ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK SULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ANTİBİYOTİK GİDERİMİ

Mohammed Thabit Shihab SHIHAB

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2023

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Mohammed Thabit Shihab SHIHAB tarafından hazırlanan **"Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi İle Antibiyotik Giderimi"** adlı tez çalışması 03/04/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ

Eş Danışman : Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN

Jüri Üyeleri :

Başkan : Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Seda ÖZGEN
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ferda CİVAN ÇAVUŞOĞLU
Kimya Mühendisliği Bölümü
İstanbul Beykent Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi İle Antibiyotik Giderimi**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (03/04/2023).

Mohammed Thabit Shihab SHIHAB

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK SULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ANTİBİYOTİK GİDERİMİ

Mohammed Thabit Shihab SHIHAB

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ
Eş Danışman: Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN

Antibiyotikler, mikroorganizmaların çoğalmasını ve büyümesini azaltan veya inhibe eden, ve insan bulaşıcı hastalıklarının, hayvancılık endüstrisinin ve su ürünleri yetiştiriciliğinin tedavisinde faydalı olan kimyasallardır. Uygulamadan sonra antibiyotikler vücutta sadece kısmen metabolize edilirken, geri kalan antibiyotikler atılır. Belediye sistemlerinin ve ilaç işletmelerinin kanalizasyon arıtma tesisleri, bu antimikrobiyalleri uzaklaştırmak için yeterince verimli değildir. Ampisilinin farmasötik atık sudan uzaklaştırılması oldukça pahalıdır, ancak bu atıksu çevreye salınmadan önce uygun şekilde arıtılmalıdır. Antibiyotik içeren atık suların arıtımı için mevcut prosesler arasında adsorpsiyon prosesi etkili ve verimli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Sunulan çalışmada epiklorhidrin ile çapraz bağlanmış kitosan tanecikleri, karboksimetil selüloz çözeltisinde bekletildikten sonra sitrik asit ile çapraz bağlanmıştır. Elde edilen tanecikler ile ampisilin adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, taneciklerin karakterizasyonu FTIR, BET ve SEM/EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

2023, 38 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Antibiyotikler, Adsorpsiyon, Ampisilin

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ANTIBIOTIC REMOVAL FROM WASTEWATER BY ADSORPTION METHOD

Mohammed Thabit Shihab SHIHAB

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Zehra ÖZBAŞ
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN

Antibiotics, are chemicals that reduce or inhibit the proliferation and growth of microorganisms, and are useful in the treatment of human infectious diseases, the livestock industry, and aquaculture. After administration, antibiotics are only partially metabolized in the body, while the remaining antibiotics are excreted. The sewage treatment plants of municipal systems and pharmaceutical businesses are not efficient enough to remove these antimicrobials. Removal of ampicillin from pharmaceutical wastewater is very expensive, but this wastewater must be properly treated before it is released into the environment. Among the existing processes for the treatment of antibiotic-containing wastewater, the adsorption process is accepted as an effective and efficient method. In the present study, epichlorhydrin cross-linked chitosan particles were kept in carboxymethyl cellulose solution before cross-linked with citric acid. Ampicillin adsorption studies were carried out with the obtained particles. In addition, the characterization of the particles was carried out by FTIR, BET, and SEM/EDX analyses.

2023, 38 pages

Keywords: Antibiotics, Adsorption, Ampicillin

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez danışmanlarım Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ ve Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN'a sabır, rehberlik ve anlayışları için teşekkür ederim.

Mohammed Thabit Shihab SHIHAB

Çankırı, Nisan 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vi**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Antibiyotikler **1**
1.2 Ampisilin (AMP) **3**
1.3 Doğadaki Antibiyotiklerin Kaynağı **4**
1.4 Adsorpsiyon **5**
1.5 Adsorpsiyon Kapasitesi **6**
1.6 Adsorpsiyon Kinetiği **6**
1.6.1 Yalancı birinci dereceden (Lagergren) kinetik model **7**
1.6.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model **7**
1.7 Adsorpsiyon İzotermleri **8**
1.7.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi **8**
1.7.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi **9**
1.8 Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Adsorbanlar **10**
1.8.1 Kitosan (CS) **10**
1.8.2 Karboksimetilselüloz (CMC) **15**
2. LİTERATÜR ÖZETİ **18**
3. MATERYAL VE METOT **20**
3.1 Adsorban Sentezinde Kullanılan Materyaller **20**
3.2 Polimerik Adsorban Sentezi İçin Kullanılan Metot **20**
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları **20**
3.4 Adsorpsiyon Denemeleri **21**
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **22**

4.1 FTIR Analizi Sonuçları 22
4.2 BET Analizi Sonuçları 25
4.3 SEM/EDX Analiz Sonuçları 25
4.4 Adsorpsiyon Sonuçları 26
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 31
KAYNAKLAR 32
ÖZGEÇMİŞ 38

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat derece
b	Langmuir sabiti (L/mg)
C_0	Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Çözeltinin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L)
h/h	Hacim/hacim oranı
K	Termodinamik sıcaklık
K_F	Freundlich sabiti (mg/g.(mg/L)^n)
M	Molar (mol/L)
ppm	Milyonda bir
r^2	Korelasyon katsayısı
rpm	Devir/dakika
sa	Saat

KISALTMALAR DİZİNİ

AMP	Ampisilin
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CA	Sitrik asit
CH_3COOH	Asetik asit
CMC	Karboksimetil selüloz
CS	Kitosan
EPC	Epiklorhidrin
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
SEM/EDX	Taramalı elektron mikroskobu/enerji dağıtıcı X-ışını
UV-Vis	Ultraviyole-görünür alan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 AMP'nin kimyasal yapısı 3
Şekil 1.2 CS'nin yapısı 12
Şekil 1.3 CS'nin EPC ile çapraz bağlanma reaksiyonu 15
Şekil 1.4 Selüloz ve CMC arasındaki temel yapısal fark 16
Şekil 1.5 CMC ve CA arasındaki muhtemel çapraz bağlanma reaksiyonu 17
Şekil 4.1 EPC ile çapraz bağlanmış CS taneciğine ait FTIR spektrumu 22
Şekil 4.2 CS-CMC kompleks taneciğe ait FTIR spektrumu 23
Şekil 4.3 Adsorplanan ilaç AMP'ye ait FTIR spektrumu 24
Şekil 4.4 AMP adsorplamış CS-CMC adsorbanına ait FTIR spektrumu 24
Şekil 4.5 Adsorpsiyon öncesi CS-CMC numunesine ait SEM görüntüleri 25
Şekil 4.6 Adsorpsiyon sonrası CS-CMC numunesine ait SEM görüntüleri 26
Şekil 4.7 Adsorpsiyon öncesi CS-CMC numunesine ait EDX analizi sonucu 26
Şekil 4.8 Adsorpsiyon sonrası CS-CMC numunesine ait EDX analizi sonucu 26
Şekil 4.9 Sürenin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 27
Şekil 4.10 AMP adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden model grafiği 28
Şekil 4.11 AMP adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden model grafiği 28
Şekil 4.12 C_e - q_e grafiği 29
Şekil 4.13 AMP adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği 30
Şekil 4.14 AMP adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği 30

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Başlıca antibiyotik sınıfları 2
Çizelge 4.1 AMP adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri 27
Çizelge 4.2 AMP adsorpsiyonuna ait izoterm model parametreleri 29

1. GİRİŞ

1.1 Antibiyotikler

Antibiyotikler; bakteriler, protozoanlar, mikroalgler, virüsler ve mantarlar dahil olmak üzere mikroorganizmaların çoğalmasını ve büyümesini azaltan veya engelleyen kemoterapötik ajanlardır (Bilal *et al.* 2020). Antibiyotikler, hayvanlarda ve insanlarda hastalıkların tedavisinde yaygın olarak kullanıldığı gibi, hayvanların büyüme oranlarını artırmak amacıyla gıda alanında da uygulanmaktadır (Balarak *et al.* 2020). Dünya çapında tahmini antibiyotik tüketimi yılda 1×10^5 ile 2×10^5 ton arasındadır (Dutta and Mala 2020).

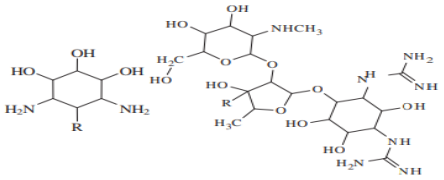
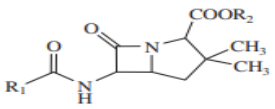
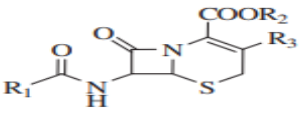
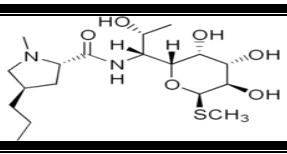
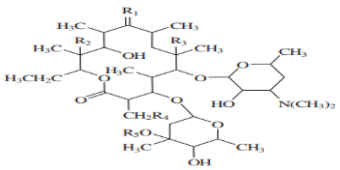
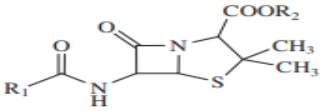
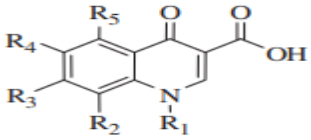
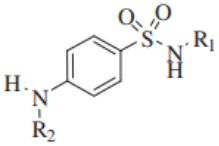
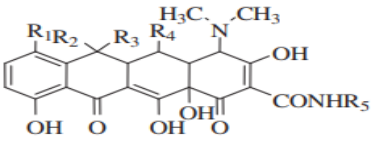
Antibiyotikler; spektrum, etki mekanizması veya kimyasal yapısına göre birkaç sınıfa ayrılabilir. Çizelge 1.1'de kimyasal yapılarına göre başlıca antibiyotik sınıfları sunulmaktadır (Homem and Santos 2011, Phoon *et al.* 2020).

Antibiyotikler, antibakteriyel olan naftol kimyasal grubunu içeren aromatik yapı nedeniyle yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Bununla birlikte, sağlık tedavi prosedürlerinde uygulanan antibiyotik dozlarının yaklaşık %50-90'ı organizmalar tarafından emilmez ve kanalizasyon sistemlerinde insanlar ve hayvanlar tarafından elimine edilir. Bu moleküller karmaşık bir kimyasal yapıya sahiptir ve doğal çevre ve kanalizasyon koşulları kimyasal yapılarını parçalamak için yeterli değildir. Bu nedenle, kanalizasyonda biriken antibiyotik miktarı ciddi bir çevre sorunudur (Balarak *et al.* 2020, Dutta and Mala 2020).

Birçok araştırma farmasötik ürünlerin çamurda, toprakta, çökeltilerde, yüzey sularında, yer altı sularında, balçıklarda, akan sularda, suda yaşayan ve karada yaşayan hayvanlarda ve bitkilerde bulunduğunu doğrulamıştır (Bilal *et al.* 2020, Phoon *et al.* 2020). Antibiyotikler kimyasal yapıları gereği birçok kimyasala, oksitleyici ajana ve ısıya karşı dirençlidirler ve biyolojik olarak parçalanamazlar. Bu nedenle, bir kez su ortamına salınan antibiyotiklerin atık sulardan uzaklaştırılması zordur. Kirleticilerin

sudan uzaklaştırılması için birçok yöntem mevcuttur ve bunların en önemlileri ters osmoz, iyon değişimi, çöktürme ve adsorpsiyondur (Balarak *et al.* 2020).

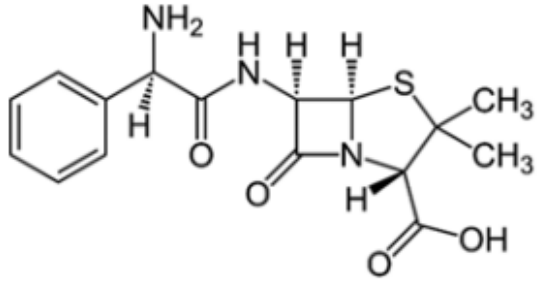
Çizelge 1.1 Başlıca antibiyotik sınıfları

Sınıf	Temel yapı	Formülü
Aminoglikozidler	İlacın bir heksoz çekirdeğine bir glikosidik bağ ile birleştirilen iki veya daha fazla amino şekerden oluşur.	
Karbapenemler	Yapı penisiline benzer ancak kükürt pozisyonu bir karbon ile değiştirilmiştir.	
Sefalosporinler	Biri çekirdeğe bağlı (R3) ve diğeri karbamat grubunu esterleştiren (R1) olmak üzere 2 yan zincirin bağlı olduğu bir sefem çekirdeğinden oluşur.	
Linkomisinler	Actinomyces Streptomyces lincolnensis tarafından üretilen karbonhidrat içeren antibiyotik.	
Makrolidler	Hidroksil gruplarına glikosidik olarak bağlı 1 veya daha fazla sakarit içeren yüksek oranda ikame edilmiş monosiklik lakton.	
Penisilinler	Bir yan zincirin bağlı olduğu bir β-laktam halkasına bağlı bir tiyazolidin halkasından oluşur.	
Kinolonlar	Bu yapı, bir keton ve karboksilik asit grubu ile kaynaşmış 2 halkadan oluşur.	
Sülfonamidler	Bir amin grubuna bağlı sülfonil grubundan oluşur.	
Tetrasiklinler	4 halka içeren bir oktrahidronaotasen halka iskeletinden oluşur.	

