

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TÜRKİYE’DE KULLANIMI EN FAZLA OLAN SEÇİLMİŞ
ANTİBİYOTİK İLAÇLARININ ATIKSUDAN BİYO-
SENTEZ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE GİDERİMİ**

**Hazırlayan
Derya AKSU DEMİREZEN**

**Danışman
Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ**

Yüksek Lisans Tezi

**Aralık 2018
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TÜRKİYE’DE KULLANIMI EN FAZLA OLAN SEÇİLMİŞ
ANTİBİYOTİK İLAÇLARININ ATIKSUDAN BİYO-
SENTEZ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE GİDERİMİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Derya AKSU DEMİREZEN**

**Danışman
Prof.Dr. Yalçın Şevki YILDIZ**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2018-8259 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık 2018
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Derya AKSU DEMİREZEN



“Türkiye’de Kullanımı En Fazla Olan Seçilmiş Antibiyotik İlaçlarının Atıksudan Biyo-Sentez Demir Nanopartikülleri İle Giderimi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Derya AKSU DEMİREZEN

Danışman

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

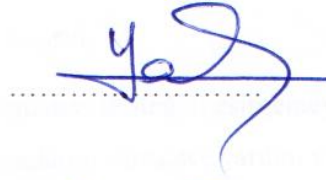
Prof. Dr. Fatih ALTUN (UHDE)

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ danışmanlığında **Derya AKSU DEMİREZEN** tarafından hazırlanan “**Türkiye’de Kullanımı En Fazla Olan Seçilmiş Antibiyotik İlaçlarının Atıksudan Biyo-Sentez Demir Nanopartikülleri İle Giderimi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul görmüştür.

21/ 12/ 2018

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ali DURAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 08/01/2019 tarih ve 2019/02-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışması süresince yardım ve katkılarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ 'a teşekkür ederim.

Nanoteknoloji konusundaki bilgi paylaşımı ve de çalışma ile ilgili desteğinden dolayı Prof. Dr. Dilek DEMİREZEN YILMAZ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR, Şeyda YILMAZ, Mahmut SOYLU, Yasin KÖKTAŞ ve Mert YİĞİT'e teşekkür ederim.

Tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje Kodu: FYL-2018-8259) teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi için yüreklendiren maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam Kâmil AKSU ve annem Belma AKSU'ya, tez çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen kayınvalidem Fatma DEMİREZEN ve kayınpederim İsmail DEMİREZEN'e teşekkür ederim.

Tüm yüksek lisans eğitimi ve de deneysel çalışma süresi boyunca bana sabır gösteren, her daim destekleyen eşim Kürşat S. DEMİREZEN, kızlarım Ceyda ve Melisa DEMİREZEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Derya Aksu Demirezen

Aralık 2018, KAYSERİ

TÜRKİYE’DE KULLANIMI EN FAZLA OLAN SEÇİLMİŞ ANTİBİYOTİK İLAÇLARININ ATIKSUDAN BİYO-SENTEZ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE GİDERİMİ

Derya AKSU DEMİREZEN

**Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2018
Danışman: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ**

ÖZET

Türkiye’de T.C. Sağlık Bakanlığı Akılcı İlaç Kullanımı Dairesi Başkanlığının 2013 – 2015 yılları arasında belirlemiş olduğu kullanımı en çok olan beta-laktam antibiyotik ilaçlarındaki amoksisilin (AMX) maddesi seçilip, sulu çözeltisi hazırlanarak *Ceratonia siliqua* (keçiboynuzu) perikarp ekstraktından sentezlenen biyo-sentez demir nanopartikülleri (gINPs) ile giderimi çalışılmıştır. Biyo-sentez demir nanopartiküller, keçiboynuzu perikarp ekstraktı içinde bulunan biyomateryallerin indirgeme, kaplama ve stabilize etme işlemleri neticesinde üretilmiştir.

Bu çalışmada değişen miktarlarda başlangıç AMX konsantrasyonu, gINPs dozu, başlangıç sıcaklık ve pH değerleri denenmiştir. Deneysel sonuçlar, kapalı sistemde pH 2 ve 25 ± 3 °C oda sıcaklığında, 5 mg/L AMX’in 0,04 g/L gINPs dozu ile reaksiyona girerek % 99 giderim olduğunu göstermiştir. Deneysel veri, değişen tüm parametrelerde 1:50 AMX/gINPs molar oranında $0,03 \pm 0,001$ dak⁻¹ reaksiyon hızı ile 24 dakika yarılanma süresinde birinci dereceden reaksiyona uygun olarak ilerlediğini göstermiştir. Termodinamik analiz ise negatif entalpi değerine (-52 kJ.mol⁻¹) bağlı olarak reaksiyonun ekzotermik ve negatif standart serbest enerji değişimi değerine (-108 kJ.mol⁻¹) bağlı olarak kendiliğinden oluşan reaksiyon olduğunu göstermiştir. Giderim veriminin ise artan AMX konsantrasyonu, pH ve sıcaklık ile azalmakta olduğu görülmüştür. Sentetik evsel atıksu içerisindeki AMX parçalanması ise 180 dakika reaksiyon süresinde 5 mg/L AMX konsantrasyonunda 0,08 g/L gINPs doz ile % 100 giderim verimi olarak sağlanmıştır. AMX gideriminde ana mekanizmanın degradasyon olduğu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre, UV-visible spektrofotometre, toplam organik karbon analizleri ile tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosentez, Demir Nanopartikül, Antibiyotik, Amoksisilin, Degradasyon

REMOVAL OF SELECTED ANTIBIOTICS AMONG THE MOSTLY USED ONES IN TURKEY FROM WASTEWATER BY BIO-SYNTHEZIZED IRON NANOPARTICLES

Derya AKSU DEMİREZEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, December 2018

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

ABSTRACT

Beta-lactam antibiotic amoxicillin (AMX) was selected among the most used antibiotics in Turkey between 2013 – 2015 according to the Rational Pharmaceutical Usage Department of Health Ministry. Beta-lactam antibiotic active material amoxicillin degradation in aqueous solution using green synthesized iron nanoparticles (gINPs) by *Ceratonia siliqua* (carob) pericarp extract was studied. Iron nanoparticles were produced by the reducing, capping and stabilizing biomaterials found in the *Ceratonia siliqua* (carob) pericarp extract.

Degradation experiments were conducted at different initial AMX concentration, gINPs dose, initial pH, and initial temperature. The results showed that 5 mg/L amoxicillin solution with pH 2 value was treated by using a dose of 0.04 g/L gINPs at the closed system at 25 ± 3 °C room temperature with 99 percent removal efficiency. The AMX degradation process followed pseudo-first-order kinetics. The thermodynamic analysis showed that the process is exothermic and spontaneous based on negative enthalpy (-52 kJ.mol^{-1}) and negative standard energy value (-108 kJ.mol^{-1}). Kinetic studies showed that the first-order rate constant at $0.03 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$ with 24 min. half-life at 1:50 AMX/gINPs ratio. The removal efficiency decreased by increasing the AMX concentration, pH, and temperature. AMX degradation in synthetic domestic wastewater was achieved by 100 % percent at 5 mg/L AMX concentration with 0.08 g/L gINPs dose at 180 min reaction time. The main removal mechanism of AMX was determined as degradation according to the UV-Vis spectrophotometer, Fourier transform infrared spectroscopy and total organic carbon analysis.

Keywords : Biosynthesis, Iron Nanoparticle, Antibiotic, Amoxicillin, Degradation

İÇİNDEKİLER

TÜRKİYE’DE KULLANIMI EN FAZLA OLAN SEÇİLMİŞ ANTİBİYOTİK İLAÇLARININ ATIKSUDAN BİYO-SENTEZ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
ONAY	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu	2
1.2. Araştırmanın Amacı	4
1.3. Araştırmanın Önemi.....	12

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Yöntem	15
2.1.1. Bitki Ekstraktının Hazırlanması.....	15
2.1.2. 0,14 M Demir (III) Klorür Çözeltisinin Hazırlanması.....	15
2.1.3. 0,07 M Biyo-Sentez Demir Nanopartiküllerinin (gINPs) Sentezi	16

2.1.4. Biyo-Sentez Demir Nanopartiküllerinin (gINPs) Karakterizasyonu	17
2.1.5. Kinetik Deneyler	17
2.1.6. Sentetik Atıksudan Amoksisilin Giderim Analizi	19
2.1.7. Amoksisilin Giderim Mekanizmasının Analizi	20
2.1.8. Sıfır Değerlikli Yük (pHzpc) Tespit Analizi	20
2.2. Materyaller	21

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Araştırma Modeli	25
3.2. Evren ve Örneklem	25
3.2.1. Biyo-Sentez Demir Nanopartikül Karakterizasyonu	26
3.2.1.1. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi	27
3.2.1.2. Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi (DLS) Analizi	29
3.2.1.3. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi	30
3.2.1.4. Enerjiye Göre Dağılım (EDX) Analizi	31
3.2.1.5. Ultraviyole Spektroskopi (UV) Analizi	32
3.2.1.6. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR) Analizi	33
3.2.1.7. Zeta Potansiyel Analizi	35
3.2.1.8. Yüzey Alanı ve Porozite (BET) Analizi	35
3.2.2. Amoksisilin Giderimi Deneysel Analizi	36
3.2.2.1. Amoksisilin Başlangıç Konsantrasyon Etkisi	36
3.2.2.2. Başlangıç pH Etkisi	40
3.2.2.3. gINPs Dozu Etkisi	47
3.2.2.4. Başlangıç Sıcaklık Etkisi	50
3.2.2.5. Atıksudan Amoksisilin Giderimi	54
3.2.3. Giderim Mekanizması Analiz Yöntemi	55
3.2.3.1. FTIR Analizi	55
3.2.3.2. UV Analizi	56
3.2.3.3. TOK Analizi	57

4.BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar ve Öneriler	59
KAYNAKÇA	61
ÖZGEÇMİŞ	71



KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
AMX	Amoksisilin	-
gINPs	Biyo-sentez demir nanopartikülleri	-
DNA	Deoksiribonükleik asit	-
RNA	Ribonükleik asit	-
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu	-
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu	-
EDX	Enerjiye Göre Dağılım	-
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu	-
BET	Yüzey Alanı Karakterizasyonu	-
XRD	X-Işınları Difraksiyonu	-
DLS	Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi	-
TOK	Toplam Organik Karbon	-
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre	-
UV-Vis	Ultraviyole – Görünür Spektrofotometre	-
pH _i	Başlangıç pH	-
pH _e	Son pH	-
T _i	Başlangıç Sıcaklık	-
T _e	Son Sıcaklık	-
DID	1000 kişi başına bir günde düşen doz	1/1000kişi/gün
PEC	Çevrede Biriken Tahmini Konsantrasyon	mg/L
PNEC	Çevreye Etkisinin Olmadığı Konsantrasyon	mg/L

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Demir nanopartikülleri ile antibiyotik etkileşimi	6
Tablo 1.2.	Nanopartikül Karakterizasyon Teknikleri	10
Tablo 2.1.	Kinetik Denklemler ve Grafikleri	18
Tablo 2.2.	Termodinamik Denklem ve Grafikleri	19
Tablo 2.3.	Sentetik Evsel Atıksuyunun Kimyasal İçeriği	20
Tablo 2.4.	Amoksisilin Fizikokimyasal Özellikleri	22
Tablo 3.1.	Farklı Başlangıç Amoksisilin Konsantrasyonu- Giderim Tablosu	37
Tablo 3.2.	Farklı Başlangıç Amoksisilin- Kinetik Değerler	37
Tablo 3.3.	Farklı Başlangıç pH- Giderim Tablosu	41
Tablo 3.4.	Farklı Başlangıç pH- Kinetik Değerler	41
Tablo 3.5.	Farklı gINPs Doz- Giderim Tablosu	47
Tablo 3.6.	Farklı gINPs Doz- Kinetik Değerler	47
Tablo 3.7.	Farklı Başlangıç Sıcaklık- Giderim Tablosu	50
Tablo 3.8.	Farklı Başlangıç Sıcaklık- Kinetik Değerler	50
Tablo 3.9.	Termodinamik Parametreler	54
Tablo 3.10.	Atıksu Amoksisilin Giderimi	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	İnsan Kaynaklı Antibiyotiklerin Kirletici Olarak Çevreye Geçiş Yolları.....	3
Şekil 1.2.	Demir Nanopartikül Elektronik Mikroskop Görüntüsü	7
Şekil 2.1.	Keçiboynuzu (<i>Ceratonia siliqua</i>) Ekstrakt Elde Edilmesi	15
Şekil 2.2.	Demir (III) Klorür Çözeltisi	16
Şekil 2.3.	Biyo-Sentez Demir Nanopartikül Çözeltisi.....	16
Şekil 2.4.	228 nm Amoksisilin Kalibrasyon Grafiği	23
Şekil 2.5.	272 nm Amoksisilin Kalibrasyon Grafiği	24
Şekil 2.6.	(228 nm + 272 nm) Amoksisilin Kalibrasyon Grafiği	24
Şekil 3.1.	Nanopartikül Sentezi Renk Değişimi (a) Keçiboynuzu Meyvesi Kabuk Ekstraktı (b) Demir Nanopartikül Çözeltisi.....	26
Şekil 3.2.	TEM Analizi- Şekil ve Dağılımı	28
Şekil 3.3.	TEM Analizi- Boyut Dağılımı.....	29
Şekil 3.4.	DLS Analizi.....	29
Şekil 3.5.	XRD Analizi.....	31
Şekil 3.6.	EDX Analizi	32
Şekil 3.7.	EDX Analiz Yüzde Oranları	32
Şekil 3.8.	UV Analizi.....	33
Şekil 3.9.	FTIR Analizi.....	34
Şekil 3.10.	Zeta Potansiyeli Analizi	35
Şekil 3.11.	BET Analizi.....	36
Şekil 3.12.	Farklı AMX/gINPs oranlarında giderim	39
Şekil 3.13.	Farklı AMX/ INPs oranlarında giderim yüzdesi karşılaştırması ...	40
Şekil 3.14.	gINPs Sıfır yük noktası	42
Şekil 3.15.	pH 2 değerinde AMX giderimi.....	43
Şekil 3.16.	pH 5 değerinde AMX giderimi.....	44
Şekil 3.17.	pH 8 değerinde AMX giderimi	45
Şekil 3.18.	pH 11 değerinde AMX giderimi	45
Şekil 3.19.	pH 8 ve 11 değerlerindeki çökelme görünüşü.....	46
Şekil 3.20.	Farklı pH değerlerinde giderim yüzdesi karşılaştırması	46

Şekil 3.21.	Farklı gINPs dozlarında giderim	48
Şekil 3.22.	Farklı gINPs dozlarında giderim yüzdesi karşılaştırması	49
Şekil 3.23.	Farklı başlangıç sıcaklık değerlerinde giderim.....	51
Şekil 3.24.	Farklı başlangıç sıcaklık değerlerinde giderim yüzdesi karşılaştırması	52
Şekil 3.25.	Arrhenius Grafiği.....	53
Şekil 3.26.	Van't Hoff Grafiği.....	54
Şekil 3.27.	(a)Reaksiyon öncesi gINPs çözeltisi FTIR spektrumu (b) Reaksiyon sonrası gINPs çözeltisi FTIR Spektrumu	56
Şekil 3.28.	Amoksisilin gideriminin UV spektrası.....	57
Şekil 3.29.	TOK ve %AMX giderim karşılaştırması.....	58

GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında biyolojik olarak sentezlenen demir nanopartiküllerinin kirletici giderimindeki uygunluğu, verimi ve optimum reaksiyon koşullarının tespit edilmesi, ilaç etken maddesi ile etkileşim mekanizmasının ortaya çıkarılması, sentetik evsel atıksudaki giderim veriminin tespiti amaçlanmıştır.

İlaç etken maddelerinin gideriminde geleneksel fizikokimyasal ve de biyolojik metotlar düşük verimli ya da maliyetli kalmaktadır. Bu çalışma; çevre dostu, düşük maliyetli, kirleticinin yerinde arıtımı gibi çeşitli avantajlar sağlayabilecek aktif madde üretimi açısından önem taşımaktadır.

Çalışma kapsamında öncelikle demir nanopartiküllerinin biyolojik sentezi ve de karakterizasyonu için renk değişimi, pH ölçümü, Enerjiye Göre Dağılım (EDX), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Ultraviyole Spektroskopisi (UV), X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR), Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi (DLS), Zeta Potansiyel, Yüzey Alanı Ölçümü (BET) analizleri yapılmıştır. Deneysel analiz için ise farklı amoksisilin konsantrasyonu, nanopartikül dozu, pH ve sıcaklık değerlerinde sulu çözeltide amoksisilin kinetiği ve de mekanizması çalışılmıştır. Deneysel verinin uyduğu kinetik denklemler ile giderim verimi ortaya konulmuştur. Atıksudaki giderim analizleri için ise sadece sentetik evsel atıksuda kinetik deneyler tespit edilen optimum şartlar uygulanarak değerlendirilmiştir. Giderim mekanizmasının tespiti için ise Ultraviyole Spektroskopisi (UV), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR) ve Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri yapılmıştır.

1. BÖLÜM

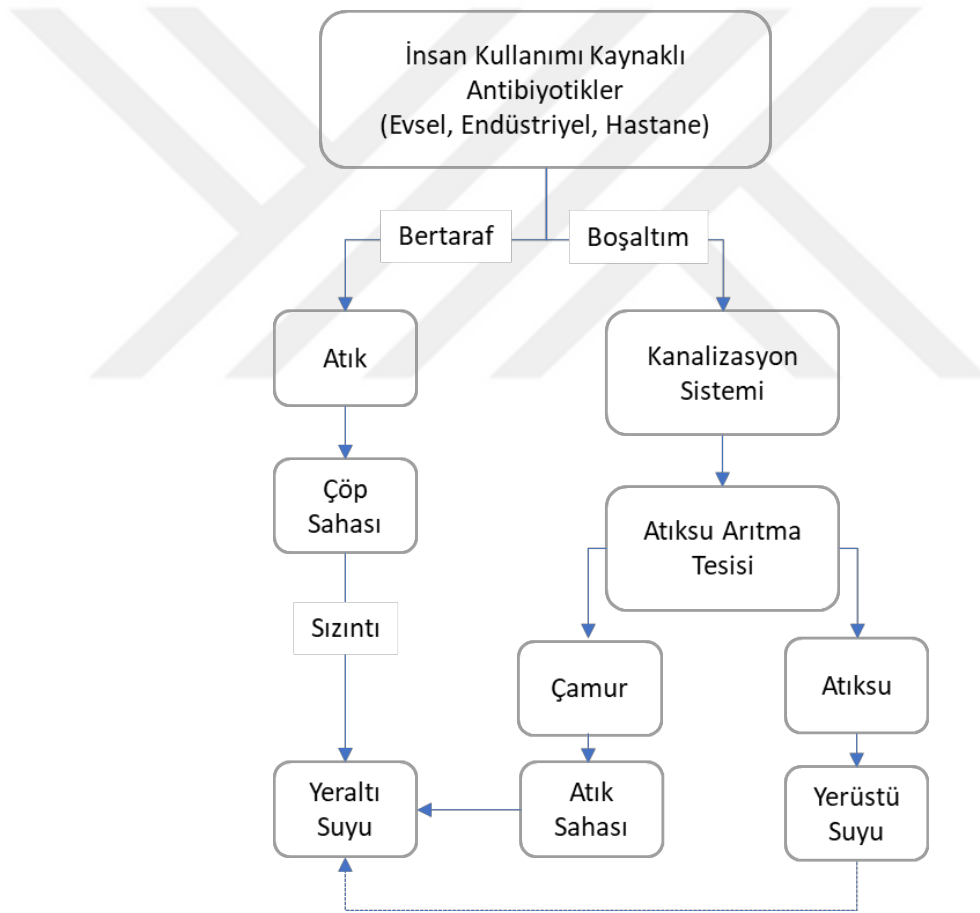
GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu

Antibiyotik, bir bakterinin büyümesini yavaşlatan ya da bakteriyi öldüren ilaçtır. Bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalardan, sentetik yollardan üretilmektedir. İlk olarak antibakteriyel özellikte olan “penisilin” 1928 yılında üretilmiştir [1]. Antibiyotikler, kimyasal yapısı, mekanizması, etki ettiği enfeksiyon tipine göre sınıflara ayrılmaktadırlar. Enfeksiyon tipine göre yaptıkları etkiye bağlı olarak yapılan sınıflandırmada Makrolitler, Aminoglikositler, Sefalosporinler, Florokinolonlar, Penisilinler, Tetrasiklinler, Sülfonamidler şeklinde gruplara ayrılmaktadırlar [2]. Etki mekanizmasına göre yapılan sınıflandırmada ise hücre duvarını sentezini engelleyiciler, protein sentezini engelleyiciler, DNA/RNA sentezini engelleyiciler, sitoplazma membranının geçirgenliğini artırıcılar, bakterinin metabolizması için gerekli maddelerin sentezini engelleyiciler olarak sınıflara ayrılmaktadırlar. Örneğin penisilin ve diğer beta – laktam antibiyotikler, bakteriyel proteinlere bağlanarak bakterinin hücre duvarı sentezini engellemektedirler [3]. Antibiyotikler, insan ve de hayvanlar için ilaç tedavisinde yaygın bir şekilde (~ 200,000 ton/ yıllık) kullanılmaktadırlar. Yüksek miktardaki antibiyotiklerin çevreye arıtılmadan ulaşması ile yerüstü ve yeraltı sularında kirlilik oluşturmaktadırlar [4].

Özellikle yirminci yüzyılda bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yüksek miktarlarda antibiyotik ilaçları kullanılmıştır [5]. Antibiyotiklerin çevreye geçiş yolları olarak hastane atıksuları, aktif ilaç üretiminden gelen atıksu, evsel atıksu ve kullanılmadan çöp toplama alanlarına atılması şeklinde belirtilmektedir (Şekil 1.1). Çevreye geçiş yapan antibiyotik etken maddeleri ise fizikokimyasal (moleküler yapısı, boyutu, şekli, çözünürlüğü ve hidrofobikliği) özelliklerine bağlı olarak su ve toprak gibi çevresel alanlarda birikmişlerdir [6]. Genel olarak deniz, yüzey ve yeraltı sularında ng/L seviyelerinde, evsel atıksularında µg/L’den düşük seviyelerde, hastane atıksularında µg/L’den daha yüksek

seviyelerde tespit edilmişlerdir [7]. Maalesef aktif ilaç içeriklerinin deşarj limitleri ile ilgili Avrupa ya da Amerika’da dahil olmak üzere çok az ülkede yasal düzenleme bulunmaktadır [8]. Arıtma tesislerindeki mikrobiyal gruplar ise $\mu\text{g/l}$ seviyelerinde antibiyotiklere maruz kalmaktadırlar. Bu antibiyotiklerin çoğu çamurda birikip daha sonrasında çamurun tarım alanlarında kullanılması ile çevreye yayılmaktadırlar [9]. Satın alınan antibiyotiklerin büyük bir kısmı ise kullanılmadan atılmaktadır. Birçok ülkenin maalesef kullanılmayan ilaçların geri alımına yönelik prosedürleri bulunmamaktadır ve çöp sahalarından antibiyotiklerin çevreye girişi olmaktadır [10].



Şekil 1.1. İnsan Kaynaklı Antibiyotiklerin Kirlетici Olarak Çevreye Geçiş Yolları

Günümüzde çevreye geçiş sağlamış olan antibiyotiklerin sucul ya da toprak ortamlarda bulunan mikroorganizmalar üzerinde negatif etkilere sebep oldukları tespit edilmiştir. Bu etkiler içinde filogenetik yapının değişmesi, direnç kazanımı, ekolojik fonksiyonların

(azot döngüsü, metanojenesis) değişimi bulunmaktadır. Özellikle direnç kazanımı ile yapısal dinamiklerini değiştiren mikroorganizmalar, insan sağlığı açısından da tedavisi zor sağlık problemlerini günümüzde ortaya çıkarmaktadırlar [11].

Geçmiş yıllarda antibiyotiklerin gideriminde çeşitli geleneksel yöntemler denenmiştir. Bu proseslerin düşük verimli ve pahalı oluşu, uzun sürede arıtım yapması ya da uygun kullanım alanının olmaması yeni alternatif yöntemler arayışını ortaya çıkarmıştır. Bu yeni alternatif yöntemler ile kirleticinin kaynağında kontrol altına alınması ve de ayrılması gibi yeni yaklaşımlar ortaya çıkmaktadır [12]. Nanoteknoloji ile modüler, çoklu fonksiyon içeren yüksek verimli prosesler mümkün olmaktadır [13].

