. F. Zhao, R. Zhai, J. D. Liu, R. F. Chen, Rapid Adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination* 259, 22-28, **2010**.
- [44] Liu Liu, Yazhen Wan, Yinde Xie, Rui Zhai, Bing Zhang, Jindun Liu, The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads. *Chemical Engineering Journal* 187, 210-216, **2012**.
- [45] Xu, X.R., Li, X.Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments. *Chemosphere* 78, 430-436, **2010**.
- [46] Güzel, F., Saygılı, H. Adsorptive efficacy analysis of novel carbonaceous sorbent derived from grape industrial processing wastes towards tetracycline in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60, 236-240, **2016**.
- [47] Chen Y., Wang F., Duan L., Yang H., Gao J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*; 222: 487-94, **2016**.
- [48] Berkem, A. R., Baykut, S. and Berkem, M. L. Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, **1994**.
- [49] Arasan, T., Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi ve Uygulamaları, T.C. İnönü Üniversitesi, **2015**.

- [50] Aksu, Z., Yener, J. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21: 695-702, **2001**.
- [51] Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill International Book London, **1981**.
- [52] Chiou, M.-S., Li, H.-Y. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50: 1095-1105, **2002**.
- [53] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34, 451–465, **1999**.
- [54] Y. S. Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*, Vol 76, Part B, pg333, **1998**.
- [55] K. P. Nicolini, C. R. B. Fukamachi, F. Wypych and A. S. Mangrich, "Dehydrated Halloysite Intercalated Mechano-chemically with Urea: Thermal Behavior and Structural Aspects," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 338, No. 2, pp. 474-479, **2009**.

11. ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Selcan Erdem

Doğum Yeri: Bakırköy

Medeni Hali: Evli

E-posta: selcanerdm@hacettepe.edu.tr

Adresi: Güneştepe Mahallesi No:3 Güngören/İSTANBUL

Eğitim

Lise: 2002 – 2006 Gaziosmanpaşa Anadolu Lisesi- İSTANBUL

Lisans: 2007 – 2012 Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü- ANKARA

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - İleri Düzey Almanca – İleri Düzey

İş Deneyimi

2014 – 2015: Ekodenge Mühendislik Danışmanlık, Proje Uzmanı

Deneyim Alanları

Proje Yönetimi, Endüstriyel Kazalar Hakkında Danışmanlık, İlaç Endüstrisi-Tedarik

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Hacettepe Üni. BAB 6060 Kitosan ve Halloysit Bazlı Nanopartiküller Kullanılarak Adsorpsiyon Yoluyla Sulu Ortamlardan Antibiyotik Giderimi Bütçe: 255.403,59 TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 29/05/2018

Tez Başlığı: Kitosan ve Halloysit Bazlı Nanopartiküller Kullanılarak Kesikli Karıştırmalı Kaplarda Adsorpsiyon Yoluyla Sulu Ortamlardan Antibiyotik Giderimi

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 95 sayfalık kısmına ilişkin, 28/05/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

29/05/2018
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Selcan Erdem

Öğrenci No: N12121142

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Kimya Mühendisliği

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıkl

(Unvan, Ad Soyad, İmza)