1.2 Ampisilin (AMP)

AMP, hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilerin neden olduğu enfeksiyonları tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan bir beta-laktamdır. Kimyasal yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir (Ha *et al.* 2021). AMP, amino penisilin ailesinin bir parçasıdır ve spektrum ve aktivite düzeyi açısından amoksisiline kabaca eşdeğerdir (Rahardjo *et al.* 2011).

AMP, aktif çoğalma sırasında hücre duvarının sentezini inhibe ederek mikroorganizmalara karşılık gösterir. AMP; gonore, idrar yolu enfeksiyonları, kulak, burun ve boğaz enfeksiyonları gibi çok çeşitli hastalık ve enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılmaktadır. Diğer antibiyotiklere göre daha az toksisitesi ve yan etkileri nedeniyle AMP genellikle hamile, emziren kadınlar ve yeni doğanlar için kullanılmaktadır (Ha *et al.* 2021). AMP güçlükle parçalanmaktadır, idrarda ve insan dışkısında hala aktif bileşik olarak kalmaktadır (Glover *et al.* 1996). AMP'nin ortamda bulunması, AMP'ye dirençli bakterilerin çoğalması nedeniyle bazı potansiyel sorunlara yol açmaktadır. *Escherichia coli* izolatlarının yaklaşık %35-40'ı AMP'ye dirençlidir, ayrıca tüm *Klebsiella pneumoniae* izolatlarının %95'inden fazlası benzer şekilde bu antibiyotiğe doğal olarak dirençlidir (Şekil 1.1) (Glover *et al.* 1996).



Şekil 1.1 AMP'nin kimyasal yapısı (Glover *et al.* 1996)

1.3 Doğadaki Antibiyotiklerin Kaynağı

Son yıllarda, veterinerlik ve beşeri tıpta antibiyotik kullanımı yaygınlaşmakta ve bu tür bileşiklerle suyun kontaminasyonu olasılığı artmaktadır. İnsan ve hayvan tedavisinde kullanılan antibiyotikler farklı matrislerde tespit edilmiştir. Bu kirleticiler, çeşitli girdi kaynakları tarafından sürekli olarak ana bileşikler, metabolitler/bozunma ürünleri veya her ikisi şeklinde doğal çevreye boşaltılmaktadır (Homem and Santos 2011).

Antibiyotikler gübre olarak tarlalara dağıtıldığında, gübre toprağı ve dolayısıyla yüzey ve yeraltı sularını akış veya sızıntı yoluyla kirletebilir. Benzer şekilde, insan antibiyotikleri çevreye atılım (idrar ve dışkı) yoluyla, kanalizasyon şebekesine girerek atık su arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Bu tesislerin çoğu, antibiyotik gibi yüksek derecede polar mikro kirleticileri gidermek için tasarlanmamıştır. Bu nedenle yüzey sularına taşınabilirler ve yıkandıktan sonra yeraltı sularına ulaşabilirler. Nihayetinde, kirlenmiş yüzey suları, yine bu bileşikleri uzaklaştırmaya hazır olmayan içme suyu arıtma tesislerine girerek su dağıtım sistemlerine ulaşabilir. Atık su arıtma tesislerinde üretilen çamur, toprak gübrelemesinde uygulanır ve gübre kullanımı ile aynı sorunlara neden olabilir. Bir diğer önemli kontaminasyon kaynağı da, veteriner antibiyotiklerin su ürünleri yetiştiriciliğinde uygulama yoluyla doğrudan salınmasıdır. Doğrudan kanalizasyon şebekesine boşaltılan veya düzenli depolama alanlarında biriken kullanılmamış/son kullanma tarihi geçmiş ilaçların uygun olmayan şekilde bertaraf edilmesi, üretimden kaynaklanan atık sular veya üretim veya dağıtım sırasında kazara dökülmeler de önemli kontaminasyon noktaları olarak kabul edilebilir (Homem and Santos 2011).

Son yıllarda çevre matrislerinde antibiyotiklerin varlığı araştırılmaktadır. Aslında, antibiyotikler nedeniyle bildirilen ilk su kontaminasyonu (yüzey suyu) vakası, 1982'de İngiltere'de Watts ve arkadaşlarının bir nehirde 1 mg/L konsantrasyonlarda makrolidler, tetrasiklinler ve sülfonamidler saptadığı zamandır (Sarmah *et al.* 2006). Bu vakadan sonra sucul ekosistemlerde (yüzey suları, yer altı suları, deniz suları, içme suları, arıtma tesisi atık suları ve hastane atıksuları) antibiyotik kalıntılarının oluşumu ile ilgili birçok çalışma rapor edilmiştir. Karasal matrislerde ve biyosolidlerde de antibiyotikler tespit

edilmiştir. Toprak analizleri sonucu gübre uygulanmasını takiben birkaç ay boyunca bu matriste ölçülebilir antibiyotik kalıntılarının varlığı ortaya çıkmıştır. Havuç, marul, yeşil soğan, lahana, salatalık ve mısır gibi sebze ve tahıllarda da bu kalıntılara ilişkin olumlu bulgular bildirilmiştir (Homem and Santos 2011).

1.4 Adsorpsiyon

Atık sudaki kirletici konsantrasyonuna ve prosesin maliyetine bağlı olarak organik bileşiklerin uzaklaştırılması için çok çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır: geleneksel yöntemler (biyolojik prosesler, filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon/sedimentasyon), oksidasyon prosesleri (klorinasyon, ozonasyon, fotoliz, yarı iletken fotokataliz, elektrokimyasal proses), adsorpsiyon, membran prosesleri (ters osmoz, nano ve ultrafiltrasyon, iyon değişimi) veya birleştirilmiş süreçler (Homem and Santos 2011).

Adsorpsiyon, su arıtımı için olası teknikler arasında kirleticilerin uzaklaştırılması ve arıtılması için çok dikkat çekici tekniklerden biri olarak gösterilmektedir. Adsorpsiyon, kimyasalların biriktiği veya sıvıdan katı faza adsorbe edildiği bir kütle transfer işlemidir. Bu proses, içme suyunu arıtmak için geliştirilmiştir, böylece kokuya neden olan bileşikler ortadan kaldırılır, su lezzetli hale getirilir, renk oluşturan organiklerin, sentetik organik kimyasalların ve yan ürün öncülerinin dezenfeksiyonunun ortadan kaldırılması sağlanır. Bunun yanı sıra ağır metaller ve perklorat gibi tehlikeli inorganik maddeleri de uzaklaştırabilir (Phoon *et al.* 2020).

Adsorpsiyon teorisinde, adsorpsiyon için yüzey oluşturan katı madde adsorban ve adsorbe edilecek türler ise adsorbat olarak ifade edilir. Adsorpsiyon prosesi şu adımları içermektedir: (i) kütlede çözünen madde taşınması- adsorbanı çevreleyen durgun sıvı film tarafından adsorbat hareketi, (ii) film difüzyonu-film boyunca adsorbat taşınması, (iii) gözenek difüzyonu- gözenekli yapı aracılığıyla aktif bölgelere adsorbat difüzyonu (gözenekte ve/veya adsorban yüzeyinde moleküler difüzyon), (iv) adsorpsiyon- adsorbat ve gözenekli yapı arasındaki etkileşim (Homem and Santos, 2011).

Adsorbatlar, yüzey adsorbanlarına fiziksel bir çekim veya kimyasal reaksiyon yoluyla bağlanabilir. Fiziksel adsorpsiyon; hidrojen bağı, dipol etkileşimi ve van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşir. Adsorbat ve adsorban arasında elektron alışverişi yoktur. Bunun nedeni, fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi gerektirmemesi, ancak genellikle dengeye ulaşmak için çok zaman gerektirmesidir. Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlü ve spesifik olmayan bir süreçtir. Bu arada, hem adsorbat hem de adsorban molekülleri arasındaki kimyasal bağdan kaynaklanan kimyasal adsorpsiyon sonuçları geri dönüşümsüz olduğu kadar spesifiktir. Adsorbat ve adsorbent arasındaki bağlayıcı kovalent bağ, zayıf bir kimyasal adsorpsiyondur, güçlü kimyasal adsorpsiyon ise genellikle iyonik bağ ile bağlanır (Phoon *et al.* 2020).

1.5 Adsorpsiyon Kapasitesi

Bir adsorpsiyon prosesinde denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (q_e: mg/g) aşağıda verilen kütle-denge eşitliği Eşitlik (1.1) ile hesaplanır.

$$q_e = {(C_0 - C_e).V}/{m} \tag{1.1}$$

Burada, C_0 ve C_e: sıvı fazda başlangıç ve denge anındaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L), V: adsorbat çözeltisinin hacmi (L) ve m: adsorbanın ağırlığıdır (g).

1.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun etkinliğini tanımlayan önemli bir faktördür. Adsorpsiyon kinetiği temel olarak çözünenin adsorplanma hızını ve adsorbatların katı-sıvı arayüzünde kalma süresini tanımlamaktadır (Musah *et al.* 2022). Adsorpsiyon kütle transferi kinetiği üç adım temel alınarak oluşturulur (Lazaridis and Asouhidou 2003): (i) adsorban partiküllerini çevreleyen sıvı film boyunca difüzyon, yani harici difüzyon veya film difüzyonu, (ii) gözeneklerde ve/veya gözenek duvarları boyunca bulunan sıvıda difüzyon, sözde dahili difüzyon veya partikül içi difüzyon, ve (iii) adsorbat ve aktif bölgeler arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon, yani kütle etkisi. Adsorpsiyon kinetiğini

açıklamak için en sık kullanılan modeller yalancı birinci dereceden (Lagergren) ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerdir.

1.6.1 Yalancı birinci dereceden (Lagergren) kinetik model

Bu model, 1898'de Lagergren tarafından, oksalik asit ve malonik asidin odun kömürü üzerine sıvı-katı faz adsorpsiyonunun kinetik sürecini açıklamak için sunulmuştur (Qiu *et al.* 2009). Bu model, belirli bir reaksiyon süresinde adsorbat alımında meydana gelen değişim hızının, adsorbatın zamanla uzaklaştırıldığı konsantrasyon ve hızdaki farkla doğru orantılı olduğunu kabul eder (Musah *et al.* 2022). Model aşağıdaki denklemle Eşitlik (1.2) temsil edilmektedir (Edet and Ifelebuegu 2020).

$$\ln(q_e - q_t) = ln\, q_e - k_1.t \tag{1.2}$$

Burada, q_e ve q_t (mg/g), denge ve t (sa) zamanındaki adsorpsiyon kapasiteleridir. k_1 (sa^{-1}) kinetik model için yalancı birinci dereceden hız sabitidir. $\ln(q_e-q_t)$ ile t arasında çizilen lineer doğrunun kesim noktası $\ln q_e$, eğimi ise k_1 değerini vermektedir.

1.6.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın kimyasal soğurma veya kemisorpsiyon olduğu varsayımına dayanır ve tüm adsorpsiyon aralığındaki davranışı tahmin eder. Bu durumda adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonuna değil adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır (Sahoo and Prelot 2020). Bu modelin Lagergren birinci mertebesine göre önemli bir avantajı, denge adsorpsiyon kapasitesinin modelden hesaplanabilmesidir, bu nedenle teorik olarak deneyden adsorpsiyon denge kapasitesini değerlendirmeye gerek yoktur. Yalancı ikinci dereceden kinetik için diferansiyel denklem Eşitlik (1.3) şu şekilde verilir (Sahoo and Prelot 2020).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{q_e} \tag{1.3}$$

k_2, yalancı ikinci dereceden adsorpsiyonun ($g.mg^{-1}.sa^{-1}$) hız sabitidir. t/q_t ile t arasında çizilen lineer doğrunun kesim noktası $1/k_2.q_e^2$, eğimi ise $1/q_e$ değerini vermektedir.

1.7 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimi tanımlamada faydalıdır. Adsorbanın optimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde önemli roller oynar ve bir adsorbanın ne kadar verimli adsorbe edilebileceğini gösterir, ayrıca adsorbanın uygulamasının geçerliliğinin tahmin edilmesini sağlarlar. İzotermler ayrıca çözeltide bulunan malzemeye bağlı olarak adsorbanın yüzeyine bağlanan adsorbat miktarını temsil eder ve adsorpsiyon için bir sistem tasarlamada önemli gereksinimlerdir (Musah *et al.* 2022). Adsorpsiyon izotermleri birçok matematiksel formda tanımlanır, bazıları adsorpsiyonun basitleştirilmiş fiziksel tanımlarına dayanırken diğerleri ampiriktir ve deneysel verileri ilişkilendirmek zorundadır (Obaid 2020). Sonuçları karşılaştırmak ve sorpsiyon mekanizmaları hakkında ön bilgileri çıkarmak için birçok izoterm modeli kullanılır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri en çok kullanılan modellerdir.

