

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**AYÇİÇEĞİ TABLASINDAN KİMYASAL AKTİVASYONLA
HAZIRLANAN AKTİF KARBONLARIN İLAÇ SALIMINDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

CAHİDE NUR SAVAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. YASEMİN TURHAN** **(Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Mehmet DOĞAN
 Prof. Dr. Tamer KARAYILDIRIM

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Ayçiçeği Tablasından Mikrodalga Yöntemle Hazırlanan Aktif Karbonların İlaç Salımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cahide Nur SAVAŞ

ÖZET

**AYÇİÇEĞİ TABLASINDAN KİMYASAL AKTİVASYONLA HAZIRLANAN
AKTİF KARBONLARIN İLAÇ SALIMINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CAHİDE NUR SAVAŞ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)
(EŞ DANIŞMAN: ÖĞR. GÖR. DR. BERNA KOÇER KIZILDUMAN)
BALIKESİR, HAZİRAN - 2023**

Gelişen ilaç sanayisinde yeni bir etken maddenin geliştirilmesi ve kullanılabilir düzeye getirilmesi yıllar sürecek bir zamana ve ciddi maliyetlere gereksinim duyduğundan, var olan etken maddelerin efektif kullanılmasına yönelik çalışmalar her zaman daha ilgi çekici olmuştur. Bu nedenle, doğal polimerlerin kısıtlılığı ve sentetik polimerlerin birçoğunun biyouyumlu ya da biyobozunur olmayışı ilaç sanayisinde kullanılacak alternatif biyomalzemelerin arayışına yol açmıştır. Aktif karbon, yüksek spesifik yüzey alanına, eşsiz gözenek yapısına ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip biyouyumlu bir adsorbandır. Bu tez çalışmasında, ayçiçeği tablasından farklı karbonizasyon sıcaklığı ve farklı aktivasyon ajanı oranlarında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmiştir ve kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları BET spesifik yüzey alanı tayini, fonksiyonel grupları ve yapısal karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu, termal kararlılıkları termal gravimetrik analiz ve yüzey yükleri ve zeta potansiyeli değerleri nanozetasizer cihazları ile karakterize edilmiştir. Elde edilen verilere göre, $1327 \text{ m}^2/\text{g}$ en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon kütlece 3/1 (kimyasal ajan/biyokütle) oranında $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonize edilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen aktif karbon örneğinin farklı pH ve farklı sıcaklıklarda ilaç adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir ve pH=4 ve $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $715,95 \text{ mg/g}$ maksimum tetrasiklin adsorpsiyonu gösterdiği bulunmuştur. İlaç yüklü aktif karbon örneğinden PVA ile nanokompozit ve blend oluşturularak, hem aktif karbon örneğinin hem de PVA/Aktif karbon karışımlarının *in vitro* tetrasiklin salım profilleri pH 7.4'te $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de incelenmiştir. Aktif karbon örneğinde ilaç etken maddesinin %70'inin 15 gün sonunda salındığı bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Ayçiçeği tablası, aktif karbon, kimyasal aktivasyon, ilaç salımı, tetrasiklin.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE USABILITY OF ACTIVATED CARBONS PREPARED BY CHEMICAL ACTIVATION FROM SUNFLOWER TRAY IN DRUG RELEASE

MSC THESIS

CAHİDE NUR SAVAŞ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)

(CO-SUPERVISOR: DR. BERNA KOÇER KIZILDUMAN)

BALIKESİR, JUNE - 2023

Since the development of a new active substance in the developing pharmaceutical industry and bringing it to a usable level requires years and serious costs, studies on the effective use of existing active substances have always been more interesting. Therefore, the limitation of natural polymers and the fact that many of the synthetic polymers are not biocompatible or biodegradable have led to the search for alternative biomaterials that can be used in the pharmaceutical industry. Activated carbon is a biocompatible adsorbent with high specific surface area, unique pore structure and strong adsorption capacity. In this thesis, activated carbon was obtained by using $ZnCl_2$ and H_3PO_4 at different carbonization temperatures and different activation agent ratios from the sunflower table and its usability in controlled drug release systems was investigated. Surface area and pore size distributions of activated carbons were characterized by BET specific surface area determination, functional groups and structural characterization by Fourier transform infrared spectroscopy, surface morphologies by scanning electron microscopy, thermal stability by thermal gravimetric analysis and surface charges and zeta potential values were characterized by nanozetasizer devices. According to the data obtained, activated carbon with the highest surface area of $1327 \text{ m}^2/\text{g}$ was synthesized by carbonizing at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ with the chemical activation of $ZnCl_2$ at a ratio of 3/1 (chemical agent/biomass) by mass. The drug adsorption capacity of the synthesized activated carbon sample at different pH and different temperatures was investigated and it was found that 715.95 mg/g maximum tetracycline adsorption was observed at $\text{pH}=4$ and $50 \text{ }^\circ\text{C}$. By forming nanocomposite and blend with PVA from drug-loaded activated carbon sample, in vitro tetracycline release profiles of both activated carbon sample and PVA/Activated carbon mixtures were investigated at $\text{pH} 7.4$ at $37 \text{ }^\circ\text{C}$. In the activated carbon sample, it was found that 70% of the active ingredient was released after 15 days.

KEYWORDS: Sunflower head, activated carbon, chemical activation, drug release, tetracycline.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Biyokütle.....	1
1.1.1 Biyokütle Kaynakları	2
1.1.1.1 Lignoselülozik Biyokütlenin Bileşen Yapısı.....	2
1.2 Aktif Karbon	4
1.2.1 Aktif Karbonların Özellikleri	4
1.2.2 Aktif Karbon Hazırlama Yöntemleri	5
1.2.2.1 Karbonizasyon Yöntemi.....	6
1.2.2.2 Aktivasyon.....	6
1.3 İlaç Salımı	11
1.3.1 İlaç Salımında Kullanılan Partiküler Sistemler.....	12
1.3.1.1 Mikropartiküller	13
1.3.1.2 Nanopartiküller.....	13
1.3.2 Aktif Karbonun İlaç Salım Potansiyeli	14
1.3.3 İlaç Salımında Kullanılan Kinetik Modeller	15
1.3.3.1 Sıfırıncı Derece Salım Kinetiği	15
1.3.3.2 Birinci Derece Salım Kinetiği	15
1.3.3.3 Higuchi Salım Kinetiği.....	16
1.3.3.4 Hixson-Crowell Salım Kinetiği.....	16
1.3.3.5 Korsmeyer-Peppas Salım Kinetiği	17
1.3.4 Tetrasiklin	17
1.4 Amaç	18
2. MATERYAL VE METOD	20
2.1 Materyal	20
2.2 Metod	20
2.2.1 Ayçiçeği Tablasının Tane Boyutlarına Ayrılması	20
2.2.2 Aktif Karbon Hazırlanması	21
2.3 Karakterizasyon	23
2.3.1 BET Yüzey Alanı Tayini	23
2.3.2 FTIR-ATR Analizleri.....	23
2.3.3 SEM Analizleri.....	23
2.3.4 TG Analizleri	24
2.3.4.1 PVA/Aktif Karbon Nanokompozitinin Hazırlanması	27
2.3.4.2 Aktif Karbon Pelletinin PVA İle Kapsüllemesi	27
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
3.1 Ayçiçeği Tablası	28

3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini	28
3.1.2 SEM Analizleri.....	28
3.1.3 FTIR-ATR Analizleri.....	29
3.1.4 TG Analizleri	30
3.2 Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	32
3.2.1 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı Analizleri.....	32
3.2.2 SEM Analizleri.....	37
3.2.3 FTIR-ATR Analizleri.....	42
3.2.4 TG Analizleri	45
3.3 Aktif Karbon Örneklerinin İlaç Salım Potansiyellerinin İncelenmesi	50
3.3.1 Aktif Karbon Örneklerinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri.....	50
3.3.2 Tetrasiklin Kalibrasyon Eğrisi	51
3.3.3 Aktif Karbonun İlaç Yükleme Potansiyellerinin Belirlenmesi	52
3.3.3.1 Aktif Karbonun İlaç Yükleme Potansiyellerine Konsantrasyonun Etkisi.....	53
3.3.3.2 Aktif Karbonların İlaç Yükleme Potansiyellerine pH Ekisi.....	54
3.3.3.3 Aktif Karbonların İlaç Yükleme Potansiyellerine Sıcaklık Etkisi	56
3.3.4 Aktif Karbonun İlaç Salım Potansiyellerinin Belirlenmesi	58
3.3.5 Aktif Karbonun İlaç Salım Kinetiklerinin İncelenmesi	59
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
5. KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ayçiçeği tablasından hazırlanan aktif karbonların ilaç salımında kullanılabilirliğinin araştırılması.	21
Şekil 3.1: Ayçiçeği tablasının farklı büyütme oranlarına ait SEM görüntüleri.	29
Şekil 3.2: Ayçiçeği tablasına ait FTIR spektrumu.	30
Şekil 3.3: Ayçiçeği tablasına ait TG/d[TG] termogramları.	32
Şekil 3.4: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile a) farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve b) farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	36
Şekil 3.5: Ayçiçeği tablasından H ₃ PO ₄ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	37
Şekil 3.6: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (a) AT-3/1 ZnCl ₂ -600 °C, b) AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C, c) AT-3/1 ZnCl ₂ -800 °C, d) AT-3/1 ZnCl ₂ -900 °C) elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri.	39
Şekil 3.7: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında (a) AT-1/1 ZnCl ₂ -700 °C, b) AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C, c) AT-5/1 ZnCl ₂ -700 °C) elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri.	40
Şekil 3.8: Ayçiçeği tablasından H ₃ PO ₄ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında (a) AT-1/1 H ₃ PO ₄ -700 °C, b) AT-3/1 H ₃ PO ₄ -700 °C, c) AT-5/1 H ₃ PO ₄ -700 °C) elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri.	41
Şekil 3.9: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.	43
Şekil 3.10: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.	44
Şekil 3.11: Ayçiçeği tablasından H ₃ PO ₄ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.	45
Şekil 3.12: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon örneklerine ait TG termogramları.	47
Şekil 3.13: Ayçiçeği tablasından ZnCl ₂ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerine ait TG termogramları.	48
Şekil 3.14: Ayçiçeği tablasından H ₃ PO ₄ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerine ait TG termogramları.	49
Şekil 3.15: AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C aktif karbon örneğinin zeta potansiyelinin pH ile değişimi.	51
Şekil 3.16: Tetrasiklinin kalibrasyon grafiği.	52
Şekil 3.17: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesine tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi.	53
Şekil 3.18: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesine pH etkisi.	55
Şekil 3.19: Tetrasiklinin yapısı (Zhao vd., 2011).	56
Şekil 3.20: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesine sıcaklık etkisi.	57
Şekil 3.21: İlaç yüklü aktif karbon örneklerinden % tetrasiklin salımı.	58
Şekil 3.22: Direkt ilaç yüklü aktif karbon örneğinin farklı kinetik modellere göre tetrasiklin salım profilleri.	60

Şekil 3.23: PVA/Aktif karbon nanokompozitinin farklı kinetik modellere göre tetrasiklin salım profilleri.	61
Şekil 3.24: PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin farklı kinetik modellere göre tetrasiklin salım profilleri.	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Ayçiçeği tablasından kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon örneklerinin adlandırma kısaltmaları ve sentez koşulları.	22
Tablo 3.1: Ayçiçeği tablasının BET yüzey alanı.	28
Tablo 3.2: Ayçiçeği tablasına ait termal kararlılık parametreleri.	31
Tablo 3.3: Ayçiçeği tablasından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları.	33
Tablo 3.4: Ayçiçeği tablasından elde edilen aktif karbon örneklerine ait termal kararlılık parametreleri.	49
Tablo 3.5: Ayçiçeği tablasından elde edilen AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C aktif karbon örneğinin farklı pH'larda ölçülen zeta potansiyelleri.	51
Tablo 3.6: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin tetrasiklin konsantrasyonu ile değişimine ait veriler.	54
Tablo 3.7: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin pH ile değişimine ait veriler.	56
Tablo 3.8: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin sıcaklık ile değişimine ait veriler.	57
Tablo 3.9: İlaç salım kinetiğine ait regrasyon katsayısı değerleri.	63

SEMBOL LİSTESİ

°C	: Derece santigrat
K	: Kelvin
%	: Yüzde
°	: Derece
θ	: Teta
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Å	: Angström
Q₀	: Başlangıçtaki ilaç miktarı
Q_t	: t anındaki ilaç salım miktarı
K₀	: Sıfırncı derece kinetik sabiti
K₁	: Birinci derece kinetik sabiti
K_H	: Higuchi kinetik sabiti
K_t	: Hixson-Crowel kinetik sabiti
K_K	: Korsmeyer-Peppas kinetik sabiti
C₀	: Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
q_e	: Denge de aktif karbon yüzeyinde adsorplanmış tetrasiklin miktarı
V	: Çözeltinin hacmi
W	: Aktif karbon kütlesi
C_i	: Başlangıçtaki ilaç derişimi
C_n	: Belirlenen zaman aralığındaki ilaç derişimi
V	: Çözeltinin hacmi
V_i	: Örnek hacmi (mL)
t	: Zaman
g	: Gram
mg	: Miligram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mg/L	: Miligram/Litre
mg/g	: Miligram/Gram
m²/g	: Metrekare/Gram
s	: Saat
dk	: Dakika
r	: Yarıçap
mA	: Miliamper
T_{max}	: Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
Delta Y	: T sıcaklığında bozunan maddenin % cinsinden kütlesi
w/w	: Kütle/Kütle
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
λ	: Dalga boyu

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca danışmanım olan, bilgi ve birikimleriyle eğitim hayatım boyunca her konuda bana yol gösteren, karşılaştığım her zorlukta beni sakinleştirerek öneri ve tavsiyeleriyle çözüm yolu bularak ilerlememi sağlayan, manevi olarak her daim varlığını hissettiğim çok değerli hocam Prof. Dr. Yasemin TURHAN'a,

Yapmış olduğu akademik çalışmalarla bizlere örnek olan, yolunun keşiştiği her öğrenciye aynı içtenlik ve sıcaklıkla yaklaşan, kurmuş olduğu laboratuvar alt yapısıyla tüm öğrencilerine gerekli tüm imkanları sağlayarak destek olan, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a,

Tüm yüksek lisans öğrenimim boyunca, tez çalışmalarımın her aşamasında, sonsuz sabrı ve hoşgörüsüyle tüm bilgi ve birikimini benimle paylaşarak, değerli fikirleriyle bana yol gösteren, hiçbir soru mu cevapsız bırakmayan, her koşulda desteğini ve ilgisini hissettiğim, yaşadığım tüm zorluklarda her daim samimiyetini ve sıcaklığını hissettirerek yanımda olan, sevgili eş danışmanım ve canım hocam Öğr. Gör. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a,

Tez çalışmalarım esnasında, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, ihtiyacımın olduğu her konuda yardımını esirgemen, sorularımı cevapsız bırakmayarak bilgileriyle yol gösteren, her daim destek olan, değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Zeynep BİCİL'e,

Son olarak, eğitim-öğretim hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda üzerimde çok fazla emeği bulunan, yaşadığım tüm zorluklarda güçlü kalmamı sağlayan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım aileme,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bugünlere gelmemde desteği bulunan, emeği geçen tüm Kimya Bölümü hocalarıma; laboratuvar çalışmalarım boyunca yolumun keşiştiği, birlikte çalışma fırsatı bulduğum, her türlü konuda yardımlarıyla bana katkı sağlayan tüm arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkür ederim...

Balıkesir, 2023

Cahide Nur SAVAŞ

1. GİRİŞ

1.1 Biyokütle

Biyokütle enerji üretimi için kullanılabilen, yapısında başta karbon ve hidrojen bulunduran, biyolojik kökenli fakat fosil olmayan organik maddeler için kullanılan genel bir terimdir. Güneş enerjisi, fotosentez yapabilen yeşil bitkiler tarafından kimyasal enerjiye dönüştürülür ve depolanır. Bu şekilde meydana gelen biyokütle, yaşayan organizmaların yapıtaşı olan organik madde kaynaklarıdır ve temelinde hayvansal veya bitkisel kökenli karbonhidrat moleküllerini barındıran enerji kaynağı olarak adlandırılır. Bir asırdan daha az sürede kendini yenileyebilen, bitkiler, gıda ve orman endüstrisi atıkları ile hayvansal, tarımsal ve kentsel atıklar gibi organik malzemeler biyokütle olarak tanımlanır (Meng vd., 2009).

Tükenmez kaynak oluşu, mekan fark etmeksizin yetiştirilebilmesi, kırsal hayatın sosyoekonomik olarak gelişmesine destek oluşu biyokütleyi önemli, yararlı ve makul bir enerji kaynağı haline getirmektedir. Şu anda kullanılan petrol, kömür ve doğalgaz gibi kısıtlı rezerve sahip ve çevre dostu olmayan enerji kaynakları büyük bir enerji sorunu yaratmaktadır. Yukarıda bahsedilen özellikleri sebebiyle biyokütle bu enerji problemini ortadan kaldırmak için giderek önem kazanan bir alternatiftir. (Meng vd., 2009). Yenilenemeyen enerji kaynakları hem insan sağlığını tehdit etmekte hem de yıllar geçtikçe azalmaktadır. Bu yüzden son yıllarda temiz enerji kaynakları ile ilgili önemli çalışmalar yapılmıştır. Özellikle çevre dostu biyokütle bu konuda büyük bir öneme sahiptir ve çevre kirliliği, sera etkisi ve küresel ısınma gibi dünyayı tehdit eden unsurların önüne geçilmesine imkan yaratarak enerji tarımı için önayak olmaktadır. Bu nedenle, biyokütle kullanımı gelecekte sadece enerjinin değil, aynı zamanda kimyasalların ve malzemelerin de tedarikine önemli bir katkı sağlayacaktır (Kristensen, Felby ve Jørgensen, 2009).

Geleneksel olarak biyokütle, ateşin bulunuşundan günümüze kadar bilinen ve kullanılan bir enerji kaynağıdır. Modern anlamda biyokütlenin kullanımı ise günümüze çok yakın bir süreçte olmuştur. Biyokütle enerjisi modern anlamdaki uygulamalarda biyogaz, biyoetanol, biyodizel, biyometanol, biyodimetiler, biyoyağ gibi enerji kaynaklarına dönüşmektedir. Bu uygulamaların dışında biyokütle çevre kirliliğine yol açmaması, kolay depolanabilir olması, ekonomik olması ve yüksek karbon içeriğine sahip olmasından dolayı son yıllarda karbon türevi malzemelerin elde edilmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Biyokütle atıklarının bu amaçlarla kullanılması yerel üretimi ve istihdamı arttırmaktadır.

