İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AG-KLİNOPTİLOLİT HAZIRLANMASI VE ÇOCUK BEZLERİNDE ANTİMİKROBİYEL MADDE OLARAK KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin BOZOĞLU

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AG-KLİNOPTİLOLİT HAZIRLANMASI VE ÇOCUK BEZLERİNDE ANTİMİKROBİYEL MADDE OLARAK KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Öğrenci Aylin BOZOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Eylül 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Ekim 2009

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU(İTÜ)
Doç.Dr. Hakan BERM EK(İTÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırlanmış olduğum bu çalışmada, geniş bir kullanım alanına sahip doğal bir zeolit türü olan klinoptilolitin iyon değiştirme özelliklerinden yararlanarak antimikrobiyel madde elde edilmesi ve elde edilen bu maddenin çocuk bezleri üzerinde kullanımı hedeflenmiştir.

Tezimin yazımında, deney ve teorik çalışmamda yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet Sirkecioğlu'na içten teşekkürlerimi sunarım. İlgi ve alakasını tezimin başından itibaren eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Ayşe Erdem-Şenatalar'a teşekkür ederim.

Örneklerimin analizini büyük özveriyle yapan Yük. Kimya Müh. Nimet Esra Engin ve örneklerimin hazırlanması sırasında bana yardımcı olan Kimya Müh. Işık Yavuz'a teşekkürü borç bilirim. Örneklerin antimikrobiyel testlerinin yapılmasında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hakan Bermek ve yüksek lisans öğrencisi Müh. Onur Ercan'a teşekkür ederim.

Yardımlarını, maddi ve manevi desteğini herzaman arkamda hissettiğim aileme, yakın arkadaşlarıma ve Kimya Mühendisliği bölümündeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Eylül 2009

Aylin BOZOĞLU
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ…… iii
ÇİZELGE LİSTESİ…….. vii
ŞEKİL LİSTESİ……... viii
ÖZET……ix
SUMMARY……. xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ…… 1
2. ZEOLİTLER……3
2.1 Zeolitlerin Tarihçesi……...3
2.2 Zeolitlerin Yapısı…….. 4
2.1.1 Sentetik Zeolitler……...5
2.1.2 Doğal Zeolitlerin Oluşumu……... 6
2.1.2.1Klionoptilolit…….…... 8
2.1.2.2 Klionoptilolit ile Yapılan Çalışmalar…….…....11
2.3 Zeolitlerin Kullanım Alanları…….…. 12
2.4 Zeolitlerde İyon Değişimi…….…...15
2.4.1. İyon Değişimi…….…….15
2.4.2. İyon Değişimi İlkeleri…….…… 15
2.4.3. İyon Değişim Kapasitesi…….…....16
2.4.4. Zeolitlerde İyon Değişimi ve Zeolitlerin Katyon seçicilikleri……...… 16
3.ANTİMİKROBİYEL MADDELER……. 19
3.1 Organik Esaslı Antimikrobiyel Malzemeler…… 19
3.2 İnorganik Esaslı Antimikrobiyel Malzemeler……..20
3.3 Malzemelere Antimikrobiyel Özelliğin Kazandırılması……..21
3.4 Gümüşün Antimikrobiyel Özelliği……...22
3.5 Gümüş Zeolit……23
3.5.1 Gümüş Zeolitin Antimikrobiyel Madde Olarak İş Etkisi……...24
3.5.2 Gümüş Zeolitin Kullanım Alanları……25
3.5.2.1 Tekstil Sektörü……...25
3.5.2.2 Gıda Sektörü…….. 27
3.5.2.3 Sağlık Sektörü……28
3.5.2.4 Kozmetik Sektörü…….. 29
3.5.2.5 Gümüş Zeolitin Diğer Kullanım Alanları……..30
4.DENEYSEL ÇALIŞMA……33
4.1 İyon Değişimi……...33
4.1.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler……34
4.1.2 Deneyde Kullanılan Ekipmanlar……34
4.1.3 Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması…….……....34
4.1.4 Zeolit-Gümüş Nitrat Karışımının Hazırlanması…..……34
4.1.5 Ag Analizi…….……..…35
4.2 Çocuk Bezi Numunelerinin Hazırlanması……...…….……35
4.2.1 Çocuk Bezlerinin Yapısı…….……35

4.2.2 Numunelerin Hazırlanması……..……36
4.3 Antimikrobiyel Testler……..……37
4.4. Ag-Klinoptilolitin Renginde Oluşan Değişikliğin Giderilmesi…..…….37
4.4.1. Ag-Klinoptilolitin Renginde Oluşan Değişikliğin Giderilmesi için Yapılan İyon Değişimi Deneyleri..... 38
5. SONUÇLAR……..……..39
6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER……...…...47
KAYNAKLAR……..…….. 49
ÖZGEÇMİŞ……..... 53

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Doğal Zeolitlerin Birim Formülleri……...7
Çizelge 2.2 Dünyadaki Klinoptilolit Rezervinin Bulunduğu Ülkeler……11
Çizelge 2.3 Zeolitlerin İyon Değişim Kapasiteleri…….....18
Çizelge 3.1 Bilinen Adsorbanlar ve İyon Değiştiriciler…….22
Çizelge 3.2 Gümüş Zeolitin Diğer Antimikrobiyel Malzemeler İle Karşılaştırılması ……...25
Çizelge 4.1. Hazırlanan Çözeltilerdeki Gümüş Nitrat ve Çinko Asetat Miktarları....38
Çizelge 5.1 Hazırlanan Örneklerin İçindeki Gümüş Miktarları…….39
Çizelge 5.2 30.,60. ve 120. Dakikalarda Farklı Miktarlarda Gümüş İçeren Üç Farklı Seyreltme Oranında Olan Numunelerin İçerdiği Bakteri Miktarları…….40
Çizelge 5.3 Başlangıçtaki Bakteri Miktarının 30., 60. ve 120. Dakikalarda Alınan Örnekler İçindeki Bakteri Miktarları ile Karşılaştırılması……40
Çizelge 5.4. Birinci Örnek için Kütlece Birleşme Oranları……....43
Çizelge 5.5. İkinci Örnek için Kütlece Birleşme Oranları……..43
Çizelge 5.6. Üçüncü Örnek için Kütlece Birleşme Oranları……...……...44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Tetrahedral Yapı……4
Şekil 2.2 Zeolitlerin Kafes Yapısı……5
Şekil 2.3 Zeolitin Kristal Yapısındaki Kanal ve Boşlukların Görünüşü……..……5
Şekil 2.4 Dünyadaki Doğal Zeolit Oluşumları……6
Şekil 2.5 Klinoptilolit Yapısındaki 4-4=1 Yapı Birimlerinin Bağlanışı……...8
Şekil 2.6 Klinoptilolit Birim Hücresinde Bulunan Kanal Yapıları ve Açıklıkları…...9
Şekil 2.7 Klinoptilolitin 3 Boyutlu Kanal Yapısı……..…….....9
Şekil 2.8 Dünyada Klinoptilolit Oluşumu ……....10
Şekil 2.9 Klinoptilolit Kristali (SEM)……....11
Şekil 3.1. Gümüş Zeolitin Tekstil Kaplamaları Üzerinde Antimikrobiyel Olarak İlerleyişi……25
Şekil 4.1 Bebek Bezinin Yapısı……36
Şekil 4.2 Poliakrilik Asitin Yapı Formülü……..36
Şekil 5.1 60. ve 120. Dakikalarda 0.1 Seyreltme Oranında Üç Farklı Yüzdedeki Örneğin İçerdiği Bakteri Miktarları……41
Şekil 5.2 60. Dakikada 0.1, 0.2, ve 0.5 Seyreltme Üç Farklı Yüzdedeki Örneğin İçerdiği Bakteri Miktarları ……41
Şekil 5.3 120.dakikada 0.1, 0.2, ve 0.5 seyreltme oranlarında Üç Farklı Yüzdedeki Örneğin İçerdiği Bakteri Miktarları ……..42
Şekil 5.4. Ag-Klinoptilolit ile Farklı Oranlarda Ag ve Zn İçeren Örneklerin Renklerinin Karşılaştırılması……..45
Şekil 5.5. Farklı Oranlarda Ag ve Zn İçeren Örneklerin Renklerindeki Değişim……45

Ag-KLİNOPTİLOLİT HAZIRLANMASI VE ÇOCUK BEZLERİNDE ANTİMİKROBİYEL MADDE OLARAK KULLANILMASI

ÖZET

Son yıllarda geliştirilen yeni teknolojiler, tüketicilerin konfor, hijyen, sağlık ve çevre bilinçlerinin artmasına sebep olmuştur. Bunun sonucu olarak, her alanda kullanılabilecek antimikrobiyel ürünlerin geliştirilmesi için çalışmalar hızlanmıştır. Günümüzde organik bazlı antibakteriyel malzemelerin yerini yüksek ısıl kararlılık ve mekanik dirence sahip anorganik malzemeler almıştır. Geniş spektrumu ile yüksek antimikrobiyel aktivite gösteren gümüş iyonu, alkali ve toprak alkali minerallerinin sulu alüminasilikat kristalleri olan zeolitlere iyon değişimi yoluyla yerleştirilerek antimikrobiyel aktivite gösteren malzemelerin hazırlanması mümkündür.

Bu çalışmada doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit kullanılarak antimikrobiyel etki gösteren bir malzemenin üretilmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle klinoptilolit yapısına iyon değişimi yoluyla % 5 gümüş yerleştirilmiştir.

Hazırlanan Ag-klinoptilolit % 10, 20 ve 30 olacak şekilde çocuk bezlerinde kullanılarak çocuk bezi örnekleri antimikrobiyel teste tabi tutulmuştur. Bu testler sonucunda, artan gümüş miktarının antimikrobiyel aktiviteyi belirgin bir şekilde arttırdığı, Ag-klinoptilolit içindeki gümüş yüzdesinin antimikrobiyel olarak etki etme hızı ve süresi üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Elde edilen antimikrobiyel maddenin renginde, içerdiği Ag^{+} iyonunun oksitlenmesi nedeniyle bir süre sonra kararma meydana gelmiştir. Bu renk değişimini gidermek amacıyla, değişen oranlarda Zn^{+2} ve Ag^{+} iyonları yüksek sıcaklarda klinoptilolit yapısına yerleştirilerek malzemenin rengindeki değişme izlenmiştir. Hazırlanan yeni malzeme çocuk bezi üzerine uygulanarak antimikrobiyel aktivitedeki değişiklikler belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada antimikrobiyel özellik gösteren malzeme hazırlanmasında yapay zeolitlerin yerine daha ekonomik olan doğal zeolitlerden klinoptilolitin kullanılabileceği belirlenmiştir. Buna ek olarak, hazırlanan antimikrobiyel malzemenin çocuk bezleri gibi birçok üründe kullanılabileceği saptanmıştır. Gümüş iyonlarının oksitlenerek klinoptilolit üzerinde oluşturduğu renk değişikliği giderilmeye çalışılmıştır.

PREPARATION OF Ag -CLINOPTILOLITE AND ITS APPLICATION IN BABY DIAPERS AS ANTIMICROBIAL MATERIAL

SUMMARY

With the technologies which have been developed in recent years, customers are more conscious about health, hygine, comfort and environment. That's why, the studies for developing antimicrobial products are gaining more importance in every field. Today thermally and mechanically stable inorganic materials are replacing the organic antimicrobial/antibakterial materials. Zeolites which are alkali and earth alkali metal's aluminasilicates can be suitable for ion exchange with silver which has a wide spectrum of antimicrobial activity.

The aim of this study is to produce a material which has an antimicrobial effect by using clinoptilolite which is a natural type of zeolite. For this reason, silver ions are inserted into a clinoptilolite framework by an ion exchanging method. The percentege of silver in Ag-Clinoptilolite obtained by this insertion is determined by the ICP device as 5%. Additionally, a way to increase the percentage of the silver in Ag-Clinoptilolite is being investigated.

The antimicrobial effect of Ag-Clinoptilolite is determined in diapers. Therefore, antimicrobial tests are applied to samples of diaper containing 10%, 20% and 30% of Ag-Clinoptilolite. Under indication of this tests, a considerable amount of increase in antimicrobial activity at the high percentage of Ag is determined. The amount of silver is decisive in the speed and time of antimicrobial activity. The color of the antimicrobial material which is obtained with experimental work, fades out because of the oxidation of silver in the antimicrobial material. Different ratio of Ag^{1+} and Zn^{2+} ions is charged into the structure of the clinoptilolite at a high temperture to expel the grey color and the changing in the color of material is observed. The new material which is obtained after the charging of different ratios of Zn^{2+} and Ag^{+} ions is applied to baby diapers and three diaper samples which contain 30% Ag-Zn clinoptilolite are prepared. Samples are tested to determine the antimicrobial activity.

In this study, it can easily be stated that natural zeolites are more economical and can be used instead of expensive synthetic ones for the preparation of antimicrobial materials. At the end of this experiment it is clear that using this material in diapers and this kind of hygenic product is healty and hygenic. The changing in the color of the clinoptilolite by oxidation of silver ions is due to an attempt at expulsion.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda geliştirilen yeni teknolojiler, tüketicilerin konfor, hijyen, sağlık ve çevre bilinçlerinin artmasına sebep olmuştur. Bunun sonucu olarak, her alanda kullanılabilecek antimikrobiyel ürünlerin geliştirilmesi için çalışmalar hızlanmıştır. Mikroorganizmalar insan hayatının her aşamasında yer alır. Bu nedenle günlük hayatta kullandığımız birçok ürün için antimikrobiyel özellikler önemlidir. Bu ürünlere örnek olarak; gıda ambalajları, mutfak ve banyo eşyaları, duvar kağıtları, buzdolapları, telefonlar, tıbbi ürünler, çocuk bezleri, diş macunları, sabunlar vb. verilebilir. Sayılan bu ürünlere; farklı kimyasalların, farklı yöntemlerle uygulanması sonucunda antimikrobiyel özellik kazandırılabilir.

Antimikrobiyel etkiye sahip olan gümüşün, $AgNO_3$ formunda dezenfektan olarak kullanılması çok eski zamanlara dayanmaktadır. Günümüzde ise, gümüş nitratın doğrudan kullanımı pratik olmadığından, gümüş iyonunun taşıyıcılar aracılığıyla kullanımı için çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar sonucunda, kararlı kimyasal yapısı, yüksek sıcaklıklara dayanımı ve uzun süreli antimikrobiyel etkisi nedeniyle, gümüş zeolitin iyi bir taşıyıcı antimikrobiyel olduğu görülmüştür.

Antimikrobiyel aktivite gösteren malzemelerin hazırlanmasında genellikle sentetik bir zeolit türü olan Zeolit-A kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise, Türkiye'de bol miktarda bulunan klinoptilolit kullanarak antimikrobiyel bir malzeme hazırlanacaktır.

Bu çalışmanın amacı, çeşitli sektörlerde antimikrobiyel madde olarak kullanılan gümüş iyonunu doğal bir zeolit türü olan ve Türkiye'de bol miktarda bulunan klinoptilolite yükleyerek gümüş zeolit üretmektir. Çalışmanın diğer amacı, elde edilen antimikrobiyel maddeyi çocuk bezleri üzerinde deneyerek, antimikrobiyel maddenin aktivitesini belirlemek ve çocuk bezlerine antimikrobiyel özellikler kazandırmaktır. Bunlara ek olarak, gümüşün oksitlenerek kararmasını gidermek için Zn^{+2} ve Ag^{+} iyonlarını klinoptilolite farklı oranlarda yükleyerek oluşan renk

değişimini gözlemlemek, çocuk bezleri için daha uygun ve kullanılabilir renkte antimikrobiyel bir madde elde etmektir.

