T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK ALJİNAT/GRAFEN NANOTOZ KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve SULARDAN İLAÇ ATIKLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İŞLEMLERİNDE KULLANILMASI

Samir ÇAVUŞOĞLU

DANIŞMAN
Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 11.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Serkan Emik
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Osman İSMAİL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince her konuda desteğini esirgemeyen, görüş ve düşünceleriyle yol gösteren tez danışmanım sayın Prof. Dr. Tülin Banu İYİM'e; çalışmamın planlamasında ve yürütülmesinde büyük emeği geçen diğer danışman hocam sayın Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT'e her şey için çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımı yapmama olanak sağlayarak laboratuvarlarını kullanmama izin veren Beykent Üniversitesi'ne; çalışmalarımda kullandığım ilaç etken maddelerinin temininde gerekli kolaylığı sağlamalarından dolayı Ali Raif İlaç Sanayi A.Ş.'ye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme; bilgi ve fikirlerini benimle paylaşarak her konuda destek olan, laboratuvar çalışmalarımda ve tez yazım aşamasında büyük emeği geçen değerli eşim Dr. Ferda CİVAN ÇAVUŞOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2019 Samir ÇAVUŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. SULARDAKİ İLAÇ KİRLİLİKLERİ 3
2.2. ADSORPSİYON 6
2.2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri/Türleri 6
2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon 6
2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon 7
2.2.1.3. İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon 7
2.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 7
2.2.2.1. Adsorban Özellikleri 8
2.2.2.2. Adsorbat özellikleri 8
2.2.2.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri 8
2.2.3. Adsorban Türleri 8
2.2.4. Adsorpsiyon İzotermleri 9
2.2.4.1. Langmuir İzotermi 9
2.2.4.2. Freundlich İzotermi 11
2.2.4.3. Temkin İzotermi 12
2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği 12
2.2.5.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Dereceden Tepkimeler 13
2.2.5.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Dereceden Tepkimeler 14
2.2.5.3. Weber ve Morris 14
2.3. KOMPOZİT MALZEMELER-ADSORBANLAR 14
2.3.1. Aljinat 14

2.3.2. Grafen 16
2.4. İLAÇ ETKEN MADDELERİ 17
2.4.1. Metformin HCl 17
2.4.1.1. Metformin HCL fiziksel özellikleri ve MSDS bilgileri 19
2.4.2. Siprofloksasin 19
2.4.2.1. Siprofloksasin fiziksel özellikleri ve MSDS bilgileri 21
2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 21
3. MALZEME VE YÖNTEM 26
3.1. KİMYASAL MADDELER 26
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER 26
3.2.1. Adsorbanların Sentezi 26
3.2.1.1. Sodyum aljinat boncuklarının sentezlenmesi (A) 26
3.2.1.2. Aljinat-grafen kompozitinin sentezlenmesi (A-GNP) 27
3.2.1.3. Aljinat- manyetik grafen kompozitinin sentezlenmesi (A-MGNP) 27
3.2.2. İlaç Çözeltilerinin Hazırlanması 28
3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları 28
3.3. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR 30
3.3.1. UV-Visible Spektrofotometre Cihazı 30
3.3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) 30
3.3.3. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) 31
3.3.4. Çalkalayıcı 32
4. BULGULAR 33
4.1. ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU 33
4.1.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) 33
4.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 35
4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 36
4.2.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi 36
4.2.1.1. Siprofloksasin-adsorban miktarının etkisi 36
4.2.1.2. Metformin HCl- adsorban miktarının etkisi 37
4.2.2. Dengeye Gelme Süresinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi 38
4.2.2.1. Siprofloksasin dengeye gelme süresinin etkisi 39
4.2.2.2. Metformin HCl dengeye gelme süresinin etkisi 40
4.2.3. pH'ın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi 41
4.2.3.1. Siprofloksasin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi 41

4.2.3.2. Metformin HCl adsorpsiyonuna pH'ın etkisi 42
4.2.4. İlaç Çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi 43
4.2.4.1. Siprofloksasin başlangıç konsantrasyonu etkisi 43
4.2.4.2. Metformin HCl başlangıç konsantrasyonu etkisi 44
4.2.5. Adsorpsiyon Denge Modellemeleri 45
4.2.5.1. Aljinat (A)- Siprofloksasin sistemi izoterm modelleri 45
4.2.5.3. Manyetik Grafen (A-MGNP)-Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri 50
4.2.5.4. Aljinat (A)-Metformin HCl adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri 52
4.2.5.5. Grafen (A-GNP)-Metformin HCl adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri 55
4.2.5.6. Manyetik Grafen (A-MGNP)-Metformin HCl adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri 57
4.2.6. Adsorpsiyon Kinetik Modellemeleri 60
4.2.6.1. A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi pseudo ikinci derece denklem kinetik modeli 60
4.2.6.2. A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi pseudo ikinci derece denklem kinetik model 62
4.2.6.3. A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik model 63
4.2.6.4. A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik modeli 64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 66
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: İlaç atıklarının ekosisteme yayılma profili ……... 4
Şekil 2.2: Sodyum aljinat kimyasal yapısı ….……... 15
Şekil 2.3: Grafen temsili kimyasal yapısı ……..……..……..... 16
Şekil 2.4: Metformin HCl kimyasal yapısı ……..…….…… 19
Şekil 2.5: Siprofloksasin kimyasal yapısı ……..…….……..…… 21
Şekil 3.1: Sodyum aljinat küresel malzeme ….……...…….. 28
Şekil 3.2: Sentezlenen adsorban malzeme …….……...……..... 29
Şekil 3.3: UV-Visible spektrofotometre cihazı ……..……..… 31
Şekil 3.4: Fourier transform infrared spekroskopisi ……..…..…… 32
Şekil 3.5: Termogravimetrik analiz cihazı ……..…… 33
Şekil 3.6: Çalkalayıcı ……...……. 33
Şekil 4.1: Adsorban malzemelerin adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumları ……..…... 34
Şekil 4.2: Adsorban malzemelerin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları …… 35
Şekil 4.3: Adsorban malzemelerin TGA grafikleri …….…….. 36
Şekil 4.4: Siprofloksasin-Adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi ..…… 38
Şekil 4.5: Metformin HCl-Adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi ……... 39
Şekil 4.6: Siprofloksasin-Adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi ……. 40
Şekil 4.7: Metformin HCl-Adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi ……..…. 41
Şekil 4.8: Siprofloksasin-Adsorpsiyon kapasitesinin pH bağlı değişimi …….…...….. 42
Şekil 4.9: Metformin HCl-Adsorpsiyon kapasitesinin pH bağlı değişimi …..…….…. 43
Şekil 4.10: İlaç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi ……..…… 44
Şekil 4.11: Başlangıç ilaç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi …….. 44
Şekil 4.12: Aljinat/**S**iprofloksasin Langmuir izotermi ……....……. 45
Şekil 4.13: Aljinat/**S**iprofloksasin Freundlich izotermi …….……..……. 46
Şekil 4.14: Aljinat/**S**iprofloksasin Temkin izotermi ……. 46
Şekil 4.15: A-GNP/Siprofloksasin Langmuir izotermi .……... 48
Şekil 4.16: A-GNP/Siprofloksasin Freundlich izotermi …...….....…… 48
Şekil 4.17: A-GNP/Siprofloksasin Temkin izotermi …….....…….…….. 49

Şekil 4.18: A-MGNP/Siprofloksasin Langmuir izotermi ……..……..…….. 50
Şekil 4.19: A-MGNP/Siprofloksasin Freundlich izotermi …….……..…….. 51
Şekil 4.20: A-MGNP/Siprofloksasin Temkin izotermi ……..…….. 51
Şekil 4.21: Aljinat/Metformin HCl Langmuir izotermi …….……...…….. 53
Şekil 4.22: Aljinat/Metformin HCl Freundlich izotermi ……..…… 53
Şekil 4.23: Aljinat/Metformin HCl Temkin izotermi …….……..……... 54
Şekil 4.24: A-GNP/Metformin HCL Langmuir izotermi ……..……... 55
Şekil 4.25: A-GNP/Metformin HCl Freundlich izotermi ……...…… 56
Şekil 4.26: A-GNP/Metformin HCl Temkin izotermi ……...……... 56
Şekil 4.27: A-MGNP/Metformin HCl Langmuir izotermi ……..…… 58
Şekil 4.28: A-MGNP/Metformin HCl Freundlich izotermi ……..……... 58
Şekil 4.29: A-MGNP/Metformin HCl Temkin izotermi ……..…… 59
Şekil 4.30: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin Pseudo 2.Derece denklem kinetik modeli …… 60
Şekil 4.31: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl Pseudo 2.Derece denklem kinetik modeli …… 61
Şekil 4.32: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin Weber-Morris denklem kinetik modeli …… 62
Şekil 4.33: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl Pseudo Weber-Morris denklem kinetik modeli ……..…….. 63

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Su ortamında bulunan ilaç kalıntıları ……..……..…….……... 5
Tablo 2.2: Kinolonların sınıflandırılması …….…...…….……..……...……. 21
Tablo 4.1: Malzemelerin TGA eğrilerinden elde edilen % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar ..…… 36
Tablo 4.2: Aljinat/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi için Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm parametreleri …….……..…… 47
Tablo 4.3: A-GNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri …...…… 49
Tablo 4.4: A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri **....**…… 52
Tablo 4.5: Aljinat/Metformin HCl adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri ……...…… 54
Tablo 4.6: A-GNP/Metformin adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri ……...…… 57
Tablo 4.7: A-MGNP/Metformin adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri ……...…… 59
Tablo 4.8: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sisteminin Pseudo 2. Derece denklem kinetik model parametreleri …...…… 61
Tablo 4.9: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sisteminin Pseudo 2. Derece denklem kinetik model parametreleri ……...…… 62
Tablo 4.10: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik model parametreleri ……..…… 63
Tablo 4.11: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik model parametreleri …….. 64

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

$\mathbf{a_L}$: Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit
$\mathbf{A_T}$: İzoterm denge bağlanma sabiti
$\mathbf{b_T}$: İzoterm sabiti
$\mathbf{b(A_L)}$: Langmuir sabiti
C_e : Adsorpsiyon prosesi sonunda çözeltide kalan madde konsantrasyonu
$\mathbf{C_0}$: Başlangıçta çözünen madde konsantrasyonu
$\mathbf{K_F}$: Freundlich izoterm sabiti
$\mathbf{K_L}$: Adsorbat maddenin adsorplanma kapasitesine bağlı sabit
n : Adsorpsiyon prosesinin yoğunluğu ya da şiddeti
$\mathbf{q_e}$: Birim adsorban madde üzerinde adsorplanan madde miktarı
$\mathbf{q_{max}}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
R : Gaz sabiti
T : Mutlak sıcaklık

Kısaltmalar **Açıklama**

A : Aljinat esaslı malzeme
AOP : İleri oksidasyon işlemi
A-GNP : Aljinat grafen nanotoz kompozit malzeme
A-MGNP : Manyetik aljinat grafen nanotoz kompozit malzeme
BET : Brauer-Emmet-Teller yöntemi
FESEM : Alan-emisyon taramalı elektron mikroskobu
FTIR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GNP : Grafen nanotoz
MB : Metilen mavisi
MGNP : Manyetik grafen nanotoz
MGOS : Manyetik grafen oksit süngeri
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
SEMEDX : Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi ile taramalı elektron mikroskobu
TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

TGA : Termogravimetrik analiz

UV-Vis : Ultraviyole görünür spektroskopisi

XPS : X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XRD : X-ışını kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK ALJİNAT/GRAFEN NANOTOZ KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE SULARDAN İLAÇ ATIKLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Samir ÇAVUŞOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

II. Danışman : Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

Bu tez çalışmasında; biyouyumlu, toksik olmayan sodyum aljinat (A) kullanılarak aljinat-grafen nanotoz (A-GNP) ve aljinat-Fe_3O_4-grafen nanotoz (A-MGNP) kompozit malzemeler sentezlenmiş ve sularda bulunabilecek Siprofloksasin ve Metformin HCl gibi zararlı ilaç atıklarının gideriminde kullanımı incelenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin, yapısal karakterizasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile; termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile belirlenmiştir. A, A-GNP ve A-MGNP malzemeleri adsorban olarak kullanılarak; adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, başlangıç kirletici (ilaç çözeltisi) konsantrasyonu, adsorbat çözeltisinin pH değeri ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi faktörlerin adsorpsiyon sürecine olan etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

A, A-GNP ve A-MGNP adsorbanları ile Siprofloksasin/Metformin HCl adsorpsiyon sistemlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için, üç farklı sıcaklıkta (25 ^oC, 35 ^oC ve 45 ^oC) gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinin sonuçları kullanılarak denge izoterm eşitlikleri

türetilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri arasından, adsorpsiyon süreciyle en uyumlu modelin R^2 ≥0,95 değerleri veren Langmuir izoterm modeli olduğu görülmüştür. Yapılan denemelerde (T=25 ^oC) Siprofloksasin adsorpsiyonu için adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (qm) sırasıyla; A için 11,49 mg/g, A-GNP için 15,53 mg/g ve A-MGNP için 10,06 mg/g olarak hesaplanmıştır. Metformin HCl adsorpsiyonu için adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; A için 2,53 mg/g, A-GNP için 3,12 mg/g ve A-MGNP için 1,84 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde, Siprofloksasin ve Metformin HCl adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın A-GNP olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon sistemlerinin kinetik mekanizmaları, pseudo ikinci derece ve Weber-Morris kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin pseudo ikinci mertebe (yalancı ikinci derece) kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Dolayısıyla adsorpsiyon mekanizmasının parçacıklar arası Weber-Morris difüzyon modeline uyum sağlamadığı anlaşılmıştır.

Bu çalışma; A, A-GNP ve A-MGNP malzemelerinin, Siprofloksasin ve Metformin HCl gibi kirleticilerin sulu çözeltilerden giderimi için kullanılabilecek alternatif adsorbanlar olduğunu göstermiştir.
Temmuz 2019, 89 sayfa.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, aljinat, manyetik grafen nanotoz, metformin HCl, siprofloksasin.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS OF MAGNETIC ALGINATE/GRAPHENE NANOPLATELET COMPOSITE FOR REMOVAL OF PHARMACEUTICALS WASTE FROM WATER

Samir ÇAVUŞOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

In this thesis; alginate-graphene nanoplatelet (A-GNP) and alginate-Fe_3O_4-graphene nanoplatelet (A-MGNP) composite materials synthesized using biocompatible, non-toxic sodium alginate (A) and these were used to remove harmful drug wastes such as ciprofloxacin and metformin HCl, which may be present in the waters. The structural characterizations of synthesized composites were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR); thermal properties were determined by Thermogravimetric Analysis (TGA) method. Using A, A-GNP and A-MGNP as adsorbents; the effects of adsorbent amount, adsorption time, initial contaminant concentration (pharmaceutical product solution), pH value of adsorbate solution and adsorption temperature on the adsorption process were investigated systematically.

In order to explain the mechanism of ciprofloxacin / metformin HCl adsorption systems with A, A-GNP and A-MGNP adsorbents, equilibrium isotherm equations were derived by using the

results of adsorption experiments at three different temperatures (25 ºC, 35 ºC and 45 ºC). Among the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models, Langmuir isotherm model which gives R^2 ≥0,95 values is the most compatible model with adsorption process. In the experiments (T=298 K), the maximum adsorption capacities (qm) of adsorbents for ciprofloxacin adsorption were calculated; 11,49 mg/g in A, 15,53 mg/g in A-GNP and 10,06 mg/g in A-MGNP, respectively. The maximum adsorption capacities of adsorbents for metformin adsorption were calculated; 2,53 mg/g in A, 3,12 mg/g in A-GNP and 1,84 mg/g in A-MGNP, respectively. When the results were evaluated, it was found that the most suitable adsorbent for ciprofloxacin and metformin HCl adsorption was A-GNP.

The kinetic mechanisms of adsorption systems were investigated using Yalancı ikinci derece and Weber-Morris kinetic models. Adsorption kinetics data fitted very well the pseudo second-order kinetic model. Therefore, it was understood that the adsorption mechanism was not suitable for the interparticle Weber Morris diffusion model.

As a result; A, A-GNP and A-MGNP materials have shown that alternative adsorbents that can be used for the removal of contaminants such as ciprofloxacin and metformin HCl from aqueous solutions.

July 2019, 89 pages.

Keywords: Adsorption, alginate, magnetic graphene nanoplatelet, metformin HCl, ciprofloxacin.

1. GİRİŞ

En gerekli doğal kaynaklardan biri olan su, yaşam için vazgeçilmezdir. İnsan faaliyetlerinin yoğunlaşması ve modern sanayinin hızlı ilerlemesiyle birlikte, farklı sektörlerden kaynaklanan atıklar ve arıtılmadan deşarj edilen atık su nedeniyle dünya çapında su kirliliği büyük bir problem haline gelmiştir [1,2].

Son yıllarda, ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin (Pharmaceutical and Personal Care Product, PPCP) kullanımı, insanların yaşam standartlarındaki iyileşme ile hızla artmaktadır. Nehirlerde ve yeraltı sularında tespit edilebilen tıbbi ilaçlar, böcek öldürücüler ve kozmetikler gibi PPCP'ler, normal hormon seviyesini değiştirebildiğinden, su ve insan için büyük risk oluşturmaktadır. Bu sadece insanların değil aynı zamanda hayvanların da sağlığını etkilemektedir [3].

İlaçlar, kolay içilebilmeleri ve uzun süre depolanabilmeleri amacı ile mümkün olduğu kadar dayanıklı ve sıvı fazda hareketlilikleri yüksek olacak şekilde üretilirler. Bu özelliklerinden dolayı, ilaç içindeki aktif maddeler ve biyotransformasyon ürünleri, ekosistemde birikerek çeşitli etkilere sebep olabilirler. Antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, betablokerler, kolesterol ilaçları, sitostatik ilaçlar, sentetik steroidler v.b. çeşitli araştırmalarla ekosistemde tespit edilen ilaçlardır [4].

PPCP kirliliği sorunu gün geçtikçe daha da ciddi bir hal almaktadır, bu nedenle araştırmacılar kirli suyu arıtmak için hızlı ve basit yöntemleri araştırmaya başlamışlardır. Bu yöntemler; elektrokimyasal bozunma, foto bozunma, koagülasyon-flokülasyon, moleküler tanıma yoluyla katı-faz ekstraksiyonu ozonlama ve ileri oksidasyon işlemlerinin (AOPs) yanı sıra [3], su kirliliğinin gideriminde; adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, kimyasal ve fiziksel çökeltme, ozonlama, damıtma, fotokataliz ve diğer yaklaşımlar dâhil olmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir [5, 6, 7].

Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, basit çalışması, nispeten düşük maliyeti, geri dönüştürülebilirliği, çok yönlülüğü, işlem verimliliği, çamur üretimi olmaması ve çok çeşitli adsorbanların mevcudiyeti nedeniyle uygun bir su arıtma yöntemi olarak kabul edilmiştir [5, 7, 8, 9].

Adsorpsiyon işlemlerinde; aktif karbon, zeolit, silika ve doğal bazlı (kabuklar, meyve kabukları) biyopolimerler gibi çeşitli adsorbanlar çalışılmış ve uygulanmıştır [10]. Aktif karbon, modifiye gözenekli silika ve zeolit gibi geleneksel adsorbanlar, tatmin edici adsorpsiyon kapasiteleri gösterememişler veya uzun temas süreleri gerektirmişlerdir. Ayrıca, klasik adsorbanların ayrılması ve yenilenmesi çoğu durumda zor veya ekonomik olarak uygun değildir. Bu nedenle, büyük yüzeyli malzemeler ve manyetik ayırma tekniği ilgi kazanmıştır [9].

Grafen nanotoz (nanoplatelet) (GNP) olarak adlandırılan yapılar yığılmış grafen tabakalarından oluşmaktadır. GNP malzemesinin plaka şeklinde olmasının avantajları; grafen yapısının proses içinde daha kolay kullanılabilmesi ve matris içerisinde dağılımının homojen bir şekilde olmasıdır [11]. Yeni geliştirilen karbon bazlı malzemelerin bir üyesi olan GNP, çevre kirliliğine sebep olan farklı kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Grafen esaslı malzemeler, tetrasiklin, sülfametoksazol, siprofloksasin, aspirin, asetaminofen ve kafein gibi farklı farmasötik adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmaktadır [12].

Manyetik özellikli nanomalzemeler, manyetik ayırmada olduğu gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulmuştur [7]. Bazı manyetik metal oksit tozlar, (Fe_2O_3, Fe_3O_4 ve Al_2O_3 gibi) potansiyel adsorbanlar olarak bilinir [8]. Fe_3O_4 nanoparçacıklar; basit sentezi, nispeten düşük maliyeti ve çevreye etkisinin daha az olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Şimdiye kadar, metal iyonlarını ve organik boyaları gidermek için yüksek verimli ve çevre dostu olan yüzey modifiyeli manyetik nano adsorbanlar kullanılmıştır [7].

Bu tez kapsamında; sodyum aljinat (A) esaslı aljinat-grafen nanotoz (A-GNP) ve aljinat-Fe_3O_4-grafen nanotoz (A-MGNP) kompozit malzemeler sentezlenerek sularda bulunabilecek siprofloksasin ve metformin HCl gibi zararlı ilaçların gideriminde kullanımı incelenmiştir. Sentezlenen kompozit malzemeler adsorban olarak kullanılarak; adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, başlangıç kirletici (ilaç çözeltisi) konsantrasyonu, adsorbat çözeltisinin pH değeri ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi faktörlerin adsorpsiyon sürecine olan etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon verilerine göre; Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri oluşturulmuş ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SULARDAKİ İLAÇ KİRLİLİKLERİ

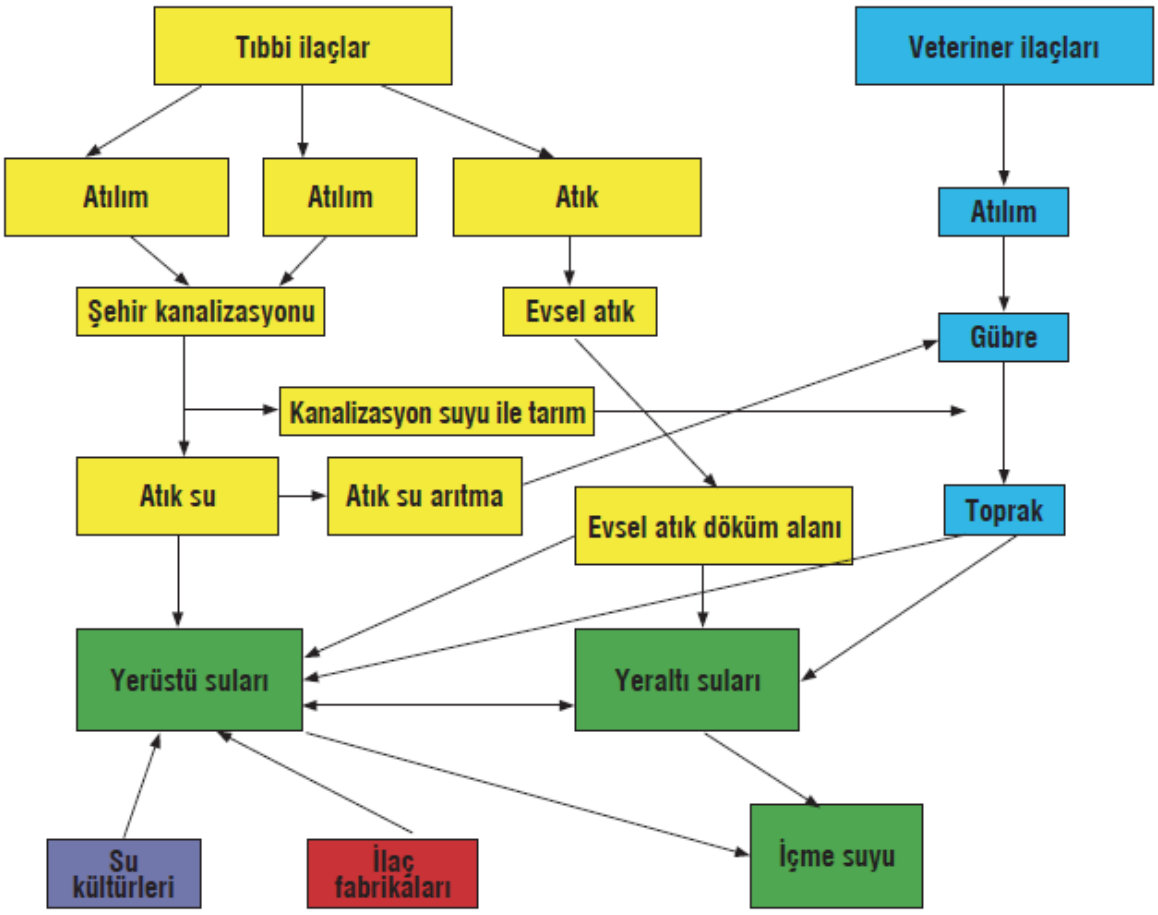
İnsan faaliyetlerinin yoğunlaşması ve sanayinin hızla gelişmesiyle birlikte, farklı sektörlerden kaynaklanan atıklar ve arıtılmadan deşarj edilen atık su nedeniyle su kirliliği büyük bir sorun haline gelmiştir. Su kirliliği; esas olarak endüstriyel atık, kaynak madenciliği, petrol sızıntısı, nükleer atık sızıntısı ve böcek ilaçlarının kullanımını içeren ve su içinde çeşitli zararlı artıklar bırakan, insan toplumunun hayatta kalmasını ve gelişmesini tehlikeye atan en ciddi sorunlardan biridir [1,2]. Son yıllarda, ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin (PPCP) kullanımıda, insanların yaşam standartlarındaki iyileşme ile hızla artmaktadır. Sularda tespit edilen tıbbi ilaçlar, böcek öldürücüler ve kozmetikler gibi PPCP'ler, hormon seviyesini değiştirebildiğinden su ve insan için büyük risk oluşturmaktadır [3]. Bu nedenle kirleticilerin sudan etkili ve verimli bir şekilde uzaklaştırılması önemli bir konu haline gelmiştir [2].

İlaç endüstrisi son yıllarda hızla gelişme göstermekte ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde ilaçların üretildiği veya tüketildiği alanlarda atık yönetimi gelişime uyum sağlayamamaktadır. İlaçların, üretim aşamasından son tüketim aşamasına kadar kullanılan birtakım kimyasallar atık olarak çevreye geçtiklerinde yer altı ve yer üstü doğal kaynaklara verdikleri etkiler oldukça fazla olmaktadır [13].