1.7.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir modeli, çok çeşitli izoterm deneysel verilerine uyması nedeniyle en yaygın kullanılan izoterm modelidir. Langmuir adsorpsiyon izotermi ilk önce gazdan katı faza adsorpsiyonu tanımlamak için geliştirilmiş, ancak daha sonra katı-sıvı arayüzünde dikkate alınmıştır (Langmuir 1916). Langmuir modelinin matematiksel gelişimi dört varsayıma dayanmaktadır (Sahoo and Prelot 2020): (i) Yüzey homojendir, bu da tüm bölgelerin enerji açısından eşdeğer olduğu anlamına gelir, (ii) Adsorpsiyon tek tabakalı bir işlemdir ve her bölge yalnızca bir adsorbat molekülünü adsorbe edebilir, (iii) Adsorbe edilmiş moleküller arasında yanal etkileşim yoktur, (iv) Adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Belirtilen varsayımlardan Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitlik Eşitlik (1.4) ile ifade edilir (Islam *et al.* 2021).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b.q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1.4)$$

Burada, q_{max}: tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b: Langmuir sabitidir (L/mg). C_e/q_e ile C_e arasında çizilen doğrunun kesim noktası $1/(b.q_{max})$, eğimi ise $1/q_{max}$ değerini vermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi, denge parametresi (R_L) kullanılarak da ifade edilebilir Eşitlik (1.5) (Musah *et al.* 2022).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (1.5)$$

C_o (mg/L) en yüksek başlangıç konsantrasyonudur.

1.7.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, heterojen yüzeyler üzerindeki denge sorpsiyonuna dayanır. Bu izoterm, adsorpsiyon bölgelerinin adsorpsiyon ısısına göre üstel olarak dağıldığı varsayımından türetilmiştir (Sampranpiboon *et al.* 2014). Freundlich adsorpsiyon izotermi Eşitlik 1.6 ile ifade edilir:

$$\ln(q_e) = ln\, K_f + \left(\frac{1}{n}\right).lnC_e \quad (1.6)$$

Burada, K_f adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir. n, adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir, 1/n değeri adsorpsiyon işlemi ile ilgili karakteristik bilgi verir. 0-1 aralığında olan 1/n değeri elverişli adsorpsiyonun göstergesidir.

1.8 Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Adsorbanlar

Adsorpsiyon, iyi bilinen bir denge ayırma işlemidir. Bunun için kullanılan adsorbanlar mineral, organik veya biyolojik kökenli olabilir. Aktif karbonlar, zeolitler, killer, silika boncuklar, endüstriyel yan ürünler, tarımsal atıklar, biyokütle ve polimerik malzemeler farklı adsorbanlara örnektir (Abdel-Halim and Al-Deyab 2011, Phoon *et al.* 2020).

Son zamanlarda, doğal polimerler içeren daha ucuz ve daha etkili adsorbanların geliştirilmesi için çok sayıda yaklaşım incelenmiştir. Bunlar arasında aljinik asit, nişasta ve türevleri, kitosan ve siklodekstrin gibi polisakkaritler özel ilgiyi hak etmektedir. Bu biyopolimerler, polimer zincirlerinde reaktif kimyasal grupların varlığından kaynaklanan özel yapıları, fiziko-kimyasal özellikleri, kimyasal kararlılıkları, yüksek reaktiviteleri ve ağır metal iyonlarına karşı mükemmel seçicilikleri nedeniyle adsorbanlar olarak ilginç ve çekici bir alternatif sunmaktadır. Ayrıca, bol miktarda bulunan, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen bir kaynak olan polisakkaritlerin, çok çeşitli moleküller ile fiziksel ve kimyasal etkileşimler yoluyla birleşme kapasitesine sahip oldukları iyi bilinmektedir. Bu nedenle, polisakkarit türevleri üzerine adsorpsiyon, su dekontaminasyonunda tercih edilen düşük maliyetli bir prosedür olabilir (Abdel-Halim and Al-Deyab 2011).

Sunulan çalışmadan kitosan (CS) ve bir selüloz türevi olan karboksimetil selüloz (CMC) adsorban hazırlamak için kullanılmıştır.

1.8.1 Kitosan (CS)

CS, birincil ortamda kitinden üretilen ve mantarlar, kabuklular ve böcekler gibi biyolojik kaynaklardan elde edilen selülozdan sonra en bol bulunan biyopolimerdir (Abd El-Monaem *et al.* 2022). Çevre dostu bir biyopolimer sınıfı olarak CS bazlı bileşikler, başta farmasötikler olmak üzere birçok kirletici için büyük adsorpsiyon potansiyeline sahiptir (Abd El-Monaem *et al.* 2022). Bu nedenle, CS ve türevleri, atık

sudan antibiyotik kalıntılarının uzaklaştırılması için oldukça aktif biyosorbentler olarak dikkatleri üzerine çekmiştir (Karimi-Maleh *et al.* 2021).

CS, biyolojik olarak parçalanabilirlik, ıslatılabilirlik, biyouyumluluk, antimikrobiyal aktivite, toksik olmama, düşük maliyet ve erişilebilirlik gibi birçok olağanüstü özelliğe sahiptir (Farrokhi *et al.* 2019). CS'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri kaynak ve hazırlama yöntemlerine göre değişir ve bu da fonksiyonel özelliklerini etkiler. CS'nin yapısında çok sayıda amino ve hidroksil grubunun varlığı, fiziksel çözünürlüğünü ve elektrostatik yükünü iyileştirmek için kimyasal modifikasyonunu büyük ölçüde artırır (Ayati *et al.* 2016). Polisiklik özelliği, farklı molekül türleri ile etkileşime girmesine izin verir. Yüksek oranda reaktif serbest fonksiyonel grup ile birleştiğinde, katyonik doğası ve hidrofobikliği, çok çeşitli metal iyonları, boyalar ve makromoleküller için yüksek bağlama kapasitesine sahip bir mükemmel adsorban olmasını sağlar (Tanhaei *et al.* 2017).

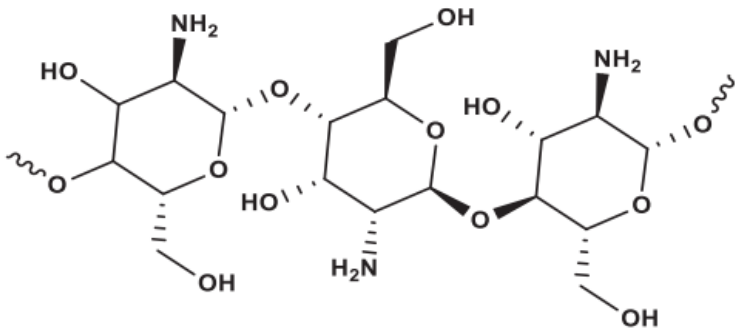
CS'nin çözünürlüğünün düşük olması, birçok uygulamada sınırlayıcı bir faktördür, bu nedenle CS'nin çözünürlüğünün arttırılması, bu sorunun çözülmesi için kritik öneme sahiptir (Snyman *et al.* 2002). CS ayrıca yeni biyolojik aktiviteleri katalize etmek ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için modifiye edilebilir (Zhu *et al.* 2016). CS'yi modifiye etmek için çapraz bağlama ve aşılama gibi kimyasal işlemler kullanılabilir (Sanchez-Salvador *et al.* 2021).

CS, genellikle karides, yengeç ve ıstakoz kalıntıları, mantar miselleri ve yeşil algler gibi doğal kaynaklardan elde edilen kitinden türetilir (Da Silva Alves *et al.* 2021). Bu biyopolimer böceklerin dış iskeletlerinde ve mantar hücre duvarlarında da bulunabilir. Kabukluların kabuğu protein, inorganik tuzlar, kitin ve lipidlerden oluşur. İlk olarak, kabuklar daha küçük boyutlara öğütülür ve başta kalsiyum karbonat olmak üzere mineraller, seyreltik hidroklorik asit ile ekstraksiyon ve ardından kalsiyum klorürün çökeldiği bir ortam sıcaklığında karıştırılarak çıkarılır (Bakshi *et al.* 2020). Proteinler, seyreltik sulu sodyum hidroksit ile çözündürülerek ve işlemde, N-asetil gruplarının polimer omurgası içinde rastgele hidrolize edilmesiyle çıkarılır. Proteinler, pH'ı 4'e düşürerek ve ardından çökeltileri kurutarak geri kazanılabilir (Bakshi *et al.* 2020). CS,

%40-45 sodyum hidroksit içinde 120 °C'de 1-3 saat boyunca oksijen hariç tutularak deasetilasyon ile elde edilir (Bakshi *et al.* 2020). Alkali konsantrasyonu, zaman ve sıcaklığın üç parametresi, deasetilasyonun derecesini belirleyen faktörlerdir (Bakshi *et al.* 2020). CS, kitinin enzimatik veya alkalin yöntemlerle deasetilasyonu ile elde edilebilir. Ancak enzimatik yöntem sadece laboratuvar ölçeğiyle sınırlı kalmışken, alkalin yöntem kısa işlem süresi, basitliği ve düşük işletme maliyeti nedeniyle endüstriyel ölçekte daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

- **CS'nin yapısı**

CS, β-(1→4)-2-asetamido-d-glikoz ve β-(1→4)-2-amino-d-glikoz birimlerinden oluşan ve ikincisi genellikle %80'i geçen bir kopolimerdir (Yoon *et al.* 2000). Şekil 1.2'de CS'nin tekrarlanan birimleri görülmektedir (Kumar *et al.* 2020). CS'nin yapısı, karbon-2'deki hidroksilin asetamido veya amino grupları ile değiştirildiği selüloza benzer (Ibrahim *et al.* 2011). Karbon, hidrojen ve oksijen içeren diğer polisakkaritlerden farklı olarak kitin ve CS, ticari ilgilerinin sebebi olan (% 6,89) azotu ek olarak içerirler (Xia *et al.* 2011). CS doğadaki tek katyonik polisakkarittir. Hidroksil gruplarının ve yüksek oranda reaktif amino gruplarının veya bunların molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları için güçlü bir eğilime sahip N-asetil muadili bolluğu, doğrusal agregatların ve sert kristalli alanların oluşmasına neden olur (Bakshi *et al.* 2020).



Şekil 1.2 CS'nin yapısı

- **CS'nin özellikleri**

Moleküler Ağırlığı: CS'nin moleküler ağırlığı, polimer molekülü başına monomerik birimlerin sayısı ile ilişkili bir özelliktir. Deasetilasyon işlemi, moleküler ağırlıkta bir değişikliğe neden olur, kaynağa ve hazırlama prosedürüne bağlı olarak, CS'nin ortalama moleküler ağırlığı 50 ila 2000 kDa arasında değişebilir (Da Silva Alves *et al.* 2021). CS düşük moleküler ağırlıklı, orta moleküler ağırlıklı ve yüksek moleküler ağırlıklı olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak CS'nin moleküler ağırlığı, kitosanın yüksek moleküler ağırlığının daha düşük moleküler ağırlığa dönüştürüldüğü depolimerizasyon teknikleri kullanılarak değiştirilebilir (Da Silva Alves *et al.* 2021). Bu moleküler ağırlık modifikasyonları, CS'nin ayrılmaz yapısını koruyabildikleri için önemlidir (De Farias *et al.* 2019). Moleküler ağırlık; çözünürlük, viskozite, kristallik, gerilme mukavemeti, adsorpsiyon ve elastikiyet dahil birçok fizikokimyasal özelliği etkilediğinden, bu özelliğin kontrolü, değerlendirilmesi ve modifikasyonları esastır. Sonuç olarak moleküler ağırlık, CS kullanılan uygulamalar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Da Silva Alves *et al.* 2021).

Çözünürlük: CS'nin çözünürlüğünü etkileyen ana faktörler deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığıdır. Kitinin yüksek derecede asetilasyon nedeniyle hidrofobik olması onu suda ve çoğu organik çözücüde çözünmez hale getirerek uygulamalarını azalttığı bilinmektedir (Da Silva Alves *et al.* 2021). Öte yandan, daha yüksek deasetilasyon derecesi seviyeleri ile moleküler zincirdeki daha fazla amino grubu, daha yüksek çözünürlük dereceleri vermek üzere protonlanır (Kubota and Eguchi 1997). Bununla birlikte, moleküler ağırlıktaki bir artış, zincirlerdeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında bir artışa neden olarak zincirlerin dolaşıklığına ve çözünürlüğün azalmasına neden olur (Chang *et al.* 2015). CS zayıf asitlerde çözünür ancak pH 7'nin üzerinde çözünmez. Amino gruplarının varlığından dolayı pH'ın CS'nın yüklü durumu ve özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Düşük pH'da, CS'nin amino grupları protonlanır ve pozitif yüklü hale gelir, bu da çözünebilir bir katyonik polielektrolite yol açar. Ancak pH 6'nın üzerine çıktıkça CS'nin amino grupları deprotone olur, biyopolimer yükünü kaybeder ve bu da çözünmez bir yapı verir. Çözünür-çözünmez geçiş, yaklaşık pH 6,5'te (amino grubunun pK_a değeri) meydana gelir. Bu özellik CS'ı

doğada bulunan az sayıdaki katyonik polielektrolitten biri ($pK_a \approx 6.5$) yapar (Da Silva Alves *et al.* 2021).