2. ZEOLİTLER

2.1. Zeolitlerin Tarihçesi

Ticari açıdan çok geniş uygulamalara sahip olan ve çok sayıdaki araştırmanın konusunu oluşturan zeolitler, 1756 yılında İsviçreli bir mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Bulduğu maddeyi ısıttığı zaman kaynamaya benzer bir olayla karşılaştığı için Cronstedt bu minerali Yunanca'da "kaynama" ve "taş" anlamına gelen "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit"'le adlandırmıştır [1]. Zeolitlerin ne işe yarayacakları ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoffun araştırmalarında ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorpladıkları ancak büyük molekülleri içlerine kabul etmedikleri gözlenmiştir. Zeolitler, moleküllerin boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de Mc Bain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırılmışlardır. 1940-1945 yılları arasında yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkan seçimli adsorpsiyon ve gaz ayırma potansiyeli ile zeolitlerin endüstri ve ticaretteki önemi anlaşılmıştır. 1948 yılının başlarında A.B.D'de Union Carbide firmasının Linde bölümünden Milton ve arkadaşları ilk sentetik zeolit kristali (Linda A) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarla 400'ün üzerinde zeolit türü sentezlenmiştir. Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanı ve kendine has özellikleriyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur [2].

Yapay zeolitler, geniş ve teknolojik açıdan önemli kullanım alanlarına rağmen üretim maliyetlerinin çok yüksek oluşu nedeniyle endüstrinin ihtiyacını karşılayabilecek miktarda doğal zeolit kaynaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Union Carbide yerbilimcileri tarafından 1958 yılında ticari olarak kullanılabilecek zeolit tortul kayaçlar içinde bulunmuştur [1].

2.2. Zeolitlerin Yapısı

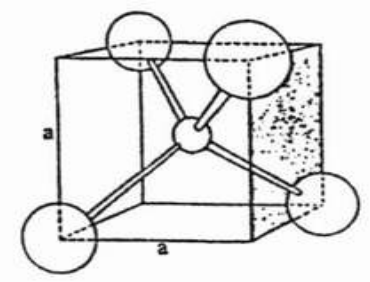
Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin sulu(hidrate) aluminosilikat kristalleridir. Genel yapı formülleri

$M_{2/n}O \,.\, Al_2O_3 \,.x\, SiO_2 .\, yH_2O$ gösterilebilir.

M, değişebilir katyon olan Na,K,Ca,Ba gibi alkali ve toprak alkali metalleri simgeler. Yapı formülündeki n katyonun değerliğini , y birim hücredeki su miktarını belirtir. x ise iskelet yapıda bulunan silisyum sayısıdır. Komşu dörtyüzlülerdeki iki Al atomunun aynı oksijeni paylaşamıyacağı söyleyen Lowenstein kuralına göre x, 2 veya 2'den büyük bir değer almak durumundadır.

Oksijen iyonlarını paylaşarak birbirileriyle bağlanmış olan Al_3O_4 ve SiO_4 dörtyüzlüleri zeolitin temel kristal yapısını oluşturur. Zeolitin en küçük yapı birimini oluşturan TO_4 dörtyüzlüsünde merkezde bulunan T'ler köşelerdeki O^{-2} iyonları ile sarılmıştır. Dörtyüzlülerin yapısında 4 bağ yapabilen Si^{+4} iyonu yerine 3 bağ yapabilen Al^{+3} iyonu bulunduğunda kristal yapıda (-) yük fazlası oluşur. Kanal ve kafeslerde bulunan katyonlar tarafından bu yük fazlası dengelenmektedir. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar hareketlidir ve başka iyonları içeren çözeltiler ile temas ettiğinde yapısındaki katyonlar çözelti içerisindeki iyonlar ile yer değiştirebilirler [3].

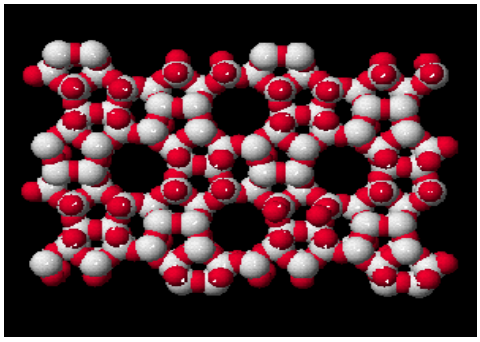
Zeolitin en küçük birimi olan tetrahedral yapı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



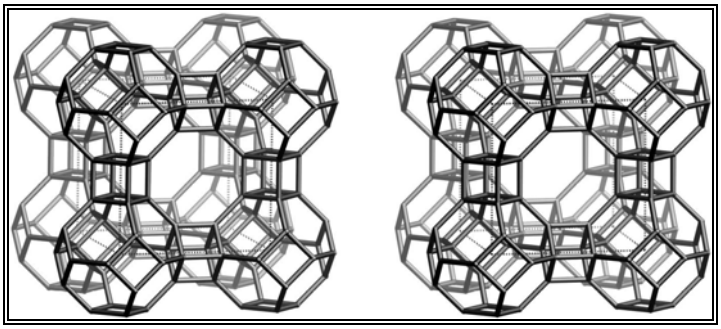
Şekil 2.1. Tetrahedral yapı

Zeolitlerin gözeneklerini oluşturan TO_4 sayısı, zeolitlerin gözenek boyutlarını da etkilemektedir. Zeolitlerin gözenek boyutları 0.3-0.8 nm arasında değişiklik göstermektedir. Zeolitlerin gözenek boyutlarının yanı sıra, gözeneklerin birbirine bağlandığı kanal sistemlerinin geometrisi de önem taşır. Zeolitlerin kristal yapıları

içindeki boşluklar birbirlerine bağlanarak 1, 2 veya 3 boyutlu kesişen veya kesişmeyen kanallar oluştururlar[4]. Şekil 2.2 ve 2.3'te zeolitlerin kristal yapılarına örnekler gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Zeolitlerin kafes yapısı



Şekil 2.3. Zeolitin kristal yapısındaki kanal ve boşlukların görünüşü

Zeolitlerin gözeneklerinin geometrik yapısı, boyutu ve düzenliliği, 'moleküler elek' davranışı göstermelerini sağlamaktadır. 'Moleküler elek' karakteri gösteren maddeler, molekül geçişinde, boyuta bağlı olarak seçici davranan maddelerdir . Özel moleküler boşlukları sayesinde zeolitler, adsorpsiyon, iyon değişimi ve katalizleme özelliklerinden faydalanılarak geniş çapta kullanılmaktadır [5].

Zeolitler, sentetik ve doğal olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.1. Sentetik zeolitler

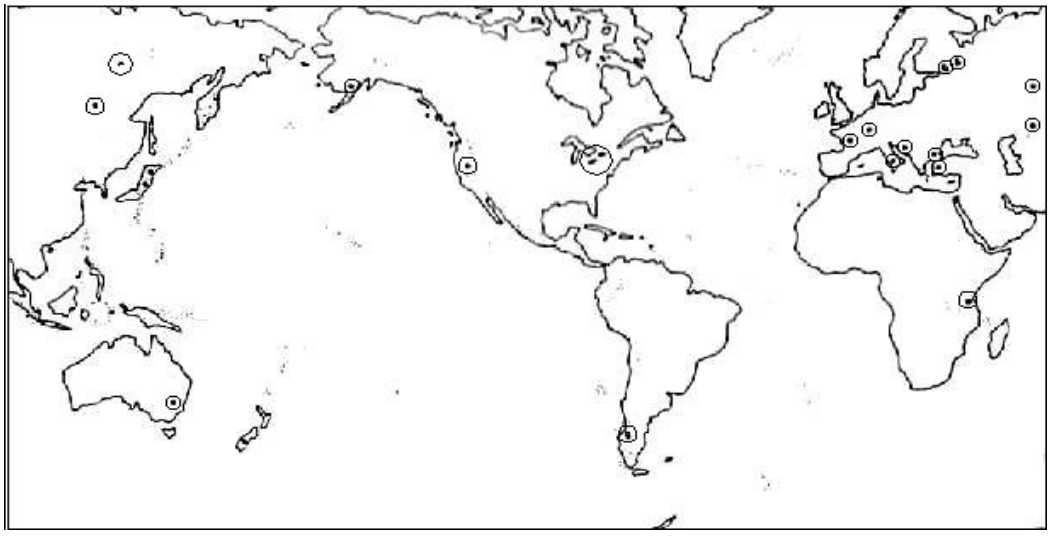
Zeolitin adsorplama yeteneğinin keşfi ve ardından 1925 yılında moleküler elek özelliğinin bulunması,1930'larda zeolit sentezine yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. 1949-1954 yılları arasında A, X ve Y zeolitleri sentezlenmiş, ayırma ve kataliz işlemlerinde etkinlikleri gösterilmiştir. Ticari uygulamalarda sentetik zeolitlerin tercih edilme sebepleri, istenilen zeolit özelliklerinin sentez koşullarının

değiştirilmesi yoluyla elde edilebilmesidir. Sentetik zeolitlere örnek olarak zeolit A, X, Y, ZSM-5 gösterilebilir [6].

2.2.2.Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Günümüzde x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile yapıları belirlenmiş 40 civarında doğal zeolit mevcuttur. Zeolitler ilk olarak volkanik kayaçlarda bulunmuştur. 1950'li yılların sonlarında tortul kayaçlarda da önemli miktarda zeolit rezervi saptanmıştır. Tortul kayaçlardan elde edilen zeolit, tortulun gömülmesiyle, aluminasilikatların gözenek suyu ile reaksiyonu sonucunda oluşmuştur. Ana kayanın geçirgenliği, yaşı, derinliği; gözenek suyunun pH'ı, çözünmüş iyon oranı kayadaki zeolitin özelliklerini belirler. En sık karşılaşılan tortul kaya birikimlerinden olan derin deniz oluşumlarımda zeolitler, sığ sularda düşük; derin sularda ise yüksek sıcaklıklarda oluşurlar. Bu oluşumlarda ortamdaki camsı malzeme ve deniz suyu reaksiyona girmeleri sonucu zeolitler kristalleşir [7,8].

Dünyada ticari olarak değerlendirilebilecek az sayıda doğal zeolit vardır. Klinoptilolit, filipsit, mordenit, çapazit ve eryonit gibi rezerv açısından zengin olan doğal zeolitler katalizör ve adsorban olarak kullanılamamaktadır. Çünkü rezervden rezerve doğal zeolit örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Bu yüzden doğal zeolitler iyon değişimi işlemleri için kullanılmaktadır. Dünyadaki doğal zeolit oluşumları Şekil 2.4'te, Çizelge 2.1'de bilinen doğal zeolitlerin birim formülleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Dünyadaki Doğal Zeolit Oluşumları

Çizelge 2.1 Doğal Zeolitlerin Birim Formülleri

Doğal Zeolit Türü	**Birim Hücre Formülü**
Analsim	$Na.Al.Si_2.O_6.H_2O$
Çabazit	$(Na_2.Ca).Al_2.Si_4.O_{12}.6H_2O$
Klinoptilolit	$(Na_2.K_2.Ca)_3.Al_6.Si_{30}.O_{72}.24H_2O$
Epistilbit	$(Na_2.Ca).Al_6.Si_{18}.O_{48}.16H_2O$
Eriyonit	$(Na_2.K_2.Ca)_{4.5}Al_6.Si_{27}.O_{72}.27H_2O$
Fojasit	$(Na_2.Ca)_{1.75}.Al_{3.5}.Si_8.O_{24}.16H_2O$
Ferrierit	$(Na.K)_2.(Ca.Mg)_2.Al_6.Si_{30}.O_{72}.18H_2O$
Gismondin	$(Na.K_2.Ca)_4.Al_8.Si_8.O_{32}.16H_2O$
Gonnardit	$Na_2.Ca.Al_4.Si_6.O_{20}.5H_2O$
Harmatom	$(Na_2.Ba)_2.Al_4.Si_{12}.O_{32}.12H_2O$
Hölandit	$(Na_2.Ca)_4.Al_8.Si_{28}.O_{72}.24H_2O$
Lomontit	$Ca_4.Al_8.Si_{16}.O_{48}.16H_2O$
Mordenit	$(Na_2.K_2.Ca).Al_2.Si_{10}.O_{24}.7H_2O$
Natrolit	$Na_4.Al_4.Si_6.O_{20}.4H_2O$
Filipsit	$(Na_2.K_2.Ca)_3.Al_6.Si_{30}.O_{72}.24H_2O$
Skolesit	$Ca_2.Al_4.Si_6.O_{20}.6H_2O$
Stilbit	$(Na_2.Ca)_4.Al8.Si_{28}.O_{72}.28H_2O$
Thompsonit	$Na.Ca_2.Al_5.Si_5.O_{20}.6H_2O$
Wairakit	$Ca.Al_2.Si_4.O_{12}.2H_2O$
Yugawaralit	$Ca.Al_2.Si_6.O_{16}.4H_2O$

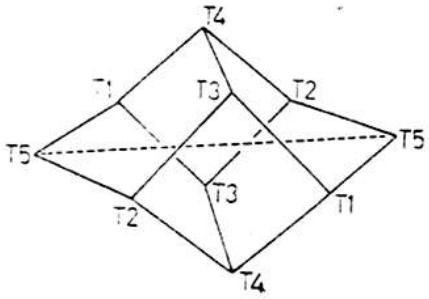
Zeolitlerdeki Si/Al oranı, fiziksel ve kimyasal özelliği belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Silika bakımından fakir zeolitler 700° C'ye kadar dayanıklı hidrofilik bir yapıya sahiptirler. Buna karşın yüksek silika içeren zeolitler 1300 C'ye kadar dayanıklı olup hidrofobik bir yapıya sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı endüstride geniş kullanım alanına sahiptirler. Si/Al oranının artmasıyla, zeolitlerin aside karşı dayanıklılığının da arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yapılarında bulunan katyonlardan yüksek elektrostatik alan gradyeninin, zeolitlerin su, asit gibi polar moleküllere karşı yüksek seçicilik göstermesini sağlamasıdır.

2.2.2.1. Klinoptilolit

Klinoptilolit, pitolitin monoklinik fazından geldiği düşünülerek ismini Yunancada eğik kuştüyü taşı manasına gelen "oblique feather stone'dan alan renksiz, beyaz, sarı, pembe olarak bulunabilen bir kayaçtır. Tortul kayaçlarda bolca bulunan klinoptilolit Pirsson tarafından 1890 yılında keşfedilmiştir. 1932 yılında Schaller, Pirsson'ın verilerinden faydalanarak bu minerali klinoptilolit olarak adlandırmıştır [8].