1.1.1 Biyokütle Kaynakları

Günümüzde birçok farklı alanda kullanılan doğal karbon yapılı malzemeler eski jeolojik dönemlerde, toprak altına gömülmüş bitkisel maddelerin bozunması sonucu oluşan; antrasit, taşkömürü ve linyit gibi karbonlaşmış karmaşık maddelerdir. karbon yapılı malzemelerin hazırlanmasında veya sentezinde sıklıkla kullanılan biyokütle kaynakları genellikle odunsu bitkiler, ayçiçeği ve soya gibi yağ oranı yüksek bitkiler, keten ve kenevir gibi elyaf üretiminde kullanılan bitkiler, bezelye ve fasulye gibi yüksek proteinli bitkiler, tarımsal ve bitkisel atıklar, çeşitli ağaçlardan elde edilen odun gibi orman atıkları, evsel atıklar ve sanayi tesisi atıkları gibi endüstriyel ve organik atıklardır (Demirbaş, 2001; Boyluca, 2019). Biyokütle kaynaklarından özellikle tarımsal yan ürünlerden elde edilen karbon türevi maddeler, yenilenemeyen kömür bazlı granüler örneklere kıyasla daha iyi verim ve daha düşük üretim maliyetleri gibi çok fazla avantaj sağlamaktadır. Biyokütlenin yeryüzünde kolay ve en bol bulunan maddelerden biri olma mevcudiyeti, tarım endüstrilerinin yan ürünlerini karbon türevi maddelerin sentezi için mükemmel bir ham madde haline getirmektedir.

1.1.1.1 Lignoselülozik Biyokütlenin Bileşen Yapısı

Bitki biyokütlesi esas olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve daha az miktarda pektin, protein, kül ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin dağılımı, farklı hemiselüloz şekerlerinin içeriği ile birlikte farklı bitkilerin türüne göre değişiklikler göstermektedir (Kristensen, Felby ve Jørgensen, 2009). Yapısının %85-90'ında selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunan organik yapılı lignoselülozik biyokütlenin yapısı oldukça karmaşıktır ve genel olarak yapıda bu üç temel bileşen bulunmaktadır (Pasangulapati vd., 2012).

Selüloz, dünyada en bol bulunan yenilenebilir glikoz birimlerini içeren ve düz zincirli doğal bir biyopolimerdir. $(C_6H_5O_5)_n$ molekül formülü ile gösterilen selüloz, β -1,4 bağlarıyla birbirine bağlanmış yüzlerce D-glikoz birimlerinden oluşan bir polisakarittir ve bitkiler, hayvanlar ve bazı bakteriler dahil olmak üzere çok çeşitli canlı türlerinde bulunmaktadır. Selüloz, toplam biyokütlenin %90'ından fazlasının yalnızca selülozdan oluştuğu pamuk veya keten gibi birçok doğal elyafta temel bileşendir, diğer bitkilerin içerisinde de hemiselüloz ve lignin ile birlikte bulunabilir. Selüloz suda çözünmez ve yaklaşık 200 °C'de glikoz molekülüne hidroliz olmaktadır (Zhao vd., 2012).

Hemiselüloz, beş karbonlu ve altı karbonlu şeker içeren amorf polimerik yapıya sahip olan ve doğal liflerde sekonder hücre duvarlarında bulunan bir başka ana bileşendir. Düzensiz ve dallanmış yapı (kısa yanıl zincirli), düşük molekül ağırlığı ve $(C_5H_8O_4)_n$ molekül formülüne sahip olan hemiselüloz, selülozun tersine amorf yapıya sahiptir ve düşük polimerizasyon derecesi ile alkalilerde kolay çözünerek daha kolay hidrolize olmaktadır (Zhao vd., 2012; Abdul Khalil vd., 2014; Livd., 2010).

Lignin, bitkilerin yapısal dayanımını ve desteğini sağlayan, bitkileri bozunmaya ve mikrobiyal bozulmaya karşı koruyan, kökler ve yaprakları birbirine bağlayan, su iletiminde sızdırmazlığı sağlayan yüksek molekül ağırlığına sahip biyokimyasal bir polimer ve fenolik bir bileşiktir (Demirbaş, 2004). Lignin, sinapil, koniferil ve kumaril alkollerini gibi aromatik yapılar içeren, kristalimsi olmayan ve yüksek derecede çapraz bağlı fenilpropan (C_6-C_3) birimlerinden oluşan karmaşık bir fenolik makromoleküldür. Selülozdan sonra, biyokütlenin yapısında en çok bulunan ikinci polimeridir. Lignin molekülünün genellikle selüloz molekülüne birleşmesiyle oluşan lignoselülozik kompleks bitkiye sertlik sağlamaktadır ve bu yapı kimyasallara ve mikrobiyal sistemlere karşı oldukça dayanıklıdır. Bu nedenle, ligninin hidrolize edilmesi ve selüloz ve hemiselülozların erişilebilir hale getirilmesi için güçlü asit-bazlar veya farklı hidrotermal müdahalelere ihtiyaç duyulmaktadır (Resend ve Savage, 2009).

1.1.2. Biyokütle Olarak Ayçiçeği

Papatyagiller (Asteraceae) familyasından olan ayçiçeği (Helianthus) dünyada uygun iklime sahip birçok ülkede, genellikle çekirdekleri ve yağı için yetiştirilen sarı çiçekli bir tarım bitkisidir. Ülkemizin farklı yörelerinde günebakan, gündöndü ve gün çiçeği isimleriyle de bilinen ayçiçeği tek yıllık bir bitki olup yüksek oranda yağ içermektedir ve ülkemiz ekonomisi için önemli bir yağ bitkisidir (Özyurt, 2006). Ayçiçeği yüksek oranda lif (ham selüloz) düşük miktarlarda da ham yağ ve kül içermektedir. Kabuktaki selüloz, hemiselüloz, lignin miktarları %74-90 olup, artı kalan kısmı da lipit, protein ve mineral maddelerdir.

Günümüzün en önemli yağ bitkilerinden biri olan ayçiçeği kullanımının önemi son yıllarda oldukça artmıştır. Ayçiçeği kabuğunun tohumların toplam ağırlığının %21-30'unu oluşturduğu ve atık yan ürün olduğu dikkate alınarak, bu atık malzeme için çevre dostu uygulamalarına izin veren uygun yöntemler geliştirilmelidir. Ayçiçeği kabuğu atığı, uygun bertaraf ve depolama gerektiren önemli miktarda organik madde (proteinler, selüloz,

hemiselülozlar ve lignin) içermektedir. Ayçiçeği yemeklik yağ sanayinde olduğu kadar, kimya, kozmetik, boya, motor yağı, biyodizel, hidrolik yağ, sabun, cila ve plastik sanayinde de önemli bir ham maddedir. Ayrıca ayçiçeği kabuğunun karbon türevi maddelerin üretiminde kullanıldığına dair bilimsel çalışmalar yapılmıştır.

1.2 Aktif Karbon

Karbon elementinin bir allotropu olan yüksek karbon içerikli aktif karbon, eski çağlardan bu yana farklı amaçlarla kullanılmakta olan, herhangi bir yapısal formülü bulunmayan siyah renkli organik bir maddedir. Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve kapsamlı yüzey kimyası ile önemli düzeyde adsorban özellik kazanan ve bu özellikleri ile karakterize edilen yapay malzemelerdir. Üretimde kullanılacak ham maddenin ve aktivasyon koşullarının seçimi farklı uygulamalar için farklı aktif karbonlar tasarlama imkânı sunmaktadır. Aktif karbon endüstrisi son on yılda bazı tarımsal ve endüstriyel ürün kalıntılarının veya alt ürünlerinin değerlendirilmesi amacıyla ham madde olarak kullanma imkanı sağlamaktadır (Nabais, Laginhas, Carrott ve Carrott, 2011).

1.2.1 Aktif Karbonların Özellikleri

Birçok farklı başlangıç maddesinden üretilebilen aktif karbonlar yüksek karbon içeriği, yüksek ve gelişmiş gözenek yapısı, yüksek iç yüzey alanı ve kül içeriği gibi temel fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Aktif karbonların yapısında en az %85 oranında karbon bulunurken, geriye kalan %15'inde değişebilen oranlarda H, O, S, N gibi farklı elementler içermektedir. Kimyasal yapıları incelendiğinde ise, yapının grafit yapılı çok küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmektedir ve bu kristalin düzensiz yapıları çatlak ve yarıklarla parçalanarak gözenek oluşumu sağlanmaktadır. Bu gözenek oluşumu, aktif karbonların oluşumu sırasında karbonizasyon aşamasında gerçekleşmektedir ve fiziksel ya da kimyasal aktivasyon aşamasında bu gözenekler hacim kazanmaktadır. Oluşan gözeneklerin şekilleri silindirik veya konik olabilir. Aktif karbonlar gözenek boyutlarına göre mikro (<2 nm), mezo (<2-50 nm) ve makro (>50 nm) gözenek olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Aktif karbonların yapısındaki bu gözenekler, aktif karbonlara adsorplama kapasitesi kazandırmaktadır ve bu gözeneklerin adsorpsiyon işleminde farklı görevleri vardır. Mikro gözenekler, aktif karbon yüzeyinde en geniş yer tutan gözeneklerdir. Mikro gözenekler aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır (Güngör, 2010). Mezo gözenekler ve makro gözenekler ise

adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı gerçekleşmesi için koridor görevi görmektedirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken; mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbonların en önemli fiziksel özelliklerinden biri olan yüzey alanı, sentezde kullanılan ham maddenin cinsine, karbonizasyon yöntemine, karbonizasyon sıcaklığına, karbonizasyon süresine ve aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanları, BET (Brunauer–Emet–Teller) yöntemi ile belirlenmektedir. Genel olarak aktif karbonlar 500-3000 m²/g arasında yüzey alanına sahiptirler. Yüzey alanı 3500-5000 m²/g arasında olan aktif karbonlar ise yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır. Yüzey alanının fazla olması aktif karbonların yüzeyine tutunan istenmeyen maddelerin miktarını da arttıracaktır. Bundan dolayı BET yüzey alanının büyük olması istenmektedir ve yüzey alanının büyük olması aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde büyük ölçüde önemlidir (Yılmaz, 2019).

Aktif karbonların karakteristik ve yüzey özelliklerinin yanı sıra tanecik boyutu ve tanecik şekli de aktif karbonların kalitesinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Aktif karbonlar, tanecik boyutu ve şekillerine göre toz, granüler ve pellet olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Tane boyutları 0,18 mm'den küçük olan, genellikle kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen toz aktif karbonların açık gözenek sayısı ve yüzey alanları oldukça yüksektir. Toz aktif karbonlar, kullanımının pratikliği sebebiyle en çok tercih edilmekle birlikte genellikle atık su arıtımında, renk gideriminde ve zararlı baca gazlarının arıtımında kullanılmaktadır. Granül aktif karbonlar, toz aktif karbonlara göre daha büyük tane boyutuna sahiptir ve tane boyutları 0,2-5 mm arasında değişmektedir. Geri kazanımları yüksektir, genellikle gaz ve sıvı adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Pellet aktif karbonlar, boyutları 0,8-5 mm arasında değişen, silindirik şeklindeki, basınçla sıkıştırılarak elde edilen aktif karbonlardır. Toz miktarının düşük olması sebebiyle gazların saflaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

1.2.2 Aktif Karbon Hazırlama Yöntemleri

Aktif karbonlar karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki farklı temel basamakta sentezlenmektedir. Genellikle biyokütle kaynaklarından aktif karbon eldesi için;

karbonizasyon işlemi ile organik maddelerin elementel karbona dönüşümü ve karbon dışındaki partiküllerin ortamdan uzaklaştırılması ve aktivasyon işlemi ile de gözenekliliğin gelişmesi sağlanmaktadır. Kullanılan ham madde ve uygulanan aktivasyon işlemi şartlarına göre üretim yöntemleri farklılıklar gösterebilir.

1.2.2.1 Karbonizasyon Yöntemi

Karbonizasyon diğer bir adıyla piroliz, biyokütleye ısı ve aynı zamanda inert bir gaz verilerek oksijensiz bir ortam sağlanıp biyokütlenin bozundurulması işlemidir. Diğer bir deyişle karbonizasyon, biyokütlenin inert bir atmosferde termal olarak değişikliğe uğratılarak karbonca zengin ürün elde edilmesidir. Karbonizasyon sonucunda elde edilen karbon verimi yüksek katı maddeye genel olarak “char” adı verilmektedir (Özçimen, 2007). Karbonizasyon işleminin amacı; atık biyokütle içindeki uçucu madde ve nemin inert bir ortamda uzaklaştırılarak, atık biyokütlenin karbon içeriğini zenginleştirerek ve elde edilecek aktif karbon ürününde başlangıç gözenekliliğini oluşturmaktır. Karbonizasyon işlemi sırasında gözenek yapısında meydana gelen değişimler genellikle biyokütlenin türüne, karbonizasyon sıcaklığına ve karbonizasyon süresine bağlıdır.

Karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbonların gözenek hacmi oluşumunu ve gelişimini etkileyen önemli bir değişkendir. Yüksek karbonizasyon sıcaklığı, ham maddeden daha fazla miktarda uçucu maddenin salınmasına neden olmaktadır ve bu durum ürün gözenekliliğini etkilemektedir. Karbonizasyon verimi, azalan ısıtma hızı ile artmaktadır ve bu artış düşük ısıtma hızlarında daha belirgindir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonlar, esasen düşük bir mezo gözeneklilik derecesi ile mikro gözeneklidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, gelişmiş mezo gözenekliliğe ve düşük mikro gözenekliliğe sahiptir ve yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri de artış göstermektedir (Daud, Ali ve Sulaiman, 2000).

1.2.2.2 Aktivasyon

Aktif karbonların en önemli özelliği olan gözenekli yapının oluşması temel olarak fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki tür aktivasyon işlemi ile sağlanmaktadır. Aktivasyon işlemi, aktif karbonların gözenek hacimlerinin artırılması ve yeni gözeneklerin oluşumu için uygulanan bir yöntemdir. Aktivasyon işlemi sonrasında oluşan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımı karbonizasyon şartları ve ham maddenin yapısına göre değişiklik göstermektedir ve aktivasyon koşullarına göre mikro, mezo ve makro yapıları gözeneklerin oluşumu söz konusudur.

1.2.2.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama başlangıç malzemesinin karbonizasyonudur. Bu esnada oksijen ve hidrojen malzemeden uzaklaştırılarak gözenekli bir karbon iskeleti elde edilmiş olur. İkinci aşama ise karbon oranı fazla gözenekli bu iskeletin oksijen ile birlikte işlem gördüğü aktivasyon basamağıdır. Ortamdaki oksijen ile karbonun yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu sonucu uçucu maddeler açığa çıkar. Bu sayede yüksek yüzey alanlı ve gözenek hacimli malzemeler elde edilmiş olur. Yüzey alanının ve gözenek hacminin artırılması için fiziksel aktivasyon işleminde 700-1100 °C sıcaklığındaki su buharı, hava veya karbondioksit kullanılır. Oksijenin veya havanın tek başına kullanımı fiziksel özelliklerin gelişmesinde önemli rol oynamazken, su buharı veya az miktar oksijen içeren inert bir ortam istenilen gözenek ve yüzey alanına sahip aktif karbonların hazırlanmasını sağlamaktadır (Othmer, 1971; Fan, Marshall, Daugaard ve Brown, 2004).

1.2.2.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, aktif karbonların üretiminde kullanılacak olan ham maddenin 500-900 °C aralığındaki sıcaklıklarda bir kimyasal madde ile karıştırılıp aktivasyona bırakılması işlemidir. Bu işlem için genellikle çinko klorür, fosforik asit, sülfürik asit, nitrik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, borik asit, potasyum karbonat, sodyum sülfat gibi kimyasal ajanlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasal ajanlar ham maddenin dehidrasyonuna neden olarak pirolitik bozunmaya etki eder ve ürün verimini arttırmakla beraber gözenekli yapının oluşumunu sağlamaktadır.

Lignoselülozik maddeler karbonize edildiklerinde yapıları büzülür. Karbonizasyonla oluşan bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon işlemi daha önemli hale getirmektedir. Çünkü aktifleştirme ajanı lignoselülozik yapının içine difüzlenerak yüksek sıcaklıkta oluşabilecek büzülmeyi önler. Böylece aktifleştirici madde mikro gözeneklilik oluşumu esnasında bir kalıp gibi davranır (Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso, 2004). Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktivasyon ajanı/ham madde oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, yanma yüzdesi gibi faktörler aktif karbon miktarını ve kalitesini etkileyen faktörlerdir (Basso, Cerrella ve Cukierman, 2002).

Kimyasal aktivasyon yöntemi fiziksel aktivasyon yöntemi ile kıyaslandığında; tek basamakta ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi, ürün veriminin yüksek olması, elde

edilen aktif karbonlarda yüksek yüzey alanı ve daha iyi mikro gözenek elde edilmesi gibi birçok avantaja sahiptir.

1.2.3 Aktif Karbonların Kullanım Alanları

Aktif karbonlar kullanışlı, insan sağlığına zararsız, yüksek karbon içeriğine ve yüksek yüzey alanına sahip adsorban olarak kullanımı ile son zamanların ilgi çekici malzemelerinden birisidir. Aktif karbonların yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip iyi bir adsorban olması, aktivasyon yöntemleri ile yüzeyinde oluşturulan farklı fonksiyonel gruplar sayesinde hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutabilmesi gibi özellikleri ile pek çok alanda farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Aktif karbonlar özellikle su ve atık suların arıtılmasında, kimyasal saflaştırma işlemlerinde, hava temizleme sistemlerinde, gaz maskelerinde, içme sularından renk, tat, koku giderimi gibi birçok alanda sıklıkla kullanılan bir adsorbandır. Bu uygulama alanlarının dışında yine karbon katkılı ürünler ile metal sanayinde; koruyucu giysi ürünleri ile savunma sanayisinde; elektronik sistemlerin yapımı ve patlayıcı maddeler ile silah sanayisinde; kimya, otomobil, madencilik, petrol, nükleer enerji, kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi farklı alanda da kullanımı mevcuttur.