Kullanılmayan ya da son kullanma tarihi bitmiş ilaçlar çöp kutularına, lavabo ya da tuvaletlere atılmakta; topikal kullanıma sahip ilaçlar banyo esnasında yıkama suyuna karışmakta ve oral yolla kullanılan ilaçların bir kısmı bağırsaklarda emilmeden kendileri ya da kalıntıları idrar ve dışkı yolu ile kanalizasyon suyuna karışmaktadır. Bu durum ekosistem açısından çok tehlikelidir [13].

Bunun sonucu olarak yer altı ve yer üstü suları kirleten ilaç atıklarının, özellikle antibiyotiklerin, yarılanma ömürleri uzun olduğu için uzun zaman doğada bulunabilirler. Ekosisteme karışan atıklar ortamda bulunan organizmaları etkilemekte, ekosisteme ve dolayısı ile de insan sağlığı için önemli derece tehdit oluşturmaktadır [14].

İlaç atıklarının ekosisteme yayılma profili Şekil 2.1'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir [13].



Şekil 2.1: İlaç atıklarının ekosisteme yayılma profili [13].

Farmastötik atıklar, atık su arıtım yöntemleri ile tam olarak yok edilememekte ve çevrede biyolojik olarak bozunmamaktadır. İlaç atıkları arıtma tesislerinde diğer organik ya da inorganik bileşikler ile su kaynaklarına ulaşmakta ya da doğrudan doğal ortama verilmektedir. Arıtma tesislerinin büyük bir kısmı kentsel atık suları arıtmak için tasarlanmıştır. Bu nedenle ilaç atıklarını arıtamamakta ve tesis çıkış sularında genellikle ilaç kalıntılarına ait mikro kirleticilere rastlanmaktadır.

Su ortamında bulunan ilaç kalıntılarına ait bilgiler Tablo 2.1'de verilmiştir [15].

Tablo 2.1: Su ortamında bulunan ilaç kalıntıları [15].

İlaç Türü	Etken Madde
Antibiyotikler (sulfonomitler)	Sulfametokzazol, Sulfaklorpridazin, Sulfamerazin, Sulfatiyazol, sulfadimetokzin, Sulfametiyazol
Analjezikler/ antienflamatuvar ilaçlar	Diklofenak, İbuprofen, Ketorofen, Naproksen, İndometasin, Fenoprofen, Fenazon, Asetaminofen (Parasetamol), Asetilsalisilikasit, Demetilaminofenazon, Meklofenamik asit,
Lipid düzenleyiciler	Bezafibrat, Gemfibrozil, Klofibrik asit, Fenofibrik asit
Antiepileptik-Antihipertansif ilaçlar	Karbamazepin, Primidon, Metoprolol, Propranolol, Nadolol, Karazolol, Timolol, Betakzolol, Bisoprolol
Diğer bulunanlar	İopromit, Diatrizoat, Metformin (antidiabetik ajan), Fluokzetin(antidepresan)

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki odak noktası mevcut kaynak kullanımını ve temiz su kaynaklarının yükünü azaltmaktır [16].

Su kirliliğinin gideriminde; adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, kimyasal ve fiziksel çökeltme, süperkritik oksidasyon işlemleri, ozonlama, damıtma, fotokataliz ve diğer yaklaşımlar dâhil olmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon; basit çalışması, düşük maliyeti, geri dönüştürülebilirliği, işlem verimliliği ve çok çeşitli adsorbanların mevcudiyeti nedeniyle su arıtma yöntemlerinden uygun bir yöntem olarak kabul edilmiştir [5, 6, 7, 8, 9].

2.2. ADSORPSİYON

Adsorpiyon prosesi iki fazın birbirinden ayrıldığı ara yüzeyde meydana gelen tutunmadır. Bu işlem katılar ile sıvılar, sıvılar ile sıvılar, gazlar ile sıvılar ya da katılar ile gazların ara yüzeylerinde meydana gelebilmektedir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde bulunan molekül yapıların fiziksel ve kimyasal bağlarından meydana gelir. Adsorpsiyon işleminin temel prensibi, fazların aralarındaki yüzeyde moleküllere etki eden ve dengeye gelmemiş olan kuvvetlerin diğer moleküller ile etkileşime girmesi sonucu dengeye gelmesi işlemi olarak tanımlanabilir [17, 18].

Adsorpsiyon işlemlerinde; adsorplama işlemini yapan maddelere adsorban, adsorplanan maddelere ise adsorbat adı verilir [13]. Adsorpsiyon; adsorban çeşitliliğine sahip olması, tasarımının basitliği, düşük maliyeti, kullanım kolaylığı ve verimliliğin yüksek olması nedeniyle kirleticilerin kirli sudan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Ayrıca göreceli olarak düşük miktarlarda toksik yan ürün ortaya çıkarması nedeni ile gelecek vadeden bir yöntemdir [19, 20].

2.2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri/Türleri

Adsorpiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyon olmak üzere üç türü mevcuttur [21]. Adsorbanın yüzeyi ile adsorbatın molekülleri arasındaki etkisini gösteren kuvvetler incelenerek sınıflandırılma yapılmaktadır [18].

2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin adsorbatın molekülleri ile zayıf Van der Waals bağları kurduğu tür fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorban ile adsorbat arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur. Eğer adsorban yüzeyinde adsorban molekülleri hareketli

durumda kalıyorsa ve herhangi bir yere bağlanmıyorsa bu proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için gereken aktivasyon enerjisi düşük olacağından prosesin gerçekleşmesi için düşük sıcaklık yeterlidir [18, 21].

Fiziksel adsorbsiyon prosesinde, adsorbat katı fazda bulunan adsorbanın kimyasal yapısı içine katılmaz ve çözünme gerçekleşmez fakat adsorbanın yüzeyini tamamen örter. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban madde kolaylıkla yenilenebilir. Prosesin tersinir olabilmesi ve düşük sıcaklık ihtiyacı nedeni ile fiziksel adsorpsiyon endüstriyel uygulamalar için uygundur [18].

2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon prosesleri ise fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli iyonik ya da kovalent bağların etkisi ile gerçekleşmektedir. Proses esnasında genellikle çözünmüş madde, yüzey üzerinde monomoleküler bir tabaka oluşturur ve moleküllerin yüzeyde herhangi bir hareketi yoktur. Adsorban yüzeyi tamamen monomoleküler tabaka ile kaplandığı durumda adsorbanın adsorplama kapasitesi dolmuş olur. Kimyasal adsorpsiyon, çok kuvvetli bağlarla moleküllerin kimyasal yapılarına etki ettiği için genellikle tersinmez bir prosestir ve yüzeyde hareketli moleküllere sahip değildir. Kimyasal adsorpsiyon için gereken aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyona göre yüksektir. Fiziksel adsorbsiyon prosesi çok katmanlı iken, kimyasal adsorpsiyon işlemi tek katmanlıdır [18, 21].

2.2.1.3. İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonu olarak adlandırılan adsorpsiyon türünün temelinde elektrostatik çekim kuvvetleri vardır. Zıt kuvvetlerin çekim kuralına göre çözünmüş madde adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunur. Bu proseste kritik olan durum adsorban ve adsorbat moleküllerinin sahip oldukları iyon yükleri ve adsorban maddesinin sahip olduğu gözenek yapısıdır. Elektrik yükü fazla olan ve iyon çapı düşük olan molekül çok daha iyi adsorbe olur. Elektrik yükünün aynı olması durumunda ise iyon çapı daha küçük olan molekül seçilir [18, 21].

2.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesine birden çok parametre etki eder. Hem endüstriyel hem de laboratuvar uygulamalarında verimlilik açısından adsorban seçimi ve çalışma koşulları çok önemlidir.

Adsorbsiyon prosesine etki eden parametreler; adsorban seçimi, adsorbat seçimi ve adsorpsiyon çalışma koşulları olarak incelebilir [17, 18].

2.2.2.1 Adsorban Özellikleri

Adsorpsiyon prosesi üzerine gözenek hacim dağılımı, inorganik madde içeriği, aktif yüzey alanı ve partikül boyutu önemli derecede etkiye sahiptir. Özelikle adsorban maddenin partikül boyutu adsorpsiyon proses hızını etkileyen önemli bir parametredir [21].

2.2.2.2. Adsorbat özellikleri

Adsorbatın adsorpsiyon prosesi üzerine en önemli etkisi çözünürlüğüdür. Bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar büyük olursa çözelti ile kurduğu bağ o kadar kuvvetli olur ve adsorpsiyon verimliliği düşer. Aynı zamanda adsorplanmak istenen madde hidrofilik yapıda olduğu durumda, hazırlanan çözelti içinde kalmak isteyip adsorban yüzeyine daha az tutunacak, tam tersi olan hidrofobik yapıda olan adsorplanmak istenen madde ise adsorban yüzeyine daha fazla tutunmak isteyecektir.

Diğer önemli özellik ise adsorbat molekül büyüklüğüdür. Molekül büyüklüğü ile adsorpsiyon prosesi doğru orantılıdır. Molekül büyüklüğü arttıkça adsorpsiyon verimliliği de artmaktadır [18, 21].

2.2.2.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Asidik pH ortamında adsorbat yüzeyi pozitif yükle yüklenir ve yüzeyi negatif yükle yüklenmiş olan iyonların adsorpsiyonu kolaylaşır. Aksi durumda pH bazik duruma doğru yükseldikçe pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu artar.

Sıcaklık etkisi ise adsorpsiyon prosesine yüksek miktar etki etmese de, prosesin egzotermik yapıda olması durumunda sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon verimi artmakta; endotermik olması durumunda ise sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon verimi düşmektedir [21].

2.2.3. Adsorban Türleri

Adsorpsiyon proseslerinde adsorban seçimi yapılırken katı maddenin gözenekli yapıda olmasının yanı sıra kolay bulunabilmesi, ekonomik olması, geri dönüştürülebilir olması ve

adsorpsiyon proseslerinde çözücü ile reaksiyona girmeyerek kararlı yapıda olması önemlidir. Sıklıkla kullanılan adsorbanlar doğal ve yapay olarak sınıflandırılabilir. Kök, füller toprağı, linyit alüminyum oksit ve turba doğal adsorbanlara örnektir. Doğal adsorbanlar doğada hazır halde ve kolaylıkla bulunabilir, doğrudan kullanılabilirliği gibi çeşitli aktivasyon işlemleri uygulanarak da kullanılabilir. Yapay adsorban olarak sınıflandırılanlar ise silika jel ve karbon içeriği yüksek olan maddelerden aktifleştirilen aktif karbonlardır [18].

2.2.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon prosesi denge reaksiyonlarına benzer. Çözelti herhangi bir adsorban madde ile etkileşime girdiğinde, çözeltide bulunan adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorban yüzeyinde denge durumuna ulaşana kadar azalır.

Adsorpsiyon proses dengesi meydana geldikten sonra, adsorplanan maddenin çözelti içerisindeki konsantrasyonu sabitlenir [22]. Sabit sıcaklık altında adsorban madde tarafından adsorbe edilen madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağlantıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir [23].

Denge izotermleri adsorpsiyon sistemlerinin anlaşılmasında ve tasarlanmasında çok önemlidir. Bazı şartlar altındaki izotermler bir modele uyarken farklı şartlarda aynı modele uymamaktadır. Günümüzde yapılan çalışmalarda sıklıkla belirlenmiş modeller kullanılır. En yaygın modeller; Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir [22-24].

2.2.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli Irving Langmuir tarafından 1916 yılında ortaya konulmuştur [25]. Homojen yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon prosesine Langmuir izotermi uygulanır. Adsorban yüzeyi üzerinde aktif halde bulunan sabit bölge mevcuttur ve aynı enerjiye sahiptir, aynı zamanda adsorpsiyon enerjisi de sabittir. Yüzeyde meydana gelen kimyasal adsorpsiyon tek molekül takada oluşur ve adsorpsiyonun maksimum noktası adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doyma noktasına geldiği andaki durumdur [23, 24]. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon, adsorbat madde başlangıç anındaki konsantrasyonu ile lineer olarak artar. Adsorpsiyon proses hızı adsorbat maddenin konsantrasyonu ve yüzeydeki boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanan molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izoterm modeli Eşitlik 2.1 ile gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

Eşitlik lineer olarak yazılacak olursa Eşitlik 2.3 elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (2.3)$$

C_e : Adsorpsiyon prosesi sonunda çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
q_e : Birim adsorban madde üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K_L: Adsorbat maddenin adsorplanma kapasitesine bağlı sabit
a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit
q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişim grafiğinde doğrunun eğimi a_L/K_L, kesim noktası ise $1/K_L$ sabiti verir. q_{max} (K_L/a_L) tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir. Bu değer aynı zamanda adsorbanın maksimum adsorplama kapasite değerini de verir.

Tek tabakalı heterojen adsorpsiyon proseslerinde izoterm denge durumunu açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu izoterm homojen adsorpsiyon proseslerine uygundur ve homojen adsorpsiyon proseslerinde her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda C_e değeri de çok küçüktür. Bu durumda Eşitlik 2.4 şeklinde olur.

$$Q_e = K_L C_e \quad (2.4)$$

Adsorpsiyonun verimi boyutsuz R_L (dağılma) sabiti (Eşitlik 2.5) ile hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması verimli bir proses olduğunu gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.5)$$

$b(A_L)$: Langmuir sabiti (L/mg)
C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

$R_L > 1$ ise elverişsiz durum, $R_L = 1$ ise lineer, $0 < R_L > 1$ ise elverişli, $R_L = 1$ ise tersinmez durum olarak tanımlanır.

Langmuir izoterm prosesinde maddenin tüm yüzeyin aynı aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve üniform olduğu kabul edilir. Adsorbe edilecek madde molekülleri arasında herhangi bir etkileşim yoktur [24].

2.2.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterminde adsorpsiyon, heterojen yüzeylere uygulanmakta ve heterojen yüzeylerde farklı enerjiye sahip aktif alanlarda gerçekleşmektedir. Freundlich izoterm modelinde heterojenite faktörü 1/n ile gösterilir [22, 25]. İzotermin kullanım alanı atık suyun arıtımında kullanılan adsorban maddelerin karakterlerini belirlemektedir [23].

Freundlich izoterm modellemesi, Langmuir izoterm modellemesini kaynak alarak varsayımlar ve geliştirmeler ortaya koymuştur. Langmuir izoterm modelinden en belirgin farkı düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeye ulaşıldıktan sonra sabit olarak bir adsorbat değeri vermez [24]. Freundlich izoterm modeli, çözeltilerin adsorpsiyon prosesini açıklarken Eşitlik 2.6'yı türetmiştir;

$$q_e = K_F \, C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2.6}$$

C_o : Başlangıçta çözünen madde konsantrasyonu (mg/L)
C_e : Adsorpsiyon prosesi sonunda çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
q_e : Birim adsorban madde üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K_F : Freundlich izoterm sabiti
n : Adsorpsiyon prosesinin yoğunluğu ya da şiddeti.

$\log q_e$ değeri $\log C_e$ değeri ile değişiminin grafiğe oluşturulması ile K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikte oluşan doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$'yi ve eğimi de 1/n'i verir. $n > 1$ değeri elde edilirse adsorpsiyon prosesinin verimli olduğu yorumlanır.

Freundlich eşitliğinin logaritmik olarak eğimi 1/n ve ekseni kestiği nokta ise Log K_F olan bir doğru deklemidir. Eşitlik lineer hale getirilmek için her iki tarafın logoritması alınır ve Eşitlik 2.7 elde edilir.

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n}\, logC_e \quad (2.7)$$

Adsorpsiyon prosesinin hangi izoterme uygun olduğunu bulabilmek için deneysel olarak elde edilen tüm veriler denklemlere uygulanır ve grafik oluşturulur. Verilerin doğrusal grafik oluşturduğu izoterm modeli adsorpsiyon için en uygun modeldir. Bazı durumlarda adsorpsiyon bir veya daha fazla model için uygun olabilir [24, 25].

2.2.4.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modelinde, üstel olan adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak varsayılır. Temkin izoterm modeli Eşitlik 2.8 ile gösterilmektedir;

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln(A_T \times C_e) \quad (2.8)$$

A_T : İzoterm denge bağlanma sabiti (L/mg)
b_T : İzoterm sabiti
R : Gaz sabiti (J/mol K)
T : Mutlak sıcaklık (K)

Eşitlik lineer hale getirildiğinde Eşitlik 2.9 elde edilir. ($\frac{R \times T}{b_T} = B$)

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{R \times T}{b_T}\right) \ln C_e \quad (2.9)$$

C_e : Adsorpsiyon prosesi sonunda çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
q_e : Birim adsorban madde üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g) [23].

2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proses kinetiğini yorumlamak ve anlamak için etkin adsorbat madde ile adsorban madde temas süresi belirlenmelidir. Ayrıca adsorpsiyonun prosesinin hangi basamağının adsorsiyon işleminin hızının belirlediği de anlaşılabilir. Adsorpsiyon prosesi dört aşamada gerçekleşir.

1. Adsorplanan madde ile adsorbanı kaplayan film tabakası sınırına difüze olduğu aşamadır. Bu kademe, genellikle ortam karıştırıldığı için ihmal edilir. (Film Tabakası Difüzyonu)
2. Adsorplamak istenen maddenin adsorban yüzeyine ulaştığı ve geçerek gözeneklere hareket ettiği aşamadır. (Sınır Tabakası Difüzyonu)
3. Adsorplamak istenen maddenin, adsorban gözenekler boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonunun gerçekleşeceği yüzeye ilerlediği aşamadır. (Gözenek Difüzyonu)
4. Adsorplamak istenen maddenin adsorban maddede adsorpsiyonunun gerçekleşeceği yüzeye tutunduğu aşamadır (Sorpsiyon) [23, 24].

Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise adsorpsiyon hızını en yavaş olacak olan birinci aşama belirler. Fakat akışkan hareketi sağlanırsa yüzey film tabaka kalınlığı azalacak ve adsorpsiyon proses hızı artacaktır. Dördüncü aşama ise ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşir. İyi bir karıştırma ortamının gerçekleştiği proseslerde birinci ve dördüncü aşamaların adsorpsiyon hızına etki etmeyeceği öngörülür. İkinci ve üçüncü aşamalar hızı belirleyici aşamalardır [24].

Adsorpsiyon proseslerinin birçoğu kesiklidir. Sonuçların kinetik model ile verilmesinde sıklıkla pseudo (yalancı) birinci mertebe ve pseudo (yalancı) ikinci mertebe hız ifadeleri kullanılır [26].

2.2.5.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Dereceden Tepkimeler

Lagergren olarak ya da pseudo birinci dereceden denklem olarak adlandırılan denklem, sıvı-katı adsorpsiyon proseslerinin katı maddenin tutma kapasitesine bağlı tanımlanmaktadır. Denklem lineer olarak Eşitlik 2.10 ile verilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \qquad (2.10)$$

Eşitlik 2.7'de k_1 pseudo birinci dereceden hız sabitini, t; zaman, qe; dengede adsorplanan madde miktarını, qt; t ile ifede edilen belli bir süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir [23, 26].

2.2.5.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Dereceden Tepkimeler

Pseudo ikinci dereceden hız ifadesi sıvı ortamda kimyasal olarak gerçekleşen adsorpsiyon prosesini kinetik olarak analiz etmede kullanılır, Ho ve Mckay tarafından geliştirilmiştir. Denklemin lineer hali Eşitlik 2.11 ile verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \tag{2.11}$$

Eşitlik'de k_2; pseudo ikinci derece hız sabitini ifade etmektedir. qe; denge anında adsorplanan madde miktarını, qt; t ile ifade edilen belli bir süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir. Başlangıç adsorpsiyon hızı denklemde $k_2 q_e^2$ şeklinde gösterilmektedir [23, 26].

2.2.5.3. Weber ve Morris

Weber ve Morris tarafından geliştirilen eşitlik, intraparticle difüzyon modeli olarak da adlandırılmaktadır. Eşitlik 2.12 ile ifade edilmektedir.

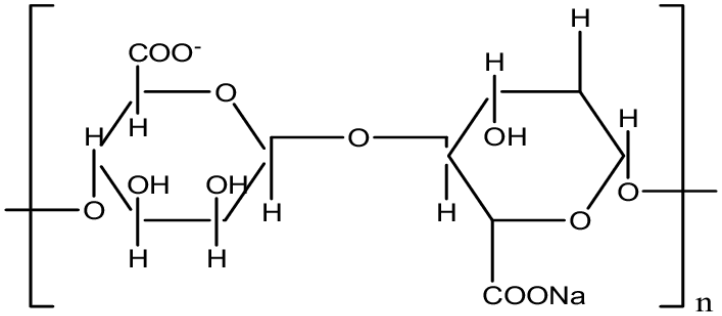
$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C \tag{2.12}$$

Eşitlik'de k_{id}; hız sabiti, qt; t ile ifade edilen belli bir süre sonunda adsorplanan madde miktarını, c; kayma noktası değerlerini vermektedir [23].

2.3. KOMPOZİT MALZEMELER-ADSORBANLAR

2.3.1. Aljinat

Aljinik asidin sodyum tuzu olan sodyum aljinat (SA), kahverengi alglerden veya deniz yosunlarından elde edilen zincir boyunca düzensiz ve blok şeklinde birbiri ardında gelen b-1,4-glikosidik bağlı α-L-mannuronik asit ve β-D-guluronik asitlerden oluşan bir kopolimerdir [27, 28].



Şekil 2.2: Sodyum aljinat kimyasal yapısı.

SA; biyouyumlu, toksik olmayan, hidroksil ve karboksil grupları bakımından zengin bir maddedir. Aljinatlar, di- veya üç değerli katyonların varlığında iyonotropik jelleşme ile birbirine bağlı gözenekli jeller oluşturabilir. İki değerli kalsiyum katyonları, yumurta kutusundaki yumurtalar gibi guluronat yapılarına girme kabiliyetine sahiptir ve aljinat zincirleri birleşme bölgeleri ile birbirine bağlanmaktadır [19, 27]. Sodyum aljinat muko-yapışma özelliğine sahiptir, ancak çapraz bağlı aljinatlar genellikle kırılgandır [28].

Aljinat jel gözenek yapısına antimikrobiyal özellikler kazandırmak ve adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, SA jel gözenekleri adsorpsiyon sürecinde çok önemli rol oynamaktadır. Çalışmalar, aljinatın Fe_3O_4, montmorillonit, grafen oksit gibi malzemelerle nanokompozitleri şeklinde kullanılmasının hem aljinatın mekanik özelliklerinin hem de adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesine katkıda bulunduğunu göstermiştir [19, 29].

Çeşitli iyonik doğal polisakkaritler arasında, sodyum aljinat, polimer omurgası üzerinde bulunan karboksilik asit grupları ve bu katyonlar arasındaki iyonik bir etkileşime bağlı olarak Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} vb. gibi çeşitli metal iyonlarının etkisiyle hidrojel boncuklar oluşturma özelliği bakımından geniş bir şekilde araştırılmıştır [28].

Son yıllarda, biyomalzemelerin ortaya çıkışı aljinat biyopolimerlerinden türetilen yeni çevre dostu ve performanslı adsorbanların geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Aljinat malzemeler, biyolojik olarak uygun olmaları ve diğer polimerik malzemelere kıyasla nispeten düşük maliyetli olmaları nedeniyle su arıtma uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. Aljinatların yüzeysel atık sulardan anyonik ve katyonik kirleticileri adsorbe ettiği bilinmektedir.

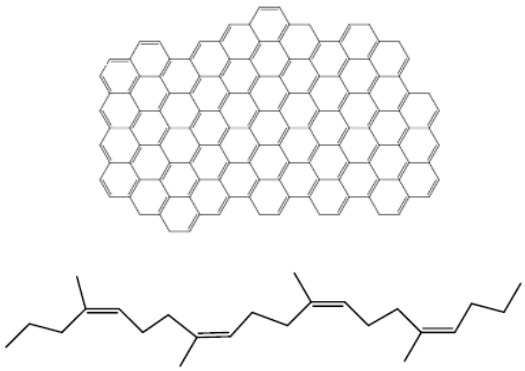
SA; boyaları, ağır metalleri ve antibiyotikleri gidermek için bir adsorban olarak kullanılmaktadır [19, 27].

2.3.2. Grafen

Yüksek performanslı nanomalzeme adsorbanları arasında yer alan grafen, antibiyotikler için en etkili adsorban olarak kabul edilmiştir. Grafen, 2 boyutlu ve tek bir tabakada sp^2 hibritleşme oluşturmuş karbon atomlarının bal peteği şeklinde paketlenmiş formudur [32].

İngiltere'den Andre Geim ve Konstantin Novod-selov kurşun kalem içinde bulunan yapışkan bir bant kullanarak tek tabaka grafen elde etmiş ve 2010 Nobel Fizik Ödülünü kazanmışlardır. Elde edilen grafenin birkaç atom kalınlığında fakat çevre koşullarına çok dayanıklı olduğu görülmüştür. Grafen, karbon nanotüp, fulleren ve elmas gibi elementel karbonun allotroplarından biridir. Karbon atomlarının iki boyutlu düzlemde, tek tabakalı düzenlemiş halidir [33].

Grafen, adsorbanların özelliklerini optimize etmek için, GO/chitosan, GO-TiO_2, GO/kalsiyum aljinat lifleri, grafen-soya proteini aerojeli ve sodyum aljinat/GO boncukları gibi antibiyotiklerin adsorpsiyonu için çeşitli kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [34].



Şekil 2.3: Grafen temsili kimyasal yapısı**.**

Grafen nanotoz (nanoplatelet) (GNP) olarak adlandırılan yapılar yığılmış grafen tabakalarından oluşmaktadır. Grafen malzemesinin nanotoz bir plaka şeklinde olmasının avantajları grafen yapısının proses içinde daha kolay kullanılabilmesi ve matris içerisinde dağılımının homojen bir şekilde olmasıdır [11].

Yeni karbon nanomalzemesi olan grafen atık su arıtımının yanı sıra elektronik ve mekanik alanlarda da geniş çalışma alanları bulmaktadır [35].

Dikkat çeken bir diğer yenilikçi teknoloji manyetik malzemelerin kullanımıdır. Günümüzde manyetik ayırma işlemi tıp, teşhis, moleküler biyoloji, biyo inorganik kimya ve kataliz alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Manyetik ayırma, topaklayıcılar gibi hiçbir kirletici madde üretmemesi ve kısa sürede büyük miktarda atık suyun arıtılmasına imkân vermesi nedeniyle yeni bir çevresel arıtma tekniği için umut vaadeden yöntemlerden biridir. Çevresel uygulamalarda kullanılan manyetik sistemler genellikle çapraz bağlı bir polimer matrisinde dağılmış olan manyetik parçacıklardan yapılmış ticari taşıyıcılardır. Kullanılan tipik polimerler; poliakrilamid, polimetilmetakrilat, polivinil alkol, polietilen glikoldür. Manyetik aljinat tanecikleri, özellikle hücrelerin veya enzimlerin immobilizasyonu için biyoteknoloji uygulamalarında kullanılır [31].