Türkiye’de kullanılan antibiyotik ilaçlarının çevresel riski 2007 yılının ilaç kullanımı verisi baz alınarak yapılmış olup, sistematik olarak kullanılan antibakteriyal ilaçlardan bir günde 1000 kişiye düşen tanımlanmış günlük dozun (DID) % 18 değerinin beta laktam – penisilin grubu antibakteriyellerin oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu grup içinde ise % 14 lük değer ile amoksisilin etken maddesi birinci sırada gelmektedir [14]. Amoksisilin etken maddesinin bulunduğu ilacın 2007 verisine göre yıllık 22,6 ton ile birinci sırada kullanımı bulunmaktadır. Çevresel etki değerlendirmesi sonuçlarında ise amoksisilinin PEC/PNEC oran değeri 0,810 olarak hesaplanarak çevresel etkisi orta derecede tespit edilmiştir. Uzun ve kısa vadede bu etken maddenin sucül ortama geçişinin Türkiye için çevre tehdidi olacağı öngörülmektedir [15]. Bu sebeple de bu çalışma kapsamına amoksisilin ilacı alınmış, giderime etki eden parametreler optimum değerlerde tespit edilerek sentetik evsel atıksuda analiz edilmiştir.

1.2. Araştırmanın Amacı

Nanoteknolojinin gelişmesiyle beraber 1 – 100 nm ölçeğinde nano boyutlu madde ve malzeme üretimi başlamıştır. Nanopartiküller; kendilerine yeni elektriksel, katalitik, manyetik, metalik özellikler edinip birçok alanda daha gelişmiş uygulamalara olanak sağlamaktadırlar. Nanopartikül sentezinde fiziksel ve kimyasal yöntemler çok uzun zamandır kullanılmaktadır. Yeşil sentez olarak da adlandırılan biyolojik sentez (biyo-sentez) metodu hızlı, ekonomik ve de kolay sentez sebebi ile çalışmalarda son on yıldır kullanılmaktadır. Yeşil sentez prosesi, özellikle kimyasal sentez metodunda sıklıkla kullanılan sodyum borhidrür ya da hidrazin hidrat gibi kimyasal maddelerin

kullanılmadığı biyolojik ajanlar ile yapılan çevre dostu bir yöntemdir [16]. Bitkinin yaprak, meyve, kabuk, tohum gibi çeşitli bölümlerinden elde edilen ekstraktların içerisindeki biyomoleküller, prekürsör olarak kullanılan metal (demir, gümüş, altın vb.) iyonlarını indirgeme kabiliyetleri bulunmaktadır. Nişasta, flavonoidler, alkaloidler, terpenoidler, polifenoller ve şeker bu maddelere örnek olarak verilebilir. Bu maddeler nanopartikül sentezinde indirgeyici, kaplayıcı ve stabilize edici olarak rol oynamaktadırlar [17]. Bu şekilde nanopartikül sentezi daha kolay, hızlı ve de ekonomik olarak maliyeti az olan bir yöntemdir [18]. Farklı metal nanopartikülleri birçok alanda çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bunlardan demir nanopartikülleri ile elektronik data saklama [19], biyomedikal [20] ve de çevresel iyileştirme [21] gibi alanlardaki çalışmalarda karşılaşılmaktadır. Özellikle toksik kimyasalları adsorbe edip indirgemesi sebebi ile çevre alanındaki kullanımını daha çok ön plana çıkmaktadır [22]. Azalan partikül boyutu sonucunda yüzey alanındaki atom miktarının artması sebebi ile indirgeme kapasitesi de artmaktadır. Bunun neticesinde ise reaksiyon süresinde, adsorban madde kullanım miktarında ciddi miktarda azalma olmaktadır [23].

Demir nanopartiküllerinin su ve de topraktaki kirleticilerin gideriminde kullanımı on yıldan fazla bir süredir dünyadaki çeşitli ülkelerde uygulanmaktadır. Yapılan araştırmalar ile de birçok kirleticiye; beta-laktam antibiyotikler, boya, klorlu çözücüler, klorlu böcek ilaçları, nitrosamin, organofosfat, nitroaromatik, metaller, metaloidler, aktinitler vb.; karşı olan etkisi kanıtlanmıştır [24].

Demir nanopartikülün kirletici giderimi; indirgeme, adsorpsiyon ve çökeltme gibi birbiri ile ilişkili mekanizmalara dayanmaktadır. Metalik çekirdek kısmında indirgeme olurken; oksit kabukta adsorpsiyon, oksitlenme ve demir oksit yan ürünleri ile kirleticilerin çökeltmesi meydana gelmektedir [25]. İndirgeme mekanizması ile giderim; standart indirgenme potansiyel ile doğrudan bağlantılıdır. Metalik demirin (Fe^0) standart potansiyeli - 0.44 Volt 'tur ($Fe(II)/Fe^0$). Bu da demirin yüksek indirgeyici madde yapmaktadır. Bu şekilde toksik olan maddelere elektron vererek, daha az toksik hale getirmektedir. Demir nanopartikülleri, birçok organik ve inorganik maddeyi indirgemektedir. Organik maddeler; klorlu organik bileşikler, organik boyalar, organoklorlu pestisitler ve ilaçlardır. İnorganik maddelere örnek ise ağır metaller yani krom, nikel, kurşun, kadmiyum, arseniktir [26]. Adsorpsiyon mekanizması ise demir çekirdek yüzeyinde oluşan oksit ve oksihidroksit yan ürünleri sebebi ile aktif alanların

oluşmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Oksijen içeren yüzeydeki fonksiyonel gruplar adsorpsiyon mekanizmasının gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır. Kirleticinin nanodemir yüzeyi olan ilişkisi, termodinamik ve de kinetik açılardan ele alınarak performans ve de mekanizması ortaya konulmaktadır [27]. Çökelme mekanizmasında ise oksit katmanda oluşan demir hidroksitleri ($\text{FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_3$) ile kirleticilerin çökmesi sağlanarak kirletici giderimi gerçekleşmektedir [28].

Antibiyotikler ile yapılan çalışmalarda ise giderim mekanizması üç farklı mekanizmaya bağlı olarak Tablo 1.1’de gösterildiği üzere gerçekleşmektedir [29].

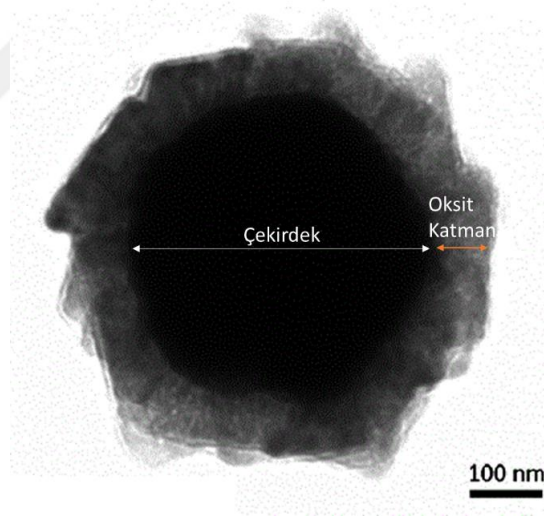
Tablo 1.1. Demir nanopartikülleri ile antibiyotik etkileşimi

Oluşan Reaksiyon	Açıklama
Adsorpsiyon	Antibiyotiğin demir korozyon ürünlerine adsorpsiyon ile tutunması
İndirgeme	Beta-laktam halkasının indirgenmesi
Çökelme	Demir korozyon ürünleri (demir hidroksit) ile oksit katman üzerinde çökmesi

Demir nanopartikülleri kullanılarak antibiyotiklerin giderim çalışmalarında yüksek verim ve de hız elde edilmiştir. Metranidazol antibiyotiğinin gideriminde heterojen reaksiyonların olduğu belirtilmiştir. Öncelikli olarak çözeltideki metranidazol, demir nanopartiküllerin yüzeyine transfer olup adsorpsiyon ile tutunduğu daha sonrasında ise metalik kısımda indirgendiği belirtilmiştir [30]. Metranidazol’ un demir nanopartiküller ile gideriminin çalışıldığı başka bir çalışmada ise demir oksit yan ürünleri ile çökerek yapılan giderimin %5 in altında olduğu asıl giderim mekanizmasının indirgemeye bağlı olarak gerçekleştiği ayrıca indirgeme sonrasında oluşan fonksiyonel grupların FTIR ile tespit edildiği belirtilmiştir [31]. Sefalaksin antibiyotiğinin giderim çalışmasında ise yeşil sentez demir nanopartikülleri kullanılarak sadece adsorpsiyon mekanizması ile giderim yapıldığı, herhangi bir sefalaksin yan ürünü oluşmadığı için indirgenme olmadığı tespit edilmiştir [32]. Amoksisilin antibiyotiğinin yeşil sentez demir nanopartikülleri ile gideriminin çalışıldığı bir çalışmada ise demir korozyon yan ürünlerine adsorpsiyon ile

bağlanan amoksisilinin sonrasında indirgenip kabuktaki demir hidroksitleri ile birleşerek çöktüğü belirtilmiştir [33].

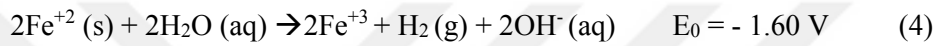
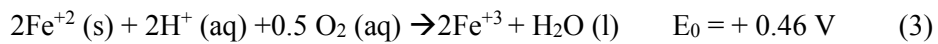
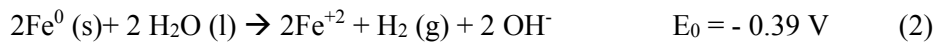
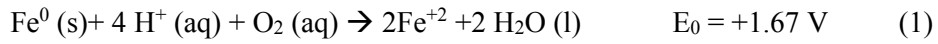
Bu çalışmanın amacı öncelikli olarak demir nanopartiküllerinin biyolojik olarak sentezlenmesidir. Bunun için seçilen bitki ile demir nanopartikülleri sentezlenmiştir. Demir nanopartikülü yapısal olarak metalik çekirdek ve de oksit kabuktan oluşmaktadır. Her bir bölümün farklı özelliği ve dolayısı ile kirletici ya da maddelerle farklı etkileşimi olmaktadır. Şekil 1.2’de metalik çekirdek ile çevresindeki oksit kabuk, elektronik mikroskop resmi ile gösterilmiştir. Elektronik mikroskoptaki görüntülerde siyah merkezli kısım metalik çekirdeği, şekilsiz (amorf) gri renkli kısım ise oksit kabuğu (2- 4 nm) göstermektedir. Amorf yapıdaki katman demir oksitten oluşmaktadır. Bu kısım demir nanopartikül sentez prosesi aşamasında metalik çekirdeğin su, oksijen ya da farklı maddeler ile korozyonu ile oluşmaktadır.



Şekil 1.2. Demir Nanopartikül Elektronik Mikroskop Görüntüsü

Demir nanopartikül bitkisel sentezinde bitki ekstraktı ile prekürsör olarak demir tuzları kullanılmaktadır. Demir nanopartikül sentezleme işlemi sulu çözelti içinde yapıyorsa metalik çekirdeğin oksitlenmesinde çözünmüş oksijen ve de su reaksiyona sebep olmaktadır.

Aşağıda ise çözelti içindeki su ve oksijen ile oluşan reaksiyonlar (1 - 4) numaralı reaksiyonlar ile verilmiştir. Öncelikli olarak metalik çekirdek oksitlenerek Fe^{+2} (ferroz) demir meydana gelir ve daha fazla oksitlenmesi ile Fe^{+3} (ferrik) demir oluşur.



Aşağıdaki reaksiyon (5)'te Fe^{+3} (ferrik) ise OH^- (hidroksit) ile reaksiyona girip $\text{Fe} (\text{OH})_3$ oluşturur ve sonrasında susuzlaşarak reaksiyon (6)'daki gibi FeOOH oluşur. Bu iki ferrik ürünü olan $\text{Fe} (\text{OH})_3$ ve de FeOOH ise metalik çekirdek üzerinde çöker [34].



Eğer sentez işlemi çözelti olmayan bir proses ile yapılıyorsa, metalik çekirdek havaya maruz kalarak oksitlenmektedir. Oksidasyon işlemi, reaksiyon (7 - 9)'daki şekli ile çok hızlı meydana gelmekte olup, 1nm'lik oksit kabuk Cabrera-Mott modeline göre oda sıcaklığında 0.2 fs (femtosaniye= 10^{-15} s) de oluşmaktadır.



Yukarıdaki korozyon ve oksidasyon reaksiyonları demir nanopartikül sentezi esnasında sıklıkla görülmektedir. Demir nanopartikül korozyon reaksiyonu çok hızlı olması sebebi ile kontrollü ortamda dahi metal yüzeyinde demir oksitler oluşmaktadır. Sentez işlemi

esnasında oksik ya da anoksik ortama maruz bırakılan demir nanopartikülünde çekirdek – kabuk formu oluşur. Özellikle 8 nm ‘den büyük demir nanopartikülleri çekirdek-oksit kabuk yapısına sahip olmaktadır. 8 nm’den küçük olan demir nanopartikülleri ise tamamen oksitlenmektedir [35].

Çalışma kapsamında sentezleme işlemlerinin sonrasında demir nanopartiküllerinin karakterizasyonu yapılarak, kirletici giderimi için uygunluğu tespit edilmiştir. Nanopartiküllerin fiziksel ve de kimyasal özelliklerine bakılarak karakterizasyonları yapılmaktadır. Fiziksel özelliklere şekil, boyut, kütle, boyut sayısal dağılım, yüzey alanı, çözünabilirlik ve de optik özellikler girmektedir. Kimyasal özellikler ise element bileşiği, yüzeyel içerik, kimyasal yapı, elektrokimya ve oksidasyon durumunu kapsamaktadır [36].

Nanopartiküller boyut ve dağılım, şekil ve morfoloji, yüzey yük ve alan (gözenek), aglomerasyon, konsantrasyon (sayı/kütle) gibi kriterler değerlendirilerek karakterize edilir. Her bir özellik için kullanılan farklı analiz teknikleri Tablo 1.2’de gösterilmiştir [37]. Yapısal ya da partikül boyut analizleri; nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan en önemli analizlerdir. Partikül boyutuna, şekil, yapısına göre kullanım alanları değişmektedir. Nanopartiküller bir, iki ya da üç boyutlu olmak üzere sınıflandırılırlar. Bir boyutlu nanopartiküller ince film, tek katman yüzeylidir. Bunlar bilişim teknolojisi, biyomedikal uygulamalar, optik sistemler, optik cihazlar, çevresel iyileştirme gibi alanlarda kullanılırlar. İki boyutlu nanopartiküller ise silindirik şeklindeki karbon nanotüplerdir. Süper iletkenlik, mekanik direnç, moleküler absorpsiyon özellikleri sebebiyle elektrik, çevresel iyileştirme alanlarında kullanımı tercih edilmektedir. Üç boyutlu nanopartiküller ise kuantum dot, fulleren, dendrimerdir. Fullerenler çok dayanıklı olup yüksek basınçta dahi yapılarında bozulma olmamaktadır. İlginç elektriksel özellikleri bulunmaktadır. Dendrimerler biyomedikal uygulamalar için çok uygundur. Kuantum dotlar ise optik, elektrik, bilişim ve biyomedikal alanlarında kullanılmaktadır [38]. Özellikle nanopartikül ile ilaç etkileşiminde (bağlanmasında) yüzey yükü çok önemlidir. Yüzey yükü nanopartiküllerin çevresindeki maddeler ile etkileşimini etkiler. Aynı zamanda koloit stabilitesini dolayısıyla aglomerasyon ile ilgili bilgi vermektedir. Katı yapı analizi ise nanopartiküllerin amorf ve kristal yapılarına ya da içerikleri hakkında bilgi vermektedir [39].

Tablo 1.2. Nanopartikül Karakterizasyon Teknikleri

Analiz Amacı	Karakterize Edilen Özellik	Karakterizasyon Tekniği
Yapısal Analiz	Boyut ve Dağılımı Şekil ve Morfoloji Aglomerasyon Yüzey Alanı (Gözenek) Yüzey Karakteristiği	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Enerjiye Göre Dağılım (EDX) Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Yüzey Alanı Karakterizasyonu (BET) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ultraviyole Spektroskopisi (UV)
Katı Yapı Analizi	Amorf Yapı Polimorfizm	X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Raman Spektroskopisi Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR)
Partikül Boyut Analizi	Boyut ve Boyut Dağılımı Hidrodinamik Çap	Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi (DLS) Lazer Difraksiyon
Yüzey Yük Analizi	Yüzey Yükü Stabilite Tahmini Aglomerasyon Eğilimi Gözenek	Zeta Potansiyel Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Karakterizasyon tekniklerinden; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yüzey görüntüleme metodu olarak kullanılmaktadır. 1 nm boyutunun altındaki atomik maddelere kadar görüntü alarak, analiz edilen numunenin yüzey topografisini çıkarmaktadır. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) analizi ise nanopartiküllerin direk görüntüsünü vermektedir. 1 nm' nin altındaki atomik boyutlarda görüntüler verebilmektedir. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) ise belli sıcaklıkta azot gazının

adsorpsiyonunu kullanarak yüzeydeki gözeneklerin boyutu ve yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir. Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi (DLS) ise radyasyon yansıtma tekniğini kullanarak nanopartiküllerin hidrodinamik çapı hakkında bilgi vermektedir. Hidrodinamik çap; demir nanopartikülün çevresindeki kaplama yapan ve de stabilize eden biyolojik ajanlar ile elektriksel çift tabakadan oluşmaktadır. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR) ise nanopartikül yüzeyine bağlanan maddelerin ya da yüzeyde oluşan maddeleri belli spektrumlarda verdikleri sinyallere göre tespit edilmesinde kullanılır. Zeta Potansiyeli; nanopartikülün kaygan yüzeyindeki (+) ya da (-) yük değerini vermektedir. Koloitin stabilitesi yani aglomerasyona eğilimini göstermektedir. ± 30 mV üzeri değerler için yüksek derecede stabil koloit, $\pm 20 - 30$ mV arası için orta derecede stabil koloit ve ± 20 mV altındaki değerler için ise stabil olmayan koloittir. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ise atomik boyutta kristal maddelerin üç boyutlu yapısını çözmektedir [40].

Çalışmanın bir sonraki aşamasında ise amoksisilin etken maddesinin değişen parametreler (sıcaklık, pH, amoksisilin konsantrasyon, nanopartikül dozu) ile biyo-sentez demir nanopartikülleri ile giderimi deneysel olarak çalışılmıştır. Biyo-sentez demir nanopartikülleri ile amoksisilin etken maddesinin giderimindeki reaksiyon ve mekanizma ortaya çıkarılmıştır. Kapalı sistemde yapılan analizlerde amoksisilin etken maddesinin bağlarının biyo-sentez demir nanopartikülleri ile reaksiyona girip açılarak parçalanması ve böylelikle amoksisilinin degradasyonu amaçlanmaktadır. Kullanılan biyo-sentez demir nanopartiküllerinin giderim süresi ve verimi açısından değerlendirilmesi yapıp prosesin uygulanabilirliği üzerinde durulmuştur. Biyo-sentez demir nanopartiküllerinin antibiyotik giderimi açısından metot olarak kullanımının uygun olup olmadığı değerlendirilmiş ve giderim mekanizması analiz edilmiştir.

En son aşama olarak ise tespit edilen optimum deneysel koşullarda evsel atıksudaki amoksisilinin biyo-sentez demir nanopartikülleri ile giderimi çalışılmıştır. pH, sıcaklık, doz ve antibiyotik konsantrasyon parametreleri baz alınarak giderim prosesinin uygulanabilirliği belirlenmiştir.

1.3. Araştırmanın Önemi

Bugüne kadar mevcut arıtım prosesleri ile yapılan çalışmalarda antibiyotiklerin gideriminde çeşitli geleneksel yöntemler denenmiştir. Bu geleneksel yöntemlerin beta-laktam antibiyotiklerinin giderimine bakıldığında yüksek verim elde edilmesinde dahi tehlikeli yan ürünlerin oluşumu ve bu tehlikeli yan ürünlerin giderimi için ek proseslerin ilavesi ile maliyetin ve giderim süresinin artması, yüksek enerji ihtiyacı ve pahalı ekipman kullanımı, yüksek ilaç konsantrasyon değerlerinde ancak prosesin kullanılabilir olması gibi kısıtlayıcı sebepler ile karşılaşmıştır.

Bu kısıtlayıcı sebeplere örnekler sırasıyla proses tiplerine göre aşağıda verilmiş ve mevcuttaki arıtım proseslerindeki beta-laktam halkasına sahip yapıdaki antibiyotiklerin arıtımında karşılaşılan problemler ortaya konulmuştur. Bu çalışmanın önemi ise biyosentez demir nanopartiküllerinin biyolojik olarak sentezlenip sonrasında yeni bir aktif madde olarak kullanılabilirliğini tespit edip, geleneksel yöntemler ile parçalanması zor bir yapıya sahip olan amoksisilin etken maddesinin giderimindeki etkisini ortaya koymaktır. Elde edilen sonuçlar ile beta-laktam halkasına sahip olan amoksisilin yapısına benzer diğer ilaçlar için de uygun olabilecek bir prosesin çalışması yapılmış olunacaktır.

Oksidasyon prosesleri ile yapılan çalışmalarda klorlama ile üç farklı beta-laktam antibiyotiği (amoksisilin, sefadroksil, penisilin G) çalışılmış ve tamamen giderim sağlanmıştır [41] fakat içme suyu gibi düşük organik madde içeren sulardaki antibiyotiklerin giderimi için bu yöntemin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca halojenli organik bileşiklerin oluşumunun engellenmesi için ileri oksidasyon proseslerinin (ozon, fenton vb.) ilave edilmesi de önerilmektedir. Ozonlama (O_3) ile yapılan çalışmalarda pH' ın proses üzerindeki etkisi çalışılmış ve de artan pH değerleri ile antibiyotik indirgenme hızının arttığı gözlemlenmiştir. Ozonlama esnasında oluşan serbest radikallerin pH' ı düşürme yönündeki etkisi sebebi ile dolayısıyla da reaksiyon hızını, mekanizmasını ve de ozonun absorblanma hızını etkileyeceği için prosesin iyi bir şekilde kontrol altında tutulması gerekmektedir. Fazla enerji ve de ekipman maliyeti sebebi ile bu metot uygun görülmemektedir. Amoksisilin foto-fenton ile giderimi üzerine yapılan çalışmada ise toksik ara ürünlerin ilk ve son reaksiyon aşamalarında oluştuğu belirtilmiştir [42]. Amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin üzerine yapılan başka bir çalışmada kısa sürede tamamen giderim gözlenmiştir. Fakat antibiyotik molekülü içinde

bulunan nitrojenin mineralleşmesi gözlemlenmiştir. Bu; antibiyotik molekül yapısındaki alifatik amin gruplarında bulunan nitrojenin amonyum, nitrit ve de nitrat dönüşümü demektir ve de çıkış suyunun toksikliğini artırmaktadır [43]. Fotoliz prosesinin veriminin tamamen antibiyotik bileşiğinin kimyasal yapısına bağlı olduğu ve de bu prosesin en büyük kısıtlayıcı özelliğinin ise sadece ışığa duyarlı yapıda olan antibiyotiklerin indirgenmesinde kullanılabilmesidir [44]. Elektrokimyasal prosesler, organik kirleticilerin gideriminde kullanılan etkili bir yöntem olmak ile beraber antibiyotik gideriminde fazla uygulaması bulunmamaktadır. Bu prosesin yüksek konsantrasyondaki kimyasal oksijen ihtiyacı ve antibiyotik içeren atıksular için uygun olduğu belirtilmiştir [45].

Membran prosesleri, antibiyotik giderimi için uygun bir yöntem olmak ile beraber kirleticiyi sadece yeni bir faza konsantre bir halde transfer etmektedir. Nanofiltrasyon ile daha küçük parçacıklar (düşük ağırlıklı moleküler bileşikler) tutulmaktadır. Membran prosesleri ile tutularak oluşan katı kalıntı yüksek konsantrasyonlu kirletici içeriklidir ve bu sebeple filtrasyon ile diğer metodolojilerin beraber kullanılması gerektiği belirtilmiştir [46].

İyon değişiminin antibiyotik gideriminde etkili olmasına rağmen çözünmüş organik karbon olduğu takdirde organikler ile antibiyotiğin rekabete girmesi sebebi ile giderim verimi düşük olmaktadır. Antibiyotiklerin güçlü elektronegatif olması daha kolay iyon değişimi ile ayrılmalarını sağlamaktadır bu sebeple de kimyasal yapılarına bağlı olarak bu yöntemin giderim verimi değişmektedir. İyon değiştirici proseslerinin rejenerasyon ve de geri yıkama gibi dezavantajları bulunmaktadır. İyon değiştiriciler ile antibiyotik giderimi üzerine çok az çalışma bulunmaktadır [47] .

Giderim verimini yükseltmek amacı ile birden fazla prosesin bir arada kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Amoksisilin giderimi için yapılan bir çalışmada toplam organik karbon değeri yüksek olan atıksu için ekstraksiyon ile ayırma, fenton oksidasyonu ve ters ozmos beraber kullanılmıştır. Fenton ve ekstraksiyon prosesi organikler ile solventleri ayırmak için ön arıtım olarak kullanılmıştır [48]. Birleşik prosesler antibiyotik gideriminde en etkili yöntem olmasına karşın yaygın kullanımı bulunmamaktadır.