1.2.4 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Aktif karbonların spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımları, yüzey yükü gibi karakteristik özelliklerinin belirlenmesi özellikle adsorpsiyon uygulamaları için oldukça önemlidir. Bu yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi ve aktif karbonların karakterizasyonunun belirlenmesi için geliştirilmiş farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu tekniklerden BET yüzey alanı, mikro, mezo, makro gibi gözenek boyutu dağılımları, elementel analiz, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, termal gravimetrik analiz ve zeta potansiyeli ölçümü aktif karbonların karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.4.1 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı

Adsorpsiyon oranını ve kapasitesini etkileyen, farklı gözenek boyutuna sahip katı adsorbanların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde BET (Brunauer, Emmett ve Teller) teorisi kullanılmaktadır. BET teorisi, gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu esas almaktadır. Tek tabaka adsorplanmış gazın molar hacminden, spesifik yüzey alanı ve

toplam yüzey alanı hesaplanabilir. Çok düşük bir miktar numune ile ölçüm yapabilen BET analizi cihazlarında genellikle yüksek saflıkta N₂, CO₂ ve He gazları kullanılarak yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmektedir. Aktif karbonların BET analizi ile BET yüzey alanları, iç ve dış yüzey alanları, gözenek boyutu dağılımları, gözenek hacimleri (mikro, mezo ve makro) ve gözenek çapları hesaplanabilir.

1.2.4.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Aktif karbonların kimyasal yapılarının, yüzeylerindeki fonksiyonel grupların incelenmesinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) sık kullanılan bir yöntemdir. Genellikle yapı analizinde kullanılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesiyle ilgilenir ve molekülün infrared ışınlarını absorplaması sonucu oluşan titreşim hareketlerinden kaynaklı bir tür titreşim spektroskopisi olarak da isimlendirilebilmektedir. Bu yöntemin amacı; herhangi bir bileşiğin infrared spektrumu ile yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bilgi edinebilmek ve yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bu yöntem ile aktif karbonların yüzey yapısının belirlenmesi ve yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel grupların nitel olarak tayinini sağlanmaktadır.

1.2.4.3 X-Işını Difraktometresi

X-ışını difraktometresi (XRD) yöntemi, bir malzemenin kristalin fazının spesifik atomik dizilimlerine göre X-ışınlarını kendine özgü bir şekilde kırması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemin çalışma prensibi, örneğe X-ışınları göndererek elektronları ile etkileşmesi sonucu oluşan kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasını esas almaktadır. Farklı olan her kristalin faz için bu kırınım profilleri parmak izi gibi o kristale özgüdür. Kristal üzerine gönderilen X-ışını Bragg Yasası ($n\lambda=2d\sin\theta$) gereği bir kırınıma uğrar ve elde edilen sonuç örneğin kristal yapısının tanınmasını sağlar. XRD, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve kayaçların, polimerlerin, sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki çok az miktardaki numunelerin dahi nitel ve nicel analizlerinin yapılmasını sağlamaktadır. Bu yöntem aktif karbonların amorf, kristalin ya da yarı kristalin formlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), birbirinden farklı alanlarda malzemelerin morfolojisini incelemek amacıyla kullanılan, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan oluşan bir cihazdır. Taramalı elektron mikroskobu, numune yüzeyine gönderilen yüksek voltaj ile hızlandırılmış bir elektron demetinin numune yüzeyinde oluşturduğu sinyalleri tarayarak görüntü elde eden bir çeşit elektron mikroskobudur. SEM ile genel olarak malzemelerin topografik veya morfolojik olarak şekil, boyut ve bileşim yapıları belirlenebilmektedir. Başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanının farklılığının yanı sıra sentez koşullarının değişmesi ile farklı gözenek yapılarına sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir. Aktif karbonların SEM ile karakterizasyonunda; yüzey özellikleri, mikro ve mezo gözenekli yapısı ve yüzey üzerinde gözeneklerin dağılımı ve şekilleri belirlenebilmektedir. Böylelikle, güçlü bir adsorban olan aktif karbonların adsorpsiyon yeteneği adsorpsiyon öncesi incelenmiş olabilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

1.2.4.5 Termal Gravimetrik Analizler

Termal gravimetri (TG), bir malzemenin herhangi bir atmosferde sabit bir hızla ısıtıldığı ya da soğutulduğu zaman meydana gelen ağırlık kaybının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği ısıl analitik bir yöntemdir. Bu tekniğe göre malzeme, sıcaklık kontrollü bir fırın içerisine quartz bir çubukla desteklenen terazi ve bu terzilerin üzerine platin veya seramik bir kap içine koyularak yerleştirilmektedir. Analiz sonunda termogram adı verilen bir grafik elde edilmektedir ve bu termogramlarda elde edilen veriler; ağırlık artış bölgesi, ağırlığın sabit kaldığı yatay bölge ve ağırlık azalma bölgesi olmak üzere üç bölgede ısı etkisiyle örneğin ağırlığının nasıl değiştiğini şeklinde yorumlanabilmektedir. TG ölçümleri ile, örnekte ağırlık kaybı ile meydana gelen dekompozisyon (bozunma), süblimleşme ve desorpsiyon reaksiyonları ve aynı zamanda örnekte ağırlık kazanımına yol açan oksidasyon reaksiyonu belirlenebilmektedir. Termal gravimetrik analizler ile organik, inorganik ve polimerik yapıları maddelerin termal bozunma- basamakları; odun ve kömür gibi malzemelerin piroliz davranışları; katı hal tepkimeleri, sıvıların evaporasyon ve süblimasyon hızları belirlenebilmektedir (Karr, 2013). Aktif karbonların TG analizleri gerçekleştirildiğinde elde edilen termogramlardan, nem ve yapıda bulunan suyun uzaklaşmasına bağlı 25-150 °C sıcaklık aralığında ilk ağırlık kaybını göstermektedir, genellikle en yüksek ağırlık kaybı ikinci basamakta gerçekleşmektedir ve 150-400 °C

aralığında yapıdan selüloz, hemiselüloz, lignin gibi bileşenler ayrılmaktadır, 400 °C üzeri sıcaklıklarda ise daha kararlı yapıya sahip lignin gibi bileşenlerin bozunması meydana gelmektedir (Lozano-Castelló, Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós ve Linares-Solano, 2001).

1.2.4.6 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, bir çözücü içerisinde disperse edilen katı partikülün yüzeyine belli bir mesafede olan yüküdür ve zeta potansiyel ölçümleri, kolloidal sistemlerin kararlılığını değerlendirmek için kullanılır. Zeta potansiyeli, kolloidal parçacıklar arasındaki etkileşimin iyi bir göstergesidir. Her partikülün etrafında iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç tabaka ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölge olmak üzere iki kısımdan oluşan elektriksel çiftli tabaka bulunmaktadır. Bu dış bölgede, disperse edilen katı partikülün her bir biriminin tek bir varlık gibi davrandığı teorik bir hudut bulunmaktadır ve bu huduttaki potansiyel zeta potansiyelidir. Bir malzemenin yüzey yükünü belirten zeta potansiyeli iletkenlik, ortam pH'sı ve malzeme konsantrasyonu gibi değişikliklerden etkilenmektedir. Çözeltideki aktif karbonun zeta potansiyelinin belirlenmesi ve elektrokinetik davranışı, adsorpsiyon karakteristiğinin en önemli özelliklerinden biridir. Aktif karbonlar, yüzeylerindeki çeşitli fonksiyonel gruplar ve onlara Lewis temel özelliklerini kazandıran bir π elektron sisteminin varlığından dolayı amfoterik yapıda olduklarından, izoelektrik noktalarının (IEP) değerlendirilmesi her zaman önemlidir. İzoelektrik nokta, zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeridir (Chingombe, Saha ve Wakeman, 2005).

1.3 İlaç Salımı

Farmokokinetik alanında en büyük zorluk ilacın vücut dokusundaki terapötik düzeyinin tedavi süresince mümkün olduğunca uzun süre korunmasıdır. "Terapötik düzey" bir ilacın kan gibi bir vücut dokusunda önemli bir yan etki yaratmadan amaçlanan görevi yerine getirdiği derişimidir. Klasik ilaç salım sistemleri, ani ve kontrolsüz ilaç salım kinetiğine sahiplerdir. Bu durumda ilaç emilimi, vücudun terapötik molekülü asimile etme yeteneği tarafından kontrol edilmektedir. Bu nedenle kan gibi farklı vücut dokularındaki ilaç derişimi dozajın uygulanması üzerine ani bir artışa ve ardından aynı şekilde bir düşüşe uğrarken, ilaç derişimi toksik seviyeyi aşabilir ve bir süre sonra terapötik etki seviyesinin altına düşebilir (Grassi ve Grassi, 2005). Klasik ilaç salım sistemlerinde, ilacın kandaki ilk yüksek derişimi istenmeyen yan etkilere sebep olmaktadır. Klasik ilaç iletim sistemleri dozajın tekrar tekrar ve sıkça uygulanmasıyla ilacın terapötik seviyesinin korunması için çaba gerektiren bir

uygulamadır. Bu da hasta için zahmetli ve rahatsızlık veren bir yöntemdir (Yih ve Al-Fandi, 2006).

Kontrollü ilaç salım sistemleri, etken madde dozunu minimuma indirerek ve ilaç alma aralığını uzatarak, hastanın ilacın zararlı veya yan etkilerinden etkilenmemesini sağlayan ve daha verimli bir tedaviye cevap veren sistemlerdir. Kontrollü ilaç salım sistemlerinde amaç; hedef dokulardaki etken madde derişimini mümkün olduğunca terapötik seviyede tutmaktır. Bu şekilde klasik iletim sistemlerindeki yüksek ilaç derişimleri ile terapötik seviyeyi aşma ve ilaç derişiminin ani düşüşü ile terapötik seviyenin altına inme risklerinin önüne geçilmiştir (Grassi ve Grassi, 2005).

Genel olarak klasik iletim sistemlerinde, vücudumuza oral yolla, intravenöz ya da intramüsküler yollarla, alışılmış dozaj şekillerinde ilaç alındıktan bir süre sonra kandaki ilaç derişimi düşmektedir. Yeni bir doz uygulanarak etken madde-plazma düzeyi etkili alanda tutulmaya çalışılmaktadır ve tedavi ancak bu işlemin birçok defa tekrarlanmasıyla sağlanabilmektedir. Kontrollü ilaç salım sistemlerinde ise vücudumuza belirli bir doz ilaç alındıktan sonra kandaki etken madde minimum etkinlik düzeyine kadar ulaşmakta ve zaman geçse bile kandaki seviyesi uzunca bir süre sabit kalmaktadır. Böylelikle, ilaç alan bir kişi sıklıkla ilaca maruz kalmaz ve daha düşük dozajlı etken maddeye sahip ilacı kullanabilir, çünkü kontrollü ilaç salımında plazmanın etken madde düzeyi değişmez.

Kontrollü salım sistemleri genellikle biyopolimerler aracılığıyla yapılır ve ilaç etken maddesi farklı mekanizmalarla salımı gerçekleştirir. İlaç etken maddesi farklı olan bu salım mekanizmaları; difüzyon kontrollü sistemler, biyobozunur sistemler, kontrollü sistemler ve ayarlanabilen sistemler olarak sınıflandırılabilir. İlaç salım sistemleri hastaya, ilacın vücutta uygulandığı bölgeye, ilaç ve kullanılan biyopolimerin özelliklerine bağlı olarak tercih edilmektedir.

1.3.1 İlaç Salımında Kullanılan Partiküler Sistemler

Kontrollü ilaç salım sistemleri, ilaç etken maddesinin tanısal görüntüleme veya tedavi amaçlı hedef organ ya da dokulara güvenli, kontrollü ve etkin bir şekilde taşınmasını sağlayarak salım hızı ve salım mekanizmasının kontrolünü sağlayan sistemlerdir. Bu sistemler ile iletilen ilacın etkinliği daha yüksektir. Kontrollü ilaç salımında kullanılan sistemler, mikropartiküller ve nanopartiküller gibi yüksek molekül ağırlığındaki taşıyıcılardır.

Günümüzde ilaç salımında biyopolimerlerin kullanımı oldukça yaygın olsa da insan sağlığına zararsız alternatif partiküler sistemlerin varlığına da ihtiyaç duyulmaktadır.

1.3.1.1 Mikropartiküller

Mikropartiküller, çapları 1-1000 nm aralığında değişebilen, ilaç taşıyıcı sistemlerdir. Mikropartiküller, kolayca uygulanabilmeleri ile, ilaç stabilitesini korumak, ilaç etken maddesini istenilen yere kontrollü bir şekilde ulaştırmak ve önceden belirlenmiş bir oranda ilaçları iyi bir şekilde serbest bırakmak için farklı yapı ve işlevlerle tasarlanabildikleri için en yaygın kullanılan ilaç taşıyıcı sistemlerdir. Bu sistemler biyobozunur olmaları, toksik etki yaratmamaları, istenilen boyutta ve formda dizayn edilebilmeleri, ilaç etken maddesini kontrollü olarak salımını gerçekleştirebilmeleri sebebiyle kontrollü salım sistemleri için iyi bir potansiyel oluşturmaktadır. Mikropartiküller, mikrokapsüller, mikrosüngerler ve mikroküreler olarak incelenebilir.

Mikro kapsüller, boyutları 1-2000 µm çapında değişen, etken maddenin polimerik membran içerisine yüklenmesiyle oluşan partiküler sistemlerdir. Mikro kapsüller yaklaşık 50 mikron çapında genellikle vücuda şırınga edilebilecek kadar küçük boyutta olabilirler. Bu sistemler, kimyasal, fizikokimyasal veya mekanik yöntemlerle elde edilebilirler. Mikro süngerler, boyutları 5-300 µm çapında değişen, mikroskobik boyutta, polimer esaslı ve gözenekli yapıdaki, etken madde kapsülleme kapasitesi yüksek taşıyıcı sistemlerdir. Bu sistemler genellikle polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmaktadır. Mikro küreler, boyutları 1-1000 µm çapında değişen, pürüzsüz yüzeye sahip, homojen ve küresel yapıdaki, monolitik mikro taşıyıcı sistemlerdir. Bu sistemler genellikle lipitler, proteinler, karbohidratlar gibi doğal polimerler ile, biyolojik olarak parçalanabilen ve parçalanamayan sentetik polimerler ile hazırlanmaktadır.

1.3.1.2 Nanopartiküller

Nanopartiküller, boyutları 10-1000 nm çapında değişen, doğal veya sentetik polimerlerden veya inorganik elementlerden hazırlanabilen, çözülmüş, hapsedilmiş veya adsorbe haldeki etken maddeyi kontrollü olarak açığa çıkaran katı kolloidal ilaç taşıyıcı sistemlerdir. Nanopartiküller, nano kapsüller, nano küreler ve nano süngerler olarak incelenebilir.

Nano kapsüller, polimerik bir zarf ve yağlı bir iç çekirdekten oluşan membran tipi ilaç taşıyıcı sistemlerdir. Nano küreler, polimerik bir matriksten oluşan ilaç taşıyıcı sistemlerdir.

İlaç polimerik küre içinde dağılmış olabileceği gibi yüzeye adsorbe olabilir. Nano süngerler ise, son yıllarda geliştirilmiş olan, ilaçların sudaki çözünürlüğünü artırmak, uzun süreli salım yapan sistemler oluşturmak, ilaçları parçalanmaya karşı korumak, farmakokinetik parametrelerini iyileştirmek, yan etkileri azaltmak için hazırlanan kolloidal ilaç taşıyıcı sistemlerdir.

1.3.2 Aktif Karbonun İlaç Salım Potansiyeli

Her geçen gün ilaç sanayi alanında, yeni bir etken madde üretiminin yüksek maliyetlere yol açması ve çok uzun zaman alması sebebiyle, yeni bir etken madde üretmek yerine var olan etken maddenin vücuda salım mekanizmalarını geliştirmeye odaklanarak yeni çalışmalar yapılmaktadır. Kontrollü ilaç salımı, ilaç sektöründe büyüyen ve gelecek vadeden bir sektördür. İlacın hedeflenen noktada istenilen düzeyde salınması ve minimize edilmiş yan etkiler, kontrollü ilaç salımını geleneksel yöntemlere göre avantajlı kılmaktadır. İlaç salım sistemlerinin araştırılmasında, etken maddenin vücuda salımı genellikle sentetik polimerler aracılığıyla gerçekleştirilir. Ancak çoğu sentetik polimerin biyouyumlu ve biyobozunur olmayışı yerini alabilecek biyouyumlu ya da biyobozunur yeni malzemelerin arayışına sebep olmuştur. Kontrollü ilaç salımında kullanılacak alternatif materyallerin biyolojik çevreyle uyumlu olması, doku ile temas ettiğinde iltihaba yol açmaması, kanserojen veya teratojen etki göstermemesi büyük ölçüde önemlidir ve biyopolimerlere alternatif yeni adsorban materyallerin ilaç salımında kullanılması oldukça önemli bir araştırma konusudur.

Üretimin karmaşıklığı, düşük ilaç yükleme verimliliği, yüksek üretim maliyetleri ve güvenlik endişeleri gibi tekniği engelleyen birçok sınırlama olmasına rağmen, amorf ilaç dağıtımı için ilaç taşıyıcıları olarak çeşitli gözenekli malzemeler incelenmiştir. Özellikle son yıllarda aktif karbon, karbon nanotüp ve karbon küre gibi karbon türevi malzemeler; fiziksel, kimyasal ve yüksek yüzey etkileşim özellikleri ve biyouyumlulukları nedeniyle ilaç taşıyıcı sistemler olarak oldukça dikkat çekmektedir. Farklı morfolojik özelliklere sahip ve farklı sentez yöntemleri ile elde edilen bu karbon türevi malzemeler, ilaç etken maddesinin adsorplanma özelliğini arttırarak kontrollü ilaç salımı için ideal hale getirilebilirler.

Aktif karbon literatürde ağır metallerin gideriminde, boyar madde adsorpsiyonunda, enzim immobilizasyonunda, proteinlerin saflaştırılmasında, çeşitli gazların depolanmasında ve ilaç salım sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır. Aktif karbon, ticari olarak temin edilebilir ve ucuz olması, yüksek yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları ile yüksek

adsorpsiyon kapasitesi, toksik olmaması gibi özelliklerinden dolayı ilaç salımı için etkili, ucuz ve güvenli bir taşıyıcının geliştirilmesini destekleyebilen üstün özellikli bir malzemedir.

