T.C.
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

ZEOLİT KATKILI KİTOSAN UYGULAMASI YAPILMIŞ TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ANTİBAKTERİYEL VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HATİCE AYBİGE AKDAĞ

Yüksek Lisans Tezi

ZEOLİT KATKILI KİTOSAN UYGULAMASI YAPILMIŞ TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ANTİBAKTERİYEL VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HATİCE AYBİGE AKDAĞ

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT KATKILI KİTOSAN UYGULAMASI YAPILMIŞ TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ANTİBAKTERİYEL VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HATİCE AYBİGE AKDAĞ

Doç.Dr. Mehmet ORHAN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA- 2018

TEZ ONAYI

Hatice Aybige AKDAĞ tarafından hazırlanan "Zeolit Katkılı Kitosan Uygulaması Yapılmış Tekstil Yüzeylerinin Antibakteriyel ve Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman :	Doç. Dr. Mehmet ORHAN U.Ü. Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı	
Başkan :	Prof. Dr. Behçet BECERİR U.Ü. Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Gökçe TANER BTÜ Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Biyomühendislik Anabilim Dalı	

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü

13./6./2018

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

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

beyan ederim.

21/05/2018

Hatice Aybige AKDAĞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEOLİT KATKILI KİTOSAN UYGULAMASI YAPILMIŞ TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ANTİBAKTERİYEL VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice Aybige AKDAĞ

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet ORHAN

Bu çalışmada, kitosan ve doğal zeolit kullanılarak hazırlanan çözeltiler %100 pamuk kumaşa emdirme yöntemiyle uygulanmış ve bu kumaşlar renk, nem yönetimi ve antibakteriyel etkinlik testleriyle incelenip işlem sonrası değişimler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Çözeltilerin antibakteriyel etkinlik gösterdiği ideal kimyevi konsantrasyonunun tespiti için minimum inhibitör testi, antioksidan özelliklerinin varlığının araştırılması için de ABTS metodu ile antioksidan kapasite tayini testi yapılmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin kumaşlar üzerindeki etkilerini gözlemlemek için test sonuçları, SEM görüntüleri ve FTIR spektrumları analiz edilerek çalışmanın etkinliği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, zeolit, pamuk, antibakteriyel, antioksidan, 2018, vii + 45 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF TEXTILE SURFACES TREATED WITH ZEOLITE-ADDED CHITOSAN

Hatice Aybige AKDAĞ

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Doç.Dr. Mehmet ORHAN

In this study, the solutions prepared by using chitosan and natural zeolite were applied to 100% cotton fabric with impregnation method and these fabrics were examined by color, moisture management and antibacterial efficiency tests and tried to characterize the changes after the process.

A minimum inhibitor tests were performed to determine the ideal chemical concentration of the solutions exhibited antibacterial activity. Antioxidant capacity tests were performed by ABTS method to investigate the presence of antioxidant properties.

In order to observe the effects of the prepared solutions on the fabrics, the efficiency of studying by analyzing the test results, SEM images and FTIR spectra were evaluated.

Key words: Chitosan, zeolite, cotton, antibacterial, antioxidant, 2018, vii + 45 pages

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım sırasında; manevi desteği ve hoşgörüsüyle, yoğun ilgisi ve bilgisiyle yardım eden danışman hocam, Doç. Dr. Mehmet ORHAN'a sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda antioksidan kapasitelerin incelenmesinde yardımlarıyla ve verdiği bilgilerle destek olan Doç.Dr. Saliha ŞAHİN'e,

Mikrobiyolojik testlerin gerçekleştirilmesinde laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan U.Ü. Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Anabilim Dalı Başkanlığı'na,

Yüksel lisans eğitimim boyunca sağladığı imkânlar ve yardımlar için Sanko Holding İsko Dokuma İşletmeleri'ne ve müdürüm Kenan LOYAN Bey'e

Numune geliştirme çalışmalarımda emekleriyle bana destek olan İsko Kimya Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın her anında olduğu gibi bu tez çalışmasının her aşamasında, merak, ilgi ve sevgi dolu destekleriyle yanımda olan, anneme, babama, anneanneme ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

21.05.2018

Hatice Aybige AKDAĞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET……	i
ABSTRACT…….	ii
TEŞEKKÜR…….	iii
İÇİNDEKİLER……...	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ…….	v
ŞEKİLLER DİZİNİ……...	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ…….	vii
1. GİRİŞ……	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI..……..	3
2.1. Kitosan……...	4
2.1.1 Kitosanın Antimikrobiyel Özelliği……...	4
2.2. Zeolit……..	4
2.2.1. Zeolitin Yapısı…….	6
2.2.2. Doğal Zeolitler ……	7
2.2.3. Zeolitin İyon Değişim Özelliği……	9
2.2.4. Zeolitin Biyolojik Etkileri……	9
2.3. Ciltte Oksidatif Stres Kaynakları ve Sebep Olduğu Rahatsızlıklar……	12
2.4. Literatür Çalışmaları……...	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM…….....	16
3.1. Materyal……..……...	17
3.1.1. Kumaş Özellikleri……	17
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar……	17
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler……..	18
3.2. Yöntem……...	20
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması ve Kumaşa Uygulanması……..	20
3.2.2. Test Yöntemleri……..…….	21
4. BULGULAR…….	24
4.1. Uygulamalar Sonrasında Kumaşların SEM Görüntüleri……	24
4.2. FTIR Spektrumları Analizleri…….	27
4.3. Kumaşların Nem Yönetimi Özelliklerinin İncelenmesi…….	29
4.4. Uygulamalar Sonrasında Kumaşların Sertlik Değerleri…….	30
4.5. Uygulamalar Sonrasında Kumaşların Beyazlık Değerleri…….	30
4.6. Çözeltilerin Antibakteriyel Etkinlik Sonuçları…….……	30
4.7. Kumaşların Antibakteriyel Etkinlik Sonuçları…….……	35
4.8. Kumaşların Antioksidan Etkinlik Sonuçları…….……...	37
5. TARTIŞMA ve SONUÇ…….…….……	39
KAYNAKLAR…..…….…….…….……	41
ÖZGEÇMİŞ…….…….……	45

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
Å	Armstrong -10^{-10} m
p	Monovalent metal iyon
q	Divalent metal iyon
n	Oksijen atomlarının yarı numarası
G	Gravity
g	Gram
m_o	Su moleküllerinin sayısı
Meq.	Milliequivalent
meq./Å²	Milliequivalent/Armstrongkare Yüzey yükleme yoğunluğu

Kısaltmalar	Açıklama
ABTS	2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)
CEC	Cation Exchange Capacity
CIE	Uluslar Arası Aydınlatma Komisyonu
CIELAB	CIE (1976) renk uzayı
CFU/mL	Mililitrede oluşan bakteri koloni sayısı
E. coli	*Escherichia coli*
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
MIC	Minimum engelleme konsantrasyonu (Mimimum inhibition concentration)
MMT	Moisture Management Test Nem Yönetimi Testi
OMMC	Overall Moisture Management Capability
ROT	Reaktif Oksijen Türleri
S. aureus	*Staphylococcus aureus*
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektrol Miktoskobu)
TAS	Toplam Antioksidan Durum
Ve ark.	Ve arkadaşları

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kitosanın yapısı…… 3
Şekil 2.2. Kitinin alkali destilasyon reaksiyonu…… 3
Şekil 2.3. Zeolit kristali…….. 5
Şekil 2.4. Doğal zeolitin gözeneklerinin CEC ve G ile varyasyonu……. 5
Şekil 2.5. Zeolitin boşluk hacimlerinin CEC ile ilişkisi…….. 5
Şekil 2.6. Tipik bir iyon değişim prosesi…….. 6
Şekil 2.7. Metal iyonlarının zeolit ile değişim mekanizması……. 8
Şekil 4.1. İşlem uygulanmamış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri…….. 9
Şekil 4.2. 20 g/L Zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri…… 24
Şekil 4.3. 15 g/L Kitosan ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri…… 25
Şekil 4.4. 15 g/L Kitosan ve 20 g/L zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri……. 26
Şekil 4.5. 20 g/L Zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR analizi……. 27
Şekil 4.6. 15 g/L Kitosan ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR analizi……. 28
Şekil 4.7. 15 g/L Kitosan ve 20 g/L zeolit işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR analizi…… 28
Şekil 4.8 CLSI M02 disk difüzyon test yöntemine göre *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538)[a]'a karşı antibakteriyel etkinlik değerleri ……. 32
Şekil 4.9 CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *Escherichia coli* (ATCC 35218)b'ye karşı antibakteriyel etkinlik değerleri……. 34
Şekil 4.10. Uygulama sonrası kumaşların antioksidan kapasite değerleri…….. 37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Klinoptilolit'in fiziksel özellikleri…… 7
Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kumaş ve özellikleri……. 17
Çizelge 3.2 Emdirme yönteminde kullanılan işlem parametreleri…….. 22
Çizelge 3.3 Hazırlanan çözeltilerin içerikleri ve özellikleri…… 22
Çizelge 4.1 Uygulama sonrası kumaşların sertlik değerleri…… 29
Çizelge 4.2 Uygulama sonrası kumaşların beyazlık değerleri…… 30
Çizelge 4.3 CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *S. aureus* (ATCC 6538)[a]' a karşı antibakteriyel etkinlik değerleri…….. 31
Çizelge 4.4 CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *Escherichia coli* (ATCC 35218)[b]'ye karşı antibakteriyel etkinlik değerleri…….. 32
Çizelge 4.5 ASTM 2149 test yöntemi göre *S. aureus* (ATCC 6538)[a]'a karşı 24 saat sonrası yüzeylerin antibakteriyel etkinlik değerleri……. 34
Çizelge 4.6 ASTM 2149 test yöntemi göre *E. coli* (ATCC 35218)[b]'ye karşı 24 saat sonrası yüzeylerin antibakteriyel etkinlik değerleri……. 35

1. GİRİŞ

Son yıllarda aktif giyim ve performans tekstilleri konusundaki ilgi bu alanda çok sayıda araştırmanın ve yeni ürün geliştirme çalışmalarının yapılmasını sağlamıştır. Tekstil ürünleri yapıları gereği mikro organizmaların yaşaması ve çoğalması için uygun sıcaklık, nem ve besin maddesi sağlayan ortamlardır.
Genelde bakterilerin üremesi için 37°C, pH 5-6 olmaktadır. Aktif faaliyet halinde vücutta görülen bölgesel sıcaklık değişimleri bu bakterilerin çoğalmasını tetikleyici bir unsur oluşturmaktadır.

Vücudumuzun en dış bölgesi olan derimiz ultraviyole (UV) radyasyon başta olmak üzere sürekli çevresel ajanlara maruz kalmaktadır. Bu durum deride aşırı miktarda serbest oksijen radikallerinin üretilmesine ve oksidatif strese neden olur. Bu yoğun oksidatif stres, hücresel antioksidan savunma mekanizmalarını zayıflatarak hücre içindeki dinamik oksidan-antioksidan dengesini bozar. Hücre içinde oksidatif stresin artması hücre ve doku yaşlanması sonucunu doğurur. Bu durum en iyi foto yaşlanma gösteren deride görülebilir. Yeni nesil tekstillerde çevresel faktörlerin oluşturduğu kontaminasyon parçacıkların cilt yüzeyinden yayılarak vücuda girmesi sonucu verdiği zararları azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışma; tekstil ürününde tamamen doğal malzemeler kullanılarak, aktif faaliyet gösteren bireylerde ter nedeniyle oluşan bakteriyel büyümeyi ve UV ışınları, oksijen, ozon, petrokimyasal kirlilik vb. çevresel etkenler sonucu deride oluşan oksidatif stresi azaltmayı amaçlamıştır.

Antibakteriyel etki için kitosandan yararlanılırken antioksidan etki için, antioksidan etkisi olan kitosanın yine çok güçlü bir antioksidan olan doğal zeolit ile desteklenmesinin katkısı incelenmiştir. Aktive edilmiş doğal zeolit klinoptilolit, SiO_4 ve AlO_4 4 yüzlülerinin 3 boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiplerdir. Alkali toprak iyonları ve su moleküllerini içeren uzun kanallı kafes yapıya sahiptir ve yapıdaki her oksijen 2 dörtyüzlü tarafından paylaşılarak bir zincir oluştururlar. Toksik değildir. Katyon değişimi özelliği sayesinde katalitik özellikleri vardır ve tıbbi alanda,

endüstride, tarımda, atık su arıtımında ve deterjanlarda kullanılmaktadır. Tekstilde UV koruyucu ve antimikrobiyel olarak da kullanılmaktadır.
Yukarıda anlatılan konular ışığı altında yapılan bu çalışmada zeolit ve kitosan kimyasalları kullanılarak emdirme yöntemi ile %100 pamuklu kumaşa antibakteriyel ve antioksidan etki kazandırmak amaçlanmıştır.

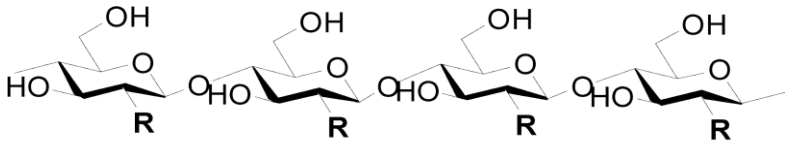
Bu doğrultuda uygun kitosan ve zeolit kimyasalları araştırılmış, kumaşa uygulanabilecek miktarlar belirlenip çözeltiler hazırlanmış ve hazırlanan çözeltilerin antibakteriyel etkinliği CLSI M07 A9 test yöntemine göre değerlendirilmiştir. Uygulama yapılmış kumaşın antibakteriyel etkinliği ASTM E2149 standardına göre, antioksidan etkinliği ABTS yöntemine göre incelenmiştir.

Kumaş üzerine uygulanmış kimyasal çözeltisinin varlığı Taramalı Elektron Mikroskobu ile araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasalların molekül yapılarının açıklanması ve kumaş üzerinde oluşturdukları bağların incelenmesi çözeltilerden ve uygulama yapılmış kumaştan alınan numunelerin FTIR analizleri yardımıyla yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kitosan

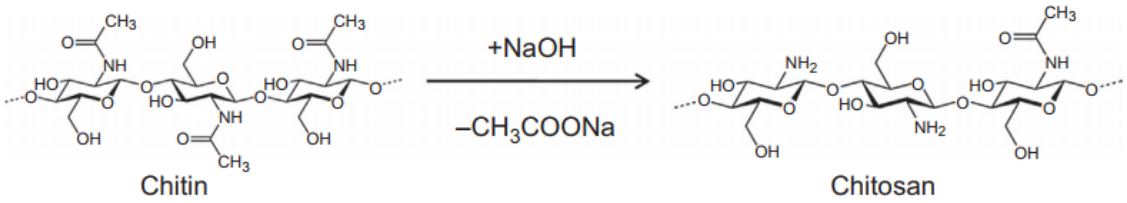
Kitosan, selülozdan sonra dünyada en çok bulunan ikinci doğal polimer olan kitinin N-deasetillenmiş türevidir. Deniz kabuklarının alkali ile işlem görmesi sonucu kitosan elde edilir. Kitin, hidroksil grubu yerine N-asetil grubunun gelmesiyle selülozun benzeri bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.1. Kitosanın yapısı (Ifuku, 2014)

Selüloz : R=-OH Kitin : R=-NH-C-CH_3 (=O) Kitosan : R=-NH-C-CH_3 (=O) ve -NH_2

Alkali ile (%75-95) parçalanarak fungistatik ve bakteriostatik etki veren serbest amino grupları oluşturulur.