Yüzey Alanı ve Parçacık Boyutu: CS'nin yüzey alanı ve parçacık boyutu, CS'nin gözenekliliği, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı ile ilgili önemli özelliklerdir (Da Silva Alves *et al.* 2021). Erişilebilir alanlar ve gözenekli bir yapı gerektiğinden, yüzey alanı ve parçacık boyutu adsorpsiyon uygulamaları için temeldir (Vieira *et al.* 2019). Bu nedenle, CS'nin kimyasal ve fiziksel modifikasyonları sayesinde yüzey alanı arttırılarak potansiyel uygulama alanları geliştirilebilir (Santos *et al.* 2013).

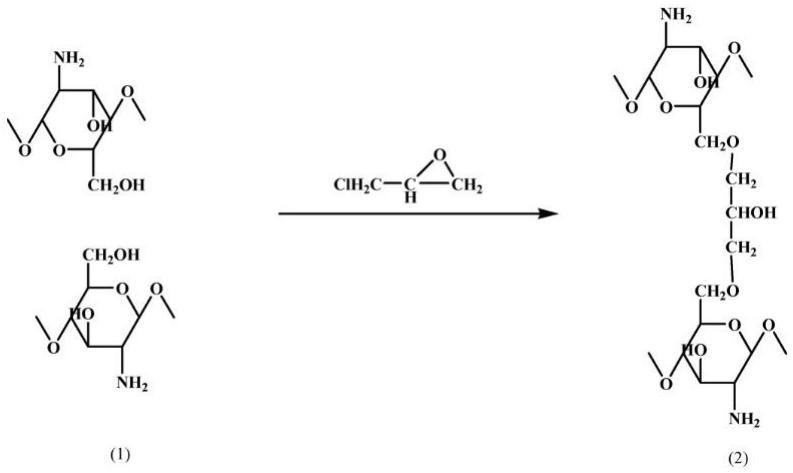
- **CS'nin çapraz bağlanması**

Çapraz bağlanma, bir polimer zincirini diğerine bağlayan bir bağ veya kısa bir bağ dizisidir. Doğal polimerler daha fazla çözünürlüğe sahiptir, mukavemeti yoktur ve düşük termal stabiliteye sahiptir (Mane *et al.* 2015). Bu nedenle, bu özelliklerin iyileştirilmesi, geniş polimer uygulanabilirliği için esastır.

Polimer çapraz bağlanması, çapraz bağlanmanın doğasına bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Üç tür çapraz bağlama yöntemi vardır. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik çapraz bağlamadır (Maitra and Shukla 2014). Her yöntemin kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Kimyasal çapraz bağlanma geri döndürülemez ve tersine çevrilemezken, fiziksel ve biyolojik çapraz bağlanma sıcaklık, basınç, ışık, elektrik, manyetik alan, stres uygulayarak veya pH'ı değiştirerek tersine çevrilebilir (Mane *et al.* 2015).

Kimyasal çapraz bağlanma, kovalent bağ oluşumu gibi birincil kuvvetlerin bir fonksiyonu iken fiziksel çapraz bağlanma, iyonik, hidrofobik, hidrojen bağı etkileşimi, stereo-kompleksleşme, supramoleküler kimya gibi ikincil kuvvetlerin bir fonksiyonudur ve bunlar iyi bilinen çapraz bağlanma yöntemleridir (Mane *et al.* 2015).

Çapraz bağlı CS, kimyasal veya fiziksel yollarla modifiye edilmiş bir CS türüdür. Çapraz bağlanma işlemi, polimer zincirleri arasında kimyasal veya fiziksel bağların oluşumunu içerir, bu da daha sert ve çözünmez bir yapı sağlar (Maitra and Shukla 2014). Çapraz bağlı CS; su arıtma, gıda endüstrisi, tarım ve biyomedikal alan gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Sanchez-Salvador *et al.* 2021). CS'nin çapraz bağlanması, kimyasal veya fiziksel olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal çapraz bağlama, CS molekülleri arasında kovalent bağlar oluşturan glutaraldehit veya epiklorhidrin (EPC) gibi kimyasal ajanların kullanımını içerir (Miretzky and Cirelli 2009). CS'nin EPC ile reaksiyonu, CS'nin hidroksil grubu ile EPC'nin epoksi grubu arasında bir eter bağının oluşumunu içerir ve bu da bir CS epoksit oluşumuyla sonuçlanır (Adriano *et al.* 2008). Bu reaksiyon, tipik olarak reaksiyon hızını ve verimini arttırmak için sodyum hidroksit gibi bazik bir katalizör varlığında gerçekleştirilir. Şekil 1.3'de CS'nin EPC ile çapraz bağlanma reaksiyonu verilmektedir (Chen *et al.* 2008).

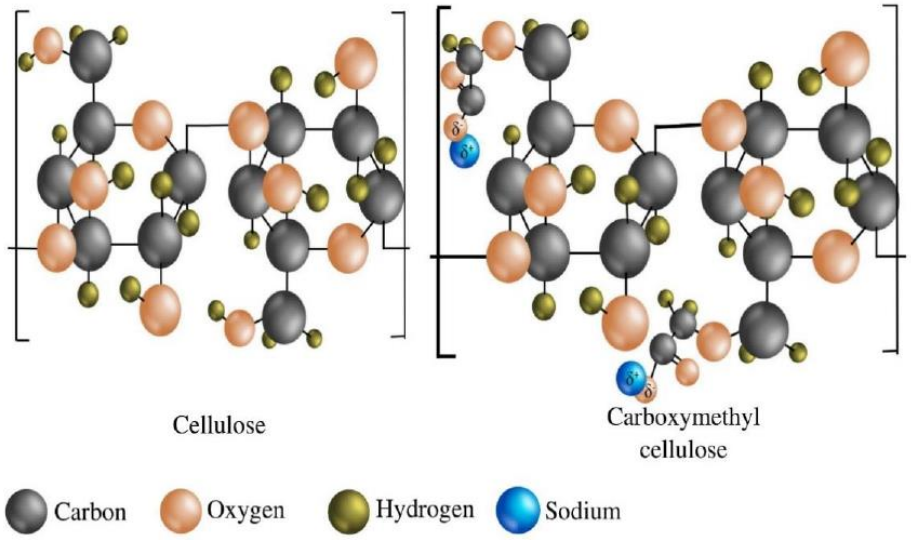


Şekil 1.3 CS'nin EPC ile çapraz bağlanma reaksiyonu

1.8.2 Karboksimetilselüloz (CMC)

CMC, çeşitli gıda, farmasötik ve endüstriyel uygulamalarda koyulaştırıcı, stabilizatör ve emülgatör olarak yaygın bir şekilde kullanılan suda çözünür, anyonik bir selüloz türevidir (Rahman *et al.* 2021). CMC, bitki hücre duvarlarında bulunan bir polisakkarit olan selülozun monokloroasetik asit ile reaksiyona sokulması ve daha sonra elde edilen CMC'nin sodyum hidroksit ile nötralize edilmesi yoluyla kimyasal olarak modifiye

edilmesiyle üretilir. Bu işlem, selüloz molekülüne bağlı karboksimetil grupları (-OCH_2COO-) içeren bir polimerik malzeme ile sonuçlanır (Hollabaugh *et al.* 1945). Moleküler düzeyde, CMC ve selüloz arasındaki en büyük fark, saf selüloz altyapısında bulunan bazı hidroksil gruplarından hidrojen atomlarının yerini alan CMC yapısındaki bazı anyonik karboksimetil gruplarıdır (Şekil 1.4) (Rahman *et al.* 2021). Kolay ve düşük maliyetli sentez süreci, bol miktarda hammadde, karakteristik yüzey özellikleri, mekanik dayanıklılık, farklı şekillendirilebilirlik, ayarlanabilir hidrofiliklik, viskozite ve reolojik özellikler nedeniyle CMC ve CMC bazlı hibrit malzemeler biyomedikal, ilaç, inşaat, gıda, kozmetik ve petrol endüstrilerinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Rahman *et al.* 2021).

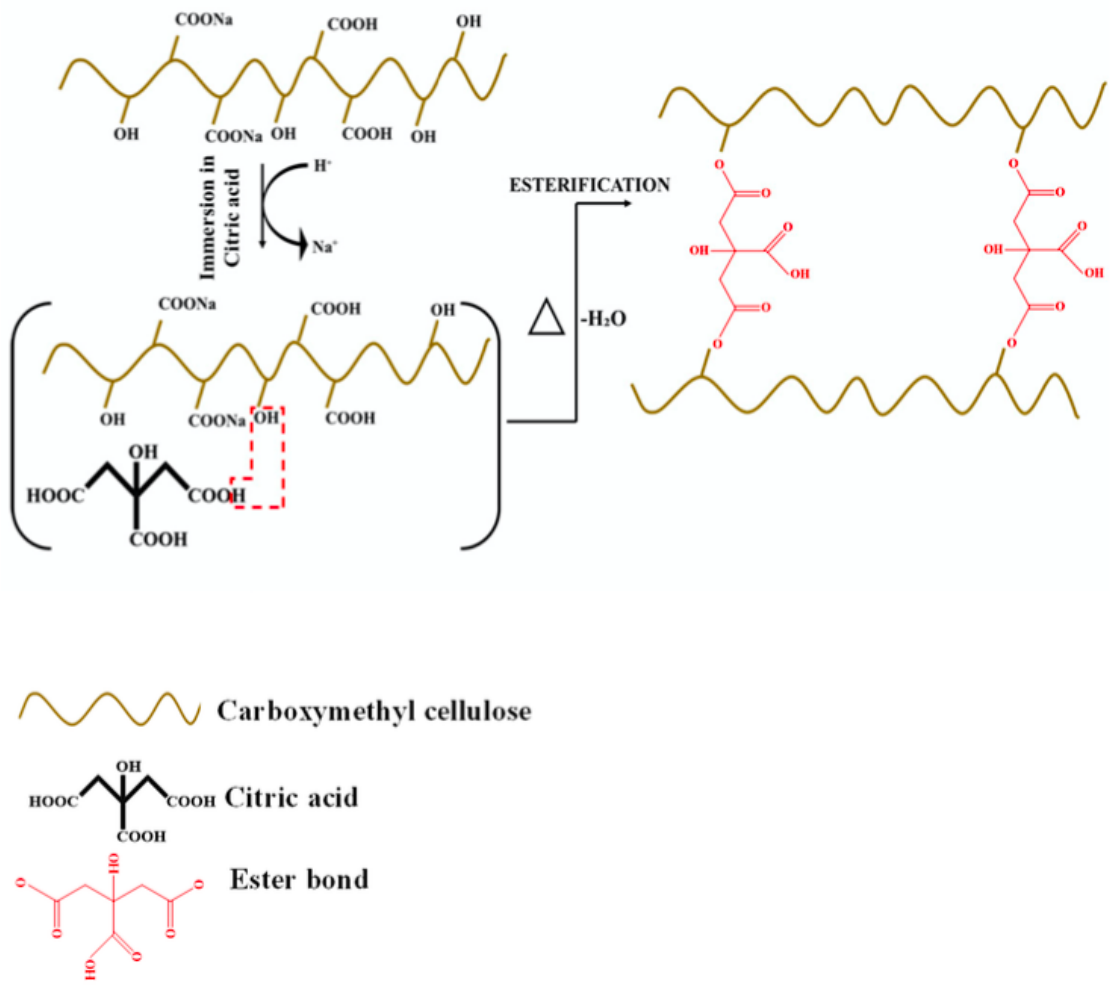


Şekil 1.4 Selüloz ve CMC arasındaki temel yapısal fark

- **CMC'nin çapraz bağlanması**

CMC'nin çapraz bağlanması, üç boyutlu bir ağ oluşturmak için CMC moleküllerinin kimyasal olarak birbirine bağlama işlemidir (Braihi *et al.* 2014). Çapraz bağlanma, CMC'nin mekanik ve termal kararlılığını geliştirir ve kimyasal işlemlerle bozunmaya karşı direncini artırır (Nasution *et al.* 2022). Sitrik asit (CA) ve epoksi reçineler gibi dikarboksilik asitlerle kimyasal çapraz bağlama ve iyonlaştırıcı radyasyon gibi yüksek enerjili yöntemlerin kullanımı yoluyla fiziksel çapraz bağlama dahil olmak üzere CMC'yi çapraz bağlamak için çeşitli yöntemler vardır. CA ile kimyasal çapraz

bağlanmada, CMC'nin karboksil grupları ile CA'nın hidroksil grupları arasında ester bağları oluşur (Nasution *et al.* 2022). Bu bağlar, çapraz bağlı bir CMC malzemesiyle sonuçlanan üç boyutlu bir CMC moleküller ağı oluşturur. Çapraz bağlanma derecesi, CA'nın konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ayarlanarak kontrol edilebilir. Daha yüksek CA konsantrasyonları ve daha uzun reaksiyon süreleri, daha yüksek derecede çapraz bağlanma ile sonuçlanır. Çapraz bağlı CMC'nin muhtemel reaksiyonu ve yapısı Şekil 1.5'de verilmiştir (Aswathy *et al.* 2022).