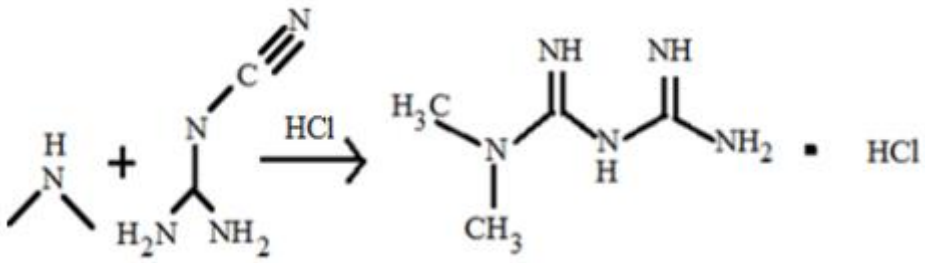
Yapılan çeşitli çalışmaların çoğu tek bileşenli bir sisteme odaklanmıştır [36]. Manyetik özellikli nanoparçacıkların grafen tabakasına dâhil edilmesi, grafen ve nanomalzemenin kendileri arasında toplanmasını önlediği ve manyetik alan kullanılarak ayrılmayı mümkün kıldığını kanıtlamıştır. Manyetik nanopartiküllerin polimer boncuk matrisine katılması çözeltiden ayrılmalarını kolaylaştırabilmekte ve elektrostatik etkileşimleri iyileştirmesiyle boncukların adsorpsiyon kapasitesini arttırabilmektedir [20].

2.4. İLAÇ ETKEN MADDELERİ

2.4.1. Metformin HCl

Metformin orta çağ döneminde Avrupa'da bitkisel ilaçlar kullanılarak yapılan tedavilerde Galega officinalis bitkisinin doğal bir ürünü olan galeginden türetilmiştir. Galegin, 1920'li yıllarda insanlarda glikoz düşürücü ajan olarak denenmiştir, fakat yüksek miktarda toksik etkisi olduğu görülmüştür. Aynı dönemde, iki sentetik galegin türevi metformin ve fenformin ilk kez sentezlenmiş ve 1950'li yıllara kadar klinik kullanımda uygulanmamıştır. Kimyasal yapı olarak galejin, guanidinin bir izoprenil türevidir, metformin ve fenformin ise iki ikame edilmiş guanidin molekülü içeren biguanidlerdir. Bu sebeple metformin çoğu modern ilacın aksine bitkisel ilaçlarda kullanılan doğal üründen türetilir ve belirli bir hastalık mekanizmasını hedef alacak şekilde tasarlanmamıştır [37].

Biguanid grubundan olan genellikle hidroklorür olarak formüle edilen metformin insülin direnci gelişen diyabetli hastalarda oral tedavisinde kullanılmaktadır [38, 39]. Diyabetik hastaların tedavisinde ilk kademe ilaç olmasının yanında enflamatuvar koşulların ve bazı kanser türlerinin tedavisi için de kullanılmıştır [40]. Hidroklorür olarak formüle edilen metformin; eşit molaritede bulunan dimetilamin ve 2-siyanoguanidin, toluen içerisinde eritilmesi ve proses sırasında solüsyonun soğutularak yoğunlaştırılmasıdır. Daha sonra eşit molaritede hidroklorik asit (HCl) yavaşça solüsyona eklenir. Karışım kendiliğinden kaynamaya başlar ve sonrasında soğutularak Metformin HCl elde edilir [41].



Şekil 2.4: Metformin HCl kimyasal yapısı.

Metformin başlıca insülin duyarlılığını artırarak karaciğerden glukoz yapımını azaltır ve kan şekerini düşürücü etki yapar. Bu kronik hastalığın gelişimi, genetik faktörlerin ve yaşam tarzı seçimlerinin bir birleşimidir [42]. İnsülin sekresyonunu uyarmadığından β hücre fonksiyonlarını koruyucu bir etki yapar. Bu gerekçelerle prediyabetli kimselerde de tedavi amaçlı kullanılabileceği düşünülmüştür [43].

1922'de keşfedildikten sonra, deneme çalışmalarındaki glikoz düşürücü etkiler nedeniyle, 1950'de klinik uygulamalara sunulmuştur ve 1957'de Fransa'da Glukofaj (glikoz yiyici) olarak adlandırılmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde, metforminin diyabetik olmayan bireylerde glikoz seviyeleri üzerinde etkisinin olmadığı ve bunun özellikle kemik hastalıklarında adjuvan tedavi olarak metformin kullanımı fikrini temsil ettiği bildirilmiştir [44]. İnsanlarda hemen salınan metforminin oral dozajını takiben dozun yaklaşık %70'i dışkının içine atılmadan önce kolonun içine geçerek ince bağırsaktan emilir. Metformin değişmeden idrarla atılır [37]. Emilen metformin metabolize edilmez ve dolaşımdaki yarı ömrü yaklaşık 6 saat olan böbrek ve safra yoluyla değişmeden atılır [45].

Her ne kadar metformin Tip-2 türü diyabet birinci basamak tedavisi olsa da sülfonil üre gibi diğer antidiyabetik ilaçlarla veya insülinle kombine edilebilmektedir [44, 46]. Metformine bağlı yan etkiler genelde gastrointestinal sistem kaynaklı olmaktadır. Metformin kullanan hastaların üçte birinde bulantı, diyare, hazımsızlık, ağızda metalik tat, iştahsızlık gözlenmektedir [47].

2.4.1.1. Metformin HCL fiziksel özellikleri ve MSDS bilgileri

Metformin HCl (CAS numarası 115-70-4), '1,1 dimethylbiguanide hydrochloride' şeklinde adlandırılır ve kimyasal formülü $C_4H_{12}ClN_5$'dir. Molar kütlesi 165,62 g/mol'dür. Beyaz kristal yapıda ve kokusuzdur. Erime noktası 222°C – 226°C aralığındadır. 25°C sıcaklıkta özgül ağırlığı 0,8 gm/cc - 0,9 gm/cc'dir. Metformin HCl suda serbestçe çözünebilir, alkolde az miktarda aseton ve metilen diklorürde hemen hemen hiç çözünmez [48].

2.4.2. Siprofloksasin

Antibiyotikler toprakta bulunan mikroorganizmaların diğer mikroorganizmaları öldürmek veya durdurmak için üretilen ürünlerdir [49]. Mantar ya da benzeri mikroorganizmalar tarafından sentezlenirler. Kelime anlamı yunanca anti (karşı) ve bios (yaşam) sözcüklerinden türetilmiştir [50]. İlk antibiyotik Sir Alexander Fleming tarafından 1929 yılında keşfedilmiştir [49].

Etkilerine ve etki ettikleri mikroorganizma yapılarına göre çok çeşitli yapıda antibiyotik mevcuttur. Antibiyotikler, mikroorganizma yapısının hücre duvarını ve protein sentezini bozma ya da ihtiyaç duyduğu maddelerini bozma yolu ile etki edebilir. Organizma yapısına uygulanan antibiyotiklerin yaklaşık %90'ı metabolize olamadan vücuttan atılmaktadır. Bu nedenle insan ya da hayvan dışkıları yüksek oranda antibiyotik atığı içermektedir. Sonuç olarak bu dışkılara bağlı olarak antibiyotikler toprak ya da yeraltı sularına ulaşabilirler [50]. Bütün bakteriler üç evrede çoğalır. Bu evreler yavaş gelişme, hızlı gelişme ve çoğalmadır. Antibiyotikler ise bakterilere yavaş gelişme ve hızlı gelişme evrelerinde etki etmektedir.

Antibiyotikler hem insanlar hem de hayvanlar tarafından sıklıkla kullanılabilir. Geniş bir kullanım ağı olması nedeni ile yıllık 100.000-200.000 ton aralığında antibiyotik kullanımı olduğu bilinmektedir. Bu miktarın %65'lik oran insan ilaçlarında, %29'lık oran veteriner ilaçlarında, %6'lık oranı ise büyüme destekleyici maddelerde kullanılmıştır [13]. Antibiyotikler geniş spektrum ve dar spektrum olmak üzere iki etki kategorisinde sınıflandırılır. Dar etki spektruma sahip antibiyotikler; doğal penisilinler, izoniazid, polimiksin ve nistatindir. Geniş

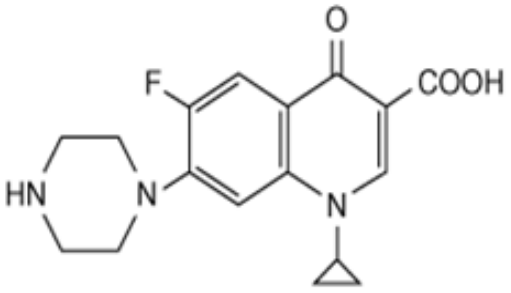
spektruma sahip antibiyotik örnekleri ise sentetik penisilinler, sülfonamidler, kinolonlar ve tetrasiklinlerdir [51].

Kinolonlar gram negatif ve gram pozitif bakteriyel enfeksiyon tedavilerinde kullanılan antibiyotiklerdir. Bakteride DNA sentezini bozarak etki gösterirler [52]. Kinolonlar farmakodinamik ve kullanım alanlarına göre dört kuşak olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 2.2: Kinolonların sınıflandırılması [52].

	1.Kuşak	**2.Kuşak**	**3.Kuşak**	**4.Kuşak**
Antibiyotikler	Nalidiksik asit Oksolinik asit Sinoksasin Piromidik asit Rosoksasin Pipemidik asit Flumekin	Siprofloksasin Ofloksasin Pefloksasin Norfloksasin Enoksasin Fleroksasin Lomefloksasin	Levofloksasin Grepafloksasin Sparfloksasin Temafloksasin	Moksifloksasin Gatifloksasin Gemifloksasin Sitafloksasin Klinafloksasin Travofloksasin
Etkinlik	*Enterobacteriaceae*	*Enterobacteriaceae* *P. aeruginosa* Atipik mikroorganizmalar	*Enterobacteriaceae* *P. aeruginosa* Atipik Mikroorganizmalar *S. pneumonia*	*Enterobacteriaceae* *P. aeruginosa* Atipik Mikroorganizmalar *S. pneumoniae* Anaeroblar

Siprofloksasin kinolon grubu antibiyotiklerdendir. Üriner sistem enfeksiyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır [53]. Geniş bir etki spektrumuna sahiptir hem insanlarda hem de hayvanlarda kullanılabilir [54].



Şekil 2.5: Siprofloksasin kimyasal yapısı.

2.4.2.1. Siprofloksasin fiziksel özellikleri ve MSDS bilgileri

Siprofloksasin (CAS numarası 85721-33-1), '1-Cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid' şeklinde adlandırılır ve kimyasal formülü $C_{17}H_{18}FN_3O_3$'dür. Molar kütlesi 331,34 g/mol'dür. Beyaz kristal yapıdadır. Erime noktası 255°C – 257°C aralığındadır [55].

2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kuyumcu ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, manyetik grafen nanotoz (nanoplatelet) sentezlemiş ve bu malzemeyi adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden amoksisilin giderimini incelemişlerdir. GNP kullanılarak sentezlenen M-GNP'lerin, TEM ve XRD ile yapıları karakterize edilmiştir. Adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç pH değeri, sıcaklık ve ilk AA konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin giderime olan etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, M-GNP'lerin amoksisiline karşı büyük ilgisi olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 14,10 mg/g olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetik ve termodinamik olarak incelenmiş ve esas olarak yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve doğada kendiliğinden gerçekleşen egzotermik bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir [12].

Fei ve arkadaşları 2016 yılımda yaptıkları bir çalışmada, aerojel ve grafen oksit-sodyum aljinat bileşenlerinden oluşan hidrojel hazırlamak amacıyla grafen oksit (GO) ve sodyum aljinat (SA) içeren kompozit elde etmişlerdir. Kompozit malzemeler sulu çözeltilerden siprofloksasin giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Malzemelerin özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak incelenmiştir. Yapılan analizlerde, GO'nun jellerin yapısına katılması sonucu gözenek homojenliğini arttırdığını ve gözeneklerin boyutlarını azalttığı görülmüştür. Kinetik çalışmalar sonucunda SA kompozit jellerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca GO'nun yapıya eklenmesi ile adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık yedi ila dokuz kat artış görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. GO-SA aerojelleri pH ve iyonik kuvvet değişikliklerine karşı yüksek oranda tolerans göstermiştir. Bu parametre değişiklikleri GO-SA aerojellerinin siprofloksasin adsorpsiyon kapasitesini etkilemiştir [19].

Li ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, atık su arıtımında adsorban olarak grafen oksit kullanmışlardır. Grafen oksitin sulu ortamlarda dağılabilirlik özelikleri ve insan hücre yapısındaki biyotoksititesi nedeni ile kullanım alanları kısıtlıdır. Bu çalışmada yeni çevre dostu olan kalsiyum aljinat – grafen oksit kompozit malzemesi hazırlanmıştır. Kalsiyum aljinat– grafen oksit kompozit malzemelerin adsorpsiyon sistemine; pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi Langmuir ve Freudlich izoterm modelleri ile incelenmiştir. Langmuir izoterm modeli ile elde edilen maksimum adsorpsiyon miktarı 181,81 mg/g'dır. Kinetik veriler incelendiğinde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler incelenmiş, adsorpsiyonun endotermik ve doğada kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [35].

Chi Vu ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, grafen oksit kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile ağır metallarin giderimini incelemişlerdir. Grafen oksidin çökeltme yoluyla nanoparçacıklarla birleştirilmesi ile tasarlanan manyetik grafen oksitin manyetik alan ile ayrılması kolaylaşmıştır. Atık sudan Cr (VI) ve As (V) gideriminde kullanılmak üzere yüksek performanslı yeşil bir kimyasal olan ve toksit olmayan aljinat boncuk içerisine kapsüllenen manyetik grafen oksit tasarlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi As (V) için belli bir pH değer aralığı üstünde minimum değerde değişmiştir, Cr (VI) gideriminde ise pH kontrollü mekanizma ile açıklanan pH değişiklikleriyle tanımlanmıştır. Uyarılmış hidroliz Fe_3+ 'ın, Fe_3+ ile çapraz bağlanmış manyetik GO boncuklardan salınması kolaylaşmıştır ve böylece Cr (VI)' nın giderimi de artmıştır. Manyetik GO boncuk kirli sudaki aktifliğini korumuştur ve aktif karbon ve karbon nanotüp ile karşılaştırıldığında hem Cr(VI) hem de As(V) için daha fazla adsorpsiyon verimi göstermiştir. Manyetik GO boncuklar, çekirdek mineral içeriği filtre edilmeden en az 5 döngü boyunca toplanabilir ve yeniden kullanılabilir. Sonuçlar, Manyetik GO boncukların su arıtımı için çok yönlü bir malzeme olarak geliştirilebileceğini ve güncel adsorbanlara göre avantajlarını göstermektedir [36].

Rocher ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, manyetik alan destekli bir katı-faz ekstraksiyon işlemi geliştirmek için bir manyetik adsorban sentezlemişlerdir. "Eko-kavram" yaklaşımı ile manyetik nanopartiküller ve aktif karbon içeren manyetik boncuklar algden ekstrakte edilen ve sodyum aljinat denilen bir biyopolimer ile hazırlanmıştır. Düşük maliyetli yenilenebilir biyolojik kaynakların kullanılması çevre üzerinde daha az zararlı etkiye sahip ürünlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri ve

demir oksit nanopartiküllerinin manyetik özellikleri bir manyetik kompozit üretmek için birleştirilmiştir. Manyetik boncukların sentezi ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri iki boyanın (metilen mavisi ve metil portakal) farklı oranlarda sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ölçülerek araştırılmıştır. Boncukların verimliliği, kapsüllenmemiş aktif karbonun verimiliği ile kıyaslanmıştır. Boncukların pH ve kalsiyum içeriğinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği deneyleri yapılmıştır ve verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik medel denklemine uygunluğu görülmüştür [31].

Yu ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, tetrasiklin adsorpsiyonu için Fe_3O_4 nanopartikülleri ve grafen oksit (GO) liyofilize edilerek manyetik grafen oksit süngeri (MGOS) hazırlamışlardır. Antibiyotiklerin adsorpsiyonunda manyetik nanoparçacıkların dâhil edilmesi grafenin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. MGOS'ta büyük gözenekleri oluşturan büyük tabakalar GO'dan kaynaklanmaktadır. Fe_3O_4 nanoparçacıkları GO tabaklarına eklenmiş ve MGOS'a manyetik özellik kazandırmıştır. MGOS'un tetrasiklin etken maddesi için adsorpsiyon kapasitesi 473 mg/g'dır ve GO'ya kıyasla %50 fazladır. Adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır. Termodinamik incelemesi sonunda adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve itici gücün entropi artışı olduğunu göstermiştir. pH, adsorpsiyon üzerinde az bir etkiye sahipken, iyonik kuvvetin neredeyse hiç etkisi olmamıştır [34].

Zhuang ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, grafen/aljinat çift ağ nanokompozit boncuk (GAD) ve grafen/aljinat tek ağ nanokompozit boncuk (GAS) sentezleyerek birbiri ile karşılaştırmışladır. Nanomalzemelerin aljinat içerisine kapsüllenmesi ile hazırlanan aljinat nanokompozitler, kirleticilerin atık sudan giderilmesi için yaygın olarak incelenmiştir. Bununla birlikte, aljinat boncukların nasıl hazırlanacağı daha iyi stabilite ve yeniden kullanılabilirlik açısından önemlidir. Sonuçlar GAD'nin spesifik yüzey alanının ve termal stabilitesinin GAS'den daha iyi olduğunu göstermiştir. Ayrıca GAD, NaCl çözeltisinde GAS'den daha kararlıdır. Adsorpsiyon performansını değerlendirmek için metilen mavisinin (MB) hem kesikli hem de kolon adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlarda GAD'ın kirliliklerin giderilmesi için GAS'den daha iyi potansiyele sahip adsorban olduğunu görülmüştür [56].

Ravulapalli ve Kunta 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, kesikli ekstraksiyon prosesi kullanılarak atık sulardan kurşun (II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Adsorban olarak karyota bitkisi tohumlarından hazırlanan nitrik asit aktif karbonu ve aktif karbon katkılı kalsiyum aljinat tanecikleri sentezlenmiştir. pH, başlangıç Pb (II) konsantrasyonu, adsorban

miktarı, sıcaklık ve dengeye gelme süresi gibi çeşitli fizikokimyasal parametreleri değiştirerek Pb (II) giderimi için ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Pb (II)'nin gideriminde, nitrik asit aktif karbonu ve aktif karbon katkılı kalsiyum aljinat için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 42,9 mg/g ve 86,9 mg/g olduğu bulunmuştur. Aktif karbon; XRD, FESEM ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve çeşitli izotermler kullanılarak adsorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler incelenmiş, adsorpsiyonun endotermik ve doğada kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür [57].

Terzioğlu ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin hazırlanmasını, mikrokürelerin karakterizasyonunu ve sulu çözelti içerisinden kurşun/nikel ağır metal iyonlarının giderimi çalışmışlardır. Hazırlanan mikrokürelerin perlit konsantrasyonu, metal iyon konsantrasyonu ve çözelti pH'nın etkileri incelenmiştir. Mikroküre sentezinde demir oksit partikülleri çöktürme yöntemi kullanılarak yapıya katılmış ve iyonik jelleşme yöntemi uygulanmıştır. Demir oksit içeren mikrokürelere perlitin eklenmesi su tutma kapasitelerini azaltmıştır. Yapılan SEM analizi ile mikrokürelerin küre benzeri yapıda pürüzlü yüzeyde olduğu görülmüştür. SEMEDX analizi ile manyetik aljinat/perlit kompozit yapının içerisinde C, O, Na, Al, Si, K, Cl ve Fe yapıları görülmüştür. XRD analizi sonucunda demir oksit tozunun Fe_3O_4 olduğunu görülmüştür. TGA analizi ile kompozit malzemenin termal dayanımının arttığı ortaya çıkmıştır [58].

Elbağlı 2016 yılında yaptığı bir çalışmada, aktif karbon, aljinat ve kil kullanarak kompozit küre ve film sentezlemiştir. Sentezi yapılan kompozit kürelerin metilen mavisi boyar maddesi ile adsorspsiyonu çalışılmıştır. Belirlenen optimum çalışma koşullarında, metilen mavisinin kompozit malzemeler ile kesikli sistemde adsorpsiyonu incelenmiştir. Kompozit malzemelerin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Kompozit kürelerin yüzde verimi kompozit filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kompozit malzemelerin adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış, Langmuir modeline uygunluğu görülmüştür. Langmuir izoterm modelinden kompozit kürelerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 546,149 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kompozit malzemelerin adsorpsiyonu kinetiği verilerine yalancı birinci ve yalancı ikinci derecede kinetik modeller uygulanmıştır. Uygulanan modellerden yalancı ikinci derecede kinetik modelin daha

uygun olduğu görülmüştür. Kompozit malzemelerin EDX analizi sonucunda boyar madde bileşenlerinin adsorban yüzeyine tutunduğu görülmüştür. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM analiz sonuçları incelendiğinde adsorban gözeneklerinin boyar madde katyonları ile dolduğu görülmüştür [59].

Odabaş 2018 yılında yaptığı bir çalışmada, aktif karbon-aljinat ve aktif karbon-Fe_3O_4-aljinat kompozitlerini sentezleyerek sulu çözeltilerden malakit yeşili ve siprofloksasin adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine; adsorban miktarı, dengeye gelme süresi, çözelti konsantrasyonu ve çözelti pH'nin etkileri incelenmiştir. Çalışmada Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiş, malakit yeşili adsorpsiyonu için her iki izoterm modelinin de uygun olduğu görülmüştür. Malakit yeşilinin adsorpsiyon kapasitesinin her iki kompozit için de nötr pH ortamında en yüksek olduğu görülmüştür. Siprofloksasin adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modelinin uygun olduğu görülmüştür. Siprofloksasin için pH incelemesi yapıldığında aktif karbon-aljinat kompozit malzemede nötr ortamda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, aktif karbon-Fe_3O_4-aljinat kompozitinde ise asidik pH ortamında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [60].

Duc La ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, grafen nanotozu (GNP), doğal grafitten tek adımda ve tabakalar şeklinde seri olarak üretmişlerdir. Doğal kauçuk kompozitin basit bir karıştırma yöntemi ile üretilmesinde grafen nanotozlar dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Grafen, yüksek yüzey alanı, üstün elektriksel ve termal iletkenliği ve yüksek oranda gaz geçirgenlik direnci nedeniyle doğal kauçuğun elektriksel, termal, kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Elde edilen GNP/kauçuk kompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan grafen nanoplatelet'ler 10 nm'den daha az bir kalınlığa ve onlarca mikron yanal boyutuna sahiptir. GNP/kauçuk kompozit, yedi ila on kat arasında olağanüstü bir aşınma direnci gelişiminin yanında kopma, yırtılma ve gerilme dayanımında da sırasıyla yaklaşık %400, %200 ve %30 artışı ile yüksek seviyede gelişim göstermiştir. Sertlik ve sıkıştırma gibi diğer mekanik özellikler ile GNP'nin kompozit malzeme üzerindeki mekanik özelliklerinin etkisi de detaylı şekilde incelenmiştir [61].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Kompozitlerin sentezinde kullanılan aljinik asit sodyum tuzu ve kalsiyum klorür ($CaCl_2$) Sigma Aldrich firmasından; Grafen nanoplatelet (GNP) XG Science'dan (ABD) (xGnP1-C-750) temin edilmiştir. xGnP1 Grafen nanoplateletler, kalınlığı 1-20 nm ve genişliği 1-50 mm arasında değişen, kısa grafen tabaka yığınlarından/kümelerinden oluşan nanoparçacıklardır. Manyetik malzeme sentezinde, Merck ürünleri olan demir (III) klorür hegzahidrat ($FeCl_3.6H_2O$), demir (II) sülfat heptahidrat ($Fe(SO_4).7H_2O$), %36,5'luk hidroklorik asit (HCl) ve %25'lik amonyak çözeltisi (NH_3) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ilaç etken maddesi Metformin HCl Ali Raif İlaç Sanayi'den, Siprofloksasin ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yapılan tüm deney ve analizlerde destile su kullanılmıştır.

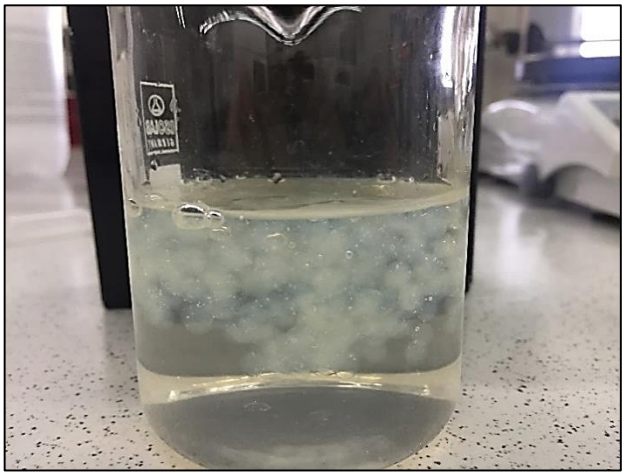
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında, siprofloksasin ve metformin HCl ilaç etken maddelerinin sulu ortamlardan adsorpsiyon yöntemi ile giderimi çalışılmıştır. Sodyum aljinat, grafen nanoplatelet (nanotoz) ve Fe_3O_4 maddeleri ile üç farklı malzeme (A, A-GNP ve A-MGNP) sentezlenmiş ve adsorban olarak adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır.

3.2.1. Adsorbanların Sentezi

3.2.1.1. Sodyum aljinat boncuklarının sentezlenmesi (A)

Adsorban olarak kullanılacak saf haldeki sodyum aljinat boncukların sentezi için; 1,5 g sodyum aljinat tartılmış ve 100 mL'lik bir beherde destile su ile elde edilen çözelti, jel benzeri bir madde elde edilene kadar mekanik karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak karıştırılarak %1,5'luk homojen sodyum aljinat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan sodyum aljinat çözeltisi 100 mL hacmindeki %20'lik $CaCl_2$ çözeltisine damlalık yardımı ile yavaş yavaş damlatılarak küresel boncukların oluşumu sağlanmıştır (Şekil 3.1). Elde edilen küresel malzeme süzülerek ayrıldıktan sonra vakum etüvünde 30^oC'de 3 saat boyunca bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Sentezlenen sodyum aljinat esaslı boncuk malzemeler (A) çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.



Şekil 3.1: Sodyum aljinat küresel malzeme.