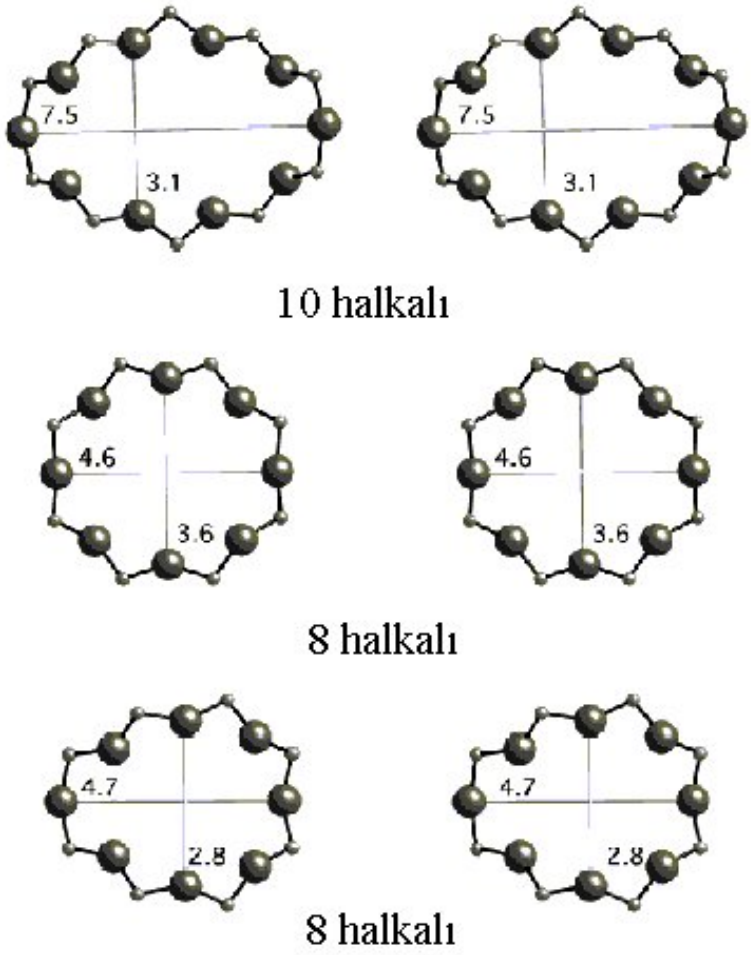
Orta genişlikteki gözenek boyutları ve yüksek sıcaklığa olan dayanıklılığı sayesinde klinoptilolit, iyon değiştirme, su arıtma, filtrasyon ve koku giderme işlemleri için uygun bir zeolittir.

Kimyasal formülü $(Na,K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}].20H_2O$ olan klinoptilolitte Na ve K'un yanısıra Ca, Mg, Sr ve Ba gibi katyonlar düşük miktarlarda bulunmaktadır. Na ve K gibi tek değerlikli katyonların toplamı M; Ca, Mg, Sr ve Ba gibi iki değerlikli katyonların toplamı D ile adlandırılır. M/(M+D) oranı 0.07 ile 1.0 arasında değişmektedir [9]. Klinoptilolit 4-4=1 ikincil yapı biriminden oluşmuştur. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi iki ikincil yapı birimi birbirine bağlanarak iki dört üyeli ve dört beş üyeli halkaya sahip çok yüzlü yapıyı meydana getirmektedir.

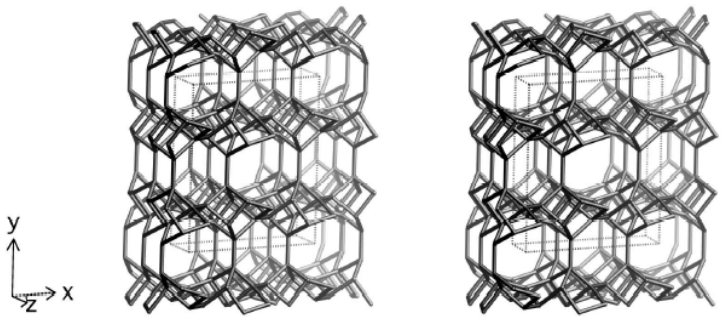


Şekil 2.5. Klinoptilolit Yapısındaki 4-4=1 Yapı Birimlerinin Bağlanışı

Klinoptilolit 8-10 halkalı gruba dahildir ve bu halkalar Şekil 2. 6 ve 2.7 de görülen kanal yapılarını oluşmaktadır [10].



Şekil 2.6. Klinoptilolit Birim Hücresinde Bulunan Kanal Yapıları ve Açıklıkları



Şekil 2.7. Klinoptilolitin 3 Boyutlu Kanal Yapısı

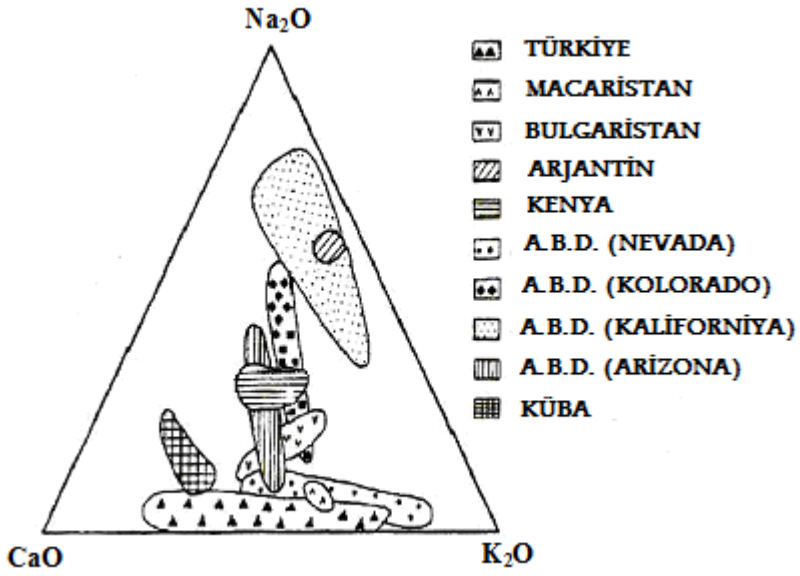
Klinoptilolit, Hölanditle çok yakın özellikler göstermektedir. Si/Al oranı Klinoptilolit ve Hölanditinin ayırımında kullanılabilir. Hölanditte düşük Si/Al oranı, Klinoptilolitte ise yüksek Si/Al oranı söz konusudur. Bu zeolitlerin Si/Al oranları

Hölandit için yaklaşık 4'ün altında, Klinoptilolit için ise 4'ün üzerindedir. Kalsiyum, potasyum ve sodyum katyonları ana katyonlardır.

Bazı çalışmacılar ise Klinoptilolit ve Hölanditinin ayırımını $Si/(Al+Fe^{+3})$ olarak kullanmışlar ve bunun için Klinoptilolitte 4.0-5.1, Hölanditte 2.9-4.0 değişim aralığını vermişlerdir.

Dünyadaki klinoptilolit rezervlerinin büyük çoğunluğu Balkanlar ve Amerika'da bulunmaktadır, bu rezervlere sahip ülkelerin Klinoptilolitlerinin Na_2O, CaO ve K_2O bileşimleri Şekil 2.8'de, kaliteleri ise Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Gelişen teknolojilerle beraber maddeleri daha yakından görme ve tanıma imkanına sahip olunmuştur. SEM maddeleri yakından incelemek için kullanılan cihazlardan biridir. Klinoptilolitin SEM (Scanning Electron Microscope) ile çekilmiş resmi Sekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Dünyada Klinoptilolit Oluşumu



Şekil 2.9. Klinoptilolit Kristali (SEM)

Çizelge 2.2. Dünyadaki Klinoptilolit Rezervlerinin Bulunduğu Ülkeler

ÜLKE	KALİTE	ÜLKE	KALİTE
Bulgaristan	Mükemmel	İran	Mükemmel
Çekoslavakya	İyi	İsrail	Mükemmel
Danimarka	Fakir	Pakistan	İyi
Fransa	İyi	Çin	Mükemmel
İngiltere	Fakir	Japonya	Mükemmel
Macaristan	Mükemmel	Kore	Mükemmel
Polonya	İyi	Yeni Zelanda	İyi
Romanya	Mükemmel	Avustralya	İyi
Rusya	Mükemmel	Arjantin	Mükemmel
İspanya	Fakir	Şili	Mükemmel
İsviçre	Mükemmel	Küba	Mükemmel
Yugoslavya	Mükemmel	Meksika	Mükemmel
Türkiye	Mükemmel	Panama	Mükemmel
Angola	İyi	A.B.D.	Mükemmel
Güney Afrika Cum.	Mükemmel	Kanada	İyi
Tanzanya	Mükemmel		

2.2.2.2. Klinoptilolit ile yapılan çalışmalar

Klinoptilolit iyon değişimi yöntemi kullanılarak içme suyundan amonyum iyonları ve ağır metal arındırılması için kullanılmıştır. Kimyasal çöktürme, aktif karbon adsorpsiyonu, çözücü ekstraksiyonu ve filtrasyon gibi yöntemler ile iyon değiştirme

yönteminin daha pratik ve verimli olduğu gözlenmiştir. Klinoptilolit, amonyum iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterir ve aynı zamanda ağır metal iyonlarının büyük bir kısmını da başarıyla ayırır [11].

Azot adsorpsiyonu karakteristiklerinin bulunmasında Klinoptilolit, Eryonit ve Modernit kullanılmış, 76 K'de ve düşük basınçta yapılan deneyler sonucunda yüksek adsorbsiyon değerlerine ulaşılmıştır [12].

Klinoptilolit kullanılarak sıvı radyoaktif atıklardaki Cs ve Sr'nin arıtılması denenmiştir. Zeolitin öğütülme miktarı ve çözelti pH'ı gibi faktörlerin arıtma verimi üzerindeki etkisi incelenmiş, sonuçta klinoptilolitin etkin bir filtre olarak kullanılabileceği belirlenmiştir [13].

Klinoptilolitin katalitik özelliği hakkında az sayıda araştırma yapılmıştır. Alkil aromatik dönüşümünde ve ksilen izomerizasyonunda Klinoptilolit katalizör olarak denenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, klinoptilolitin sentetik zeolitlerden daha etkin olduğu belirlenmiştir. Metanolün hidrokarbonlara dönüşmesinde de klinoptilolitten yararlanılabilir [8].

Aynı zamanda klinoptilolit inek, domuz, at ve tavuk yemlerinde katkı maddesi olarak konulmaktadır. Klinoptilolit dışkı ve atıklardaki toksin ve mikroparazitleri absorbe eder, hayvanların besin sindirimine yardımcı olur. Benzer deneyler insan yiyecekleri üzerinde de test edilmektedir [9].

2.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğunun bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra deniz ve göl ve kaynaklı tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir [14].

Bahsedilen iyon değiştirme, adsorbsiyon ve katalizör özelliklerinden dolayı, zeolitler endüstriyel anlamda birçok alanda kullanılmaktadır.

Zeolitler, iyon-değişim yatakları olarak su saflaştırma ve yumuşatma elemanı olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Ayrıca, zeolitlerin gaz karışımlarında seçici davranarak ayırma gerçekleştirdiği bilinmektedir. Düşük kaliteli doğalgazdan H_2O, CO_2 ve SO_2'nin arıtılması bu duruma bir örnektir [15].

Zeolitlerin (iyon değişimi ile hazırlanan) hidrojen formu, izomerizasyon ve kraking gibi asit katalizli reaksiyonları katalizleyebilirler. Bu nedenle, sentetik zeolitler, özellikle petrokimya endüstrisinde, kraking ve hidrokraking gibi reaksiyonları gerçekleştirmek üzere katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, metanolden alken ve aromatiklerin elde edildiği proses gibi gaz dönüşüm proseslerinde de kullanılmaktadır [8].

Buna ek olarak; zeolit, evsel atık sular ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan ve su faunasına toksik etki yapmanın yanı sıra bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engelleyen azotu ve sularda istenmeyen bazı ağır metal katyonları (Pb^{+2}) tutmaktadır. Ayrıca, petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 ve diğer kirletici gazlar, zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilmektedir. Mordenit ve Klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [14].

Petrol sızıntılarının temizlenmesinde de zeolit kullanılmaktadır. Yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş Perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve % 20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 g/cm^3 olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

Zeolitlerin diğer bir özelliği, azot seçimli adsorblama nitelikleri ile, özellikle kirlilik nedeniyle oksijen eksikliğinin yaşandığı akarsu ve göl gibi ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlayabilmeleridir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle çabazit de kullanılabilir görülmektedir [14].

Günümüzde, zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve çabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

Tarım ve hayvancılık konularında, zeolitlerin daha yaygın bir kullanımı göze çarpmaktadır. Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek ve asit volkanik toprakların pH değerinin yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Buna ek olarak, doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri

nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır [16].

Doğal zeolitlerden, iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır. Ayrıca, iyon değiştirme ile besleyici iyonların bitkiye aktarılması ve beslenme zincirlerinde istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının (Pb, Cd, Zn, Cu) tutulması konularında da zeolitlerden yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolitin radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı saptanmıştır [17].

Organik atıkların arıtımında kullanılan doğal zeolitler, dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır [14].

Madencilik alanında da zeolitlerin kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler, cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit, hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir [14].

Metalurji sanayinde de zeolit kullanılmaktadır. Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atıksular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca, pirometalurji sanayinde $CaCO_3$ ve doğal zeolit karışımı, Cu, Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı gazları % 90 oranında yok edebilmektedir [14].

Kağıt endüstrisinde ise, yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır [14].

İnşaat sektöründe zeolitik tüf yatakları, çimento yapımı için birçok ülkede hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yeraltı su

korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir [14].

Sağlık sektöründe, çeşitli şekillerde kullanılabilen doğal zeolitler için bu kullanım alanlarından en önemlisi klinoptilolitin flörürlü diş macunlarında parlatıcı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden, daha önce de bahsedildiği gibi, deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır [14].

2.4. Zeolitlerde İyon Değişimi

2.4.1. İyon Değişimi

İyon değişimine hem canlılarda hem de kum ve toprak gibi cansız varlıklarda sıkça rastlanır. Thompson ve Way 1850 yılında toprakta amonyum gibi iyonların Ca ve Mg iyonları ile yer değiştirebileceğini gözlemişlerdir. Henneberg ve Stohman, laboratuarda gerçekleşen ilk iyon değişimini kimyasal bir süreç olarak yorumlamışlardır ve bu işlemin tersinir olduğunu saptamışlardır. Lenberg, 1870 yılında iyon değişimi olaylarının kil ve zeolitlerde de meydana geldiğini gözlemlemiştir. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903 yılında Harm ve Rümpler tarafından hazırlandıktan sonra deniz suyundan altının tutulması gerçekleşmiştir. 1935 yılında iyon değişimi yapabilen sentetik reçineler keşfedilmiş ve bu reçinelerin seri üretimine geçilmiştir. 1945'li yıllardan itibaren çevre bilincinin artmasıyla birlikte iyon değiştiricilerin önemi daha da artmıştır.

2.4.2. İyon Değişimi İlkeleri

İyon değiştiriciler, değişebilen katyon veya anyonları taşıyan çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştiriciler içerisinde bulunan iyonlar, bir çözelti ile temasta iken çözeltideki iyonlar ile stokiyometrik olarak yer değiştirmektedirler. Değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler, değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler olarak adlandırılır.

Bazı maddeler hem anyon, hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını almışlardır. Belli sıcaklık ve koşullarda gerçekleşen iyon değişimi tersinir bir reaksiyon olarak düşünülebilir. Tipik katyon ve anyon değişimleri için reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmiştir.

$$2NaX + CaCl_2 \leftrightarrow CaX_2 + 2NaCL(sulu)$$

$$2XC\,l + Na_2SO_4 \leftrightarrow X_2SO_4 + 2NaCl(sulu)$$

Bu reaksiyonlarda iyon değiştirici olarak X kullanılmıştır.

2.4.3. İyon Değiştirme Kapasitesi

İyon değiştirme kapasitesi, iyon değiştiriciler için en önemli kriterdir. Maksimum kapasite, yararlı kapasite, etkin kapasite ve dinamik kapasite gibi değişik kapasite açıklamaları bulunmaktadır. Maksimum kapasite iyon değiştirici başına bulunan inorganik grup sayısıdır, yararlı kapasite dengeye ulaşmayan iyon değişimi proseslerindeki kapasitedir, dinamik kapasite ise kolonda yapılan iyon değişimi işlemlerindeki kapasitedir. Etkin kapasite ise iyon değiştirici başına değişebilen karşıt iyon sayısını ifade etmektedir. Kapasite birimi olarak meq/g kullanılır.