Şekil 1.5 CMC ve CA arasındaki muhtemel çapraz bağlanma reaksiyonu

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Farmasötik kalıntılar, özellikle antibiyotikler, yeni ortaya çıkan çevresel kirleticiler için inatçı biyobirikimli bileşikler olarak sınıflandırılmakta olup, bu nedenle antibiyotikler toksik ve tehlikeli kimyasallar olarak kabul edilmektedir (Ahmed *et al.* 2015). Adsorpsiyon, atık sudan antibiyotik kalıntılarını uzaklaştırmak için düşük maliyetli ve etkili bir yöntemdir (Akhil *et al.* 2021). Yapılan çalışmada kullanılan antibiyotik olan AMP'nin, adsorpsiyon yöntemiyle atık sudan uzaklaştırılması ile ilgili literatürde sunulan çalışmalara ait sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Rahardjo ve diğerleri, AMP'nin sulu çözeltiden doğal ve organo-bentonit ile adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon çalışması kesikli sistemde çeşitli sıcaklıklarda (30°C, 40°C ve 50°C) gerçekleştirilmiştir. Bentonitin modifikasyonu setiltrimetilamonyum bromid surfaktanı kullanılarak 600 W'da 5 dakika mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları FTIR, elemental analiz ve X-Ray ışını kırınım analizi ile yapılmıştır. Denge verilerini ilişkilendirmek için sıcaklığa bağımlılık biçimleriyle birlikte yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Sips ve Toth) kullanılmıştır. Toth modelinin bu çalışmada kullanılan diğer modellere göre denge verilerini daha iyi temsil edebildiği görülmüştür. Pozitif yüklü organo-bentonit ile negatif yüklü AMP arasındaki elektrostatik etkileşim, giderim etkinliğini artırmıştır. Gerçek farmasötik atık sudan AMP giderimi, organo-bentonitin çevresel iyileştirme için endüstriyel uygulamada alternatif adsorban olarak kullanılmasının uygulanabilirliğini değerlendirmek için de yürütülmüştür (Rahardjo *et al.* 2008).

Nairi ve diğerleri, yaptıkları çalışmada yüzey işlevselleştirme nedeniyle gözenek boyutu ve kimyasal özelliklerde farklılık gösteren mezogözenekli silika matrislerinden AMP adsorpsiyonu ve salınmasını incelemişlerdir. Sonuçlar, karmaşık mekanizmaların ve etkileşimlerin ilaç yükleme ve salımını ele aldığını göstermiştir. Karşılaştırılan malzemeler ya farklı gözenek boyutuna ancak benzer yüzey yüküne veya benzer gözenek boyutuna ancak farklı yüzey yüküne sahiptir. Hem AMP adsorpsiyonunun

(izotermler ve kinetikler) hem de salınımının gözenek boyutundan çok yüzey yükünden etkilendiği ortaya çıkmıştır (Nairi *et al.* 2017).

Del Vecchio ve diğerleri, granüle aktive karbon ile AMP adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu araştırmadaki sonuçlara göre, pH 6'nın kimyasal ve elektrostatik etkileşimleri artırarak proses için en uygun olduğu kanıtlanmıştır. Uygulanan koşullarda önerilen faz temas süresi 120 dakikadır. Bu sürede en iyi uzaklaştırma oranı %73 bulunmuştur (AMP'nin eşdeğer kalıntı konsantrasyonu: 5,4 mg/L). Kinetik çalışması sırasında, yalancı birinci dereceden model, deneysel verilere (r^2= 0,99) daha uyumlu bulunmuş ve deneysel değerle çakışan 3,1 mg/g'lık bir q_e değeri öngörülmüştür. Adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir modeli, 288 K ve 298 K'de sisteme çok uygun bulunmuştur, bu da kimyasal adsorpsiyon ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi önerirken, Sips modelinin sistemi 308 K'de modellemek için daha doğru olduğu belirlenmiştir. AMP adsorpsiyonunun belirli bir noktada sıcaklıktan etkilendiği ve termodinami, sürecin beklendiği gibi endotermik ve entropik olduğu bulunmuştur. Genel sonuçlar, prosesin uygulanabilirliğine ve hastane atık suyu ve farmasötik endüstriyel atık su gibi AMP içeren suların arıtımında granüle aktif karbonun uygulama potansiyeline işaret etmiştir (Del Vecchio *et al.* 2019).

Yapılan tez çalışmasında, AMP adsorpsiyonunda kullanılmak üzere EPC ile çapraz bağlanmış CS tanecikleri, CMC çözeltisinde bekletildikten sonra CA ile çapraz bağlanmıştır. Hazırlanan bu taneciklerin karakterizasyonu FTIR, BET ve SEM/EDX analizleri ile gerçekleştirilmiş ve AMP adsorpsiyon kinetiği ve izotermleri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Adsorban Sentezinde Kullanılan Materyaller

Bu çalışmada kullanılan CS, CH_3COOH, NaOH, EPC, CMC, CA, AMP ve HCl Sigma-Aldrich ürünüdür. Adsorban hazırlarken yapılan saflaştırma işlemlerinde destile su kullanılmıştır.

3.2 Polimerik Adsorban Sentezi İçin Kullanılan Metot

1 g CS, 30 mL %5 (h/h)'lik CH_3COOH içinde 40°C'de çözündükten sonra 0,5 M NaOH çözeltisine şırınga ile damlatılmıştır ve anında jelleşmiş taneciklerin oluşumu gözlenmiştir. Oluşan CS tanecikleri 24 sa NaOH çözeltisinde bırakıldıktan sonra destile su ile yıkanmıştır. Elde edilen CS tanecikleri, 3 sa boyunca 60°C'de 0,01 M'lık EPC çözeltisinde çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için bekletilmiştir. Süre sonunda tanecikler, çözelti nötr hale gelene kadar destile su ile yıkanmıştır. Ayrı bir yerde 1 g CMC, 50°C'de 50 mL suda çözdürülmüştür. Ardından, su ile yıkanan CS tanecikleri hazırlanan CMC çözeltisinde 24 sa kompleks oluşumu için bekletilmiştir. CS taneciklerinin bulunduğu çözeltiye süre sonunda 0,2 g CA ilave edilerek 80°C'de 2 sa çapraz bağlanması için karıştırılmıştır. Elde edilen son ürün olan adsorban CS-CMC olarak isimlendirilmiştir.

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan polimerik adsorbanın yapısal karakterizasyonu için ATR ünitesine sahip olan Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi (Bruker Tensor II) kullanılmıştır. Adsorbanın yüzey alanı BET cihazı (Quantachrome Nova Touch LX^4) ile tespit edilmiştir. Adsorbanın morfolojisi taramalı elektron mikroskobu/enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi (SEM/EDX- Carl Zeiss Sigma 300 VP) ile incelenmiştir.

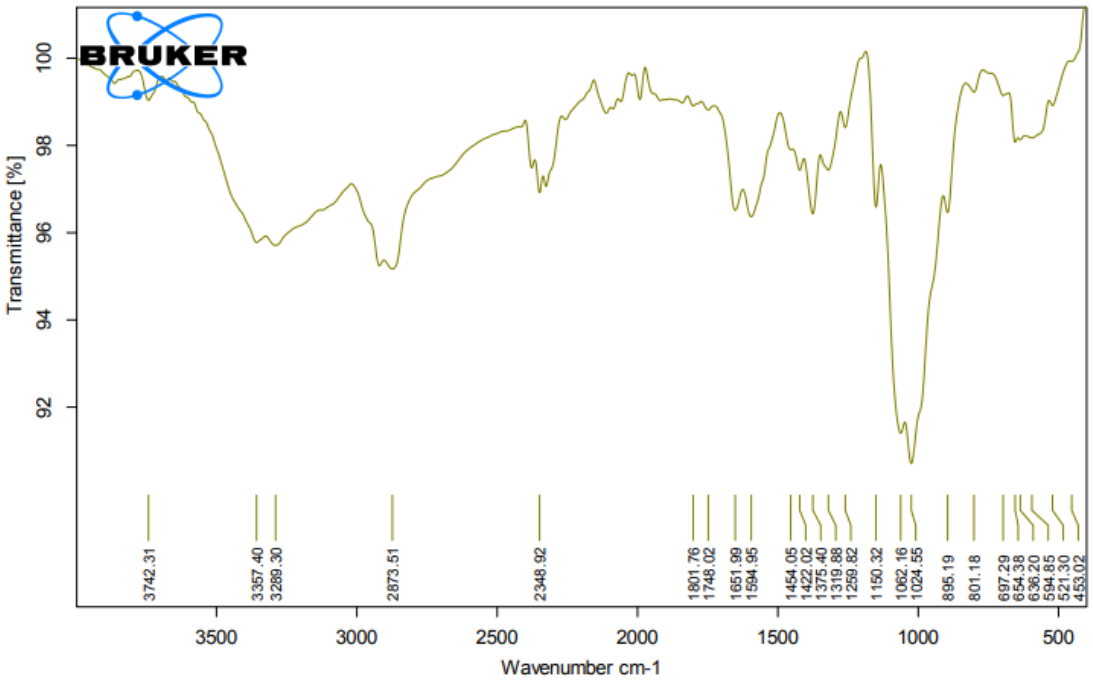
3.4 Adsorpsiyon Denemeleri

Yapılan çalışmada adsorpsiyon denemeleri için kesikli sistem kullanılmıştır. Öncelikle, adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla yaklaşık 10 mg CS-CMC adsorbanı, çözelti pH'ı 7 olan 250 ppm'lik çözeltide denge değerine ulaşana kadar 25°C'de bekletilmiştir. Adsorpsiyon izotermini belirlemek için ise çözelti başlangıç konsantrasyonu 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm olan çözeltilerde yine çözelti pH'ı 7 ve yaklaşık 10 mg CS-CMC adsorbanı kullanılarak 25°C'de AMP adsorpsiyonu için deneysel çalışmalar yürütülmüştür. AMP konsantrasyonu UV−Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1800) kullanılarak 260 nm dalga boyu için hesaplanmıştır. AMP adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermleri Bölüm 1.5- Bölüm 1.7'de anlatıldığı gibi belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 FTIR Analizi Sonuçları

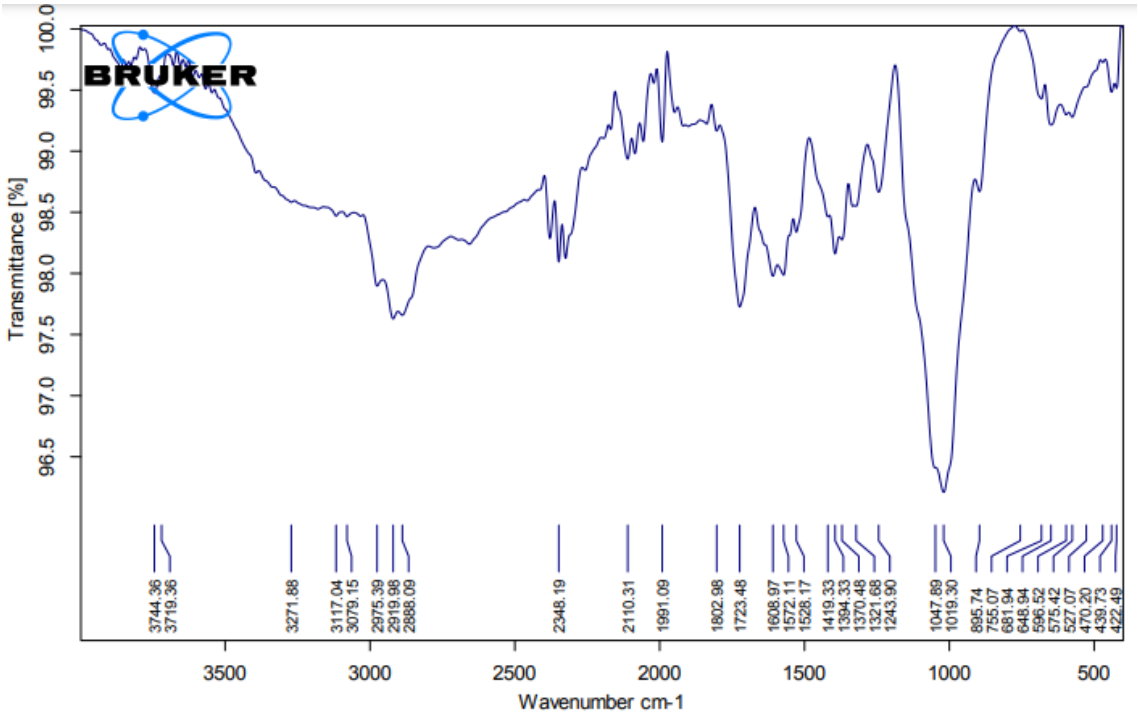
Yapılan çalışmada hazırlanan EPC ile çapraz bağlanmış CS, CS-CMC adsorbanı, AMP ve AMP adsorplamış CS-CMC adsorbanlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.1-Şekil 4.4'te sunulmuştur. EPC ile çapraz bağlanmış CS taneciğine ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.1) 3289 ile 3357 cm^{-1} aralığında görülen geniş bant OH ve NH_2 gruplarının varlığını göstermektedir. 1025 ve 1150 cm^{-1}'de görülen pikler alkolik C-O ve C-N gerilme titreşimleridir. 2920 ve 2874 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise sırasıyla asimetrik ve simetrik CH_2 gruplarına karşılık gelmektedir. C-N ve C-O-C gerilmelerine atfedilen pikler ise sırasıyla, 1375 ve 1269 cm^{-1}'de görülmektedir (Kim *et al.* 2012).