3.2.1.2. Aljinat-grafen kompozitinin sentezlenmesi (A-GNP)

Grafen nanoplatelet katkılı kompozit malzemelerin sentezinde; hazırlanan % 1,5'luk sodyum aljinat çözeltisi içerisine 100 mg grafen nanoplatelet ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım, 100 mL hacmindeki %20'lik $CaCl_2$ çözeltisine damlalık yardımı ile yavaş yavaş damlatılarak küresel partikül oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen boncuk malzemeler süzülerek ayrıldıktan sonra vakum etüvünde 30ºC'de 3 saat boyunca bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Sentezlenen grafen nanoplatelet katkılı boncuk malzemeler (A-GNP) çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

3.2.1.3. Aljinat- manyetik grafen kompozitinin sentezlenmesi (A-MGNP)

Manyetik grafen nanoplateler hazırlanırken; öncelikle ultrason altında 200 mL sulu grafen nanoplatelet (GNP) çözeltisi hazırlanmıştır. Başka bir yerde Fe^{2+}: Fe^{3+} = 1: 2 molar oranında olacak şekilde sulu çözelti hazırlanmış ve demir tuzlarının tamamen çözünmesi için birkaç damla konsantre HC1 ilave edilmiştir. Bu çözelti ultrason altında grafen çözeltisine ilave edilerek 10 dakika boyunca ultrason altında tutulmuştur. Karışımın pH değeri 11-12 civarına ulaşana kadar 8 M NH_4OH çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Son olarak, karışım mekanik karıştırma altında 50°C'de tutulmuştur. Meydana gelen çökeltinin, sulu fazdan manyetik olarak ayrılması sağlanmış ve kompozitler deiyonize su ile pH değeri düşene kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Son olarak etanol ile yıkanan kompozitler 60°C'de vakumlu fırında yaklaşık 24 saat kalacak şekilde kurutulmuştur.

Manyetik grafen nanoplatelet katkılı kompozit malzemelerin sentezinde; hazırlanan %1,5'luk sodyum aljinat çözeltisi içerisine daha önce hazırlanan 100 mg manyetik yapılı grafen nanoplatelet ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım, 100 mL hacmindeki %20'lik $CaCl_2$ çözeltisine damlalık yardımı ile yavaş yavaş damlatılarak küresel boncukların oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen boncuk malzemeler süzülerek ayrıldıktan sonra vakum etüvünde 30^oC'de 3 saat boyunca bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Sentezlenen manyetik grafen nanoplatelet katkılı boncuk malzemeler (A-MGNP) çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Şekil 3.2'de üç ayrı malzemeye ait boncukların görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.2: Sentezlenen adsorban malzemeler.

3.2.2. İlaç Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan siprofloksasin ve metformin HCl ilaç etken maddelerine herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan sanayiden alındığı gibi doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Her iki ilaç çözeltisi de 20 ppm olacak şekilde hazırlanarak istenilen farklı konsantrasyonlardaki ilaç çözeltileri, hazırlanan stok çözeltisinden gereken miktarlarda seyreltilerek elde edilmiştir.

3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde, farklı adsorban miktarı, adsorpsiyon/temas süresi, başlangıç kirletici (ilaç) çözeltisi derişimi, pH, ve sıcaklık gibi parametreler değerlendirilerek, üç farklı

adsorban ve iki farklı ilaç etken maddeleri ile adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon için optimum ortam koşulları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri, kapaklı erlenler kullanılarak sabit çalkalama altında (120 rpm) bir termostat çalkalayıcısında kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki ilaç için de ayrı ayrı olarak belirli bir miktarda adsorban ve 20 ppm konsantrasyona sahip siprofloksasin ve metformin HCl çözeltilerinden 10 mL eklenip karıştırılarak deneyler yapılmıştır. İlk olarak adsorban miktarının (1, 2,5, 5, 7,5 ve 10 mg) adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Optimum adsorban miktarı belirlendikten sonra, adsorpsiyonun denge süresinin belirlenmesi için deneyler belirli zaman aralıklarında (1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk) gerçekleştirilmiştir. Daha sonra siprofloksasin ve metformin HCl çözeltilerinin konsantrasyon değişiminin etkisi incelenmek üzere, konsantrasyon aralığı her iki ilaç için de 1-25 mg/L olarak seçilerek deneyler yapılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek amacıyla son olarak pH etkisi araştırılmıştır; pH 3, 7, 9 ve 11 olacak şekilde 20 mg/L siprofloksasin ve metformin HCl çözeltileri hazırlanmıştır. 0,1 M NaOH ve 0,1 M H_2SO_4 çözeltileri pH ayarlanması için kullanılmıştır. Son olarak da sıcaklık etkisini incelemek üzere, 25^{o}C, 35^{o}C ve 45^{o}C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir.

Adsorplanmadan kalan ilaç miktarları/konsantrasyonları UV-vis spektrofotometresi kullanılarak dalga boylarında (siprofloksasin 275 nm/ metformin HCl 233 nm) absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir. Adsorbanların kapasitesi (qe, mg/g) Eşitlik 3.1 ile gösterilen formül ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(\mathrm{Co}-\mathrm{Ce}).\mathrm{V}}{\mathrm{m}} \tag{3.1}$$

Co: Başlangıç ilaç derişimi (mg/l)

Ce: Herhangi bir anda çözeltide adsorplanmadan kalan ilaç derişimi (mg/L)

V: ilaç çözeltilerinin hacmi (L)

m: adsorban miktarı (g)

Kalibrasyon doğrusunun belirlenmesi amacıyla bilinen konsantrasyonlarda standart ilaç çözeltileri hazırlanmış, hazırlanan çözeltilerin UV spektrofotometresi ile gerçekleştirilen analizi sonucu elde edilen absorbans değerleriyle kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denkleminde derişimi bilinmeyen örneğin spektrofotometrede absorbansları

okunup, absorbans değeri yerine konularak sıvı fazda adsorplanmadan kalan ilaç konsantrasyonu mg/L olarak hesaplanmıştır.

3.3. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR

3.3.1. UV-Visible Spektrofotometre Cihazı

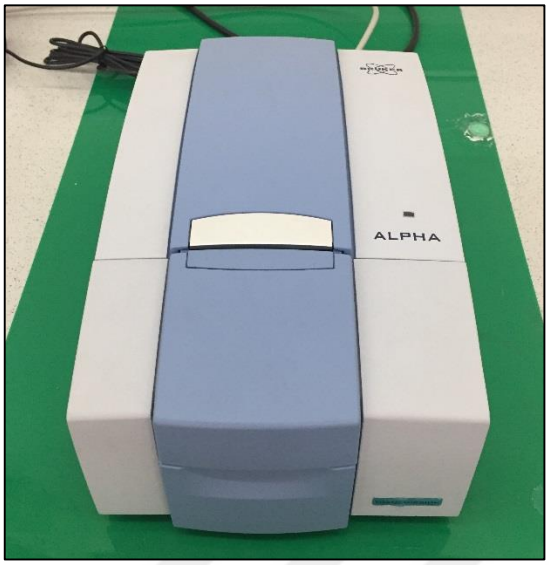
Adsorpsiyon deneylerinde numunelerin konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 3.3'de görülen PG Instruments marka T80+ model UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak kuvars cam küvetlere konulan numunelerin konsantrasyonları ölçülmüştür. Metformin HCl için 233 nm, siprofloksasin 275 nm dalga boyu kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3: UV-Visible spektrofotometre cihazı.

3.3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen aljinat içerikli kompozitlerin yapısal karakterizasyonlarını belirlemek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 3.4'de görülen, Bruker Marka Alpha model FTIR cihazı ve hidrolik pres kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Numuneler, potasyum bromür (KBr) ile 1/200 oranında karıştırılarak agat havanda öğütülüp seyreltildikten sonra pres yardımı ile tablet haline getirilmiştir.



Şekil 3.4: Fourier transform infrared spektroskopisi.

3.3.3. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Deneysel çalışmalarda sentezlenen aljinat içerikli kompozitlerin termal özelliklerini belirlemek amacıyla TGA analizleri yapılmıştır. Şekil 3.5'de görülen Linseis marka, STA PT 1750 model TGA/DTA cihazı kullanılmıştır. Krozelerde tartılan örnekler cihaza yerleştirilmiş ve azot akımında oda sıcaklığından 1000ºC'ye kadar, 10ºC/dk. ısıtma hızı ile çalışarak örneklerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.5: Termogravimetrik analiz cihazı.

3.3.4. Çalkalayıcı

Adsorpsiyon deneyleri Şekil 3.6'da gösterilen GFL marka termostat çalkalayıcı ile 120 rpm'de ve belirli sıcaklık ve sürelerde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir.



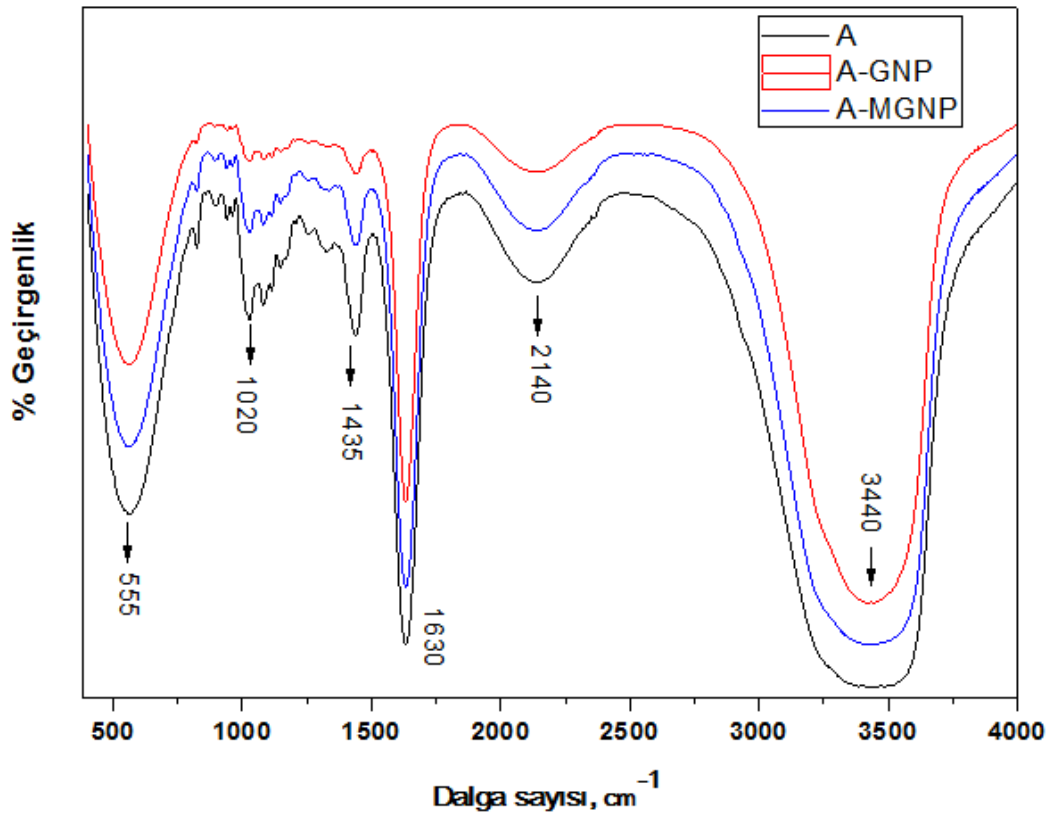
Şekil 3.6: Çalkalayıcı.

4. BULGULAR

4.1. ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

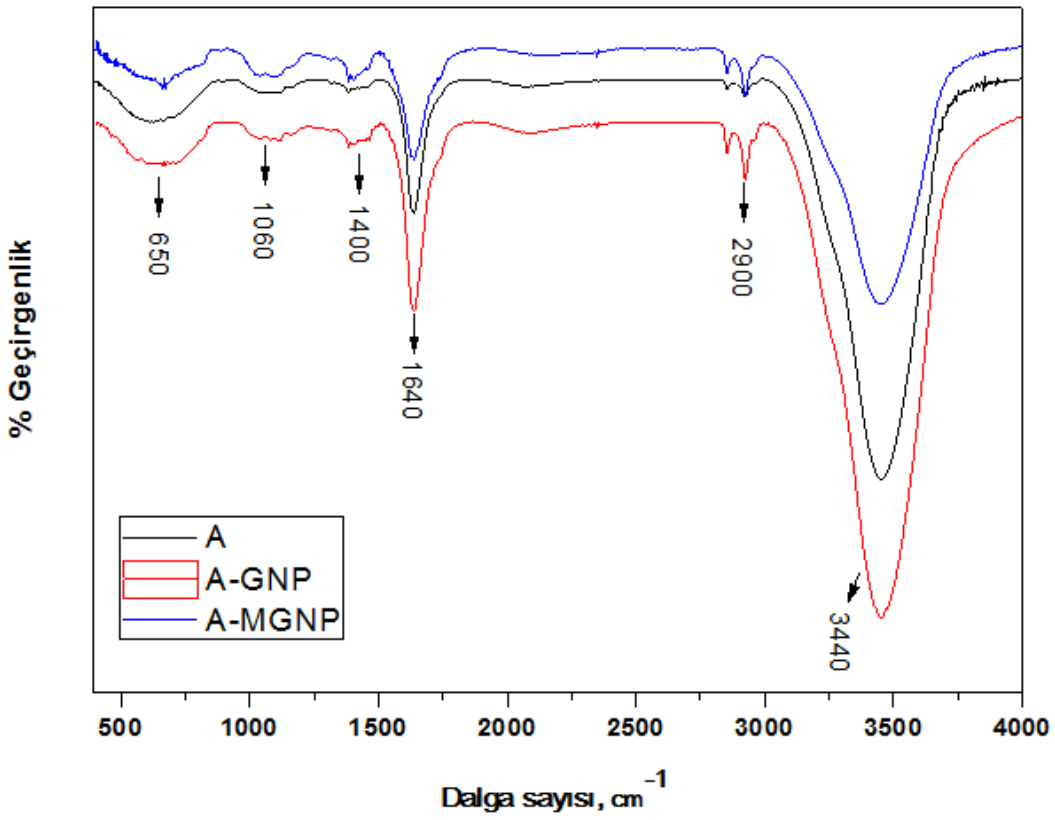
Sulardaki atık ilaçların giderimi amacıyla sentezlenen A, A-GNP ve A-MGNP adsorbanlarının yapısal karakterizasyonları FTIR ile incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Malzemelerin adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumları.

Şekil 4.1'de sentezlenen malzemelerin adsorpsiyon işleminden önceki FTIR spektrumları incelendiğinde; üç malzemede de sodyum aljinat yapısının öne çıktığı ve birbirine benzer spektrum sergiledikleri gözlenmiştir. FTIR spektrumlarına göre maksimumu 3440 cm^{-1}'deki pikler suda bulunan hidrojen bağları ve O-H gerilmeleridir. 1630 ve 1435 cm^{-1}' de gözlenen pikler karboksil gruplarına ait ($-COO^-$) simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri olarak tanımlanmaktadır. 1020 cm^{-1}'de –C-O-C- gerilmeleri, 900-1200 cm^{-1}'de gözlenen tepeler ise

eter gruplarının -O-C-O- gerilmelerini ve alkol gruplarının -C-O- gerilmelerini göstermektedir [29, 62].

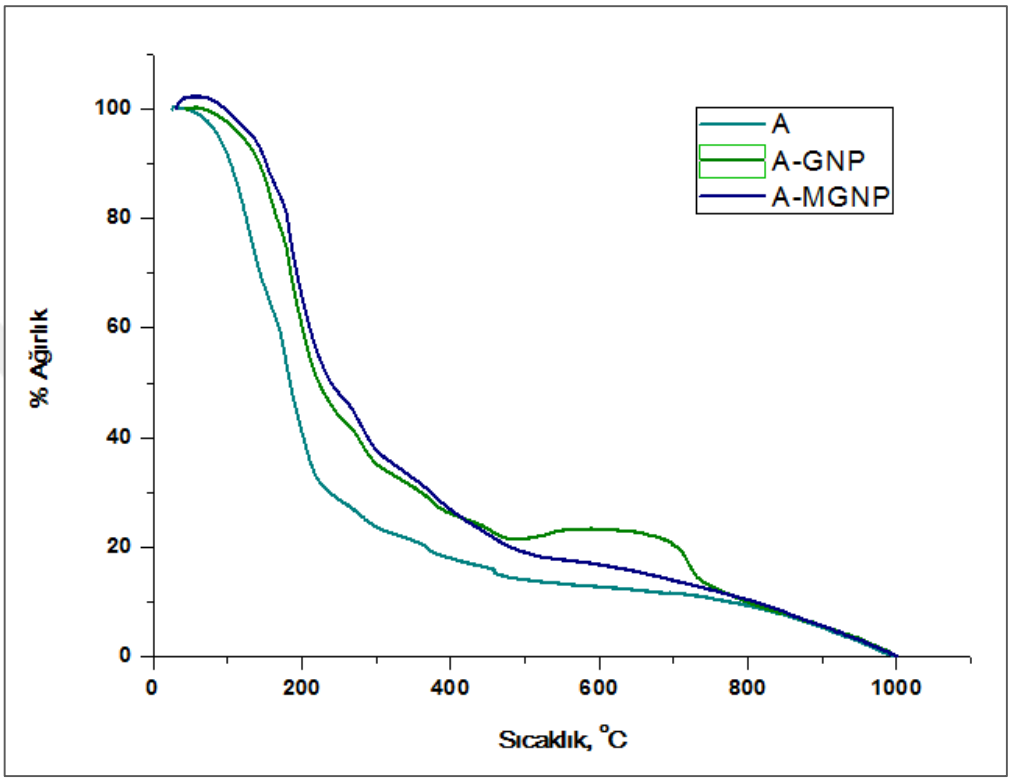


Şekil 4.2: Malzemelerin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.

Sentezlenen malzemelerin adsorpsiyon işleminden sonraki FTIR spektrumları incelendiğinde; üç malzemenin de birbirine benzer spektrum sergiledikleri gözlenmiştir. Şekil 4.2'deki FTIR spektrumları incelendiğinde; 3440 cm^{-1} civarındaki piklerin (O-H gerilmeleri) şiddetini bir miktar kaybettiği, 2900 cm^{-1}'de C-H gerilmelerine ait piklerin olduğu, 1400 ve1640 cm^{-1}'de karboksil gruplarına ait (-COO-) asimetrik ve simetrik gerilmelerin de şiddetinin azaldığı görülmektedir. 900-1200 cm^{-1}'deki eter grupları (-O-C-O-) ve alkol gruplarına (-C-O-) ait gerilmelerin de şiddeti bir miktar azalmıştır. Sonuç olarak, FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, adsorpsiyon işleminin malzemelerin kimyasal yapısında pik şiddetlerinin azalması dışında bir değişiklik meydana getirmediği görülmüştür. Adsorplanan ilaçlara ait piklerin FTIR spektrumunda görülmemesinin nedeninin çok düşük konsantrasyonlarda olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen A, A-GNP ve A-MGNP adsorbanlarının termal özellikleri TGA yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3: Malzemelerin TGA grafikleri.

Tablo 4.1: Malzemelerin TGA eğrilerinden elde edilen % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar.

Ağırlık kaybı (%)	Sıcaklık ºC		
	A	A-GNP	A-MGNP
10	101	143	152
20	124	167	182
30	143	185	195
40	168	196	211
50	183	223	238
60	202	276	286
70	232	354	369
80	366	695	507
90	774	800	812
95	909	917	920

Şekil 4.3 ve Tablo 4.1 incelendiğinde, genel olarak bakıldığında üç ayrı malzemenin de birbirine yakın termal davranış gösterdiği görülmektedir. Termal oksidatif bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, özellikle grafen katkılı her iki adsorbanın da hemen hemen tüm ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerlerinin birbirine yakın ve grafen içermeyen malzemeye göre (A) daha yüksek termal dayanıma sahip oldukları gözlenmiştir. Örneğin, %50 ağırlık kaybına gelen sıcaklık değerleri, A, A-GNP, A-MGNP adsorbanları için sırasıyla; 183^{o}C, 223 ^{o}C ve 238 ^{o}C'dir.

Tablodan görüldüğü gibi, adsorbanların nihai termal dayanımı için A-MGNP > A-GNP > A şeklinde bir sıralama yapılabilmektedir. En yüksek dayanımın MGNP'de olmasının nedeni, bir miktar Fe_3O_4 içermesinden kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak; grafen ve Fe_3O_4 katkılı kompozit malzemelerin adsorban olarak kullanımı, termal dayanımlar üzerinde herhangi bir olumsuz etkiye neden olmamış, aksine adsorbanların dayanımlarını bir miktar arttırmıştır.

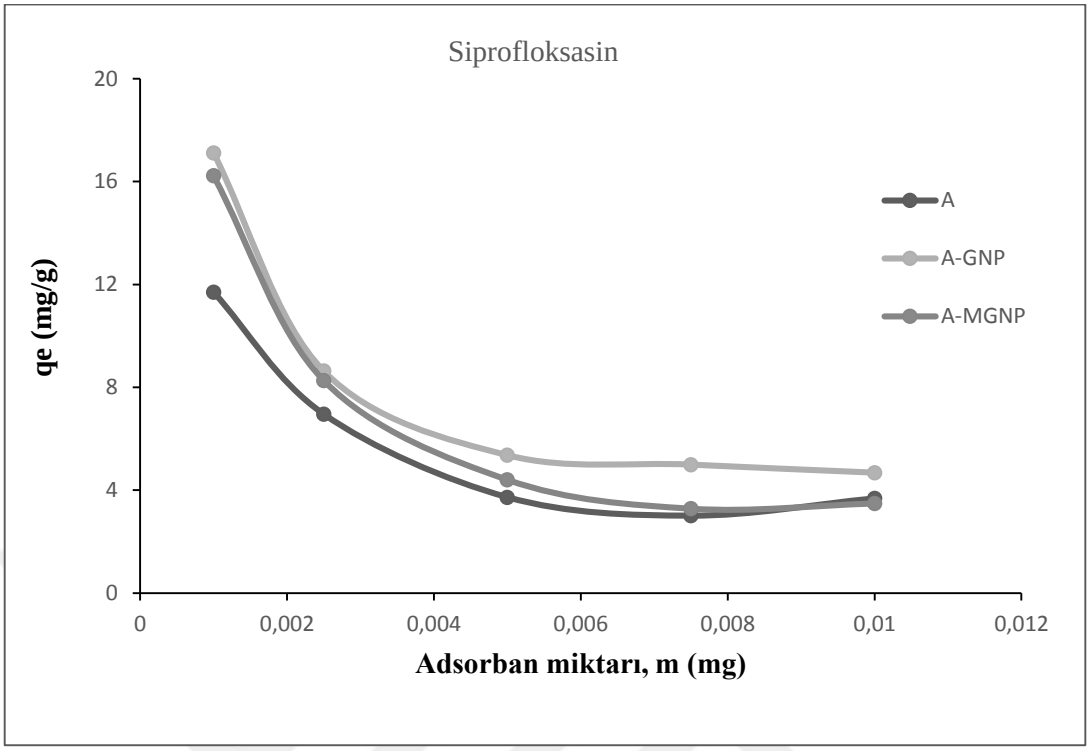
4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

4.2.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi

Optimum adsorban miktarını belirlemek üzere; A, A-GNP ve A-MGNP adsorbanlarından farklı miktarlarda (1; 2,5; 5; 7,5 ve 10 mg) tartılmış ve 20 mg/L derişimindeki ilaç çözeltisinden 10 mL ilave edilerek çözeltiler adsorpsiyona bırakılmıştır. Denemeler her iki ilaç çözeltisi için de (siprofloksasin ve metformin HCl) ayrı olarak yapılmıştır.

4.2.1.1. Siprofloksasin-adsorban miktarının etkisi

Şekil 4.4'deki grafikte, her bir adsorban miktarı için, gram adsorban (A, A-GNP ve A-MGNP) başına düşen adsorplanmış siprofloksasin çözeltisi mg miktarının (q_e) değişimi görülmektedir.

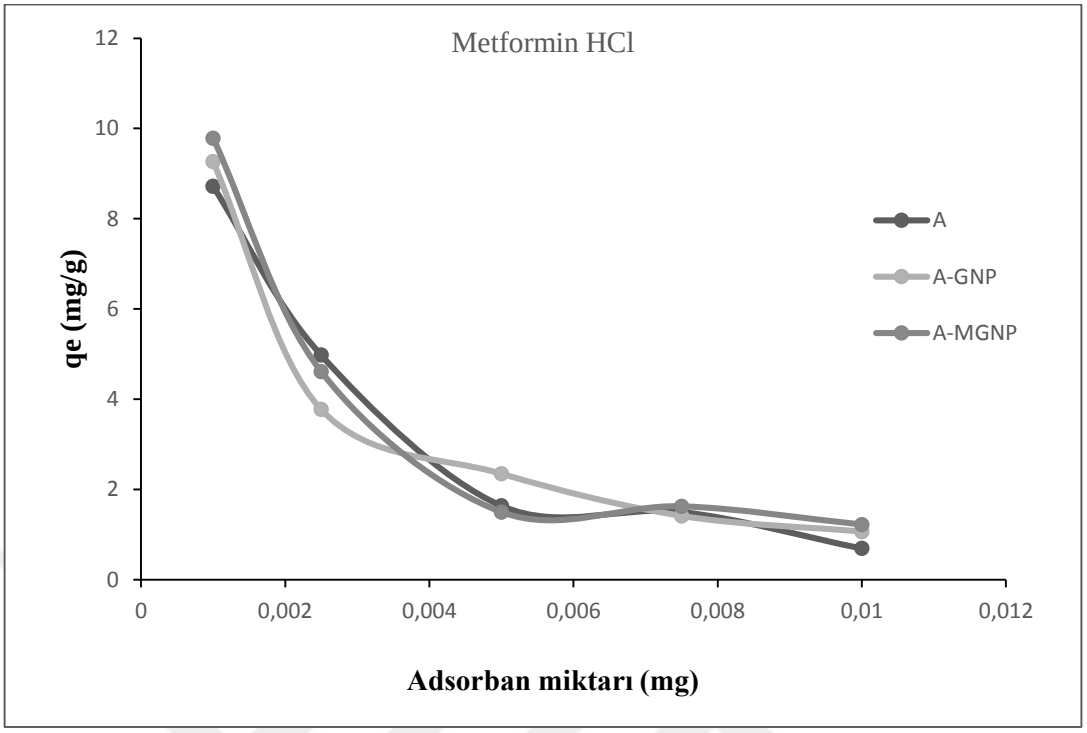


Şekil 4.4: Adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (siklofloksasin başlangıç konsantrasyonu=20 mg/L, çalkama hızı=120 rpm, çalkalama süresi= 120 dk, T=25 °C).