1.3.3 İlaç Salımında Kullanılan Kinetik Modeller

İlaç salım sistemlerinde, salım mekanizması ilaç taşıyıcı maddenin şekli, gözenek boyutu, ilaç/taşıyıcı etkileşimi, taşıyıcının bozunma hızı gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu nedenle, kullanım öncesi salım mekanizmasının belirlenmesi önem taşımaktadır (Dutta ve Sahu, 2012; Santos vd., 2009). Salım kinetiğinin belirlenmesi amacı ile kullanılan matematiksel modeller, ilaç difüzyon katsayısı gibi önemli fiziksel parametrelerin belirlenmesine olanak sağlamakla birlikte, ilaç salım prosesinin optimizasyonunun yapılmasına da katkıda bulunmaktadır (Dash, Murthy, Nath ve Chowdhury, 2010).

1.3.3.1 Sıfıncı Derece Salım Kinetiği

Sıfıncı derece salım kinetiğinde farmakokinetik proses sabit bir hızda gerçekleşmektedir ve ilaç konsantrasyonunun hızla bir etkisi yoktur. Denge anında, sık sık tekrarlamaya gerek kalmadan vücuttan atılma hızına eşdeğer oranda ilaç salınmaktadır ve böylece salınan ilaç etken maddesinin dozu terapötik doz içinde stabil kalmaktadır. Bu durum da, hasta için avantaj sağlayarak yan etkileri en aza indirmektedir (Laracuate, Yu ve McHugh, 2020). Sıfıncı derece salım kinetiği aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$Q_t = K_0 t + Q_0 \quad (1.1)$$

Eşitlik 1.1'e göre Q_0 , başlangıçta çözeltide bulunan ilaç miktarını; Q_t , herhangi bir t anındaki salınan ilaç miktarını, K_0 , sıfıncı derece salım sabitini, t ise zamanı belirtmektedir. Bu modele göre, elde edilen salınan ilaç miktarlarının zamana karşı grafiğinin çizilmesi ile salım profili oluşturulmaktadır ve zaman geçtikçe birim zamanda salınan ilaç miktarının sabit kalması beklenmektedir.

1.3.3.2 Birinci Derece Salım Kinetiği

Birinci derece salım kinetiği, meydana gelen farmakokinetik prosesin o andaki ilaç konsantrasyonu ile doğru orantılı bir hızla gerçekleştiğini ifade etmektedir ve salınan ilaç miktarı matriste kalan ilaç miktarıyla doğru orantılıdır. Bu salım kinetiği, kitle etkisi

kanununa uymaktadır ve belli zaman aralıklarında belirli miktarda ilaç emilmektedir veya atılmaktadır. Yani ilaç hız sınırlayıcıdır ve yarı ömrü dozundan bağımsızdır. Birinci derece salım kinetiği aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$\log Q_t = \log Q_0 - K_1 t / 2,303 \quad (1.2)$$

Eşitlik 1.2'ye göre Q_0 , başlangıçtaki ilaç konsantrasyonunu; Q_t , herhangi bir t anındaki ilaç konsantrasyonunu; K_1 , birinci derece salım sabitini; t ise zamanı belirtmektedir. Bu eşitliğe göre; logC değerlerinin zamana karşı grafiğinin çizilmesi ile $-K/2,303$ eğimine sahip bir doğru elde edilmektedir (Karakuş, 2021). Grafiğin eğiminden hız sabiti belirlenmektedir.

1.3.3.3 Higuchi Salım Kinetiği

Bir matris sisteminden ilaç salınımını tanımlamayı amaçlayan matematiksel bir modelin ilk örneği, 1961'de Higuchi tarafından önerilmiştir. Bu model başlangıçta düzlemsel sistemler için tasarlanmıştır ve daha sonra farklı geometrik ve gözenekli sistemlere genişletilmiştir. Higuchi salım kinetiği; matris içerisindeki başlangıç ilaç konsantrasyonunun ilaç çözünürlüğünden çok yüksek olması, ilaç difüzyonunun tek boyutta gerçekleşmesi, ilaç parçacıklarının sistemin kalınlığından küçük olması, matris şişmesi ve bozunmasının ihmal edilebilir olması, ilaç yayılma katsayısının sabit olması, salınım ortamı içerisine tam batırılmanın gerçekleşmiş olması hipotezlerine dayanmaktadır. Bu salım kinetiği aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$Q_t = K_H t^{1/2} \quad (1.3)$$

Eşitlik 1.3'e göre Q_t , t anındaki toplam ilaç salım miktarını; K_H , Higuchi salım kinetiği sabitini, t ise zamanı belirtmektedir. Higuchi salım kinetiğine göre elde edilen veriler, ilaç salım miktarına karşı zamanın karekökü olarak grafik haline getirilmektedir ve grafiğin eğiminden hız sabiti belirlenerek hız hakkında yorum yapılmaktadır.

1.3.3.4 Hixson-Crowell Salım Kinetiği

Hixson-Crowell salım kinetiği, parçacık veya tabletlerin yüzey alanı ve çapında değişim oluşan sistemlerden gerçekleşen salımı ifade etmektedir. Bu salım kinetiği aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$Q_0^{1/3} - Q_t^{1/3} = K_t t \quad (1.4)$$

Eşitlik 1.3'e göre Q_0 , başlangıçtaki ilaç miktarını, Q_t , t anındaki ilaç miktarını, K_t , Hixson-Crowell salım kinetiği sabitini, t ise zamanı belirtmektedir. Matriste geriye kalan % ilaç miktarının küp kökünün zamana karşı grafiğinin çizilmesi ile ilaç salım profili elde edilmektedir.

1.3.3.5 Korsmeyer-Peppas Salım Kinetiği

Korsmeyer-Peppas salım kinetiği, polimerik sistemlerden gerçekleşen ilaç salımını ifade eden bir salım kinetiğidir. Bu salım kinetiği aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$(Q_t/Q_0) = K_K t^n \quad (1.5)$$

Eşitlik 1.5'e göre Q_0 , başlangıçtaki ilaç miktarını, Q_t , t anındaki ilaç salım miktarını, K_K , Korsmeyer-Peppas salım kinetiği sabitini, t ise zamanı belirtmektedir. Zamanın logaritması ile salınan ilaç yüzdesinin logaritması arasında çizilen grafik bir doğru vermektedir. Korsmeyer-Peppas eşitliği hidrofilik matriksten ilacın salım davranışını incelemektedir (Dash, Murthy, Nath ve Chowdhury, 2010).

1.3.4 Tetrasiklin

Tetrasiklin, bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan ve *Streptomyces rimosus* isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotiktir. Sarı renkli bir sodyum tuzu olan tetrasiklinin formülü, $C_{22}H_{24}N_2O_8$ 'dir. Tetrasiklin, gram (+) bakteriler, gram (-) bakteriler, Riketsialar, Clamidialar, mikoplazmalar ve amipler gibi aynı zamanda protozoan parazitleri kapsayan büyük bir mikrobik saha içinde etkili olan çok geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Tetrasiklin, bulaşıcı hastalıkların önlenmesi ve tedavisi amacıyla da kullanılan bir antibiyotiktir. Bakteriyel protein sentezini inhibe ederek etki eden ve çok çeşitli mikroorganizmalara karşı aktivite gösteren bakterisidal bir ajandır. Düşük maliyeti ve kapsamlı üretimi nedeniyle, sağlıklı hayvanların büyüme oranını artırmak için gıda katkı maddesi olarak da kullanılır (Sassman ve Lee, 2005; Tanis, Hanna ve Emmanuel, 2008; Kang vd., 2010; Ocampo-Pérez vd., 2012).

1.4 Amaç

Biyokütle bitki ve hayvanlardan elde edilebilen yenilenebilir ve fosilleşmemiş organik madde kaynağıdır. Temel bileşenleri, karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler, biyokütle enerji kaynağı olarak tanımlanır. Biyokütle enerjisi ise, tüm bu doğal kaynaklı maddelerden elde edilen bir enerji çeşididir. Günümüzde kullanılan yenilemeyen enerji kaynakları, insan sağlığını tehdit etmekle beraber yıllar geçtikçe azalmaktadır. Bu nedenle alternatif, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Biyokütle, tükenmez, yenilenebilir ve çevre dostu olması açısından önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle kaynaklarından, özellikle tarımsal yan ürünlerden elde edilen karbon türevi maddeler, yenilenemeyen kömür bazlı granüler örneklerle kıyasla daha iyi verim ve daha düşük üretim maliyetleri gibi çok fazla avantaj sağlamaktadır. Biyokütlenin yeryüzünde kolay ve en bol bulunan maddelerden biri olma mevcudiyeti, tarım endüstrilerinin yan ürünlerini karbon türevi maddelerin sentezi için mükemmel bir ham madde haline getirmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemi, ham maddenin belirli sıcaklıklarda, kimyasal bir madde ile karıştırılıp aktivasyona bırakılarak, ürün verimini arttıran ve gözenekli yapının oluşumunu sağlayan bir yöntemdir. Geçmişten günümüze, farkı amaçlarla kullanılan ve birçok maddeden üretilebilen aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip siyah renkli organik bir maddedir. Geniş yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması birçok alanda ham madde olarak kullanımına imkan sağlamaktadır. Özellikle aktif karbon, ticari olarak temin edilebilir ve ucuz olması, yüksek yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları ile yüksek adsorpsiyon kapasitesi, toksik olmaması gibi özelliklerinden dolayı ilaç salımı için etkili, ucuz ve güvenli bir taşıyıcının geliştirilmesini destekleyebilen üstün özellikli bir malzemedir.

Tez çalışmasının amacı; atık değeri taşıyan ve lignoselülozik bir biyokütle olan ayçiçeği tablasının, kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde eldesinde ham madde olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ve elde edilen bu aktif karbonların ilaç salımı alanında kullanılabilirliğinin sağlanması için tetrasiklin salım kapasitelerini incelemektir.

Her geçen gün ilaç sanayi alanında, yeni bir etken madde üretiminin yüksek maliyetlere yol açması ve çok uzun zaman alması sebebiyle, yeni bir etken madde üretmek yerine var olan etken maddenin vücuda salım mekanizmalarını geliştirmeye odaklanarak yeni çalışmalar yapılmaktadır. İlaç salım sistemlerinin araştırılmasında, etken maddenin vücuda salımı genellikle sentetik polimerler aracılığıyla gerçekleştirilir. Kontrollü ilaç salımında

kullanılacak alternatif materyallerin biyolojik çevreyle uyumlu olması, büyük ölçüde önemlidir ve biyopolimerlere alternatif yeni adsorban materyallerin ilaç salımında kullanılması oldukça önemli bir araştırma konusudur. Özellikle son yıllarda aktif karbon, karbon nanotüp ve karbon küre gibi karbon türevi malzemeler fiziksel, kimyasal ve yüksek yüzey etkileşim özellikleri ve biyouyumlulukları nedeniyle ilaç taşıyıcı sistemler olarak oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların ilaç salım kapasitelerinin ve kinetiğinin incelenmesi ve biyouyumlu ve ucuz bir materyal olarak aktif karbonların ilaç salımı alanında kullanılan polimerlere alternatif bir materyal olarak kullanılması oldukça anlamlıdır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

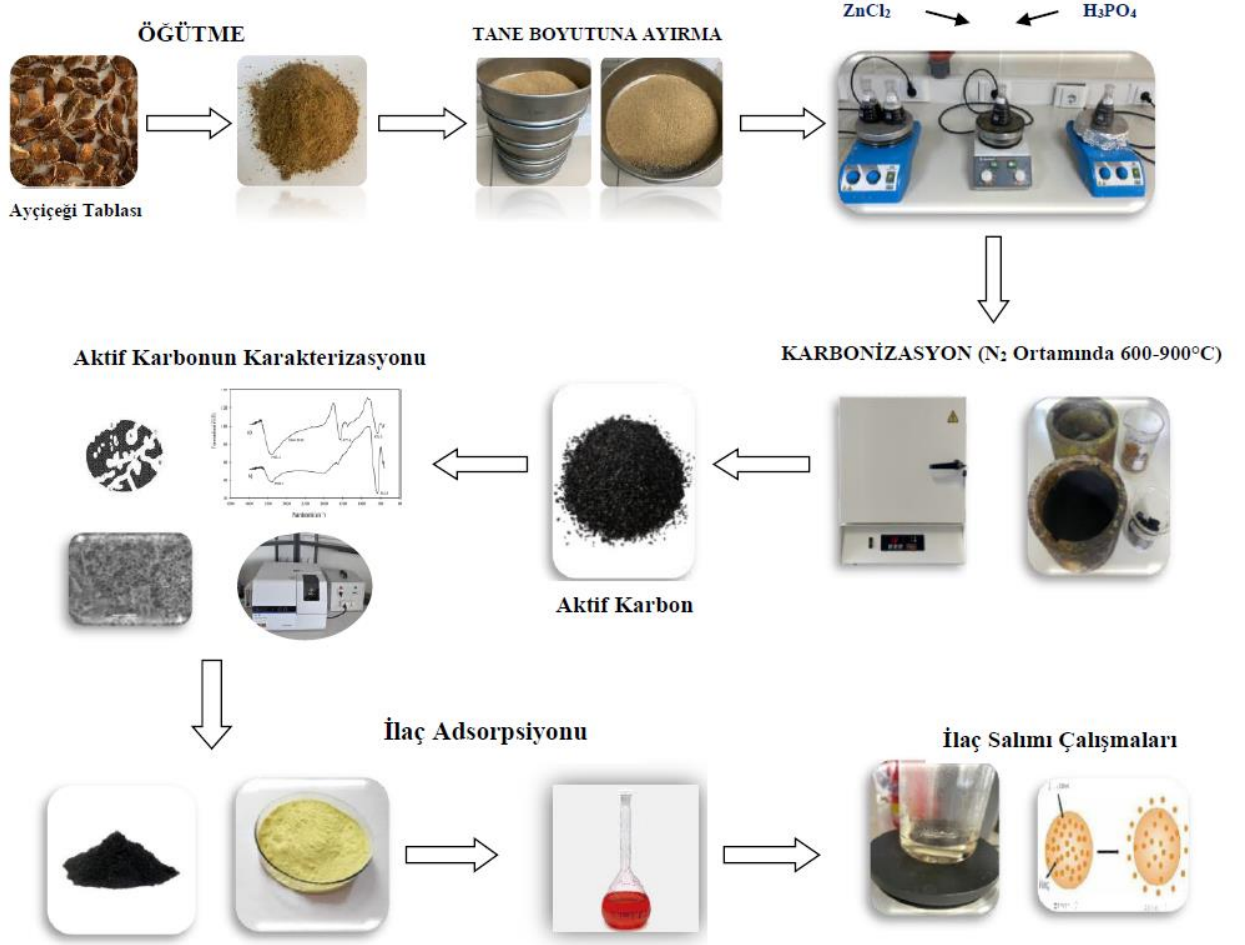
Aktif karbonların eldesi için tasarlanan deneylerde kullanılan lignoselülozik bir biyokütle olan ayçiçeği tablası atığı, Balıkesir ili Altıeylül ilçesi Orhanlı köyünden hasat zamanı temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, karbonizasyon yönteminde kimyasal aktivasyon için kullanılan çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asit (H_3PO_4) Sigma-Aldrich firmasından; yıkama işlemleri için kullanılan hidroklorik asit (HCl) Merck firmasından ve sodyum hidroksit (NaOH) Sigma-Aldich firmasından satın alınmıştır. Ayrıca ilaç salımı deneylerinde kullanılan tetrasiklin ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) ($M_A=444,435$ g/mol, $\lambda_{max}=355$ nm), blend hazırlamak için kullanılan polivinil alkol (PVA) ($M_A=86000$ g/mol), ilaç salımı deneylerinde vücut ortamını simüle etmek için hazırlanan pH 7.4 tamponu için kullanılan potasyum hidrojen ftalat ($C_8H_5KO_4$), potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2 Metod

Bu çalışmada tarımsal atık olarak seçilen lignoselülozik bir biyokütle olan ayçiçeği tablası, ilk aşamada öğütülüp farklı tane boyutlarına ayrılmıştır. İkinci aşamada, tane boyutu belirlenen ayçiçeği tablası örneğinden, kimyasal aktivasyon yöntemi ve karbonizasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen aktif karbonların karakteristik özellikleri incelenmiştir. Üçüncü aşamada, elde edilen aktif karbonların kontrollü ilaç salımı alanında kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla tetrasiklin ilaç etken maddesi kullanılarak ilaç salım kapasiteleri belirlenmiştir. Tüm bu deneysel süreç Şekil 2.1’de özetlenmiştir.

2.2.1 Ayçiçeği Tablasının Tane Boyutlarına Ayrılması

Çalışmada kullanılan ayçiçeği tablası, çekirdeklerinden ayıklanıp parçalanarak üzerindeki toz ve kirliliğin uzaklaştırılması amacıyla bol saf su ile yıkanarak, etüvde 105 °C’de 48 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan ayçiçeği tablası sıvı azot içerisinde bekletilerek laboratuvar tipi çelik blender ile öğütülmüştür. Öğütülen biyokütle Retsch AS 200 marka eleme cihazı ile elenerek farklı tane boyutlarına getirilmiştir. Aktif karbon eldesi için 100-500 μm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası seçilmiştir.



Şekil 2.1: Ayçiçeği tablasından hazırlanan aktif karbonların ilaç salımında kullanılabilirliğinin araştırılması.