Şekil 4.1 EPC ile çapraz bağlanmış CS taneciğine ait FTIR spektrumu

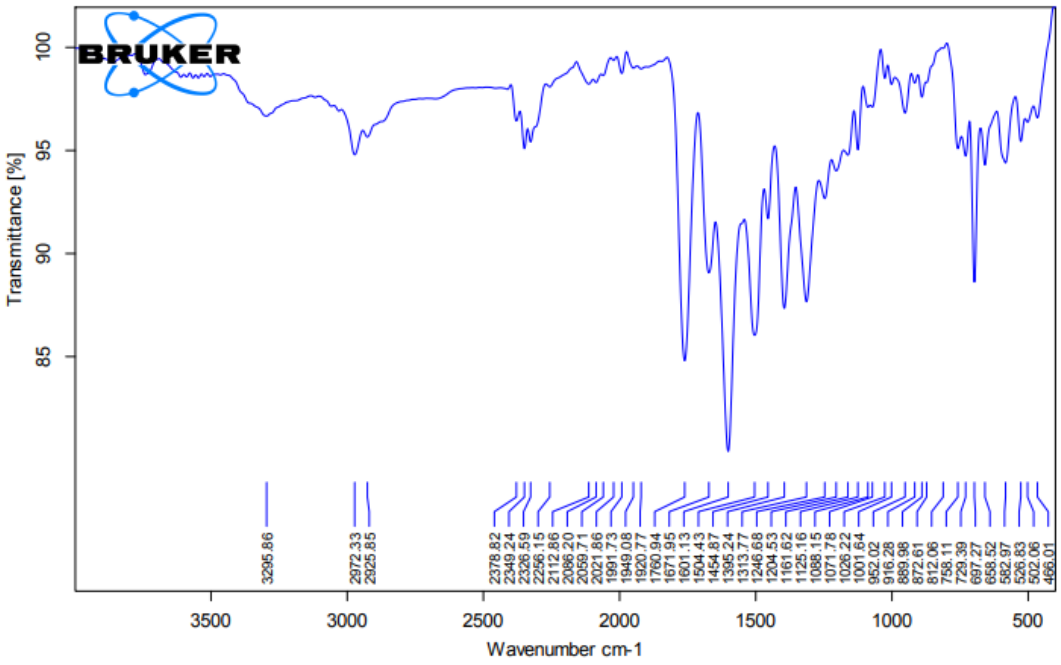
Şekil 4.2'de çapraz bağlanmış CS'nin çapraz bağlanmış CMC ile oluşturduğu kompleks taneciğe ait FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrumda çapraz bağlı CS'ye ait pikler dışında 1723 cm^{-1}'de görülen pik serbest karboksilik asit gruplarının karbonil bandına

ve çapraz bağlanma süresinde oluşan ester yapının karbonil gruplarına atfedilmektedir (Mali *et al.* 2018, Aswathy *et al.* 2022).

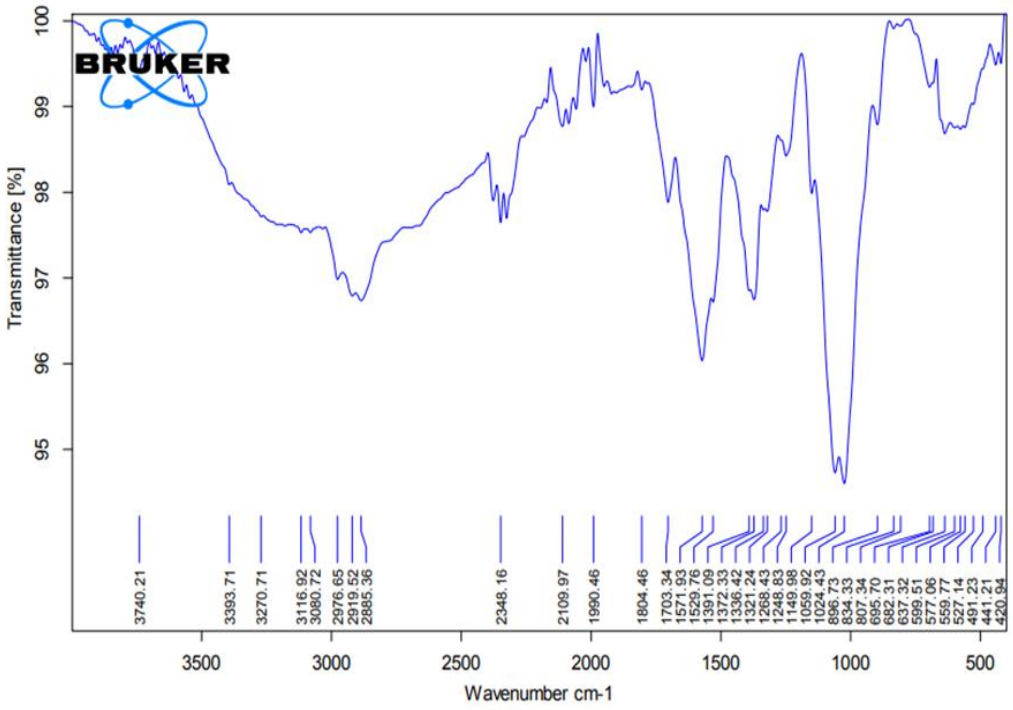


Şekil 4.2 CS-CMC kompleks taneciğe ait FTIR spektrumu

Şekil 4.3'te adsorplanan ilaç AMP'ye ait FTIR spektrumu verilmektedir. AMP, farklı fonksiyonel gruplarının karakteristik piklerine sahiptir. 3296 cm^{-1}'deki pik N-H gerilme titreşiminden, 2972 cm^{-1}'deki pik ise aromatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1601 cm^{-1}'deki pik, ikincil amid grubunun C=O gerilme titreşimine atfedilmektedir. Karbonil (C=O) gerilme ve karboksilat anyonu gerilme titreşimleri sırasıyla 1761 ve 1672 cm^{-1}'de gözlenmektedir. 1455 ve 1395 cm^{-1}'deki pikler C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Mundargi *et al.* 2008). Şekil 4.4'te AMP adsorplamış CS-CMC adsorbanına ait FTIR spektrumu verilmektedir. AMP adsorplamış CS-CMC adsorbanına ait spektrum adsorpsiyona uğramamış taneciklerin spektrumundan farklı değildir. CS-CMC adsorbanına ait spektrumda gözlenen karakteristik pikler dışında AMP'ye ait piklerde mevcuttur, ancak bu pikler birbirleriyle girişim yaptıkları için belirgin değildir.



Şekil 4.3 Adsorplanan ilaç AMP'ye ait FTIR spektrumu



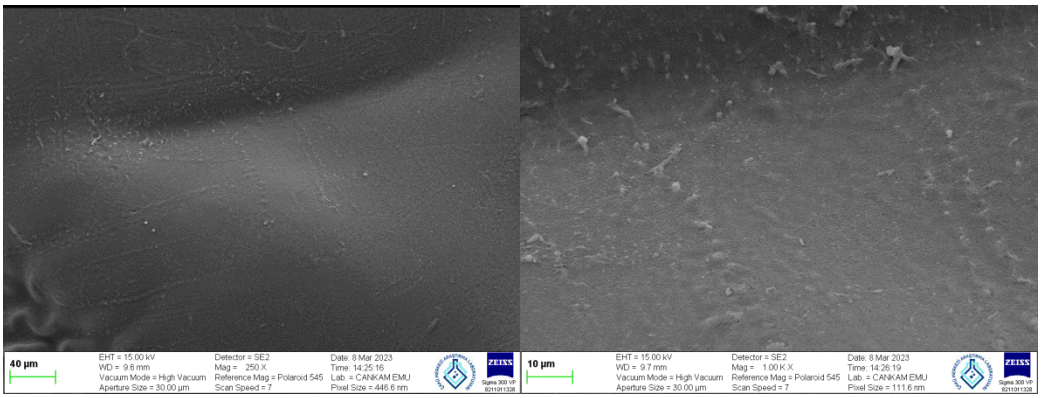
Şekil 4.4 AMP adsorplamış CS-CMC adsorbanına ait FTIR spektrumu

4.2 BET Analizi Sonuçları

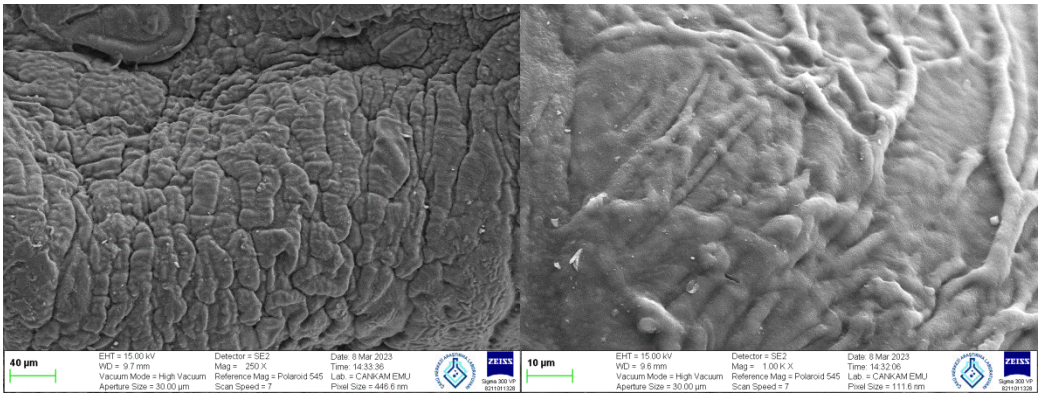
Yapılan BET analizi sonucuna göre, kompleks adsorban CS-CMC'nin adsorpsiyon öncesi spesifik yüzey alanı 7,30 m^2/g iken, adsorpsiyon sonrası 22,72 m^2/g bulunmuştur.

4.3 SEM/EDX Analiz Sonuçları

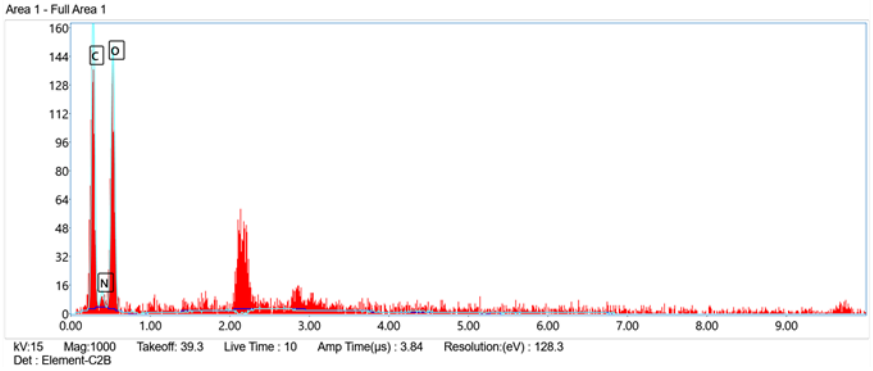
Hazırlanan CS-CMC adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sunulmuştur. Görüntüler değerlendirildiğinde, adsorpsiyon öncesi CS-CMC numunesinin poroz olmayan hafif pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahip olduğu, adsorpsiyon sonrasında ise yüzey tabakasında kalınlaş olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelere ait EDX analizi sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de sunulmuştur. Analize göre, adsorpsiyon öncesi % ağırlık değerleri: % 42,95 karbon, % 6,97 azot ve % 50,08 oksijen iken adsorpsiyon sonrası % ağırlık değerleri adsorplanan AMP'nin yapısındaki kükürtten dolayı % 47,70 karbon, % 6,41 azot, % 41,76 oksijen ve % 4,13 kükürt olarak değişmiştir.