Şekil 2.2. Kitinin alkali deasetilasyon reaksiyonu (Sivashankari, Prabaharan, 2016).

Deasetilleme reaksiyonu esnasında, asetil grubu (C_2H_3O) ve yerine amino (NH_2) grubu gelir. Bu serbest amino grupları, kitosanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin temelini oluşturmaktadır. Bu işlem öncelikle kitinin amorf bölgelerinde başlar ve kristalin bölgelere doğru ilerler. Bu proses, bir N-asetilglukosamin ve glikozamin kopolimeri ile sonuçlanır (Sivashankari, Prabaharan, 2016).

Asidik pH'da, kitosan amino fonksiyonlarının protonlaşmasından dolayı suda çözünür. Çözünürlük serbest amino ve N-asetil gruplarının dağılımına bağlıdır (Ravi Kumar, 2000).

Düşük pH'da aminler protonlanır ve kitosan pozitif yük kazanır. Bu şekilde kitosan suda çözünebilen katyonik polielektrolit olmaktadır. Kitosan 3.800 ile 2.000.000 aralığında molekül ağırlığa sahiptir ve %40-98 arasında deasetilenir. Kitin ve kitosan nontoksik, biyouyumlu ve biyobozunurdur. Yara iyileşmesinde, hemostatik aktivitede, immun yanıt artırımında, hipolipidemik aktivitede, mukoadezyonda ve antimikrobiyel aktivitede önemli uygulamaları vardır (Ravi Kumar, 2000).

2.1.1. Kitosanın Antimikrobiyel Özelliği

Kitin ve kitosan yosunlar, mantarlar, küfler ve bakteriler olmak üzere pek çok mikroorganizmaya karşı in vitro ve in vivo ortamda antimikrobiyel etkinliğe sahiptir. Kitosanın antimikrobiyel aktivitesi; molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi vb. gibi değişik faktörlerden etkilenmektedir (Şahan, 2013).

Kitin, kitosan ve türevlerinin antimikrobiyel etkinliğine ilişkin çeşitli mekanizmalar olduğu tahmin edilmektedir.

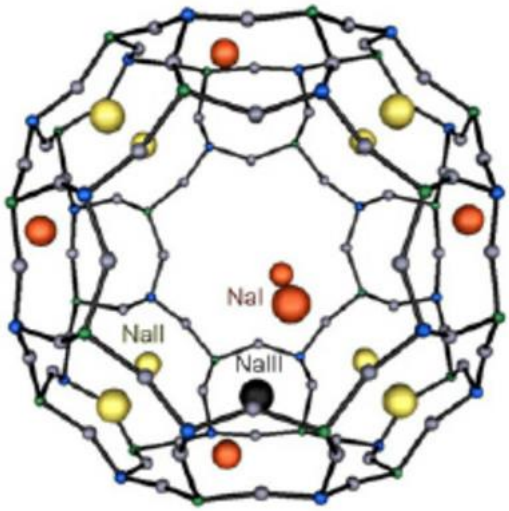
Bu mekanizmalardan bazıları şu şekildedir;

Kitosanın polikatyonik yapıya sahip olması nedeniyle negatif yüklü komponentler ile etkileşimi sonucu mikroorganizmanın hücre zarının geçirgenliğini değiştirir ve yapısına besin alamayan mikroorganizmanın ölmesine neden olur. Kitosanın mikroorganizmanın beslenmesini engellediği ve hücre zarının yüzeyinde polimer tabakası oluşturup zarı kaplamasıyla bunu sağladığı düşünülmektedir. Düşük molekül ağırlığındaki kitosanın mikroorganizmanın hücre yapısına girerek DNA'ya bağlandığı böylece RNA ve protein sentezini engelleyerek, hücrenin yaşamsal faaliyetlerini engellediği düşünülmektedir (Fei Liu, ve ark. 2001, Zheng, Zhu, 2003).

2.2. Zeolit

2.2.1. Zeolitin Yapısı

Zeolit, alkali ve toprak alkali metallerin sulu aminosilikatlarıdır. SiO_4 ve AlO_4 4 yüzlülerinin 3 boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiplerdir. Alkali toprak iyonları ve su moleküllerini içeren uzun kanallı kafes yapıya sahiptir ve yapıdaki her oksijen 2 dörtyüzlü tarafından paylaşılarak bir zincir oluştururlar. Bu zincirler birbirlerine aralarındaki Na, C, K iyonları ile bağlanarak ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Zeolitlerin en büyük özelliği bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır (Ćurković 1997).

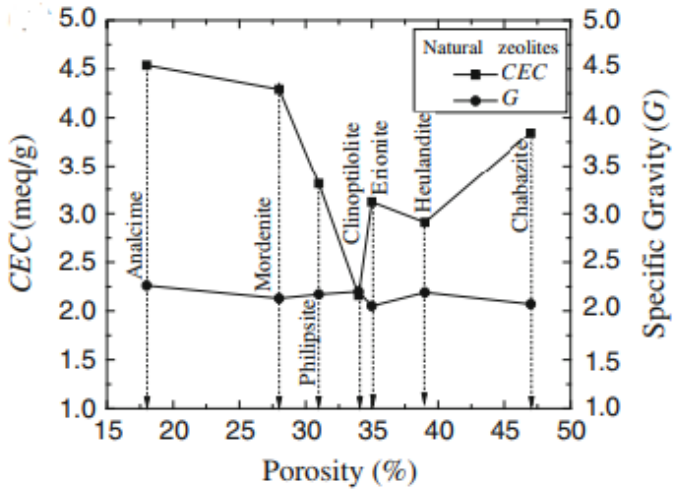


Şekil 2.3. Zeolit kristali (Demontis, P. ve ark., 2010)

Yapısından anlaşılacağı gibi zeolitler bir tür moleküler elektir. Ortamdaki pozitif yüklü atomları ve iyonları yakalar ve içine alır.

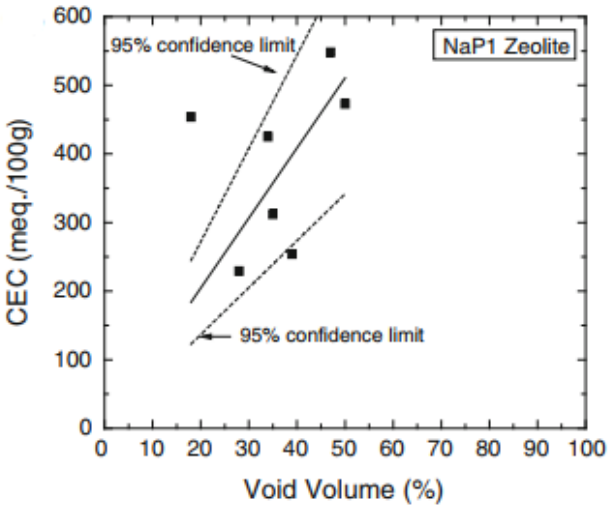
Zeolitin en genel fiziksel özellikleri;

- Yoğunluk
- Özgül ağırlık (gözenek hacmiyle ilişkili)
- Katyon değişim kapasitesidir. (CEC)



Şekil 2.4. Doğal zeolitin gözeneklerinin CEC ve G ile varyasyonu (Jha, Singh, 2016).

Grafikte görüldüğü gibi katyon değişim kapasitesi, gözenekliliğin %34'e kadar artışıyla azalmaktadır. Kül zeolitlerinin en önemli özelliklerinden biri, kül partiküllerinin alkali solventlerde çözünme derecesine bağlı olarak değişen, özel yüzey alanlarıdır. Buna paralel olarak, zeolitlerin bir diğer önemli özelliği, yüzey alanına bağlı olarak değişen, CEC ile ilişkili, boşluk hacimleridir.



Şekil 2.5. Zeolitin boşluk hacimlerinin CEC ile ilişkisi (Jha, Singh, 2016).

Sentetik ve doğal zeolitlerin adsorpsiyon, katalitik ve iyon değişim reaksiyon bölgeleri kristal yapısı içindedir. Silikatın alüminyum ile eş biçimli yer değiştirmesi, zeolit yapısında negatif yüke neden olmakta ve bu negatif yük zeolitin yapısal bölgelerinde tek, çift veya üç değerlikli katyonların değişimi ile dengelenmektedir. Hareketli katyonlar, kanal duvarlarındaki boşluklarda yerleşmiştir ve kanal içerisindeki su molekülleri ile düzenlenmektedir (Jha, Singh, 2016).

2.2.2. Doğal Zeolitler

Doğada bulunan zeolitler, bazalitik kayaçların küçük oyuklarında yıllarca kristaller halinde veya volkanik tüfler veya tuzlu su ile etkileşerek değişen cam olarak oluşurlar. Bu doğal zeolitler, alkali çöller, göl çökeltileri, kül havuzları, deniz çökeltileri gibi bir dizi jeolojik ortamda nispeten düşük sıcaklıkta, doğal koşullarda oluşur.

Doğal zeolitin genel formülü aşağıda verilmiştir.

$$(Li, Na, K)_p\,(Mg, Ca, Sr, Ba)_q\,[Al_{(p+2q)}Si_{n-(p+2q)}O_{2n}]\cdot m_oH_2O$$

p : monovalent metal iyon

q : divalent metal iyon

n : oksijen atomlarının yarı numarası

m_o : su moleküllerinin sayısı

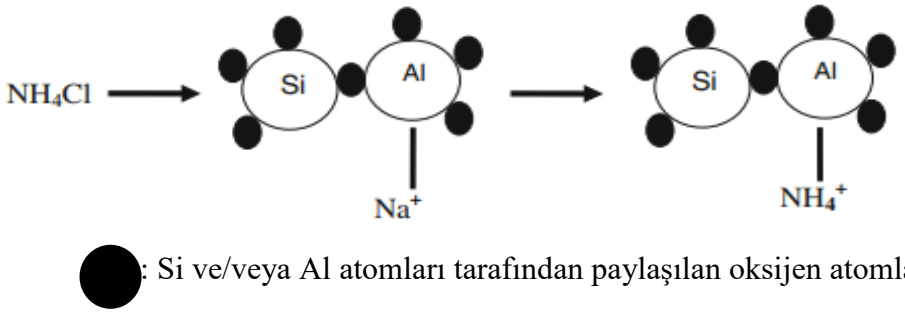
Klinoptilolit ve Kabazite gibi doğal zeolitler su arıtımı, toprak için gübre uygulaması gibi çeşitli alanlarda kullanılır. Klinoptilolit yüksek asit direncine sahip silika içeriği nedeniyle, zirai alanda, yem katkısında, petrol arı tımında geniş kullanım alanı bulur. Bununla beraber, doğal zeolitler içeriklerindeki diğer mineraller ve amorf camlar nedeniyle, sürekliliğin esas olduğu endüstriyel uygulamalarda uygun olmayabilirler. (Jha, Singh, 2016)

Çizelge 2.1. Klinoptilolit'in fiziksel özellikleri

Yoğunluk (g/cc)	Klinoptilolit içeriği (%)	CEC (meq./g)	Yüzey yükleme yoğunluğu (meq./Å^2)	Si/Al	Gözenek Boyutu (Å)	Gözenek Hacmi (%)	Toplam Yüzey Alanı (g/m^2)
2,38–2,81	75–85	0,8– 1,2	$10\times10^{10-23}$	1-5	4-7	≤52	≤8.000

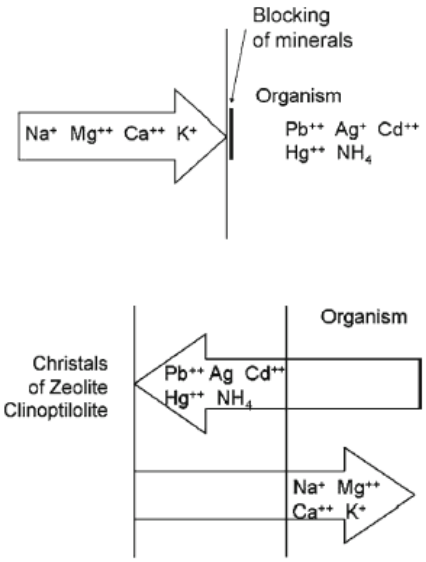
2.2.3 Zeolitin İyon Değişim Özelliği

Zeolit yapısındaki kanallara (boşluklara) giren Na^{+}, K^{+}, Ca^{++}, Mg^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali katyonlar iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olduklarından zeolitin içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler, etkin iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Zeolitler genellikle, sentez prosesleri esnasında veya kendilerini çevreleyen ortam ile etkileşim kurarak katyon kazanırlar. Aslında, katyonlar, zeolitlerdeki gözeneklerin yüzeylerinde oluşan negatif yükü dengelemek için yerleşmişlerdir. Bu , $[SiO4]^{-4}$ tetrahedrasındaki Si atomlarının Al atomları tarafından yerdeğiştirilmesi ve diğer $[SiO4]^{-4}$ tetrahedronu ile ortak oksijen atomları ile birbirine bağlanmış $[AlO4]^{-5}$ tetrahedronuna dönüşmesiyle açıklanabilir. (Jha, Singh, 2016)



Şekil 2.6. Tipik bir iyon değişim prosesi (Jha, Singh, 2016).