Şekil 4.4 incelendiğinde, adsorban miktarı azaldıkça, gram adsorban başına düşen ilaç çözeltisi miktarının (qe) arttığı görülmüştür. 0,001 g adsorban kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi A'da 11,70 mg/g; A-GNP'de 17,12 mg/g ve A-MGNP'de 16,22 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu veriler 0,001 g adsorban dozunun optimum doz olduğunu göstermiştir.

4.2.1.2. Metformin HCl- adsorban miktarının etkisi

Şekil 4.5'deki grafikte, her bir adsorban miktarı için, gram adsorban (A, A-GNP ve A-MGNP) başına düşen adsorplanmış metformin HCl çözeltisi mg miktarının (q_e) değişimi görülmektedir.



Şekil 4.5: Adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (metformin HCl başlangıç konsantrasyonu=20 mg/L, çalkama hızı=120 rpm, çalkalama süresi= 120 dk, T=25 °C).

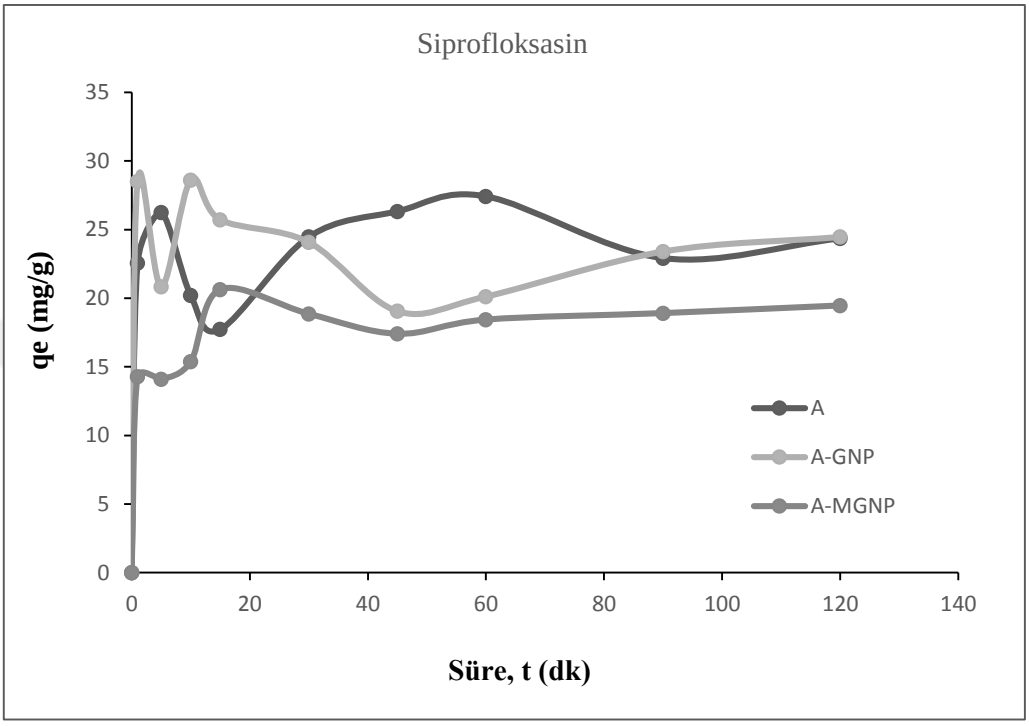
Şekil 4.5 incelendiğinde, adsorban miktarı azaldıkça, gram adsorban başına düşen ilaç çözeltisi miktarının (qe) arttığı görülmüştür. 0,001 g adsorban kullanıldığında en yüsek adsorpsiyon kapasitesi A'da 8,72 mg/g; A-GNP'de 9,26 mg/g ve A-MGNP'de 9,78 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu veriler 0,001 g adsorban dozunun optimum doz olduğunu ancak Siprofloksasin sonuçlarına göre daha düşük adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiğini göstermiştir. Bunun nedeni olarak aljinatta mevcut -COONa gruplarının kolay iyonize olabilmesi ve Siprofloksasin'deki pozitif ucun alginatın $–COO^-$ gruplarına daha kolay yaklaşarak elektrostatik etkileşime girmesi olarak düşünülmüştür.

4.2.2. Dengeye Gelme Süresinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi

Dengeye gelme süresini bir başka deyişle optimum adsorpsiyon süresini belirlemek üzere; A, A-GNP ve A-MGNP adsorbanlarından 1 mg tartılmış ve 20 mg/L derişimindeki ilaç çözeltisinden 10 mL ilave edilerek, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika arasında değişen sürelerde çalkalamaya bırakılmıştır. Denemeler her iki ilaç çözeltisi için de (siprofloksasin ve metformin HCl) ayrı olarak yapılmıştır.

4.2.2.1. Siprofloksasin dengeye gelme süresinin etkisi

Şekil 4.6'daki grafikte, her bir adsorpsiyon süresi için, gram adsorban başına (A, A-GNP ve A-MGNP) düşen adsorplanmış siprofloksasin çözeltisi mg miktarının (q_e) değişimi görülmektedir.

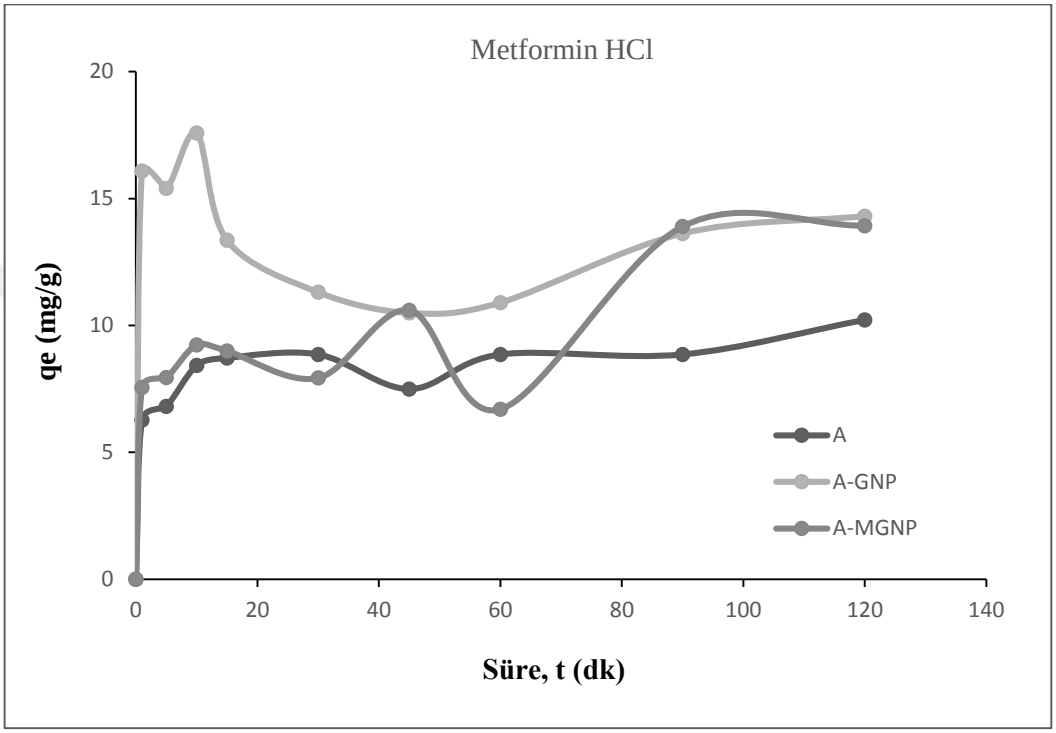


Şekil 4.6: Adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi (siprofloksasin başlangıç konsantrasyonu=20 mg/L, çalkama hızı=120 rpm, adsorban miktarı=0,001 g, T=25 °C).

Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, hazırlanan tüm ürünler adsorpsiyon sürecinin ilk 1 dakikasında hızlı sayılabilecek bir adsorpsiyon yaparak A-GNP>A>A-MGNP sırasında adsorpsiyon yapmışlardır. Ancak daha sonra bu artış düzenini kaybederek adsorpsiyon dalgalanmalar şeklinde ilerlemiş ve 90 dakikada dengeye gelerek sabitlendiği ve değişmediği görülmüştür. Bu nedenle, adsorpsiyon deneylerinde dengeye gelme süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Dengede adsorpsiyon kapasiteleri A-GNP için 23,40 mg/g, A için 22,92 mg/g ve A-MGNP için 18,91 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler grafenin alginata göre adsorpsiyon kapasitesinde çok bariz bir artış yapmadığını, ancak aljinat manyetik grafen nanotoz (A-MGNP) örneği için adsorpsiyonun daha düşük bir değerde kaldığını göstermiştir.

4.2.2.2. Metformin HCl dengeye gelme süresinin etkisi

Şekil 4.7'deki grafikte, her bir adsorpsiyon süresi için, gram adsorban başına (A, A-GNP ve A-MGNP) düşen adsorplanmış metformin HCl çözeltisi mg miktarının (q_e) değişimi görülmektedir.



Şekil 4.7: Adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi (metformin HCl başlangıç konsantrasyonu=20 mg/L, çalkama hızı=120 rpm, adsorban miktarı=0,001 g, T=25 °C).

Şekil 4.7'den görüldüğü gibi, hazırlanan tüm ürünler adsorpsiyon sürecinin ilk 1 dakikasında yine hızlı sayılabilecek bir adsorpsiyon yaparak A-GNP> A-MGNP> A sırasını izlemişlerdir. Ancak Metformin HCl durumunda adsorpsiyon kapasitelerinin daha düşük değerde olduğu görülmüştür. Daha sonra adsorpsiyon yine dalgalanmalar şeklinde ilerlemiş ve 90 dakikada dengeye gelerek sabitlendiği ve değişmediği görülmüştür. Bu nedenle, adsorpsiyon deneylerinde dengeye gelme süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Dengede adsorpsiyon kapasiteleri A-GNP ve A-MGNP için 13,89 mg/g, A için ise 8,85 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre grafen, Metformin HCl ilacı durumunda adsorpsiyon kapasitesini alginata göre daha etkin olarak artırmış (yaklaşık 1,5 kat) ancak A-GNP ve A-MGNP ürünleri arasında adsorpsiyon kapasitesi açısından bir farklanma olmamıştır. Yine yukarıda sözü edilen

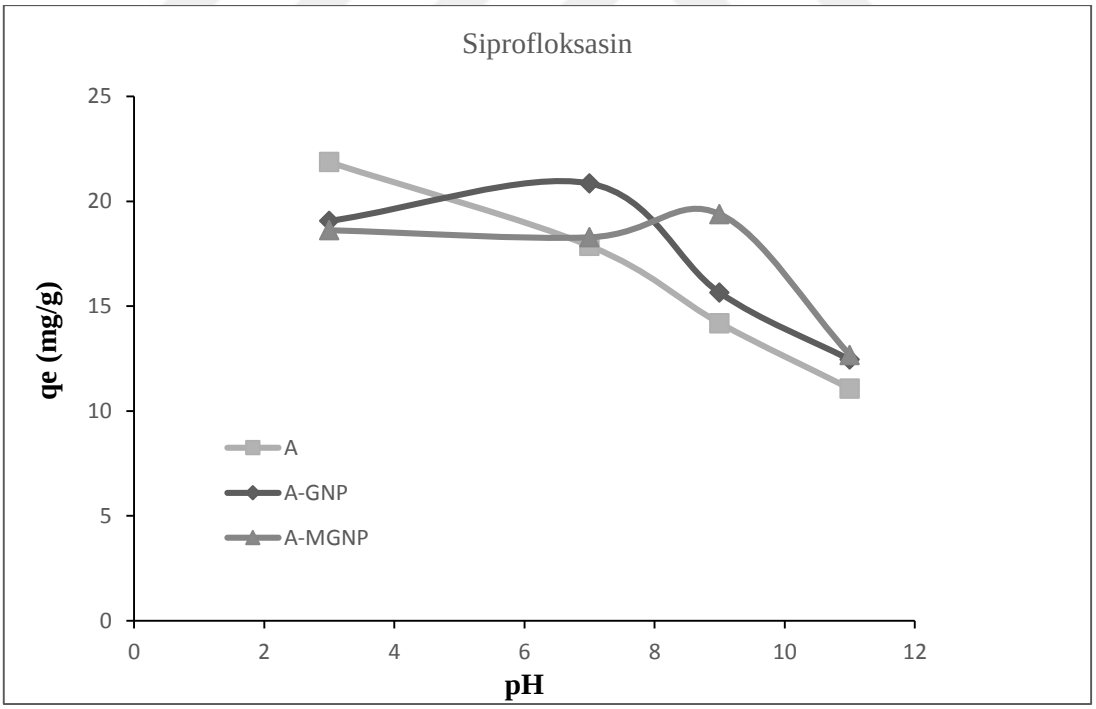
nedenlere dayanarak metformin HCl ile Siprofloksasin sonuçlarına göre daha düşük adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği görülmüştür.

4.2.3. pH'ın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi

İlaç adsorpsiyonunda oldukça önemli parametrelerden birisi ortam pH'ıdır. Çünkü pH adsorbanın yüzey yükünü ve aktif bölgelerini etkilemektedir [29]. pH'ın adsorpsiyona olan etkisini incelemek üzere; 1 mg tartılan adsorbanlara 20 mg/L derişimindeki ilaç çözeltisinden 10 ml ilave edilerek 90 dk boyunca çalkalamaya bırakılmıştır. İlaç çözeltilerinin pH değerleri 3, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Denemeler her iki ilaç çözeltisi için de (siprofloksasin ve metformin HCl) ayrı olarak yapılmıştır.

4.2.3.1. Siprofloksasin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Şekil 4.8'deki grafikte, her bir pH değeri için, gram adsorban başına (A, A-GNP ve A-MGNP) düşen adsorplanmış siprofloksasin çözeltisi mg miktarının (q_e) değişimi görülmektedir.



Şekil 4.8: Adsorpsiyon kapasitesinin pH bağlı değişimi (siprofloksasin başlangıç konsant.=20 mg/L, çalkama hızı=120 rpm, adsorban miktarı=0,001 g, T=25°C, t=90 dk).

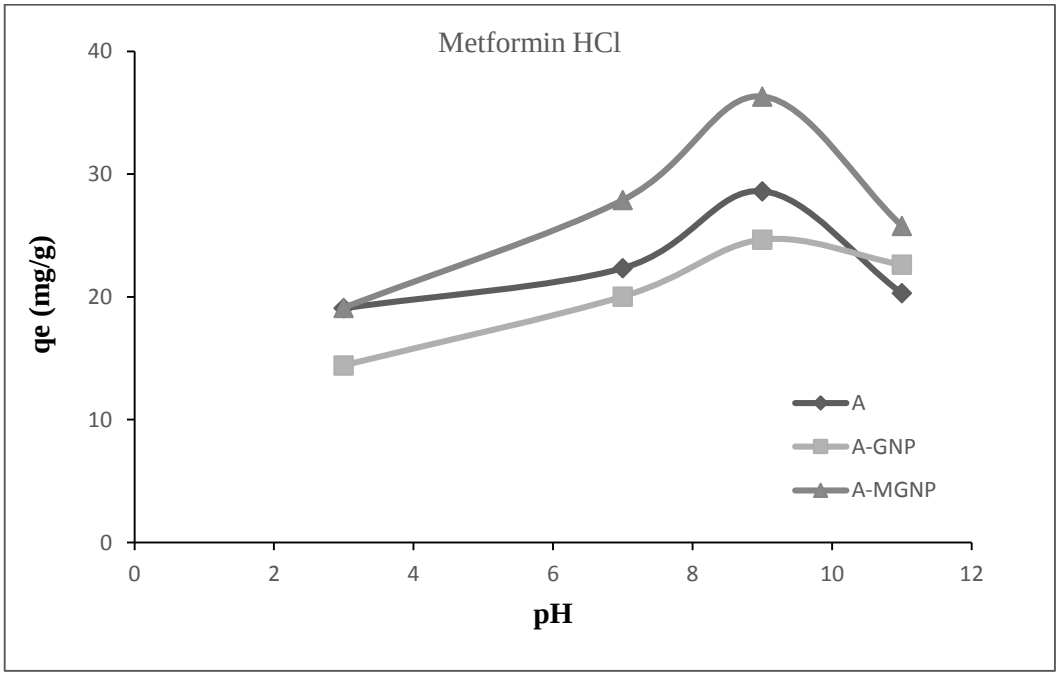
Önemli adsorpsiyon parametrelerinden biri olan pH, adsorbentin yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki eder. pH değeri adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilemektedir [62].

Farklı pH değerlerinde gerçekleşen siprofloksasin adsorpsiyonunda, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi genel olarak düşük pH değerlerinde adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksek çıkmıştır.

Düşük pH'larda adsorpsiyonun yüksek olmasının nedeni şöyle açıklanabilir; asidik ortamda H_3O^+ iyonu konsantrasyonu yükselecek ve adsorban yüzeyinin uç kısımları protonlanarak pozitif yük kazanacaktır. Siprofloksasinin iyonizasyon ile negatif yük kazanması sonucunda zıt yüklü iyonlar birbirini çekeceğinden yüzeyle etkileşim artacak ve bu durum da düşük pH değerinde adsorpsiyonun artmasına neden olacaktır [63]. Adsorbanlara bağlı en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri; A pH 3'de q=21,87 mg/g; A-GNP pH 7'de q=20,85 mg/g; ve son olarak A-MNGP pH 9'da q=19,39 mg/g olarak elde edilmiştir.

4.2.3.2. Metformin HCl adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Şekil 4.9'daki grafikte, her bir pH değeri için, gram adsorban (A, A-GNP ve A-MGNP) başına düşen adsorplanmış metformin HCl çözeltisi mg miktarının (q_e) değişimi görülmektedir.



Şekil 4.9: Adsorpsiyon kapasitesinin pH bağlı değişimi (metformin HCl başlangıç konsant.=20 mg/L, çalkama hızı=120 rpm, adsorban miktarı=0,001 g, T=25°C, t=90 dk).

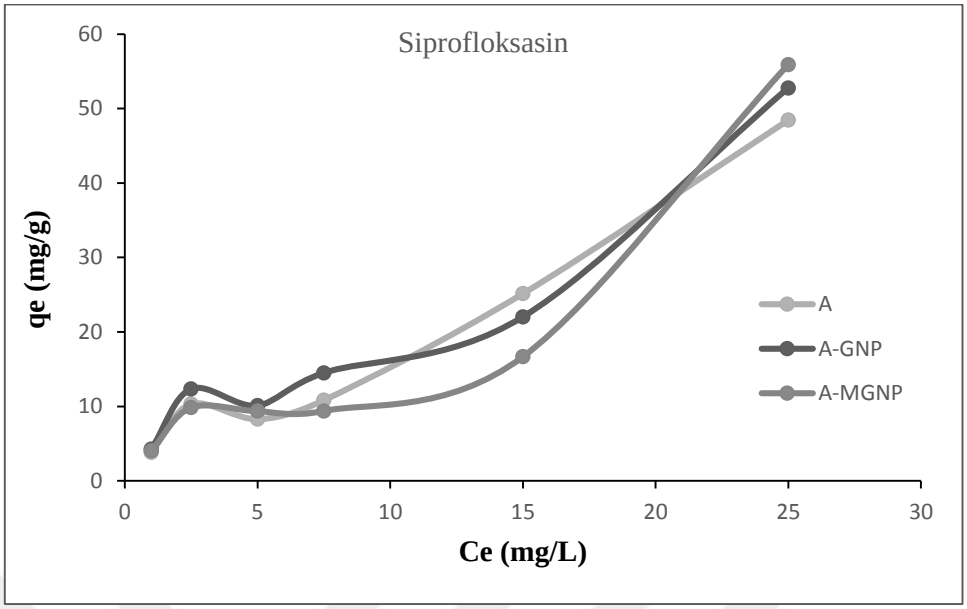
Farklı pH değerlerinde gerçekleşen metformin HCl adsorpsiyonunda, Şekil 4.9'da görüldüğü gibi pH değeri 9 olduğunda, üç adsorban için de adsorpsiyon kapasiteleri diğer pH değerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Adsorbanlara bağlı en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri; A q=28,61 mg/g; A-GNP q=24,66 mg/g ve son olarak A-MNGP q=36,32 mg/g olarak elde edilmiştir.

Düşük pH'larda adsorpsiyonun düşük olmasının nedeni şöyle açıklanabilir; asidik ortamda H_3O^+ iyonu konsantrasyonu yükselecek ve adsorban yüzeyinin uç kısımları protonlanarak pozitif yük kazanacaktır. Metformin HCl'in de iyonizasyon ile pozitif yük kazanması sonucunda aynı yüklü iyonlar birbirini iteceğinden yüzeyle etkileşim minimum düzeyde kalacak ve bu durum da düşük pH değerinde adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır. Yüksek pH değerlerinde ise tersi durum gerçekleşeceğinden yani yüzeyin pozitif yükü azalacağından etkileşim artacaktır [63].

4.2.4. İlaç Çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisinin İncelenmesi

4.2.4.1. Siprofloksasin başlangıç konsantrasyonu etkisi

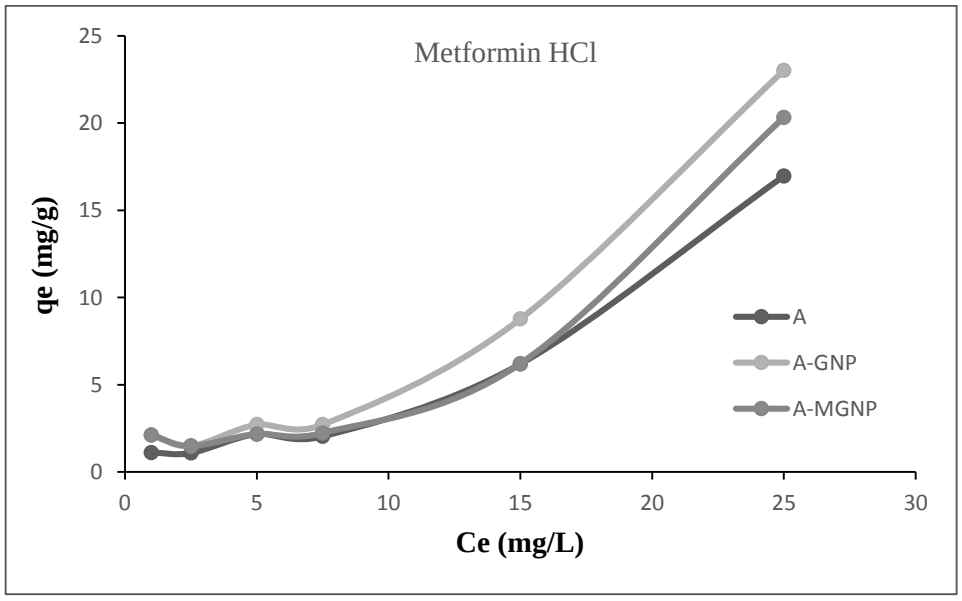
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan siprofloksasin çözeltilerinin konsantrasyonları arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı Şekil 4.10'da görülmektedir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin parametreleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: İlaç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (çalkama hızı=120 rpm, adsorban miktarı=0,001 g, T=25°C, t=90 dk).

4.2.4.2. Metformin HCl başlangıç konsantrasyonu etkisi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan metformin HCl çözeltilerinin konsantrasyonları arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı Şekil 4.11'de görülmektedir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin parametreleri hesaplanmıştır.



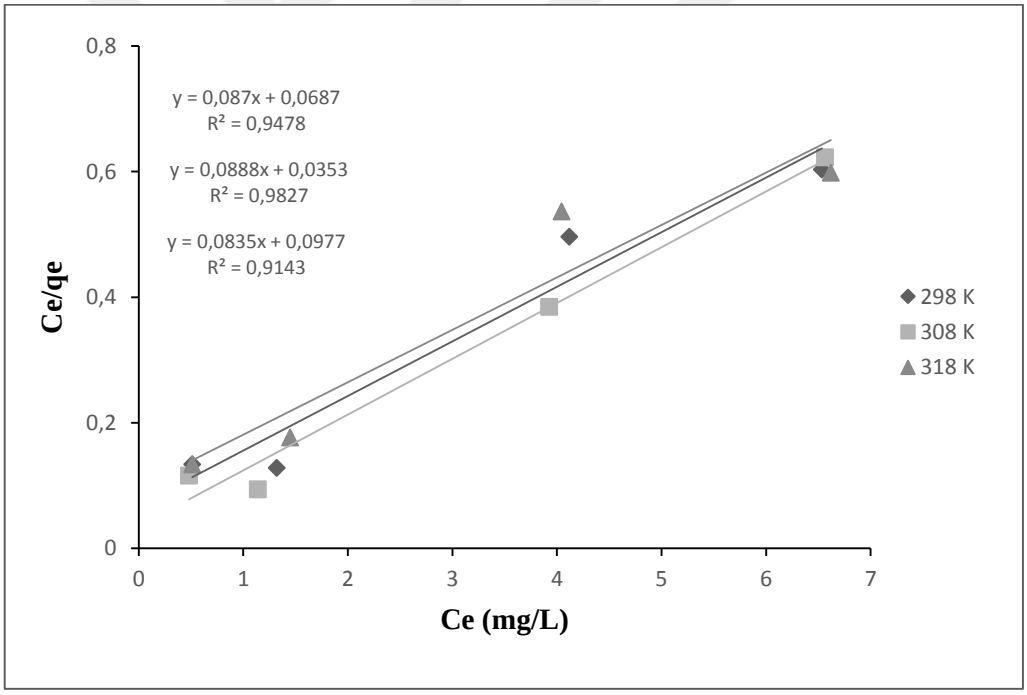
Şekil 4.11: Başlangıç ilaç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (çalkama hızı=120 rpm, adsorban miktarı=0,001 g, T=25°C, t=90 dk).