Adsorpsiyon metodu atıksuların içinde bulunan kirleticilerin ayrılmasında çoğunlukla kullanılan bir proses olup, sıvı faz içinde bulunan moleküllerin katı bir yüzey üzerine tutunması olarak açıklanabilir. Adsorpsiyon tutunma esnasında oluşan bağların tipine göre fiziksel ya da kimyasal olarak ayrılmaktadır. Adsorpsiyon verimi; adsorban maddenin özelliklerine, yüzey alanı, gözenekler ve de gözenek çapına bağlı olarak değişmektedir [49]. Aktif karbon en çok kullanılan adsorban madde olmasına karşın yüksek maliyet ve de rejenerasyonunun pahalı olması dezavantajlarıdır. Bu sebeple de endüstriyel ya da tarım proses atıklarından düşük maliyetli alternatif adsorban bulma arayışına yönelik ilgi artmaktadır [50].



2. BÖLÜM

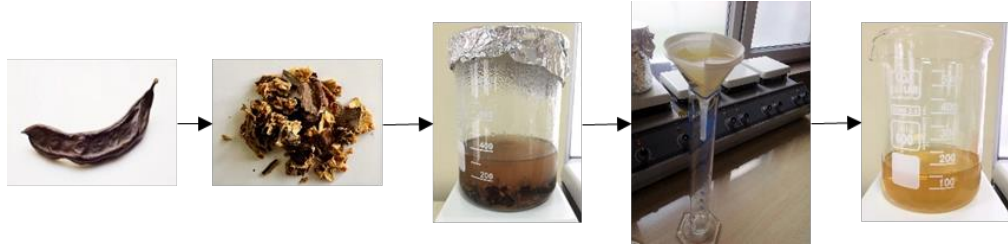
YÖNTEM VE MATERYAL

Bu çalışma kapsamında izlenen yöntem, kullanılan kimyasal madde, çözelti ve cihazlar bu bölümde açıklanmıştır.

2.1. Yöntem

2.1.1. Bitki Ekstraktının Hazırlanması

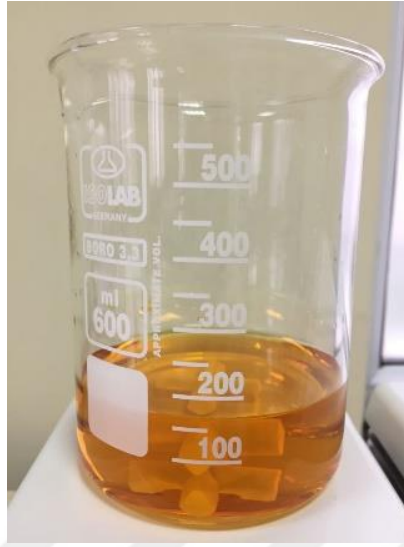
Keçiboynuzunun meyvesi yerel satıcıdan alınmıştır. Ön hazırlık aşamasında yıkanarak tozdan arındırılıp, el ile küçük parçalara bölünmüştür. Oda sıcaklığında iki gün boyunca kurutulmuştur. Küçük parçalara ayrılan keçiboynuzu 150 ml saf suda 100 °C de 2 saat boyunca bekletilmiş ve Whatman No.1 filtreden süzülerek ekstrakt elde edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) Ekstrakt Elde Edilmesi

2.1.2. 0,14 M Demir (III) Klorür Çözeltisinin Hazırlanması

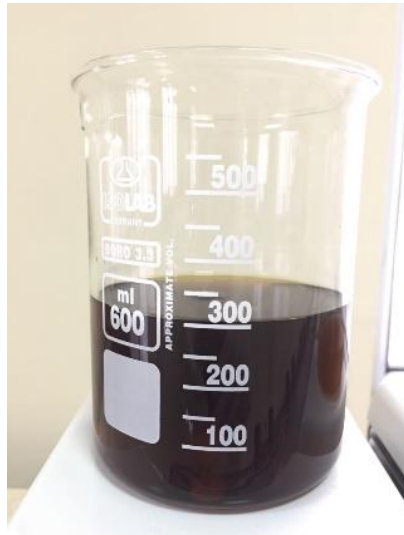
3,8 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 100 ml saf suda 15 dakika 500 rpm' de IKA C-MAG HS 7 marka karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Demir (III) Klorür Çözeltisi

2.1.3. 0,07 M Biyo-Sentez Demir Nanopartiküllerinin (gINPs) Sentezi

100 mL'lik demir (III) klorür çözeltisi 500 rpm' de karıştırılırken 100 mL' lik keçiyoynuzu ekstraktı bir seferde eklenmiştir. Oluşan karışım 2 saat boyunca 500 rpm' de karıştırılmış ve 0,07 M' lık demir nanopartikül çözeltisi elde edilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Biyo-Sentez Demir Nanopartikül Çözeltisi

2.1.4 Biyo-Sentez Demir Nanopartiküllerinin (gINPs) Karakterizasyonu

Demir nanopartiküllerinin Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (ARUM) tarafından JEOL 1220 JEM marka cihaz ile yapılmıştır. Ultraviyole Spektroskopisi, Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi (DLS) ve Zeta Potansiyeli analizleri ise Erciyes Üniversitesi ERNAM Nanoteknoloji Araştırma Merkezi tarafından yapılmıştır. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) analizi Bruker AXS D8 Advance model cihaz ile, Enerjiye Göre Dağılım (EDX) analizi Leo 440 model cihaz ile, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR) analizi Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-FIR spektrometre spotlight 400 görüntüleme sistemi ile, Yüzey Alanı ve Porozite (BET) analizi ise Mikrometrics Gemini VII model cihaz ile Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM) tarafından yapılmıştır.

2.1.5. Kinetik Deneyler

Amoksisilinin giderim deneyleri; başlangıç pH (2, 5, 8, 11), başlangıç amoksisilin konsantrasyonu (5, 10, 15 mg/L), gINPs dozu (0,01 – 0,02 – 0,04 g/L), başlangıç sıcaklık (25, 30, 35 °C) de çalışılmıştır. Tüm analizler beherlerin ağzı kapalı şekilde kapalı sistemde yapılmıştır. İlk olarak reaksiyon süresinin ve giderim yüzdesinin tespiti için 5 mg/L 'lik amoksisilin konsantrasyonundaki 50 mL'lik sulu çözelti içinde 0,04 g/L'lik gINPs ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında (25 ± 2 °C), 380 rpm karıştırma hızında, pH değeri 2'de yapılmıştır. Belirli zaman aralığında numune alınıp UV-Vis spektrofotometrede 228 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Şahit çözeltisi 0,07 M' lık stok biyo-sentez demir nanopartikül çözeltisinden hazırlanmıştır. Şahit çözeltisindeki demir nanopartikül konsantrasyonu, amoksisilin gideriminde kullanılan demir nanopartikül ile aynı olarak hazırlanmıştır. Her bir analiz öncesinde şahit okuması yapılarak cihaz ayarlanmıştır.

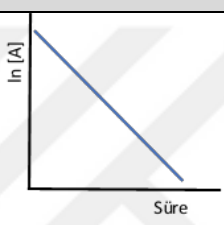
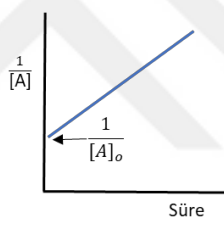
Amoksisilin giderim yüzdesi ve de kinetik hız değerleri hesaplanmıştır. Tüm parametrelerin analizleri üç tekrarlı olarak yapılmış ve de sonuçlar ortalama değer hesaplanarak verilmiştir.

Zamana bağlı amoksisilin giderim verim analizleri AMX / gINPs molar oranına göre de ortaya konmuştur.

Birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanılarak reaksiyon hız sabiti, yarılanma süresi ($t_{1/2}$) ve R^2 değerleri hesaplanarak reaksiyonun uyduğu kinetik model ve de en ideal AMX / gINPs molar oranı tespit edilmiştir.

Kinetik hesaplamalar Tablo 2.1’de belirtildiği üzere 1.dereceden ve 2.dereceden denklemler ile yapılmıştır.

Tablo 2.1. Kinetik Denklemler ve Grafikleri

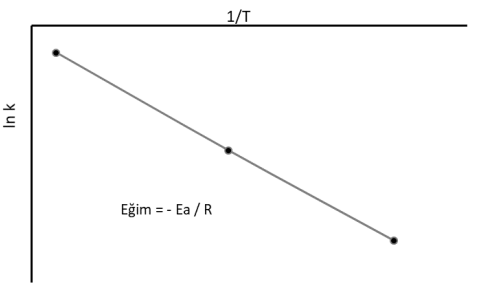
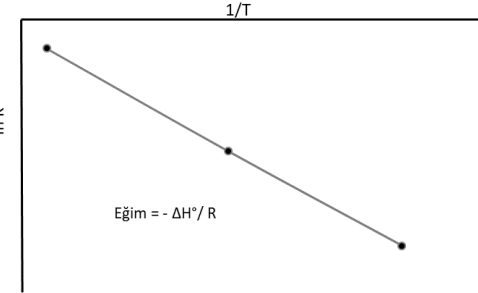
Denklem Adı	Grafığı
<u>Birinci dereceden reaksiyon denklemi</u> $\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_o$ Eğim = -k $t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$	
<u>İkinci dereceden reaksiyon denklemi</u> $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + kt$ $t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_o}$	
k: reaksiyon hız sabiti t: süre (dak) $[A]_o$ = ilk konsantrasyon (mg/L) $[A]$ = son konsantrasyon (mg/L)	

Ayrıca giderim analizleri için yüzde hesaplaması kullanılmıştır. Yüzde giderim verimi hesaplamasındaki C_o (mg/L) ve C_t (mg/L) ilk ve t anındaki amoksisilin konsantrasyonunu temsil etmektedir.

$$\% R (Verim) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100$$

Termodinamik analizler için ise Arrhenius ve Van’t Hoff denklem ve grafikleri kullanılmıştır. Tablo 2.2 ‘de termodinamik parametreler ve grafikler gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Termodinamik Denklem ve Grafikleri

Denklem Parametreleri ve Sabitleri	Grafik * *Ekzotermik reaksiyona örnektir.
<u>Arrhenius denklemi</u> $\ln k_1 = \ln [A] - \frac{Ea}{RT}$ k_1 = Birinci dereceden denklem sabiti (1/dk) ΔG^a = Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol) R = Gaz Sabiti (8,314 J/mol) T = Sıcaklık (Kelvin – K)	
<u>Van't Hoff Denklemi</u> $\ln K^o = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ $K^o = q_t / C_t$ K^o = Denge sabiti q_t = t anındaki tutunma kapasitesi $q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W}$ C_o = ilk konsantrasyon C_t = konsantrasyon t anındaki V = Çözelti hacmi (L) W = adsorban kütlesi (mg) ΔG = Serbest Enerji Değişimi (J/mol) ΔH^o = Entalpi Değişimi (J/mol) ΔS^o = Entropi Değişimi (J/K.mol) $\Delta G^o = - RT \ln K^o$ $\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o$	

2.1.6. Sentetik Atıksudan Amoksisilin Giderim Analizi

Evsel atıksuyunu simule eden Tablo 2.3'deki kimyasallardan stok çözelti hazırlanmıştır. Analiz yapılacak olan amoksisilin konsantrasyonuna göre stok çözeltisi seyreltilerek

atıksu hazırlanmıştır. Amoksisilin kinetik analizler sonucunda tespit edilen giderim verimi en yüksek gINPs/ AMX oranına göre gINPs dozu ayarlanmış ve de giderim analizi yapılmıştır. Spektrofotometrede 228 nm dalga boyunda ölçüm yapılarak atıksudaki amoksisilin giderim verimi ortaya konmuştur.

Tablo 2.3. Sentetik Evsel Atıksuyunun Kimyasal İçeriği

Özellik	Konsantrasyon (g/L)
C ₆ H ₁₂ O ₆	4
NH ₄ Cl	0,2
K ₂ HPO ₄	0,05
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,03
CaCl ₂ .6H ₂ O	0,03
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,02
Pepton (Protein son yapısı)	0,4
Et Ekstresi	0,25
pH	6,5
*Sentetik suyun pH değerinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır.	

2.1.7. Amoksisilin Giderim Mekanizmasının Analizi

Demir nanopartiküllerinin yüzeyinde oluşan aktivitelerin analizi ile amoksisilin giderim mekanizmasının (adsorpsiyon, indirgeme, çökelme) tespiti için Toplam Organik Karbon (TOK) ve de UV-Spektrofotometrede analiz yapılmıştır. Ayrıca dışarıdan hizmet alımı yoluyla da Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizi yaptırılmıştır.

2.1.8. Sıfır Değerlikli Yük (pH_{zpc}) Tespit Analizi

Demir nanopartiküllerinin yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerinin saptanması için aşağıdaki drift metodu [51] uygulanmıştır.

Drift Metodu İle pH_{zpc} Tespiti

Adsorban olarak kullanılacak olan demir nanopartiküllerinin sıfır değerindeki yüzey yük tespiti için aşağıdaki yöntem kullanılmıştır:

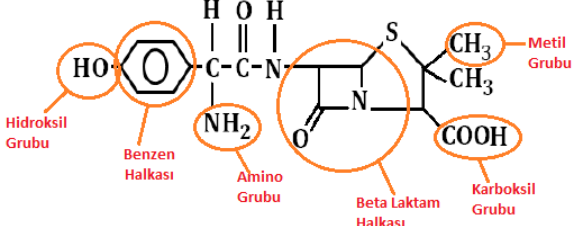
1. 0,1 M lık sodyum klorür (NaCl) elektrolit hazırlanır.
2. Analiz için hazırlanan elektrolitten 50 ml'lik çözeltiler alınır. Sabit pH değerine ayarlamak amacıyla çözeltideki çözünmüş karbon dioksit (CO_2) gazını uçurmak için kaynatılır. Daha sonra ağzı kapalı bir şekilde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilir.
3. Her bir çözeltinin pH değerleri; HCl ve NaOH kullanılarak 2, 4, 6, 8, 10, 12 değerlerine ayarlanır.
4. Her bir pH değerinden 3 set hazırlanır. Sonuç, set değerlerine göre belirlenir.
5. 0,1 g nanodemir maddesi her bir çözeltiye eklenir.
6. 24 saat boyunca ağzı kapalı bir şekilde sabit hızda karıştırılır.
7. Son pH değerleri ölçülür.
8. x ekseninde başlangıç pH ve y ekseninde son pH olmak üzere grafik çizilir.
9. Grafik üzerinde eğilim çizgisi çizilir. Çizginin pH eğrisini kestiği noktada başlangıç ve bitiş pH değeri aynıdır. Bu pH değeri nanodemir maddesinin yüzey yükünün sıfır olduğu noktadır.

2.2. Materyaller

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) Meyvesi Kabuğu: Kayseri'deki yerel satıcıdan alınmıştır.

Amoksisilin Trihidrat: Analitik saflıkta olup Tokyo Chemical Industry (TCI) markasına aittir. Amoksisilin fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.4'de [52] verilmiştir.

Tablo 2.4. Amoksisilin Fizikokimyasal Özellikleri

Özellik	Açıklama
Moleküler Formül	$C_{16}H_{19}N_3O_5S \cdot 3H_2O$
CAS Numarası	61336-70-7
Log Kow	0,87
pKa	2,4 - 7,4 - 9,6
Suda Çözünürlülük (25°C)	1 – 3 g/L
Moleküler Büyüklük (nm)	Çap = 1,24
Moleküler İçerik	

Demir (III) Klorür Hekzahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$): Analitik saflıkta olup Merck markasına aittir.

Ultra Saf Su : Elga Q7 marka cihazdan elde edilmiştir.

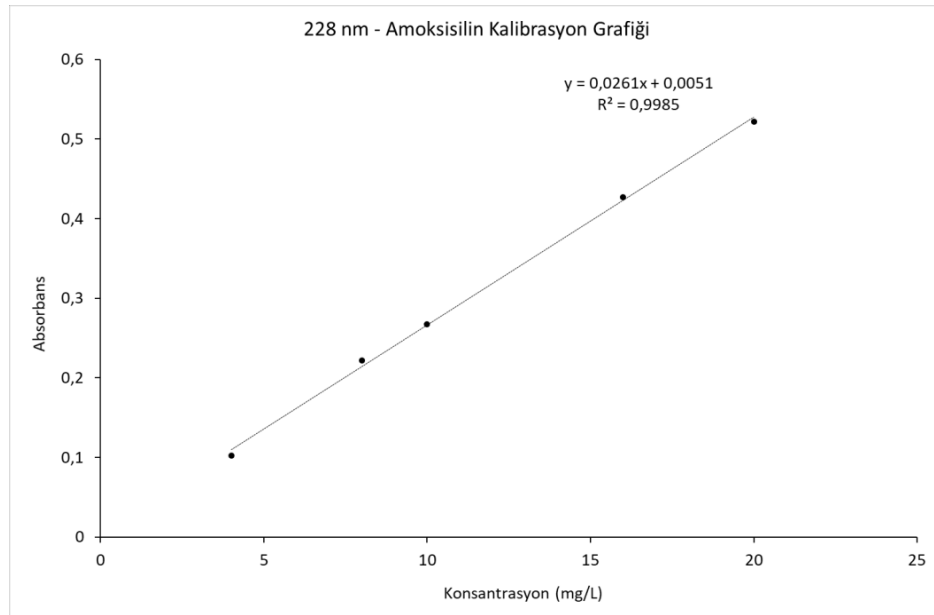
Sentetik Atıksu Kimyasalları: $C_6H_{12}O_6$, NH_4Cl , K_2HPO_4 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kimyasalları analitik saflıkta olup Merck markasına aittir. Evsel atık suyun özelliğini sağlayacak olan atıksu [53] sentetik olarak hazırlanmıştır. Sentetik atıksuyunun hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve de miktarları Tablo 2.3’de verilmiştir.

pH Ayarlaması: Analitik saflıkta 0,1M H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılmış olup, her iki çözelti Merck marka kimyasal maddeler kullanılarak hazırlanmıştır. pH ayarlama ve ölçümlerinde Hach-Lange HQ 40D çoklu parametre ölçer kullanılmıştır.

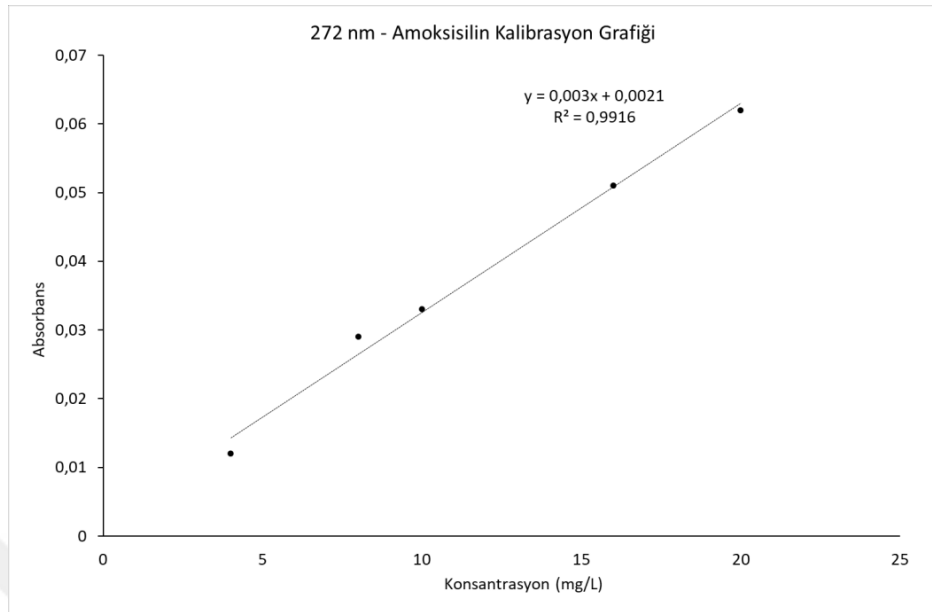
UV Spektrofotometre Analizi: Amoksisilin antibiyotiğinin miktarının analizi için Hach DR 6000 marka UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Şahit olarak demir nanopartikül çözeltisi kullanılmıştır.

Amoksisilin analizleri için UV-Spektrofotometre 'de gerekli olan kalibrasyon ayarları yapılmıştır. Öncelikle amoksisilin ölçümü için UV-Spektrofotometre 'de dalga boyu taraması ile maksimum pikler tespit edilmiştir. 228 nm ile 272 nm'de keskin pikler elde edilmiştir.

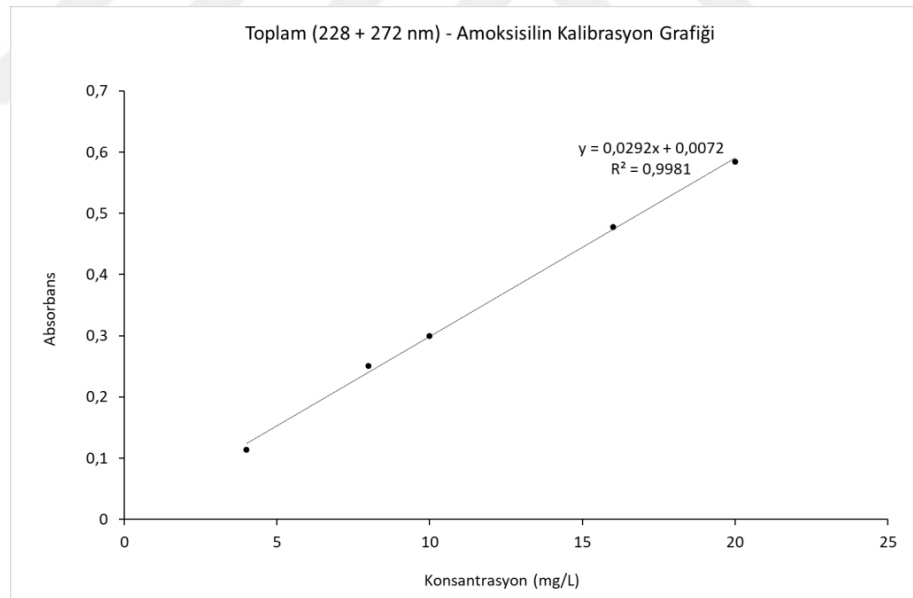
Sonra 100 mg/ L 'lik stok amoksisilin çözeltisinden 4 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 16 mg/L, 20 mg/L olmak üzere beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. 228 nm, 272 nm ve toplam dalga boyu (228 + 272 nm) 'de kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır (Şekil 2.4 – 2.5 – 2.6). Korelasyon katsayıları (R^2) değerleri sırasıyla 0,9985 – 0,9916 – 0,9969 olarak hesaplanmıştır. En yüksek R^2 değeri (0,9985) ve de absorbans okumaları (>0,1) 228 nm 'de tespit edildiği için analiz dalga boyu 228 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.4. 228 nm Amoksisilin Kalibrasyon Grafiği



Şekil 2.5. 272 nm Amoksisilin Kalibrasyon Grafiği



Şekil 2.6. (228 nm + 272 nm) Amoksisilin Kalibrasyon Grafiği

Toplam Organik Karbon Analizi: Toplam organik karbon analizi SHIMADZU marka TOC-L CPN modeldeki cihaz ile “Yüksek Sıcaklıkta Yakma” metodu kullanılarak yapılmıştır.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Araştırma Modeli

Bu çalışmada niceliksel araştırma modeli uygulanmıştır. Biyo-sentez demir nanopartiküllerin gözlem ve ölçmeye dayalı bir sistem ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sonrasında deneysel yöntem ile belli değişken parametreler açısından biyo-sentez demir nanopartiküllerinin sulu çözeltideki amoksisilin giderimine olan etkisi incelenmiş, giderim mekanizması ortaya konmuştur. Kinetiği ve de mekanizması belirlenen biyo-sentez demir nanopartiküllerinin atıksudaki amoksisilin giderimi analiz edilmiştir. Tüm deneysel veri tekrarlı olarak çalışılmıştır.