Zeolitin yapısındaki kanallar, iyonların ve moleküllerin zeolit yapısından kolayca geçebilmelerini sağlar. Zeolitlerin yapısındaki iyonlar sabit pozisyonlarda değildir ve kafes yapısını değiştirmeden yapı içinde hareket edebilirler. Klinoptilolitin güçlü iyon değişimi özelliği ağır metalleri bağlamasını sağlar. Rb, Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co, ve Cr gibi ağır metal iyonları, zeolite karşı affiniteye sahiptir. Ağır metal iyonlarının zeolitler tarafından seçilimi katyonların hidratlanmış moleküler boyutuna göre değişmesine rağmen ortamdaki bağıl konsantrasyonları proses ve zeolit kafesindeki Si/Al molar oranı ile bağlantılıdır. Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine, sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne bağlıdır. Bu özelliklerine dayanarak, zeolitlerin gazları adsorbe ettiği ve ayırarak endüstriyel alanda kullanıma elverişli hale getirdiği tespit edilmiştir. (Jha, Singh, 2016)



Şekil 2.7. Metal iyonlarının zeolit ile değişim mekanizması (Grancaric, ve ark., 2012)

2.2.4. Zeolitin Biyolojik Etkileri

Serbest radikal seviyesinin antioksidan seviyesine göre artış göstermesiyle serbest radikaller hücrelerde oksidatif hasara yol açarlar. Bu duruma oksidatif stres denir. Serbest radikaller, vücudumuzda besinlerin oksijen kullanarak enerjiye çevrilmesi sırasında oluşan metabolik yan ürünlerdir. Kararsız bir yapıdadırlar ve kararlı hale gelmek için hücrelere saldırarak hasar oluştururlar. Antioksidanlar serbest radikalleri etkisiz hale getirerek oksidatif strese engel olurlar.

Aktive edilmiş zeolitler, kanser ve diabet hastalıklarındaki oksidatif stresi etkileyen güçlü antioksidan özelliklere sahiptir. Zeolitin antioksidatif aktvite bazında sedef hastalığına karşı etkili olduğu onaylanmıştır.

Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre aktive doğal zeolit, bilinen diğer antioksidanlarla karşılaştırıldığında 10 kat daha etkili olarak, organizmalardaki TAS (Total Antioxidant Status) değerinin %26 oranında arttırmıştır. Hücre genel olarak negatif bir yük taşımaktadır ve bir mıknatıs gibi pozitif yükleri çekmektedir. Yük dengelemesinde zeolit Ca, Na, Mg, K, Fe gibi $^{+}$ yüklü iyonları çeker ve taşır (Grancaric, ve ark., 2012).

Zeolitin yüzeysel cilt yaralanmalarında iyileşme için gereken şartları sağladığı bilinmektedir. Zeolitin hemostatik etki sağlaması özelliği üzerinden kanamalı yaraların durdurulması ve yara örtüsü olarak kullanılması üzerine literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

QuickClot® (Z-Medica LLC Wallingford, CT) olarak ABD'de piyasada bulunan zeolit, pıhtılaşma faktörünü ve trombosit konsantrasyonunu destekleyen, ekzotermik reaksiyonda yaralanma bölgesinden su emerek çalışan doğal bir mineral içermektedir. Hayvan modelleri üzerine yapılan çalışmalarda yaralanmalarda kan kaybının azaltılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Recinos, ve ark., 2008).

Açık bir yaranın iyileşmesi için gereken şartlar;

- Nem
- Antimikrobiyel özellik
- İnsan hücrelerine toksik olmama
- Allerjen olmama
- Ölü dokuyu atabilme (Grancaric, ve ark., 2012)

2.3 Ciltte Oksidatif Stres Kaynakları ve Sebep Olduğu Rahatsızlıklar

Sağlıklı vücutta, oksijen radikalleri ile antioksidan savunma mekanizmaları tam bir denge halinde çalışır. normal metabolizma sonucunda oluşan reaktif oksijen türevleri (ROT) vücudun savunma mekanizması olan antioksidan sistemle uzaklaştırılır. Reaktif oksijen türevlerinin aşırı üretimi veya yetersiz tüketimi oksidatif stresle sonuçlanır, bu da lipid peroksidasyonu, DNA mutasyonu ya da kırılması, enzim aktivasyonu ya da inaktivasyonu ve protein oksidasyonuna yol açar. Klinik olarak deride, eritem, ödem, kırışıklık, fotoyaşlanma, inflamasyon, otoimmünreaksiyon, hipersensivite, keratinizasyon bozuklukları, preneoplastik ve neoplastik lezyonları içeren olumsuz etkiler ortaya çıkar.

- Ultraviyole (UV) ışınları
- Atmosferik gazlar
- Mikroorganizmalar
- Kirlilik ve ksenobiyotikler ekzojen serbest radikal kaynakları
- Normal hücresel metabolizma ile oluşan radikaller ise endojen serbest radikal kaynaklarıdır (Karaca, Güder, 2009).

Oksidatif stres, koruyucu kontrol mekanizmaları yeterli olmazsa oksidatif hasara neden olur. Özellikle UV maruziyeti sonrası oluşan oksidatif stresin deri kanserine neden olduğu bilinmektedir (Kensler, Trush, 1984).

Deride kronolojik ve fotoyaşlanma birlikte görülür ve bu yaşlanma sürecinde oksidatif stres önemli rol oynar (Wartanowicz ve ark., 1984)

Reaktif oksijenler psoriazis (Sedef hastalığı) başlangıcında rol oynayan faktörlerden biri olarak görülmektedir (Das ve ark., 1992).

Oksidatif stresin neden olduğu düşünülen cilt rahatsızlıklarından biri de vitiligo hastalığıdır. Melanin biyosentezi sırasında oluşan bazı toksik metabolitlerin oksidatif hasara neden olduğu düşünülmektedir (Hann ve ark. 2000)

Atopik dermatit (alerjik egzama) hastalığında, yetmiş beş atopik dermatitli hastanın deri biyopsilerinde oksidatif protein hasarını gösteren karbonillenmiş molekül konsantrasyonunun yükselmiş olduğu ve bu değişikliğin direkt olarak hastalık şiddeti ile ilişkili olduğu gösterilmiştir (Chakraborty ve ark.1996).

Aknede sebum kompozisyonu değişir ve nötrofillerden üretilen ROT, follikül duvarında irritasyon ve destrüksiyon yaparak aknede inflamasyona neden olur (Packer ve ark.1999).

İrrtitant kontakt dermatit, cilde dışarıdan temas eden kimyasal maddelerin, cildi tahriş ederek oluşturdukları durumdur. Tahriş oluşturan maddeye uzun süreli maruz kalan derinin, en üstte bulunan tabakasının yapısı bozularak yağ miktarını azaltır, su tutma özelliğini bozar. Bu durum engellenmezse, irritan madde daha sonra derinin daha alt tabakalarına geçerek hücrelerde hasar yaratır. Hidroperoksitler, metal tuzları ve primer aminler gibi bazı deri irritanları serbest radikal ve ROT oluşturabilirler. Deriye alfa hidroksi asit gibi antioksidan özellikte maddelerin uygulanmasının bariyer fonksiyonunu güçlendirdiğine ve deri irritasyonundan koruduğuna ilişkin çalışmalar bulunmaktadır (Berardesca ve ark., 1997).

Behçet hastalığında inflamatuar cevap sırasında aktif nötrofillerden üretilen ROT'nin rolü üzerinde durulmaktadır (Weiss, 1989).

Günümüzde güneş ışınları, kirli hava, ilaçlar, yiyecek katkı maddeleri, kozmetikler, kirletici kimyasallar gibi bir çok dış etken vücuttaki ROT-Antioksidan dengesini bozmaktadır. ROT genetik değişiklikler ile anormal hücre fonksiyonuna yol açarak deri hastalıklarının gelişiminde rol oynamaktadır. Reaktif oksijen türevlerinin deri hastalıklarındaki etkisi ve oksidatif hasara karşı koruyucu olan antioksidan uygulamalarının tedavideki katkısı üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

2.4. Literatür Çalışmaları

Curkovic ve ark., (1997) "Metal ion exchange by natural and modified zeolites" isimli makalelerinde , atıksulardaki kadmiyum ve kurşun ağır metallerinin doğal zeolit ve işlem görmüş zeolit kullanılarak uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. İyon değişim sürecinde kurşun ve kadmiyum iyonlarının, zeolitin gözeneklerine, kafes boşluklarına geçebildiğini ve sodyum, kalsiyum, potasyum gibi iyonlarla yer değiştirebildiğini görmüşlerdir. Sonuçlar işlem görmüş zeolitin doğal zeolite göre daha etkin iyon değişim özelliğine sahip olabildiğini göstermiş ve bu etkinliğin sıcaklıkla değiştiğini kanıtlamıştır.

Vuceemilovic ve ark., (2001)"The Zeolites as Skin Decontaminants Against Nerve Agent Sarine In Vivo" çalışmalarında ; sarin gazına maruz bırakılmış farelere, zeolit ile dekontaminasyon uygulaması yapmışlar ve sarin gazına maruz bırakılma miktarının artışıyla dekontamine uygulaması yapılmış/yapılmamış farelerde, hayatta kalma oranınının karşılaştırmasını incelemişlerdir. Dekontaminasyon uygulaması görmeyen farelerde hayatta kalma oranı 1000 µg/kg gas maruziyetinden sonra hızlı bir düşüşe geçip 2000 µg/kg miktarında 0'a düşmüştür. Dekontaminasyon uygulanmış farelerin tamamı 3000 µg/kg sarin uygulamasına kadar hayatta kalmış, oran 4000 µg/kg 'de düşmüş ve 5000 µg/kg miktarında tüm fareler ölmüştür.

Yu ve ark., (2013) **"**Preparation of zeolite-A/chitosan hybrid composites and their bioactivities and antimicrobial activities." çalışmalarında, sodyum alüminat alkali solüsyonunda emdirme metoduyla zeolit-A/kitosan hibrid kompozitleri oluşturmuş,

yüzey özellikleri ve antimicrobiyel etkinliklerini incelemişlerdir. Kompozitin basınç dayanımı ve mekaniksel mukavemetinin zeolit miktarının belli bir değerine kadar doğru orantılı olarak arttığını daha sonra miktarın artmaya devam etmesiyle mukavemetin azalmaya başladığını tespit etmişlerdir. Biyolojik aktiviteleri in vitro olarak HAP büyümesi açısından, sentezlenen ve Ca^{2+} iyon değişimi yapılan kompozitler değerlendirilmiştir. Sonuç olarak HAP büyümesinin zeolit kristalleri üzerinden olduğunu tespit etmişlerdir ve iyon değişimi yapılan zeolitlerin normal sentezlenen kompozite göre 4 kat daha fazla HAP büyümesi gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Ayrıca antimikrobiyel etkinliklerini de incelemiş ve oluşturulan kompozitlerin kemik tedavisi uygulamalarında kullanım imkanı bulabileceği sonucuna varmışlardır.

Barbosa ve ark., (2016) "Design and characterization of chitosan/zeolite composite films-Effect of zeolite type and zeolite dose on the film properties" adlı çalışmalarında klinoptilolit ve kitosan ile oluşturuldukları kompozite zeolit tiplerinin ve miktarlarının etkisini araştırmışlar, bu kompozitin yüzey özelliklerini incelemiş ve ultra homojenize kitosan çözeltisi ile zeolitin, zeolit partikülleri ile polimerik matriks arasında bağlar ve iyi bir dispersiyon oluşumu sağladığını tespit etmişlerdir. Oluşturulan yüzeyin yara örtücü olarak kullanımı konusunda kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Kok-Hou Tana ve ark., (2016) **"**Zeolite nanoparticles as effective antioxidant additive for the preservation of palm oil-based lubricant" adlı çalışmalarında , palm yağına koruyucu madde olarak eklenen zeolitin, yağın okside olarak bozunmasına etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar zeolitin, peroksit vb. okside edici ajanları stabilize ederek antioksidan etkisi olduğunu göstermiştir. Böylece palm yağının raf ömrünün uzatılması sağlanmıştır.

Taaca, Vasquez Jr, (2017) "Fabrication of Ag-exchanged zeolite/chitosan composites and effects of plasma treatment" çalışmalarında, solvent yardımıyla, gümüş ve yüksek moleküllü kitosan ile hazırlanan zeolit kompozitleri hazırlamış ve bu kompozitlerdeki zeolite Ag ilavesinin karakterizasyonunu yapmışlardır. AgZ-Ch kompozitlerine plazma uygulaması ile yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinin bu yüzeyin biyomedikal alanda antibakteriyel ve biyouyumlu özelliklerinden faydalanılmasında katkı sağlanabileceği sonucuna varmışlardır.

Zhao ve ark., (2016) “Utilization of chitosan–clinoptilolite composite for the removal of radiocobalt from aqueous solution: kinetics and thermodynamics” çalışmalarında chitosan/klinoptilolite kompoziti hazırlamış ve bu kompozitin sulu çözeltilerdeki radyokobalt uzaklaştırma özelliğini incelemişlerdir. Kompozitin karakterizasyonunu yapmış ve klinoptilolit ve kitosanın özelliklerinin kompozitte de görüldüğünü tespit etmişlerdir. Termodinamik parametreler (ΔH°. ΔS°, ΔG°), sorbsiyon reaksiyonunun anlık ve endotermik olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sorbsiyon reaksiyonunun pH değerine ve iyon değişim kapasitesine göre değiştiğini tespit etmişler ve diğer absorbantlar ile karşılaştırdıklarında zeolit-kitosan kompozitinin çok daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Alak ve ark., (2016) Journal of limnology and freshwater fisheries research’de yer alan “Sucul Organizmalarda Demir Klorür/ Zeolit Uygulamasının Oksidatif Stres Üzerine Etkisinin Belirlenmesi İçin Gökkuşağı Alabalığında (Oncorhynchus mykiss) Detoksifikan Modellemesi” çalışmalarında, meydana gelen kirliliklerin giderilmesinde organik sentez reaksiyonlarının indirgenme maddesi olarak kullanılan demir klorür ve zeolitin oksidatif strese karşı etkilerini incelemişlerdir. Kontrol ve muamele gruplarında böbrek ve karaciğer dokuları için antioksidan enzim değerlerini istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Bu çalışmada, enzim aktiviteleri açısından zeolit içeren gruplar daha düşük değerler vermiş ve zeolitin akuatik canlılar için koruyucu etkisi biyokimyasal parametrelerle desteklenmiştir.

Kołodyńska ve ark., (2017) **“**Zeolite properties improvement by chitosan modification - Sorption Studies” çalışmalarında atık sulardaki metilen blue boyar maddesinin uzaklaştırılması için yüksek iyon değişim kapasitesine sahip zeoliti, zeolitin sorpsiyon kapasitesini geliştirmek için de kitosanı kullanmış ve hem boya molekülleri hem de ağır metal iyonları için iyi bir sorbent elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada pH, süre, Metilen Blue ve Cu(II) konsantrasyonu, sıcaklık ve Nitrat, Klorid, Sulfat gibi yabancı iyonların ortamda bulunmasının sorbsiyon etkinliğini etkilediğini tespit etmişlerdir.