2.2.2 Aktif Karbon Hazırlanması

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası örneğinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. 100 mL'lik polietilen kaplar içerisine 5 g atık bir biyokütle olan ayçiçeği tablası ve 100 mL saf su konulmuştur ve her bir karışıma aktivasyon ajanı/biyokütle oranı kütlece 3/1 olacak şekilde ZnCl₂ kimyasal aktivasyon ajanı eklenmiştir. Karışımlar öncelikle yarım saat ultrasonik banyoda sonikasyona maruz bırakılmıştır. Sonrasında 30 °C'de 200 rpm karıştırma hızında 24 saat süresince çalkalayıcıda karıştırılarak aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. Aktivasyon süresi tamamlanan karışımların 105 °C etüvde çözücüleri uzaklaştırılmıştır. Elde edilen çamur benzeri karışımların karbonizasyonları kül fırınında, analitik saflıktaki azot gazı atmosferinde, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta 2 saatlik karbonizasyon süresinde gerçekleştirilerek aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif

karbon örnekleri ilk olarak 0,1 M HCl çözeltisi ile, sonrasında sıcak saf su ve son olarak oda sıcaklığında saf su ile süzüntü pH'sı 6-7 olana kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından aktif karbonlar 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan aktif karbonların BET yüzey alanları ölçülmüştür ve maksimum BET spesifik yüzey alanına sahip aktif karbonun karbonizasyon sıcaklığı bir sonraki parametre çalışması için sabit tutulmuştur. Aktivasyon ajanı oranı etkisini incelemek için, aktivasyon ajanı/biyokütle oranı kütlece 1/1, 3/1 ve 5/1 olacak şekilde üç farklı değer seçilerek farklı oranlarda hazırlanan karışımlar, kül fırınında 2 saat süresince, bir önceki çalışmada belirlenen 700 °C karbonizasyon sıcaklığında gerçekleştirilerek aktif karbon örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yıkama işlemleri aynı şekilde gerçekleştirilmiştir ve kurutulmuştur. Ayrıca, kimyasal aktivasyon ajanı türünün etkisini incelemek için, aktivasyon ajanı olarak ZnCl₂'ye alternatif olarak H₃PO₄ seçilerek aktivasyon ajanı/biyokütle oranı kütlece 1/1, 3/1 ve 5/1 olacak şekilde üç farklı değer seçilerek farklı oranlarda hazırlanan karışımlar, kül fırınında 2 saat süresince, bir önceki çalışmada belirlenen 700 °C karbonizasyon sıcaklığında gerçekleştirilerek aktif karbon örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon örneklerinin yıkama işlemleri aynı şekilde gerçekleştirilerek kurutulmuştur. İlaç salım çalışmalarında kullanılacak aktif karbon eldesi için gerçekleştirilen tüm deneylere ait sentez koşulları ve elde edilen aktif karbonların adlandırma kısaltmaları Tablo 2.1'de özetlenmiştir. Aktif karbon örneklerinin adlandırma kısaltmalarında "AT" ayçiçeği tablasını ifade etmektedir.

Tablo 2.1: Ayçiçeği tablasından kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon örneklerinin adlandırma kısaltmaları ve sentez koşulları.

Örnekler	Kimyasal aktivasyon ajanı	Kimyasal aktivasyon oranı	Karbonizasyon sıcaklığı
AT-3/1 ZnCl ₂ -600 °C	ZnCl ₂	3/1	600 °C
AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C	ZnCl ₂	3/1	700 °C
AT-3/1 ZnCl ₂ -800 °C	ZnCl ₂	3/1	800 °C
AT-3/1 ZnCl ₂ -900 °C	ZnCl ₂	3/1	900 °C
AT-1/1 ZnCl ₂ -700 °C	ZnCl ₂	1/1	700 °C
AT-5/1 ZnCl ₂ -700 °C	ZnCl ₂	5/1	700 °C
AT-1/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	H ₃ PO ₄	1/1	700 °C
AT-3/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	H ₃ PO ₄	3/1	700 °C
AT-5/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	H ₃ PO ₄	5/1	700 °C

2.3 Karakterizasyon

Aktif karbon öncü maddesi olarak kullanılan 100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası ve ayçiçeği tablasından farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin karakterizasyonları BET spesifik yüzey alanı tayini, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey yükleri ve zeta potansiyeli değerleri nanozetasizer cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Aktif karbonların tetrasiklin adsorpsiyonu ve ilaç salım ölçümleri ise UV-Vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

2.3.1 BET Yüzey Alanı Tayini

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası 105 °C'de 24 saat süresince ve bu öncü maddeden yola çıkarak farklı koşullarda elde edilen aktif karbon örnekleri 250 °C'de 24 saat süresince degaz edilmiştir. Degaz sonrası örneklerin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımı analizleri, 77 K sıcaklığında sıvı azot atmosferinde ve adsorbat olarak analitik saflıkta azot gazı (N₂) kullanılarak Quantachrome Nova 2200e serisi BET yüzey alanı tayin cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 FTIR-ATR Analizleri

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası ve farklı koşullarda elde edilen aktif karbon örneklerinin yapısal tayini ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR-ATR analizleri 4000-650 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ve geçirgenlik modunda PerkinElmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.3 SEM Analizleri

Karbon bant üzerine hazırlanmış 100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası ve farklı koşullarda hazırlanan aktif karbon örneklerinin SEM görüntülerinin alınması için, 20 mA akım altında ve 120 saniye süresince Au-Pd ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Örneklerin morfolojisi farklı büyütme oranlarında ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenerek belirlenmiştir.

2.3.4 TG Analizleri

Seramik pan içerisine hazırlanmış 100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası ve farklı koşullarda elde edilen aktif karbon örneklerinin termogravimetrik analizleri, 100 mL/dk akışlı analitik saflıkta azot gazı (N₂) atmosferinde ve 30-1200 °C aralığında dakikada 20 °C'lik sıcaklık artışları ile PerkinElmer Diamond simultane DTA/TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.5 Zeta Potansiyelinin Ölçülmesi

Atık biyokütle örneği olan ayçiçeği tablasından elde edilen aktif karbon örneğinin tetrasiklin adsorpsiyonu ve salımı öncesinde yüzey yükünü belirlemek için zeta potansiyeli ölçümleri, pH=2-11 aralığında 10 farklı pH'da 10 mL saf su içerisine 0,01 g aktif karbon tartılarak hazırlanan süspansiyonlardan belirlenmiştir. Hazırlanan süspansiyonlar 24 saat süresince karıştırılmıştır ve karıştırma işleminin ardından farklı pH'larda hazırlanmış örneğin zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Zetasizer Nano Series Nano-S cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.6 UV-Vis Spektrofotometre Analizleri

Aktif karbon örneklerinin ilaç salım potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla, aktif karbon tarafından adsorbe edilen tetrasiklin miktarı ve salım ortamında aktif karbondan salınan tetrasiklin miktarı tetrasiklinin maksimum absorbands gösterdiği 355 nm dalga boyunda çözelti fazından alınan örneklerin absorbands değerleri ölçülerek Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

2.4 İlaç Salım Kapasitesinin İncelenmesi

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası ve ayçiçeği tablasından farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile elde edilen aktif karbon örneklerinden; ilaç salımı kapasitesinin incelenmesi amacıyla ideal ilaç adsorpsiyonu özelliği gösterebilecek aktif karbon örneği BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı verilerine ve SEM görüntülerine göre seçilmiştir. Seçilen aktif karbon örneğine farklı ilaç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerinde ilaç yüklemesi yapılarak adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir ve ilaç salımı için optimum tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Sonrasında, seçilen optimum koşullarda ilaç yüklenmiş aktif karbon örneklerinin laboratuvar ortamında tetrasiklin salım kapasitesi ve salım kinetikleri incelenmiştir.

2.4.1 Tetrasikline Ait Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

Aktif karbon örneğinin ilaç adsorpsiyonu ve ilaç salımı deneylerinde ilaç etken maddesi olarak kullanılan tetrasiklinin 2,5, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L olmak üzere 10 farklı derişime sahip kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Tetrasiklin en yüksek absorbans değerini 355 nm’de verdiğinden kalibrasyon çözeltilerinin absorbans değerleri bu dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Elde edilen verilere göre, kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyonuna karşılık absorbans değerlerinin grafiğı oluşturulmuş ve grafiğın doğru denklemi kullanılarak çözeltilerin konsantrasyonları hesaplanmıştır.

2.4.2 İlaç Yükleme Çalışmaları

Aktif karbon örneğine tetrasiklin yükleme çalışmalarında, tetrasiklin konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir ve 355 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülerek aktif karbonun gramı miktarı başına adsorplanmış tetrasiklin miktarı, adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’e göre q_e , dengede aktif karbon yüzeyinde adsorplanmış tetrasiklin miktarı (mg/g); C_0 ve C_e sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki tetrasiklin miktarı (mg/L); V çözeltilerin hacmi (mL) ve W ise aktif karbon kütlesidir (g).

2.4.2.1 İlaç Konsantrasyonunun Etkisi

İlaç adsorpsiyonu için aktif karbon adsorbentinin miktarı 0,1 g olarak belirlenmiştir ve ilaç etken maddesinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu farklı başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Her seri deney için 0,1 g aktif karbon 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 2000 mg/L tetrasiklin çözeltileri içerisinde eklenerek tabii pH ve 30 °C’de 200 rpm’de 24 saat süresince karıştırılarak etkileştirilmiştir. Aktif karbon örneğı 4000 rpm’de 30 dk santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 355 nm’de absorbans değerleri ölçülmüştür.

2.4.2.2 pH Etkisi

Aktif karbon üzerine ilaç yüklemesi amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, 0,1 g aktif karbon için optimum tetrasiklin konsantrasyonu belirlendikten sonra pH etkisi incelenmiştir. Her seri deney için 0,1 g aktif karbon 2000 mg/L tetrasiklin çözeltisi içerisine eklenerek pH=4, 6, 8 ve 10'da ve 30 °C'de 200 rpm'de 24 saat süresince karıştırılarak etkileştirilmiştir. pH ayarlamaları, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak Hanna Instruments pH211 pH metresi ile yapılmıştır. 24 saatin sonunda aktif karbon örneği 4000 rpm'de 30 dk santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 355 nm'de absorbens değerleri ölçülmüştür.

2.4.2.3 Sıcaklık Etkisi

Aktif karbon üzerine ilaç yüklemesi amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, 0,1 g aktif karbon için optimum tetrasiklin konsantrasyonu ve optimum pH belirlendikten sonra sıcaklık etkisi incelenmiştir. Her seri deney için 0,1 g aktif karbon 2000 mg/L tetrasiklin çözeltisi içerisine eklenerek pH=4'de ve 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C sıcaklık değerlerinde 200 rpm'de 24 saat süresince karıştırılarak etkileştirilmiştir. 24 saatin sonunda aktif karbon örneği 4000 rpm'de 30 dk santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 355 nm'de absorbens değerleri ölçülmüştür.

2.4.3 *In Vitro* İlaç Salımı Çalışmaları

Aktif karbon örneğinden tetrasiklin salım çalışmaları 2 farklı şekilde araştırılmıştır. İlk olarak, direkt ilaç yüklenen aktif karbon örneğinden tetrasiklin salımı incelenmiştir. İkinci olarak ise ilaç yüklenen aktif karbon örneği polivinil alkol (PVA) ile farklı blendler oluşturularak ilacın kontrollü salımı izlenmiştir. İlaç salım çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan aktif karbon, PVA/Aktif karbon nanokompoziti ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin *in vitro* tetrasiklin salım çalışmaları, 100 mL pH=7.4 tampon çözelti içerisinde 37 °C sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İlaç salımının incelenmesi için 1 dk-15 gün zaman aralıklarında çalışılmış ve 1 mL salım ortamı toplanmış ve her defasında 1 mL tampon çözelti ilavesi yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında toplanan her bir salım ortamı 5000 rpm'de 20 dk süresince santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 355 nm'de absorbens değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbens değerlerine karşılık kalibrasyon grafiğinden faydalanılarak salım sonuçları belirlenmiştir ve tetrasiklin salım sonuçları % salım olarak elde edilmiştir.

$$\% \text{ Kümülatif Salım} = \frac{C_n \cdot V + \sum_{i=1}^{i=n-1} C_i \cdot V_i}{m} \times 100 \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.1'e göre C_i ve C_n , sırasıyla başlangıçtaki ve salım ortamında belirlenen zaman aralıklarındaki tetrasiklin derişimi (mg/g); V ve V_i , sırasıyla ilaç çözeltisinin hacmi (mL) ve belirli zaman aralıklarındaki örnek hacmi (mL) ve m ise aktif karbon kütesidir (mg).

2.3.4.1 PVA/Aktif Karbon Nanokompozitinin Hazırlanması

İlaç salım çalışmalarında kullanılan PVA/Aktif karbon nanokompozitinin hazırlanması için ilk olarak, 2 g PVA 85 °C sıcaklıktaki 200 mL saf su içerisinde homojen oluncaya kadar çözdürülmüştür. Tamamen çözünen PVA polimerinin üzerine 0,1 g en ideal aktif karbon yapısı gösteren tetrasiklin yüklenmiş ((pH 4 ve 50°C'de) AT- 3/1 ZnCl₂-700 °C-2s) aktif karbon örneği ve 5 mL gliserol eklenmiştir ve 24 saat boyunca karıştırılarak etkileştirilmiştir. Elde edilen karışım nanokompozit eldesi için teflon petri kabına koyulmuştur ve 60 °C etüvde kurumaya bırakılmıştır. 24 saat sonra kurumaya bırakılan nanokompozit örneği etüvden alınarak vakumlu etüvde 60 °C'de 2 gün boyunca kurutulmuştur. Teflon petri kabından çıkarılan PVA/Aktif karbon nanokompoziti ilaç salımı çalışmaları için hazır hale getirilmiştir.

2.3.4.2 Aktif Karbon Pelletinin PVA İle Kapsüllenmesi

İlaç salım çalışmalarında kullanılan PVA kaplı aktif karbon örneğinin hazırlanması için, öncelikle 0,1 g en ideal aktif karbon yapısı gösteren tetrasiklin yüklenmiş ((pH 4 ve 50°C'de) AT- 3/1 ZnCl₂-700 °C-2s) aktif karbon örneğinden pellet hazırlanmıştır. Bu işlem için ilaç yüklü aktif karbon 315 bar kapasiteli hidrolik preste 200 bar basınca 30 saniye boyunca tabi tutulmuştur ve ardından pelet kalıbından çıkarılmıştır. Kaplama işleminin yapılması için ise, 2 g PVA 50 mL 85 °C sıcaklıktaki saf su içerisinde homojen oluncaya kadar çözdürülmüştür. Çözünen PVA örneğinin içerisine, hazırlanan aktif karbon pelleti birkaç defa daldırılarak PVA ile kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplanan PVA/Aktif karbon örneği, öncelikle etüvde 60 °C'de kurutulmuştur, ardından vakumlu etüvde 60 °C'de 2 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Tamamen kuruyan PVA/Aktif karbon örneği ilaç salımı çalışmalarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Ayçiçeği Tablası

Bu bölümde, aktif karbon eldesinde atık biyokütle olarak kullanılan 100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasının BET yüzey alanı, yüzey morfolojisi, yapısal karakterizasyonu ve termal bozunma mekanizması karakterizasyonuna ait deneysel bulgular ile bu bulgulara ait tartışma sonuçlarına yer verilmiştir.

3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini

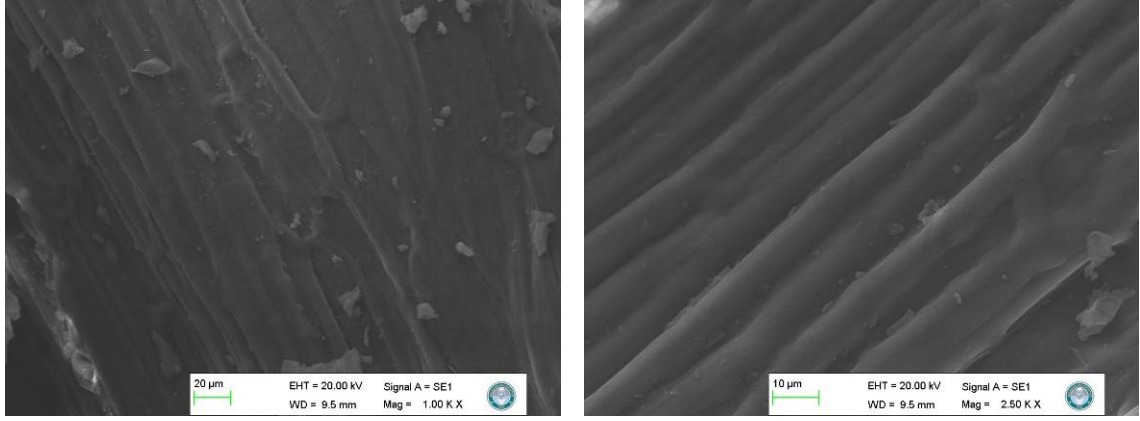
100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasının BET yüzey alanı tayini gerçekleştirilerek yüzey alanı belirlenmiştir ve elde edilen analiz sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Elde edilen BET yüzey alanı sonucuna göre, işlem görmemiş ham biyokütle örneğinin yüzey alanı 3,98 m²/g olarak bulunmuştur. Genellikle, pürüzsüz ve gözeneksiz yapıda olan biyokütlelerin düşük yüzey alanına sahip olması beklenen bir durumdur. Bu çalışmada, saf ayçiçeği tablasının BET spesifik yüzey alanının yaklaşık 4 m²/g olması, literatürde Uygunöz ve arkadaşları tarafından belirlenen ham ayçiçeği atığının yüzey alanının 1,18 m²/g gibi düşük bir değere sahip olması ile oldukça uyumludur (Uygunöz, Demir, Yıldırım-Ozen, Moroydor-Derun, 2022).

Tablo 3.1: Ayçiçeği tablasının BET yüzey alanı.