3.2. Evren ve Örneklem

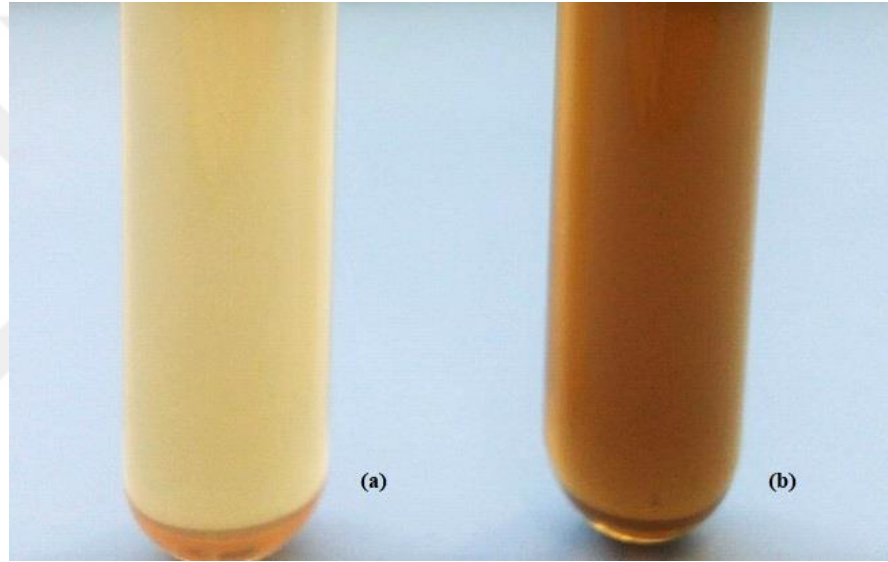
Demir nanopartikülleri farklı bitki türlerinden sentezi yapılabilmektedir fakat bu araştırma kapsamında sadece keçiboynuzu meyvesinden demir nanopartikülleri sentezlenerek kullanılmıştır. Demir nanopartiküllerinin sentezi ve de karakterizasyonu yapılmıştır.

Deneysel analiz için beta-halkası antibiyotiklerindeki amoksisilin seçilmiştir. Amoksisilin optimum giderim koşulları tespit edilerek sentetik evsel atıksuda giderimi çalışılmıştır.

Giderim mekanizması için yapılan analizlerde ise degradasyon maddelerinin var olup olmadığı tespit edilmiştir fakat hangi maddelerin oluştuğuna dair analiz yapılmamıştır.

3.2.1. Biyo-Sentez Demir Nanopartikül Karakterizasyonu

Demir nanopartiküllerinin biyo-sentezinde öncelikle ani renk değişimi gözlemlenmektedir. Keçiboynuzu ekstraktı Şekil 3.1.a' da görüldüğü üzere açık sarı renginden Şekil 3.1.b' deki kahverengiye dönmüştür. Bu değişim, ferrik (Fe^{+3}) iyonlarının indirgenerek demir nanopartikül oluşumunun gerçekleştiğinin göstergesidir. Demir nanopartikülleri metalik çekirdek ile oksit katmandan oluşmaktadır. Oksit katman metalik çekirdeğin oksijen ya da su ile reaksiyonu ile meydana gelmektedir.

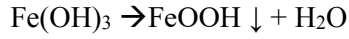
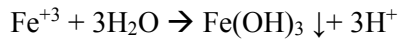


Şekil 3.1. Nanopartikül Sentezi Renk Değişimi (a) Keçiboynuzu Meyvesi Kabuk Ekstraktı (b) Demir Nanopartikül Çözeltisi

Demir oksihidroksit formları farklı renk vermektedirler. Örneğin; manyetit (Fe_3O_4) siyah renk, sulu manyetit ($Fe_3O_4 \cdot H_2O$) yeşil renk, maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) sarı-kahve, hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) ise kırmızı-kahve renklidir [54]. Ekstrakt içeriğinin fitokimyasal özelliğine bağlı olarak metalik çekirdeğin oksitlenme oranı değiştiği için bu hızlı renk değişimi literatürdeki çitlembik ağacı yaprağı ile yapılan çalışmada koyu siyah [55], deniz yosunu ile yapılan çalışmada koyu kahverengi [56], okaliptüs yaprağı ile siyah [57] olarak gözlemlenmiştir.

Ekstraktın pH'ı ilk olarak 4,95 ölçülmüş daha sonra nanopartikül sentezinden sonra pH'ı 2,16 olarak ölçülmüştür. Bu düşüş demir nanopartikül sentezi ve sonrasındaki korozyon ile oluşan H^+ iyon çıkışına bağlı olmaktadır. Metalik çekirdek suda oksitlenerek

koroziona uğrar ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$). Korozyon ürünü Fe^{+3} ise su ile reaksiyona girerek demir (III) hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) oluşturur. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün dehidrasyonu neticesinde ise demir oksihidroksit meydana gelerek metalik demir üzerinde çökelmektedir [58].



Literatürde ise yapılan bitkisel demir nanopartikül sentezinde pH; mango ile 5,12'den 2,16'ya, karanfil ile 4,22'den 1,88'e, yeşil çay ile 5,37'den 2,65'e, hardal tohumu ile 5,76'dan 3,89'a düşmüştür [59].

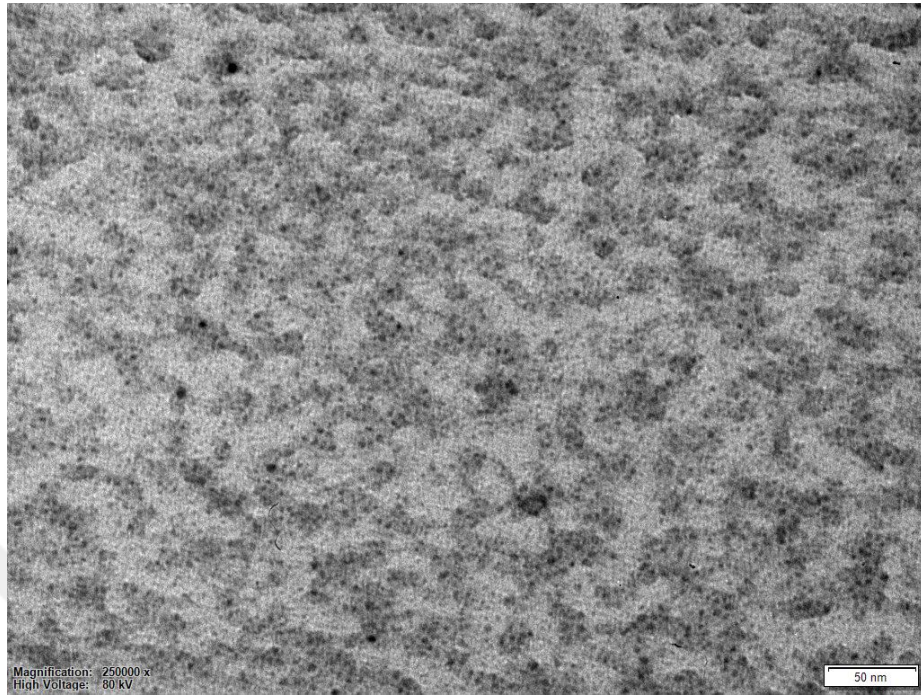
Sentezlenen demir nanopartiküllerin boyut, şekil, büyüklük, dağılım, yüzey karakterizasyonu ve yapısı için çeşitli analizler yapılmıştır.

3.2.1.1. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Sentezlenen demir nanopartiküllerinin TEM analizlerinden elde edilen sonuçları Şekil 3.2 ve 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3'de görüldüğü üzere boyut 20 nm'nin altında ortalama 7 ± 5 nm'de hesaplanmış, nanopartiküller küresel şekilde gözlemlenmiştir. Polidispersite indeksi (PDI) 0,52 olarak hesaplanmış ve de bu değer 0,6 'dan küçük olması sebebi ile nanopartiküllerin monodispers dağılımında olduğu saptanmıştır.

Keçiboynuzu meyve kabuğunun ekstrakt içindeki bulunan polifenollerin [60] hem kaplama hem de indirgeme ajanı olarak görev yapması sebebi ile küçük boyutlarda iyi dağılımda demir nanopartikülleri elde edilmiştir.

Polifenollerin ise demir nanopartikül sentezinde indirgeme ve kaplama ajanı olarak kullanımına yönelik başarılı sonuçlar elde edildiğine dair farklı çalışmalar mevcuttur.

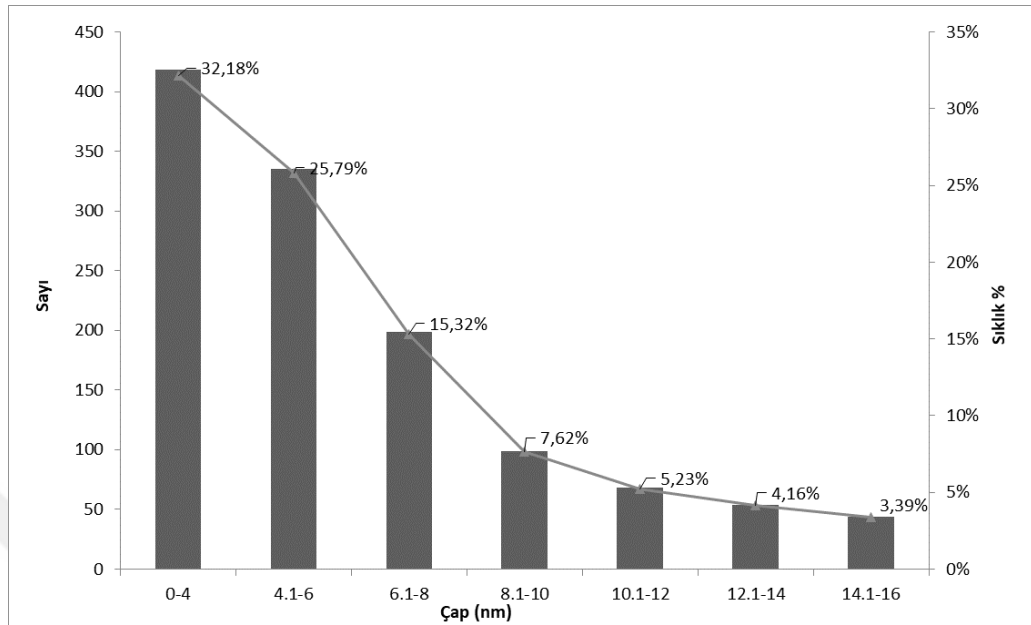


Şekil 3.2. TEM Analizi- Şekil ve Dağılımı

Hoag vd. [61]; çay bitkisindeki polifenollerin sıfır değerlikli nano demir sentezinde kaplama ve indirgeme ajanı olarak kullanıldığını ve de herhangi bir ekstra polimer ve de yüzey aktif maddesi eklenmediğini belirtmiştir.

Wang vd. [62]; üç farklı bitki okaliptüs (*Eucalyptus tereticornis*), çay ağacı (*Melaleuca nesophila*), biberiye (*Rosemarinus officinalis*) yaprağından elde edilen ekstrakt ile demir iyonları ile ekstrakt içindeki polifenollerin reaksiyonu sonrasında 50-80 nm arasında nanopartiküller sentezlenmiştir.

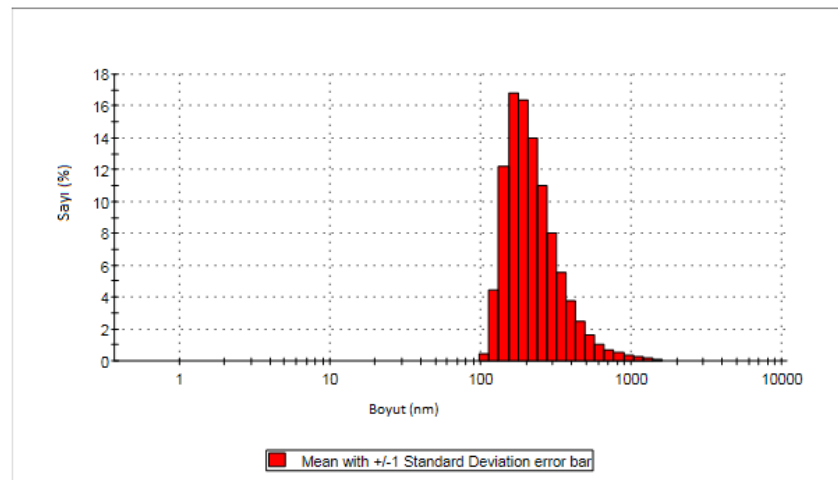
Prasad vd. [63]; nane bitkisinin yapraklarından elde edilen ekstrakt ile 20 – 45 nm arasında nanopartikül sentezlemişlerdir. Ekstrakt içindeki polifenollerin nanopartikül indirgeme reaksiyonunda rol aldığı belirtilmiştir.



Şekil 3.3. TEM Analizi- Boyut Dağılımı

3.2.1.2. Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi (DLS) Analizi

DLS analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 3.4’te görüldüğü gibidir. Sentezlenen demir nanopartiküllerinin sıvı içerisindeki yüzde sayı ortalama hidrokinamik çapı 352 nm ölçülmüştür. Bu çap; metalik çekirdek, nanopartikül yüzeyindeki sabitleyici olarak görev yapan biyolojik maddeler ve de çift elektriksel katmanın bütünüdür [64].



Şekil 3.4. DLS Analizi

Yeşil sentez demir nanopartiküllerinin hidrodinamik çapının analiz edildiği çalışmalar bulunmaktadır.

Alshehria vd. [65]; roselle çiçeği ile sentezledikleri demir nanopartiküllerini, yüksek toksikliği olan kongo kırmızısının degradasyonunda fotokatalizör olarak kullanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen nanopartiküller çeşitli karakterizasyon analizleri ile incelenmiştir. DLS analizi ile sentezlenen nanopartiküllerin çapı 10- 100 nm arasında tespit edilmiştir.

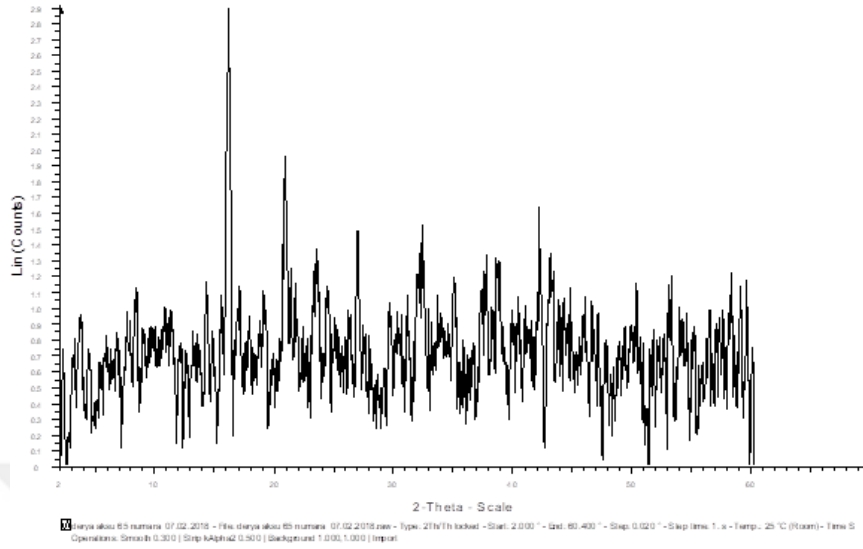
Makarov vd. [66]; buğday (*Hordeum vulgerea*) ve kuzu kulağı (*Rumex acetosa*) ekstraktları ile demir oksit nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Buğday ile <30 nm çapında, kuzu kulağı ile 10-40 nm arasında nanopartikül boyutu tespit edilmiştir. Buğday ekstraktından elde edilen nanopartiküllerin DLS ile yapılan 30 dakika, 1 saat, 5 günlük analizlerde ise zamana bağlı olarak nanopartiküllerin kümeleşerek boyutlarında artış gözlemlenmiştir. 1 saat içinde 100 – 200 nm boyutlarda, 5 gün sonrasında ise 500 – 600 nm olarak tespit edildiği belirtilmiştir. Kuzu kulağı ekstraktından elde edilen nanopartiküllerin daha stabil olduğu ve de zamana bağlı olarak değişmediği gözlemlenmiştir.

3.2.1.3. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

Demir nanopartiküllerinin XRD analizi sonucunda elde edilen veri Şekil 3.5'de verilmiştir. 2 θ ölçeğinde yapılan XRD analizinde demir nanopartiküller 16°, 21°, 27°, 33,5° and 42°'de karakteristik tepecikler vermiştir.

Bunlar kristal yapıdaki demir oksit ve hidroksitlere ait piklerdir ve de pozisyonlarına bakıldığında bu piklerin yeni sentezlenmiş nanopartiküllerin lepidokrosit (γ -FeO(OH)) ve de maghemit (γ - Fe₂O₃) formudur.

Farklı demir nanopartikül çalışmalarında lepidokrosit ve de maghemit formu için benzer XRD pikleri alınmıştır.



Şekil 3.5. XRD Analizi

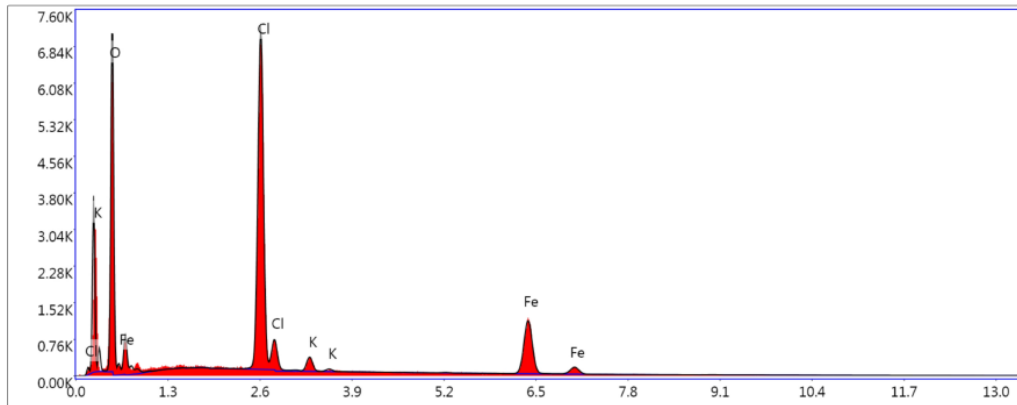
Liu vd. [67], oksijenlenmiş su ile oksitledikleri sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin oksitlenmesi ile lepidokrosit oluşumunu analiz etmiş oldukları çalışmada 14,2°, 27°, 36,5°, 47 °’de lepidokrosit (γ -FeOOH)) ve de 30,3°, 35,6°, 43, 5°, 52,7° ‘de ise maghemit (γ - Fe₂O₃) pikleri almışlardır.

Jia vd. [68]; ise su arıtımında lepidokrosit nanopartikülleri ile giderim çalışmışlardır. Kimyasal olarak sentezledikleri lepidokrosit nanopartiküllerin XRD karakterizasyon analizinde 16°, 27°, 35°, 47°,62°’de pikler gözlemlemişlerdir.

Hu vd. [69]; nano boyutta maghemit sentezleyip, karakterizasyonu yapıp atıksudan Cr (VI) giderimi çalışmışlardır. Sentezledikleri maghemit nanopartiküllerinin XRD analizinde 30,3°, 35,7°, 43,3°, 53,9°,57,4°, 63°’de pikler gözlemlemişlerdir.

3.2.1.4. Enerjiye Göre Dağılım (EDX) Analizi

Demir nanopartiküllerinin EDX analiz sonucu Şekil 3.6 ve 3.7’de verilmiştir. Atomik yüzdelere ise %72,83 oksijen (O), % 9,02 klor (Cl), % 1,06 potasyum (K) ve %7,09 demir (Fe) olarak tespit edilmiştir. Oksijen miktarına bakılarak demir oksitlerinin yüksek oranda oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. EDX Analizi

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	51.17	72.83	1228.23	8.93	0.1424	1.0880	0.2557	1.0000
Cl K	29.62	19.02	2246.20	2.30	0.2545	0.9263	0.9219	1.0060
K K	1.82	1.06	103.56	8.43	0.0143	0.9224	0.8416	1.0127
Fe K	17.39	7.09	527.18	2.89	0.1482	0.8392	0.9936	1.0220

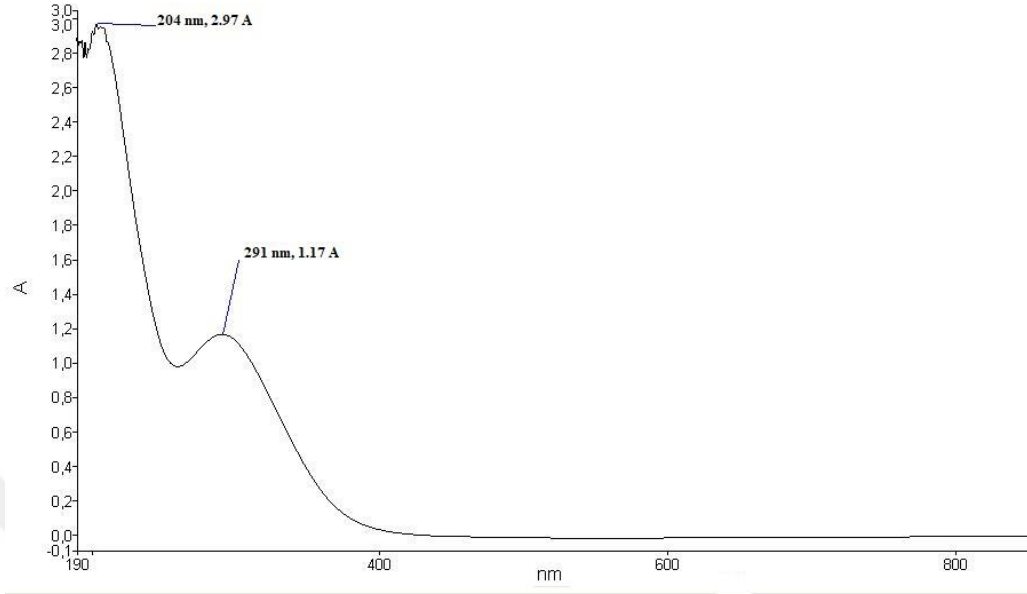
Şekil 3.7. EDX Analiz Yüzde Oranları

Rahman vd. [70]; demir oksit nanopartiküllerini sentezleyerek glikoz biyo-sensörü olarak kullandıkları çalışmada demir oksit nanopartiküllerinin karakterizasyonunu yapmışlardır. Demir oksit nanopartiküllerinin sentezindeki EDX analizinde atomik yüzdelere, %48,98 oksijen ve de %8,83 demir olarak tespit edilmiştir. Klor (Cl) sinyalinin ise kullanılan bitki ekstraktı ile demir (III) klorür tuzundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Klorun, elde edilen nanopartikül tozunun metanol ile yıkanmasıyla bertaraf edilebileceğini belirtmişlerdir.

3.2.1.5. Ultraviyole Spektroskopi (UV) Analizi

UV analizi ile edilen veri Şekil 3.8’de verilmiştir. UV spektrumunda 204 nm ve 291 nm ‘de pikler tespit edilmiştir. Bunlar demir korozyonuna bağlı olarak oluşan oksihidroksitler tarafından meydana getirilen demir çekirdek yüzeyindeki yüzey plazman vibrasyonları neticesinde oluşmaktadır.

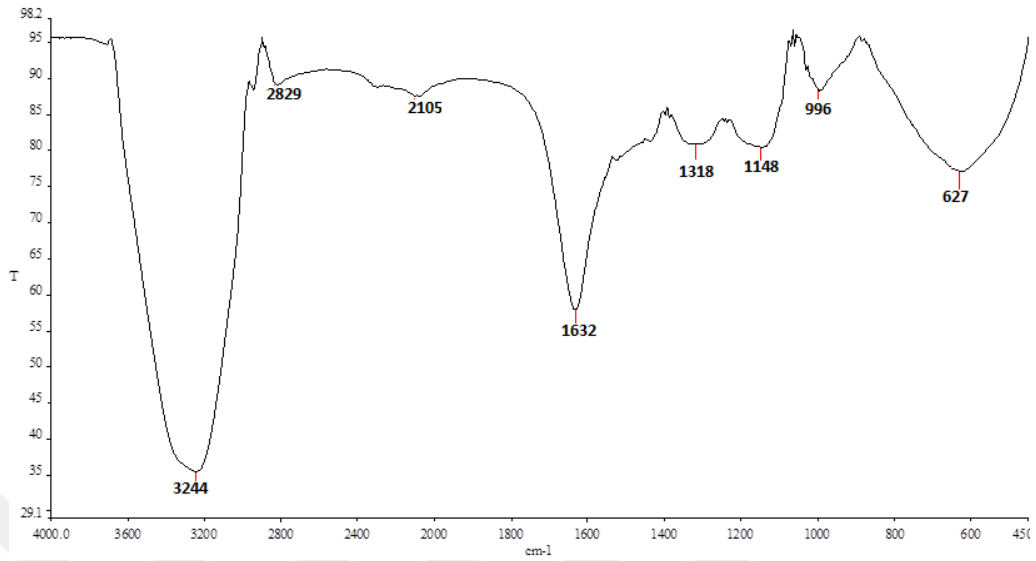
Turner ve Miles [71]; ferrik demirin sucul ortamdaki ilk hidroliz ürünlerinin absorpsiyon spektrası ile ilgili yapmış oldukları çalışmada demir (III) hidroksi kompleksinin (FeOH^{2+}) 205 nm ile 290 nm’de maksimum pik verdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.8. UV Analizi

3.2.1.6. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre (FTIR) Analizi

Şekil 3.9'daki FTIR spektrumunda 3244 cm^{-1} , 2829 cm^{-1} , $2105,9\text{ cm}^{-1}$, $1632,1\text{ cm}^{-1}$, $1318,8\text{ cm}^{-1}$, $1148,8\text{ cm}^{-1}$, $996,87\text{ cm}^{-1}$, $627,76\text{ cm}^{-1}$ 'de sinyaller alınmıştır. $2500\text{ ile }3800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyal O – H bağının çekiminden oluşmaktadır. – OH bağının varlığı ise FeOOH formundaki demirden kaynaklanmaktadır. $627,76\text{ cm}^{-1}$ düşük dalga boyundaki sinyal ise maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oluşumuna bağlı Fe-O vibrasyonundan kaynaklanmaktadır.