4.2.5. Adsorpsiyon Denge Modellemeleri

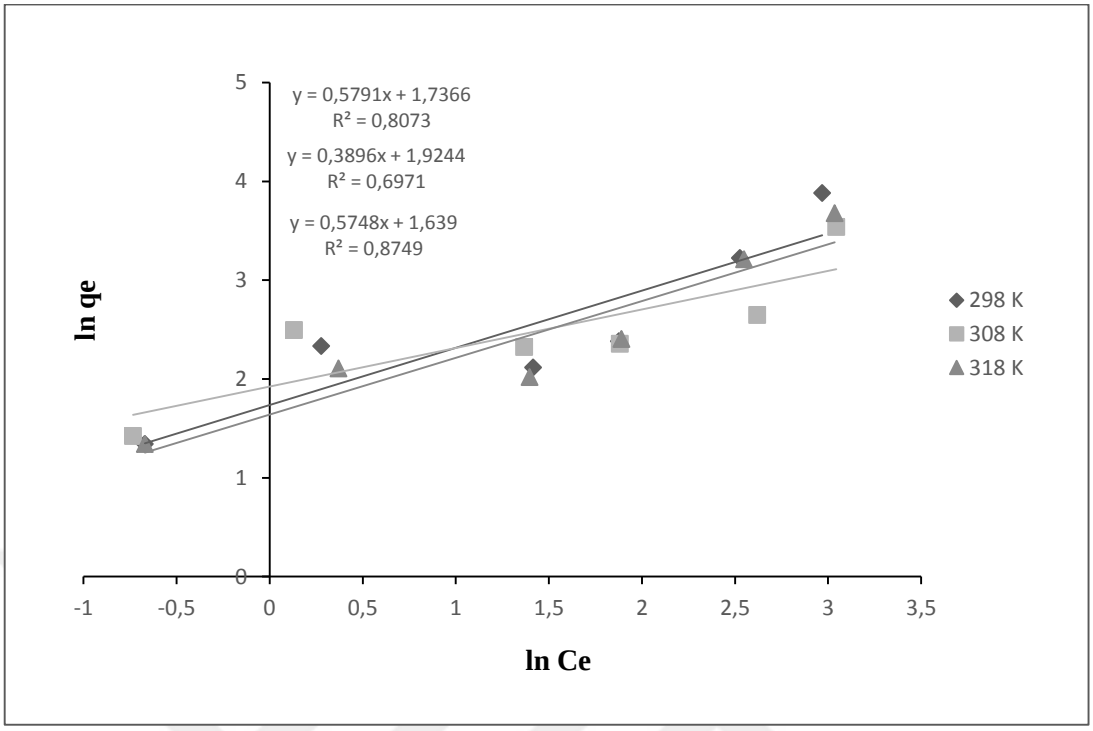
Yapılan adsorpsiyon denemelerinden elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. İzoterm parametrelerini belirleyebilmek amacıyla A, A-GNP ve A-MGNP olmak üzere üç farklı adsorban ve iki farklı ilaç ile 25, 35 ve 45^{o}C'de gerçekleştirilen sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Langmuir izotermi için Eşitlik 2.3, Freundlich izotermi için Eşitlik 2.7 ve Temkin izotermi için Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.5.1. Aljinat (A)- Siprofloksasin sistemi izoterm modelleri

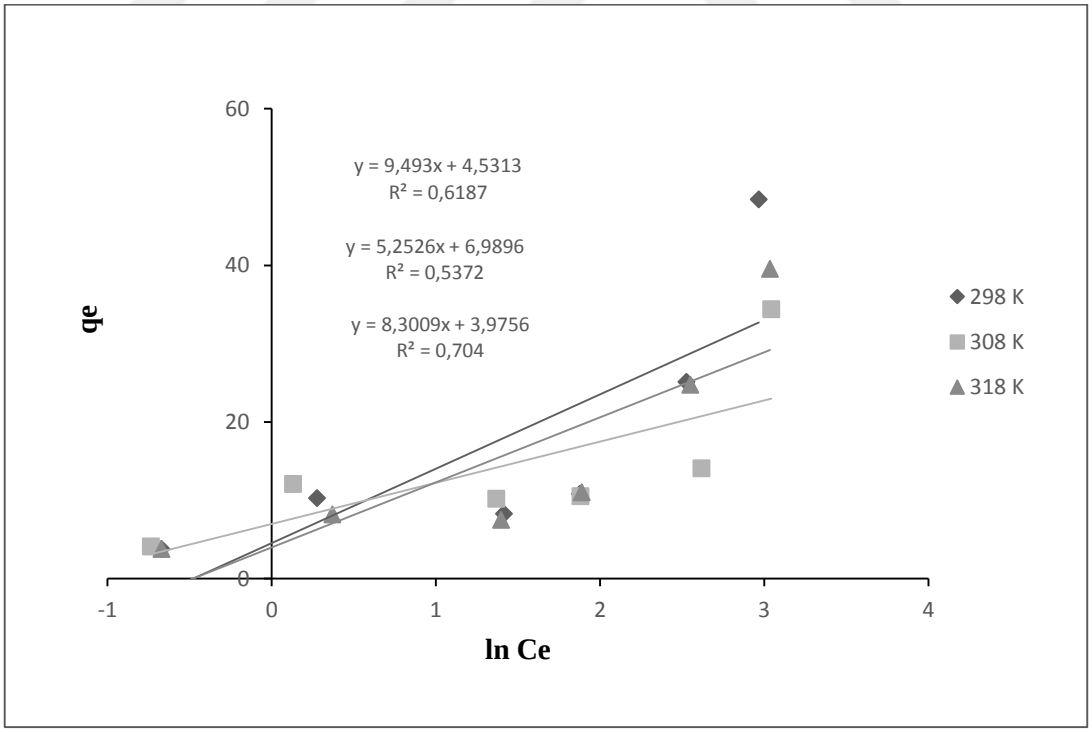
A/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi denemeleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.12: Aljinat/**S**iprofloksasin Langmuir izotermi.



Şekil 4.13: Aljinat/**S**iprofloksasin Freundlich izotermi.



Şekil 4.14: Aljinat/**S**iprofloksasin Temkin izotermi.

Tablo 4.2: Aljinat/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi için Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm parametreleri.

A/Siprofloksasin		**Parametreler**		
	Sıcaklık (°C)	**qm** (mgg^{-1})	**K_L**	**R^2**
Langmuir	25	11,49	1,27	0,95
	35	11,26	2,52	0,98
	45	11,97	0,86	0,91
	Sıcaklık (°C)	**n**	**K_F** ($mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$)	**R^2**
Freundlich	25	1,73	5,68	0,81
	35	2,57	6,85	0,70
	45	1,74	5,15	0,87
	Sıcaklık (°C)	**B**	**A_T** (Lmg^{-1})	**R^2**
Temkin	25	9,49	1,61	0,62
	35	5,25	3,79	0,54
	45	8,30	1,61	0,70

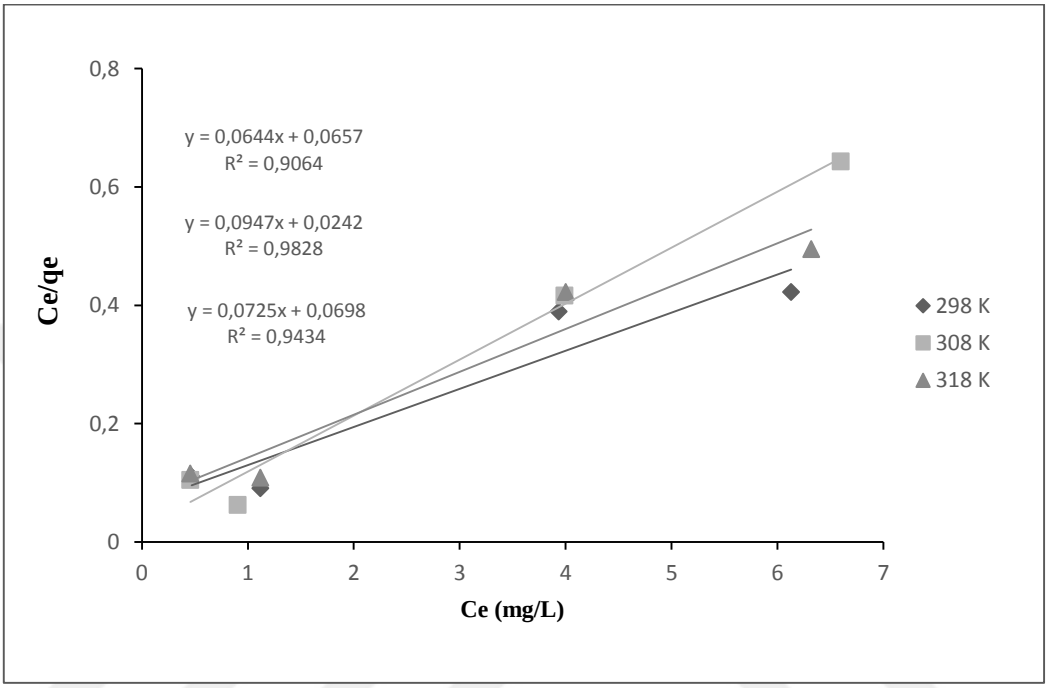
Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametrelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2'de verilmiştir. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında her üç ürün için de Langmuir izotermi için yüksek değerler ($R^2 \geq 0,91$) elde edilmiştir. Bu nedenden dolayı siprofloksasin iyonlarının aljinat boncukları üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Langmuir izoterm modelinde; enerji seviyesi aynıdır ve homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunma gerçekleşir. Aktif merkezlerde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı kabul edilmektedir [18].

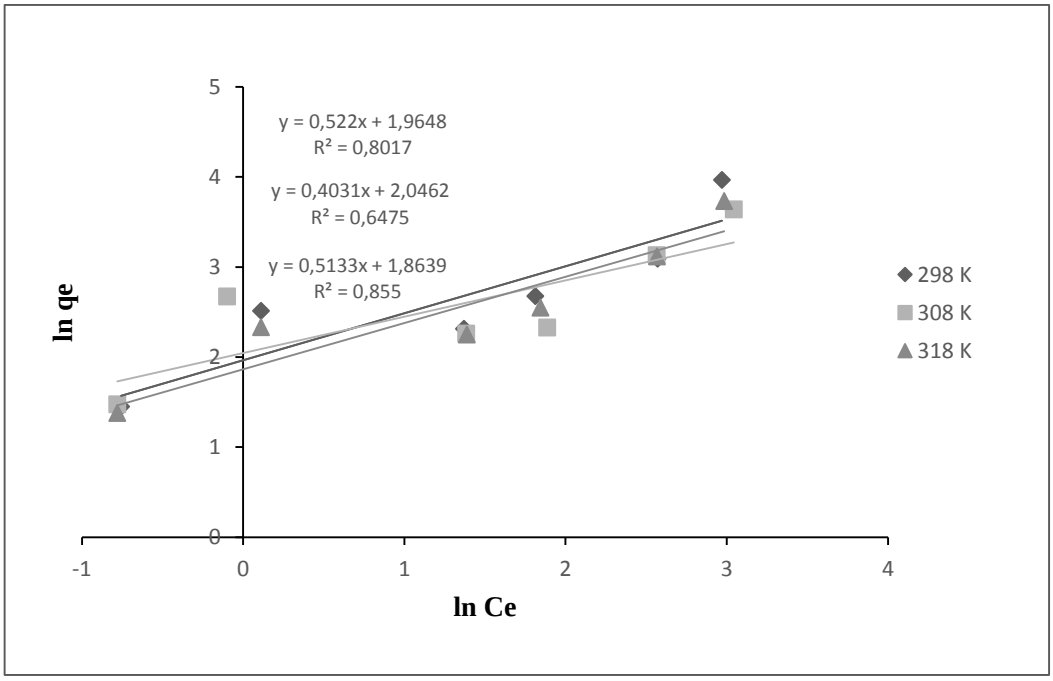
Temkin izotermi kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olduğundan, incelenen adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olması nedeniyle, Temkin izotermi için hesaplanan regesyon katsayılarının düşük çıkması beklenilen bir durumdur.

4.2.5.2. Grafen (A-GNP)-Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri

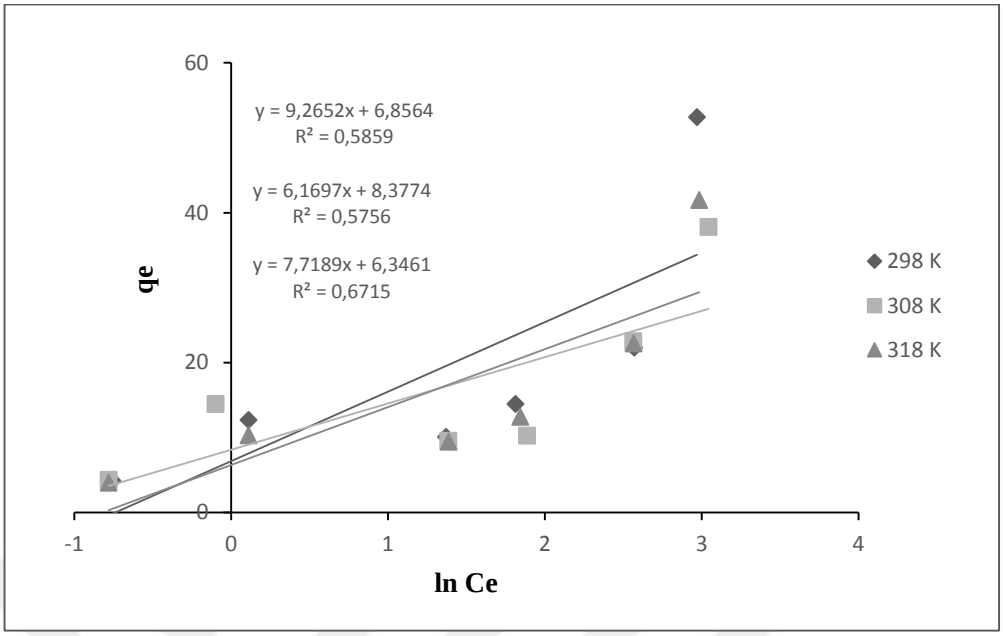
A-GNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi denemeleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.15: A-GNP/Siprofloksasin Langmuir izotermi.



Şekil 4.16: A-GNP/Siprofloksasin Freundlich izotermi.



Şekil 4.17: A-GNP/Siprofloksasin Temkin izotermi.

Tablo 4.3. A-GNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.

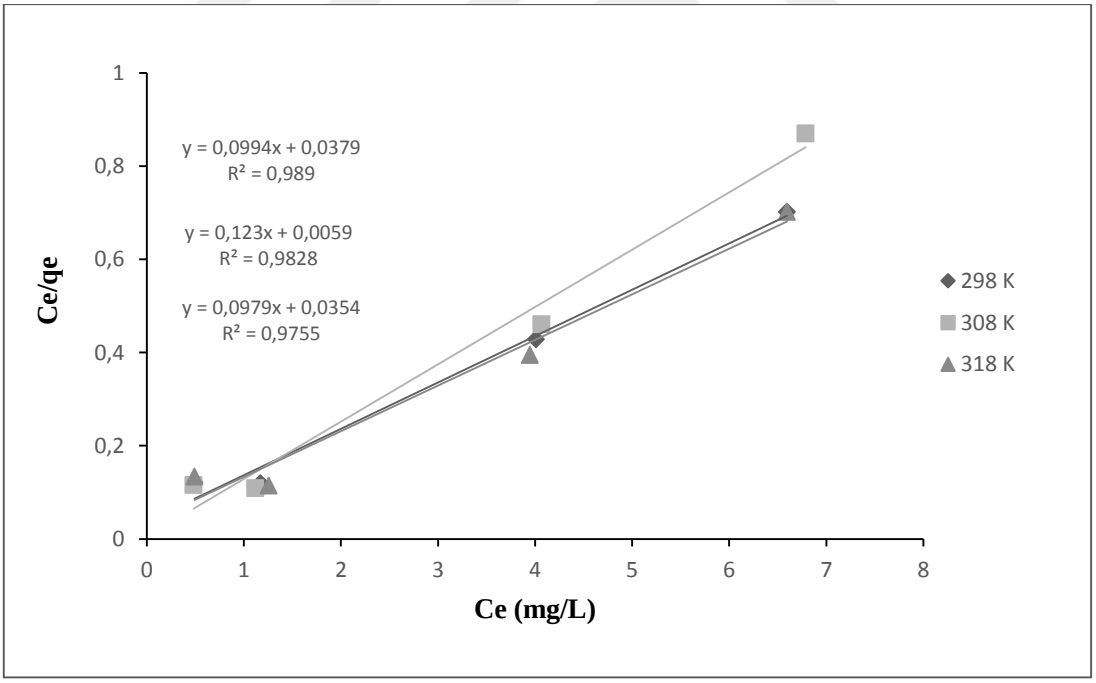
A-GNP/Siprofloksasin		**Parametreler**		
	Sıcaklık (°C)	**qm** (mgg^{-1})	**K_L**	**R^2**
Langmuir	25	15,53	0,98	0,91
	35	10,56	3,91	0,98
	45	13,79	1,04	0,94
	Sıcaklık (°C)	**n**	**K_F** ($mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$)	**R^2**
Freundlich	25	1,92	7,13	0,80
	35	2,48	7,74	0,65
	45	1,95	6,45	0,86
	Sıcaklık (°C)	**B**	**A_T** (Lmg^{-1})	**R^2**
Temkin	25	9,27	2,09	0,59
	35	6,17	3,89	0,58
	45	7,72	2,28	0,67

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametrelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3'de verilmiştir. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında her üç ürün için de Langmuir izotermi için yüksek değerler ($R^2 \geq 0,91$) elde edilmiştir. Bu nedenden dolayı siprofloksasin iyonlarının aljinat-grafen nanoplatelet boncukları üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

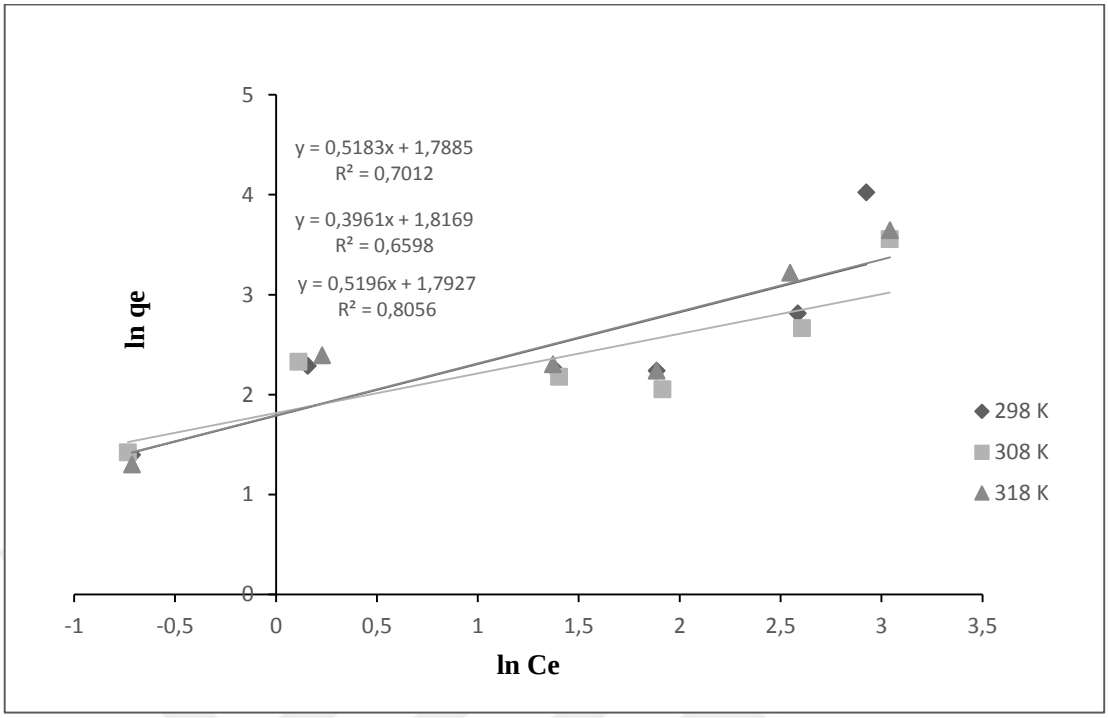
Temkin izotermi kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olduğundan, incelenen adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olması nedeniyle, Temkin izotermi için hesaplanan regesyon katsayılarının düşük çıkması beklenilen bir durumdur.

4.2.5.3. Manyetik Grafen (A-MGNP)-Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri

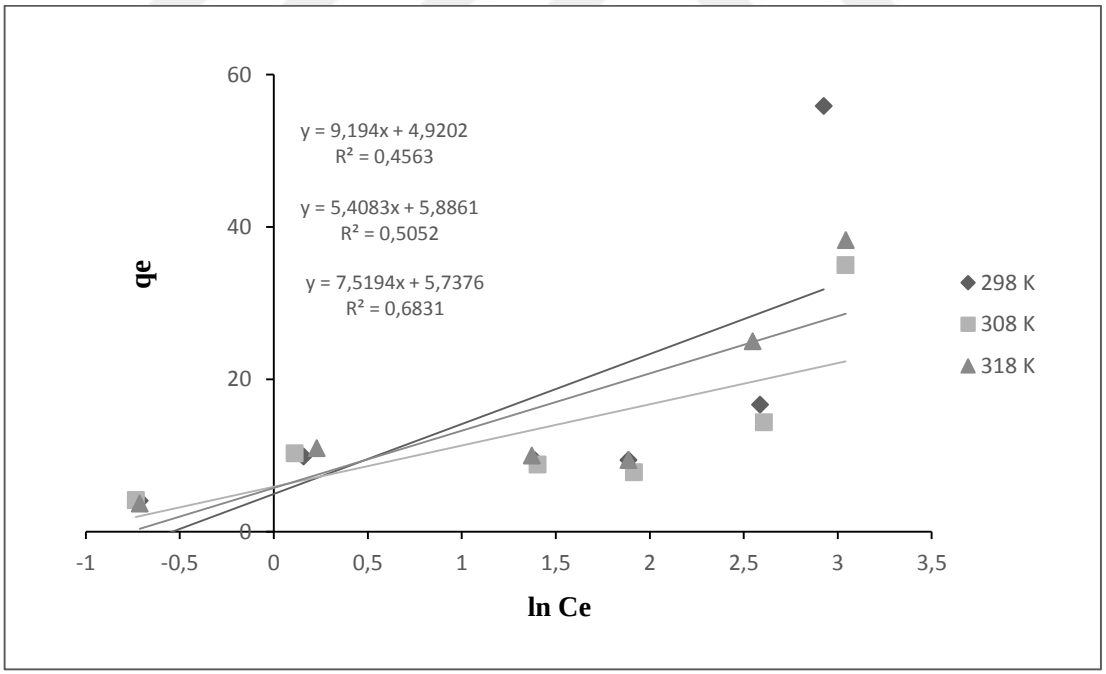
A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi denemeleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.18: A-MGNP/Siprofloksasin Langmuir izotermi.



Şekil 4.19: A-MGNP/Siprofloksasin Freundlich izotermi.



Şekil 4.20: A-MGNP/Siprofloksasin Temkin izotermi.

Tablo 4.4: A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.

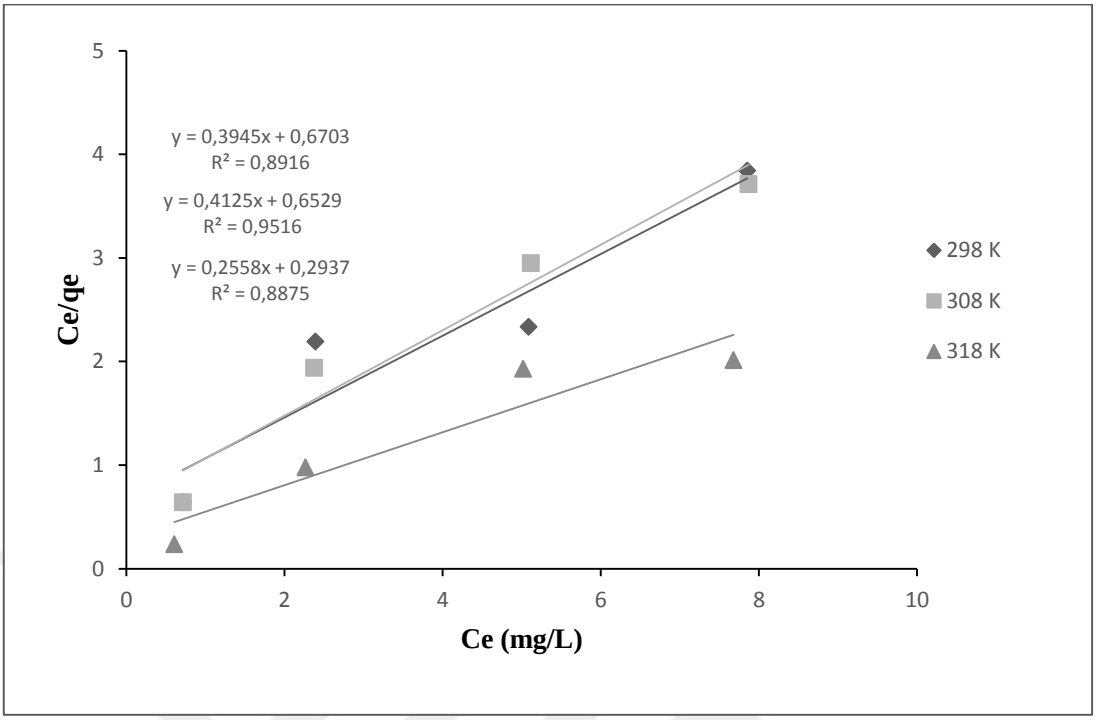
A-MGNP/Siprofloksasin		**Parametreler**		
	Sıcaklık (°C)	**qm** (mgg^{-1})	**K_L**	**R^2**
Langmuir	25	10,06	2,62	0,989
	35	8,13	20,85	0,983
	45	10,21	2,77	0,976
	Sıcaklık (°C)	**N**	**K_F** ($mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$)	**R^2**
Freundlich	25	1,93	5,98	0,70
	35	2,52	6,15	0,66
	45	1,92	6,01	0,81
	Sıcaklık (°C)	**B**	**A_T** (Lmg^{-1})	**R^2**
Temkin	25	9,19	1,71	0,46
	35	5,41	2,97	0,51
	45	7,52	2,14	0,68

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametrelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4'de verilmiştir. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında her üç ürün için de Langmuir izotermi için en yüksek değerler ($R^2 \geq 0,97$) elde edilmiştir. Bu nedenden dolayı siprofloksasin iyonlarının aljinat-manyetik grafen nanoplatelet boncukları üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

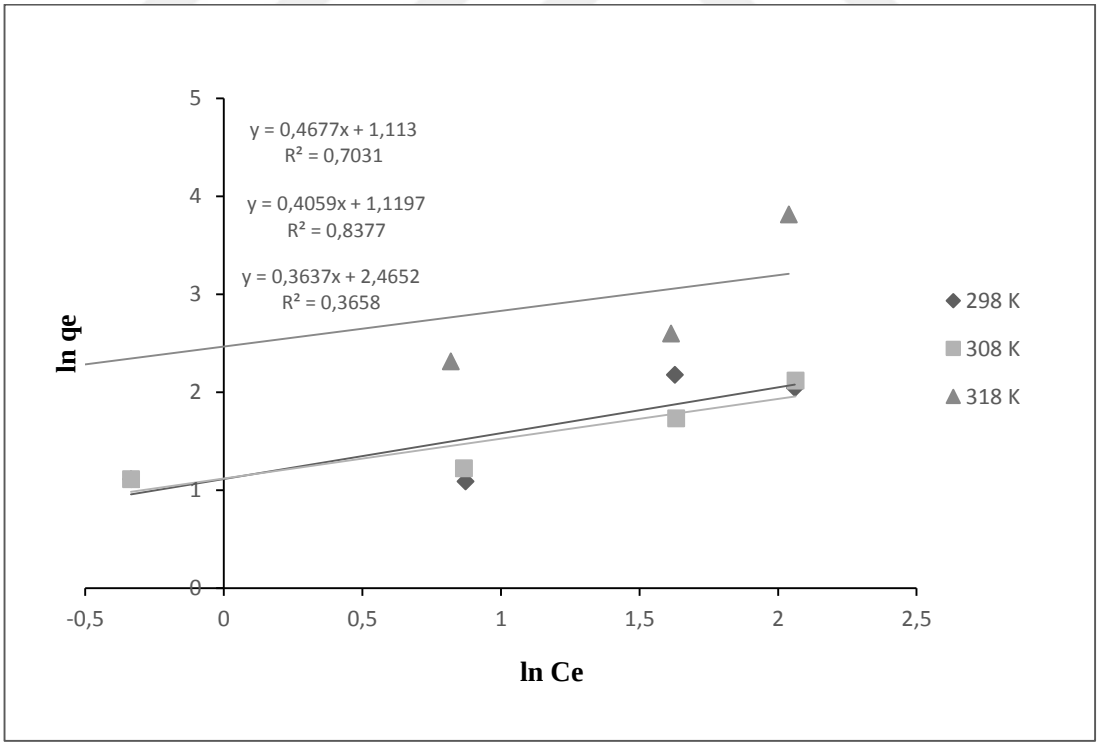
Temkin izotermi kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olduğundan, incelenen adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olması nedeniyle, Temkin izotermi için hesaplanan regesyon katsayılarının düşük çıkması beklenilen bir durumdur

4.2.5.4. Aljinat (A)-Metformin HCl adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri

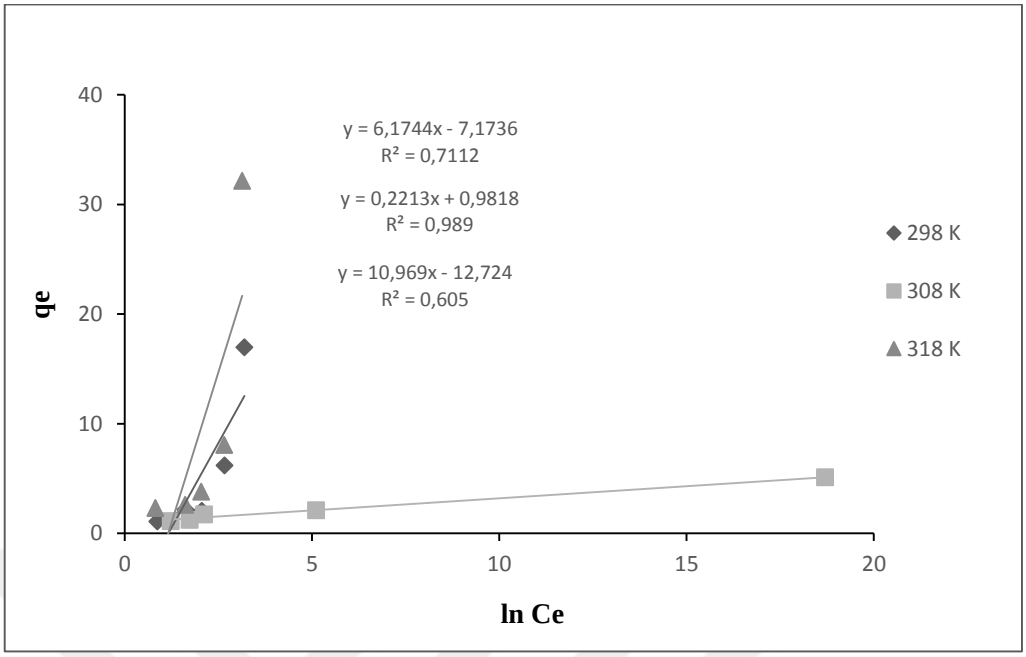
Aljinat/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi denemeleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.21: Aljinat/Metformin HCl Langmuir izotermi.