Örnek	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	R ²
Ayçiçeği tablası	3,98	0,99

3.1.2 SEM Analizleri

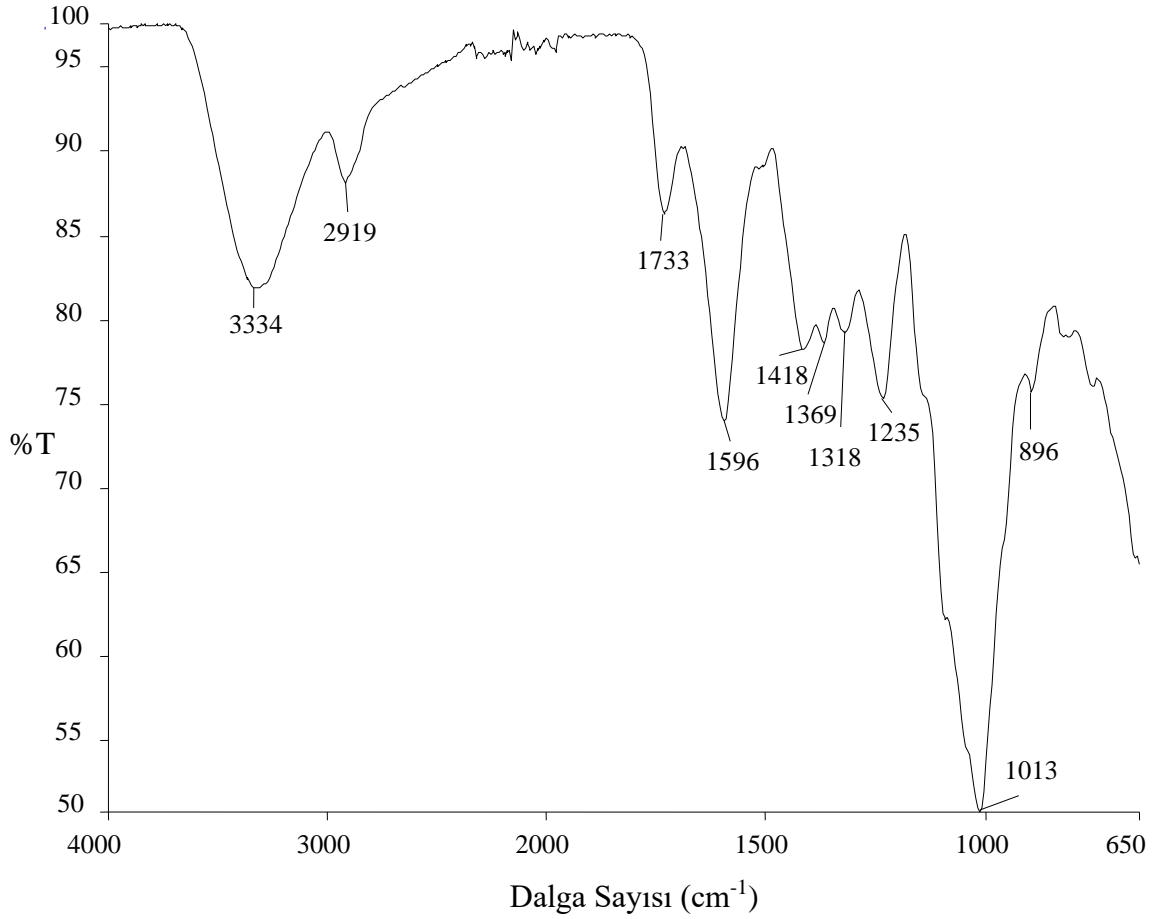
100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasının SEM ile incelenen yüzey morfolojisine ait görüntüler Şekil 3.1’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, 1000 X ve 2500 X gibi farklı büyütme oranlarında yüzeyin pürüzsüz ve düz bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Ayçiçeği tablasının gözeneksiz SEM görüntülerinde, yan yana düzenlenmiş kanallarla benzer bir yapıya rastlanmıştır. Bu durum literatürle de benzer olarak, katı hücrelerden oluşan plakalar şeklindeki tipik bir lignoselülozik yapıyı işaret etmektedir (Apaydın-Varol ve Pütün, 2012). Bu durum, SEM görüntülerinin düşük BET spesifik yüzey alanları sonuçları ile de örtüşmektedir.



Şekil 3.1: Ayçiçeği tablasının farklı büyütme oranlarına ait SEM görüntüleri.

3.1.3 FTIR-ATR Analizleri

100-500 μm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasının FTIR-ATR spektroskopisi ile gerçekleştirilen yapısal karakterizasyonuna ait bulgular Şekil 3.2’de verilmiştir. Ayçiçeği tablasının 4000-650 cm^{-1} dalga sayıları aralığındaki karakteristik IR bantları ve yapısındaki fonksiyonel gruplar incelendiğinde, 3330 cm^{-1} civarındaki geniş bandın organik yapıdaki biyokütlenin oksijen içeren fonksiyonel gruplarına ait O-H ve N-H gruplarına ait olabileceği; 2919 cm^{-1} ’de bulunan bandın C-H gerilme titreşimlerine karşılık geldiği; 1733 cm^{-1} ve 1596 cm^{-1} ’de bulunan bantların sırasıyla aromatik yapıdaki karbonil gruplarını (C=O) ve C=C gruplarının C=O gerilme titreşimini temsil ettiği; 1418 cm^{-1} ’de bulunan bandın yapıdaki -CH₂ asimetrik deformasyonu ve aromatik C-C gerilmesine atfedilebileceği; 1370-1100 cm^{-1} aralığındaki çoklu bantların karboksilik asit, alkol ve estere ait C-O-C gerilmesini, fenol gruplarına ait O-H bükülmesini ve ligninin yapısında bulunan fenolik C-O bağı temsil edebileceği; 1013 cm^{-1} ’de bulunan keskin bandın selüloz ve hemiselülozun yapısında bulunan C-O-C gerilmesine ait olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, yapıda bulunan 900-650 cm^{-1} aralığındaki düşük yoğunluklu çoklu bantlar, antisimetrik düzlem dışı aromatik halka gerilmesine atfedilebilir (Várhegyi vd., 1998; Qian vd., 2013; Baysal vd., 2018).



Şekil 3.2: Ayçiçeği tablasına ait FTIR spektrumu.

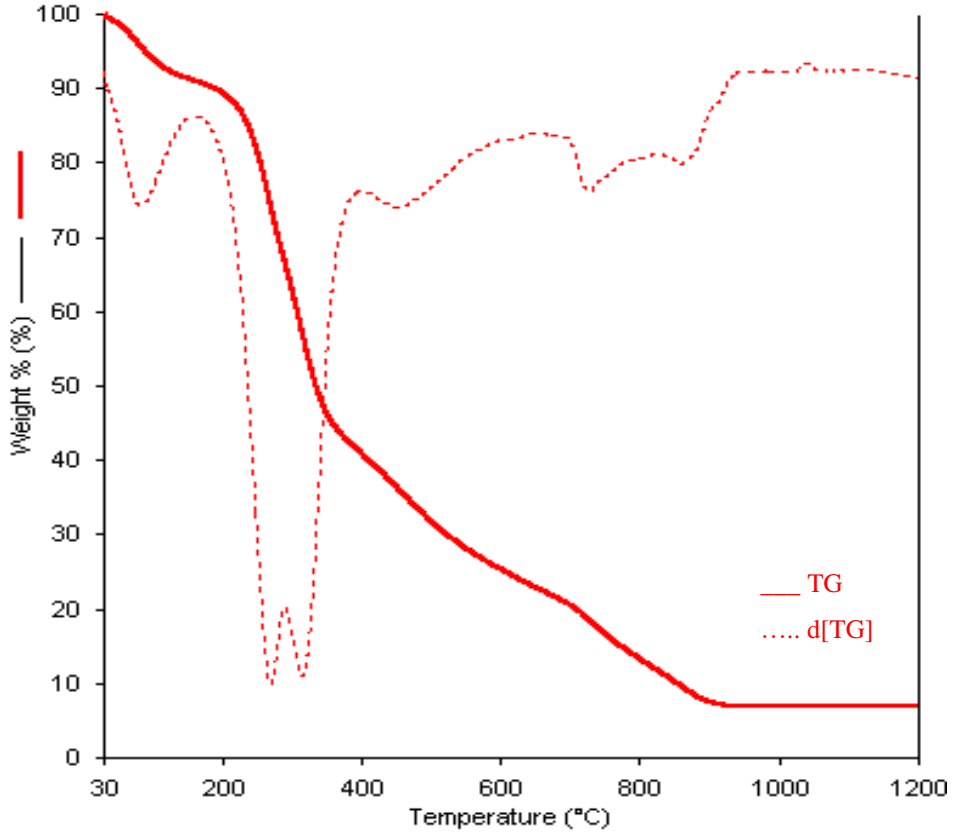
3.1.4 TG Analizleri

Ayçiçeği tablasının termal özellikleri ve bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizi yapılmıştır ve bu analize ait TG/d[TG] termogramları Şekil 3.3'te verilmiştir. TG termogramlarından elde edilen veriler Tablo 3.2'de özetlenmiştir. Tabloda verilen T_{max} değerleri bozunma basamağının meydana geldiği maksimum sıcaklık değerini, Delta Y değerleri bozunma basamağında meydana gelen kütle kaybının % miktarını ve rezidü ise analiz sonunda 1200 °C'de kütlece % cinsinden kalan madde miktarını ifade etmektedir. Ayçiçeği tablası atığının TG/d[TG] termogramları incelendiğinde, temel olarak 3 basamakta bozunduğu söylenebilir. Bu durum, literatürde “ayçiçeği sapının termogravimetrik analiz kullanılarak piroliz kinetiği”nin incelendiği bir çalışmada kurutma bölgesi, aktif piroliz bölgesi, kömür oluşumu olarak açıklanmıştır (Mishra vd., 2023). İlk bozunma basamağı 79 °C civarında gerçekleşmiştir. 50 °C ile 130 °C aralığında gerçekleşen bu basamakta, yapıdan nem gibi uçucu bileşikler ve bağlı yüzey suyu uzaklaşmıştır.

Literatürde, lignoselülozik biyokütellerin benzer nem ve uçucu bileşik içeriklerine sahip olduğu bilinmektedir (Lopez vd., 2013; Lopez vd., 2014). Birinci bozunma basamağında, yapıdan %9,0 oranında kütle kaybı olmuştur. Benzer olarak, literatürde Mishra ve arkadaşları tarafından ayçiçeği sapının TGA analizi sonucunda yapıdan uzaklaşan yüzey suyu ve nem miktarı %8 olarak bildirilmiştir (Mishra vd., 2023). Aktif piroliz bölgesinde, ilk olarak 230 °C ile 290 °C aralığında yapıda bulunan hemiselülozun ayrışmasına karşılık gelen %24,2 kütle kaybı ile 268 °C’de bozunma basamağı görülmüştür. Bu basamağı takiben, 295 °C ile 350 °C aralığında maksimum kütle kaybı 313 °C’de gerçekleşmiştir. Bu basamakta ayçiçeği tablasının %25’i bozunarak yapıdan uzaklaşmıştır ve bu bozunma yapıda bulunan selüloza atfedilmiştir. Literatürde bu bozunma basamakları, hücre duvarının yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanarak karbonmonooksit, karbondioksit, metan ve diğer mikro moleküllere ayrışması ile açıklanmıştır (Watkins vd., 2015; Mishra vd., 2023). Lignoselülozik biyokütellerin yapısında bulunan selüloz ve hemiselülozun termal bozunma sıcaklıkları literatürde portakal, fındık, soya fasulyesi, darı, mısır koçanı gibi farklı biyoküteller için de benzer bulunmuştur (Lopez-Velazquez, Santes, Balmaseda ve Torres-Garcia, 2013; Ceylan ve Topçu, 2014; Huang vd., 2016; Vikraman, Kumar, Boopathi ve Subramanian, 2021; Kumar, Subbarao, Kala ve Vijay, 2021; Singh vd., 2021). Yapıda bulunan lignin, farklı bozunma sıcaklıklarına sahip çeşitli dallanmaları olan aromatik halkalardan oluşmaktadır. Literatürde, bu aromatik yapıların kimyasal bağlarının 100 °C ile 800 °C gibi geniş bir bozunma aralığına sahip olduğu bildirilmiştir (Yang vd., 2007). Bu nedenle, Şekil 3.3’te verilen termogramda görülen 454 °C ve 726 °C sıcaklık değerlerinin ayçiçeği tablasının yapısında bulunan ligninin bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir. 406 °C ile 586 °C aralığında gerçekleşen %18,7’lik kütle kaybının ligninden türetilen fenolikler, alkoller, aldehit asitler gibi bozunmuş uçucu ürünler ve gaz halindeki ürünlerin oluşumundan kaynaklanabileceği bilinmektedir. 488 °C ile 800 °C aralığında gerçekleşen %9,6’lik kütle kaybı ise ligninin yapısında bulunan aromatik bileşiklerin kömürleşmesine atfedilebilir (Watkins vd., 2015).

Tablo 3.2: Ayçiçeği tablasına ait termal kararlılık parametreleri.

T_{max1} (°C)	Delta Y_1 (%)	T_{max2} (°C)	Delta Y_2 (%)	T_{max3} (°C)	Delta Y_3 (%)	T_{max4} (°C)	Delta Y_4 (%)	T_{max5} (°C)	Delta Y_5 (%)	Rezidü (%)
79	9,0	268	24,2	313	25,1	454	18,7	726	9,6	6,8



Şekil 3.3: Ayçiçeği tablasına ait TG/d[TG] termogramları.

3.2 Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Bu bölümde, 100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasının başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları, yüzey morfolojileri, yapısal karakterizasyonları, termal bozunma mekanizmaları ve termal kararlılıkları, tetrasiklin adsorpsiyonu, tetrasiklin salımı ve ilaç salım kinetiklerine ait deneysel bulgular ile bu bulgulara ait tartışma sonuçlarına yer verilmiştir.

3.2.1 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı Analizleri

Aktif karbonların spesifik yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları, başlangıç maddesi, aktivasyon yöntemi, aktivasyon ajanı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresine bağlı olmakla birlikte adsorpsiyon kapasitesini belirleyen önemli parametrelerdir (Önal, Akmil-Başar, Sarıcı-Özdemir, Erdoğan, 2007). Başlangıç maddesi olarak ayçiçeği tablası kullanılarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET (Brunauer-Emmett-Teller) spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, DFT gözenek hacmi (yoğunluk

fonksiyonel teorisi), DR (Dubinin-Radushkevich) mikro gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu belirlenmiştir ve bu sonuçlar Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: Ayçiçeği tablasından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları.

Örnekler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	DFT Gözenek Hacmi (cc/g)	DR Mikro Gözenek Hacmi (cc/g)	Mezo Gözenek Hacmi (cc/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)
AT-3/1 ZnCl ₂ -600 °C	1243	1,257	1,168	0,529	0,639	2,0
AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C	1327	1,367	1,276	0,560	0,716	2,1
AT-3/1 ZnCl ₂ -800 °C	937	0,966	0,902	0,406	0,496	2,1
AT-3/1 ZnCl ₂ -900 °C	719	0,797	0,744	0,302	0,442	2,2
AT-1/1 ZnCl ₂ -700 °C	875	1,146	1,049	0,371	0,678	1,2
AT-5/1 ZnCl ₂ -700 °C	475	0,567	0,519	0,204	0,315	2,4
AT-1/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	17	0,058	0,057	0,007	0,050	6,9
AT-3/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	36	0,096	0,090	0,013	0,077	5,2
AT-5/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	398	0,935	0,872	0,160	0,712	4,7

Ayçiçeği tablasından farklı aktivasyon sıcaklıklarında (600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C) ve farklı aktivasyon ajanı oranlarında (1/1, 3/1, 5/1) ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları belirlenmiştir. Tablo 3.3'ten elde edilen verilere göre, sıcaklığın 600 °C'den 900 °C'ye çıkartılması, aktivasyon ajanının oranından bağımsız olarak daha düşük yüzey alanları ile sonuçlanmıştır. 3/1 oranında ZnCl₂ ile aktive edilen aktif karbonların 600 °C'de karbonize edilmesiyle yüzey alanı 1243 m²/g, 700 °C'de karbonize edilmesiyle 1327 m²/g, 800 °C'de karbonize edilmesiyle 937 m²/g ve 900 °C'de karbonize edilmesiyle 719 m²/g olarak bulunmuştur. Sıcaklığın aktif karbon elde edilmesi üzerindeki etkisine ilişkin sonuçlar göz önüne alındığında, yüzey alanının en yüksek olduğu optimum karbonizasyon sıcaklığı 700 °C olarak seçilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 700 °C'de sabit tutulup farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbonların yüzey alanları sırasıyla 1/1 ZnCl₂ oranında 875 m²/g, 3/1 ZnCl₂ oranında 1327 m²/g ve 5/1 ZnCl₂ oranında 475 m²/g olarak bulunmuştur. Aktif karbon elde edilmesinde başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanı aynı olmasına rağmen, ZnCl₂ oranının değişmesi ile farklı yapıda ve farklı yüzey alanlı aktif karbonlar hazırlanmıştır. 3/1 oranında ZnCl₂ aktivasyon ajanı ile en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Yine Tablo 3.3'te görüldüğü gibi, kütlece 3/1 oranında ZnCl₂ ile

aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen ve DR metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimleri sırasıyla 600 °C için 0,529 cc/g, 700 °C için 0,560 cc/g, 800 °C için 0,406 cc/g, 900 °C için 0,302 cc/g; DFT gözenek hacminden DR metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimlerinin çıkartılmasıyla elde edilen mezo gözenek hacimleri sırasıyla 600 °C için 0,639 cc/g, 700 °C için 0,716 cc/g, 800 °C için 0,496 cc/g, 900 °C için 0,442 cc/g olarak belirlenmiştir. Yine aynı şekilde, karbonizasyon sıcaklığı 700 °C’de sabit tutulup farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin DR metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimleri sırasıyla 1/1 ZnCl₂ oranında için 0,371 cc/g, 3/1 ZnCl₂ oranında için 0,560 cc/g, 5/1 ZnCl₂ oranında için 0,204 cc/g; DFT gözenek hacminden DR metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimlerinin çıkartılmasıyla elde edilen mezo gözenek hacimleri sırasıyla 1/1 ZnCl₂ oranında için 0,678 cc/g, 3/1 ZnCl₂ oranında için 0,716 cc/g, 5/1 ZnCl₂ oranında için 0,315 cc/g olarak hesaplanmıştır. ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon örnekleri, yüksek oranda mezo gözenek ve mikro gözenek hacmine sahiptir (toplam gözenek hacminin %92’sinden fazlası) ve bu durum, karbonizasyon sıcaklığı ve aktivasyon ajanı oranından bağımsız olarak çinko klorür ile elde edilen aktif karbonların yaklaşık %50,8-%59,2’si mezo gözeneklere, yaklaşık %32,4-%42,1’i mikro gözeneklere ve yaklaşık %6,6-%8,5 oranında küçük makro gözeneklerin varlığına sahip olduğunu gösterir. Karbonizasyon sıcaklığının 700 °C’ye kadar artırılması, ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonlarda aktivasyon ajanının buharlaşması ile birlikte ayrılmayı hızlandırırken, spesifik yüzey alanının artmasına ve gözenek dağılımının gelişmesine neden olurken; 800 °C ve 900 °C’de yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde bir düşüş gerçekleşmiştir. Aktivasyon ajanı olarak çinko klorür kullanıldığında, aktivasyon mekanizmasında aromatikleşme söz konusu olduğundan, genel olarak ZnCl₂ yüzey alanını yükseltir ancak ZnCl₂ oranının belirli bir seviyeden sonra daha da artması mikro gözeneklerin deformasyonu ile mezo gözeneklere dönüştüğünü ve yapıdaki düzenlemenin bozduğunu düşündürmüştür.