Atitlán-Gil ve ark., (2017) “Activated and Micronized Zeolite in the Modulation of Cellular Oxidative Stress in Mexican Smokers: A Randomized Clinical Trial” makalelerinde, düzenli sigara kullanıcıları üzerinde, detoksifikasyonda kullanılan zeolit, güçlü bir antioksidan olan vitamin E ve maltodextrin’i antioksidan etkilerini incelemek üzere karşılaştırmış ve denekler üzerinde 30 günlük bir kür uygulamışlardır. Deneklerden alınan kan örnekleri incelendiğinde zeolit kullanımının, plasmadaki antioksidan kapasiteyi ve enzimatik antioksidant sistemi iyileştirdiği H_2O_2 üretimini azalttığı ve lipid peroksidasyon düzeylerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu değerlerde Vitamin E’ye göre artış tespit edilmiştir.

Literatür araştırmalarında görüldüğü üzere, zeolitten çok farklı alanlarda iyon değişim özellikleri ve antioksidan etkisi nedeniyle faydalanılmaktadır. Kitosan ise hem doğal bir antimikrobiyel hem de güçlü bir absorban olarak endüstride ve sağlık sektöründe kullanılmaktadır. Kitosan ve zeolitten elde edilen kompozit malzemeler, güçlü yüzey özellikleri ve artan absorban özellikleri nedeniyle pek çok araştırmaya konu olmuştur.
Bu iki kimyasalın da doğal kaynaklardan sağlanabilmesi, çevre ve canlı sağlığı açısından tehlike oluşturmaması tıbbi alanlarda kullanımında avantaj sağlamaktadır.
Bu araştırmada, literatürdeki araştırmaların ve deneysel çalışmaların doğrultusunda, doğal hammaddeler olan klinoptilolit ve kitosan, insan sağlığı üzerinde dolaylı olarak etkisi olabilecek bir alanda, doğrudan cilt ile temas halinde olan tekstil yüzeyine uygulanarak hem antimikrobiyel hem de antioksidan (detoks) açıdan incelenecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan deneysel çalışmalar pamuklu kumaşlara doğal malzemelerle antibakteriyel ve antioksidan etkinlik kazandırılması, bu etkinliklerin iyileştirilmesi amacıyla emdirme kurutma fikse tekniğinin uygulanması adımlarından oluşmaktadır.

Her biri ayrı bir adımda yapılmak üzere emdirme yöntemi ile aşağıdaki denemeler yapılmıştır:

⇨ Antibakteriyel özellikli malzemenin kumaşa uygulanması.

⇨ Antioksidan özellikli malzemenin kumaşa uygulanması

⇨ Antibakteriyel ve antioksidan özellikli kimyasalların bir arada kullanılarak uygun kullanım miktarını elde edecek şekilde farklı miktarların denenmesi.

Denemelerin sonunda, kimyasalların kumaş üzerinde ne şekilde tutunduklarını, hangi gruplar üzerinden bağlandıklarını ve yüzeyde oluşan modifikasyonları görebilmek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiş ve FTIR-ATR spektrum analizleri yapılmıştır. Daha sonra kumaşların mukavemet, renk, antibakteriyel ve antioksidan etkinlik değerleri ölçülerek kumaş performans özellikleri arasındaki farklar yorumlanmıştır.

3.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller aşağıdaki gibidir:

- ➢ Kumaşlar
- ➢ Kitosan
- ➢ Zeolit
- ➢ Asetik asit
- ➢ Deneylerde kullanılan cihaz ve düzenekler
- ➢ Antibakteriyel değerlendirmelerde kullanılan test mikroorganizmaları
- ➢ Antioksidan değerlendirmede kullanılan kimyasallar.

3.1.1. Kumaş Özellikleri

Yapılan deneylerde pamuklu kumaş tercih edilmiştir.
Çizelge 3.1'de, çalışmalarda kullanılan kumaşlara ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kumaş ve özellikleri

Kumaş	Örgü	Sıklık	Gramaj
Dokuma %100 Pamuk	3/1 Z Dimi	30 ç/cm 21 a/cm	319 g/m^2

Pamuklu dokuma kumaş, İsko Dokuma İşletmeleri'nden temin edilmiştir.
Kumaşın ön terbiyesi, İsko Dokuma İşletmeleri'nde soğukta emdirme bekletme yöntemine göre kostik (47 Be°) ve hidrojen peroksit ile oksidatif haşıl sökme/ağartma yapılmıştır. Daha sonra kumaş, 95^0C'de kostik (47 Be°) ve sabun ile yıkanmış, asidik nötralizasyonu yapılmış ve 150^0C'de ramözde kurutulmuştur.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan Kitosan %85 Deasetilasyon Derecesine sahiptir ve Sorel Kimya'dan temin edilmiştir. Kitosanın nem değeri %10'dan az, %1'lik çözeltisinin viskozitesi ise yaklaşık 50 cps değerindedir.
Kimyasal isimlendirmesi Poly beta (1-4) 2 amino 2 deoxy D-Glucose olan kitosan karides kabuğundan elde edilmiştir.

Doğal Klinoptilolit Rota Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. 90-95 % oranında Klinoptilolit içermektedir. Mezopor Alanı 28-30 m^2/g, Mikropor Alanı 10-12 m^2/g, Etkin Por Çapı 4 angström'dur. Ana değiştirilebilir katyonlar; Rb, Li, K, Cs, NH_4, Na, Ca, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Mg, Fe, Co, Al, Cr
İyon değişim seçiciliği; $Cs^+ > NH_4^+ > Pb_2^+ > K^+ > Na^+ > Ca_2^+ > Mg_2^+ > Ba_2^+ > Cu_2^+, Zn_2^+$

Çözelti pH'ının ayarlanmasında %70'lik Asetik asit kullanılmıştır.

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

Ham haldeki pamuklu dokuma kumaşların ön işlemi İsko Dokuma İşletmeleri'nde terbiye departmanında yakma, açık en haşıl sökme empregne makinesi, açık en yıkama makinesi ve ramöz kurutucuda yapılmıştır.

Çözeltiler kimya laboratuvarında Iso Lab cam beherlerde hazırlanmış karıştırıcı olarak marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin viskozite değerlerinin ölçümü için Brookfield viscosity 200.000 cps viskozimetre kullanılmıştır.

Kumaşlara emdirme yöntemiyle yapılan bitim işlemleri, Mathis marka laboratuvar tipi fulardda gerçekleştirilmiştir. Bitim işlemleri sonrasında kumaşların kurutma ve kondenzasyon işlemleri, Ernst Benz marka laboratuvar tipi ramözde yapılmıştır.

İşlemler sonrasında kumaşlarda meydana gelen renk farklılıklarını belirlemek amacıyla Datacolor 6000 reflektans spektrofotometresi ve D65/10 aydınlatıcısı kullanılmıştır.

Sertlik Ölçümü ASTM D 4032 standardına göre SDL ATLAS marka cihazda yapılmıştır.

Kumaşlarda nem yönetimi testi SDL ATLAS MMT cihazında AATCC 195 standardına göre yapılmıştır.

Emdirme yöntemine göre yapılan işlemler sonrasında, lifler ve kimyasal maddeler arasında oluşan çapraz bağlanmaların belirlenmesi ve lif yüzeylerinde oluşan morfolojik değişimlerin incelenmesi amacıyla farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Çalışmada, 300.000 kez büyütme yapabilen ve 10 nanometre ayırt etme gücüne sahip ZEISS EVO 40 marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM çalışmalarından önce kumaşlar, 3 dakika süresince altın ile kaplanarak iletken hale getirilmiş ve farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır.

Çalışmada kullanılan kimyasalların molekül yapılarının açıklanması ve kumaş üzerinde oluşturdukları bağların incelenmesi amacıyla kimyasallardan ve işlem görmüş kumaşlardan alınan FTIR analizleri numunelerin infrared radyasyonla dörder kez taranması ile elde edilen ortalama spektrumun, oda sıcaklığında 4000-650 cm^{-1} tarama aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükle kaydedilmesiyle alınmıştır. Analizler, Termoscientific FTIR cihazı ile yapılmıştır.

Çözeltilerin antibakteriyel etkinliklerinin ölçülmesinde Mikroorganizmanın üremesinin engellendiği en düşük kimyasal konsantrasyonunun tespiti için Minimum İnhibitör Konsantrasyonu test yöntemi ve CLSI M02 Disk Difüzyon Testi uygulanmıştır.

Kumaşların antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesi ASTM 2149 yöntemi ile Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Bölümü Bakteriyoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Hastalık yapıcı gram-pozitif bir bakteri olan *S. aureus*, hastanelerde çapraz enfeksiyonun ana nedenlerinden olup en sık değerlendirilen bakteri örneklerinden biridir. Aynı zamanda, cerrahi enfeksiyonlara %19 oranında *S. aureus* ve %11 oranında da *E. coli* neden olduğundan antibakteriyel değerlendirmelerde test organizması olarak gram-pozitif *S. aureus* (ATCC 6538) ve gram-negatif *E. coli* (ATCC 35218) bakteri suşları seçilmiştir. Bu suşlardan *E. coli*, Marmara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü' nden, *S. aureus* ise Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Bölümü' nden temin edilmiştir. Mikroorganizma kültürlerinin saklanmasında -40^{0}C' de çalışan Juan VX 100 ve -20^{0}C' de çalışan Şenocak marka derin dondurucular, bu kültürlerin canlandırılmasında Colombia marka kanlı agar besiyeri, bakteri yoğunluğunun belirlenmesi için %0,9' luk İzotonik (Sodyum klorür), 5x15 cm'lik düz tabanlı cam tüpler ve BD Crystal Spec/Becton Dickinson marka spektrofotometre, seri sulandırmalar için 100 µL ve 1000 µL' lik Eppendorf marka mikropipetler, Nichiryo marka dispenser ve 5x15 cm'lik yuvarlak tabanlı cam tüpler, kültürlerin besiyerlerine ekimi için BD Müller Hinton II agarlar kullanılmıştır. Antibakteriyel değerlendirme sırasında kullanılan metal aletlerin, kavanozların, beherlerin, tüplerin ve kumaş numunelerinin sterilizasyonunda Nüve OT 4060 marka otoklav ve yine deneyler sırasında kullanılan aletlerin kurutulmasında Nüve marka Pastör fırını kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması ve Kumaşa Uygulanması

Emdirme yöntemiyle yapılan tüm uygulamalarda Çizelge 3.2.' de gösterilen silindir sıkma basıncı ve alınan flotte oranları kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Emdirme yönteminde kullanılan işlem parametreleri

Silindir Sıkma Basıncı (bar)	Silindir Dönüş Hızı (m/d)	Alınan Flotte Oranı (%)
2	8	80

1L yumuşak su 10 g Asetik Asit ile pH:3,5 değerine ayarlandı. Çözelti bir yandan karıştırılırken kitosan yavaş yavaş eklendi. Kitosanın tamamen çözünmesi için 2 saat boyunca mekanik karıştırıcıda 1500-1700 d/dk hızla karıştırıldı. Ardından zeolit yavaş yavaş eklendi ve 3 saat daha beraber karıştırıldı. Kitosan normal şartlarda nötr ortamda suda çözünmez, serbest amino grupları asidik ortamda protone olur ve çözülür hale gelir (Kurita, 2006). Bu nedenle asetik asit, laktik asit vb. asitlerle pH değeri asetik ortama çekilir. Asidik ortam aynı zamanda asidik uygulama zeolit mineralinin zeolit olmayan bileşenlerini ve safsızlıklarını uzaklaştırarak gerçek zeolit konsantrasyonunun artmasını sağlar. (Vanloon and Duffy, 2000; Al-Degs et al. 2004).

Kitosan kimyasalının antibakteriyel etkinliğinin yeterli olduğu ve emdirme yöntemine uygun viskozitenin sağlanabildiği miktarın belirlenmesi için reçete denemeleri yapıldı ve sabit bir kitosan miktarı belirlendi.

Zeolitin yüzey oluşturmaya etkisinin ve antioksidan etkinliğinin değerlendirilebilmesi için farklı gramajlarda zeolit çözeltiye eklendi. Hazırlanan çözeltilere ilişkin bilgiler Çizelge 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Hazırlanan Çözeltilerin İçerikleri

Reçete No	İşlemsiz	1	2	3	4
Kitosan (g/l)	-	15	15	15	15
Zeolit (g/l)	-	-	5	10	20

Zeolitin tamamen dağılıp askıda kaldığı ve çözünmemiş kitosanın kalmadığı noktada karıştırma işlemine son verilip kumaşa uygulama yapıldı. Uygulama sonrası kumaşlara 100 °C %6 nem değerine göre kurutma, ardından 140°C sıcaklıkta 5' fikse yapıldı.

Kitosanın kalıcı ve etkin fiksesi genel kullanımda tekstil ürününün yıkanabilirliği açısından çok önemlidir. Kitosanın pamuk lifine kalıcı bağlanabilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Etkili bir kalıcı bağlanma, kitosandaki yüksek sayıda amino gruplarının, liflerde bağlanabilecekleri grupların bulunmasını gerektirir (Strnad, Sauperl, Fras-Zemljic, 2010).

3.2.2 Test Yöntemleri

MİK testinde NCCLS önerileri doğrultusunda 24 saatlik bakteri kültüründeki kolonilerden 0,5 McFarland bulanıklığına eşit olacak şekilde bakteri süspansiyonu hazırlanıp son inokülüm konsantrasyonu $5x10^5$ cfu/ml olacak şekilde, 1/100 oranında sulandırılmıştır. Steril U tabanlı plaklara %2 oranında NaCl içeren katyon ekli 50 µL Mueller-Hinton sıvı besiyeri konmuştur. İlk kuyucuğa test edilecek kimyasal madde içeren çözeltiden 50 µL konulup, kimyasal maddenin seri sulandırımları yapılır. Daha sonra kimyasal madde içeren kuyucuklara 50 µL bakteri süspansiyonu eklenip 35°C'de 24 saat inkübe edilmiş ve gözle üreme görülmeyen en düşük antibiyotik konsantrasyonları MİK olarak saptanmıştır.

Stok bakteri kültürlerini çalışmaya hazır hale getirmek için Muller Hinton Broth (MHB) kullanılarak bakteriler 37^0C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) önerileri doğrultusunda bu bakteri kültürlerinden 0,5 McFarland bulanıklığına eşit olacak şekilde doğrudan koloni süspansiyonu hazırlanmış, bu süspansiyonundan 100 µL alınarak Muller Hinton içeren petrilere eküvyon yardımıyla homojen bir şekilde yayılmıştır. Besiyeri yüzeyi kuruduktan sonra, boş diskler ve antibiyotik içeren diskler (pozitif kontrol) yerleştirilmiştir. 6 mm çapındaki steril boş disklere farklı konsantrasyonlarda kimyasal maddeler emdirilmişitr. 35°C'de 24 saat inkübasyondan sonra zon çapları milimetrik olarak ölçülmüş ve değerlendirilmiştir. Tüm deneyler, üç tekrarlı olarak çalışılmıştır.