Şekil 4.22: Aljinat/Metformin HCl Freundlich izotermi.



Şekil 4.23: Aljinat/Metformin HCl Temkin izotermi.

Tablo 4.5: Aljinat/Metformin HCl adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.

A/Metformin HCl		**Parametreler**		
	Sıcaklık (°C)	**qm** (mgg^{-1})	**K_L**	**R^2**
Langmuir	25	2,53	0,59	0,892
	35	2,42	0,63	0,952
	45	3,91	0,87	0,888
	Sıcaklık (°C)	**n**	**K_F** ($mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$)	**R^2**
Freundlich	25	2,14	3,04	0,81
	35	2,46	2,31	0,70
	45	2,75	11,8	0,87
	Sıcaklık (°C)	**B**	**A_T** (Lmg^{-1})	**R^2**
Temkin	25	6,17	0,31	0,71
	35	0,22	86,7	0,99
	45	10,97	0,31	0,61

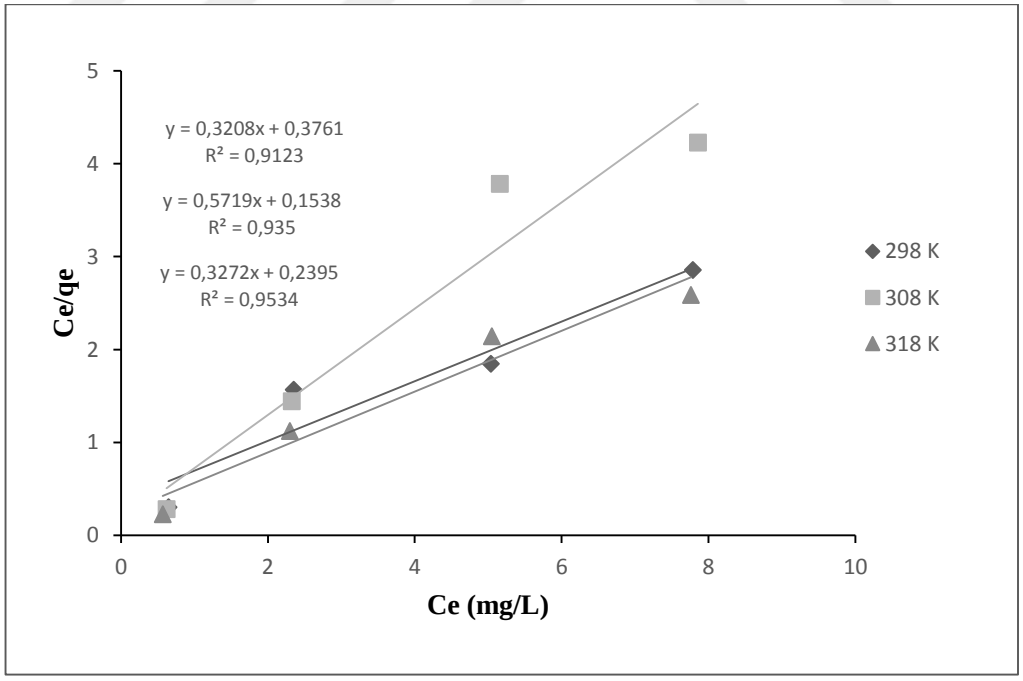
Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametrelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5'de verilmiştir. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında her üç ürün için de Langmuir izotermi için nispeten yüksek değerler ($R^2 \geq 0,88$) elde edilmiştir.

Temkin izotermi kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olduğundan, incelenen adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olması nedeniyle, Temkin izotermi için hesaplanan regesyon katsayılarının düşük çıkması beklenilen bir durumdur

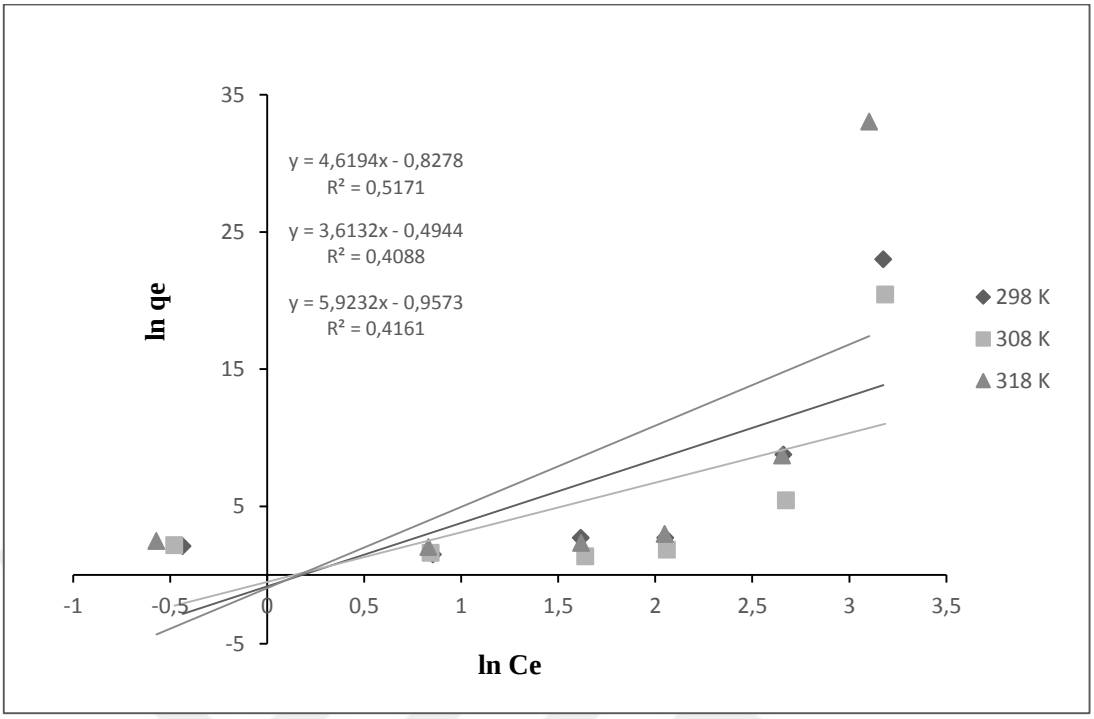
Temkin izoterm modeli; adsorban malzemenin yüzeyinde bulunan parçacıkların birbirleriyle etkileşim halinde olduğu ve kendi aralarında homojen halde iken Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul edilmektedir. Fakat, adsorban malzemenin yüzeyi homojen değil, Freundlich izoterm modelindeki gibi heterojen yapıda olduğu varsayılmaktadır [18].

4.2.5.5. Grafen (A-GNP)-Metformin HCl adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri

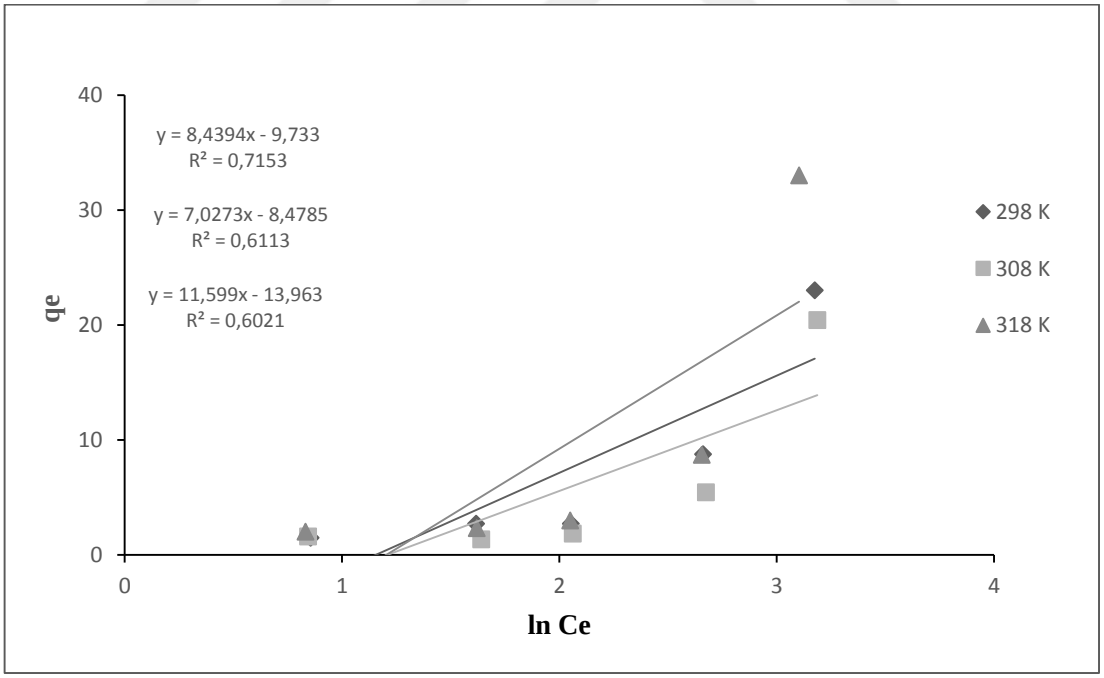
A-GNP/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi denemeleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.24: A-GNP/Metformin Langmuir izotermi.



Şekil 4.25: A-GNP/Metformin Freundlich izotermi.



Şekil 4.26: A-GNP/Metformin Temkin izotermi.

Tablo 4.6: A-GNP/Metformin adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.

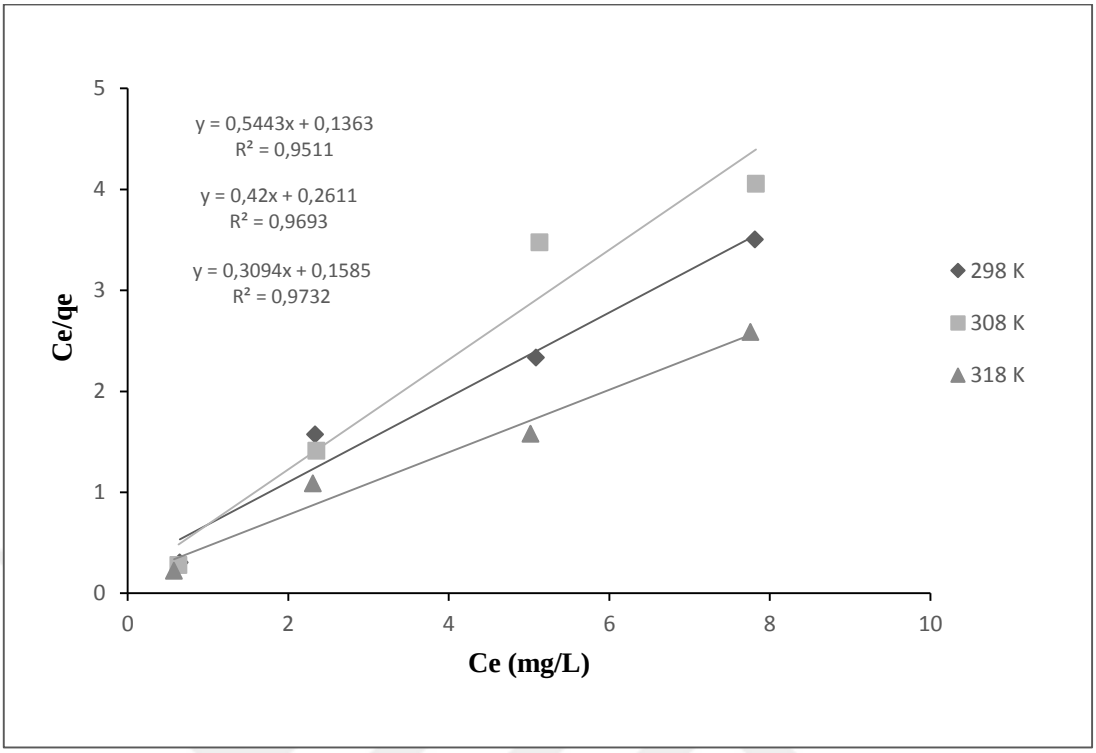
A-GNP/Metformin HCl	**Parametreler**			
	Sıcaklık (°C)	**qm** (mgg^{-1})	**K_L**	**R^2**
Langmuir	25	3,12	0,85	0,912
	35	1,75	3,72	0,935
	45	3,06	1,36	0,953
	Sıcaklık (°C)	**N**	**K_F** ($mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$)	**R^2**
Freundlich	25	0,22	0,44	0,517
	35	0,28	0,61	0,409
	45	0,17	0,38	0,416
	Sıcaklık (°C)	**B**	**A_T** (Lmg^{-1})	**R^2**
Temkin	25	8,44	0,32	0,72
	35	7,03	0,30	0,61
	45	11,6	0,30	0,60

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametrelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6'da verilmiştir. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Langmuir izoterm katsayısı ($R^2 \geq 0,91$) diğer izotermler için hesaplananlara göre daha yüksek çıkmıştır. Bu nedenden dolayı metformin HCl iyonlarının aljinat-grafen nanoplatelet boncukları üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

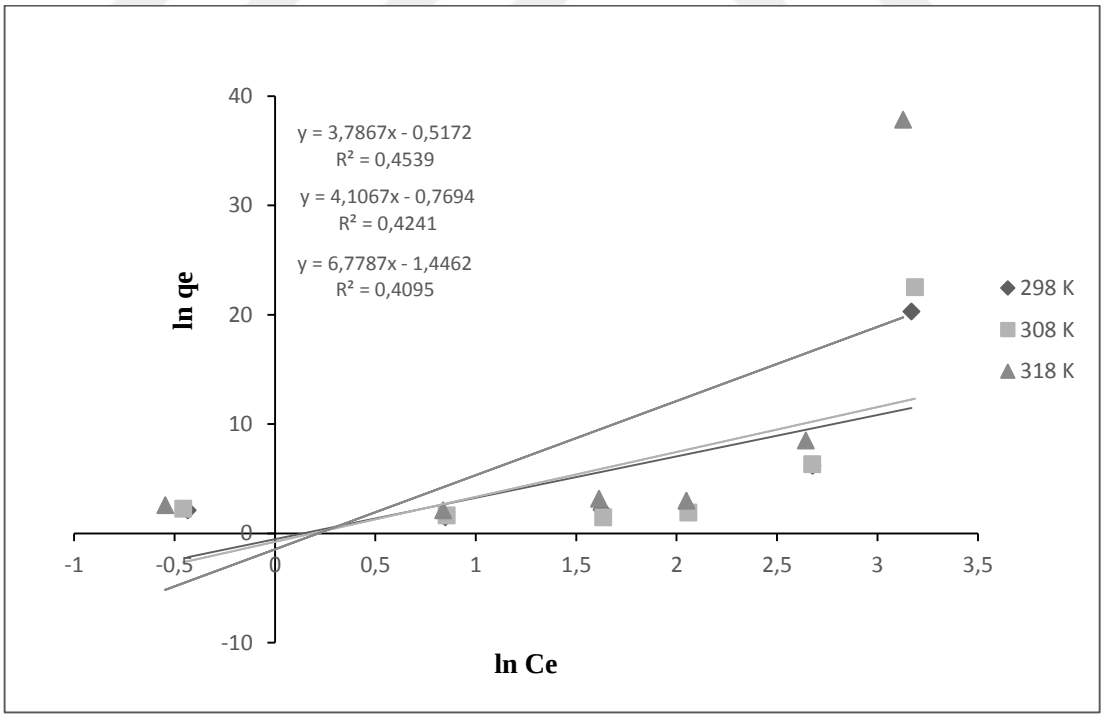
Temkin izotermi kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olduğundan, incelenen adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olması nedeniyle, Temkin izotermi için hesaplanan regesyon katsayılarının düşük çıkması beklenilen bir durumdur.

4.2.5.6. Manyetik Grafen (A-MGNP)-Metformin HCl adsorpsiyon sistemi izoterm modelleri

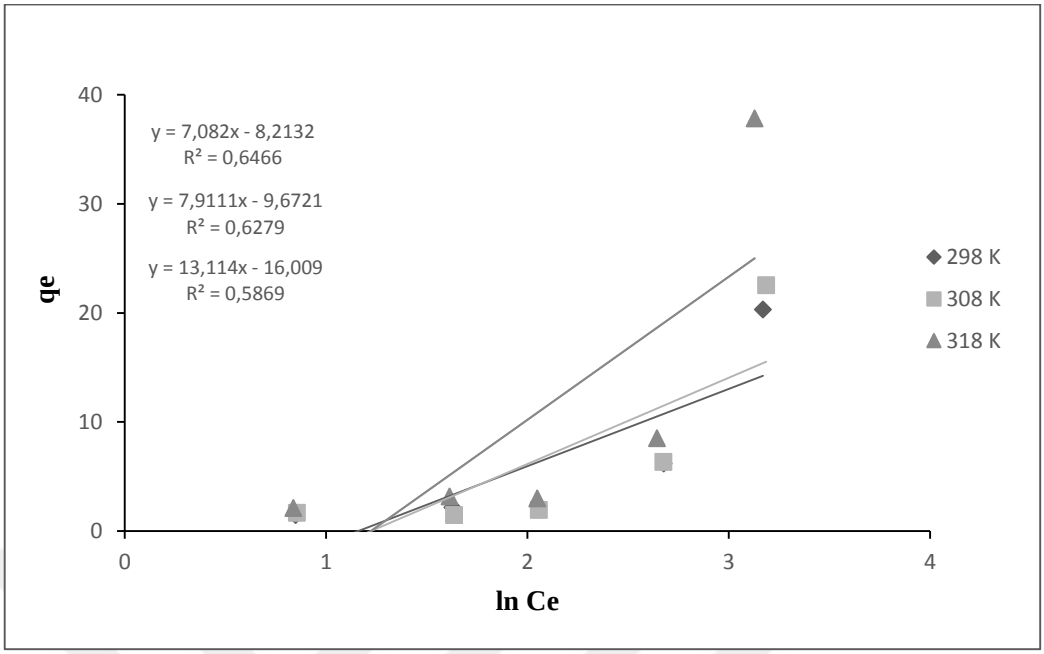
A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi denemeleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.27: A-MGNP/ Metformin Langmuir izotermi.



Şekil 4.28: A-MGNP/Metformin Freundlich izotermi.



Şekil 4.29: A-MGNP/Metformin Temkin izotermi.

Tablo 4.7: A-MGNP/Metformin adsorpsiyon sisteminin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.

A-MGNP/Metformin HCl	**Parametreler**			
	Sıcaklık (°C)	**Qm** (mgg^{-1})	**K_L**	**R^2**
Langmuir	25	1,84	3,99	0,951
	35	2,38	1,61	0,969
	45	3,23	1,95	0,973
	Sıcaklık (°C)	**N**	**K_F** ($mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$)	**R^2**
Freundlich	25	0,26	0,60	0,456
	35	0,24	0,46	0,424
	45	0,15	0,24	0,410
	Sıcaklık (°C)	**B**	**A_T** (Lmg^{-1})	**R^2**
Temkin	25	7,08	0,31	0,65
	35	7,91	0,29	0,63
	45	13,1	0,29	0,59

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametrelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.7'de verilmiştir. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Langmuir izoterm katsayısı ($R^2 \geq 0,95$) diğer izotermler için hesaplananlara göre çok daha yüksek çıkmıştır.

Bu nedenden dolayı metformin HCl iyonlarının aljinat-manyetik grafen nanoplatelet boncukları üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

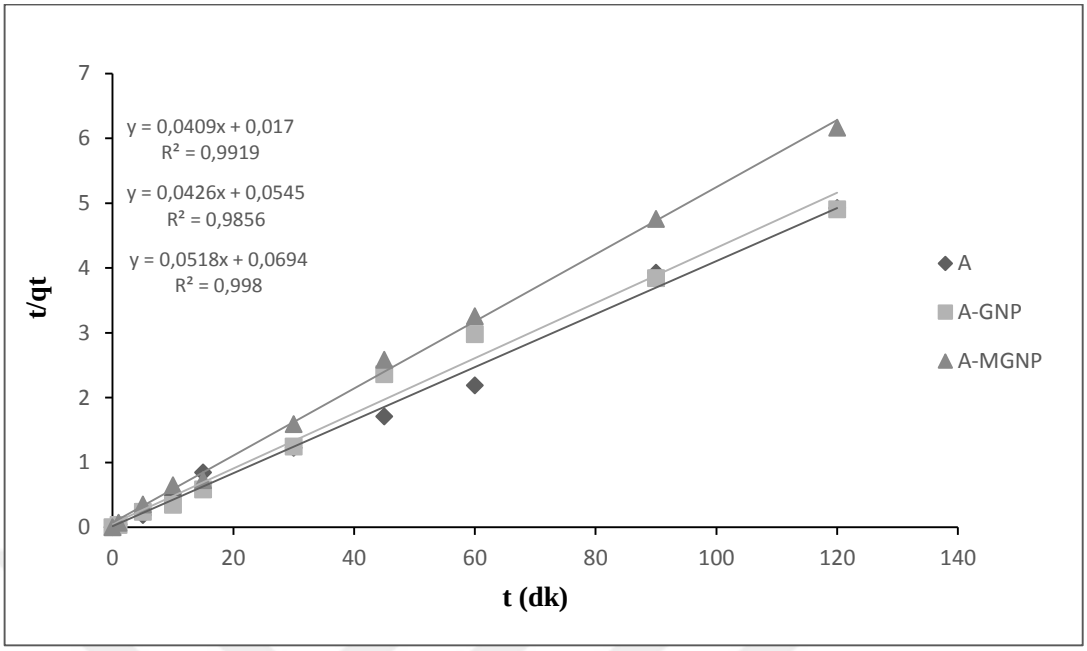
Temkin izotermi kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olduğundan, incelenen adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olması nedeniyle, Temkin izotermi için hesaplanan regesyon katsayılarının düşük çıkması beklenilen bir durumdur.

4.2.6. Adsorpsiyon Kinetik Modellemeleri

Yapılan adsorpsiyon deneylerinin pseudo ikinci derece denklem ve Weber-Morris kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir. Kinetik model parametrelerini belirleyebilmek amacıyla A, A-GNP ve A-MGNP olmak üzere üç farklı adsorban kullanılarak iki farklı ilaç ile 1-120 dakika aralığındaki farklı sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.2.6.1. A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi pseudo ikinci derece denklem kinetik modeli

Siprofloksasin giderimine yönelik yapılan deney sonuçları ile oluşturulan pseudo ikinci derece kinetik modeline ait grafik Şekil 4.30'da verilmiştir. Modele ait Eşitlik 2.11 yardımıyla hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.30: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin pseudo ikinci derece denklem kinetik modeli.