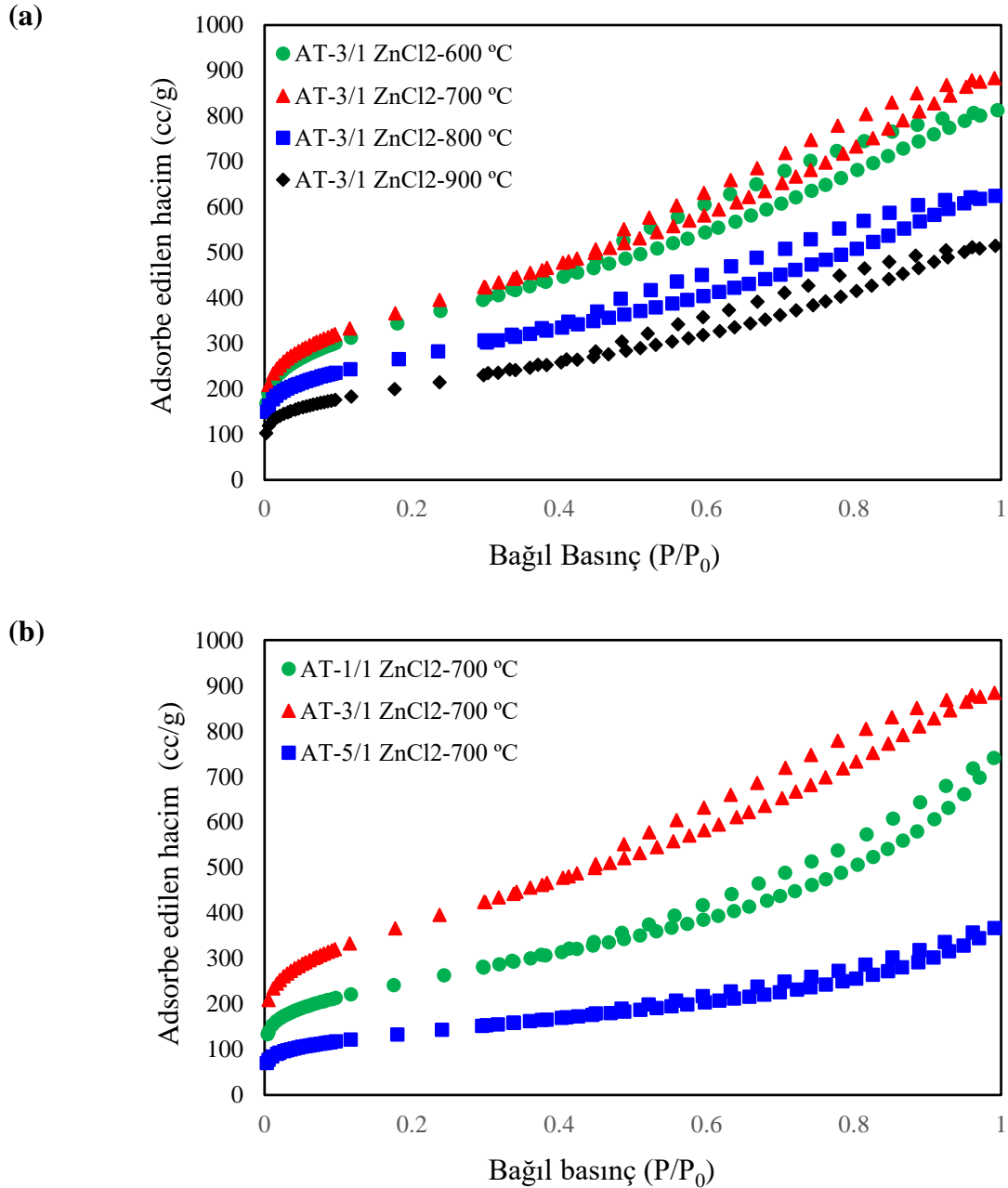
Benzer şekilde, ayçiçeği tablasından 700 °C’de karbonize edilerek farklı ajan oranlarında (1/1, 3/1, 5/1) fosforik asit ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin Tablo 3.3’te verilen BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde, 1/1 H₃PO₄ oranında 17 m²/g, 3/1 H₃PO₄ oranında 36 m²/g ve 5/1 H₃PO₄ oranında 398 m²/g olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 700 °C’de sabit tutulup farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin DR metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimleri sırasıyla 1/1 H₃PO₄ oranında için 0,007 cc/g, 3/1 H₃PO₄ oranında için 0,013 cc/g,

5/1 H₃PO₄ oranında için 0,160 cc/g; DFT gözenek hacminden DR metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimlerinin çıkartılmasıyla elde edilen mezo gözenek hacimleri sırasıyla 1/1 H₃PO₄ oranında için 0,050 cc/g, 3/1 H₃PO₄ oranında için 0,077 cc/g, 5/1 H₃PO₄ oranında için 0,712 cc/g olarak hesaplanmıştır. H₃PO₄ ile aktive edilmiş aktif karbon örnekleri, ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerine kıyasla, daha yüksek oranda mezo gözenek içermektedir. AT- 1/1 H₃PO₄-700 °C-2 saat olan aktif karbon örneğinin mezo gözenek hacmi yaklaşık %86 iken, ajan oranı arttıkça mezo gözenek hacminde bir azalma meydana gelmiştir ve bununla birlikte mikro gözenek hacmi yüzey alanıyla da paralel oranda artış göstermiştir.

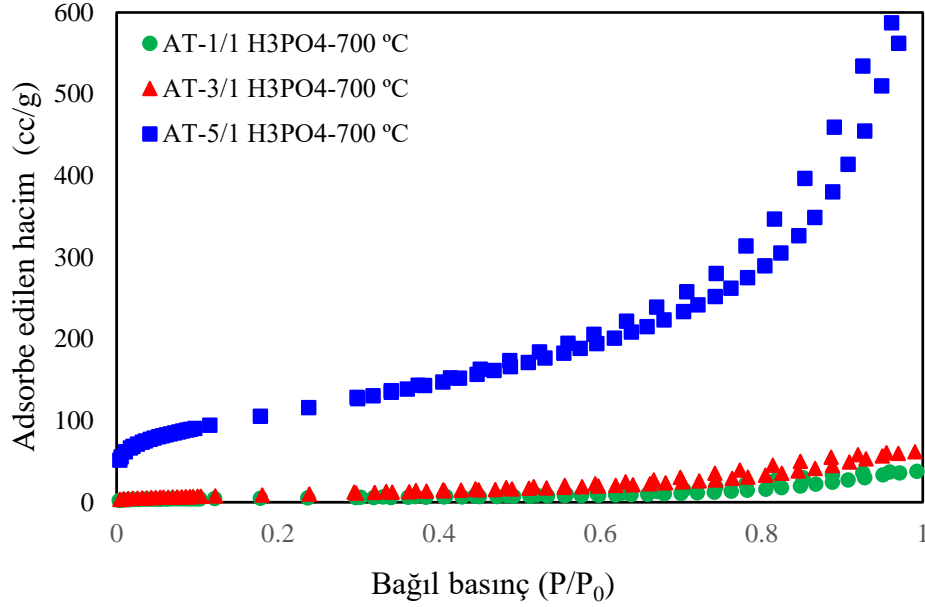
Literatürden aktivasyon ajanının yüzey alanını arttırdığı, dolayısıyla gözenek oluşturmak ve büyütmek için son derece önemli bir rolünün olduğu bilinmektedir (Önal, Akmil-Başar, Sarıcı-Özdemir, Erdoğan, 2007). Çinko klorürün aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı aktif karbon örnekleri ile fosforik asitin aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı aktif karbon örnekleri kıyaslandığında, tablodan da görüleceği gibi, aktivasyon ajanı olarak fosforik asit hariç, çinko klorür ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, ham ayçiçeği tablasına göre oldukça yüksek bulunmuştur. 700 °C karbonizasyon sıcaklığında ve 3/1 oranında aktivasyon ajanı ile muamele edilerek, fosforik asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon (AT- 3/1 H₃PO₄-700 °C) için yüzey alanı (36 m²/g), aynı koşullarda çinko klorür aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun yüzey alanına (1327 m²/g) göre oldukça düşük bulunmuştur.

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın gözenekli yapısı hakkında bilgi sağlayan önemli bir kaynaktır (Demiral ve Demiral, 2008). Şekil 3.4, ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini; Şekil 3.5, H₃PO₄ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde, IUPAC sınıflandırmalarına göre, ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş aktif karbonların nitrojen adsorpsiyon izoterm şekilleri, Tip I ve Tip II veya bunların bir karışımı olabileceğini ve histerezis döngüleri sunan ve mezo gözeneklilik gelişimi olan mikro gözenekli aktif karbona işaret ettiğini düşündürmektedir (IUPAC, 2015; Mbarki, Selmi, Kesraoui ve Seffen, 2022). P/P₀≤0,1 düşük bağıl basınç aralığında adsorbe edilen hacimde ani bir artış gözlenir ve bu durum tek tabakalı kaplamanın tamamlandığı mikro gözenekli yapıyı temsil etmektedir. ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile aktive edilmiş örneklerde bağıl basınç 0,4'ten büyük olduğunda, izotermelerde görünür bir desorpsiyon histerezis döngüsü belirir ve bu durum aktif karbon örneklerinde mezo gözenekliliğin küçük bir hacim fraksiyonunu doğrulamaktadır (Thommes vd., 2015). Bu aşamada, çok tabakalı adsorpsiyonun başladığı

görülmektedir. Bağlı basınç arttıkça, H_3PO_4 ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin nitrojen alımında daha yüksek bir artışın görülmesi de ayrıca mezo gözeneklerin varlığını desteklemektedir. H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş aktif karbonlar için, mezo gözeneklerde kılcal yoğunlaşmaya işaret eden sınırlı nitrojen alımının bir sonucu olarak yaklaşık $P/P_0 \approx 1$ 'de adsorpsiyonda belirgin bir artış görülür, bu durum $ZnCl_2$ 'ye kıyasla H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş aktif karbonların daha yüksek mezo gözeneğe sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.4: Ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile a) farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve b) farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri.



Şekil 3.5: Ayçiçeği tablasından H₃PO₄ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.

IUPAC'ın tanımına göre, adsorban gözenekleri mikro gözenek (boyut <2 nm), mezo gözenek (2–50 nm) ve makro gözenek (>50 nm) olmak üzere 3 gruba ayrılır (Demiral ve Demiral, 2008). Tablo 3.3'te verilen değerler incelendiğinde, ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin ortalama gözenek yarıçapları 1,2 nm-2,4 nm aralığında; H₃PO₄ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin ortalama gözenek yarıçapları ise 4,7 nm-6,9 nm aralığındadır. Bu durumda, ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların mikro gözeneğe oldukça yakın mezo gözeneklere sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile de uyumlu olarak, H₃PO₄ ile aktive edilmiş aktif karbonların ortalama gözenek yarıçaplarına göre oransal olarak daha fazla mezo gözeneğe sahip olduğu açıktır.

Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, düşük maliyetli ve atık bir biyokütle olan ayçiçeği tablası gibi yenilenebilir bir malzemeden özellikle ZnCl₂ ile aktive edilmiş örneklerden yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretilebileceği bu çalışma ile gösterilmiştir ve bu sonuç ekonomik ve çevresel açıdan oldukça önemlidir.

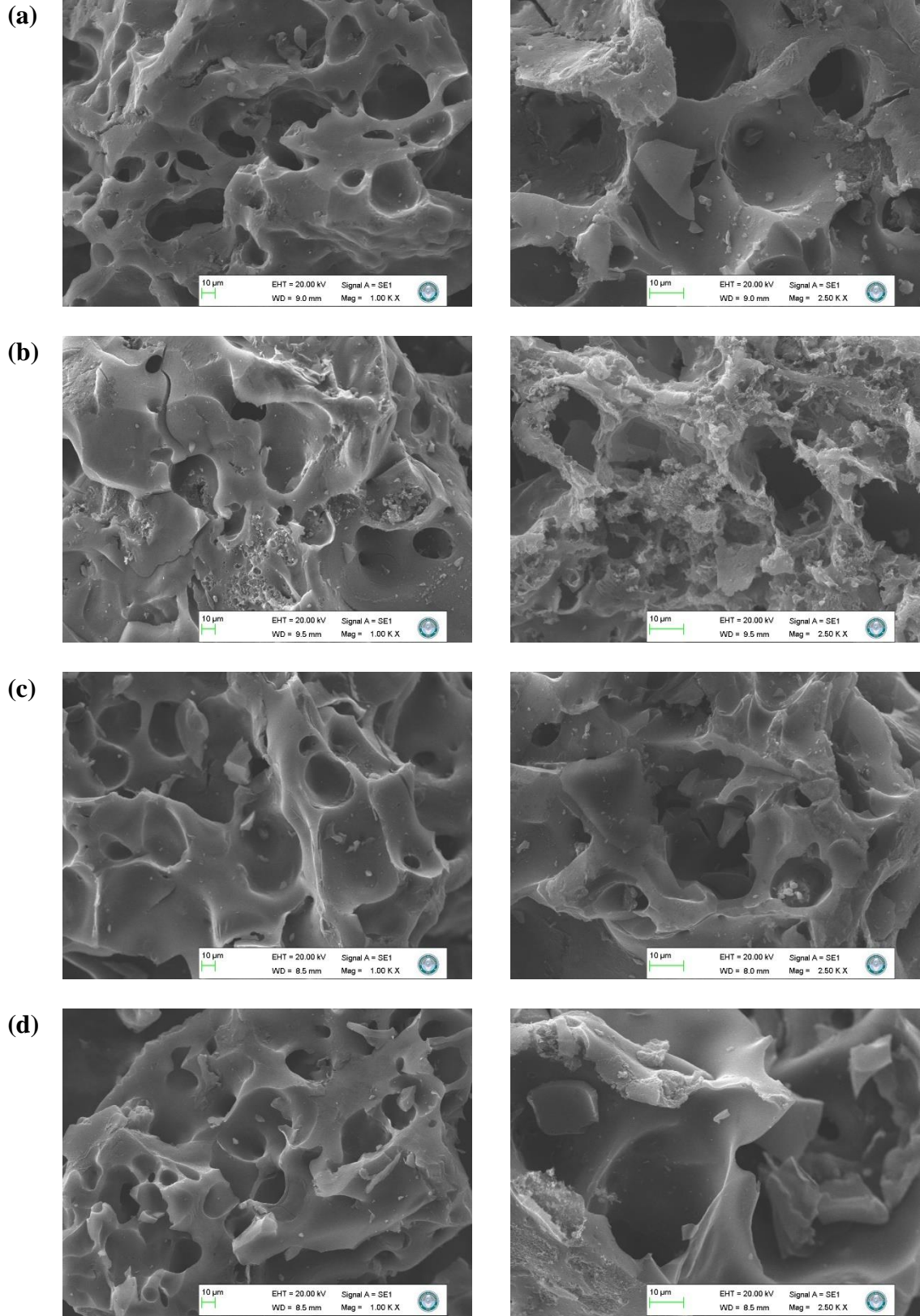
3.2.2 SEM Analizleri

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasından farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojisini gözlemlemek için 1000 X ve 2500 X gibi farklı büyütme

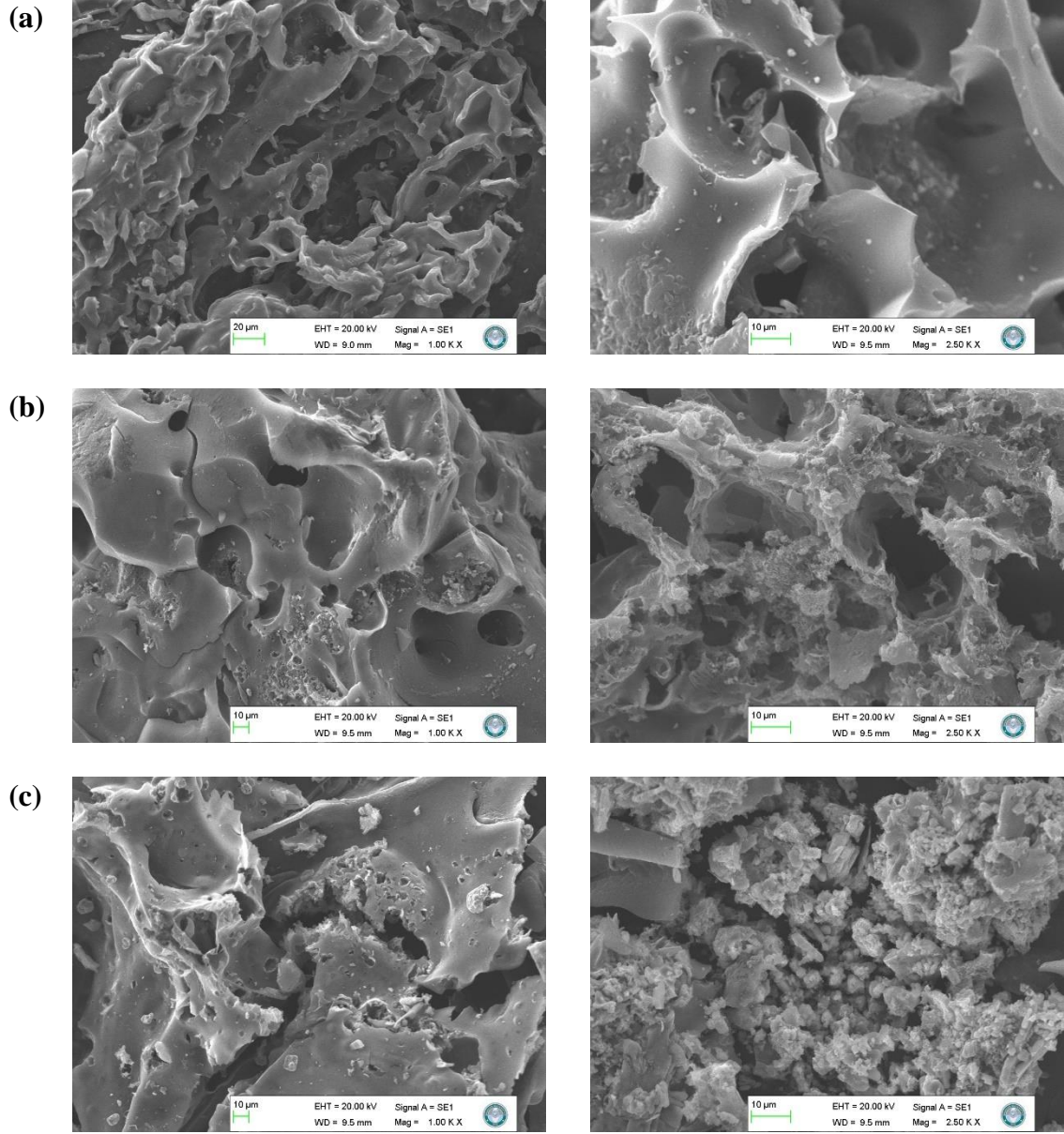
oranlarında SEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 3.6'da, ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C gibi farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden, $ZnCl_2$ 'nin kimyasal aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların yapısında mikro gözeneklerin ve mezo gözeneklerin olduğu anlaşılmıştır. Özellikle, Şekil 3.6 (b)'de verilen AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C örneğinin 2500 X büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü diğerlerinden farklıdır ve bu durum, bu örnek için daha fazla mikro gözenekliliği düşündürmüştür ki sonuçlar BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı değerleri ile örtüşmektedir.