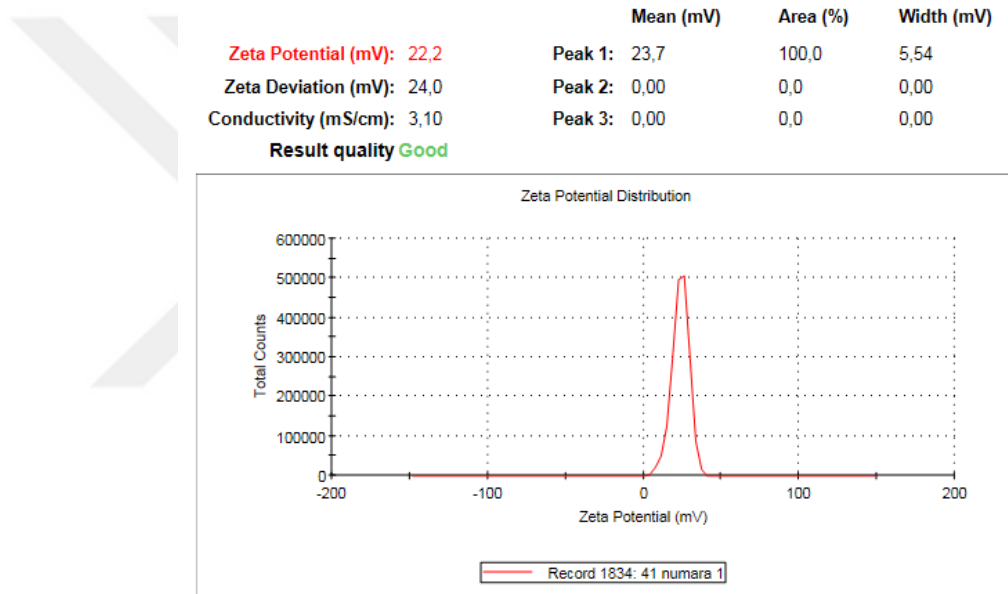
Şekil 3.9. FTIR Analizi

Nasrazadani ve Raman' ın [72] demir oksit formlarının infrared spektroskopisi kullanarak demir oksitlerin kantitatif analizini yapmış oldukları çalışmada manyetit (Fe_3O_4) için 400 ve 570 cm^{-1} arasında, maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) için 620, 630-660, 700 cm^{-1} 'de, hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) için 352, 470, 540 cm^{-1} 'de sinyal verdiğini belirtmiştir. Diğer oluşan 2829 cm^{-1} , 2105 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} , 1158 cm^{-1} , 995 cm^{-1} sinyalleri ise keçiboynuzu meyvesinin ekstraktından bulunan biyolojik maddeler sebebi ile meydana gelmiştir. Bunlar hidroksil ve de karbonil gibi hidrofilik gruplara ait olan maddelerdir ve de nanopartiküllerin su molekülleri ile etkileşimini artırarak stabilitesini artırmaktadır. 2829 cm^{-1} 'de alınan sinyal karboksilik asit O – H gerilmesine, 2105 cm^{-1} 'deki sinyal zayıf $\text{C}\equiv\text{C}$ bağının zayıf gerilimine, 1632 cm^{-1} 'deki sinyal $\text{C}=\text{O}$ karbonil gerilimine, 1318 cm^{-1} 'deki sinyal karboksilik asidin güçlü C – O güçlü asil bağına, 1158 cm^{-1} 'deki sinyal C – O alkoksi bağına, 995 cm^{-1} 'deki sinyal ise alken esnemesine bağlı olarak oluşmaktadır.

Christou vd. [73] FTIR spektroskopisi ve de kimyasal ölçümler ile keçiboynuzu menşeinin araştırmasını yapmış olduğu çalışmada 2927 cm^{-1} ve 2694 cm^{-1} sinyallerinin polisakkarit, proteinlerin O – H çekme vibrasyonlarından, 1628- 1650 cm^{-1} arasındaki sinyallerin proteinlerden oluşan çekme ve esneme vibrasyonlarından oluştuğunu belirtmiştir.

3.2.1.7. Zeta Potansiyel Analizi

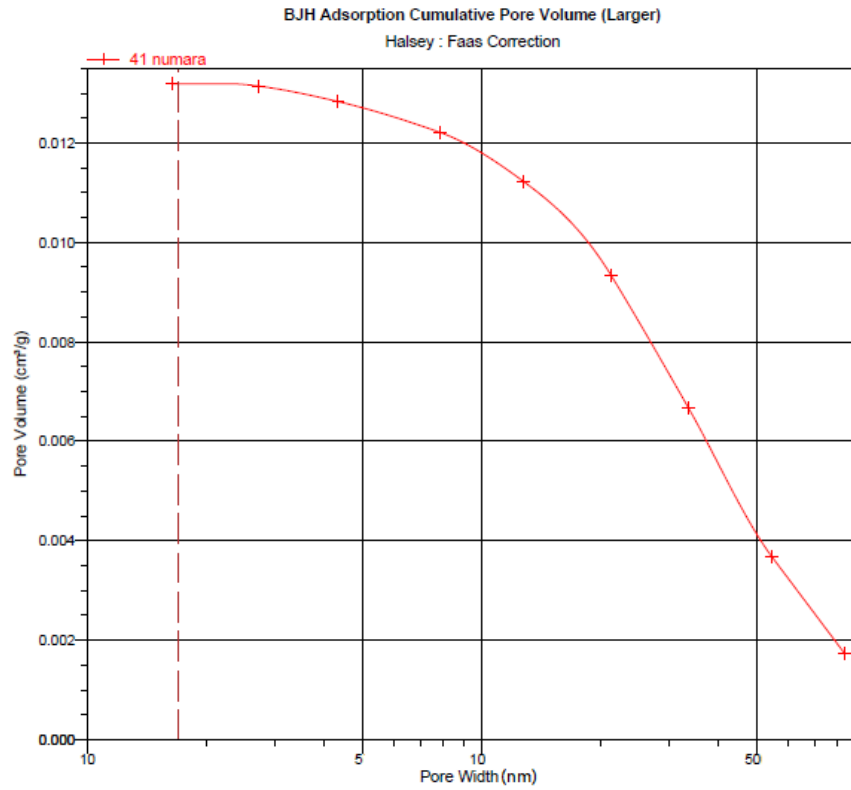
Şekil 3.10'daki analiz verisine göre demir nanopartiküllerin zeta potansiyeli 22,2 mV olarak ölçülmüştür. Bhattacharjee 'nin [74] yapmış olduğu DLS ve Zeta potansiyel çalışmasında zeta değeri ve stabilite ilişkisi belli sınıflara şu şekilde ayrılmıştır; $\pm 0 - 10$ mV (son derece stabil olmayan), $\pm 10 - 20$ mV (kısmen stabil), $\pm 20 - 30$ mV (orta derecede stabil), ± 30 mV (son derece stabil) ve buna göre çözeltinin orta seviyede stabil olduğu görülmektedir.



Şekil 3.10. Zeta Potansiyeli Analizi

3.2.1.8. Yüzey Alanı ve Porozite (BET) Analizi

Şekil 3.11'deki BET analizine göre gözeneklerin toplam yüzey alanı $3 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama gözenek boyutu 18 nm olarak saptanmıştır. Ticari olarak satılan demir tozunun yüzey alanı $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirtilmiştir [75]. Bu da gINPs 'ün kıyaslandığı zaman 3,3 kat daha fazla yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.11. BET Analizi

3.2.2. Amoksisilin Giderimi Deneysel Analizi

3.2.2.1. Amoksisilin Başlangıç Konsantrasyon Etkisi

Öncelikli olarak en verimli AMX/gINPs oranının ve giderim süresinin tespiti için farklı amoksisilin başlangıç konsantrasyonlarında 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L olmak üzere analiz yapılmıştır. Tablo 3.1 'de deney verileri görülmektedir.

Artan başlangıç konsantrasyonuna göre giderim yüzdesi 5 mg/L için %99; 10 mg/L için %94 ve 15 mg/L için %93 olarak tespit edilmiştir. Optimum AMX/gINPs oranı ise en kısa süre baz alınarak 1:50 olarak seçilmiştir. Düşük 1:15 AMX/gINPs oranında ise artan reaksiyon süresi ile yüksek giderim yüzdesi sağlanmıştır.

Tablo 3.1. Farklı Başlangıç Amoksisilin Konsantrasyonu- Giderim Tablosu

AMX (mg/L)	AMX/gINPs	% AMX Giderimi	gINPs (g/L)	Süre (dak)	T _i °C	T _e °C	pH _i	pH _e
5,3	1:50	99,06	0,04	200	22,2	27,3	2,00	2,00
4,9	1:50	99,08	0,04	200	22,2	27,3	2,00	2,00
5,3	1:50	98,51	0,04	200	22,4	27,3	2,00	2,00
10,3	1:25	93,65	0,04	260	22,2	27,1	2,00	2,00
10,0	1:25	94,53	0,04	260	22,2	27,3	2,00	2,00
10,5	1:25	93,82	0,04	260	22,2	27,1	2,00	2,00
14,0	1:15	93,71	0,04	360	22,2	27,1	2,00	2,00
14,6	1:15	93,5	0,04	360	22,2	27,1	2,00	2,00
14,3	1:15	93,81	0,04	360	22,2	27,1	2,00	2,00
Diğer Deney Parametreleri: T _i = 22 °C - pH _i =2,0 - gINPs=0,04 g/L								

Tablo 3.2. Farklı Başlangıç Amoksisilin- Kinetik Değerler

AMX (mg/L)	AMX/gINPs	1.Dereceden Denklem			2.Dereceden Denklem		
		k x 10 ⁻² (dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)	k x 10 ⁻² (Lmg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)
5	1:50	2,9±0,3	97±2	24±1,1	3,5±0,7	78±8	21±1,1
10	1:25	2,5±0,2	95±1	28±2,0	1,3±0,2	80±6	53±7,6
15	1:15	1±0,2	96±3	92±8,7	1±0,3	78±9	135±15,1

Tablo 3.2’de görüldüğü üzere birinci ve ikinci dereceden korelasyon katsayıları (R²) karşılaştırıldığında deneysel verinin, yüksek R² değerine sahip olan birinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. AMX/gINPs oranı ile reaksiyon hız sabiti ters orantılı olarak değişmektedir.

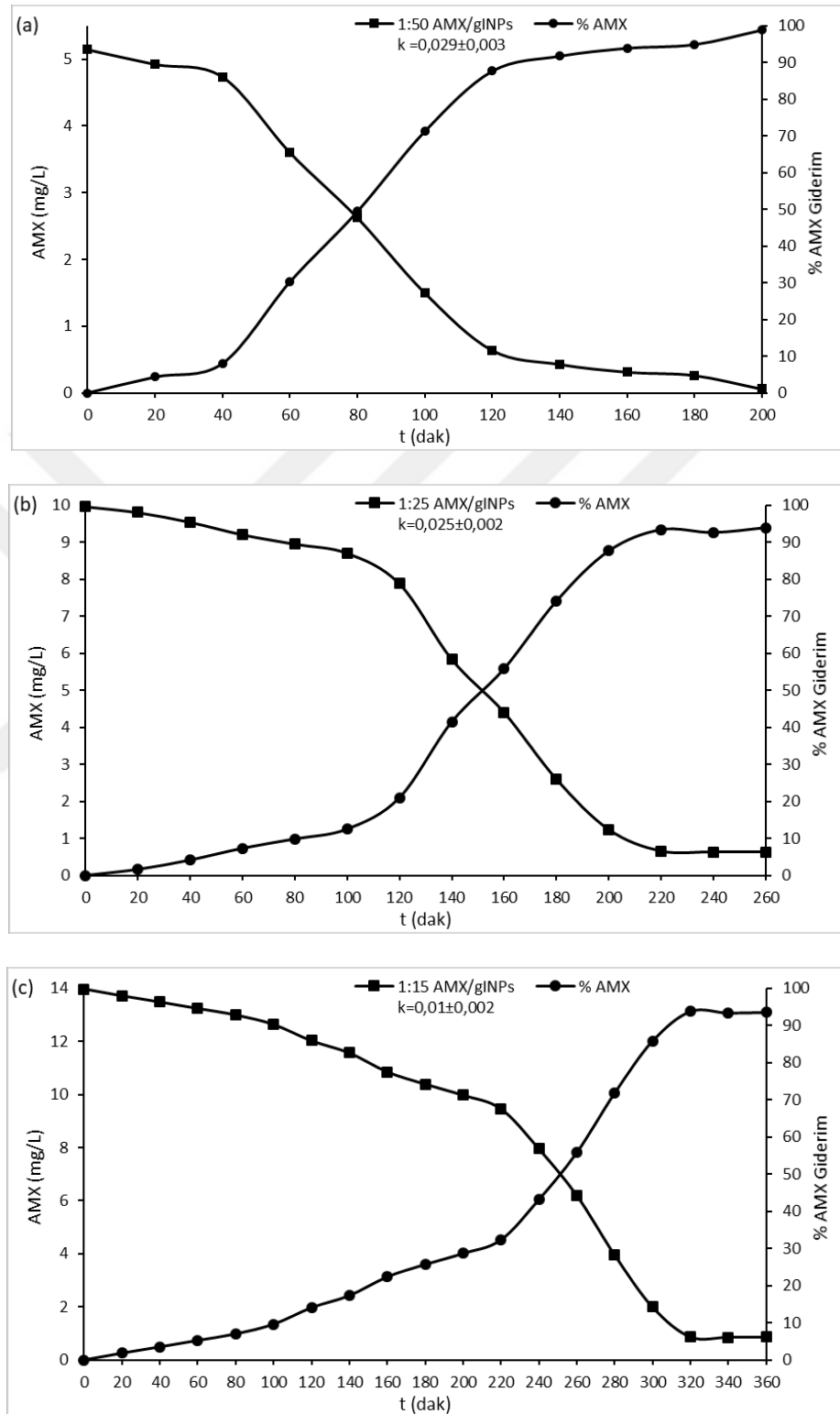
Şekil 3.12’de farklı AMX/gINPs oranlarındaki konsantrasyon ve yüzde giderim grafikleri verilmiştir. Artan amoksisilin konsantrasyonu ile giderim veriminin de düştüğü gözlemlenmiştir. Grafiklerden tüm reaksiyonun üç farklı bölümden oluştuğu görülmüştür.

1:50 AMX/gINPs oranında ilk 40 dakika %8’ lik giderim yüzdesi oluşurken 40 – 120 dakika arasında giderimde %80 lik hızlı bir artış olduğu ve nihayetinde 120. dakikadan sonra sadece %11’lik giderim yüzdesi elde edilerek nihayetinde %99 ‘luk giderim ile reaksiyon tamamlanmıştır.

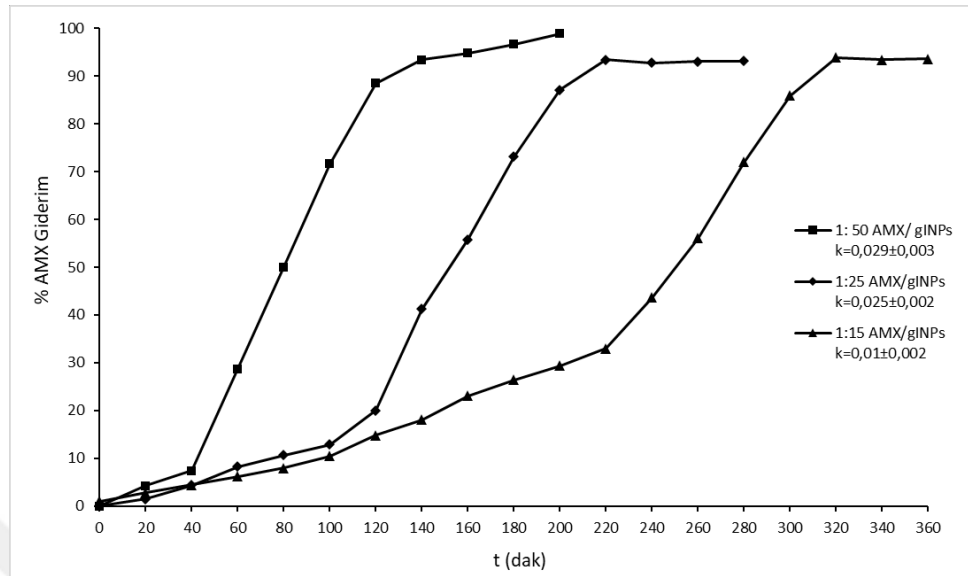
1:25 AMX/gINPs oranında ise ilk 120 dakikada %21 ‘lik giderim, 120 – 220 dakika arasında %72’lik giderim, en sonda ise sadece %1 lik giderim yüzdesi elde edilerek reaksiyon tamamlanmıştır.

1:15 AMX/gINPs oranında ise ilk 200 dakikadaki mekanizma %29’luk giderim, 200 – 320 dakika arasındaki mekanizma %62’lik, en sonda ise reaksiyon süresi uzatılmasına rağmen herhangi bir giderim olmamıştır.

Şekil 3.13’de farklı AMX/gINPs oranlarına göre giderim grafikleri incelendiğinde öncelikle düşük oranda giderim miktarı gözlenirken belli bir süreden sonra; 1:50 için 40.dakika – 1:25 için 120.dakika – 1:15 için 220.dakika; hızlı bir giderim mekanizmasının devreye girdiği daha sonra ise 1:25 ve 1:15 AMX/gINPs oranlarında görüldüğü üzere reaksiyon süresinin uzatılmasına rağmen giderimin durduğu ve de sistemin dengelendiği görülmektedir.



Şekil 3.12. Farklı AMX/gINPs oranlarında giderim (a) 1:50 (b) 1:25 (c) 1:15 (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $\text{pH}_i = 2,0$ - $\text{gINPs} = 0,04\text{ g/L}$)



Şekil 3.13. Farklı AMX/ INPs oranlarında giderim yüzdesi karşılaştırması (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $\text{pH}_i = 2,0$ - $\text{gINPs} = 0,04\text{ g/L}$)

Bu çalışmadan elde edilen reaksiyon hız sabitleri; Machado vd. [76] tarafından yapılan yeşil sentez demir nanopartikülleri ile amoksisilin giderim çalışmasında hesaplanan hız sabiti katsayılarından 30 kat daha fazladır. Ayrıca Mitchell vd. [77] tarafından yapılan kimyasal sentez demir nanopartikülleri ile amoksisilin giderim çalışmasında tespit edilen 27 dakikalık yarılanma süresi ile aynıdır. Bu da gINPs 'ın kimyasal proseslerin giderim verimini yakalamış olduğunu göstermektedir.

3.2.2.2. Başlangıç pH Etkisi

Kirletici giderim mekanizmalarının (adsorpsiyon, indirgeme, çöktürme) kontrolünde pH önemli bir faktördür. Amoksisilin ile biyo-sentez demir nanopartikül çözeltilerinin karışımının orijinal pH değeri 2'dir. pH etkisinin incelenmesi için 2, 5, 8 ve 11 değerlerinde analiz yapılmıştır. pH değerleri 8 ve 11 'de beher çeperine nano demir partiküllerinin yapışması sebebi ile deneyin tekrarlanabilirliği sağlanamadığı için ortalama sonuç verilememiştir. Tablo 3.3'te deney verileri görülmektedir.

Tablo 3.3. Farklı Başlangıç pH- Giderim Tablosu

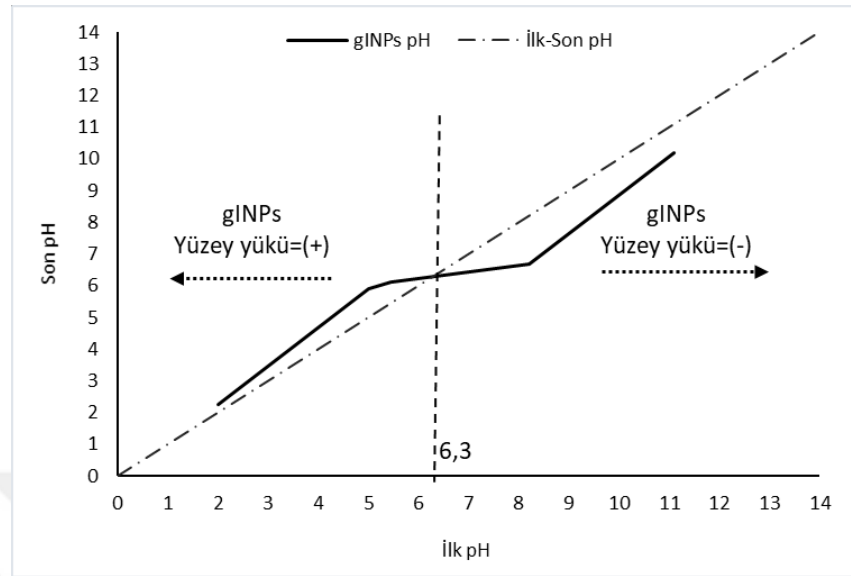
pH _i	pH _e	% AMX Giderimi	AMX (mg/L)	gINPs (g/L)	Süre (dak)	T _i °C	T _e °C
2,00	2,05	99	4,8	0,04	200	22	28
2,00	2,00	99	5,2	0,04	200	20	29,5
2,00	2,02	99	5,2	0,04	200	22	27,5
5,50	6,12	85	4,9	0,04	200	22	25
5,20	5,90	86	4,8	0,04	200	22	25
5,10	5,90	85	5,3	0,04	200	22	25
8,20	6,70	62	5,3	0,04	260	24	28
11,10	10,19	26	5,1	0,04	200	22	27,7
Diğer Deney Parametreleri: T _i = 22 °C - AMX=5 mg/L - gINPs=0,04 g/L							

Artan başlangıç pH değerleri ile amoksisilin giderim veriminin düştüğü görülmüştür. pH değerinin 2’den 11’e çıkması sonucunda amoksisilin giderimi verimi %99 ‘dan %26’ya düşmüştür. Asidik ortamın amoksisilin giderimi için uygun olduğu görülmüştür. Tablo 3.4’te birinci ve ikinci dereceden denklemlere ait kinetik değerler verilmiştir. R² değerleri karşılaştırıldığı zaman reaksiyonun birinci dereceden olduğu saptanmıştır.

Tablo 3.4. Farklı Başlangıç pH- Kinetik Değerler

pH _i	1.Dereceden Denklem			2.Dereceden Denklem		
	k x 10 ⁻² (dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)	k x 10 ⁻² (L mg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ² x10 ⁻²	t _{1/2} (dak)
2	2,9±0,2	95±2	24±1,4	5,24±0,7	67±8	110±31
5	1,3±0,2	94±1	55±0,7	0,8±0,2	89±6	646±49
8	0,65	94	107	0,21	0,80	680
11	0,26	94	267	0,1	0,67	740

Şekil 3.14’teki grafik biyo-sentez demir nanopartiküllerinin sıfır yük noktasının (pH_{zpc}) 6,3 olduğunu göstermektedir. 6.3 değerinin altında nanopartikül yüzeyi pozitif (+) ve üzerinde ise negatif (-) yüklenecektir.



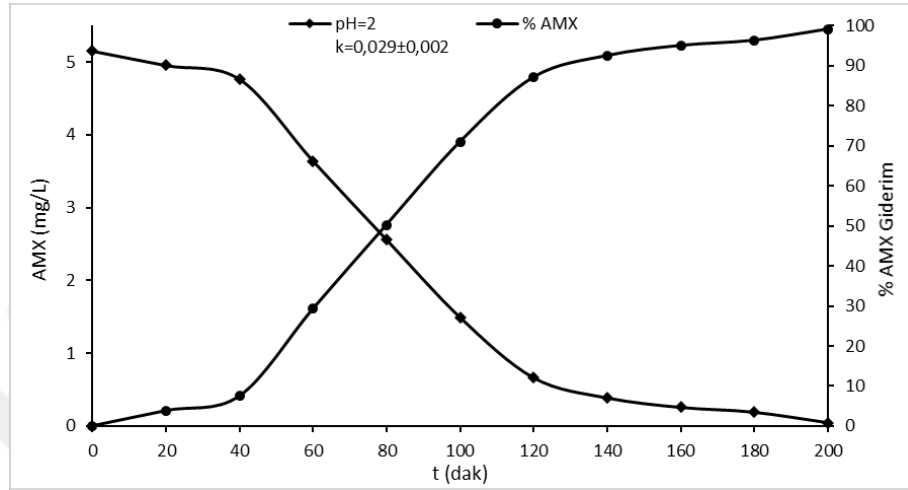
Şekil 3.14. gINPs Sıfır yük noktası

Çözelti pH değerine göre; nanopartikül yüzey yükü ve yapısı ile amoksisilinin iyonlaşması değişmektedir. Amoksisilin sıfır yük noktası 4,7 [78] iken; gINPs 'ın sıfır yük noktası deneysel olarak bölüm 2.1.8 'deki drift metodu ile 6,3 olarak tespit edilmiştir.