Etkin İyon Değiştirme Kapasitesi = $V(C_0-C)/Z$ meq/g

V: iyon değiştiricisine geçmesi istenen çözelti hacmi (L)

C_0: İyon değiştirme işlemi başında çözeltideki iyon konsantrasyonu (meq.g/L)

C: İyon değiştirme işlemi sonundaki çözeltideki iyon konsantrasyonu (meq.g/L)

Z: İyon değiştirici miktarı

2.4.4. Zeolitlerde İyon Değişimi ve Zeolitlerin Katyon Seçicilikleri

Zeolitlerin kristal yapılarında kanal ve boşluklarda, kristal yapı yükünü dengeleyen eleman olarak bulunan katyonlar, tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlanmışlardır ve sulu çözeltilerde bulunan karşı iyonlarla yer değiştirebilmektedir[8].

Zeolitlerde meydana gelen iyon değişimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

$$A^+ + BZ \longleftrightarrow B^+ + AZ$$

Bu reaksiyonda, A iyonları içeren bir çözeltinin B iyonlarını taşıyan bir zeolit ile temas ettirilmesi durumunda iyon değişimi işlemine göre çözelti içerisinde bulunan A iyonları ile zeolit içerisindeki B iyonları ile yer değiştirmektedir.

İyon değiştirme işleminin herhangi bir aşamasında zeolitdeki ve çözeltideki değişmesi istenen iyonun fraksiyonu, zeolit ve iyon taşıyan çözeltinin kimyasal analizi ile belirlenmekte ve aşağıda verilen denklemler yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$A_s = \frac{Z_A M_S^A}{Z_A M_S^A + Z_B M_S^B}$$

$$A_Z = \frac{\text{Zeolitteki A iyonunun en den er sayD}}{\text{Zeolitteki den in ebilen iyonlarD toplam en den er sayD}}$$

Yukarıdaki denklemlerde A_S çözeltide bulunan değişebilen iyonun eşdeğer fraksiyonu, A_Z ise zeolitte bulunan değişebilen iyonun eşdeğer fraksiyonunu belirlemektedir. Z_A ve Z_B değişebilen A ve B iyonlarının değerliklerini, M_S^A ve M_S^B denge çözletisindeki A ve B iyonlarının normalitelerini tanımlar.

Zeolitlerin iyon değişiminde rol oynayan bir diğer faktör ise çözeltinin elektrolit derişimidir. Maksimum iyon değişiminin araştırıldığı bir çalışmada yarışan iyonun değişim kapasitesinin çözeltinin katyonik kuvveti ile değiştiği saptanmıştır. Ayrıca zeolitin iyon değişminin yarışan iyon miktarının artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Değişen iyonların farklı değerliğe sahip olduğu durumlarda çözelti derişimi azaldıkça zeolitlerin seçiciliği yüksek değerlikli iyonlar lehine artmaktadır [8].

Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri, türlerine göre değişmektedir. Bazı zeolitlerin iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 2.3'de gösterilmiştir .

Çizelge 2.3. Zeolitlerin İyon Değişim Kapasiteleri

Zeolit Türleri		İyon Değişim Kapasitesi
Kliniplolit	$[(NaK_3)(Al_6Si_{40}O_{96}) \bullet 24H_2O]$	[2.16 meq/g]
Mordenit	$[(Na_8)(Al_8Si_{40}O_{96}) \bullet 24H_2O]$	[2.29 meq/g]
Çabazit	$[(Na_6K_6)(Al_{12}Si_{24}O_{72}) \bullet 40\ H_2O]$	[3.70 meq/g]
Sentetik Zeolit A	$[(Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \bullet 27H_2O)\ ]$	[5.48 meq/g]
Sentetik zeolite X	$[(Na_{86})(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \bullet 264H_20]$	[4.73 meq/g]

Çizelge 2.3'de gösterilmiş olan meq/g birimi, eşdeğer gram cinsinden bir birim olup, katyonların değerliliklerinden oluşan farkı gidererek sağlıklı bir karşılaştırma yapma olanağı sağlar [18].

Organik reçine ve inorganik alüminosilika jellerden farklı olarak zeolitler, yarışan iyonlar varlığında da seçici davranabilmektedir. Örnek olarak, çabazitin katyon seçiciliği aşağıdaki sıraya göre gerçekleşmektedir:

$$T\imath > K > Ag > Rb > NH_4 > Pb > Na = Ba > Sr > Ca > Li$$

Zeolitlerin, iyon değişim özellikleri üzerine yapılan çalışmalar ikili iyon değişimleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmalarda, farklı iyonların çözeltileri aynı anda zeolitle buluşturularak, hangi iyonlara karşı ilgili zeolitin seçici davrandığı tespit edilmektedir. Özellikle, belirli kirletici iyonların tutulmaya çalışıldığı çevre uygulamalarında ikili iyon değişim araştırmaları yaygındır. Bu tarz bir çalışma mantığına örnek olarak, demir çelik üretimi ve deri tabaklama işlemi sonrası atık olarak sulara karışan ve toksik etki gösteren kromun giderilmesi amacıyla, sentetik zeolitler üzerinde ikili metal iyonlarının değişiminin araştırıldığı bir çalışma gösterilebilir [19]. Bu çalışmada, krom iyonuna karşı atık su ortamında bulunan başka iyonların seçiciliklerin farklı zeolitler için nasıl gerçekleştiğini görmek amaçlanmış ve Zeolit X in seçiciliğinin Ca=Cr , Mg > Cr , Cr > K sırasıyla, Zeolit Y için ise Cr > Mg, Ca, K sırasıyla değiştiği saptanmıştır.

3. ANTİMİKROBİYEL MADDELER

Antimikrobiyel maddeler, bakteri ve/veya mantar gelişimini engellemekte ve/veya sınırlandırmaktadırlar. Antimikrobiyel maddelerin birçoğu hem bakteri, hem de mantarlara karşı güçlü aktivite göstermektedirler. Ancak bütün mikroorganizmalara karşı aynı derecede etkin maddelerin sayısı oldukça azdır. Bakterilerin üremesini ve gelişmesini engelleyen maddelere antibakteriyel maddeler denilmektedir. Bakterilere zarar vererek onları yok eden maddelere bakterisidal (bakteriyosid), sadece çoğalmalarını engelleyen maddelere ise bakteriyostatik adı verilmektedir. İstenen antibakteriyel etkiyi elde etmek için, antibakteriyel maddeler, gereksinime ve uygulamaya bağlı olarak tek tek veya kombine edilerek kullanılabilmektedirler.

Mantar üremesini ve gelişmesini önleyen antimikrobiyel maddelere fungisid, mantar üremesini sınırlandıran maddelere ise fungistatik maddeler adı verilmektedir. Bu maddeler arasında çeşitli izotiyoazolin bileşikleri ve imidazol türevleri, arsenik bileşikleri ve kalay esaslı ürünler sayılabilmektedir [20].

3.1. Organik Esaslı Antimikrobiyel Malzemeler

Genellikle metal iyonu içeren küçük organik moleküllerdir. Plastiklerle uyumlu olarak karışamadıklarından, yüzeye difüzlenerek plastik malzemenin yüzeyindeki mikroorganizmalarla etkileşime girerler ve onları yok ederler. Bu türdeki antimikrobiyel ürünler uzun senelerdir diş macunlarının ve ağız sularının üretiminde kullanılmaktadırlar. Ancak bu maddelerin kimyasal dayanıklılık gerektiren koşullarda kullanışlı olmadıkları saptanmıştır. Organik kökenli antimikrobiyel maddelerin kullanımını kısıtlayan diğer unsurlar kolay buharlaşabilme, düşük ısıl kararlık ve renklendirme problemleridir. Triklosan, OIT(2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one), OBPA (oxybishenox asrine) ve Chitosan gibi maddeler organik antimikrobiyel maddelere örnek olarak gösterilebilir [21].

3.2. İnorganik Esaslı Antimikrobiyel Malzemeler

İnorganik maddeler de, antimikrobiyel madde olarak stabilize edilmiş metal iyonları içerirler. Bunlara örnek olarak uzun yıllardır bilinen ve etkisi kanıtlanmış olan gümüş iyonu verilebilir. Gümüş iyonu dışında, civa, bakır, kalay, talyum, çinko, kurşun, kadmiyum, bizmut ve bor iyonları da antimikrobiyel özelliklere sahiptirler.

Bu metal iyonları, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, bağlayıcı kullanma, inorganik bileşik üzerine tabaka oluşturma gibi yöntemlerle inorganik bileşikler üzerine yerleştirilir. Bu yöntemler arasında en çok kullanılan adsorpsiyon ve iyon değişimidir. Çizelge 3.1'de bilinen adsorban ve iyon değiştiriciler gösterilmiştir [21].

Çizelge 3.1. Bilinen Adsorbanlar ve İyon Değiştiriciler

İnorganik Adsorbanlar	**İnorganik İyon Değiştiren Bileşikler**
Aktif karbon	Zeolit
Aktif alumina	Hidroksi apatit
Silika jel	Zirkonyum fosfat,Titanyum fosfat
	Potasyum titanat
	Antimon oksit hidrat
	Bizmut oksit hidrat
	Titanyum silikat
	Zirkonyum oksit hidrat
	Çeşitli killer (montmorillent, bentonit vb.)

Antimikrobiyel madde olarak inorganik iyon değiştiricilerin, özellikle bunların arasından zeolitlerin kullanımı gümüş gibi iyonların bu maddelere iyi şekilde yerleşebilmelerinden dolayı tercih edilmektedir. Organik antimikrobiyel maddelerle karşılaştırıldığında inorganik antimikrobiyel maddelerin avantajları içinde bulunan metal iyonunun miktarına bağlı olarak kullanım miktarının az olması, ısıl kararlılığının yüksek olması, çözelti ve deterjanlara karşı direncinin yüksek olması, insan derisiyle teması halinde düşük toksik özelliğe sahip olmasıdır [22].

3.3. Malzemelere Antimikrobiyel Özelliğin Kazandırılması

Farklı malzemelere antimikrobiyel etkinin kazandırılması için iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan ilki, aktif madde salınımının gerçekleştirilmesi ikincisi ise antimikrobiyel etkinin temas yolu ile sağlanmasıdır.

Kaplamalar çoğunlukla gümüş iyonları, halojenler ve antibiyotikler gibi çevreye yavaşça salınan ve mikroorganizmaları da bu dış ortamda öldüren aktif maddeler içermektedir. Ancak bu sistemlerin tümünde aktif madde zamanla tükenmektedir.

Antimikrobiyel maddelerin salınımı malzemelerin fiziksel özelliklerinde değişime sebep olmaktadır. Antimikrobiyel maddelerin salınımının gerçekleştiği malzemelerdeki bu dezavantajın üstesinden gelinebilmesi için alternatif olarak aktif maddenin tükenmediği kaplamalar veya yüzeyi aşırı hidrofobik hale getirmek gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca, gümüş iyonları içeren, antimikrobiyel madde salınımının yapılmadığı seramikler ve silika jel parçacıkları gibi taşıyıcılar ile poli (N-alkil-4-vinilpridinyum tuzları) gibi aşılı antimikrobiyel polimerlerde geliştirilmiş olan antimikrobiyel malzemeler arasındadır. Antimikrobiyel etkiyi sağlama şekli deneysel olarak incelenen silika filmlerinin (Ag-SiO_2) silika matriksleri içinde tamamen hapsedilmiş gümüş iyonları ancak 600 C'de serbest kalabilmektedir. Bu tip sistemlerde antimikrobiyel aktivite, antimikrobiyel malzemenin mikroorganizmalarla teması sonucunda sağlanmaktadır. Bu türdeki antimikrobiyel malzemeler bakteri, mantar ve küfe karşı güçlü bir aktivite göstermektedir [23].

Geniş bir kullanım alanına sahip olan ve ışık ile aktif hale getirilen antimikrobiyel malzemeler de geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak fotokatalitik TiO_2 temelli kaplamalar gösterilebilir. Bu kaplamalar kendisine temas eden mikroorganizmaları , ışık ile uyarılarak açığa çıkan hidroksil radikallerinin oluşumu ile yok etmektedir. Bu türdeki maddelere örnek olarak naylon lifine aşılanarak antimikrobiyel bir aktivite sağlanan protoporfrin IX ve Zn protoporfrin IX gösterilebililir [24].

Bütün bu yöntemler ile mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesi etkin bir şekilde sağlanmaktadır. Fakat hiçbir koşulda mikroorganizmaların %100 etkisiz hale getirilmesi mümkün değildir. Bu yaklaşımların her birinin belirgin dezavantajları

bulunmaktadır. Bu nedenle farklı sistemler için uygulanması gereken yaklaşım farklı olmalıdır [25].

3.4.Gümüşün Antimikrobiyel Özelliği

Gümüşün, antibakteriyel etkisi eski zamanlardan beri bilinmektedir. 16. yy'dan itibaren ise gümüş ile çeşitli hastalıkların tedavisinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. 19. yy.'da ise, gümüşün bu özelliği klinik olarak tespit edilmiştir [26].

Gümüşün, antibakteriyel madde olarak çok önemli iki avantajı bulunmaktadır: Birincisi çok geniş spektrumu olan bir antibiyotik olması; ikincisi ise, gümüşe bakteri direncinin neredeyse hiç bulunmamasıdır. Gümüşün antibakteriyel etkiyi, tiyol gruplarıyla reaksiyona girip onları etkisiz hale getirerek veya bakteri DNA'sıyla etkileşip bakteri çoğalmasını engelleyerek sağladığı düşünülmektedir. Ancak, gümüş-bakteri etkileşimin detaylı mekanizmasına dair bilgiler yetersizdir [27].

E-coli bakterilerinin faaliyetlerine gümüşün etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, gümüş iyonlarının, bakterinin içerisine nüfuz ettiği, daha sonra bakteri ribozomuyla etkileşime girdiği ve böylece ATP üretimi için gerekli proteinlerin sentezini engelleyerek bakterinin yaşam faaliyetlerini durdurduğu görülmüştür [28].

Antibakteriyel özelliklerinden dolayı, gümüşün, gümüş nitrat formunda dezenfektan olarak kullanılması bilinen bir yöntemdir. Bunun yanında, gümüş, bahsedilen özelliklerinden dolayı çok farklı ürünlerin içeriğinde tercih edilmektedir [29].

Gümüş içeren antimikrobiyel malzemelerin renksiz, kimyasal olarak dayanıklı ve gümüş iyonlarının salınımını uzun bir süre boyunca yavaş bir şekilde gerçekleştirebilmesi gerekmektedir. Bu etki genellikle antimikrobiyel malzemenin organik polimerlerle karıştırılması ile elde edilebilir. Ayrıca antimikrobiyel parçacıkların oluşturduğu yüzey alanının maksimize edilebilmesi, polimer filmlerde antimikrobiyel parçacıkların homojen dağılımının sağlanması ve malzemenin hazırlanışının kolaylaştırılması için antimikrobiyel malzemenin çapının 1 mm'den küçük ve tekdüze dağılan mikro küre formunda olması istenmektedir [30].

Doğal ve sentetik zeolit türleri, kalsiyum fosfat ve silika jel içerisinde gümüş içeren en önemli malzemelerdir. Gümüş katkılı kalsiyum fosfat hazırlanışındaki kolaylık nedeniyle avantajlı olmasına karşın düşük antimikrobiyel aktiviteye sahip olması

nedeniyle kullanımında çekinceler yaratmaktadır. Gümüş katkılı cam malzemelerin renksiz olması ve yüksek antimikrobiyel aktiviteye sahip olması avantajlı bir durum yaratırken, düşük kimyasal dayanıklılığı ve borik asit salınımına neden olması gibi sebeplerden ötürü gümüş katkılı cam malzemeler kullanışsız bulunmaktadır [30].