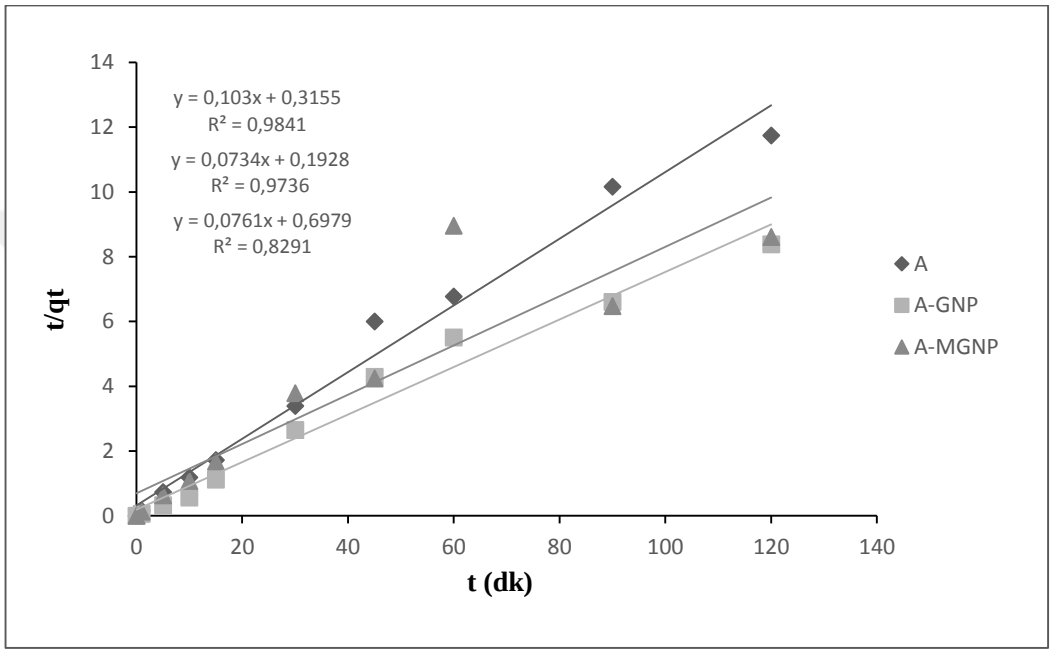
Tablo 4.8: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sisteminin pseudo ikinci derece denklem kinetik model parametreleri.

Adsorban	**Parametreler**			
	qe, deneysel (mg/g)	**q_e (mg/g)**	**Kp_2 (g/mg.dk)**	**R^2**
A	24,46	24,45	0,0984	0,992
A-GNP	24,46	23,47	0,0333	0,986
A-MGNP	19,46	19,31	0,0386	0,998

Tablo 4.8'de verilen kinetik parametreler incelendiğinde, modelin regresyon katsayısının 1'e yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca pseudo ikinci derece modeli tarafından tahmin edilen qe değerleri ile deneysel olarak bulunan qe değerleri birbirileriyle uyum içerisindedir. Bu verilere dayanarak adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız denklemi ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır

4.2.6.2. A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi pseudo ikinci derece denklem kinetik model

Metformin HCl giderimine yönelik yapılan deney sonuçları ile oluşturulan pseudo ikinci derece kinetik modeline ait grafik Şekil 4.31'de verilmiştir. Modele ait Eşitlik 2.11 yardımıyla hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.31: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl pseudo ikinci derece denklem kinetik modeli.

Tablo 4.9: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sisteminin pseudo ikinci derece denklem kinetik model parametreleri.

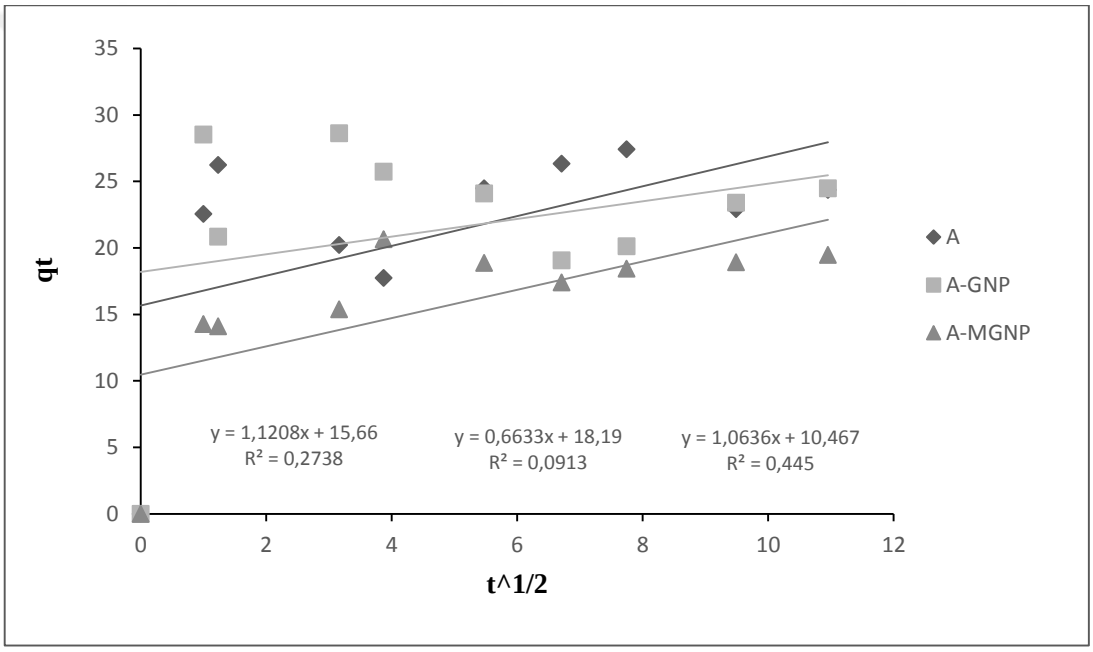
Adsorban	**Parametreler**			
	qe, deneysel (mg/g)	**q_e (mg/g)**	**Kp_2 (g/mg.dk)**	**R^2**
A	10,21	9,71	0,0336	0,984
A-GNP	14,30	13,62	0,0279	0,974
A-MGNP	13,92	13,14	0,0083	0,829

Tablo 4.9'da verilen kinetik parametreler incelendiğinde, modelin regresyon katsayısının A ve A-GNP ürünleri için 1'e yakın olduğu, A-MGNP ürünü için ise nispeten yüksek olduğu

görülmektedir. Yalancı ikinci derece modeli tarafından tahmin edilen qe değerleri ile deneysel olarak bulunan qe değerleri de son derece uyumludur. Bu verilere dayanarak adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız denklemi ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır

4.2.6.3. A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik model

Siprofloksasin giderimine yönelik yapılan deney sonuçları ile oluşturulan Weber-Morris kinetik modeline ait grafik Şekil 4.32'de verilmiştir. Modele ait Eşitlik 2.12 yardımıyla hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.32: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin Weber-Morris kinetik modeli.

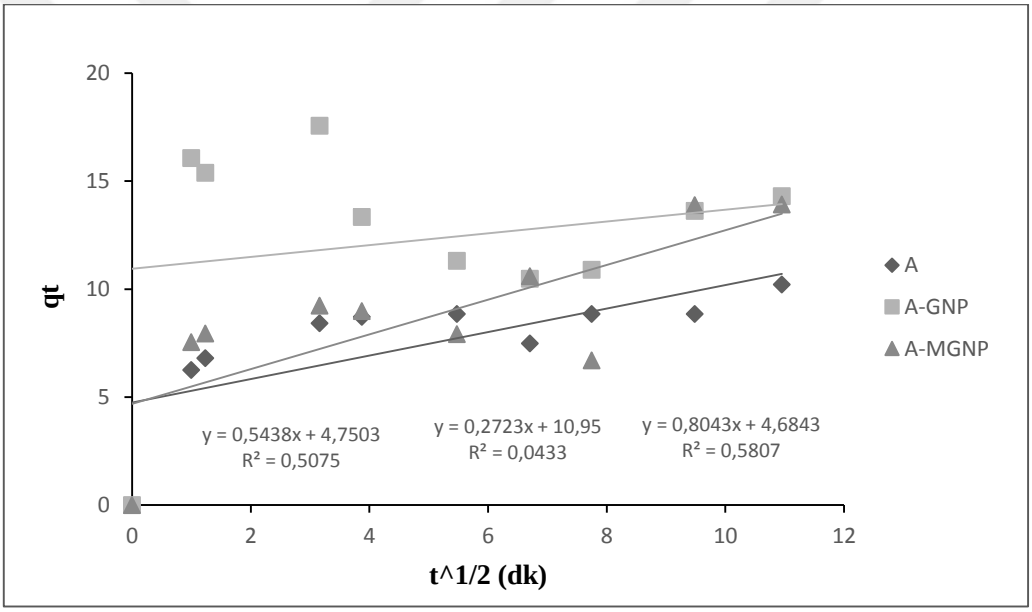
Tablo 4.10: A, A-GNP, A-MGNP/Siprofloksasin adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik model parametreleri.

Adsorban	**Parametreler**		
	k (mg/g.dk)	**c**	**R^2**
A	1,121	15,66	0,274
A-GNP	0,663	18,19	0,091
A-MGNP	1,064	10,47	0,445

Kinetik parametreler incelendiğinde, modelin regresyon katsayılarının oldukça düşük çıktığı ve Siprofloksasin için Weber-Morris kinetik modelin uygun olmadığı görülmektedir. Adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının pseudo ikinci derece kinetik modeli ile daha iyi açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.

4.2.6.4. A, A-GNP, A-MGNP/Metformin HCl adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik modeli

Metformin HCl giderimine yönelik yapılan deney sonuçları ile oluşturulan Weber-Morris kinetik modeline ait grafik Şekil 4.33'de verilmiştir. Modele ait Eşitlik 2.12 yardımıyla hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.33: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin Weber-Morris kinetik modeli.

Tablo 4.11: A, A-GNP, A-MGNP/Metformin adsorpsiyon sistemi Weber-Morris kinetik model parametreleri.

Adsorban	**Parametreler**		
	k (mg/g.dk)	**c**	**R^2**
A	0,544	4,75	0,508
A-GNP	0,272	10,95	0,043
A-MGNP	0,804	4,68	0,581

Kinetik parametreler incelendiğinde, modelin regresyon katsayılarının oldukça düşük çıktığı ve Metformin HCl için Weber-Morris kinetik modelin uygun olmadığı görülmektedir. Adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının pseudo ikinci derece kinetik modeli ile daha iyi açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında; sodyum aljinat esaslı aljinat-grafen ve aljinat-Fe_3O_4-grafen kompozit malzemeler sentezlenerek sularda bulunabilecek Siprofloksasin ve Metformin HCl gibi zararlı ilaçların gideriminde adsorban olarak kullanımları incelenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin, yapısal karakterizasyonları FTIR; termogravimetrik özellikleri TGA yöntemi ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinden önce ilaç çözeltilerinin kalibrasyonu yapılmıştır. Bunun için, 1 mg/L ile 25 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda Siprofloksasin ve Metformin HCl çözeltileri hazırlanmıştır. UV spektrofotometresinde sırasıyla 275 ve 233 nm'de karşılık gelen absorbansları okunarak kalibrasyon doğrusu çizilmiştir. Takiben, sentezlenen kompozit yapılar adsorban olarak kullanılarak; adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, başlangıç kirletici (ilaç çözeltisi) konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

A, A-GNP ve A-MGNP ile ilaç adsorpsiyonu için optimum adsorban miktarını belirlemek amacıyla 1 ile 10 mg aralığında değişen adsorban miktarıyla çalışmalar yapılmıştır. Adsorban miktarı arttıkça, gram adsorban başına düşen ilaç çözeltisi miktarı azalmıştır. Adsorbanın çok küçük miktarları bile yüksek derecede ilaç adsorplama gücüne sahiptir. Dolayısı ile farklı miktar adsorbanların gramı arttıkça, adsorplanan ilaç çözeltisi mg/adsorban miktarı g (q) eşitliğinin paydası artarak, q değeri düşmüştür.

Optimum adsorpsiyon süresini belirlemek amacıyla 1 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde adsorpsiyon yapılmış, başlangıçta dalgalanmalar olsa da zamanla değerlerin dengeye geldiği görülmüş ve optimum adsorpsiyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. İlk aşamada, aktif bölgelerin adsorban yüzeyinde bol miktarda mevcut olduğu ve bu nedenle adsorpsiyon işleminin meydana gelen dalgalanmalardan hızlı olduğu anlaşılmaktadır. Aktif bölgeler zaman içinde aşamalı olarak kullanılarak azaldığı için, adsorpsiyon işlemi yavaşlamış ve belirli bir aralıktan sonra sabit ve denge aşamasına ulaşmıştır. Bu, belirli bir işlem süresinden sonra itici güçteki azalmaya bağlanmaktadır.

Değişen farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla 3, 7, 9 ve 11 pH değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Siprofloksasin adsorpsiyonunda düşük pH değerlerinde (pH=3-7) adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksek çıkmıştır. Metformin HCl adsorpsiyonunda ise optimum pH değerinin 9 olduğu tespit edilmiştir.

Farklı konsantrasyonlardaki ilaç çözeltilerinin adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla 1-25 mg/L değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. İlaç konsantrasyonu arttıkça, gram adsorban başına düşen adsorplanmış ilaç çözeltisi miktarının arttığı görülmüştür. Adsorbanın adsorbata olan ilgisi fazladır ve ortamda ilaç miktarı arttıkça adsorban daha fazla ilaç yakalamıştır. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin parametreleri de hesaplanmıştır.

Üç farklı sıcaklıkta (25 ^{o}C, 35 ^{o}C ve 45 ^{o}C) gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinin sonuçlarına göre Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri oluşturulmuştur. Adsorpsiyon verilerinde her iki ilaç (Siklofloksasin ve Metformin HCl) için de 0,95-0,99 aralığında R^2 değerleri veren Langmuir izoterm modelinin en uygun izoterm modeli olduğuna karar verilmiştir.

A, A-GNP ve A-MGNP adsorbanları ile yapılan Siprofloksasin ve Metformin HCl adsorpsiyon sistemlerinin kinetik mekanizmaları, pseudo ikinci derece ve Weber-Morris kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği verileri hem yüksek regresyon değerleri açısından ve hem de pseudo ikinci derece modeli tarafından tahmin edilen qe değerleri ile deneysel olarak bulunan qe değerlerinin birbiriyle uyumu açısından değerlendirildiğinde incelenen adsorpsiyon sisteminin pseudo ikinci derece modeline uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma; A, A-GNP ve A-MGNP malzemelerinin, Siprofloksasin ve Metformin HCl gibi kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için kullanılabilecek alternatif adsorbanlar olduğunu göstermiştir. Grafen katkılı adsorbanların termal dayanımları ve adsorpsiyon kapasitelerine etkisi daha yüksek olmuş ve manyetik olmasının herhangi bir negatif etkiye yol açmadığı aksine ayırma işlemlerinde fayda sağladığı görülmüştür. Bu nedenle, toksik olan GNP'nin aljinat içine kapsüllenmesi ilaç adsorpsiyonu için iyileştirilmiş bir malzeme olarak gelecek vadetmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Rai, P., Gautam, R.K., Banerjee, S., Rawat, V., Chattopadhyaya, M.C., 2015, Synthesis and characterization of a novel $SnFe_2O_4$@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution, *J.Env. Chem. Eng.* 3, 2281-2291.

[2] Gao, Q., Xu, J., Bu, X-H., Recent advances about metal-organic frameworks in theremoval of pollutants from wastewater, *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 17–31.

[3] Liu, W., Shen, X., Han, Y., Liu, Z., Dai, W., Dutta, A., Kumar, A., Liu, J., 2019, Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremelystable Cu(II)-based 3D metal-organic framework, *Chemosphere*, 215, 524-531.

[4] Saygı, Ş., Battal, D., Şahin, N.Ö., 2012, Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi, *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 82-90.

[5] Xu, B., Zheng, H., Wang, Y., An, Y., Luo, K., Zhao, C., Xiang, W., 2018, Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) grafted magnetic chitosan microspheres: Preparation, characterization and dye adsorption, *J. Bio. Mac.*, 112, 648–655.

[6] Maa, H., Pua, S., Houa, Y., Zhua, R., Zinchenkoc, A., Chub, W., 2018, A highly efficient magnetic chitosan "fluid" adsorbent with a high capacity and fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification, *Chem. Eng. J.*, 345, 556–565.

[7] Huo, Y., Wu, H., Wang, Z., Wang, F., Liu, Y., Feng, Y., Zhao, Y., 2018, Preparation of core/shell nanocomposite adsorbents based on amine polymer-modified magnetic materials for the efficient adsorption of anionic dyes, *Colloids and Surfaces A*, 549, 174–183.

[8] Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F.E., Putro, J.N., Santosoa, S.P., Kurniawan, A., Ju, Y.H., Ismadji, S., 2017, Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite, *J. Env. Chem. Eng.*, 5, 5677–5687.

[9] Tian, H., Peng, J., Lv, T., Sun, C., He, H., 2018, Preparation and performance study of $MgFe_2O_4$/metal–organic framework composite for rapid removal of organic dyes from water, *Journal of Solid State Chemistry*, 257, 40–48.

[10] Othmana, N.H., Aliasa, N.H., Shahruddina, M.Z., Bakara, N.F.A., Hima, N.R.N., Laub, W.J., Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide, J. Env. Chem. Eng., 6 (2018) 2803–2811.

[11] Şenel, C.M., Gürbüz, M., Koç, E., 2015, Grafen takviyeli alüminyum matrisli yeni nesil kompozitler, *Mühendis ve Makina*, 669, 36-47.

[12] Kuyumcu, Ö.K., Bayazit, Ş.S., Salam, M.A., 2016, Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 198–205

[13] Saygı, Ş., Battal, D., Şahin, N.Ö., 2012, Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi, *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 82-90.

[14] Karafaki, F.Ç., 2018, İlaç, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri atıklarının çevre üzerine etkileri ve AB ülkelerinin ve Türkiye'nin bakış açısı, *Afet ve Risk Dergisi*, 1, 63-71.

[15] Dalgıç, G., 2013, *Parasetamol içeren atıksularda kirletici parametrelerin gideriminde ileri oksidasyon yöntemlerinin uygulanması,* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[16] Demir, Ö., Yıldız, M., Sercan, Ü., Arzum, C.Ş., 2017, Atıksuların geri kazanılması ve yeniden kullanılması, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 02, 1-14.

[17] Topal, M., Uslu, G., Topal, E.I.A., Öbek, E., 2013, Antibiyotiklerin tespiti ve arıtılması, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29(2), 185-199.

[18] Baylan, N., 2013, B*entonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[19] Fei, Y., Yong, L., Sheng, H., Jie M., 2016, Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 484, 96–204.

[20] Sahraei, R., Pour, Z.S., Ghaemy, M., 2017, Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: Removal of heavy metals and dyes from water, *Journal of Cleaner Production*, 142, 2973-2984.

[21] Aytaş, B., 2008, *Farklı adsorbanlar ile sulu çözeltilerden klorofenol giderimi,* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[22] Adsorpsiyon izotermleri, 2016, *Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi*, Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

[23] Orbak, İ., 2009, *Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[24] Şahan, A., 2007, *Farmosetik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[25] Koçkaya, G., 2016, *Anilin mavisinin atıksulardan uzaklaştırılmasında yeni bir adsorbent kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[26] Örtün, H., 2019, *Modifiye edilmiş grafen oksit ile atık sulardan bazı kirliliklerin giderilmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[27] Peretz, S., Anghel, D.F., Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C., Zhherea, G., 2015, Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads, *Polym. Bull.*, 72, 3169–3182.

[28] Nayak, A.K., Pal, D., Pradhan, J., Hasnain, M.S., 2013, Fenugreek seed mucilage-alginate mucoadhesive beads of metformin HCl: Design, optimization and evaluation, *International Journal of Biological Macromolecules,* 54, 144– 154.

[29] Okur, M., Aktı, F., Çetintaş, A., 2018, Polianilin/aljinat malzemesinin asit violet 90 boyar maddesinin gideriminde kullanılması: kinetik ve izoterm değerlendirmesi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji,* 6(4), 729-740.

[30] Algothmi, W.M., Bandaru, N.M., Yu, Y., Shapter, J.G., Ellis, A.V., 2013, Alginate–graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material, *Journal of Colloid and Interface Science*, 397, 32–38.

[31] Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V., Bee, A., 2008, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Research*, 42, 1290 – 1298.

[32] Altın, Y., Bedeloğlu, A., 25-26 Kasım 2016, *Grafen/doğal kauçuk nanokompozitlerin hazırlanması*, 3. Ulusal Kauçuk Kongresi, TÜYAP, İstanbul.

[33] Subaşı, A., Zurnacı, M., Kahyaoğlu, A., Demir, E., 2017, Polyester/grafen kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi, *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 4 (3), 472-481.

[34] Yu, B., Bai, Y., Ming, Z., Yang, H., Chen, L., Hu, X., Feng, S., Yang, S.T., 2017, Adsorption behaviors of tetracycline on magnetic graphene oxide sponge, *Materials Chemistry and Physics*, 198, 283-290.

[35] Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013, Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites, *Carbohydrate Polymers*, 95, 501– 507.

[36] Vu, H.C., Dwivedi, A.D., Le, T.T., Seo, S.H., Kim, E.J., Chang, Y.S., 2017, Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control, *Chemical Engineering Journal*, 307, 220–229

[37] Rena, Graham., Hardie, D.G., Pearson, E.R., 2017, The mechanisms of action of metformin, *Diabetologia*, 60, 1577–1585.

[38] Akçay, N., Kıhtır, H.S., Petmezci, M.T., Barlas, Ü.K., Şevketoğlu, E., 2018, Metformin zehirlenmesine bağlı ağır laktik asidozda hemodiyafiltrasyon etkinliği: olgu sunumu, *J Pediatr Emerg Intensive Care Med.*, 5, 47-48.

[39] STRAUB, J.O., Caldwell, D.J., Davidson, T., D'Aco, V., Kappler, K., Robinson, P.F., Simın-Hettich, B., Tell, J., 2019, Environmental risk assessment of metformin and its transformation product guanylurea. I. Environmental fate, *Chemosphere*, 216, 844-854.

[40] Karise, I., bargut, T.C., del Sol, M., Aguila, M.B., Mandarim-de-Lacerda, C.A., 2019, Metformin enhances mitochondrial biogenesis and thermogenesis in Brown adipocytes of mice, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 111, 1156–1165.

[41] Kahraman, S., 2016, *İbuprofen ve metformin hidroklorür ile bu etken maddeleri içeren bazı ilaçların radyosterilizasyon işleminin elektron paramagnetik rezonans tekniğiyle incelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[42] Chakraborty, S., Arora, K., Sharma, P.K., nath, A., Bhattacharjee, C., 2014, Pharmacokinetics study of metformin – mathematical modelling and simulation, *APCBEE Procedia,* 9, 151–158.

[43] İlkova, H., Kaya, A., 2016-2017, *Türk diyabet yıllığı.*

[44] Bahrambeigi, S., Yousefi, B., Rahimi, M., Irannejad-Shafiei, V., 2019, Metformin; an old antidiabetic drug with new potentials in bone disorders, *Biomedicine & Pharmacotherapy,* 109, 1593–1601.

[45] Nguyen, L., Chan, S.Y., Teo, A.K.K., 2018, Metformin from mother to unborn child – Are there unwarranted effects?, *EBioMedicine,* 35, 394–404.

[46] Wen, J., Zeng, M., Liu, Z., Zhou, H., Xu, H., Huang, M., Zhang, W., 2019, The influence of telmisartan on metformin pharmacokinetics and pharmacodynamics, *Journal of Pharmacological Sciences,* 139, 37-41.

[47] Pekkolay, Z., Tuna, M.M., Kılınç, F., Soylu, H., Tuzcu, A.K., Eynel, E., 2015, Metformin kullanımına bağlı ürtiker olgusu, *Türkiye Klinikleri J Endocrin,* 10 (2), 66-8.

[48] Metformin HCl, *Malzeme Güvenlik Bilgi Formu (MSDS),* Aarti Drugs Ltd. Maharashtra, Hindistan.

[49] Tanır, G., Göl, N., 1999, Antibiyotik direnci, *Klimik Dergisi*, 12 (2), 47-54.

[50] Topal, M., Şenel, G.U., Topal, E.I.A., Öbek, E., 2015, Antibiyotikler ve kullanım alanları, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31 (3), 121-127.

[51] Akkan, H.A., Karaca, M., 2003, Veteriner iç hastalıklarında antibiyotiklerin kullanımı, *YYÜ Veterinerlik Fakültesi Dergisi,* 14 (2), 72-77.

[52] Taşkın, P., 2015, *Gram negatif bakterilerde plazmid aracılı kinolon direnci varlığının araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

[53] Dikici, S., Saplam, E., Arslan, G., İnce, N., Kılıç, Ş., 2015, Siprofloksasinin neden olduğu deliryum olgusu, *Konuralp Tıp Dergisi*, 7(3), 172-173.

[54] Danalıoğlu, S.T., Bayazit, Ş.S., Kerkez, Ö., Alhagbi, B.G., Salam, M.A., 2017, Removal of ciprofloxacin from aqueous solutionusing humic acid- and levulinic acid- coated Fe_3O_4 nanoparticles, *Chemical Engineering Research And Design,* I23, 259-257.

[55] Siprofloksasin, *Malzeme Güvenlik Bilgi Formu (MSDS)*, Sigma-Aldrich.

[56] Zhuang, Y., Yu, F., Chen, J., Ma, J., 2016, Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels, *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 4, 147–156.

[57] Ravulapalli, S., Kunta, R., 2018, Removal of lead (II) from wastewater using active carbon of Caryota urens seeds and its embedded calcium alginate beads as adsorbents, *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 6, 4298–4309.

[58] Terzioğlu, K., Türe, H., Tunca, E., 2017, Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (6), 1483-1496.

[59] Elbağlı, O.G., 2016, *Aktif karbon-kil-aljinat kompozit malzemesinin sentezi, karakterizasyonu ve adsorbent özelliklerinin belirlenmesi: metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunun araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[60] Odabaş, N., 2018, *Aljinat içeren kompozitlerin sentezi ve organik kirleticilerin gideriminde kullanılması,* Yüksek Lisans Tezi, İstabul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[61] Duc La, D., Nguyen, T.A., Quoc, V.D., Nguyen T.T., Nguyen, D.A., Duy, L.N.P., Trung, N.P., Bhosale, S.V., 2018, A new approach of fabricating graphene nanoplates@natural rubber latex composite and its characteristics and mechanical properties, 4 50, doi:10.3390/c4030050.

[62] Kahraman, H.T., Edebali, S., 2016, Organo-modifiye nanokilin alternatif bir adsorban olarak atıksulardan Cr(VI) uzaklaştırılmasında kullanımı, *Sujest*, 4 (3), ISSN: 2147-9364.

[63] Özcan, A.S., 2010, Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun(II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi,* 12 (2) 85-97.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Samir ÇAVUŞOĞLU
Doğum Yeri	Bulgaristan
Doğum Tarihi	30.10.1989
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	-
E-Posta Adresi	samircavusoglu@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Makale ve Bildiriler