Amoksisilinin farklı pKa değerlerinde iyonlaşan 3 farklı fonksiyonel grubu vardır. Bunlar; karboksil grubu- COOH ($pK_{a1} = 2,69$), amino grubu - NH₂ ($pK_{a2} = 7,49$) ve hidroksil grubu ($pK_{a3} = 9,63$). Asidik ortamda amino grubunun NH₃⁺ 'ya dönüşmesi sebebi ile (+) yüklü, bazik ortamda ise hidroksil grubunun O⁻ ve de karboksil grubunun COO⁻ 'ye dönüşmesi sebebi ile (-) yüklenmektedir. Farklı başlangıç pH değerlerinde ise bu sebeple farklı mekanizmalar devreye girmektedir [79].

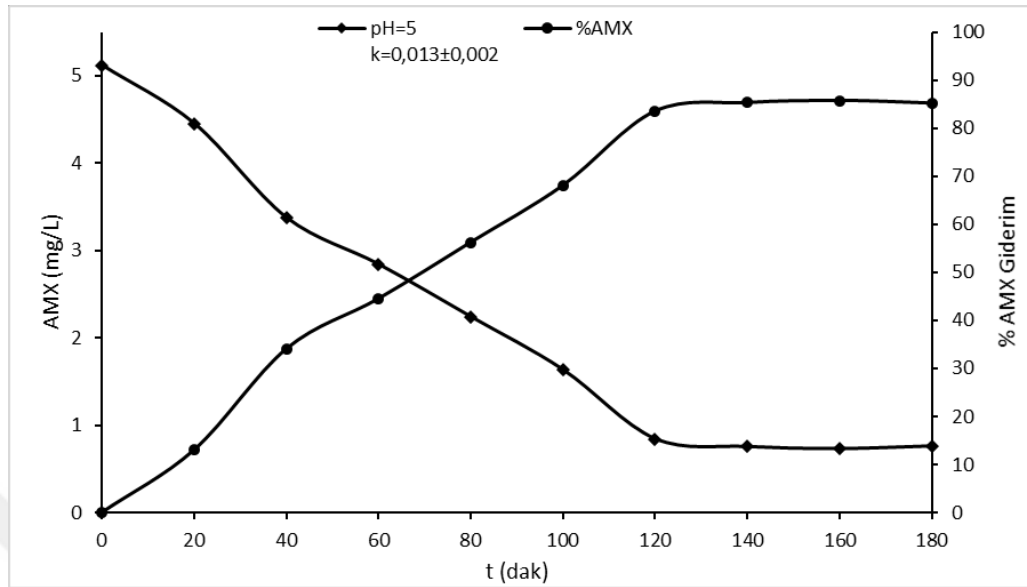
Şekil 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18'de değişen pH değerlerine göre elde edilen giderim grafikleri gösterilmiştir. pH değeri 2'de en hızlı ve de yüksek verimli reaksiyon elde edilmiştir. Artan pH sonucunda ise amoksisilin giderim verimi düşmüş, yüksek pH'larda reaksiyon süresi uzatılmasına rağmen giderim yüzdesinde bir artış gözlemlenmemiştir. Asidik ortamda pH 2 ve 5 'te ilk 120 dakikada sırasıyla %87 ve %84 oranında hızlı bir giderimin olduğu daha sonra reaksiyonun yavaşladığı görülmüştür. Bazik ortamda ise pH 8 ve 11'de sırasıyla 180. ve 120. dakikadan sonra giderimin durduğu görülmüştür. Reaksiyon süresinin uzatılmasına rağmen herhangi bir değişiklik olmamıştır. pH 8 ve 11

değerlerinde Şekil 3.16’da görüldüğü üzere demir nanopartikülleri beher çevresine yapışarak çökelme mekanizmasının devreye girdiği görülmüştür.



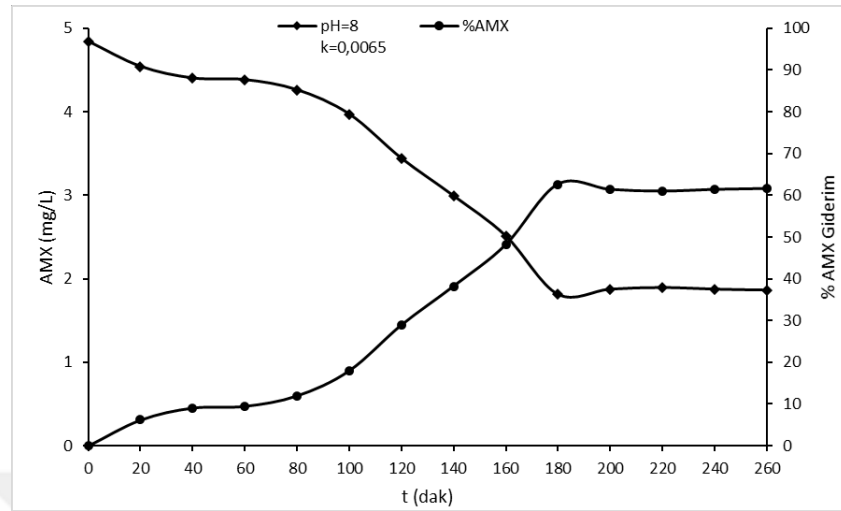
Şekil 3.15. pH 2 değerinde AMX giderimi (Diğer Deney Parametreleri: $T_1 = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - AMX=5 mg/L - gINPs=0,04 g/L)

Çözelti başlangıç pH değeri 2 olduğu zaman; AMX ‘in yüzey yükü; amino (-NH₂) fonksiyonel grubuna bağlı; (+) değerlikli ve gINPs ‘ın yüzey yükü de (+) değerlikli olacaktır. Aynı yüklerin olması sebebi ile adsorpsiyon mekanizması yüklerin itme gücünden dolayı etkin olamayacaktır. Buradaki adsorpsiyon mekanizması, gINPs ‘ın yüzeyindeki 18 nm çapındaki gözeneklere 1,24 nm moleküler çapı olan AMX’in girmesi ile mümkün olacaktır. Oksit katman içinde metalik katmana doğru amoksisilin moleküllü ilerleyecektir [80]. Metalik yüzeyde de demir korozyonuna bağlı olarak meydana gelen Fe²⁺ (0.44 V) iyonları ile AMX (0.45 V) [81] arasında reaksiyon oluşup, beta-laktam halkasının açılması ve kırılması ile indirgenmesi söz konusu olmaktadır. Bir süre sonra ise AMX parçalanması ile oluşan yan ürünler gözeneklere dolması sebebi ile AMX’in oksit katmandan metalik katmana ilerleyişi azalacağı için reaksiyon yavaşlayacak ve de dengeye ulaşacaktır [82]. pH 2’deki giderim grafiği (Şekil 3.15) incelendiği zaman ilk 40 dakika oluşan yavaş giderimin adsorpsiyon, 40 – 120 dakika arasında hızlı amoksisilin degradasyonu ve de 120 – 200 dakika arasında meydana gelen reaksiyon yavaşlamasını ise gözeneklerin dolmasına bağlı yavaşlama olarak açıklanabilir.

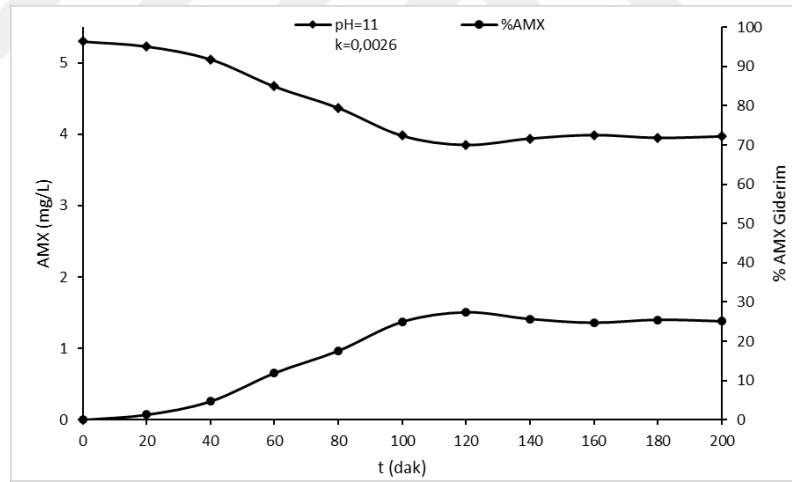


Şekil 3.16. pH 5 değerinde AMX giderimi (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - AMX=5 mg/L - gINPs=0,04 g/L)

Çözelti başlangıç pH değeri 5 olduğu zaman; AMX'in net yükü (-) değerlikli olurken gINPs'ın yüzey yükü ise (+) değerlikli olacağı için elektriksel yük çekimine bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasında artış olmaktadır. Bu da ilk 40 dakikadaki hızlı AMX giderim yüzdesini açıklamaktadır. Diğer yandan ise başlangıç pH değerinden dolayı ortamdaki OH^- iyonlarının artması neticesinde demir nanopartikül yüzeyinde demir hidroksitleri ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$) oluşarak oksit katmanın kalınlaşmasına sebep olacaktır. Bu da reaksiyonun yavaşlamasına sebep olmaktadır [83]. pH 5'deki giderim grafiği (Şekil 3.16) incelendiği zaman ilk 40 dakikada hızlı bir giderimin olduğu, 40 – 120 dakika arasında reaksiyonun hızlandığı 120 dakikadan sonra reaksiyonun dengelendiği görülmektedir.



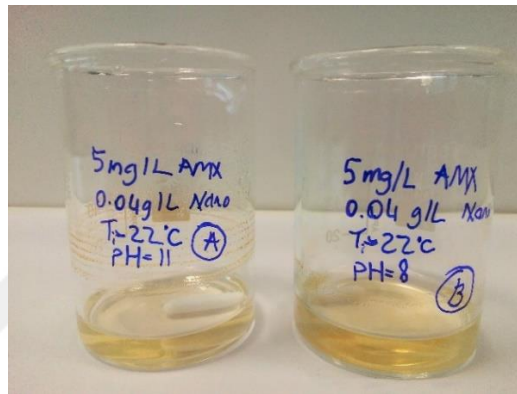
Şekil 3.17. pH 8 değerinde AMX giderimi (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - AMX=5 mg/L - gINPs=0,04 g/L)



Şekil 3.18. pH 11 değerinde AMX giderimi (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - AMX=5 mg/L - gINPs=0,04 g/L)

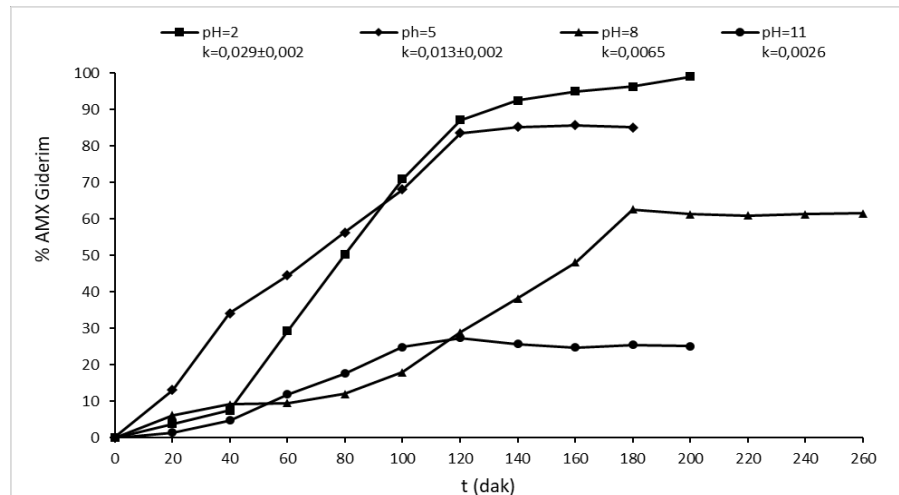
Başlangıç pH değerleri 8 ve 11’de ise AMX ve gINPs’ ın molekül ve de yüzey yüklerinin (-) olması nedeniyle elektrostatik itme nedeniyle adsorpsiyon mekanizmasının etkisi az olacaktır. Oksik katmanında fazla kalınlaşması neticesinde de oksit katmandan metal yüzeye ulaşan amoksisilin miktarı da azalacağı için indirgeme yüzdesi de azalacaktır. Sonuç olarak giderim verimi düşük seviyelerde kalmıştır. Şekil 3.17 ve 3.18 incelendiği zaman ilk 80 dakika gözeneklere girişe bağlı adsorpsiyon, 80 – 180 dakika arasında AMX

indirgeme ve sonrasında reaksiyonun dengelendiği görülmektedir. Sonuç olarak pH 8'den sonra oluşan demir hidroksitleri daha kalın bir katman meydana getirerek reaksiyonun 11 kat daha yavaş ilerleyip dengeye ulaşmasına sebep olmaktadır. Yüksek pH değerinden dolayı Şekil 3.19'da görüldüğü üzere demir hidroksitleri ile çökeltme mekanizması da devreye girmiştir.



Şekil 3.19. pH 8 ve 11 değerlerindeki çökeltme görünüşü

Şekil 3.20'de ilk 120 dakikada tespit edilen giderim yüzdeleri artan pH ile azalarak; pH 2'de %87, pH 5'de %84, pH 8 'de %29, pH 11' de %27 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 20. Farklı pH değerlerinde giderim yüzdesi karşılaştırması (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - AMX=5 mg/L - gINPs=0,04 g/L)

3.2.2.3. gINPs Dozu Etkisi

Biyo-sentez demir nanopartiküllerinin dozunun amoksisilin giderimine etkisini test etmek üzere 0,01 – 0,02 – 0,04 g/L gINPs dozunda çalışılmıştır. Tablo 3.5’te deney verileri görülmektedir.

Tablo 3.5. Farklı gINPs Doz- Giderim Tablosu

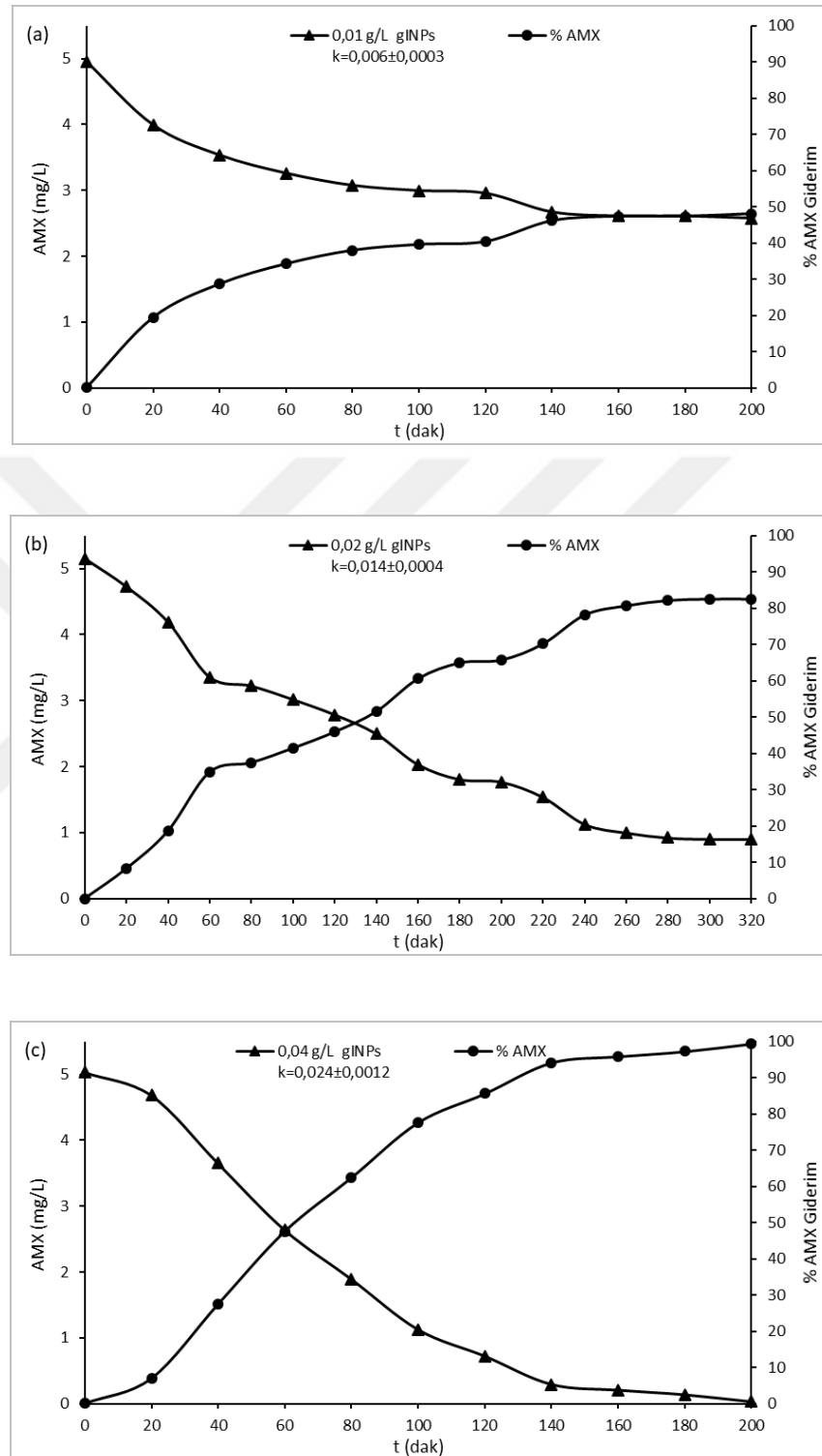
gINPs (g/L)	% AMX Giderimi	Süre (dak)	AMX (mg/L)	T _i °C	T _e °C	pH _i	pH _e
0,01	48,3	200	4,6	22	27	2,0	2,2
0,01	47,8	200	5,3	22	30,5	2,0	2,4
0,01	48,0	200	5,2	22	26	2,0	2,2
0,02	83,6	300	5	22	27	2,0	2,0
0,02	83,9	300	5,3	22	30,6	2,0	2,4
0,02	83,0	300	4,8	22	30	2,0	2,2
0,04	99,40	200	4,97	22,2	26,6	2,0	2,0
0,04	99,59	200	4,89	22	29,4	2,0	2,2
0,04	99,24	200	5,24	22,4	27,2	2,0	2,0
Diğer Deney Parametreleri: T _i = 22 °C - AMX=5 mg/L – pH _i =2							

Artan gINPs dozu ile yüzey alanında artış neticesinde amoksisilin giderim yüzdesinde de artış görülmüştür. gINPs dozunun 0,01g/L den 0,04 g/L ye artırılması ile giderim yüzdesinde %50 oranında artış olmuştur.

Tablo 3.6. Farklı gINPs Doz- Kinetik Değerler

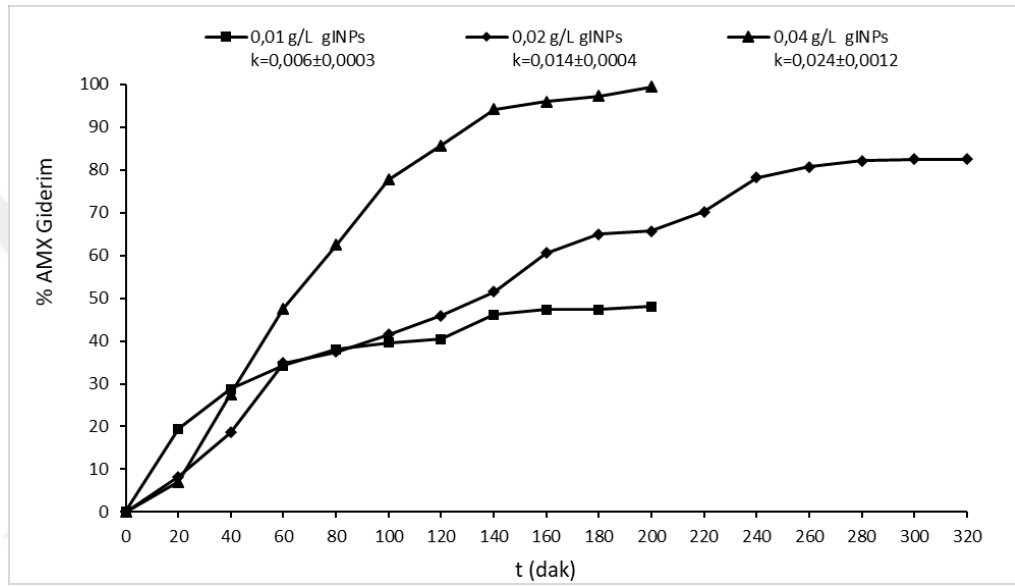
gINPs (g/L)	1.Dereceden Denklem			2.Dereceden Denklem		
	k x 10 ⁻³ (dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)	k x 10 ⁻² (Lmg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)
0,01	6±0,3	94±2	120±6,2	1,08±0,7	58±5	74±8,4
0,02	14±0,4	96±1	50±6,4	0,34±0,0	90±2	1493±22
0,04	24±1,2	94±1	29±0,92	0,9±0,00	91±1	5903±7

Tablo 3.6’deki kinetik analiz sonucuna göre reaksiyonun en yüksek R² değeri olan birinci dereceden denkleme göre oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.21. Farklı gINPs dozlarında giderim (a) 0,01 g/L (b) 0,02 g/L (c) 0,04 g/L (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^\circ\text{C}$ - AMX=5 mg/L - $\text{pH}_i=2$)

Şekil 3.21’de gINPs dozlarının giderim verimi incelendiği zaman en çok ve hızlı amoksisilin gideriminin 0,04 g/L ‘de olduğu görülmüştür. 0,01 g/L ve 0,02 g/L dozun son 60 dakikadaki giderim sırasıyla %2,5 ve %4,4 olarak tespit edilmiştir. İki dozda da reaksiyon süresi uzatılmasına rağmen giderimin durduğu gözlemlenmiştir. 0,04 g/L dozunda ise son 60 dakikadaki giderim %5,3 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.22. Farklı gINPs dozlarında giderim yüzdesi karşılaştırması (Diğer Deney Parametreleri: $T_i = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - AMX=5 mg/L – $\text{pH}_i = 2$)

Şekil 3.22’de üç farklı dozun giderim karşılaştırılmasına bakıldığında 0,04 g/L’nin 140.dakikaya kadar hızlı bir giderim yaptığı daha sonra yavaşlayarak 200 dakikada %99 luk giderim yüzdesine ulaştığı görülmüştür. 0,02 ve 0,01 g/L dozlarında ise ilk 100 dakikada %40’lık giderim yüzdesine ulaştıkları fakat 0,01 g/L dozunun reaksiyonun yavaşlaması neticesinde reaksiyonu tamamladığı % 48’lik giderim yüzdesine ancak ulaşabildiği görülmüştür. 0,02 g/L dozunun ise reaksiyon yavaşlaması 240.dakikadan sonra olmuştur ve o da reaksiyonu %82,5 giderim yüzdesi ile tamamlamıştır.

Farklı dozlar ile yapılan çalışmalar neticesinde artan gINPs dozu ile giderim veriminin de arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise artan doz ile beraber toplam yüzey alanının artışına bağlı olarak reaksiyon aktif alanların artması olarak açıklanmaktadır [84].

3.2.2.4. Başlangıç Sıcaklık Etkisi

Başlangıç sıcaklık etkisinin amoksisilin giderimine etkisini test etmek üzere 25 °C (298 K), 30 °C (303 K), 35 °C (308 K)'de çalışılmıştır. Deney verileri Tablo 3.7'de görülmektedir.