3.5.Gümüş Zeolit

Gümüş, yüksek performanslı bir antibakteriyel element olsa da, çözelti halinde kullanılması kaynama noktası gibi kısıtlamalar nedeniyle pratik değildir. Bu yüzden, gümüşü farklı şekillerde taşıma çalışmalarına girişilmiştir. Taşıyıcı olarak polimerler ve inorganik yapılar kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler üzerine çalışmalar yapılmış olsa da, yine bazı fiziksel özellik kısıtlamaları nedeniyle istenen sonuçlar elde edilememiştir. İnorganik taşıyıcı malzemelerin başında zeolitler gelmektedir [29].

Antiseptik olarak gümüş zeolitin diğer antiseptiklerle karşılaştırılması Çizelge 3.2'de gösterilmiştir [31].

Çizelge 3.2. Gümüş zeolitin diğer antimikrobiyel malzemeler ile karşılaştırılması

	Avantajları	**Dezavantajları**
Gümüş zeolit (inorganik antiseptik)	Isıya dayanıklı, sterilizasyon seçenekleri geniş, ışık gerektirmez	Gümüş antiseptikler kolayca renk değiştirir .
Fenol (organik antiseptik)	Hızlı, sterilizasyon seçenekleri geniş, düşük fiyat	Isıya dayanıklı değil, zehirli maddeler üretir, kirlilik yaratır.
Sorbik asit (doğal antiseptik)	Yüksek sterilizasyon etkisi, insanlar için güvenli, kirlenme yaratmaz	Isıya dayanıklı değil, hammaddenin işlenmesi zordur

İyon değişimi yoluyla hazırlanmış gümüş zeolitler, antibakteriyel etki göstermelerinin yanı sıra, kimyasal olarak kararlı ve Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi ısıya dayanıklı malzemelerdir. Daha da önemlisi, gümüş zeolit, toksik etki göstermez [31].

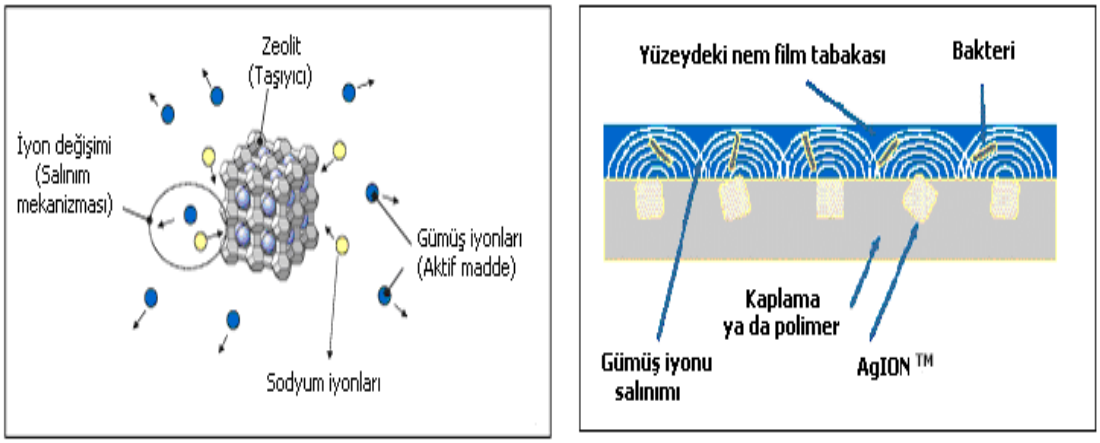
Gümüş zeolitteki gümüşün antibakteriyel etki göstermesi, ortamdaki diğer katyonlarla iyon değiştirerek ortama salınması ile gerçekleşebilmektedir. Dolayısıyla, düşük seviyede iyon içeren ortamlarda, gümüş zeolit, daha uzun süre etkinliğini koruyabilmektedir. *S. aures*'li ortamda yapılan bir çalışmada, bu sürenin dört ay kadar olduğu saptanmıştır.

3.5.1.Gümüş Zeolitin İşleyişi

Zeolit, nemli ortamlarda Ag iyonlarının Na^{+2} ve Ca^{+2} gibi iyonlar ile yer değişimini sağlar. Zeolit içerisinde bulunan gümüş iyonları serbest kalarak mikroorganizmaların beslendiği mineraller ile yer değiştirirler. Gümüş iyonları mikroorganizmaların çoğalmasını iki farklı mekanizmaya göre engellemektedirler. Birincisi, metal iyonlarının hücre zarına zarar vermesi veya hücre zarından geçerek enzimlerin –SH gruplarına bağlanmasıdır. Enzimatik aktivitenin devamlı azalması ise, mikroorganizma metabolizmasının değişmesine yol açmaktadır. Bu şekilde mikroorganizmaların moleküler yapıları bozulur, solunumları ve üremeleri engellenmiş olur. İkincisi ise, gümüş iyonlarının bakterilerin molekül yapısına zarar veren oksijen radikallerinin üretimini katalizlemeleridir. Bu mekanizma, antimikrobiyel madde ve bakteri arasında doğrudan bir temas gerektirmemektedir. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir.

$$H_2O \xrightarrow[O_2]{} H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 2O$$

Gümüş iyonlarının tamamen inert bir malzeme olan zeolite bağlanmış olmaları nedeniyle gümüş zeolitten gümüş salınımı yavaş ve yatışkın bir dozda meydana gelmektedir. Gümüş zeolitten gümüş salınımının hızına etki eden en önemli faktör nemdir. Ortam neminin artması ile bakterilerin oluşumu için daha uygun bir ortam hazırlanmış olur ve böylelikle daha fazla gümüş iyonu salınmaya başlar. Fakat tüm etkenlere rağmen salınım hızı belirli bir değerden daha fazla olamaz. Bu sebeple çok nemli koşullarda bile gümüş salınımı yavaş olmakta ve uzun süreli koruma sağlanabilmektedir. Gümüş zeolitin oluşumu ve tekstil kaplamaları üzerinde antimikrobiyel olarak ilerleyişi Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Gümüş zeolitin tekstil kaplamaları üzerinde antimikrobiyel olarak ilerleyişi

Gümüş iyonun mikropları etkisiz hale getirme yolu antibiyotiklerinden farklıdır. Bu nedenle, gümüş karşısında bakterilerin antibiyotiklerde olduğu gibi bir direnç oluşturma olasılığı azdır [36].

Gümüş zeolit başta bakteriler olmak üzere küf, maya ve su yosunları üzerinde etki göstermektedir. Aynı zamanda E-coli bakterisi, gıda endüstrisinde sıkça görülen Listeria bakterisi ve hastahane ortamlarında rastlanan Pseudomonas gibi türleri içeren 600'ün üzerinde mikroorganizma üzerinde de etki göstermektedir [35].

3.5.2. Gümüş Zeolitin Kullanım Alanları

Antimikrobiyel zeolitlerin tekstil ürünlerinde, tıbbı malzemelerde, gıda üretiminde ve saklanmasında kullanılan ekipmanlarda, çeşitli alanlarda kullanılabilen ambalaj paketlerinde, kişisel bakım ürünlerinde ve banyo mutfak gibi hijyenin büyük önem taşıdığı yaşam alanlarında kullanımı ile ilgili yapılan çok sayıda araştırma bulunmaktadır.

3.5.2.1. Tekstil Sektörü

Tekstil sektöründe, gümüş zeolit çok sayıda farklı uygulamada kullanılmaktadır. Gümüş zeolitin tekstil ürünleri üzerine nanomikron boyutta yapılan uygulamaları ürüne farklı özellikler katmaktadır. Bu uygulamalardan biri bitim ve boyama işlemleri sırasında gümüş zeolitin pamuklu dokumalara tatbik edilmesidir. Bu sayede

bitim işlemleri sırasında oluşan amonyak, trimetilamin ve metil merkaptan gibi kötü kokulara sebep olan maddelerin absorblanması sağlanır [36].

Bir diğer uygulamada yıkama sırasında kumaşın sterilize edilebilmesi için antimikrobiyel özelliğe sahip gümüş zeolit kullanılır. Yüzey arındırmasına tabi tutulan kumaş, son ürün olarak elde edildiğinde yüzeyinde antimikrobiyel gümüşü barındırır [36].

Aynı zamanda kumaşlara geç tutuşma, ısı yalıtkanlığı ve antimikrobiyel özellik vermek amacıyla inorganik kristal yapıya sahip hidrofilik polimer kompozit malzemeler ile birlikte gümüş zeolit kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler ile fonksiyonları güçlendirilmiş kimyasal lifler ve doğal lifler belli oranlarda karıştırılarak kullanılır.Bu şekilde üretilmiş dokunmuş veya dokunmamış kumaşlar yüksek antimikrobiyel aktiviteye sahiptir [37].

Bir diğer çalışmada, pH dengeleyici özelliğe sahip antimikrobiyel iplik üretilmiştir. Bu ipliğin elde edilmesi için çinko veya gümüş içeren antimikrobiyel zeolit bir bağlayıcı vasıtasıyla ipliğe tatbik edilmiştir. Bu sayede asit veya alkali üreten bakterilerin üremesi, ciltte veya cildin etrafında asidik veya alkali maddelerin bulunması kontrol altına alınarak ortam pH'ı olması gereken doğal aralığında tutulmaktadır. Bu ürün, günlük kullanılan giysilerin yanı sıra bebek bezi gibi ürünlerde de kullanılabilir [38].

Tekstil sektöründe farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılan suni deri gibi malzemelere antimikrobiyel özellik vermek için farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, belli bir dayanıklılığa sahip, bakteri ve mantar üremesini engelleyici ve doğal deriye benzer dokunuş ve tutum özellikleri gösteren bir ürün elde edilmiştir. Bu derinin üretiminde atık deri parçaları ile antimikrobiyel özelliğe sahip zeolit içeren reçine kullanılmıştır [39].

Tüm bu çalışmalar ile elde edilen antimikrobiyel tekstil malzemeleri ile günlük yaşamda kullandığımız kıyafetlerde, sağlık sektöründe kullanılan giysi ve hastane malzemelerinde bakterilerin üremesi kontrol altına alınmıştır. Bakterilerin üremesi için uygun bir ortam spor malzemelerinde de amaçlanan, patolojik mikroorganizmaların yaşamasını ve yayılmasını önlemektir. Bu nedenle, spor

aletlerinde kullanılan polimerik kaplamaların, egzersiz minderlerinin kumaşlarının, spor kıyafetlerinin ve ayakkabılarının üretiminde kötü kokuların giderilmesini ve antimikrobiyel etkinin varlığını sağlamak için gümüş zeolit kullanılmaktadır [40].

3.5.2.2. Gıda Sektörü

Gıda ürünlerinin üretim ve dolum aşamasında hijyenik çalışma şartlarının sağlanması, üretimden sonra ürünlerin taze ve sağlıklı bir şekilde saklanması ve sağlıklı bir şekilde pişirilerek tüketiminin sağlanması için geliştirilen gümüş iyon teknolojisi gıda sektöründe hemen her alanda kullanılmaya başlanmıştır. Gıda maddeleri ile temasta bulunan üretim cihazlarının, ambalaj malzemelerinin, saklama kaplarının üretiminde antimikrobiyel olarak etkili olan bu yöntem kullanılmaktadır.

Gıda endüstrisinde ürünlerin hijyenik şartlarda saklanması, raf ömürlerinin uzatılması ve tazeliklerinin korunması için aktif ambalajlama yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde antimikrobiyel zeolit içeren ambalaj maddeleri kullanılmaktadır. İç yüzeyi gümüş zeolit içeren poliolefin veya polistirenden oluşan ambalaj malzemleri bu konuda yapılan çalışmalardan biridir. Polimer malzeme ile gümüş zeolit kullanılacağı yere göre belli oranlarda karıştırılarak kullanılması ile elde edilen ambalaj malzemesi, gıda maddelerini mikroorganizmaların ve rutubet gibi çevresel etkenlerin vereceği zarardan korumaktadır. Meyve ve sebzelerin taze kalmasını sağlamak için taşıma ve saklanmasında gümüş zeolit içeren malzemeler kullanılmaktadır. Aynı zamanda yüksek mali değere sahip kurutulmuş gıdaların korunması amacıyla içerisinde gümüş zeolit bulunan, yüksek antimikrobiyel özellik gösteren ve su absorblayan kaplama ürünleri geliştirilmiştir [41, 42].

Antimikrobiyel gıda ürünlerinin arasında poşet çaylar da bulunmaktadır. Çay poşetlerinin içerisinde mikroorganizmaların üremesini engellemek amacıyla yapılan çalışmalarda, dokunmamış kumaştan üretilen ve antimikrobiyel özellik taşıyan çay poşetleri elde edilmiştir. Bu çalışmada çay poşetlerinin üretildiği dokunmamış kumaş üretiminde kullanılan malzemelerle ile birlikte gümüş zeolit belli bir oranda karıştırılarak kullanılmıştır. Ayrıca soğuk çay, su ve meşrubat gibi içeceklerin saklanmasında polietilen terafitalat ile gümüş zeolit içeren plastik şişeler kullanılmaktadır [43,44].

Gıda maddeleri için sağlıklı ambalajlamanın yanı sıra sağlıklı saklamakta çok önemlidir. Birçok gıda ürününün soğukta saklanması gerekmektedir. Bu tür gıda ürünlerinde mikropların üremesini engellemek ve tazeliğini korumak için gümüş zeolit içeren antimikrobiyel buz kalıpları geliştirilmiştir.

Tüm bunların dışında gıda üretimi yapan tesislerin gıdaları işlemek için kullandığı tüm ekipmanlarda, dolum ve sevkiyat aşamasında hijyen çok önemlidir. Gıda işletmelerinde, bu hijyenin sağlanabilmesi için gümüş iyon teknolojisi kullanılmaktadır. Bir diğer uygulama ise sağlıklı sıvı gıdaların elde edilmesi için kullanılan granüllü sterilizasyon cihazıdır. Bu cihaz gümüş zeolit içermektedir ve sıvıların granüllerle teması sağlanarak içecekler steril hale getirilmektedir [45].

3.5.2.3. Sağlık Sektörü

Antimikrobiyel zeolitler, insan sağlığını korumak ve tedavi yöntemleri geliştirmek amacıyla sağlık sektöründe de kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan birçok çalışma yeni buluşları ortaya çıkarmaktadır. Antimikrobiyel zeolitler, sağlık sektöründe ilaçlarda, koruyucu tıbbi malzemelerde, tedavi sırasında kullanılan cihazlarda ve diş tedavilerinde gerekli olan malzemeler için kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda, tıbbi malzemelerin yapımında kullanılmaya başlanan antimikrobiyel zeolitlerin insan ve hayvan vücudunda kullanılan implantların kaplanmasında kullanılması ile ameliyatlarda karşılaşılabilecek enfeksiyon riskinin ortadan kalkacağı düşünülmektedir. Üriner kanal enfeksiyonuna karşı kullanılan yapay üriner sonda bu konuda yapılan çalışmalardan birisidir [33].

Aynı zamanda antimikrobiyel zeolit içeren birçok medikal cihaz Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu tarafından onaylanmıştır. Bu teknolojinin potansiyel uygulamalarında, yara tedavisinde kullanılan bandajlar ve sargı bantları, üriner yol kataterleri, kalp valfleri, kalp atışını ayarlayan cihaz uçları, yara dikişi için kullanılan aletler, beslenme tüpleri, ortopedik implantlar gibi tıbbi malzemeler bulunmaktadır. Laboratuar testleri, gümüş zeolit ile kaplanmış medikal aletlerin yüzeylerindeki bakteri miktarlarının belirgin biçimde azaldığını göstermektedir [36].