ASTM E2149 antibakteriyel test yöntemi, antibakteriyel etkinlik derecesini kantitatif olarak belirleyen bir yöntemdir ve antimikrobiyel etkinlik çözeltide yaşayan mikroorganizma sayısına göre değerlendirilmektedir. İşlem uygulanmamış ve işlem

uygulanmış numunelere aynı sayıda bakteri aşılanarak 24 saat sonraki bakteri sayılarındaki azalma miktarı yüzde olarak hesaplanır.

Antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesinde, gram-pozitif bakteri suşu olarak S. aureus (ATCC 6538) ve gram-negatif bakteri suşu olarak E. coli (ATCC 35218) seçilmiştir. 1 gram ağırlığındaki numuneler, maksimum çalkalama etkisi sağlayacak şekilde mümkün olduğu kadar küçük parçalar halinde kesilir. Test ve kontrol örnekleri, 3 atm basınç altında 121ºC sıcaklıkta 1 saat süre ile sterilize edildikten sonra örneklere 1,0±0,1 mL'lik bakteri kültür çözeltisi (1 Mcfarland standart yoğunlukta; 1,5-3x108 cfu/L) aktarılır, 50±1mL'lik tampon çözelti eklenir. "0 saat temas süresi" için distile su ile seri sulandırmalar yapılarak Müller-Hinton II agar besiyerine ekimler yapılır. Örnekler, 37ºC'de 150 devir/dakika çalkalama hızında 24 saat süre ile inkübe edildikten sonra "24 saat temas süresi" için distile su ile seri sulandırmalar yapılarak Müller-Hinton II agar besiyerine ekimler yapılır. Bu yöntemde, örnekler üzerine bakteri ekiminden hemen sonra (0 temas zamanı) ve 24 saatlik inkübasyon sonrasındaki bakteri kolonilerinin sayımı standart sayma yöntemi kullanılarak yapılır ve iki değer arasındaki bakteri azalma oranı Eşitlik 3.1. kullanılarak hesaplanır. Hesaplanan % miktar ne kadar fazla ise antibakteriyel etkinlik o kadar yüksektir.

$$\text{Bakteri azalma orani (\%)} = [\ (B - A)\ /\ B\ ] \times 100$$

Eşitlik 3.1. %Bakteri Azalma Oranı

A = 24 saat sonraki CFU/ml (mililitrede olusan bakteri koloni sayisi)
B = "0" temas süresindeki CFU/ml (mililitrede olusan bakteri koloni sayisi)
Burada hesaplanan % oran ne kadar yüksek ise antibakteriyel etkinlik de o kadar yüksek demektir.

Elde edilen ekstraktların toplam antioksidan kapasite tayini ABTS metodu kullanılarak yapılmıştır. ABTS metodunda 7mM ABTS sulu çözeltisi 2,45 mM $K_2S_2O_8$ ile karıştırılarak karanlıkta 12-16 saat bekletilir. Süre sonunda elde edilen ABTS çözeltisi % 96'lık etanolle 1:10 oranında seyreltilir. 4 mL etanol ve 1 mL ABTS karıştırılarak 6. dk sonunda 734 nm dalga boyunda kör örnek için absorbans değeri okunur ($A_{kör}$). Her bir

ekstrakt x mL alınır üzerine (4-x) mL etanol ve 1 mL ABTS çözeltisi ilave edilerek karıştırılır, 6.dk sonunda 734 nm de absorbans değeri okunur ($A_{örnek}$). Ölçümler sonucunda ekstraktlar için % inhibisyon değerleri eşitlik 3.2.'deki gibi hesaplanır.

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{A_{kör} - A_{örnek}}{A_{kör}} \times 100$$

Eşitlik 3.2. Ekstraktlar için % inhibisyon değerleri

ABTS metodunda standart madde olarak troloks kullanılır. Her bir standardın 734 nm dalga boyunda absorbans grafiğe okunarak troloks miktarına (mg) göre grafiğe geçirilir. Kalibrasyon grafiğinden yararlanarak ekstraktların toplam antioksidan aktivite değerleri "mg troloks eşdeğeri (TE)/mL örnek" şeklinde hesaplanır. Bu çalışmada örnekler 0,05 mL alınıp 0,45 mL derişik asetik asitte çözülmüştür. Bu çözeltiden 0,05 mL alınıp antioksidan kapasite tayini belirlenmiştir.
Antioksidan kapasite tayini U.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü Kromatografi Arş. Lab.'da Doç.Dr. Saliha ŞAHİN tarafından yapılmıştır.

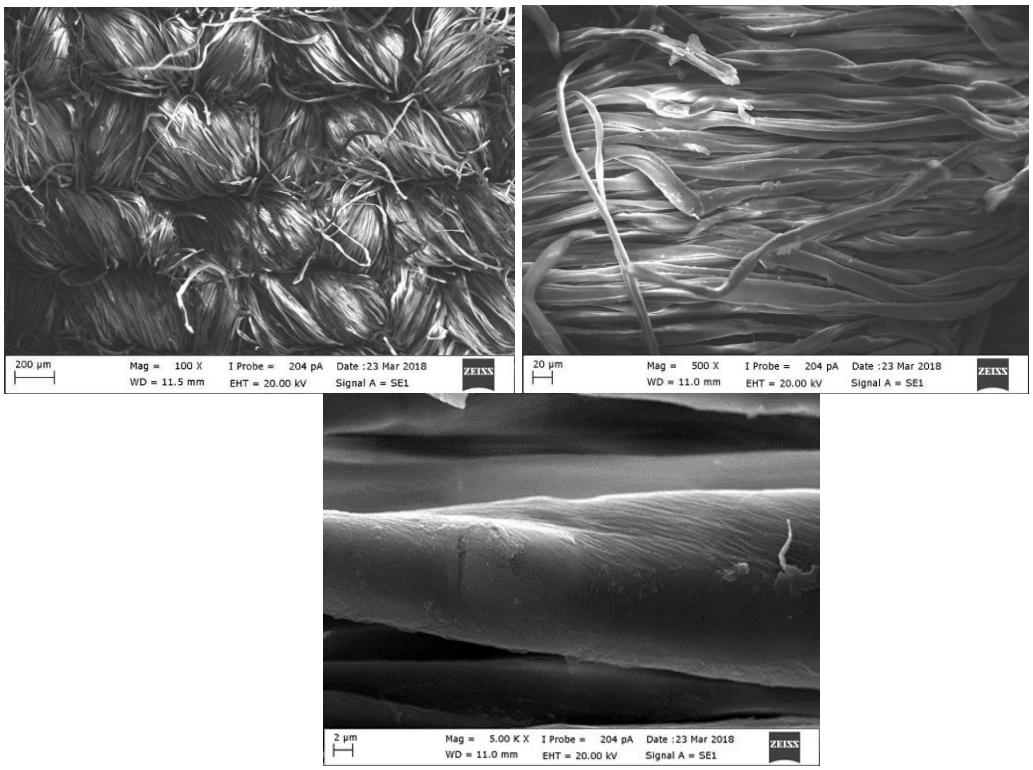
- 7 mM ABTS çözeltisi: 0,1920 g ABTS tartılır saf suda çözülür. 0,0331 g $K_2S_2O_8$ (2,45 mM) ilave edilerek karıştırılır hacmi saf su ile balon jojede 50 mL'ye tamamlanır, karanlıkta 12-16 saat bekletilir.
- ABTS(2,2-azino-di-(3-etilbenzotialozin-sülfonik asit)
- Troloks ([(±)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid]

4. BULGULAR

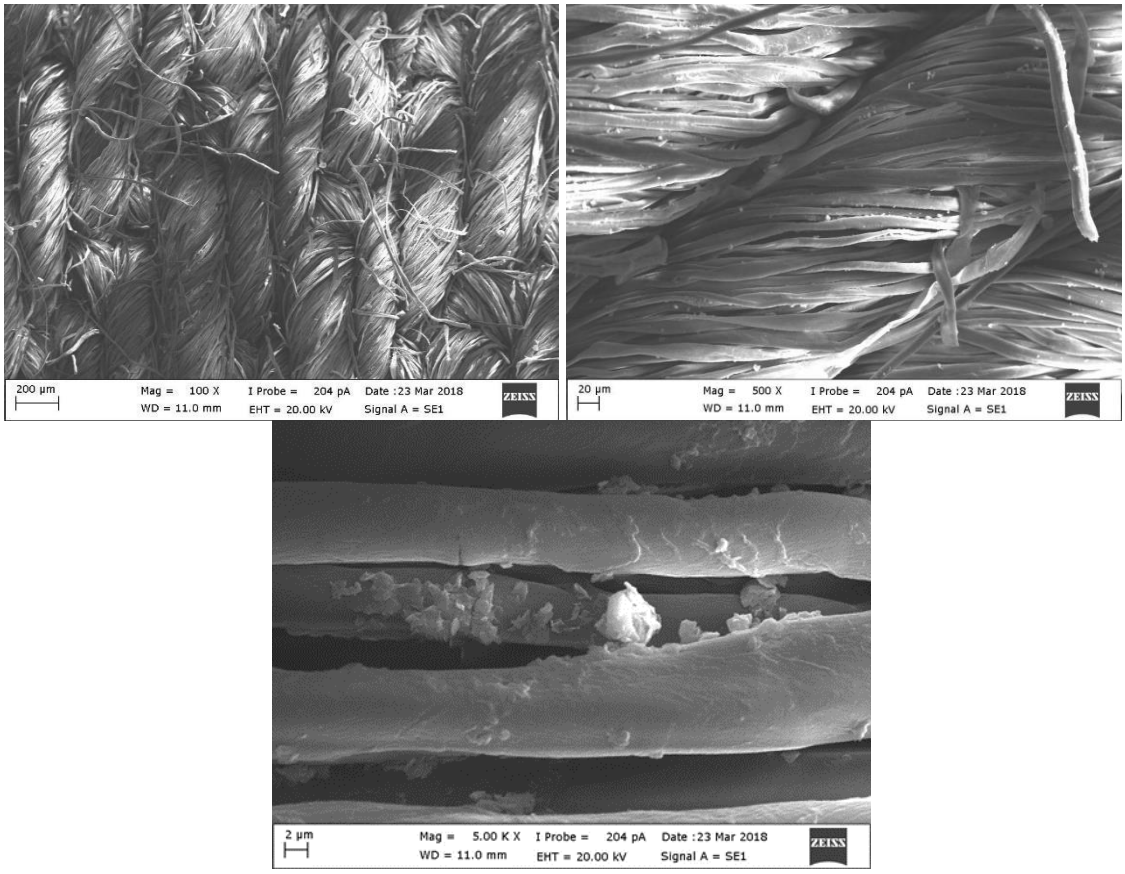
Çalışmanın bu bölümünde, Materyal ve Yöntem kısmında belirtilen şekilde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları incelenmiştir ve yorumlanmıştır.
Hazırlanan çözeltilerin antibakteriyel etkinlikleri, çözeltiler ile işlem görmüş kumaşların antibakteriyel ve antioksidan etkinlikleri, beyazlık, nem yönetimi test edilmiş ve sonuçları yorumlanmıştır.

4.1. Uygulamalar Sonrasında Kumaşların SEM Görüntüleri

İşlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.1.'de verilen işlem uygulanmamış pamuklu kumaşlarda pamuk lifi üzerinde ve çevresinde var olan çeşitli safsızlıklar görülmektedir. Pamuk lifi, görünebilen birçok kanal içeren daha kaba ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir ve fibriler yapısı açıkça görülmektedir.

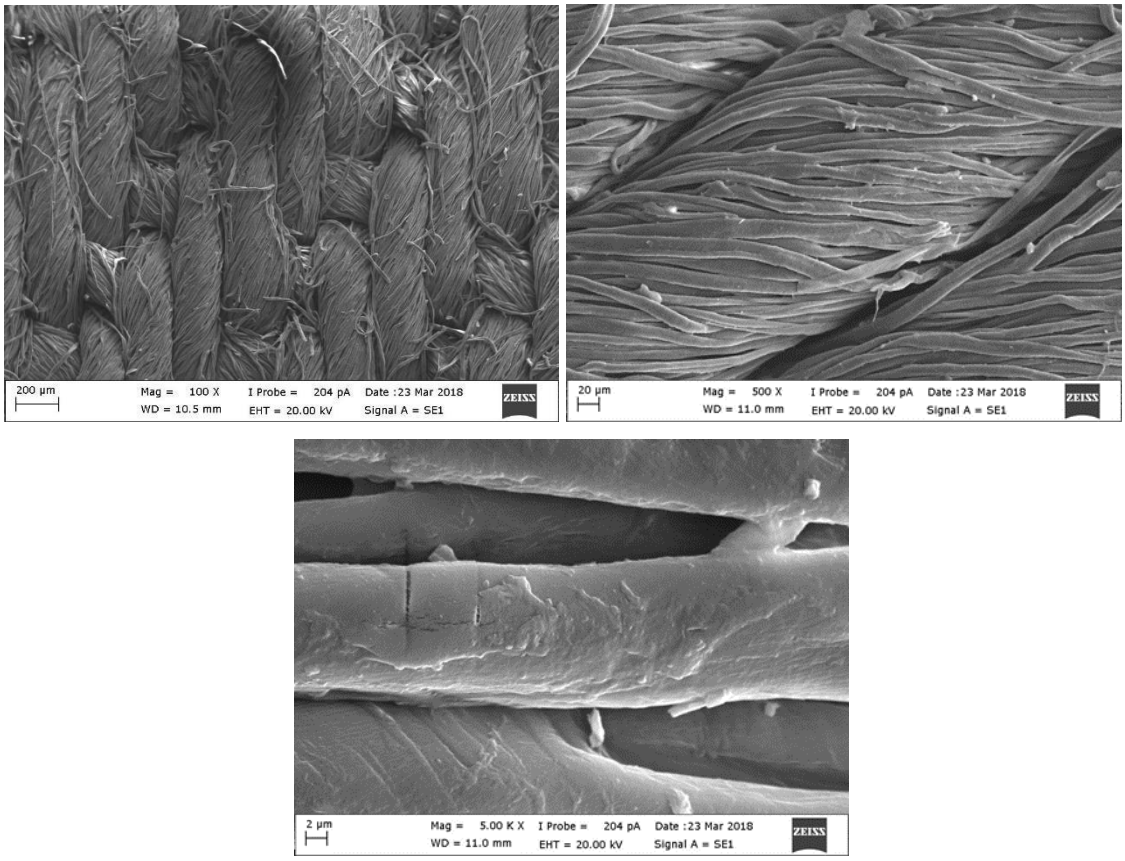


Şekil 4.1. İşlem uygulanmamış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri



Şekil 4.2. 20 g/L Zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri

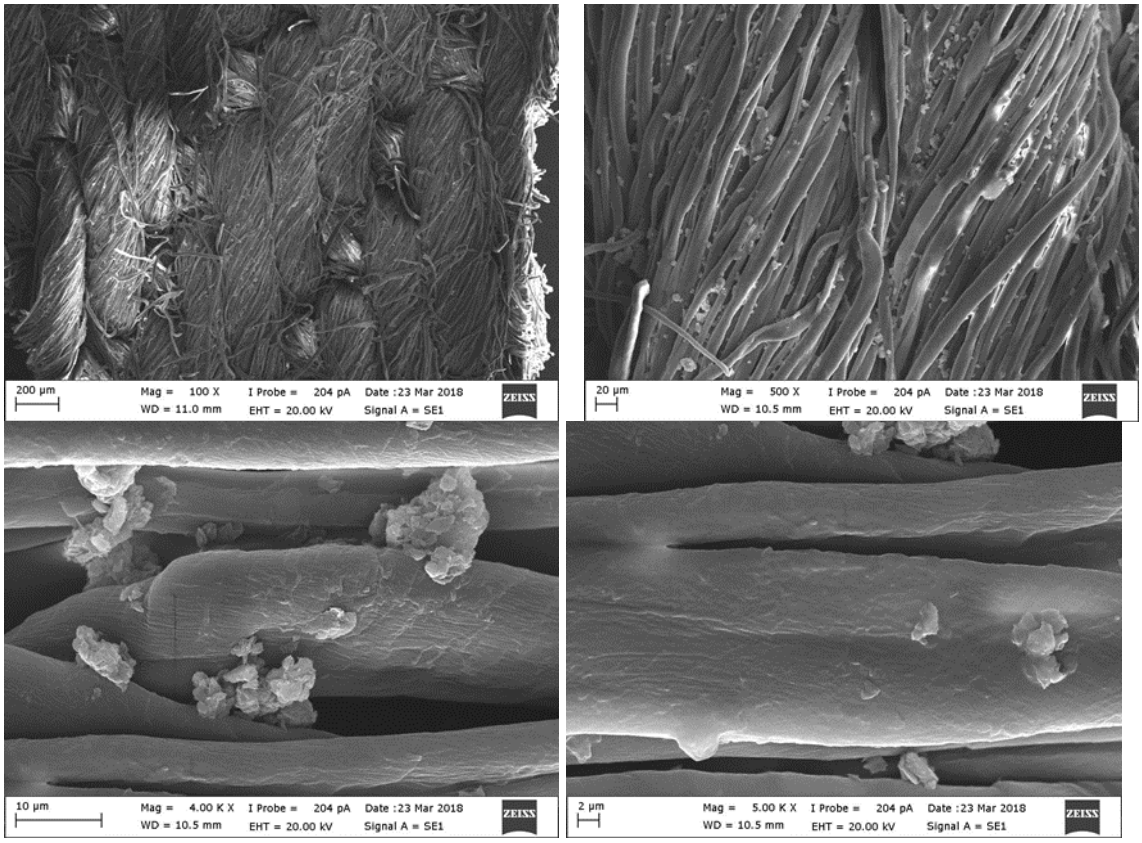
20 g/L Zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri, Şekil 4.2.'de verilmiştir. İşlemlerden sonra kimyasal maddenin lif yüzeylerine tutunduğu ve yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür..



Şekil 4.3. 15 g/L Kitosan ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri

15 g/L Kitosan ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri, Şekil 4.3.'de verilmiştir. İşlemlerden sonra kimyasal maddenin lif yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturduğu ve yüzey ile tutunacak şekilde polimerizasyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

15 g/L Kitosan ve 20 g/L Zeolit ile hazırlanan çözelti uygulanmış pamuklu kumaşın SEM görüntüleri Şekil 4.4.'de verilmiştir. Elyaflar üzerinde oluşan film tabakası ve Zeolit partiküllerinin düzenli dağılımı net bir şekilde görülmüştür.

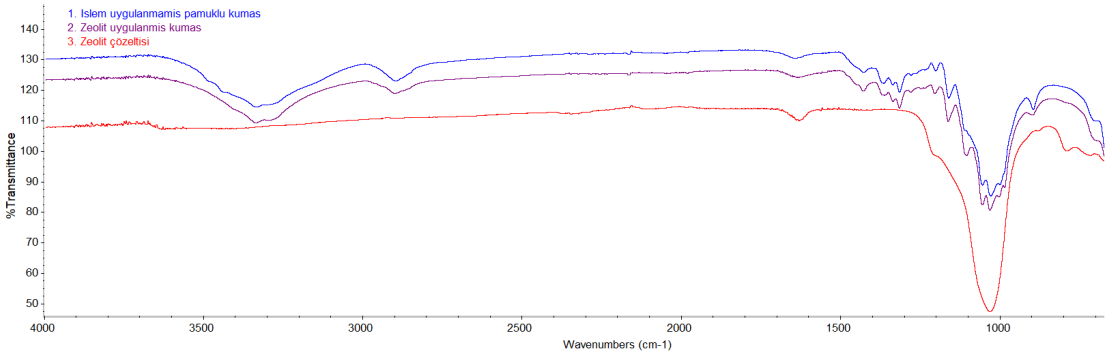


Şekil 4.4. 15 g/L Kitosan ve 20 g/L zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri

4.2. FTIR Spektrumları Analizleri

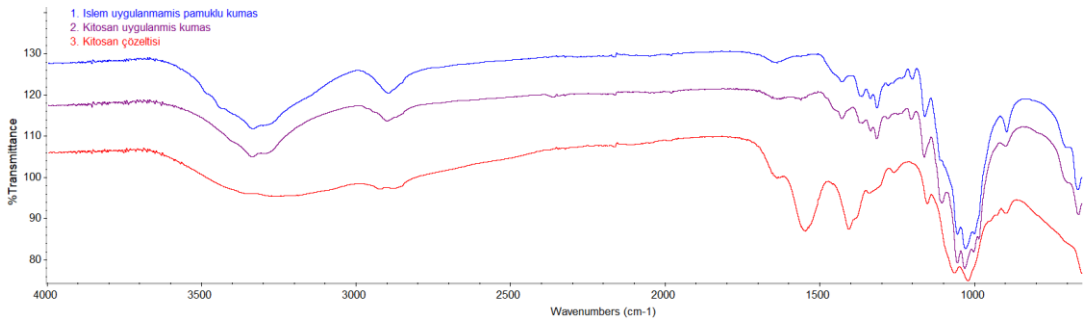
İşlem uygulanmamış ve işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR spektrumları Şekil 4.5.' de görülmektedir. Spektrumda O-H ve C-H gerilme (3333, 2910 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1645, 1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160, 1107 ve 1030 cm^{-1}) bandları dikkat çekmektedir. 1645 cm^{-1}' de transmitans bandındaki değişim, hidroksil gruplarının şekil değiştirme (deformasyon) titreşiminden kaynaklanmaktadır.
Şekil 4.5.'de verilen zeolit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1558 cm^{-1}'de adsorbe edilmiş suyun bükülme titreşimine bağlı olarak ortaya çıkan geniş band tüm klinoptilolit formları için gözlemlenmektedir. Ortaya çıkan bu geniş band, zeolitin gözenekli yapısı nedeniyle kurutulduktan sonra su emme özelliğini arttıracağı için beklenmektedir (Ng, Delmotte, Mintova, 2008). 1500 ve 1000 cm^{-1} FTIR arasındaki pikler, yüksek kalsit içeriğinden kaynaklanmaktadır. 1341 cm^{-1}'deki güçlü bant (Si-O gerilme nedeniyle) kuvartz için karakteristik bir banttır. 1000 ile 600 cm^{-1} arasında gözlenen pikler, tüm klinoptilolit

formlarında mevcut olup, tüm formlar için 836 cm^{-1}'de karakteristik bir bant ortaya çıkarır (Al-Degs, Tutunji, Baker, 2003).

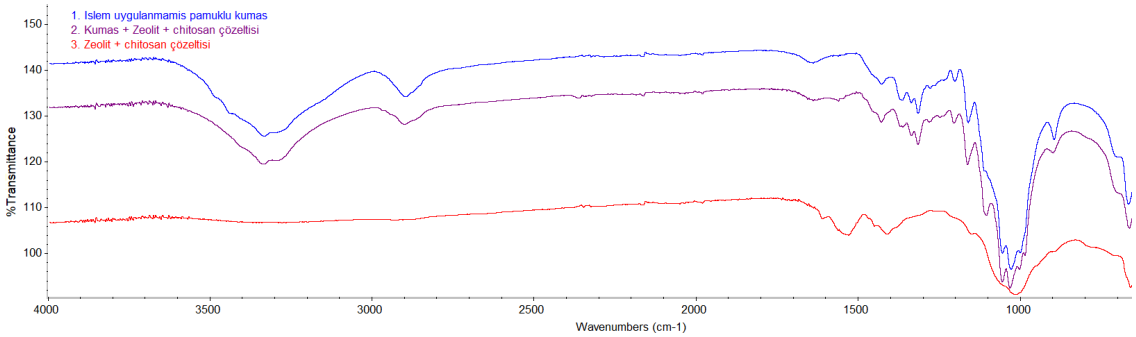


Şekil 4.5. 20 g/L Zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR analizi

Şekil 4.6.'da verilen kitosanın FTIR spektrumu incelendiğinde N-H grubunun gerilme ve bükülme titreşimleri primer veya sekonder amid yapısına, kimyasal durumuna (katı veya sıvı oluşuna) ve hidrojen bağı (moleküler içi veya arası) durumuna göre genellikle sırasıyla 3100-3500 cm^{-1} ve 1550-1640 cm^{-1}'de görülmektedir. C=O germe titreşim bandı, genellikle 1640 ve 1670 cm^{-1} arasındaki normal bölgede görülmektedir (Yuen, ve ark., 2012). Pamuk üzerine kitosan uygulamasından sonra, kitosana ait (C=N çift bağ) aldehit grubu ile pamuğa ait hidroksil grubu arasında oluşan reaksiyon sonrası 1720-1710 cm^{-1} aralığında karakteristik bir absorpsiyon bandının ortaya çıkması gerekmektedir (X. D. Liu, ve ark., 2001). Pamuklu kumaşta herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmamasına karşın Şekil 4.3. ve 'deki SEM görüntüleri incelendiğinde kitosanın pamuk lif yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturduğu amid yapısı nedeniyle yüzey ile tutunacak şekilde polimerizasyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.6. 15 g/L Kitosan ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR analizi



Şekil 4.7. 15 g/L Kitosan ve 20 g/L zeolit ile işlem uygulanmış pamuklu kumaşların FTIR analizi

Kitosan ve Zeolit ile hazırlanan çözeltinin uygulandığı kumaşa ait Şekil 4.7.'de de beklenen pikler görülmemekte ancak Şekil 4.4. SEM görüntüleri incelendiğinde kitosan ve Zeolit uygulamasının lif yüzeyinde oluşturduğu değişiklik gözlemlenmiştir.

4.3. Kumaşların Nem Yönetimi Özelliklerinin İncelenmesi

İşlem uygulanmamış ve işlem uygulanmış pamuklu kumaşların nem yönetimi testinde hidrofilik özellikleri, nem alımı ve yayılımı kabiliyetindeki değişimin incelenmesi amacıyla Nem yönetimi Testi (MMT) yapılmıştır.

Kitosan kimyasalının kumaş yüzeyinde oluşturduğu film tabakası sonucu işlem görmemiş kumaşa göre ıslanma süresi, emme oranı ve tek yönlü taşınma indeksi değerlerinde düşüş gözlemlenmiş, bunun sonucu olarak da sıvı nem yönetimi kapasitesi (OMMC) değeri 5'ten 4'e düşmüştür.

4.4. Uygulamalar Sonrasında Kumaşların Sertlik Değerleri

İşlem uygulanmamış ve işlem uygulanmış pamuklu kumaşların sertlik değerleri ASTM D4032 standartına göre ölçülmüş ve sonuçları Çizelge 4.1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Uygulama sonrası kumaşların sertlik değerleri

	İşlemsiz (0)	**1**	**2**	**3**	**4**
Sertlik (kg)	0,65	1,81	1,88	1,94	2,01

Kitosan'ın kumaş yüzeyinde oluşturduğu film tabakası, kumaşın sertliğinde artışa neden olmuştur. Zeolit ile Kitosan'ın birlikte olduğu reçetede sertlikte bu artışın daha fazla olduğu görülmektedir.

4.5. Uygulamalar Sonrasında Kumaşların Beyazlık Değerleri

İşlem uygulanmamış ve işlem uygulanmış pamuklu kumaşların CIE Whiteness değerleri Çizelge 4.2.' de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Uygulama sonrası kumaşların beyazlık değerleri

	İşlemsiz	**1**	**2**	**3**	**4**
CIE WHI	66,20	62,28	60,00	55,52	51,97

Kitosan ile selüloz arasındaki çapraz bağlanmanın oluşabilmesi için yapılan kimyasal kondenzasyon işlemi kumaşlardaki beyazlık değerini olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca zeolit miktarındaki artış beyazlık değerini azaltmıştır.