Tablo 3.7. Farklı Başlangıç Sıcaklık- Giderim Tablosu

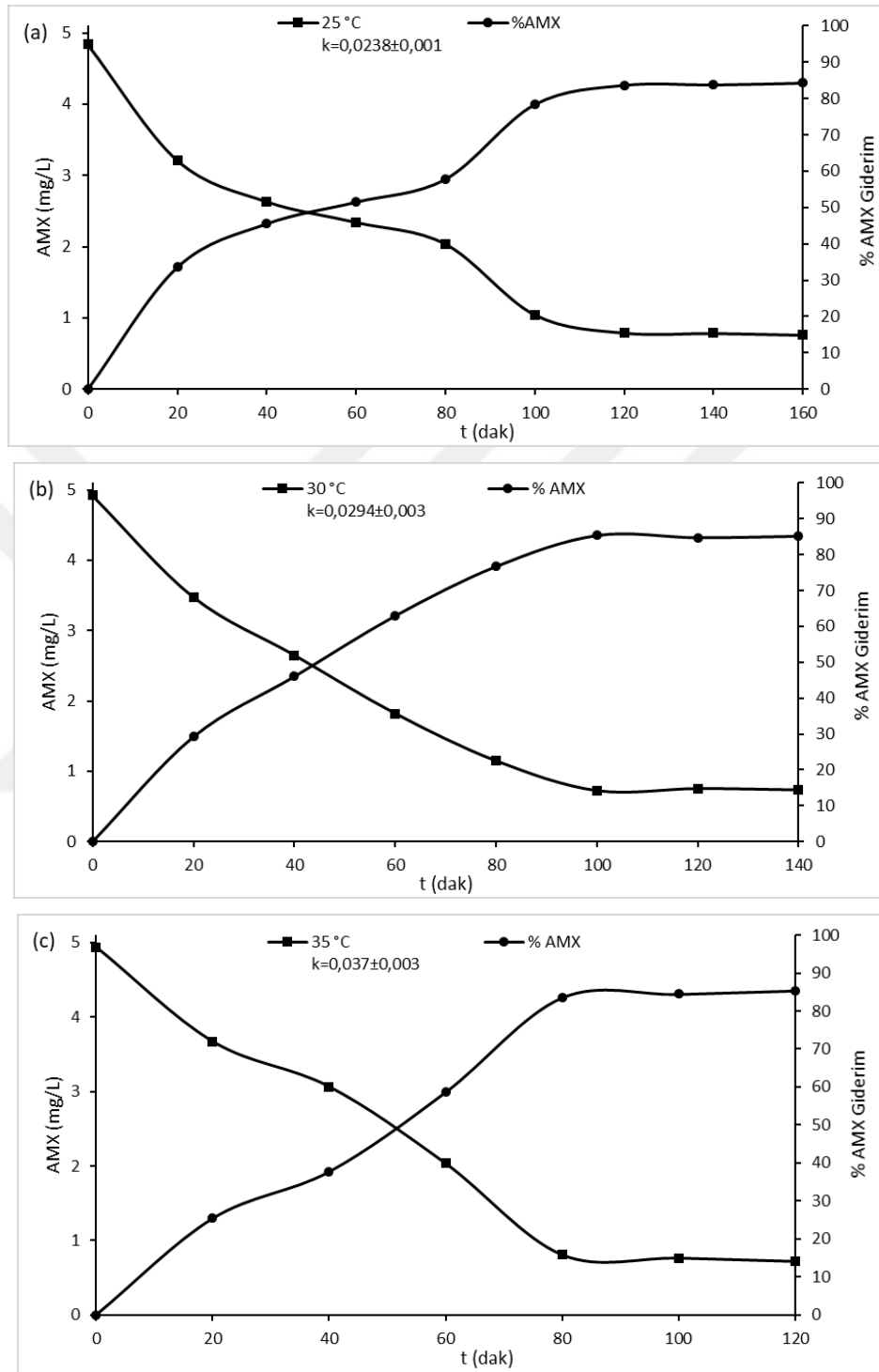
T _i °C	T _e °C	% AMX Giderimi	AMX (mg/L)	gINPs (g/L)	Süre (dak)	pH _i	pH _e
25	24,2	84,6	4,8	0,04	160	2,00	2,30
25,5	24,4	84	4,8	0,04	160	2,00	2,03
26	25,3	85	4,9	0,04	160	2,00	2,20
30,5	24,4	85,3	5	0,04	140	2,03	2,31
31	27	85	4,8	0,04	140	2,00	2,21
31	26,5	84,7	4,9	0,04	140	2,10	2,23
35	24,2	86,6	4,8	0,04	120	2,00	2,20
35,5	24,9	86	4,9	0,04	120	2,00	2,21
36	27,7	85	5.1	0,04	120	2,00	2,19
Diğer Deney Parametreleri: AMX=5 mg/L - pH _i =2 - gINPs=0,04 g/L							

25, 30 ve 35 derecedeki reaksiyonların giderim yüzdeleri sırasıyla %84, %85 ve %85 olup artan sıcaklık ile dengeye ulaşma süreleri de azalmıştır. Tablo 3.8'deki kinetik değerler karşılaştırmasına göre yüksek R² değerine sahip olması sebebi ile reaksiyon birinci dereceden denkleme uymaktadır.

Tablo 3.8. Farklı Başlangıç Sıcaklık- Kinetik Değerler

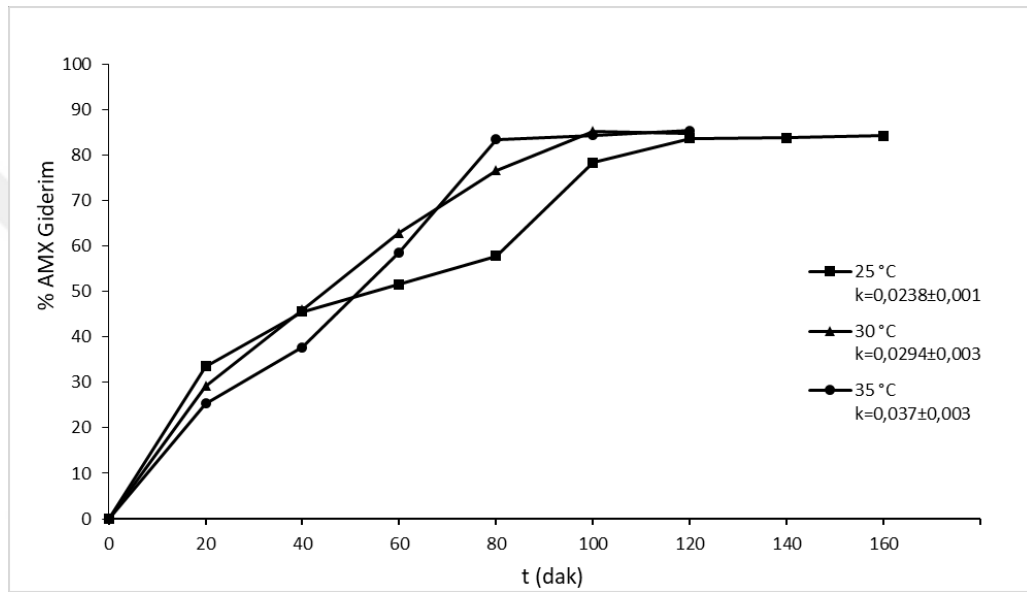
T _i (°C)	1.Dereceden Denklem			2.Dereceden Denklem		
	k x 10 ⁻² (dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)	k x 10 ⁻² (Lmg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ² x 10 ⁻²	t _{1/2} (dak)
25	2,38±0,1	94±0	56±0,5	0,81±0,2	89±2	596±11
30	2,94±0,3	97±1	46±0,5	1,01±0,0	88±3	489±22
35	3,7±0,9	93±0,5	39±2,0	1,22±0,0	87±4	401±13

Şekil 3.23'de giderim yüzdeleri verilen üç farklı sıcaklığın kinetik hızları 25, 30 ve 35 derece için sırasıyla 0,0238; 0,0294 ve 0,037 olmasına rağmen yüzde giderim değerleri %84, %85 ve %86 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.23. Farklı başlangıç sıcaklık değerlerinde giderim (a) 25°C (b) 30°C (c) 35°C (Diğer Deney Parametreleri: AMX=5 mg/L - pH_i=2 - gINPs=0,04 g/L)

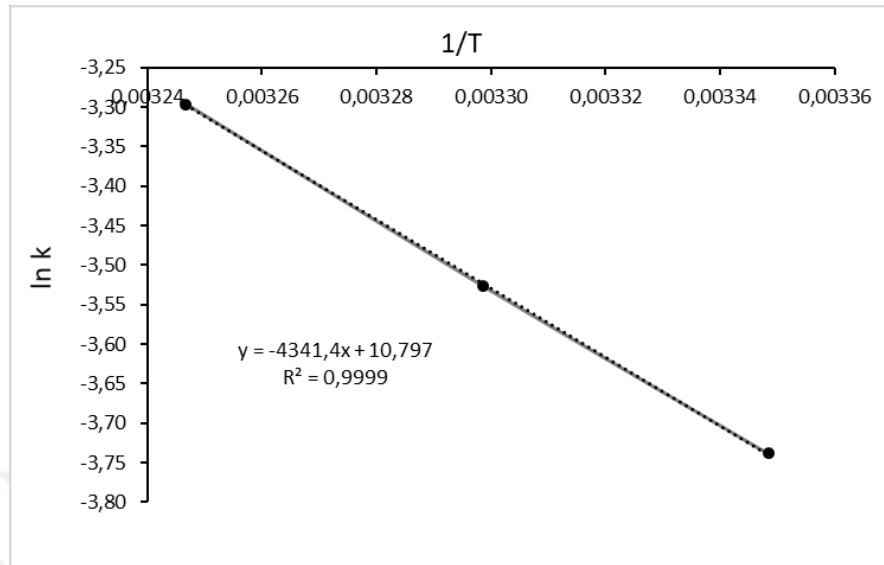
Şekil 3.24 'de sıcaklıkların ilk 20 dakikadaki giderim yüzdeleri karşılaştırılmasına bakıldığında zaman 25, 30 ve 35 derecelerin giderim yüzdesi sırasıyla %34, %29, %25 olarak ölçülmüş ve fakat reaksiyonların dengeye ulaştıkları andaki giderim verimleri birbirlerine çok yakın sonuçlar vermiştir. Reaksiyon sürelerinin uzatılmasıyla da giderim veriminde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.24. Farklı başlangıç sıcaklık değerlerinde giderim yüzdesi karşılaştırması (Diğer Deney Parametreleri: AMX=5 mg/L - pH_i=2 - gINPs=0,04 g/L)

Termodinamik analiz sonuçları ise Arrhenius ve Van't Hoff grafiklerinden elde edilmiştir. 5 mg/L AMX, 0,04 g/L gINPs dozu ve pH 2 değerindeki deney koşullarında 25, 30 ve 35 C°'de hesaplanan hız sabitleri kullanılarak Arrhenius denkleminde ait grafiksel çizimin (ln k ve 1/T) eğiminden aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Arrhenius denkleminde göre grafiğin eğimi, aktivasyon enerjisinin (ΔG^a) gaz sabiti (R) değerine bölümünün eksili değeridir.

Şekil 3.25'deki grafiğin eğimi -4341,4 olup, aktivasyon enerjisi; 36 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



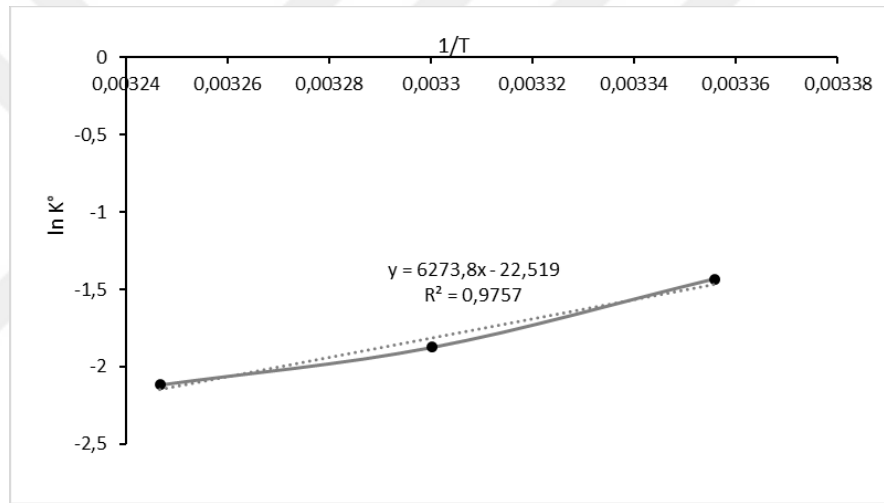
Şekil 3.25. Arrhenius Grafiği

25, 30 ve 35 derecede hesaplanan denge sabiti (K^0) kullanılarak Van't Hoff denkleminin ait grafiksel çizimin ($\ln K^0$ ve $1/T$) eğiminden entalpi değeri bulunmuştur. Van't Hoff denkleminin göre grafiğin eğimi, entalpi değişiminin (ΔH^0) gaz sabiti (R) değerine bölümünün eksili değeridir. Aynı zamanda grafiğin y eksenini kestiği değer ise entropi değişiminin (ΔS^0) gaz sabiti (R) değerine bölümüdür.

Şekil 3.26'teki grafiğin eğimi 6273.8 olup, entalpisi -52 kJ.mol^{-1} ve de entropisi $0,187 \text{ kJ mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.9'da termodinamik parametreler görülmektedir. Sıcaklık değişimine bağlı olarak yapılan termodinamik analiz sonucunda negatif ΔG^0 ve ΔS^0 değeri reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve negatif ΔH^0 değeri ise ekzotermik olduğunu göstermektedir [85]. ΔG^0 mutlak değerinin sıcaklık ile artış göstermesi nedeniyle reaksiyonun artan sıcaklık ile hızlanmakta olduğu sonucu çıkmaktadır [86]. Bu sonucu; artan sıcaklık değerleri 25, 30 ve 35 °C 'ye sırasıyla karşılık gelen 0,0238, 0,0294 ve 0,037 dak^{-1} artan hız sabit sonuçları da desteklemektedir. Ekzotermik reaksiyon ise prosesin enerji açısından stabil olduğunu ve de bağ oluşumu ile gerçekleştiğini göstermektedir [87]. Ancak artan sıcaklığa bağlı reaksiyonun ilk 60 dakikasında hızlı giderim yüzdesi elde edilmiş olsa da ekzotermik reaksiyon olması nedeniyle reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kayması nedeniyle ancak % 83 giderim verimine ulaşabilmiştir.

Tablo 3.9. Termodinamik Parametreler

T (K)	ΔG° (kJ/mol) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298	-108	-52	0,187
303	-109	-52	0,187
308	-110	-52	0,187
Diğer Deney Parametreleri: pH _i =2 – AMX=5mg/L- gINPs=0,04 g/L			



Şekil 3.26. Van't Hoff Grafiği

3.2.2.5. Atıksudan Amoksisilin Giderimi

Sentetik olarak hazırlanan evsel atıksu içeriğinde amoksisilin giderimi analizi yapılmıştır. Stok olarak hazırlanan atıksu 1:100 oranında seyreltilerek, amoksisilin konsantrasyonu 5 mg/L olacak şekilde 50 mL'lik çözelti içinde 0,04 g/L ve 0,08 g/L dozundaki gINPs ile reaksiyona sokulmuştur. AMX/ gINPs 1:50 oranında % 70; 1:100 oranında ise % 100 giderim elde edilmiştir. Evsel atıksu pH ve sıcaklık değerleri değiştirilmemiştir. pH değeri amoksisilin ve atıksu karışım değeridir. Tablo 3.10'da atıksudaki giderim deney verisi görülmektedir.

Tablo 3.10. Atıksu Amoksisilin Giderimi

% AMX Giderim Verimi	AMX (mg/L)	gINPs (g/L)	AMX/gINPs	Süre (dak)	k (dak ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (dak)
70	5,4	0,04	1:50	240	0,0023	0,93	301
100	5,2	0,08	1:100	180	0,02	0,95	35
Diğer Deney Parametreleri: pH _i =2.4 – T _i = 27.8°C – Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): 500 mg/ L							

Amoksisilin gideriminin atıksu içinde giderimi ise 180 dakika içerisinde % 100 degradasyon sağlaması mevcut yapılmış olan atıksu giderim çalışmalarına göre 8 kat daha hızlı ve 20 kat daha yüksek giderim verimine sahiptir [88].

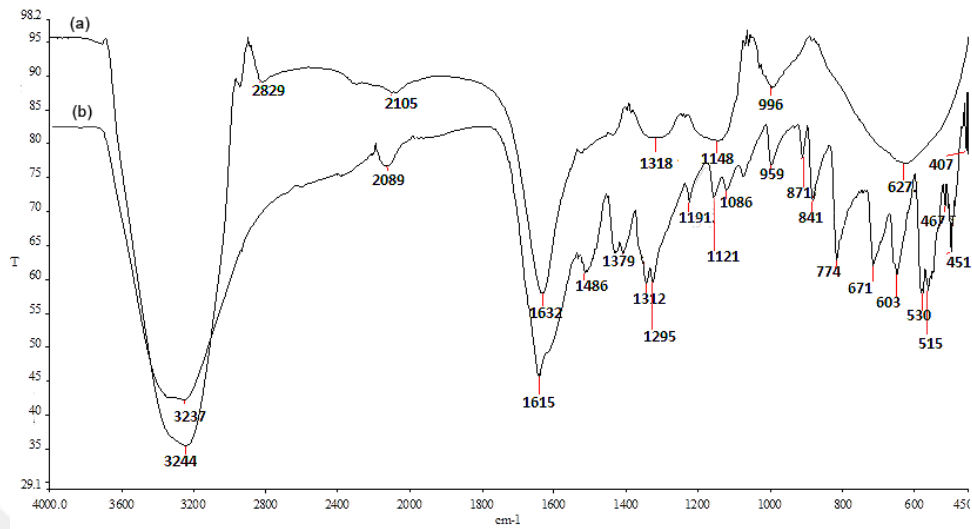
3.2.3. Giderim Mekanizması Analiz Yöntemi

Biyo-sentez demir nanopartiküllerinin amoksisilin ile reaksiyonuna bağlı olarak nanopartikül metalik yüzeyinde ve oksit katmandaki mekanizmaların tespiti için çeşitli analizler yapılmıştır.

3.2.3.1. FTIR Analizi

Demir nanopartiküllerin amoksisilin ile reaksiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.27’de verilmiştir.

Şekil 3.27.a’da biyo-sentez demir nanopartiküllerin çözeltisinin sinyalleri görülmektedir. Sinyallerin ait olduğu bağların bilgisi ise; 627 cm⁻¹ Fe – O bağı [89] ; 3244 cm⁻¹ O – H gerilmesi, 2829 cm⁻¹ karboksilik asit kaynaklı C – H gerilmesi, 2105 cm⁻¹ C≡C alkin zayıf gerilmesi, 1632 cm⁻¹ C=O (amide I) gerilmesi, 1318 cm⁻¹ karboksilik asit kaynaklı O – C gerilmesi, 996 cm⁻¹ ve 1148 cm⁻¹ alkol ve fenollere ait C – O gerilmesidir [90].



Şekil 3.27. (a) Reaksiyon öncesi gINPs çözeltisi FTIR spektrumu (b) Reaksiyon sonrası gINPs çözeltisi FTIR spektrumu

Şekil 3.27.b’de ise amoksisilin ile reaksiyonunun sonrasında gINPs yüzeyinde oluşan reaksiyonlar neticesindeki yeni sinyaller görülmektedir. Sinyallerin ait olduğu bağlar ise; 407 ve 467 cm^{-1} Fe – O bağı, 1379 ve 671 cm^{-1} – CH₂ ve – CH₃ bükülmesi [91]; 871, 841, 774 cm^{-1} C – H düzlem dışı bükülmesi, 1486 cm^{-1} düzlem içi bükülmesi aromatik halka bükülmesi [92], 1312 ve 1295 cm^{-1} C – O karboksilik asit (– COOH) gerilmesi, 1086 ve 1191 cm^{-1} O – C gerilmesi, 1121 cm^{-1} sulfoksit (S=O) gerilmesi, 1615 cm^{-1} NH₂ (primer amin) düzlem içi bükülmesi ve 3237 cm^{-1} O – H gerilmesidir.

AMX ile reaksiyona gire gINPs yüzeyinden alınan sinyaller, AMX degradasyonu sonucunda oluşan yan ürünlerin mevcut olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sinyaller beta-laktam halkasının açılıp kırılması neticesinde ayrılan fonksiyonel gruplar tarafından oluşturulmaktadır [93]. Wang vd. [94] tarafından yapılan çalışmada da amoksisilin degradasyonu ile yan ürünlerin oluşumu – COOH, – CH₂ ve – CH₃ bağlarına bağlı sinyaller ile tespit edilmiştir.

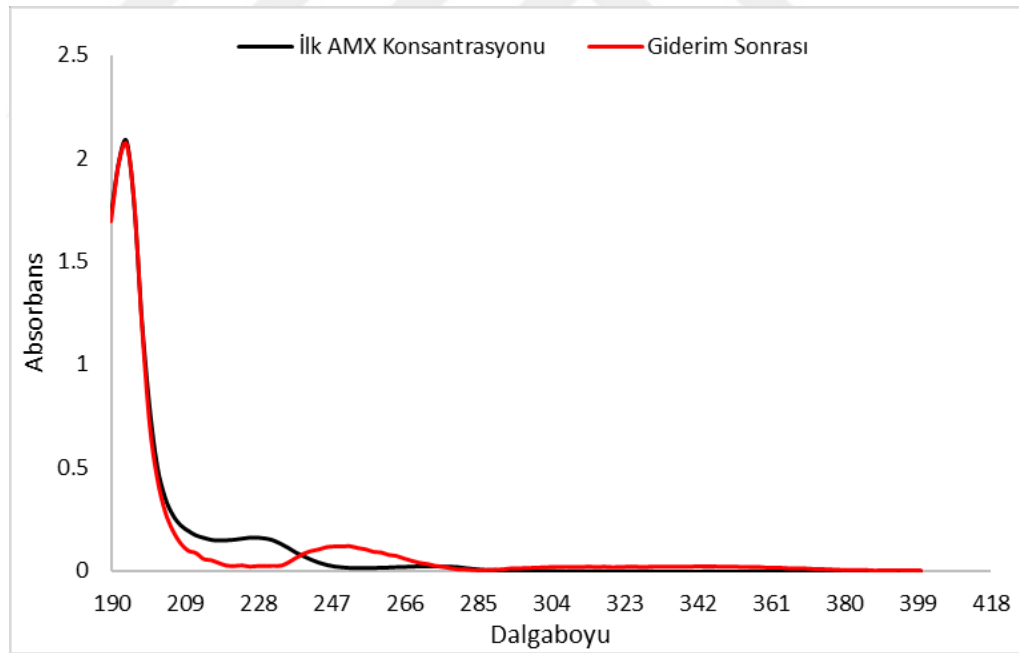
3.2.3.2. UV Analizi

Amoksisilin ve de gINPs reaksiyonunun UV Spektrofotometre ile grafiksel görüntüsü Şekil 3.28’da verilmiştir. 228 nm’deki amoksisilin giderimine bağlı pik azalışı görülmektedir. Diğer tarafta ise 236 – 254 nm arasında oluşan yan ürünlere bağlı bir artış

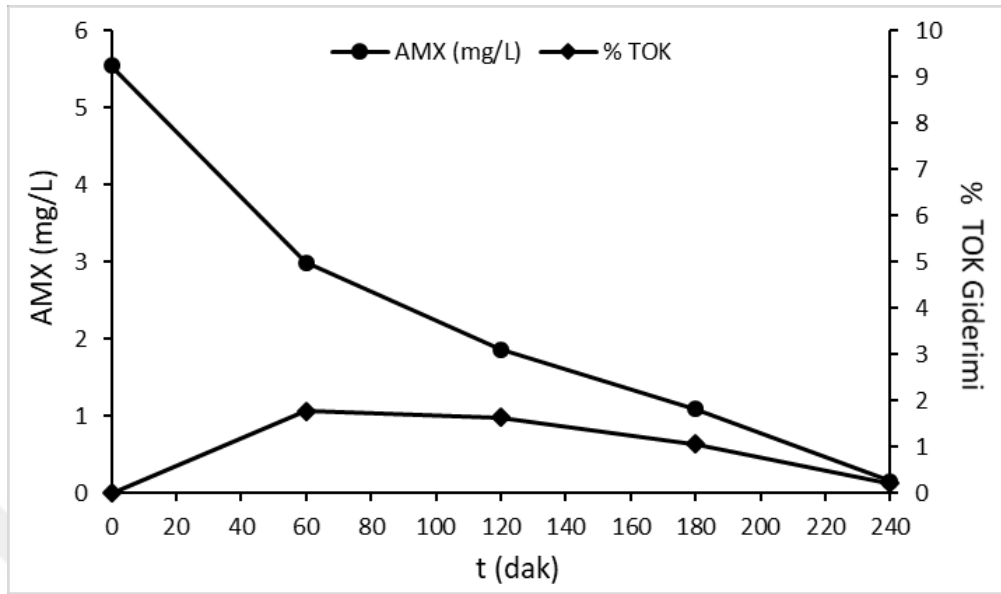
olmuştur. Weng vd. [95] tarafından yapılan çalışmada UV- Vis Spektrofotometre analizinde 228,3 nm’ deki beta-laktam halkasına bağlı olarak oluşan pikin, ilerleyen sürede amoksisilin giderimi ile azaldığı gözlemlenmiştir.