Gümüş zeolit kullanılarak yapılan bir çalışmada, insan ve hayvanlarda kanda bulunan laktat miktarının düşürülmesi sağlanmıştır. Bu çalışmaya göre zeolitler tüketilebilir bir forma sokularak veya ilaç şeklinde ağızdan alınarak vücuda sokulur. Bu çalışmada doğal zeolit türlerinden gümüş iyonu yüklenen slinoptiloit , mordanit kullanılabileceği gibi sentetik zeolitlerden gümüş yüklü zeolit A, zeolit W ve zeolit X kullanılabilir [36].

Sağlık sektöründe antimikrobiyel zeolitlerin kullanılması ile ilgili yapılan çalışmalar arasında dişçilikte ortodontik ve endodontik amaçlı kullanılması da yer almaktadır. Bu tür ürünlerde ağıza yerleştirilen malzemelerin yüzeyinin tercihen zeolit olmak üzere antimikrobiyel bir madde içermesi istenmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda; antimikrobiyel zeolit, ürün olarak kullanılan metal veya polimer dental kaplama malzemesinin yapısına katılır. Antimikrobiyel dişçilik malzemelerine verilebilecek bir diğer örnek ise, renk kararlılığına sahip olan gümüş içerikli seramiklerdir [36].

3.5.2.4. Kozmetik Sektörü

Günümüzde kişisel bakım ürünlerine ve cilt sağlığının korunabilmesi için üretilen kozmetik ürünlerine olan talep hızla artmaktadır. Kozmetik ürünlerde, tüketicinin arzu ettiği hijyenik etkinin sağlanabilmesi için antimikrobiyel etki gösteren çeşitli ürünler üretilmiştir. Cilt temizliği için kullanılan çeşitli jeller ve mendillerin yanı sıra, renklendirici olarak kullanılan fondöten, göz farı ve yüz pudrası gibi çeşitli kozmetik ürünlerinde de ürünlerin bozulmasını engellemek amacıyla gümüş zeolit kullanılması gibi uygulamalar bulunmaktadır.

Bu amaçla yapılan bir çalışmada, yapısında klorid, hidrokarbon ve antimikrobiyel zeolit bulunan bir temizleme ürünü elde edilmiştir. Geliştirilen bu ürün cildin sezyum, kalsiyum ve diğer ağır metallerden temizlenmesi için kullanılmaktadır. Buna ek olarak mikropların üremesini engellediği için uzun süre korunan temizlik ve cildi yumuşatma etkisine de sahiptir. Cildin zararlı iyonlardan temizlenmesini sağlayan ve alerjik olmayan bu madde ekolojik olarak da güvenilir bulunmuştur [45].

Antimikrobiyel temizleme mendillerinin elde edildiği bir diğer uygulamada, antimikrobiyel ve koku giderici özelliğe sahip ıslak mendil üretilmiştir. Üretilen bu

üründe, mendilde ıslaklığı sağlamak amacıyla thiabendazol ve antimikrobiyel madde olarak da gümüş zeolit kullanılmıştır [46].

Küf veya maya gibi mikroorganizmaların üremesiyle ürünlerde meydana gelen bozulmaların önlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalar bulunmaktadır. Yürütülen böyle bir çalışma sonucunda içerisinde gümüş veya çinko zeolit içeren toz bir kozmetik ürünü elde edilmiştir. Belirtilen ürün yüz pudrası, bebek pudrası, göz farı ve pudralı fondöten gibi ürünler için kullanılabilmektedir. Yapılan deneylerde ürünlerin içerdiği antimikrobiyel zeolitin ürünün çabuk bozulmasını önlediği görülmüştür [47].

3.5.2.5. Gümüş Zeolitin Diğer Kullanım Alanları

Çeşitli ambalaj ve kaplama malzemelerinde kullanılmak üzere, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların üzerinde barınmasına izin vermeyen film tabaka üretimi konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Günümüzde halen kullanılmakta olan leke tutmama, kolay yıkanabilme, toz ve kir geçirmeme özelliklerine sahip kaplama malzemelerinin yerini yakın zamanda çalışmaları hızla artmış olan antimikrobiyel zeolit film tabaka almaya başlamıştır. Bu ürünler, gümüş zeolit içeren dispersiyonun paket veya kaplama malzemesi yüzeyine veya içine katılması ile üretilmektedir. Bu çalışmalara örnek olarak; küf oluşumunu önlemeye yönelik yapılan araştırma sonucunda küften koruyucu özellik gösteren, çevresel ve hijyenik açıdan güvenle kullanılabilecek olan saydam bir film tabakası üretilmiştir. Film tabakası, silikon reçineleri içeren organosilikon ve antimikrobiyel zeolit bileşenlerinden oluşmaktadır. Elde edilen film tabakası ısınma sonucu renk kaybına uğramamaktadır. Bu malzeme bakteri ve mantara karşı koruma etkisi yaratılmak istenen değişik ürünlere kullanılabilmektedir [48].

Antimikrobiyel zeolitler yüksek dayanıklılık göstermeleri, rutubete karşı etkili olmaları gibi özellikleri sayesinde iç ve dış mekanlar için yapı malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar. Sağlıklı mekanların inşa edilmesine yönelik yapılan çalışmalarda antimikrobiyel özellik gösteren duvar malzemesi elde edilmiştir. Bu malzemeler içerisinde antimikrobiyel zeolit toz veya granül halde bulunmaktadır. Bağlayıcı madde olarak nem absorpladığında hidroksil gruplarının oluşumunu ilerleten tuz ve çatlamaları önleyici madde olarak tortul kaya çamuru, nehir toprağı, talaş tozu, silika

toprağı gibi malzemelerden en az biri kullanılmaktadır. Bu çalışma sonucunda elde edilen antimikrobiyel malzemenin büzülme ve çatlamalara sebep olmadığı görülmüştür. Bu tür ürünlere örnek olarak, sıvı seramik malzemeler ve fotokatalizör tabaka ile kaplanmış olan fayanslar verilebilir [49].

Antimikrobiyel zeolit, nehir ve göl sularının çeşitli mikroorganizmalar nedeniyle oluşan kirlilikten arındırılması ile havuz ve banyo sularının dezenfekte edilmesi ve su değişim süresinin uzatabilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Antimikrobiyel maddenin uygulama şekli ise arıtımı yapılması istenen su miktarına göre değişmektedir. Bu çalışmalardan biri, iyon değişimi yoluyla gümüş, çinko, bakır, demir, kalay, titanyum ve selenyum iyonlarının en az birini veya daha fazla grubu taşıyan zeolit su ile karıştırılmış ve antimikrobiyel maddenin suda homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Elde edilen antimikrobiyel karışım, basit bir karıştırma ekipmanı ile göl, nehir ve bataklıklardaki su ile belirli oranlarda karıştırılarak su arıtımı sağlanmıştır. Aynı yöntem banyo sularında da kullanılmaktadır [50].

Antimikrobiyel zeolit, tarım ve bahçıvanlık bitkilerinin korunması için de kullanılmaktadır. Bitki hastalıklarına neden olarak bu bitkilere zarar veren kurtçuklar, su yosunları ve bazı mikroorganizmaların bitkilere kimyasal olarak zarar verilmeden yok edilmesi amacıyla, antimikrobiyel zeolit içeren koruyucu bir bitki ilacı üretilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit kullanılarak gerçekleştirilmesi planlanan deneyin amacı, klinoptilolit içeriğinde bulunan sodyum iyonlarının gümüş iyonları ile değişimini sağlamaktır. Burada temel nokta, klinoptilolit'in gümüşe karşı sodyumdan daha seçici olmasıdır.

Deney belirli aşamalardan oluşmaktadır. Öncelikle, sodyum ile iyon değişimine uğrayacak gümüş kaynağının, gümüş nitrat çözeltisinin hazırlanması gerekmektedir. Hazırlanan çözeltiye klinoptilolit eklenerek belirli bir sıcaklıkta manyetik karıştırıcının da yardımıyla iyon değişiminin sağlanması beklenmektedir.

Deney sonucunda, klinoptilolit yapısına katılan gümüş miktarı ICP cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen gümüş yüklü klinoptilolit çocuk bezi örnekleri üzerine uygulanmış ve hazırlanan örnekler antimikrobiyel teste tabi tutularak antimikrobiyel aktiviteleri ölçülmüştür. Hazırlanan çocuk bezi örneklerinin içerdiği gümüş nedeniyle bir süre sonra kararmaya uğradığı tespit edilmiştir. Gümüş iyonlarının oksitlenerek oluşturduğu bu kararmayı gidermek amacıyla, Zn ve Ag iyonları yüksek sıcaklıkta klinoptilolite yüklenerek oluşan renk değişimi izlenmiştir. Zn ve Ag iyonlarının klinoptilolite yükleyerek elde edilen yeni antimikrobiyel maddenin, antimikrobiyel olarak aktivitesindeki değişim yapılan testler ile belirlenmiştir.

4.1. İyon Değişimi

Zeolitlerin özelliklerini değiştirebilmek için uygulanan modifikasyon yöntemlerinden biri de iyon değişimidir. İyon değişimi yöntemi ile zeolitlerin gözeneklerinde bulunan katyonların cinsleri, sayı ve konumları değiştirilebilir. Bu şekilde zeolitlerin etkin gözenek hacimlerinin artırılması sağlanabilmektedir [1]. Yapılan deneyler ile klinoptilolit yapısındaki sodyum iyonlarının çözeltideki gümüş iyonları ile yer değiştirmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, deneyler için kullanılacak

malzemeler hazırlanmış, belirlenen ekipmanlar kullanılarak iyon değişimi deneyleri gerçekleştirilmiştir. [1].

4.1.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Yapılan iyon değiştirme deneylerinde, gümüş kaynağı olarak $AgNO_3$ (Merck), kullanılmıştır. İyon değişimi için ise, doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit (Bigadiç)

kullanılmıştır. Kullanılmış olan klinoptiolit Na formundadır. Zeolitlerin özellikle de doğal zeolitlerin herhangi bir çalışmaya başlamadan önce mono katyonik forma dönüştürülmesi çalışma açısından önemlidir. Doğal zeolitlerin katyon içerikleri rezervden rezerve, hatta alındıkları rezervde bulundukları konuma göre değişebimektedir. Bu nedenle çalışmanın kontrollü bir şekilde yürüyebilmesi için polikatyonik formda olan klinoptilolitin sodyum formuna dönüştürülmüş hali deneylerde kullanılmıştır. Gümüş zeolitlerin, analize hazır hale getirilmesi için %95-98 HNO_3 (Merck) kullanılmıştır.

4.1.2. Deneyde Kullanılan Ekipmanlar

İyon değişimi için su banyosu ve 10'lu manyetik karıştırıcı, süzme işlemi için 100 mbar'lık vakum sağlayan pompa, milipore, gümüş analizi için ise Perkin-Elmer marka ICP cihazı kullanılmıştır.

4.1.3. Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması

40 g gümüş zeolit elde etmek için 2000 mililitrelik $AgNO_3$ çözeltisi hazırlanır. 8 adet 250 mililitrelik balon jojeye 33.78 g $AgNO_3$ ilave edilir. Tartım, ±0.1 g'lık hassasiyet ile gerçekleştirilir. Balon jojelerdeki gümüş nitrat saf su ile 250 mililitreye seyreltilerek 0.1 M'lık gümüş nitrat çözeltisi hazırlanır.

4.1.4. Zeolit-Gümüş Nitrat Karışımının Hazırlanması

Literatür araştırmalarının sonucunda doğal zeolit çözeltileri için iyon değişimi uygulamalarında zeolit/çözelti oranı 1:50 g/mL olarak bulunmuştur. 40 g gümüş zeolit elde etmek için her bir balonjojeye 8 g klinoptilolit karıştırılması gereklidir. Elde edilen karışım su banyosunda iyon değişimine tabi tutulur.Su banyosu 60-65^oC

sıcaklığa ayarlanıp karışımlar ısıtılmıştır. Çözelti milipore'da pompa yardımıyla süzüldükten sonra süzüntü bol su ile yıkanmış ve 50^{o}C'lik etüvde bekletilmiştir.

4.1.5. Ag Analizi

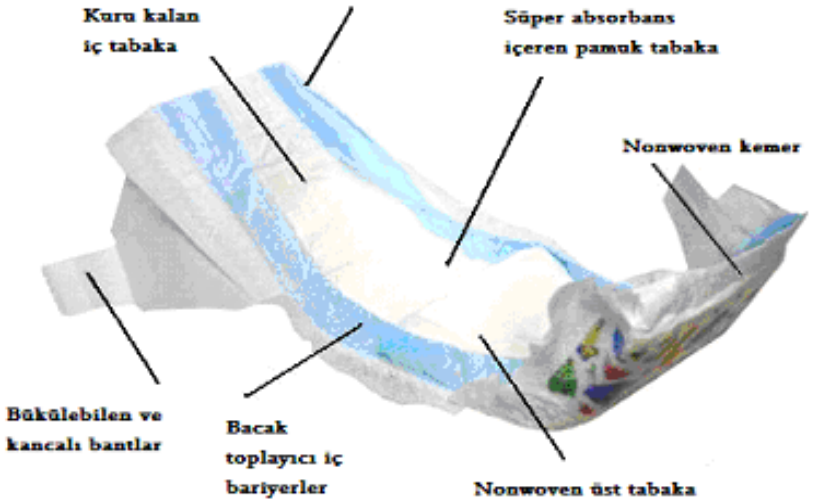
Deneyler sırasında iyon değişimine tabi tutulmuş klinoptilolitin içerdiği Ag miktarının bulunması için ICP cihazından yararlanılmıştır. Hazırlanan örneğin ölçüm için hazır hale gelmesi için derişik HNO_3 çözeltisi içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Bu işlem için 1:6 zeolit/asit çözeltisi oranı kullanılmıştır. Bu işlem ile örneğin asitte çözünen kısımlarının çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti süzgeç kağıdı ile süzülerek, katı ile çözelti birbirinden ayrılmıştır. Süzülerek katı içeriğinden ayrılmış çözeltide Ag miktarı ICP cihazı yardımıyla belirlenmiştir.

4.2. Çocuk Bezi Örneklerinin Hazırlanması

Çocuk bezlerinin yapısı incelenerek farklı oranlarda Ag-klinoptilolit içeren örnekler antimikrobiyel testlerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

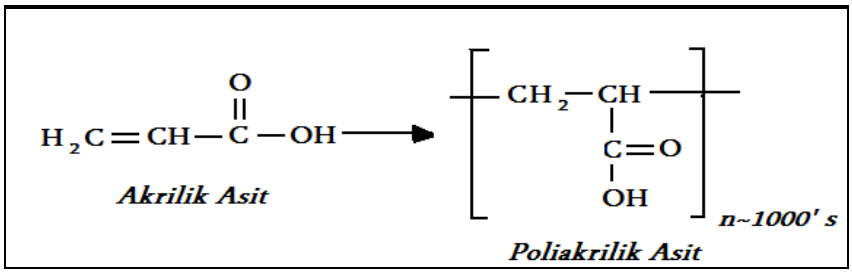
4.2.1. Çocuk Bezlerinin Yapısı

Bebek bezlerinin yapısı incelendiğinde, temel olarak dokunmamış kumaştan oluşan tabakalar, süperadsorban içeren ve sıvıyı tutmaya yarayan iç pamuk tabakadan oluştuğu görülmektedir. Bebek bezleri kullanıcının yaşına göre farklı boyutlarda tasarlanmıştır. Farklı boyutlardaki ürünler değişik oranlarda süperadsorban/pamuk karışımı içerir. Şekil 4.3'te bebek bezinin yapısı görülmektedir.