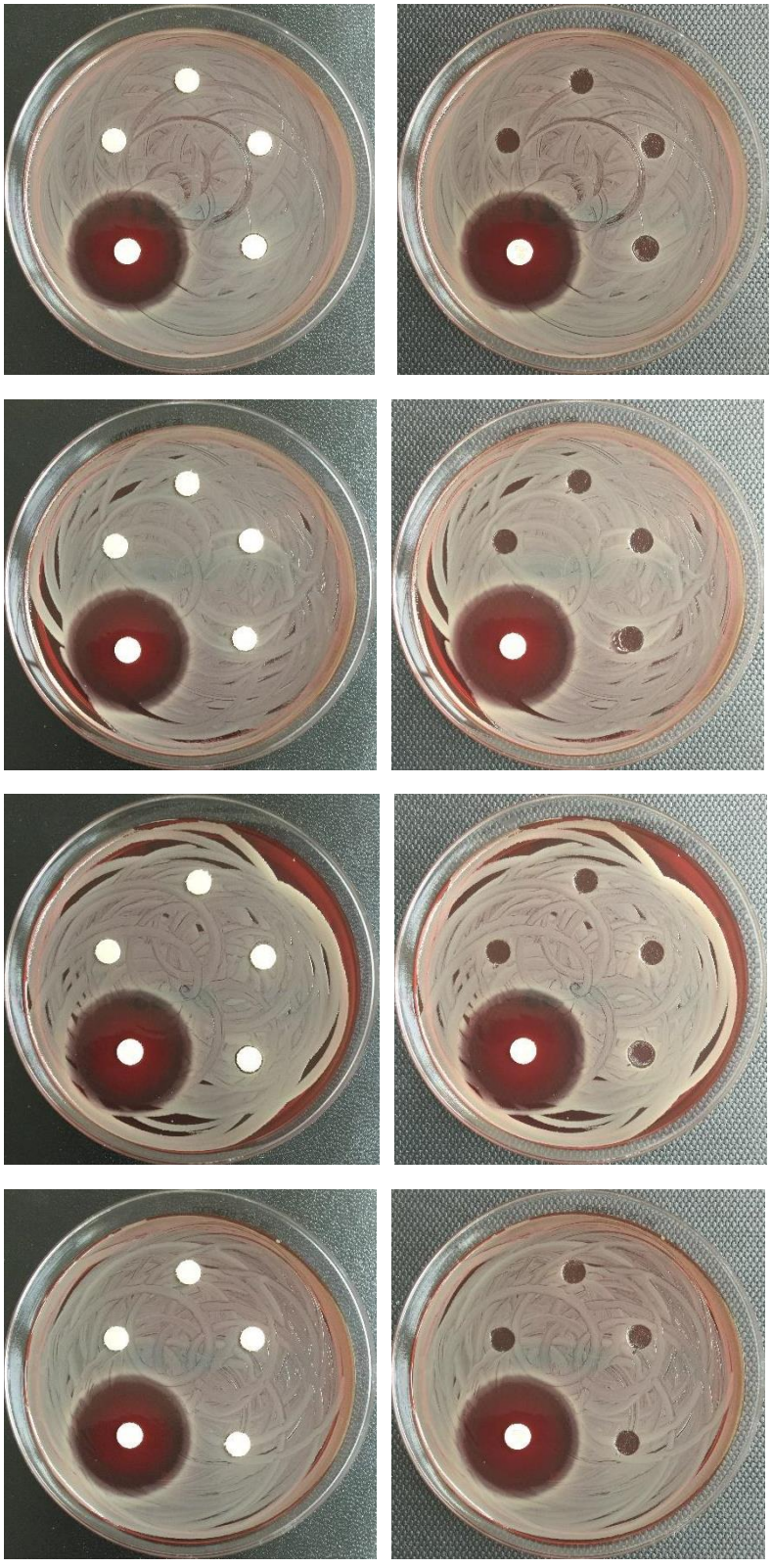
4.6. Çözeltilerin Antibakteriyel Etkinlik Sonuçları

Hazırlanan kitosan ve zeolit çözeltilerinin antibakteriyel etkinlikleri CLSI M07 Disk Difüzyon yöntemine göre ve Minimum İnhibitör Konsantrasyonu test yöntemine göre test edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *S. aureus* (ATCC 6538)[a]'a karşı antibakteriyel etkinlik değerleri

Sıra No	Numune	Konsantrasyon mL	Zon Çapı mm
1	Kitosan Çözeltisi Uygulaması	5	66
		10	73
		15	76
		20	81
2	Kitosan Çözeltisi + 5 g/L Zeolit Uygulaması	5	64
		10	64
		15	66
		20	69
3	Kitosan Çözeltisi + 10 g/L Zeolit Uygulaması	5	65
		10	65
		15	66
		20	76
4	Kitosan Çözeltisi + 20 g/L Zeolit Uygulaması	5	65
		10	67
		15	68
		20	68
5	Sefoksitin	-	290

[a] Her bir Müller Hinton II besiyerine, 0,5 Mcfarland konsantrasyon değerinde bakteri aşılanmıştır.

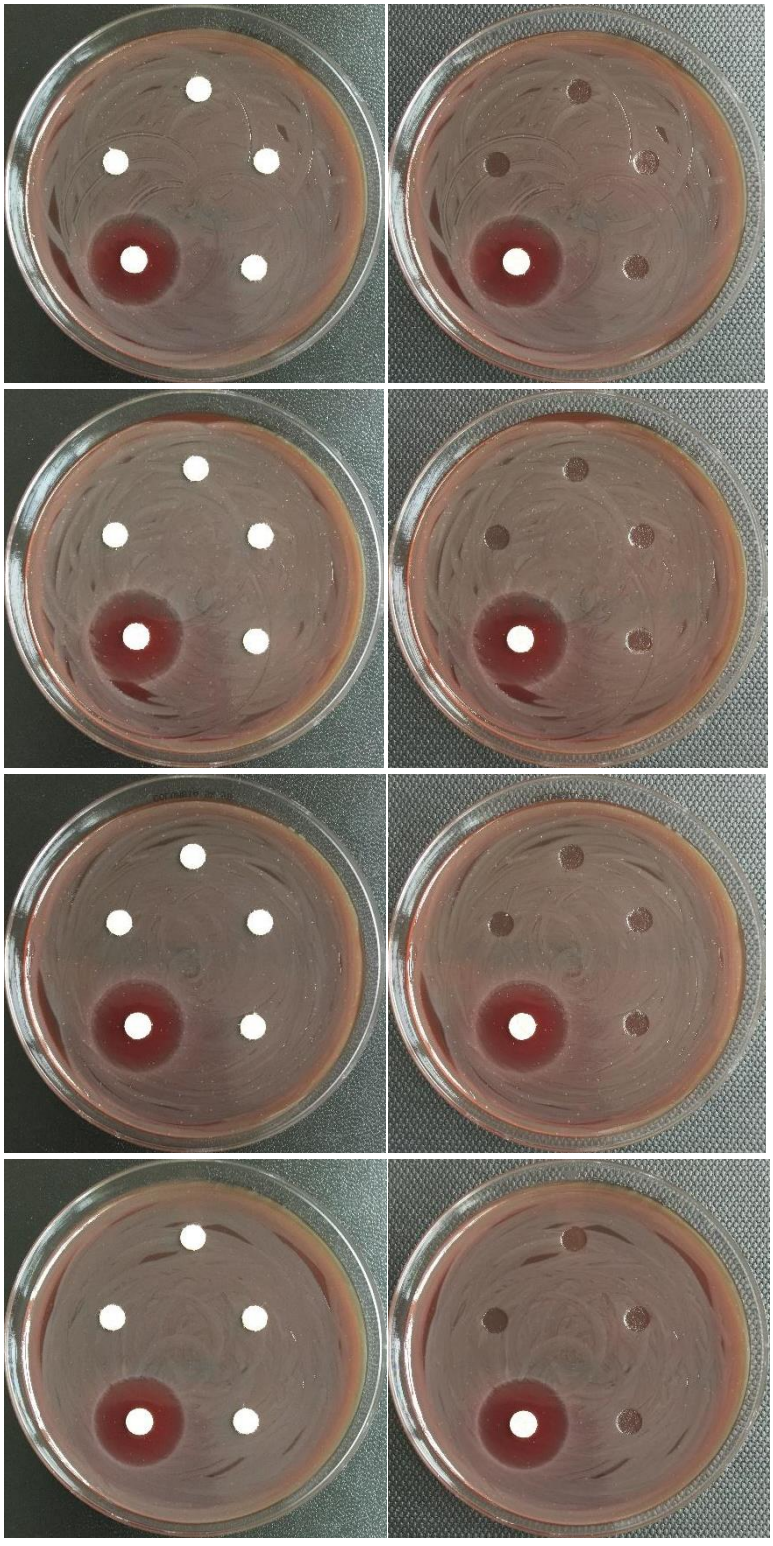


Şekil 4.8. CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *S. aureus* (ATCC 6538)[a]'a karşı antibakteriyel etkinlik değerleri

Çizelge 4.4. CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *E. coli* (ATCC 35218)[b]'ye karşı antibakteriyel etkinlik değerleri

Sıra No	Numune	Konsantrasyon mL	Zon Çapı mm
1	Kitosan Çözeltisi Uygulaması	5	57
		10	57
		15	57
		20	57
2	Kitosan Çözeltisi + 5 g/L Zeolit Uygulaması	5	63
		10	63
		15	66
		20	66
3	Kitosan Çözeltisi + 10 g/L Zeolit Uygulaması	5	65
		10	65
		15	66
		20	68
4	Kitosan Çözeltisi + 20 g/L Zeolit Uygulaması	5	65
		10	66
		15	66
		20	66
5	Sefoksitin	-	220

[b] Her bir Müller Hinton II besiyerine, 0,5 Mcfarland konsantrasyon değerinde bakteri aşılanmıştır



Şekil 4.9. CLSI M02 disk difüzyon test yöntemi göre *E. coli* (ATCC 35218)^{b}'ye karşı antibakteriyel etkinlik değerleri

4.7. Kumaşların Antibakteriyel Etkinlik Sonuçları

Antibakteriyel etkinliğin kantitatif olarak belirlenmesinde ASTM 2149 yöntemi kullanılmış ve test sonuçları Çizelge 4.5. ve 4.6.'de verilmiştir. Çizelge 4.4. incelendiğinde, 24 saat sonra antibakteriyel işlem uygulanmış yüzeylerin *S. aureus*'a karşı oldukça etkili olduğu görülmüştür. Çizelge 4.5.'de verilen *E. coli*'ye karşı antibakteriyel etkinlik değerleri incelendiğinde, 24 saat sonra antibakteriyel işlem uygulanmış pamuk yüzeylerin *E. coli*'ye karşı oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Antibakteriyel işlem uygulanmamış yüzeylerin ise, her iki bakteri türüne karşı herhangi bir antibakteriyel özelliklerinin olmadığı belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, antibakteriyel işlem uygulanmış yüzeylerin her iki bakteri türüne karşı oldukça etkili olduğu ve 24 saat sonrasında her iki bakteriyi de %100 oranında öldürdüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. ASTM 2149 test yöntemi göre *S. aureus* (ATCC 6538)[a]'a karşı 24 saat sonrası yüzeylerin antibakteriyel etkinlik değerleri

Sıra No	Numune	Bakteri azalması %
İşlemsiz	İşlem görmemiş kumaş	21,60
1	Kitosan Çözeltisi Uygulaması	-99,9
2	Kitosan Çözeltisi + 5 g/L Zeolit Uygulaması	-99,9
3	Kitosan Çözeltisi + 10 g/L Zeolit Uygulaması	-99,9
4	Kitosan Çözeltisi + 20 g/L Zeolit Uygulaması	-99,9

[a] 1 gram ağırlığındaki her bir örneğe aktarılan bakteri konsantrasyonu $4{,}77 \times 10^5$ (log 5,68) cfu*/ml olarak hesaplanmıştır.* cfu : Koloni oluşturan birim.

Not: (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterin öldüğünü belirtmektedir.

Çizelge 4.6. ASTM 2149 test yöntemi göre *E. coli* (ATCC 35218)[b]'ye karşı 24 saat sonrası yüzeylerin antibakteriyel etkinlik değerleri

Sıra No	Numune	Bakteri azalması %
İşlemsiz	İşlem görmemiş kumaş	108,0
1	Kitosan Çözeltisi Uygulaması	-88,08
2	Kitosan Çözeltisi + 5 g/L Zeolit Uygulaması	-99,0,6
3	Kitosan Çözeltisi + 10 g/L Zeolit Uygulaması	-74,55
4	Kitosan Çözeltisi + 20 g/L Zeolit Uygulaması	-91,82

[b] 1 gram ağırlığındaki her bir örneğe aktarılan bakteri konsantrasyonu $2{,}80 \times 10^5$ (log 5,45) cfu*/ml olarak hesaplanmıştır. * cfu : Koloni oluşturan birim.
Not: (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterin öldüğünü belirtmektedir.

Kitosan, toksik olmama özelliği ile dikkat çeken, geniş kimyasal türevleri olabilen, güçlü bir antimikrobiyel doğal maddedir (Strnad ve ark., 2010).

Kitosan ve türevlerinin antimikrobiyel etkinliğinin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte pH < 6.3 iken, glukozamin monomerinin $NH3^+$ grubundaki + yükün, mikrobiyal hücrenin - yüklü membranı ile etkileşim kurmasıyla hücre içi bileşenlerin dışarı sızmasına neden olduğu tahmin edilmektedir (H. Liu, ve ark., 2004).

Kitosanın antimikrobiyel mekanizmasının araştırıldığı bir çalışmada yüksek moleküler ağırlıklı kitosanın bakterisidal aktivitesinin, *E.coli* ve *S.aureus* hücrelerinin morfolojilerinin üzerindeki hücre içi bileşenleri tutma ve fosfolipid membranlarla kitosan arasında bir ilişki olup olmadığına karar vermek için çalışmalar yapılmıştır (H. Liu ve ark., 2004).

4.8. Kumaşların Antioksidan Etkinlik Sonuçları

İşlem uygulanmamış ve işlem uygulanmış pamuklu kumaşların ABTS metoduna göre tespit edilen antioksidan kapasite değerleri Şekil 4.11.'de görülmektedir. Uygulama sonrası kumaşlarda, tek başına kitosan uygulamasıyla bile antioksidan değerinde %30'dan fazla bir artış olduğu, tekrarlı ölçümlerle görülmüştür. Bunda, kitosan biyopolimerinin de antioksidan özellikte olduğu anlaşılmaktadır.

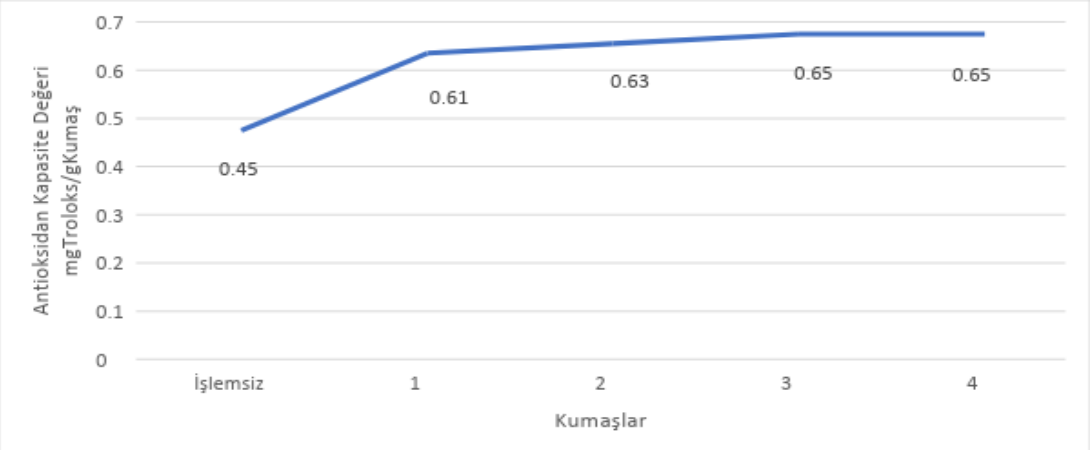
Kısmen veya tamamen deasetilatlı bir kitin (poli-β- [1-4] Nacetyl-D-glukozamin) olan kitosanın, antioksidan özelliklere sahip olduğu farklı çalışmalarda gösterilmiştir (Chen, ve ark., 2009) (Kogan ve ark., 2004).