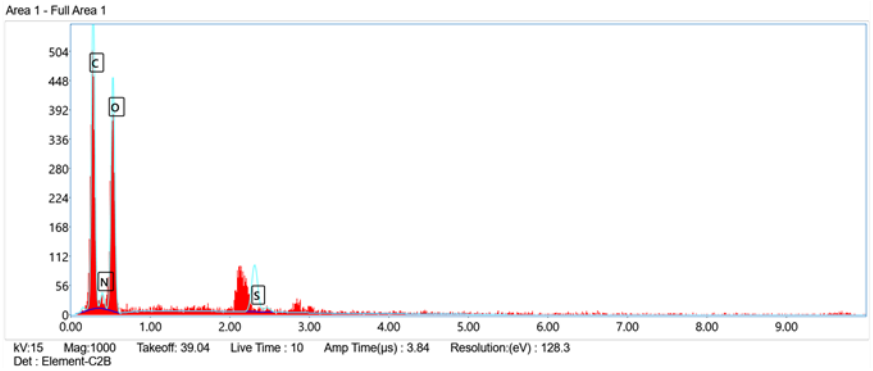
Şekil 4.5 Adsorpsiyon öncesi CS-CMC numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.6 Adsorpsiyon sonrası CS-CMC numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.7 Adsorpsiyon öncesi CS-CMC numunesine ait EDX analizi sonucu

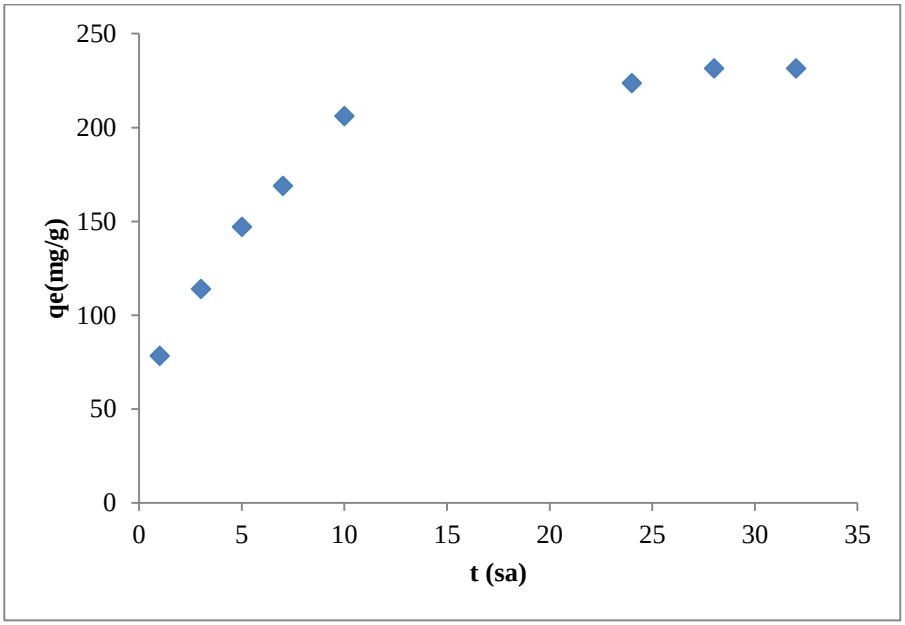


Şekil 4.8 Adsorpsiyon sonrası CS-CMC numunesine ait EDX analizi sonucu

4.4 Adsorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için yaklaşık 10 mg CS-CMC adsorbanı, pH'ı 7 olan 250 ppm'lik çözeltide denge değerine ulaşana kadar 25°C'de bekletilmiştir. Zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki artış Şekil 4.9'da verilmektedir. Elde edilen

sonuca göre proses 28. saatten sonra kapasite artışı göstermeyip, dengeye ulaşmaktadır ve bu saatteki adsorpsiyon kapasitesi 231,41 mg/g olarak bulunmuştur.

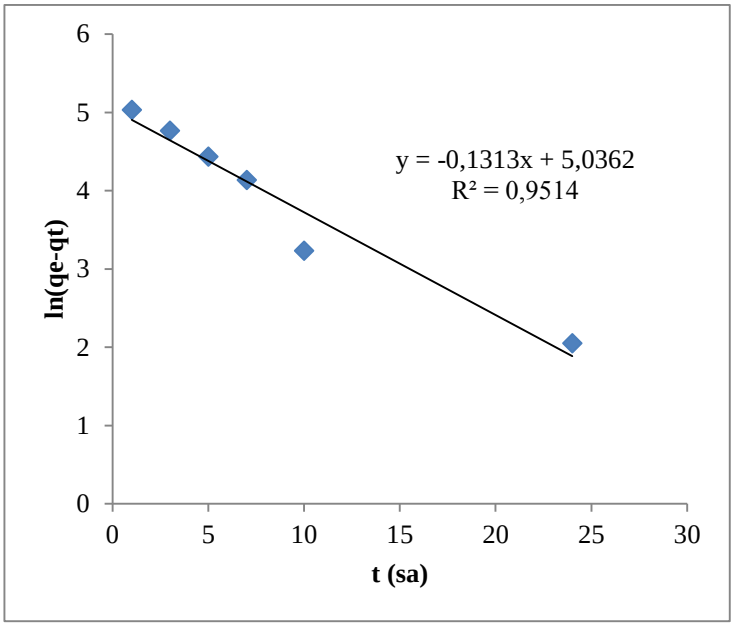


Şekil 4.9 Sürenin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

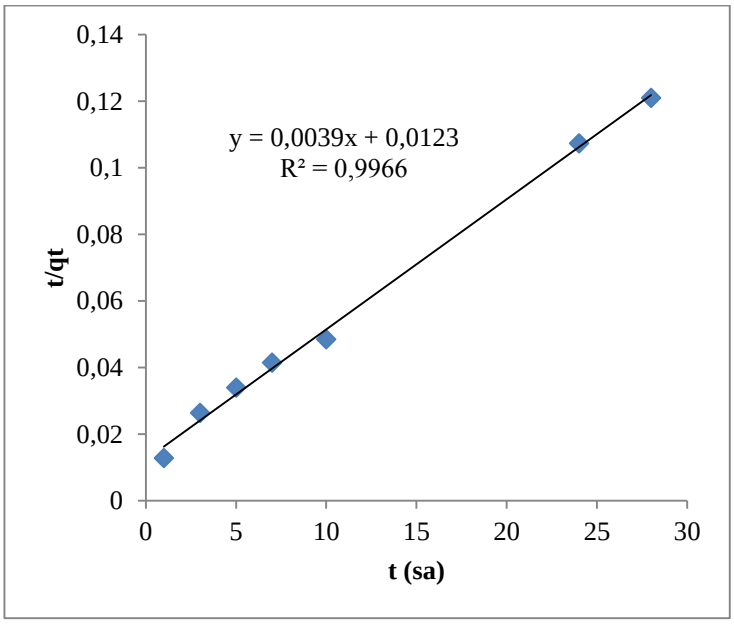
Adsorpsiyon prosesinin kinetik parametrelerini belirlemek için Bölüm 1.6'da verilen eşitlikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.10 ile Şekil 4.11'de sunulmuştur. Buna göre, yalancı ikinci dereceden model kullanılarak hesaplanan q_e değeri ile deneysel olarak elde edilen q_e değeri birbirine daha yakın olduğu ve daha yüksek r^2 değerine sahip olduğu için bu model daha uyumlu bulunmuştur.

Çizelge 4.1 AMP adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri

Kinetik modeller	Hesaplanan parametreler
Yalancı birinci dereceden	k_1= 0,1313 sa^{-1} q_e= 153,88 mg/g r^2= 0,9514
Yalancı ikinci dereceden	k_2= 1,24×10^{-3} g/mg.sa q_e= 256,41 mg/g r^2= 0,9966



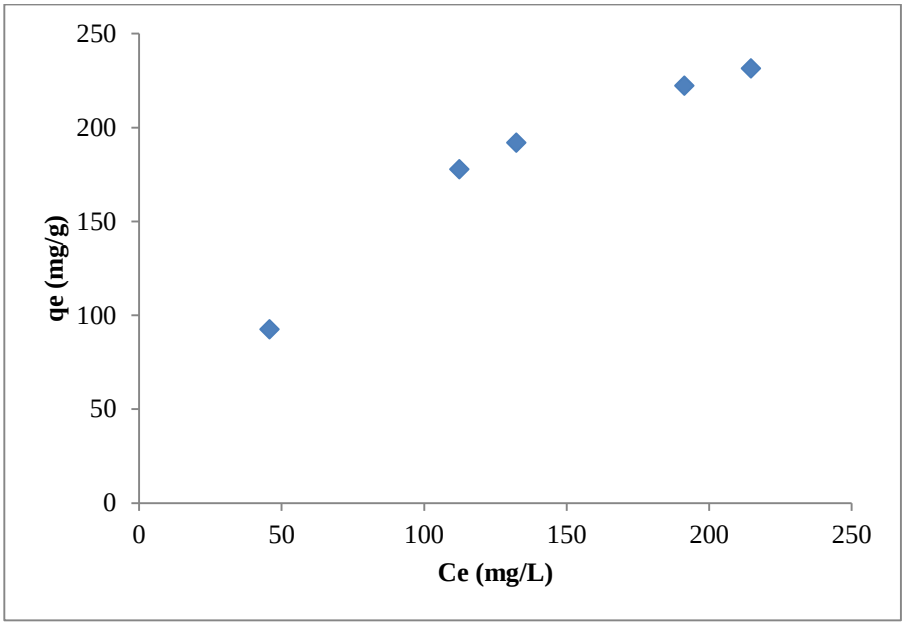
Şekil 4.10 AMP adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden model grafiği



Şekil 4.11 AMP adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden model grafiği

Adsorpsiyon izotermini incelemek için çözelti başlangıç konsantrasyonu 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm olan çözeltilerde yine pH 7 ve yaklaşık 10 mg CS-CMC adsorbanı kullanılarak 25°C'de AMP adsorpsiyonu için deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Dengedeki çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.12'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlar prosesin dengeye geldiği süre olan 28

sa sonundaki verilerdir. Bu verilere göre q_e değerleri başlangıçtaki çözelti konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermektedir.

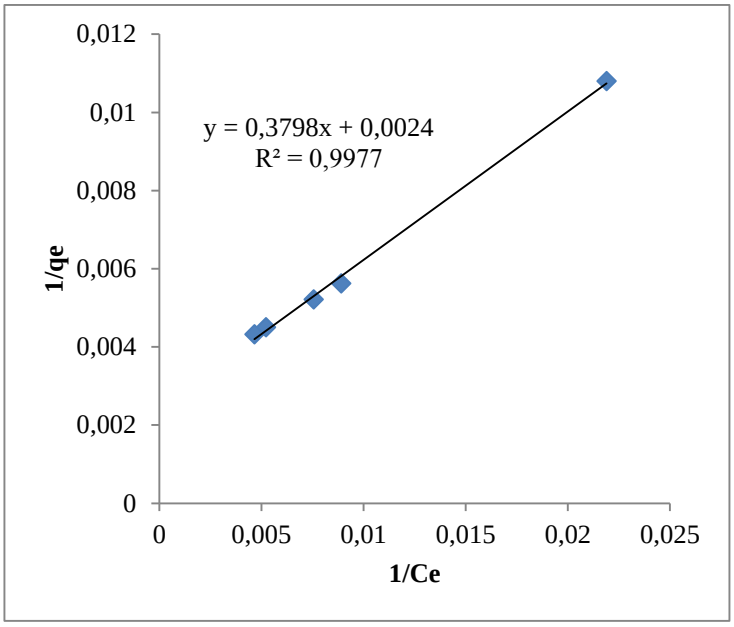


Şekil 4.12 C_e - q_e grafiği

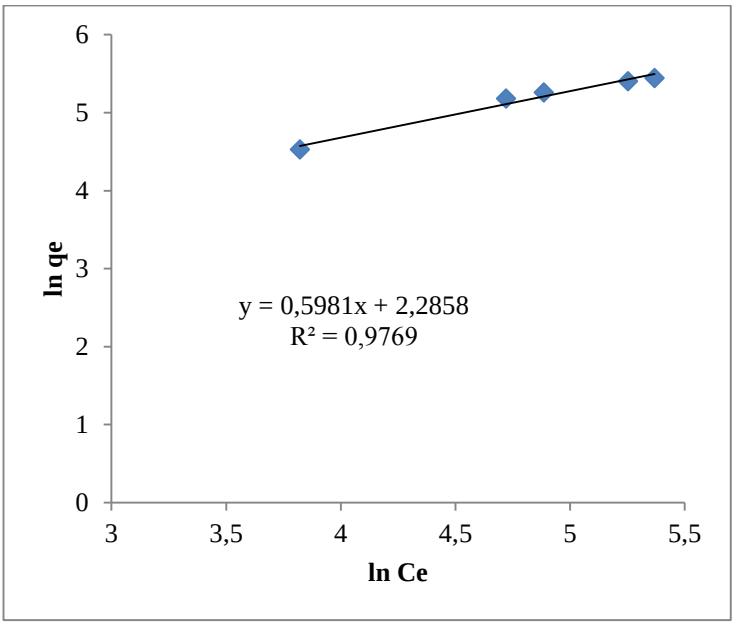
Adsorpsiyon prosesinin izoterm parametrelerini belirlemek için Bölüm 1.7'de verilen eşitlikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.13 ile Şekil 4.14'de sunulmuştur. Buna göre, Langmuir modeline ait R_L değerinin 0 ile 1 aralığında olması ve daha yüksek r^2 değerine sahip olması bu modelin daha uyumlu olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.2 AMP adsorpsiyonuna ait izoterm model parametreleri