Şekil 4.1. Bebek Bezinin Yapısı

Çocuk bezlerinde süperadsorban olarak poliakrilik asit kullanılır. Kullanılan bu polimer kendi ağırlığının otuz katı kadar su tutabilme özelliğine sahiptir. Poliakrilik asit, uzun monoakrilik asit içeren ve çapraz bağlı polimer zincirlerinden meydana gelir. Polietilen, polistiren gibi birçok polimer su itici özelliklere sahipken, poliakrilik asit içerdiği karboksilik asit (COOH) grupları sayesinde su absorplayıcı özelliktedir [51]. Poliakrilik asitin yapı formülü Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Poliakrilik Asitin Yapı Formülü

4.2.2. Örneklerin Hazırlanması

Antimikrobiyel testlere tabi tutulacak çocuk bezi örnekleri hazırlanırken üç farklı oranda antimikrobiyel zeolit kullanılmıştır. 2'şer gram poliakrilik asit alınmış ve

ağırlının %10, %20 ve %30'u oranında gümüş zeolit ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar pellet haline getirilmiş ve antimikrobiyel testlere tabi tutulmuştur.

4.3. Antimikrobiyel Testler

Deneyler için 250 mL'lik erlenlere 100 mL su konulmuş, erlen içerisindeki suya yaklaşık 8.4 milyon E.coli bakterisi olacak şekilde bakteri ilave edilmiştir. Hazırlanan Ag-zeolit içeren örnekler (sırasıyla %10, %20 ve %30 luk) üç ayrı erlen içine konulmuştur. 30., 60. ve 120. dakikalarda tüm erlenlerden örnekler alınmıştır. Bu örnekler bakterilerin sayımını kolaylaştırmak için 3 ayrı seyreltme oranında (0.1, 0.2 ve 0.5) seyreltilmiştir ve filtreden geçirilmiştir. Filtre kağıtları TTC tergitol besiyerine yerleştirilerek 37°C'de 21 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonrasında oluşan koloniler sayılmıştır.

4.4. Ag-Klinoptilolitin Renginde Oluşan Değişikliğin Giderilmesi

Ag-klinoptilolitin renginde, içerisinde bulunan gümüşün zamanla oksitlenmesi sonucunda kararmalar meydana gelmektedir. Malzemenin renginde meydana gelen değişiklik, çocuk bezleri gibi hijyenik ürünlerde kullanılmasını sınırlamaktadır. Üreticiler, açık renkli hijyenik ürünler üzerinde antimikrobiyel madde olarak ürünün renk özelliklerini bozacak malzemeleri tercih etmemektedirler. Bu nedenle, Ag klinoptilolitin renk özelliklerini çocuk bezleri için kullanılabilir hale getirmek gerekmektedir. Bu işlem gerçekleştirilirken elde edilecek yeni malzemenin antimikrobiyel özellikleri de kontrol altında tutulmalıdır.

Ag-klinoptilolitin renginde meydana gelen kararmayı gidermek veya hijyenik ürünler için kullanılabilir bir renk elde etmek için klinoptilolit yapısına yüksek sıcaklıklarda Ag^{+} iyonları ile birlikte Zn^{+2} iyonları da yüklenmiştir. Ag-Zn klinoptilolit eldesi için iyon değişimi deneyleri yapılmıştır.

4.4.1. Ag-Klinoptilolitin Renginde Oluşan Değişikliğin Giderilmesi için Yapılan İyon Değişimi Deneyleri

Literatür araştırmalarının sonucunda doğal zeolit çözeltileri için iyon değişimi uygulamalarında zeolit/çözelti oranı 1:10 g/mL 'dır. Bu orana göre, 10'ar gram klinoptilolit için üç farklı oranda gümüş ve çinko içeren için 1,000 mL'lik üç farklı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerdeki gümüş nitrat ve çinko asetat miktarları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan çözeltilerdeki gümüş nitrat ve çinko asetat miktarları

	1. Örnek	**2. Örnek**	**3. Örnek**
$Zn(CH_3COO)_2$	**4.6 g**	**4.6g**	**4.6g**
$AgNO_3$	**1.6g**	**0.8g**	**0.4g**

Gümüş nitrat ve çinko asetat eklenerek hazırlanan üç çözelti minipore'da vakum yardımıyla süzülmüştür. Elde edilen süzüntü 800° C'de 2 saat süresince bekletilerek iyon değişimi sağlanmıştır.

İyon değişimi deneyleri sonucunda elde edilen maddenin çocuk bezleri üzerindeki antimikrobiyel aktivitesini belirlemek için çocuk bezi örnekleri hazırlanmıştır. Daha önce yapılan deneylerde %30 oranında Ag-klinoptilolit içeren örneğin antimikrobiyel aktivitesinin en yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bebek bezleri içinde bulunan akrilik asit kütlece %30 oranında Ag^{+} ve Zn^{+2} iyonu içeren klinoptilolit ile karıştırılarak antimikrobiyel testlere tabi tutulmuştur.

5. SONUÇLAR

Yapılan iyon değişimi deneyleri sonucunda klinoptilolite yüklenen gümüş miktarının %5 oranında olduğu saptanmıştır. Belirlenen bu miktara göre hazırlanan çocuk bezi örnekleri içerisindeki gümüş miktarları Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Hazırlanan örneklerin içindeki gümüş miktarları

Ag-zeolit	Gümüş miktarı
10%	0.001g
20%	0.002g
30%	0.003g

Yapılan antimikrobiyel testler sonucunda, örnekler içerisindeki artan gümüş yüklü klinoptilolit miktarının antimikrobiyel aktiviteyi arttırdığı görülmüştür. 120 dakikalık deney süresi sonunda %30 oranında gümüş-zeolit içeren örneklerin bakteri oluşumunu diğer örneklere oranla daha etkili bir biçimde engellediği belirlenmiştir.

Deneylerde üç farklı süre için farklı örnekler alınmıştır. 30 dakika sonunda alınan örneklerde maddenin etkili biçimde aktif olamadığı görülmüştür ve bakteri kolonilerinin sayılamayacak kadar çok olduğu sonucuna varılmıştır. Belirlenen bu sonuçlara bakıldığında klinoptilolit içerisindeki gümüş oranının antimikrobiyel olarak etki etme hızı ve süresi üzerinde belirleyici olduğu saptanmıştır. Çizelge 5.2 ve 5.3'te bu sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 5.2'deki sonuçlara bakıldığında 0.5 seyreltme oranı için alınan farklı sürelerdeki örneklerde yapılan testlerde sayılamayacak kadar bakteri bulunmuştur. 0.5 seyreltme oranında başlangıç bakteri sayısı diğer örneklere göre daha fazla olduğu için kullanılan malzeme bakterilerin üremesini engellemesine rağmen fark edilebilir bir etki yaratmamıştır.

Çizelge 5.2. 30.,60. ve 120. dakikalarda farklı miktarlarda gümüş içeren üç farklı seyreltme oranında olan örneklerin içerdiği bakteri miktarları

Süre (dak)		**30**			**60**			**120**	
Seyreltme oranı	**0.1**	**0.2**	**0.5**	**0.1**	**0.2**	**0.5**	**0.1**	**0.2**	**0.5**
10%	SKC	SKC	SKC	354,000	321,000	SKC	208,500	196,000	SKC
20%	SKC	SKC	SKC	327,000	304,000	SKC	158,000	137,300	SKC
30%	SKC	SKC	SKC	313,000	270,000	SKC	133,000	109,000	SKC

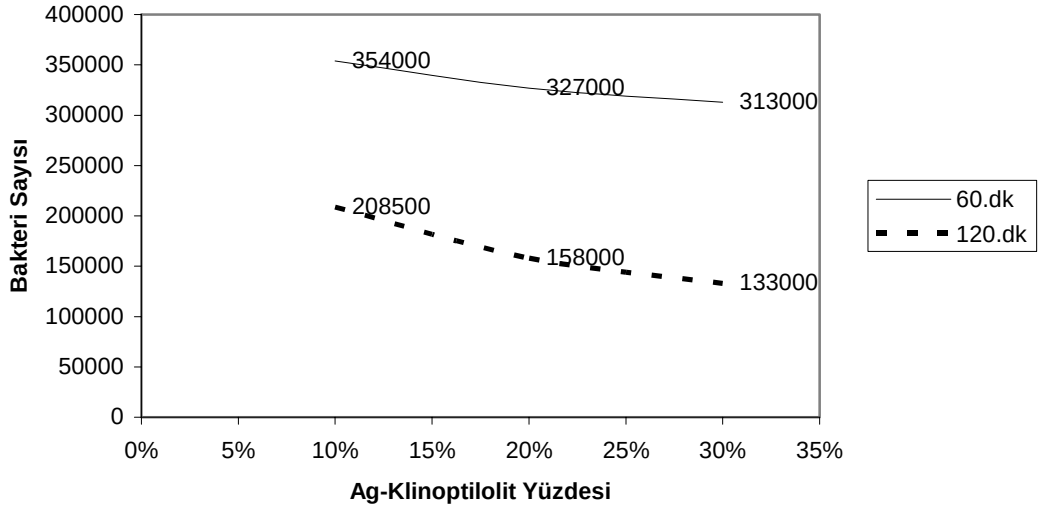
Çizelge 5.3. Başlangıçtaki bakteri miktarının 30.,60. ve 120. dakikalarda alınan örnekler içindeki bakteri miktarları ile karşılaştırılması

Süre (dak)	**0**	30	60	120
10% (cfu)	8,400,000	SKC	337,500	202,250
20% (cfu)	8,400,000	SKC	315,500	147,650
30% (cfu)	8,400,000	SKC	291,500	121,000

SKC= Sayılamayacak kadar cok

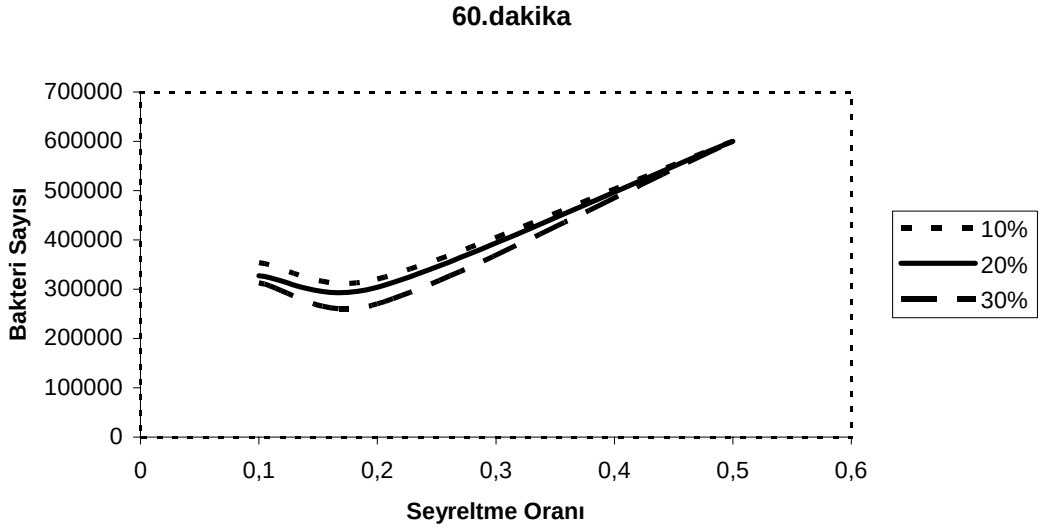
CFU= Colony Forming Unit

Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3'te daha belirgin bir şekilde görülmektedir.

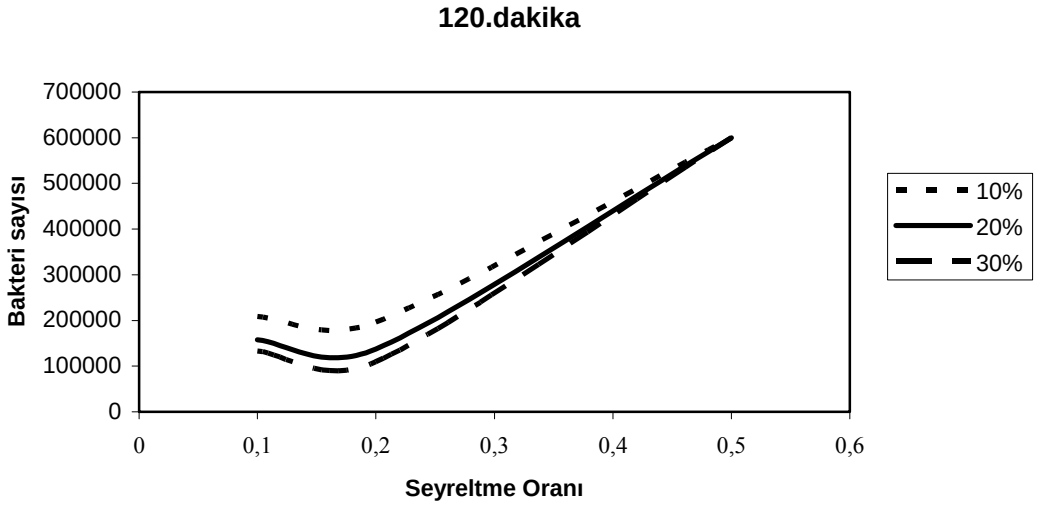


Şekil 5.1. 60. ve 120. dakikalarda, 0.1 seyreltme oranında üç farklı yüzdedeki örneğin içerdiği bakteri miktarları.

Şekil 5.1'deki grafik incelendiğinde, %10, %20 ve %30 oranında Ag-klinoptilolit içeren örneklerin içindeki gümüş miktarlarına göre antimikrobiyel aktivitelerinin değiştiği görülmektedir. %30 Ag-klinoptilolit içeren örnekler 0.03g gümüş içermektedir ve içerdiği gümüş miktarı diğer iki örneğe göre fazladır. Bu nedenle, antimikrobiyel aktivitesi en yüksek olan örnek %30'luk örneklerdir.



Şekil 5.2. 60.dakikada 0.1, 0.2, ve 0.5 seyreltme oranlarında üç farklı oranda gümüş içeren örneklerin içerdiği bakteri miktarları



Şekil 5.3 120.dakikada 0.1, 0.2, ve 0.5 seyreltme oranlarında üç farklı oranda gümüş içeren örneklerin içerdiği bakteri miktarları

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te 60. ve 120. dakikalarda üç farklı seyreltme oranında ve üç farklı oranda Ag-klinoptilolit içeren örneklerin antimikrobiyel aktivitelerindeki farklılık görülmektedir. Antimikrobiyel testlerde, 40.10^4 bakteriden sonrası sayılamayacak kadar çok olarak kabul edildiği için, grafikte bu değer 60.10^4 olarak gösterilmiştir. Bu grafiklere göre, 0.2 seyreltme oranında antimikrobiyel aktivite, üç farklı oranda gümüş içeren üç ayrı örnek için en yüksek düzeydedir.

Ag-klinoptilolitin renginde oluşan değişimi gidermek amacıyla yapılan iyon değişimi deneylerinde, klinoptilolit yapısına üç farklı oranda Zn^{+2} ve Ag^{+} iyonları yüklenmiştir. Örneklerin içerdiği Ag^{+} ve Zn^{+2} iyonu miktarları ICP cihazında ölçülerek belirlenmiştir. Çizelge 5.4, Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da örneklerin bileşenlerinin kütlece birleşim oranları gösterilmiştir.