Son zamanlarda kitosanın ve türevlerinin antioksidan aktivitesi dikkat çekmektedir ve bu konuyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Obukhova ve ark. 1999 ; Chiang ve ark. 2000 ; Guo ve ark., 2005; Genskowsky ve ark., 2015).

Çeşitli reaktif oksijen türleri arasında, hidroksil radikalinin •OH kimyasal aktivitesi en güçlüdür ve aminoasit, protein, DNA gibi biyomoleküllerle kolaylıkla reaksiyona girebilir (Yen ve ark.2008).

Yapılan bir çalışmada suda çözünür kitosan türevlerinin antioksidan aktivitesi hidroksil radikal süpürücü olarak tahmin edilmiş ve kemilüminesans (CL) tekniği ile incelenmiştir (Xie W ve ark. 2002).

Sonuçlar incelendiğinde, çözelti içerisindeki zeolit konsantrasyonuna bağlı olarak antioksidan kapasitenin arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.10. Uygulama sonrası kumaşların antioksidan kapasite değerleri

Zeolit, birçok durumda çözeltilerde katyonların yük değişimi özelliği sayesinde H^+, Na^+, K^+, Ca^{+2}, NH^{+4} gibi katyonlar tarafından dengelenen eksi bir yük oluşturur. Kullanılan zeolitlerin etkinliği absorpsiyon, katalitik, antioksidan, rejeneratif, antibakteriyel gibi birçok özelliği yapısında barındırmasından kaynaklanır. Zeolitin cildin temizlenmesinin bir parçası olarak anti-inflamatuar (iltihap önleme) etkisi vardır ve ayrıca antitoksik etkisi ile cilt hastalıklarının tedavisinde de kullanılır (Ignatov, 2017). Mikronize zeolitler, 100 meq/100 g'ı aşan bir katyon değişim kapasitesine (daha özel olarak 200 meq/100 g'dan daha büyük ve 700 meq/mg'a kadar) ve çok yüksek bir redoks potansiyeline (yaklaşık olarak -160 mV) sahiptir. Katyon değişim kapasitesi zeolitin antioksidan, antidejeneratif, katalizör, biyoenerjetik, immunostimolasyon, vücut onarımı ve düzenlenmesi, temizleyici ve detoksifiye edici aktivite gibi yararlı ve tedavi edici özelliklerine katkıda bulunur (Fanelli, 2003). Seçili toksinleri uzaklaştırması, iyon değişimi özelliği sayesindedir. Zeolitlerin kanallarının ve boşluklarının arasındaki boşluklar moleküler ve iyonik boyuttadır. Bazı etkili moleküler ayrıştırmalar zeolitlerin kanal ve pencerelerinin boyutları ile moleküllerin boyutları arasındaki farktan kaynaklanır (Auerbach, Carrado, Dutta, 2003).

Yapılan çalışmalarda, çok etkili olan antioksidanlar (A, C, E vitaminleri, flavonoidler, melatonin vb.) ile karşılaştırıldığında aktif zeolitin TAS değerinde (Toplam Antioksidan Durum, organizmalarda antioksidan konsantrasyonunu ölçer.) %26'dan fazla artışa neden olduğu görülmüştür (Ivkovic, ve ark., 2004). Zeolitin antioksidan aktivite özelliğinden dolayı sedef hastalığına (*Psoriasis vulgaris*) karşı da etkili olduğu kanıtlanmıştır (Schulz, Gulbin, Gulbin, 2005).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Değişik nedenlerle (stres, sigara, UV, hava kirliliği, radyasyon, yıkım yapan ilaçlar, vb.) ortaya çıkan serbest radikallerin başta DNA olmak üzere birçok dokuda hasara neden olması yaşlanma işlevinde çok önemli rolü olduğunu kabul eden bir görüştür. Serbest oksijen radikalleri, ortaya çıkış nedenleri ne olursa olsun hücre harabiyetine yol açarak yaşlanma sürecini hızlandıran önemli nedenlerden biridir. Serbest radikaller enzimleri inaktive eder, DNA'yı oksidasyonla parçalar ve doymamış yağları parçalayarak lipit peroksidasyonuna yol açar, yıkımlar ve karsinojenez de başlar (Aydemir,2013). Serbest radikaller, tüm canlı hücrelere zarar verebilen oldukça kararsız ve reaktif moleküllerdir. Cildimiz, özellikle de büyük bir şehirde yaşıyorsak her gün uv ışınlarla birlikte, atıklardan ve yakıtlardan çıkan kirleticiler gibi dış kaynaklar nedeniyle, radikal hasarlara karşı hassastır.

Vücuttan salınan ter taze iken kokusuzdur. Fakat elbiseler nemli olduğunda ter pis kokulu şekle dönüşür. Bu koku terin insan derisinde bulunan Gram(+) *Streptococcus epidermis* ve Gram(-) *Escherichia coli* gibi bakterilerin tarafından ayrıştırılması sonucunda olmaktadır. Aktif giyim ve spor giyiminde beklenti, vücutta oluşacak terin hızlı bir şekilde transferinin gerçekleşmesi aynı zamanda deride ve kıyafette bakteri büyümesi oluşmamasıdır.

Tüm bu etkenler göz önünde bulundurulduğunda, antimikrobiyel ve antioksidan etkinin giyim ürününde bulunması, cildin korunması açısından önemlidir.

Bu çalışmada tamamen doğal ürünler olan kitosan ve zeolitin antibakteriyel, antiokidan etkileri incelenmiş ve sonuçlar beklenen yönde çıkmıştır. Kitosanın da yapısı gereği sahip olduğu antioksidan etki, zeolitin eklenmesiyle anlamlı şekilde artmıştır.

Güçlü bir antioksidan olan zeolitin toksinleri uzaklaştırma etkisi iyon değişimi özelliği sayesindedir (Sherry, 2003).

Bunun yanı sıra, ciltte oksidatif stresin artmasında ve deri yaşlanmasında en büyük etken olan fotoyaşlanmanın yaklaşık %80-90'ını UV kaynaklıdır (Aydemir, 2013).

Bu çalışmada uv koruyuculuk etkisi incelenmemiş olsa dahi, yapılan önceki çalışmalarda zeolit kristalleri uygulanmış pamuk ve polyester kumaşların UPF değerlerinde ciddi artış sağlandığı ve etkili bir uv koruyucu ürün olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Grancaric, ve ark. 2012) (Tarbuk, vd, 2010).

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında incelenen doğal zeolit ve kitosan maddelerinin, pamuklu kumaş üzerinde antibakteriyel ve antioksidan etkinlik sağladığı görülmüştür. Kitosan çözeltisinin zeolit ile desteklenmesi sonucu antioksidan etkinliğinin arttığı, belirli bir zeolit konsantrasyonundan sonra etkinliğin sabitlendiği görülmüştür.

Bu çalışmanın ileri aşaması olarak, çalışma sonucunda üretilen kumaşın konvansiyonel olarak üretilebilmesi ve giyim ürünü olarak kullanılabilir olması için , cilt ile uyumu, alerjik ve sitotoksik etkileri, evsel yıkamalara dayanımının arttırılması üzerine denemelerimiz devam edecektir. Aynı zamanda suda çözülebilir modifiye kitosanların zeolit ile desteklenmesinin sonuçları da araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

AL-DEGS Y.S., TUTUNJI, M.F., BAKER, H.M. 2003. "Isothermal and Kinetic Sorption Behaviour of Pb2+ ions on natural silicate minerals", Clay Minerals, 38(4): ss. 501-9.

AUERBACH S.M., K.A. CARRADO, P.K. DUTTA, 2003. Handbook of zeolite science and technology

BARBOSA, G. P., DEBONE, H. S., SEVERİNO, P., SOUTO, E. B., DA SİLVA, C. F. 2016. Design and characterization of chitosan/zeolite composite films—Effect of zeolite type and zeolite dose on the film properties. Materials Science and Engineering: C, 60, 246-254

CHEN, F., SHİ, Z., NEOH, K. G., Kang, E. T. 2009. Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles. Biotechnology and bioengineering, 104(1), 30-39.

CHIANG M.T., H.T. YAO, H.C. CHEN, 2000. "Effect of dietary chitosans with different viscosity on plasma lipids and lipid peroxidation in rats fed on a diet enriched with cholesterol", Bioscience, biotechnology, and biochemistry, C. 64, S. 5, ss. 965-71.

DAVIS, MARK E. 2013. Zeolites from a materials chemistry perspective. Chemistry of Materials, 26.1: 239-245.

DOGAN, H., HILMIOGLU, N.D., 2010. Chitosan coated zeolite filled regenerated cellulose membrane for dehydration of ethylene glycol/water mixtures by pervaporation. Desalination, 258.1-3: 120-127.

GRANCARİC, A. M., PRLİC, I., TARBUK, A., MAROVİC, G. 2012. Activated natural zeolites on textiles: Protection from radioactive contamination. In Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection. Springer, Dordrecht. s.157-176

GENSKOWSKY, E., PUENTE, L.A., PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A., FERNANDEZ-LOPEZ, J., MUÑOZ, L.A., VİUDA-MARTOS, M. 2015. Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (Aristotelia chilensis). LWT-Food Science and Technology, 64(2), 1057-1062

FANELLI M., 2003. "Detoxifying mineral compositions based on zeolites with a high cation exchange capacity", US20030228377A1

GRANCARİC, A. M., PRLİC, I., TARBUK, A., MAROVİC, G. 2012. Activated natural zeolites on textiles: Protection from radioactive contamination. In Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection (pp. 157-176). Springer, Dordrecht.

GUO, Z., XİNG, R., LİU, S., YU, H., WANG, P., Lİ, C., & Lİ, P. 2005. The synthesis and antioxidant activity of the Schiff bases of chitosan and carboxymethyl chitosan. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 15(20), 4600-4603.

IGNATOV I., 2017. Zeolite Detox for Detoxification and ZEOLITH Creme for Skin Effects as Products of LavaVitae Company, Journal of Medicine, Physiology and Biophysics, 30.

IVKOVİC, S., DEUTSCH, U., SİLBERBACH, A., WALRAPH, E., & MANNEL, M. 2004. Dietary supplementation with the tribomechanically activated zeolite clinoptilolite in immunodeficiency: effects on the immune system. *Advances İn Therapy*, 21(2): 135-147.

JHA, B., SİNGH, D. N. 2016. Basics of Zeolites. In Fly Ash Zeolites s.5-31. Springer, Singapore.

KOGAN, G., SKORİK, Y. A., ŽİTŇANOVÁ, I., KRİŽKOVÁ, L, ĎURAČKOVÁ, Z., GOMES, C. A., KRAJČOVİČ, J. 2004. Antioxidant and antimutagenic activity of N-(2-carboxyethyl) chitosan. Toxicology and applied pharmacology, 201(3), 303-310.

LİU, H., DU, Y., WANG, X., SUN, L. 2004. Chitosan kills bacteria through cell membrane damage. International journal of food microbiology, 95(2), 147-155.

MILTON, R. M. 1989. Molecular sieve science and technology: a historical perspective.

OBUKHOVA V. A. ALEXANDROVA G. V., N. S. TOPCHIEV, DOMNİNA D. A., 1999. Modification of chitosan for construction of efficient antioxidant biodegradable macromolecular systems, In Macromolecular Symposia, 1999, ss. 413-22.

SCHULZ J., K. GULBIN, H. GULBIN, 2005. "Die Wirkung von tribomechanisch aktiviertem Zeolith (TMAZ) auf den Total Antioxidans-Status von gesunden Personen und von Personen mit maligner Erkrankung", Proceedings of 8. Wiener Internationaler

SIVASHANKARI, P. R.; PRABAHARAN, M. 2017. Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan. Chitosan Based Biomaterials 1: 117-133.

STRNAD S., O. SAUPERL, L. FRAS-ZEMLJIC, 2010. "Cellulose fibres funcionalised by chitosan: characterization and application.", In Biopolymers. InTech.

TEKİN, R., BAC, N. 2016. Antimicrobial behavior of ion-exchanged zeolite X containing fragrance. Microporous and Mesoporous Materials, 234, 55-60.

TAACA, K. L. M., VASQUEZ JR, M. R. 2017. Fabrication of Ag-exchanged zeolite/chitosan composites and effects of plasma treatment. Microporous and Mesoporous Materials, 241, 383-391.

QİN, C., Lİ, H., XİAO, Q., LİU, Y., ZHU, J., DU, Y. 2006, Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. Carbohydrate polymers, 63(3): 367-374.

VUCEMİLOVİC, A., JUKİC, I., SUBOTİC, B., HADZİJA, M. 2001. The zeolites as skin decontaminants against nerve agent sarine in vivo. Croatıan Mılıtary Academy.

XIE W, XU P, WANG W Liu Q., 2002. "Antioxidant Activity of Water-Soluble Chitosan Derivatives", Carbohydrate polymers., C. 50, S. 1, ss. 35-40.

YEN M.T., J.H. YANG, J.L. MAU, 2008. Antioxidant properties of chitosan from crab shells, Carbohydrate Polymers.
YILMAZ, H., 2011. Yeni nesil hemostatik ajanlar, Bitirme Tezi, Ege Üniversitesi

YU, L., GONG, J., ZENG, C., ZHANG, L. 2013. Preparation of zeolite-A/chitosan hybrid composites and their bioactivities and antimicrobial activities. Materials Science and Engineering: C, 33(7), 3652-3660.

YUEN, C. W. M., YİP, J., LİU, L., CHEUK, K., KAN, C. W., CHEUNG, H. C., CHENG, S. Y. 2012. Chitosan microcapsules loaded with either miconazole nitrate or clotrimazole, prepared via emulsion technique. Carbohydrate polymers, 89(3), 795-801.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Hatice Aybige AKDAĞ
Doğum Yeri ve Tarihi	: KADIKÖY / 17.08.1990
Yabancı Dili	: İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	: Özel Rafet Kahraman Lisesi 2004-2007
Lisans	: Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği 2008-2013
Yüksek Lisans	: Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı 2015-
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl	: Sanko Holding İSKO 2013-
İletişim (e-posta)	: aybige.akdag@gmail.com

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Hatice Aybige AKDAĞ
Tez Adı	Zeolit Katkılı Kitosan Uygulaması Yapılmış Tekstil Yüzeylerinin Antibakteriyel Ve Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Tekstil Bilimleri
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Doç. Dr. Mehmet ORHAN
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	☐ Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum ☐ Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum ☒ Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	☒ Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin Veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 25.05.2018

İmza :