3.2.3.3. TOK Analizi

Toplam organik karbon analizi ile karbon miktarındaki değişim analiz edilmiştir. Şekil 3.28’deki UV analizinin yapıldığı aynı deneyden alınan eş zamanlı numuneler ile TOK analizi de yapılmıştır. % 99 AMX gideriminin olmasına karşın Şekil 3.29’da gösterildiği üzere karbon gideriminin olmadığı tespit edilmiştir. Weng vd. [96] tarafından yapılan bir çalışmada aynı sonuç alınmıştır. AMX giderimi ile TOK analizi karşılaştırıldığında AMX giderimi olurken toplam karbon miktarında bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Bu da degradasyon mekanizmasının oluştuğunu ve oluşan son ürünlerin tekrar çözeltiye geçtiği ve de AMX ile aynı miktarda karbon içerdiğini göstermektedir.



Şekil 3.28. Amoksisilin gideriminin UV spektrası



Şekil 3.29. TOK ve %AMX giderim karşılaştırması

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar ve Öneriler

Biyo-sentez demir nanopartikülleri ile amoksisilin giderim analizlerine ait sonuçlar bu bölümde sıralanmıştır.

1. Keçiboynuzu meyve kabuğundan elde edilen ekstrakt ile sentezlenen demir nanopartiküllerinin karakterizasyonu için çeşitli analizler yapılmıştır. Bu analizlerin sonucunda nanopartiküllerin ortalama 7 ± 5 nm boyutlarında, küresel şekilde, monodispers dağılımında, yüzde sayı ortalama hidrodinamik çapı 352 nm'de, oksitlenmiş maghemit (γ - Fe_2O_3) formunda ve 22,2 mV 'luk zeta değeri ile iyi seviyede stabilitesi olduğu tespit edilmiştir.
2. Karakterizasyon analizleri sonucunda keçiboynuzu meyve kabuğundan sentezlenen demir nanopartiküllerinin özellikleri, kirletici giderimi için uygun yüzey alanına, boyuta ve de yapıya sahip olduğu görülmüştür.
3. pH (2,0) ve de sıcaklık değeri (22 °C) değiştirilmeden yapılan giderim çalışmalarında çeşitli AMX/gINPs oranları denenmiştir. En kısa reaksiyon süresi olan 200 dakika ve de %99 maksimum giderim yüzdesi göz önüne alınarak AMX/gINPs molar oranı optimum olarak 1:50 tespit edilmiştir.
4. pH değerinin 2 ve 5 olduğu asidik ortamda amoksisilin giderimi sırasıyla %99 ile %85 gibi yüksek oranlarda sağlanırken, pH değerinin 8 ve 11 olduğu bazik ortamda giderim verimi % 61 ve % 25 gibi çok düşük oranlar elde edilmiştir. Optimum pH değeri 2 olarak tespit edilmiştir.
5. Amoksisilin giderim mekanizmasının termodinamik analizleri sonucunda ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. %12 'lik sıcaklık artışı yapılarak optimum deney koşullarında (AMX/gINPs = 1:50 ve pH= 2)

gerçekleştirilen analizlerde giderim veriminin % 15 azaldığı görülmüştür. Buna bağlı olarak reaksiyonun oda sıcaklığında 22°C- 28 °C arasında yapılan analizlerde %99 'luk verim elde edilmiştir.

6. Amoksisilin giderim mekanizmasının değişen tüm kinetik parametreler; amoksisilin konsantrasyonu, demir nanopartikül dozu, pH ve sıcaklık; kapsamında birinci dereceden giderim mekanizmasının olduğu tespit edilmiştir.
7. Kinetik analizler; optimum AMX/ gINPs oranının 1:50 oranında iken birinci dereceden giderim hız sabitinin $0.029 \pm 0.001 \text{ dak}^{-1}$ ve yarılanma süresinin 24 dakika olduğunu göstermiştir.
8. Deney parametrelerin tümü anoksik ortamda çalışılmıştır. Amoksisilin giderim mekanizmasının farklı adımlardan oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlar; amoksisilinin oksit katmana difüzyonu ve oksit katmanda ilerleyip metalik yüzeye ulaşarak beta-laktam halkasının açılıp molekül yapısının kırılması, oluşan ürünlerin oksit katmanda yarı çökeliş daha sonra tekrar çözeltiye geçmesidir. Degradasyon koşulları göz önüne alındığında bu metodun, kirletici kaynağında kullanılması önerilmektedir.
9. Sentetik evsel atıksudaki amoksisilin gideriminde; 1:100 AMX/gINPs oranında $0,02 \text{ dak}^{-1}$ hız sabitinde 180 dakikalık reaksiyon süresinde % 100 giderim verimi elde edilmiştir.
10. FTIR, UV-Vis Spektrofotometre ve TOK analizleri ile biyo-sentez demir nanopartiküllerinin amoksisilin degradasyonunu sağlayıp farklı son ürünler oluşturduğu saptanmıştır. Beta-laktam halkasının açılmasından dolayı amoksisilinin antimikrobiyal aktivitesi artık bulunmamaktadır. Bu şekilde, özellikle bakterilerin direnç geliştirmesine çözüm getirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

1. Davies, J., Davies, D., 2010. Origins and evolution of antibiotic resistance. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, **74** (3): 417-433.
2. Beahdy, J., 1974. Recent developments of antibiotic research and classification of antibiotics according to chemical structure. **Advances in Applied Microbiology**, **18**: 309-406.
3. Jumaa, S., Karaman, R., 2015. Antibiotics, s 41-73. *In*: Commonly used drugs (S. Jumaa, R. Karaman). Nova Science Publishers, İngiltere.
4. Xu, W., Zhang, G., Zou, S., Li, X., Liu, Y., Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Environmental Pollution**, **145** (3): 672-679.
5. Aminov, R.I., 2010. A brief history of the antibiotic era: Lessons learned and challenges for the future, **Frontiers in Microbiology**, **1**: 1-7.
6. Kemper, N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, **8** (1): 1-13.
7. Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review. **Chemosphere**, **45** (6-7): 957-969.
8. Larsson, D.G.J, Antibiotics in the environment. **Upsala Journal of Medical Sciences**, **119** (2): 108-112.
9. Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, **75** (4): 417-434.
10. Castensson, S., Ekedahl, A., 2010. Pharmaceutical waste: The patient role. **Green and Sustainable Pharmacy**: 179-200.
11. Martínez, J. L., 2008. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. **Science**, **321** (5887): 365-367.
12. Larsen, T. A., Lienert, J., Joss, A., Siegrist, H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Biotechnology**, **113** (1-3): 295-304.

13. Qu, X., Alvarez, P. J., Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, **47** (12): 3931-3946.
14. Sağlık Bakanlığı, 2007. Ulusal Antibakteriyal İlaç Tüketim Sürveyansı – 2013. Web Sayfası: <http://www.akilciilac.gov.tr/wp-content/uploads/2017-10/2013-srvyys.pdf> (Erişim Tarihi: Ağustos 2018)
15. Turkdogan, F., Yetilmezsoy, K., 2009. Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, **166** (1): 297-308.
16. Iravani, S., 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, **13** (10): 2638-2650.
17. Makarov, V. V., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Makarova, S. S., Yaminsky, I. V., Taliansky, M. E., Kalinina, N. O., 2014. “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. **Acta Naturae**, **6** (1): 35-44
18. Saif, S., Tahir, A., Chen, Y., 2016. Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. **Nanometarials**, **6** (11): 209.
19. Ethirajan, A., Wiedwald, U., Boyen, H.G., Kern, B., Han, L., Klimmer, A., Weigl, F., Kästle, G., Ziemann, P., Fauth, K., Cai, J., Behm, R.J., Romanyuk, A., Oelhafen, P., Walther, P., Biskupek, J., Kaiser, U., 2007. A micellar approach to magnetic ultrahigh-density data-storage media: Extending the limits of current colloidal methods. **Advanced Materials**, **19** (3): 406-410.
20. Amstad, E., Textora M., Reimhult, E., 2011. Stabilization and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Nanoscale**, **3** (7): 2819-2834.
21. Li, X., Elliot, D.W., Zhang, W., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. **Critical Reviews in Solid State and Material Sciences**, **31** (4): 111-122.
22. Martin, J. E., Herzing, A. A., Yan, W., Li, X., Koel, B. E., Kiely, C. J., Zhang, W., 2008. Determination of the Oxide Layer Thickness in Core-Shell Zerovalent Iron Nanoparticles. **Langmuir**, **24** (8): 4329-4334.
23. Mukherjee, R., Kumar, R., Sinha, A., Lama, Y., Saha, A. K., 2016. A review on synthesis characterization and applications of nano zero valent iron (nZVI) for

environmental remediation. **Critical Reviews In Environmental Science and Technology**, **46** (5): 443-466.

24. Liang, W., Dai, C., Zhou, X., Zhang, Y., 2014. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous zinc ions under various experimental conditions. **PLOS ONE**, **9** (1): 1-10.
25. Li, S., Wang, W., Liu, Y., Zhang, W., 2014. Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration. **Chemical Engineering Journal**, **254**: 115-123.
26. Li, S., Wang, W., Liang, F., Zhang, W., 2017. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. **Journal of Hazardous Materials**, **322**: 163-171.
27. Chen, X., 2015. Modeling of experimental adsorption isotherm data. **Information**, **6** (1): 14-22.
28. Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, X., 2016. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. **Environmental Science and Technology**, **50** (14): 7290-7304.
29. Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H.A., 2009. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. **Environmental Pollution**, **57** (5): 1626-1635.
30. Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., Cheng, W., Zhu, L., 2011. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, **268** (1-3): 60-67.
31. Chen, J., Qiu, X., Fang, Z., Yang, M., Pookeung, T., Gu, F., Cheng, W., Lan, B., 2012. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. **Chemical Engineering Journal**, **181-182**: 113-119.
32. Leili, M., Fazlzadeh, M., Bhatnagar, A., 2018. Green synthesis of nano-zero-valent iron from nettle and thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalixin antibiotic from aqueous solutions. **Environmental Technology**, **39** (9): 1158-1172.

33. Ghauch, A., Tugan, A., Assia, H., 2009. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron nanoparticles. **Environmental Pollution**, (157): 1626-1635.
34. Crane, R., Scott, T., 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal Hazard Material**, **211-212**: 112- 125.
35. Mu, Y., Jia, F., Ai, Z., Zhang, L., 2017. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. **Environmental Science: Nano**, **4** (1): 27-45.
36. Thompson, M., 2010. The characterization of nanoparticles. (Web Sayfası: http://www.rsc.org/images/characterisation-nanoparticles-technical-brief-48_tcm18-214815.pdf), (Erişim Tarihi: Eylül, 2018).
37. Matthes, D., 2016. Analytical methods for the characterization of nanoparticles. (Web Sayfası: <https://mobil.bfr.bund.de/cm/349/analytical-methods-for-characterization-of-nanomaterials.pdf>), (Erişim Tarihi: Eylül, 2018).
38. Pal, S. L., Jana, U., Manna, P.K., Mohanta, G.P., Manavalan, R., 2011. Nanoparticle: An overview of preparation and characterization. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, **1** (6): 228-234.
39. Subbenaik, S.C., 2016. Physical and chemical properties of nanoparticles, 15-27. *İçinde: Plant Nanotechnology*, Springer, İsviçre.
40. Lin, P.C., Lin, S., Wang, P. C, Sridhar, R., 2014. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. **Biotechnology Advances**, **32** (4): 711-726.
41. Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., 2008. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO_2 . **Water Research**, **42** (8-9): 1935-1942.
42. Trovóia, A. G., Nogueira, R. F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., Malato, S., 2011. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-fenton process – Chemical and toxicological assessment. **Water Research**, **45** (3): 1394-1402.
43. Elmolla, E. S., Chaudhuri, M., Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, **172** (2-3): 1476-1481.

44. Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L. Chen, L., 2008. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. **Chemosphere**, **73** (3): 377-382.
45. Kitazono, Y., Ihara, I., Yoshida, G., Toyoda, K., Umetsu, K., 2012. Selective degradation of tetracycline antibiotics present in raw milk by electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, **243**: 112-116.
46. Malaeb, L., Ayoub, G. M., 2011. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. **Desalination**, **267** (1):1-8.
47. Choi, K.J., Son H.J., Kim, S.H., 2007. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. **Science of The Total Environment**, **387** (1-3): 247-256.
48. Zhang, G., Ji, S., Xi, B., 2006. Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction, fenton oxidation and reverse osmosis. **Desalination**, **196** (1-3): 32-42.
49. Stirk, W.A., Staden, J., 2001. Some physical factors affecting adsorption of heavy metals from solution by dried brown seaweed material. **South African Journal of Botany**, **67**: 615- 619.
50. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C.M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, **85** (4): 833-846.
51. Khan, M. N., Sarwar, A., 2007. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. **Surface Review and Letters**, **14** (3): 461-469.
52. Mansouri, H., Carmona, R., Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A., Ania, C., 2015. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. **Journal of Colloid Sciences**, **449**: 252-260.
53. Mıhçıokur, H., Oğuz, M., 2016. Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, **46**: 174-182.

54. Katikaneani, P., Vaddepally, A. K., Tippana, N. R., Banavath, R., Kommu, S., 2016. Phase transformation of iron oxide nanoparticles from hematite to maghemite in presence of polyethylene glycol: Application as corrosion resistant nanoparticle paints. **Journal of Nanoscience**, **2016**: 1-6.
55. Ebrahiminezhad, A., Zare-Hoseinabadi, A., Berenjian, A., Ghasemi, Y., 2017. Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (*Urtica dioica*) leaf extract. **Green Processing and Synthesis**, **6** (5): 1-7.
56. Mahdavi, M., Namvar, F., Ahmad, M. B., Mohamad, R., 2013. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. **Molecules**, **18** (5): 5954-5964.
57. Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. **Science of The Total Environment**, **(466-467)**: 210-213.
58. Stefánsson, A., 2007. Iron (III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C. **Environmental Science and Technology**, **41** (17): 6117-6123.
59. Pattanayak, M., Nayak, P. L., 2013. Ecofriendly Green Synthesis of Iron Nanoparticles from Various Plant and Spices Extract. **International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences**, **3** (1): 68-78.
60. Makris, D. P., Kefalas, P., 2004. Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a source of polyphenolic antioxidants. **Food Technology and Biotechnology**, **42** (2): 105-108.
61. Hoag, G. E., Collins, J. B., Holcomb, J. L., Hoag, J. R., Nadagoudab, M. N., Varma, R. S., 2009. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. **Journal of Materials Chemistry**, **19** (45): 8671-8677.
62. Wang, Z., Fang, C., Megharaj, M., 2014. Characterization of iron-polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, **2** (4): 1022-1025.
63. Prasad, K. S., Gandhi, P., Selvaraj, K., 2014. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As (III) and As (V) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, **317**: 1052-1059.

64. Tomaszewska, E., Soliwoda, K., Kadziola, K., Tkacz-Szczesna, B., Celichowski, G., Cichomski, M., Szmaja, W., Grobelny, J., 2013. Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. **Journal of Nanomaterials**, **2013**: 1-10.
65. Alshehria, A., Malik, M. A., Khan, Z., Al-Thabaiti, S. A., Hasan, N., 2017. Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of Hibiscus sabdariffa with enhanced photocatalytic activities. **RSC Advances**, **7**: 25149-25159.
66. Makarov, V. V., Makarova, S. S., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Dudnik, A. O., Yaminsky, I. V., Tiliansky, M. E., Kalinina N. O., 2014. Biosynthesis of stable iron oxide nanoparticles in aqueous extracts of Hordeum vulgare and Rumex acetosa plants. **Langmuir**, **30** (20): 5982-5988.
67. Liu A., Liu J., Pan B., Zhang W., 2014. Formation of lepidocrocite (γ -FeOOH) from oxidation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in oxygenated water. **RSC Advances**, **4** (101): 57377-57382.
68. Yong, J., Luo, T., Yu, X., Jin, Z., Sun, B., Liu, J., Huang, X., 2013. Facile one-pot synthesis of lepidocrocite (γ -FeOOH) nanoflakes for water treatment. **New Journal of Chemistry**, **37** (8): 2551-2556.
69. Hu, J., Chen, G., Lo, M.C., 2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. **Water Research**, **39** (18): 4528-4536.
70. Rahman, S. S. U., Qureshi, M. T., Sultana, K., Rehman, W., Khan, M. Y., Asif, M. H., Farooq, M., Sultana, N., 2017. Single step growth of iron oxide nanoparticles and their use as glucose biosensor. **Results In Physics**, **7**: 4451-4456.
71. Turner, R. C., Miles, K. E., 1957. The ultraviolet absorption spectra of the ferric ion and its first hydrolysis product in aqueous solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, **35** (9): 1002-1009.
72. Nazrazadani, S., Raman, A., 1993. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems-II. **Corrosion Science**, **34** (8): 1355-1365.
73. Christou, C., Agapiou, A., Kokkinofa, R., 2018. Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin. **Journal of Advanced Research**, **10**: 1-8, 2018.

74. Bhattacharjee, S., 2016. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, **235** (10):337-351.
75. Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., Kannan, N., 2011. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, **6** (4): 1771-1776.
76. Machado, S., Pacheco, J. G., Nouws, H. A., Albergaria, J. T., Delerue-Matos, C., 2017. Green zero-valent iron nanoparticles for the degradation of amoxicillin. **International Journal of Environmental Science and Technology**, **14** (5): 1109-1118.
77. Mitchell, S. M., Ullman, J. L., Teel, A.L., Watts, R. J., 2014. pH and temperature effects on the hydrolysis of three beta-lactam antibiotics: Ampicillin, cephalothin and cefoxitin. **Science of the Total Environment**, **466-467**: 547-555.
78. Chuo, S. C., Mohd-Stepar, S. H., Mohamad-Aziz, S. N., Starov, V. M., 2014. A new method of extraction of amoxicillin using mixed reverse micelles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, (460): 137-144.
79. Kuyumcu, Ö., 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.
80. Nithya, K., Sathish, A., Kumar, P., Ramachandran, T., 2018. Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni (II) ions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **59**: 230-241.
81. Orata, D., Amir, Y., Nineza, C. ve Mukabi, M., 2014. Electrochemical characterization of amoxycillin, a broad spectrum of antibiotic on a bentonite host matrix, using cyclic voltammetry. **Journal of Applied Chemistry**, **7** (5): 50-58.
82. Boparai, H. K., Joseph, M., O'Carroll, D. M., 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, **186** (1): 458-465.

83. Freyria, F. S., Esposito, S., Armandi, M., Deorsola, F., Garrone, E., Bonelli B., 2017. Role of pH in the aqueous phase reactivity of zerovalent iron nanoparticles with acid orange 7, a model molecule of azo dyes. **Journal of Nanomaterials**, **2017**: 1-13.
84. Arabi, S., Sohrabi, M. R., Khosravi, M., 2013. Adsorption kinetics of thermodynamics of vat dye onto nano zero-valent iron. **Indian Journal of Chemical Technology**, **20**: 173-179.
85. Shamsheer, A., Azhar, A. S., 2013. Determination of thermodynamics parameters from the dissolution of calcium hydroxide in mixed solvent systems by pH metric method. **Journal of Physical Chemistry and Biophysics**, **3** (2): 1-6.
86. Rani, S., Sud, D., 2015. Effect of temperature on adsorption-desorption behavior of triazophos in Indian soils ground. **Plant, Soil and Environment**, **61**: 36-42.
87. Broznić, D., Milin, C., 2012. Effects of temperature on sorption-desorption processes of imidacloprid in soils of Croatian coastal regions. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, **47**: 779-794.
88. Githinji, L., Musey, M., Ankumah, R., 2011. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. **Water Air and Soil Pollution**, **219** (1-4): 191-201.
89. Namduri, H., Nasrazadani, S., 2008. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, **50** (9): 2493-2497.
90. CalPoly Pomona Üniversitesi, 2016. IR Spectroscopy Table (Web Sayfası: https://www.cpp.edu/~psbeauchamp/pdf/spec_ir_nmr_spectra_tables.pdf), (Erişim Tarihi: Ağustos, 2018).
91. Suchkova, G. G., Maklakov, L. I., 2009. Amide bands in the IR spectra of urethanes. **Vibrational Spectroscopy**, **51** (2): 333-339.
92. Smith, B. C., 2016. Group wavenumbers and an introduction to the spectroscopy of benzene rings. **Spectroscopy**, **31** (3): 34-37.
93. Panghal, S., Singh R., 2014. Synthesis and characterization of potential impurities in amoxicillin. **International Journal of Pharmaceutical Quality Assurance**, **6** (1): 299-302.

94. Wang, M., Zhang, L., Zhang, G., Pang, T., Zhang, X., Cai, D., Wu, Z., 2017. In situ degradation of antibiotic residues in medical intravenous infusion bottles using high energy electron beam irradiation. **Scientific Reports**, 7: 1-8.
 95. Weng, X., Cai, W., Lin, S., Chen, Z., 2017. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero-valent iron. **Applied Clay Science**, 147: 137-142.
 96. Weng, X., Cai, W., Lan, R., Sun, Q., Chen, Z., 2018. Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles. **Environmental Pollution**, 236: 562-569.
- 

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Derya Aksu Demirezen
Uyruğu : Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.04.1979 - Akyazı
Medeni Durum : Evli
e-mail : dademirezen@gmail.com
Yazışma Adresi : Yıldırım Beyazıt M. Sırasöğütler C. Köşk Apt. No:5 Da:26
Melikgazi Kayseri

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	Halen Devam Ediyor
Lisans	Marmara Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2001
Lise	Özel Tansel Okulları, Sakarya	1997

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2017-	NanoBiotech Arge	Araştırma ve Kalite Yöneticisi
2014-2015	Minorus Bilişim San. Tic.	Yazılım Kalite Analisti
2007-2010	Code5 Yazılım	Yazılım Kalite Analisti
2001-2006	Sandoz İlaç San.Tic.	Bilgisayarlı Sistemler Validasyon Uzmanı

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Aksu Demirezen, D., Yıldız, Y.Ş., Yılmaz, Ş., Demirezen Yılmaz, D., 2018. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus Carica* (common fig) dried fruit extract. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, DOI: 10.1016/j.jbiosc.2018.07.024.
2. Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., Aksu Demirezen, D., Koca, F., (2018). Applications for petroleum removal from water using sunflower stalk loaded by bio-synthesized iron (FeO) nanoparticles. **International Journal of Advances in Science Engineering and Technology**, 6 (2): 38 – 41.
3. Aksu Demirezen, D., Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., 2018. Green synthesis and characterization of iron nanoparticles using *Aesculus Hippocastanum* Seed Extract. **International Journal of Advances in Science Engineering and Technology**, 6 (2): 25 – 29.

POSTER SUNUMU

1. Demirezen Yılmaz, D., Koca, F.D., Aksu Demirezen, D., 2017. Effects of water level on heavy metal removal by *lemna gibba* and *lemna minor* in aquatic microcosm, *Ecology Symposium 2017*, 11 – 13 Mayıs 2017, Kayseri.
2. Demirezen Yılmaz, D., Koca, F.D., Yılmaz, Ş., Aksu Demirezen, D., 2018. Biosynthesis and characterization of zinc nanoparticles using *lavandula officinalis* and their antimicrobial activity. *1st International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences*, 26-27 Nisan 2018, Ankara.
3. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., 2018. Bio-synthesis and characterization of iron nanoparticles using *ceratonia siliqua* pericarp extract. *1st International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences*, 26-27 Nisan 2018, Ankara.

SÖZLÜ SUNUM

1. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D., Koca, F.D., 2017. Bio-synthesis of magnetic iron nanoparticles using different plant extracts for nickel removal in contaminated wastewater, *Ecology Symposium 2017*, 11 – 13 Mayıs 2017, Kayseri.

2. Aksu Demirezen D., Yılmaz Ş., Demirezen Yılmaz, D., 2018. Green synthesis and characterization of iron nanoparticles using aesculus hippocastanum seed extract. *ISER International Conference On Nanoscience, Nanotechnology And Advanced Materials*, 09 – 10 Nisan 2018, Hollanda.
3. Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz Ş., Aksu Demirezen D., 2018. Applications for petroleum removal from water using sunflower stalk loaded by bio-synthesized iron (feo) Nanoparticle. *ISER International Conference On Nanoscience, Nanotechnology And Advanced Materials*, 09 – 10 Nisan 2018, Hollanda.
4. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., 2018. Green synthesis and characterization of iron nanoparticles using ficus carica fruit extracts. *1st International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences*, 26 – 27 Nisan 2018, Ankara.
5. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, 2018. Removal of selected antibiotics among the maostly used ones in Turkey from wastewater by bio-synthesized iron nanoparticles. *6.ASM International Congress Of Agriculture And Environment*, 11 – 13 Ekim 2018, Antalya.
6. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, Demirezen Yılmaz, D., 2018. Removal of amoxicillin from aqueous solution by green synthesized iron nanoparticles under oxic and anoxic conditions. *6.ASM International Congress Of Agriculture And Environment*, 11 – 13 Ekim 2018, Antalya.