Çizelge 5.4. Birinci Örnek için Kütlece Birleşim Oranları

Bileşenler	**Kütlece Birleşim Oranları (%Kütle)**
Na_2O	0.0949
Al_2O_3	13.4353
SiO_2	72.9680
SO_3	0.0886
Cl	0.0596
K_2O	4.1810
CaO	3.3708
Fe_2O_3	1.1975
ZnO	0.5743
Ag_2O	2.3983

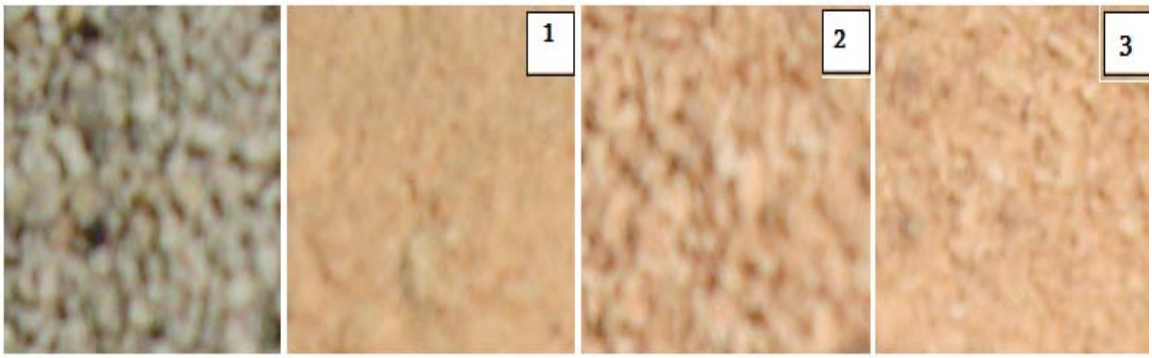
Çizelge 5.5. İkinci Örnek için Kütlece Birleşim Oranları

Bileşenler	**Kütlece Birleşim Oranları (%Kütle)**
Na_2O	0.3053
Al_2O_3	14.1694
SiO_2	71.9510
SO_3	0.0732
Cl	0.0669
K_2O	3.8932
CaO	3.3753
Fe_2O_3	1.5577
ZnO	0.6567
Ag_2O	2.2802

Çizelge 5.6. Üçüncü Örnek için Kütlece Birleşim Oranları

Bileşenler	**Kütlece Birleşim Oranları (%Kütle)**
Na_2O	0.2254
Al_2O_3	14.2889
SiO_2	73.0797
SO_3	0.0618
Cl	0.0418
K_2O	4.3425
CaO	3.4776
Fe_2O_3	1.2386
ZnO	1.3225
Ag_2O	0.2946

Çizelge 5.4, 5.5 ve 5.6'daki Ag^+ ve Zn^{+2} iyonlarının oranlarına bakıldığında, Ag^+ iyonlarının miktarı azaldıkça Zn^{+2} iyonlarının klinoptilolit yapısına girme oranı artmıştır. Literatürden alınan bilgilere bakıldığında klinoptilolitin iyon değiştirirken, iyon seçicilik sıralaması $Ag^+ > Na^+ > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ şeklindedir. Bu sıralamaya göre 1. ve 2. örnek için Ag^+ iyonlarının yapıda daha fazla bulunması olağan bir durumdur. 3. örnekte Zn^{+2} iyonlarının Ag^+ iyonlarına oranla çok fazla miktarda bulunması, Zn^{+2} iyonlarının klinoptilolitin yapısına girme oranını da arttırmıştır. Ag^+ ve Zn^{+2} iyonlarının klinoptilolit yapısına girme oranı, farklı oranlarda Ag^+ ve Zn^{+2} iyonları içeren üç farklı klinoptilolit örneğinin renklerinde farklılığa sebep olmuştur. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de Ag-Klinoptilolit ile farklı oranlarda Ag^+ ve Zn^{2+} içeren örneklerin renklerinin karşılaştırılması ve farklı oranlarda Ag^+ ve Zn^{2+} içeren örneklerin kendi aralarındaki renk farklılığının karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.4. Ag-Klinoptilolit ile Farklı oranlarda Ag ve Zn içeren örneklerin renklerinin karşılaştırılması



Şekil 5.5. Farklı oranlarda Ag ve Zn içeren örneklerin renklerindeki değişim

Sadece Ag^{+} iyonu içeren örnekler ile Zn^{2+} ve Ag^{+} iyonlarını birlikte içeren üç örneğin karşılaştırılmasında, gri renkte olan klinoptilolitin renginin sarı bir nüans kazandığı görülmektedir. Örneklerin içerdiği Zn^{2+} iyonlarının Ag^{+} iyonlarına göre artış göstermesi ile klinoptilolitin rengindeki açılma paralel olarak ilerlemiştir. En yüksek oranda Zn^{2+} iyonu içeren üçüncü örneğin rengindeki açılmanın en fazla olduğu görülmektedir. Birinci ve ikinci örnekte de renk açılması içerdikleri Zn^{2+} iyonu oranı ile parelel olarak ilerlemiştir. Bu sonuçlara göre, örneklerin içerdikleri Zn^{2+} iyonu miktarları arttıkça malzemenin rengindeki açılma da artmıştır.

Farklı oranlarda Zn^{2+} ve Ag^{+} içeren çocuk bezi örneklerine antimikrobiyal testler uygulanmıştır. Örnekler üzerinde uygulanan test sonuçlarına göre, renk üzerindeki değişimi gidermek için hazırlanan malzeme, atmikrobiyal olarak da etkilidir.

Malzemenin içermiş olduğu, Zn^{2+} iyonları, antimikrobiyal etkiyi olumsuz yönde etkilememiştir.

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde artan gümüş miktarının antimikrobiyel etkiyi arttırdığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuca bağlı olarak klinoptilolit kafes yapısı içindeki gümüş miktarı veya örneklerdeki gümüş miktarı arttırılmalıdır. Bu çalışma için;

- Klinoptilolit kafes yapısına yerleştirilen gümüş oranını artırmak için 5 saatlik deney süresince belli zaman aralıklarında çözelti yenilerek yüklenen gümüş miktarı artırılabilir,
- Sentetik zeolitlerin iyon değiştirme kapasitesi daha yüksek olduğu için bu tip bir çalışmada sentetik zeolitler kullanılabilir. İyon değiştirme kapasitesi diğer sentetik zeolitlere göre daha yüksek olan Zeolit A bu çalışma için daha uygun olabilir,
- Hazırlanan poliakrilikasit-klinoptilolit karışımındaki klinoptilolit miktarını artırarak, sağlanan antimikrobiyel etkinin daha kısa sürelerde, hızlı ve daha etkin bir biçimde görülmesi sağlanabilir.

Klinoptilolit koku absorblama özelliğine sahip bir malzemedir. Hayvancılık ve tarım alanında bu özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu çalışma için hedeflenen ilk amaç olan antimikrobiyel özellik sağlamasının yanında, çocuk bezlerinde oluşabilecek kötü kokuları gidereceği düşünülmektedir.

Bu çalışma sadece çocuk bezlerinde değil, kadın hijyenik ürünlerinde ,sağlık alanında kullanılan birçok üründe ve tekstil sektöründe hijyen gerektiren iç giyim ürünleri için tekrar edilebilir.

E-coli bakterileri ile yapılan testler hemen hemen her alanda kullanılabilecek ürünler için güvenlidir. Fakat daha spesifik alanlarda kullanılacak ürünler için farklı bakteri besi ortamları kullanılarak antimikrobiyel deneyler tekrarlanabilir.

Ag iyonlarının klinoptilolitin renginde meydana getirmiş olduğu kararmayı gidermek için Zn^{2+} iyonları yüklenerek , gümüş iyonlarının renk üzerindeki etkisi kademeli

olarak azaltılmıştır. Koyu gri bir renge dönüşen renk, sarı tonlu bir renk halini almıştır. Yapılan deneylerde, Zn^{2+} iyonlarının oranını artırmak için çinko asetat miktarı daha fazla tutulursa malzemenin rengindeki açılmanın artış göstereceği düşünülmektedir. Klinoptilolitin iyon değişimi için seçicilik sırasına bakılarak, farklı iyonlar ile Ag^{+} iyonu kullanılarak iyon değişimi deneyleri tekrar edilip, renk değişimi kontrol edilebilir. Deney esnasında, Ag^{+} ve Zn^{2+} iyonları içeren süzüntü iyon değişimi için 800° C'de 2 saat bekletilmiştir. Deney koşulları değiştirilerek elde edilecek olan malzemenin rengindeki farklılık izelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Breck,D.W., 1974. Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York

[2] http://www.zeoliteproducer.com

[3] Van Bekkum,H., Flanıgen, E.M., Jansen, J.C., 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice Studies in Surface Science and Catalyst, **Vol**.58, Elsevier.

[4] Andaç,Ö., 2002.Ultrases Dalgalarının Zeolit A Sentezi üzerindeki Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

[5] http://www.kemi.kth.se

[6] Richard, H., 1983. Zeolites in Industrial Minerals and Rocks, Metalurgical and Petrolium Engineers Inc., **Vol 2,** New York.

[7] Çelenli, A., 1993. Bigadiç Bölgesi (Balıkesir) Zeolitlerinin Jeokimyası ve İyon Değiştirme Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

[8] Sirkecioğlu, A., 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ Değişimi ve İyon Değiştirme Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

[9] http://www.galleries.com//minerals/silicate/clinopti/clinopti.htm

[10] David L. Bish., Doglas W. Ming., 2001. Natural Zeolites: Occurrence, Properties,Applications. Virginia Polytechnic Institute & State University Blackburg, Virginia.

[11] Blanchard G., Maunayı M., Martin., 1984. Removal of Heavy Metals From Waters by Means of Natural Zeolites. Water Res. **Vol 18,** No 12. pp. 1501-1507.

[12] Hernandez M.A., Corona L., Rojas F., 1999. Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Modernite Zeolites from Mexico. Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalpa, Universidad Autonoma de Puebla, Mexico.

[13] Elizondo N. V., Ballesteros E., Kharisov B. L., 1999. Cleaning of Liquid Radioactive Wastes Using Natural Zeolites. Applied Radiation and Isotopes **52**(2000) 27-30

[14] http://www.mta.gov.tr/etut/madenler/kullanim_alanlari.htm,

[15] Iijima, A., 1980, Geological Natural Zeolites and Zeolitic Rocks, *Proc.5th. Int. Conference on Zeolites* ,pp. 103-118, Ed.Rees, L.V.C.,Heyden, London.

[16] http://www.zeoponix.com

[17] http://www.naturalzeolites.com

[18] http://www.gsaresources.com/cationexchange.htm

[19] Barros, M., Zola A., Arroyo A., Sousa-Aguiar E., Tavares, C., 2003. Brazilian J. Of Chem. Eng., 20, 413 – 421.

[20] Hagiwara, Z., Andou S., 1987. Anti-bacterial Zeolite. Aeolite 1987, 4(1)-11

[21] Maeda, T., Nose, Y., 1999. A New Antibacterial Agent: Antibacterial Zeolite, Ph. D., Department of Surgery Baylor College of Medicine Houston,Texas,USA

[22] Ata, U.H., 2002. Antimikrobiyel Klinoptilolit, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

[23] Jeon, H.J., Yi, S, C., Oh, S.G., 2003. Preperation and Antibacterial Effects of Ag-SiO_2 Thin Films By Sol-Gel Method, *Biomaterials,***24,** 4921-4928

[24] Bozja, J., Sherrıll, J., Michisen, S., 2003. Porphyrin-based, Light-activated antimicrobial materials, *Journal of Polymer Science*, **41,** 2297-2303

[25] HO, C.H., TOBİS, J., SPRICH C., 2004. Nanoseparated Polymeric Networks with Multiple Antimicrobial Properties, *Advanced Materials,* **16,** 957-961.

[26] Haug, S., Roll, A., Schmid-Grendelmeier P., Johansen P., Wüthrıch B., Kündig T., 2006. *Biofunctional Textiles and the Skin,* 33, 144-151

[27] Matsumura Y., et. Al, 2003. *App. Environ. Microbiology*, 69(7), 4278-4281

[28] Yamanaka, M., Hara, K., Kudo, J., 2005. *App. Env. Microbiology*, 71(11), 7589–7593

[29] Ando, S., Dohno, A., Hagiwara, Z., 1991. Process for producing an antibacterial fiber article, United States Patent, No: 5064599

[30] Kawashita, M., Toda, S., 2002. Preperation and Antibacterial Silver-Doped Silica Glass Microspheres, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **66A**,266-274.

[31] http://www.mrarmor.com,

[32] Kawahara, K., Tsuruda, K., Morishita, M., Uchida, M., 2000. *Dental Materials*, 16, 452–455

[33] Maeda, T., Nose, Y., 1999. A New Bacterical Agent:Antibacterial Zeolite, *Artificial Organs*, 23(2), 129-130

[34] Bruder, H., Ingram, N., 2003. Wound and Therapy Compress and Dressing, European Patent, Patent No: 1328225.

[35] McGill AirFlow Corporation, 2003. The Role of Antimicrobial-Coated Ductwork in Indoor Air Quality,Ohio.

[36] http://www.agion-tech.com

[37] Petrea R,D., Schuette R.L., Close J.L.G., 2002. Whiteside Shirley Anti-Tack Spandex Yarns Containing Antimicrobial Agents Therein and Fabrics Made Thereform, Worldwide Patent , No:0245953

[38] Kenji H., 2001. Fiber or Fiber Product Having Ph Adjusting Function, Japan Patent, No:200121432

[39] Shiyouji H., Toshiyuki T., 1999. Antimicrobial Regenerated Leather Paper, Japan Patent, No: 11172581

[40] Yasuhiko K., Naoto A., Takashi K., 1998. Beat Generating Bag for Footwear, Japan Patent, No:10094556

[41] Gancet C., Moulies J.C., Plee D., 2002. Packaging Material Having an Internal Surface of Polyolefin or Polystyrene Containing A Zeolite in Which Some of The Metal Ions Have Been Exchanged for Silver, France Patent, No: 2811304

[42] Takeshi Y., 2003. Antibacterial Film for Sealing Container for Food Stored With Immersion Water, Japan Patent**,** No: 2003321070

[43] Kunimoto Y., Ootsuka A., Kawada Y,. 1999. Antibacterial Tea Bag**,** Japan Patent**,** No: 11042164

[44] Ose I., Makino H., 2004. Pet Bottle Container**,** Japan Patent**,** No: 20044250032

[45] Lesnova N. V., Gabuda S. P., Kozlova S. G., Uralov V. G., 1999. Cleaning Agent ' Atlasnaya Kozha' for Body and Face, Russian Patent, No: 2133604.

[46] Kenji H., Koji N., 2003. Sheet Cosmetics, Japan Patent**,** No: 2003081754

[47] Takayuki A., Sachiko K., Shinji U., Yoshinori O., 2003. Antimicrobial Powder Cosmetic and Method for Producing Antimicrobial Powder Cosmetic, Japan Patent**,** No: 200313773

[48] Petrea R.D., Schuette R.L., whiteside S.A., 2002. Antimicrobial Polyurethane Films, Worldwide Patent , No:02089766

[49] Yoshio S., Hiroyoshi T., Yuusuke O., Youji M., Masamitsu M., 1999. Antimicrobial Wall Material Utilizing Silver Ion-Exchanged Zeolite , Japan Patent**,** No: 11079823

[50]Yutaka S., 1999. Antimicrobial Liquid Ceramic Working to Outdoor Building Material**,** Japan Patent, No: 11192492

[51] http://www.coolscience.org/CoolScience/KidScientists/babydiaper.htm

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aylin BOZOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Zonguldak, 1983

Adres: Ereğli Mah. İskenderağa Cami Sok. Karaca Apt. 33/5 Şehremini/İSTANBUL

Lisans Üniversite: Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı , İTÜ İstanbul

Kimya Mühendisliği Bölümü (Çift Anadal Programı) ,İTÜ İstanbul, 2004- 2007

Tekstil Mühendisliği Bölümü,İTÜ İstanbul, 2001-2006

Zonguldak Fen Lisesi, 1998-2001