Langmuir				Freundlich		
b (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	r^2	K_F ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$)	1/n	r^2
0,0063	416,67	0,387	0,9977	9,83	0,5981	0,9769



Şekil 4.13 AMP adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.14 AMP adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden çapraz bağlı CS ve CMC ile hazırlanan kompleks adsorban tanecikleri ile AMP adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan adsorbanın, adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki fiziksel ve morfolojik karakterizasyonu FTIR, BET ve SEM/EDX analizleri ile ortaya konmuştur. Uygulama koşullarında önerilen temas süresi 28 sa olarak belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar prosesin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Elde edilen deneysel verilere göre denge adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, prosesin uygulanabilirliğine ve hastane atık suyu ve farmasötik endüstriyel atık su gibi AMP içeren suların arıtımında CS-CMC adsorbanının uygulama potansiyelini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Abd El-Monaem, E. M., Eltaweil, A. S., Elshishini, H. M., Hosny, M., Abou Alsoaud, M. M., Attia, N. F. and Omer, A. M. 2022. Sustainable adsorptive removal of antibiotic residues by chitosan composites: An insight into current developments and future recommendations. Arab. J. Chem., 10(3): 743.

Abdel-Halim, E. S. and Al-Deyab, S. S. 2011. Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers. Carbohydr. Polym., 84(1): 454-458.

Adriano, W. S., Mendonça, D. B., Rodrigues, D. S., Mammarella, E. J. and Giordano, R. L. 2008. Improving the properties of chitosan as support for the covalent multipoint immobilization of chymotrypsin. Biomacromolecules, 9(8): 2170-2179.

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H. and Guo, W. 2015. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. Sci. Total Environ., 532: 112-126.

Akhil, D., Lakshmi, D., Senthil Kumar, P., Vo, D. V. N. and Kartik, A. 2021. Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater. Environ. Chem. Lett., 19: 1477-1507.

Aswathy, S. H., NarendraKumar, U. and Manjubala, I. 2022. Physicochemical Properties of Cellulose-Based Hydrogel for Biomedical Applications. Polymers, 14(21): 4669.

Ayati, A., Heravi, M. M., Daraie, M., Tanhaei, B., Bamoharram, F. F. and Sillanpaa, M. 2016. $H_3PMo_{12}O_{40}$ immobilized chitosan/Fe_3O_4 as a novel efficient, green and recyclable nanocatalyst in the synthesis of pyrano-pyrazole derivatives. J. Iran. Chem. Soc., 13, 2301-2308.

Bakshi, P. S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K. and Kumar, N. S. 2020. Chitosan as an environment friendly biomaterial–a review on recent modifications and applications. Int. J. Biol. Macromol., 150: 1072-1083.

Balarak, D., Khatibi, A. D. and Chandrika, K. 2020. Antibiotics Removal from Aqueous Solution and Pharmaceutical Wastewater by Adsorption Process: A Review. Int. J. Pharm. Investig., 1: 2.

Bilal, M., Mehmood, S., Rasheed, T. and Iqbal, H. M. 2020. Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. Curr. Opin. Environ. Sci. Health., 13: 68-74.

Braihi, A. J., Salih, S. I., Hashem, F. A. and Ahmed, J. K. 2014. Proposed cross-linking model for carboxymethyl cellulose/starch superabsorbent polymer blend. Int. J. Mater. Sci. Appl., 3(6): 363-369.

Chang, S. H., Lin, H. T. V., Wu, G. J. and Tsai, G. J. 2015. pH Effects on solubility, zeta potential, and correlation between antibacterial activity and molecular weight of chitosan. Carbohyd. Polym., 134: 74-81.

Chen, A. H., Liu, S. C., Chen, C. Y. and Chen, C. Y. 2008. Comparative adsorption of Cu (II): Zn (II): and Pb (II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. J. Hazard. Mater., 154(1-3): 184-191.

Da Silva Alves, D. C., Healy, B., Pinto, L. A. D. A., Cadaval Jr, T. R. S. A. and Breslin, C. B. 2021. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments. Molecules, 26(3): 594.

De Farias, B. S., Grundmann, D. D. R., Rizzi, F. Z., Martins, N. S. S., Junior, T. R. S. A. C. and de Almeida Pinto, L. A. 2019. Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: Effect on physicochemical properties. Food Res. Int., 123: 88-94.

Del Vecchio, P., Haro, N. K., Souza, F. S., Marcílio, N. R. and Féris, L. A. 2019. Ampicillin removal by adsorption onto activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamics. Water Sci. Technol., 79(10): 2013-2021.

Dutta, J. and Mala, A. A. 2020. Removal of antibiotic from the water environment by the adsorption technologies: A review. Water Sci. Technol., 82(3): 401-426.

Edet, U. A. and Ifelebuegu, A. O. 2020. Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste. Processes, 8(6): 665.

Farrokhi, Z., Ayati, A., Kanvisi, M. and Sillanpää, M. 2019. Recent advance in antibacterial activity of nanoparticles contained polyurethane. J. Appl. Polym. Sci., 136(4): 46997.

Glover, D. D., Lalka, D. and Monif, G. R. 1996. Ampicillin vs. Penicillin for in utero therapy. Infect. Dis. Obstet. Gynecol., 4(1): 43-46.

Ha, H. T., Minh, T. D., Nguyet, H. M. and Sharma, A. K. 2021. Ampicillin adsorption onto amine-functionalized magnetic graphene oxide: synthesis, characterization and removal mechanism. Korean J. Chem. Eng., 38: 22-31.

Hollabaugh, C. B., Burt, L. H. and Walsh, A. P. 1945. Carboxymethylcellulose. Uses and applications. Ind. Eng. Chem., 37(10): 943-947.

Homem, V. and Santos, L. 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review. J. Environ. Manage., 92(10): 2304-2347.

Ibrahim, M., Osman, O. and Mahmoud, A. A. 2011. Spectroscopic analyses of cellulose and chitosan: FTIR and modeling approach. J. Comput. Theor. Nanosci., 8(1): 117-123.

Islam, M. A., Chowdhury, M. A., Mozumder, M. S. I. and Uddin, M. T. 2021. Langmuir adsorption kinetics in liquid media: Interface reaction model. ACS Omega, 6(22): 14481-14492.

Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Davoodi, R., Tanhaei, B., Karimi, F., Malekmohammadi, S. and Sillanpää, M. 2021. Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review. J. Clean. Prod., 291: 125880.

Kim, T. Y., Park, S. S. and Cho, S. Y. 2012. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. J. Ind. Eng. Chem., 18(4): 1458-1464.

Kubota, N. and Eguchi, Y. 1997. Facile preparation of water-soluble N-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its water-solubility. Polym. J., 29(2): 123-127.

Kumar, D., Gihar, S., Shrivash, M. K., Kumar, P. and Kundu, P. P. 2020. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications. Int. J. Biol. Macromol., 163: 2097-2112.

Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc., 38(11): 2221-2295.

Lazaridis, N. K. and Asouhidou, D. 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO_3 hydrotalcite. Water Res., 37(12): 2875-2882.

Maitra, J. and Shukla, V. K. 2014. Cross-linking in hydrogels-a review. Am. J. Polym. Sci., 4(2): 25-31.

Mali, K. K., Dhawale, S. C., Dias, R. J., Dhane, N. S. and Ghorpade, V. S. 2018. Citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose-based composite hydrogel films for drug delivery. Indian J. Pharm. Sci., 80(4): 657-667.

Mane, S., Ponrathnam, S. and Chavan, N. 2015. Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: a review. Can. Chem. Trans., 3(4): 473-485.

Miretzky, P. and Cirelli, A. F. 2009. Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. J. Hazard. Mater., 167(1-3): 10-23.

Mundargi, R. C., Shelke, N. B., Rokhade, A. P., Patil, S. A. and Aminabhavi, T. M. 2008. Formulation and in-vitro evaluation of novel starch-based tableted microspheres for controlled release of ampicillin. Carbohydr. Polym., 71(1): 42-53.

Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., Umar, M. T., Abdulhamid, Z. and Muhammad, A. I. 2022. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. CaJoST, 4(1): 20-26.

Nairi, V., Medda, L., Monduzzi, M. and Salis, A. 2017. Adsorption and release of ampicillin antibiotic from ordered mesoporous silica. J. Colloid Interface Sci., 497: 217-225.

Nasution, H., Harahap, H., Dalimunthe, N. F., Ginting, M. H. S., Jaafar, M., Tan, O. O. and Herfananda, A. L. 2022. Hydrogel and effects of crosslinking agent on cellulose-based hydrogels: A review. Gels, 8(9): 568.

Obaid, S. A. 2020. Langmuir, Freundlich and Tamkin adsorption isotherms and kinetics for the removal aartichoke tournefortii straw from agricultural waste. J. Phys.: Conf. Ser., 1664(1): 012011.

Phoon, B. L., Ong, C. C., Saheed, M. S. M., Show, P. L., Chang, J. S., Ling, T. C. and Juan, J. C. 2020. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. J. Hazard. Mater., 400: 122961.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M. and Zhang, Q. X. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. J. Zhejiang Univ.-Sc. A, 10(5): 716-724.

Rahardjo, A. K., Susanto, M. J. J., Kurniawan, A., Indraswati, N. and Ismadji, S. 2011. Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. J. Hazard. Mater., 190(1-3): 1001-1008.

Rahman, M. S., Hasan, M. S., Nitai, A. S., Nam, S., Karmakar, A. K., Ahsan, M. S. and Ahmed, M. B. 2021. Recent developments of carboxymethyl cellulose. Polymers, 13(8): 1345.

Sahoo, T. R. and Prelot, B. 2020. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In: Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants, Bonelli, B., Freyria, F., Rossetti, I., Sethi, R. (eds), pp. 161-222, Elsevier.

Sampranpiboon, P., Charnkeitkong, P. and Feng, X. 2014. Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. WSEAS Trans. Environ. Dev., 10: 35-47.

Sanchez-Salvador, J. L., Balea, A., Monte, M. C., Negro, C. and Blanco, A. 2021. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. Int. J. Biol. Macromol., 178: 325-343.

Santos, J. C., Mansur, A. A. and Mansur, H. S. 2013. One-step biofunctionalization of quantum dots with chitosan and N-palmitoyl chitosan for potential biomedical applications. Molecules, 18(6): 6550-6572.

Sarmah, A. K., Meyer, M. T. and Boxall, A. B. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. Chemosphere, 65(5): 725-759.

Snyman, D., Hamman, J. H., Kotze, J. S., Rollings, J. E. and Kotze, A. F. 2002. The relationship between the absolute molecular weight and the degree of quaternisation of N-trimethyl chitosan chloride. Carbohydr. Polym., 50(2): 145-150.

Tanhaei, B., Ayati, A., Bamoharram, F. F. and Sillanpää, M. 2017. Magnetic EDTA functionalized Preyssler cross linked chitosan nanocomposite for adsorptive removal of Pb (II) ions. Clean–Soil Air Water, 45(10): 1700328.

Vieira, M. L., Pinheiro, C. P., Silva, K. A., Lutke, S. F., Cadaval, T. R. S. A., Dotto, G. and Pinto, L. A. D. A. 2019. Chitosan and cyanoguanidine-crosslinked chitosan coated glass beads and its application in fixed bed adsorption. Chem. Eng. Commun., 206(11): 1474-1486.

Xia, W., Liu, P., Zhang, J. and Chen, J. 2011. Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides. Food Hydrocoll., 25(2): 170-179.

Yoon, H. G., Kim, H. Y., Lim, Y. H., Kim, H. K., Shin, D. H., Hong, B. S. and Cho, H. Y. 2000. Thermostable chitosanase from Bacillus sp. strain CK4: cloning and expression of the gene and characterization of the enzyme. Appl. Environ. Microbiol., 66(9): 3727-3734.

Zhu, D., Cheng, H., Li, J., Zhang, W., Shen, Y., Chen, S. and Chen, S. 2016. Enhanced water-solubility and antibacterial activity of novel chitosan derivatives modified with quaternary phosphonium salt. Mater. Sci. Eng. C, 61: 79-84.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Mohammed Thabit Shihab SHIHAB

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2021-2023
Lisans	Tikrit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2006-2012