Şekil 3.7'de, ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile kütlece 1/1, 3/1, 5/1 aktivasyon ajanı oranlarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Kimyasal aktivasyon ajan oranının gözenekliliğine olan etkisini SEM fotoğraflarından incelediğimizde, 3/1 oranında aktivasyon ajanı ile aktive edilen örneğin gözenek miktarının en fazla olduğu görülmektedir. Şekil 3.7'de gösterildiği gibi, örneklerin gözenek boyutu AT-1/1 $ZnCl_2$ -700 °C'den AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C'e yükselmiştir, ancak AT-5/1 $ZnCl_2$ -700 °C'in gözenek boyutunun diğer örneklerin gözenek boyutundan daha küçük olduğu anlaşılmıştır. Bu durum literatürde aktivasyon ajanı oranı 3/1'den daha fazla olduğunda mikro gözeneklerde yıkıcı etki meydana getirebileceği ile açıklanmıştır (Ahmadpour ve Do, 1996).

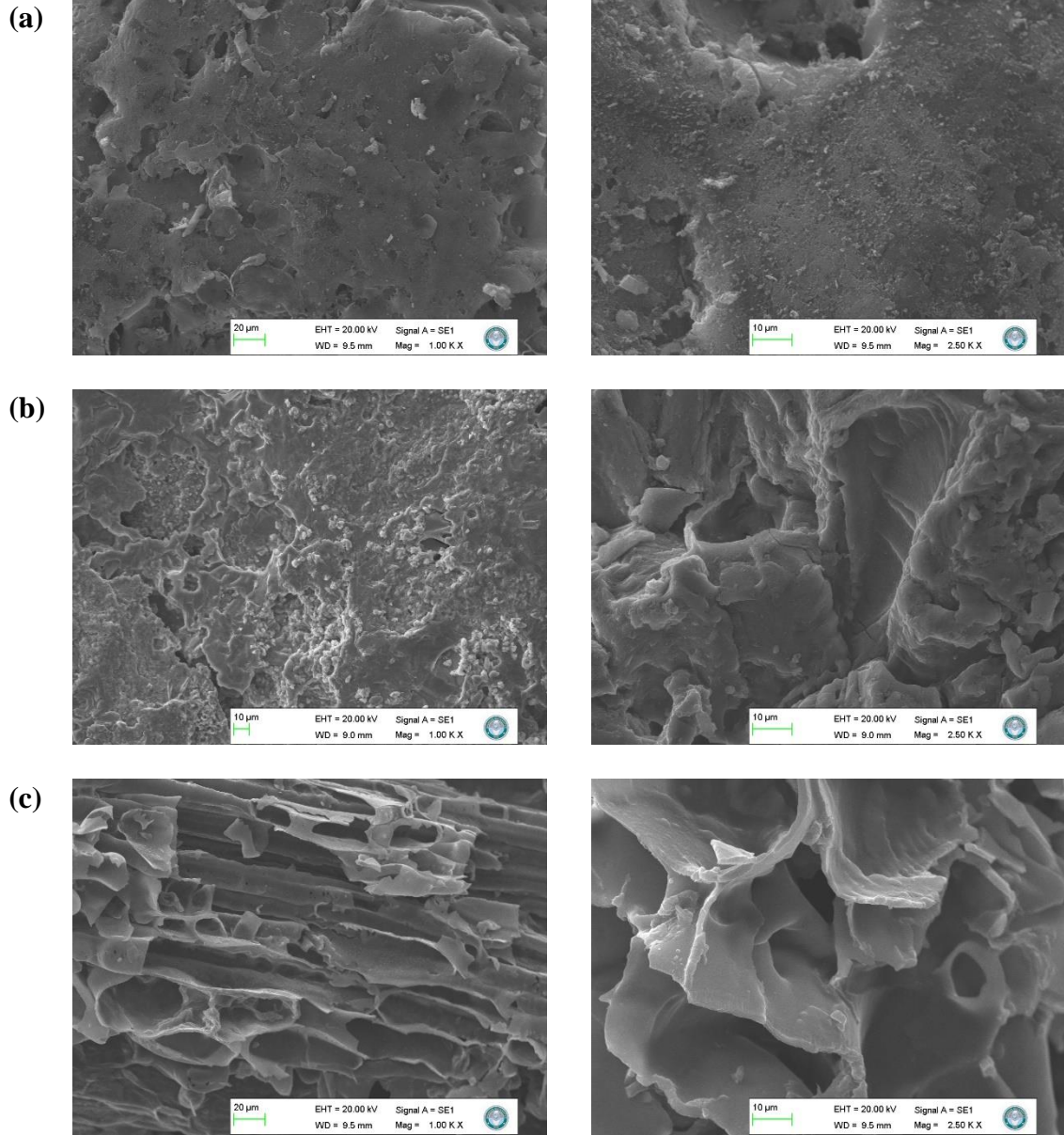
Şekil 3.8'de, ayçiçeği tablasından H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile kütlece 1/1, 3/1, 5/1 aktivasyon ajanı oranlarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM fotoğraflarında, 1/1 ve 3/1 oranlarında H_3PO_4 kimyasal aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbonların gözenekli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Bu durum, Tablo 3.3'te verilen BET spesifik yüzey alanları ile de uyumludur. Ajan miktarı arttıkça, 5/1 oranında H_3PO_4 ile aktive edilen AT-5/1 H_3PO_4 -700 °C kodlu örneğin SEM görüntülerinde gözeneklerin oluştuğu net bir şekilde görülmüştür. Ajan oranının artmasıyla doğru orantılı olarak artan gözeneklilik yapısı literatür ile de uyumludur (Kılıç, Apaydın-Varol ve Pütün, 2012). Sonuç olarak, benzer kimyasal aktivasyon ajanı oranlarında ve aktivasyon koşullarında, çinko klorür fosforik asit ile karşılaştırıldığında; çinko klorürün daha yüksek yüzey alanları ve daha küçük gözenek hacmine yol açtığı gözlenmiştir. Fosforik asidin ise, daha fazla düzensizlikle mezo gözenekli aktif karbonlara neden olduğu bilinmektedir (Raut, Bedmohata ve Chaudhari, 2022).



Şekil 3.6: Ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (a) AT-3/1 $ZnCl_2$ -600 °C, b) AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C, c) AT-3/1 $ZnCl_2$ -800 °C, d) AT-3/1 $ZnCl_2$ -900 °C) elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 3.7: Ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında (a) AT-1/1 $ZnCl_2$ -700 °C, b) AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C, c) AT-5/1 $ZnCl_2$ -700 °C) elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri.



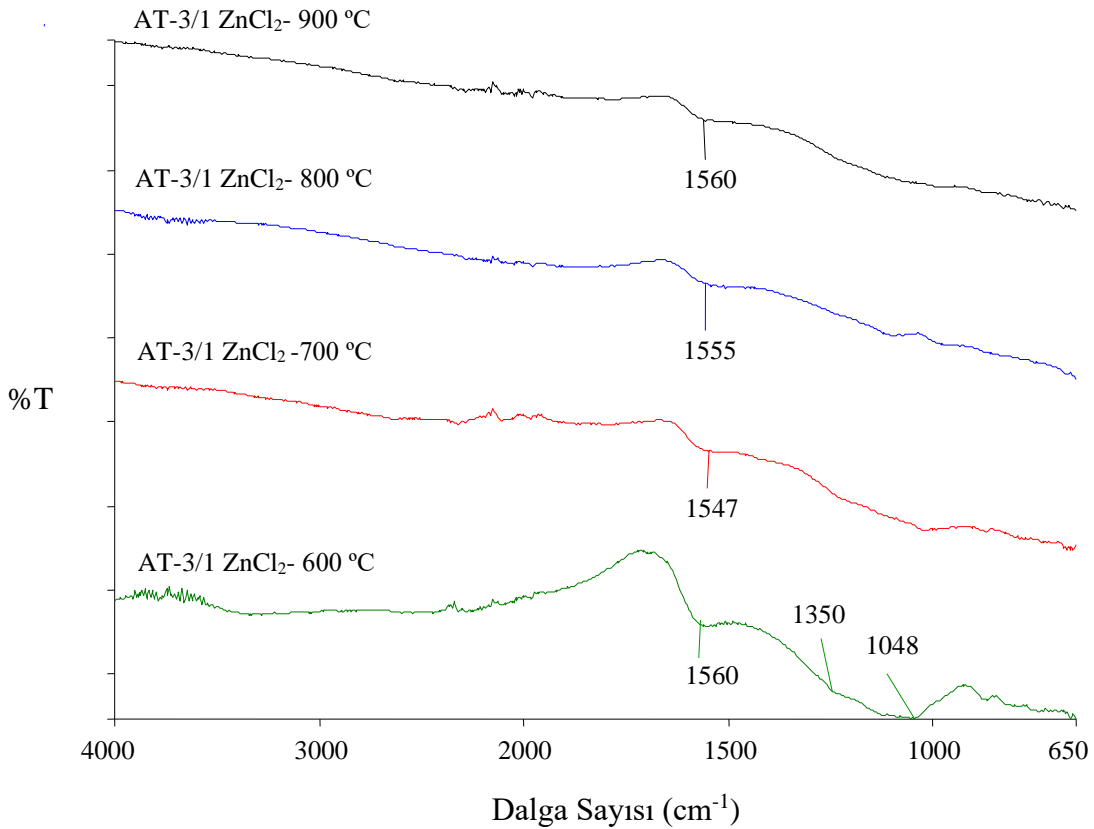
Şekil 3.8: Ayçiçeği tablasından H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında (a) AT-1/1 H_3PO_4 -700 °C, b) AT-3/1 H_3PO_4 -700 °C, c) AT-5/1 H_3PO_4 -700 °C) elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi; aktif karbon eldesinde lignoselülozik biyokütlelerin kimyasal aktivasyonunda yaygın olarak kullanılan aktive edici ajanlar, dehidre edici maddelerdir. Bu dehidrasyon ajanları, lignoselülozik biyokütlenin yapısının derinliklerine nüfuz ederek organik moleküllerin daha küçük moleküllere parçalanmasına neden olmaktadır. Oluşan küçük moleküllerin salınmasından sonra küçük gözenekler oluşmaktadır. Aktive edici ajanlar, yeni gözeneklerin oluşması veya gözeneklerin genişlemesine yardımcı olmakla birlikte, yüzey alanını iyileştirmede de etkilidir (Danish, Hashim, Ibrahim ve Sulaiman, 2014).

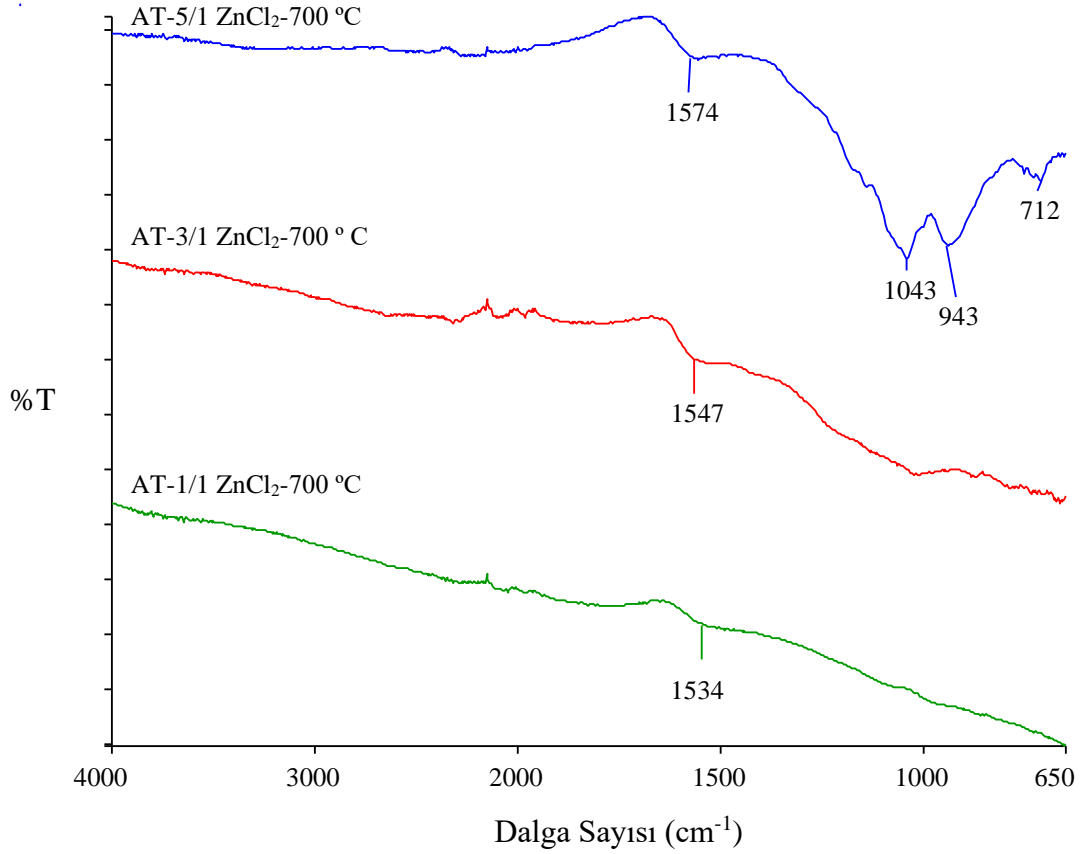
3.2.3 FTIR-ATR Analizleri

100-500 μm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasından farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon işleminden sonra yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve değişikliklerin değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR-ATR spektroskopisi analizleri sonucu hazırlanan FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmektedir. Ayçiçeği tablası öncüsünün farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbonlardan çok daha fazla bant içerdiği ve aktif karbonlar arasında sadece küçük farklılıklar olduğu anlaşılmıştır. Hazırlanan sonuçlara göre, ham biyokütlenin spektrumu ile aktif karbon örneklerinin spektrumları karşılaştırıldığında bantların kaybolduğu gözlemlenmiştir ve ham ayçiçeği tablasındaki fonksiyonel grupların çoğu azalmıştır. Bu durum da, aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri sırasında kimyasal bağların koptuğunu göstermektedir. Aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları, oksijen içeren grupların ve uçucu alifatik grupların kaybı nedeniyle 3500 ve 1600 cm^{-1} arasındaki bölgede belirgin bir işlevsellik kaybı göstermektedir. $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ’de band gözlemlenmemesi, karbonizasyon sırasında nem ve suyun uzaklaşmasına bağlı olarak hidroksil grubunun kaybına karşılık gelmektedir. 2900 cm^{-1} civarında uzanan alifatik C-H bandı, aktif karbonun yapısında alifatik grupların tamamen yapıdan ayrılması nedeniyle azalmıştır. Ham ayçiçeği tablasında $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen bandın, aktif karbon örneklerinde de yoğunluğunun azalmasına rağmen bulunması, aromatik yapının karbonizasyondan sonra da korunduğunu göstermektedir. 1300 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} arasındaki önemli bantlar, çoğunlukla biyokütlenin yapısında bulunan selüloz ile ilişkili olan C-O-C fonksiyonel gruplarını temsil etmektedir ve aktif karbon örneklerinde, karbonizasyon esnasında yapıdan selüloz ve hemiselüloz ile ilgili oksijen içeren grupların uzaklaşmasına bağlı olarak bu bantlar yoğunluklarını kaybetmiştir. Ayrıca 900 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} bantları arasında bulunan antisimetrik düzlem dışı aromatik halkanın yoğunlukları, karbonizasyon ve aktivasyon sürecinin bir sonucu olarak azalmıştır (Al-Swaidan and Ahmad, 2011; Baysal vd., 2018). 700 °C, 800 °C, 900 °C karbonize edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları çok benzer eğilimler göstermiştir. Şekil 3.9’da verilen spektrumlar incelendiğinde, 700 °C-800 °C-900 °C ve 600 °C karbonizasyon sıcaklıkları arasındaki en belirgin fark, 600 °C’de karbonize edilen aktif karbon örneğinin 1350 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} gözlenen bantları karbonizasyon sıcaklığının yetersiz kalmasına bağlı olarak biyokütlenin yapısında ayrılmadan kalan lignine ait fenolik gruplara atfedildiği söylenebilir (Baysal vd.,

2018). Şekil 3.10’da verilen $ZnCl_2$ ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları, Şekil 3.9’da verilenlere oldukça benzerdir ve ham ayçiçeği tablasının spektrumundan oldukça farklıdır. Aktif karbonları hazırlama sırasında; kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri sonucu ayçiçeği sapına ait özellikle 3600 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasında ve 1400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasında iki bölgede birçok bant zayıflamıştır veya kaybolmuştur. 3300 cm^{-1} ’deki ilk zirve, hidroksil gruplarındaki -OH gerilme titreşimine ve yapıda bulunan neme atfedilir. Bu bant, ayçiçeği sapı için daha güçlüdür ve aktif karbon için zayıflamıştır. Hazırlanan aktif karbonlarda, artan kimyasal aktivasyon ajanı oranı ile birlikte $\sim 1580\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1350\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ ’de sırasıyla aromatik halkalardaki C=C titreşimleri ve aktif karbondaki C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimleri gösteren birincil, ikincil ve üçüncül alkoller, fenoller, eterler ve esterlerin varlığı gözlemlenmiştir (Demiral, Aydın-Şamdan ve Demiral, 2015).

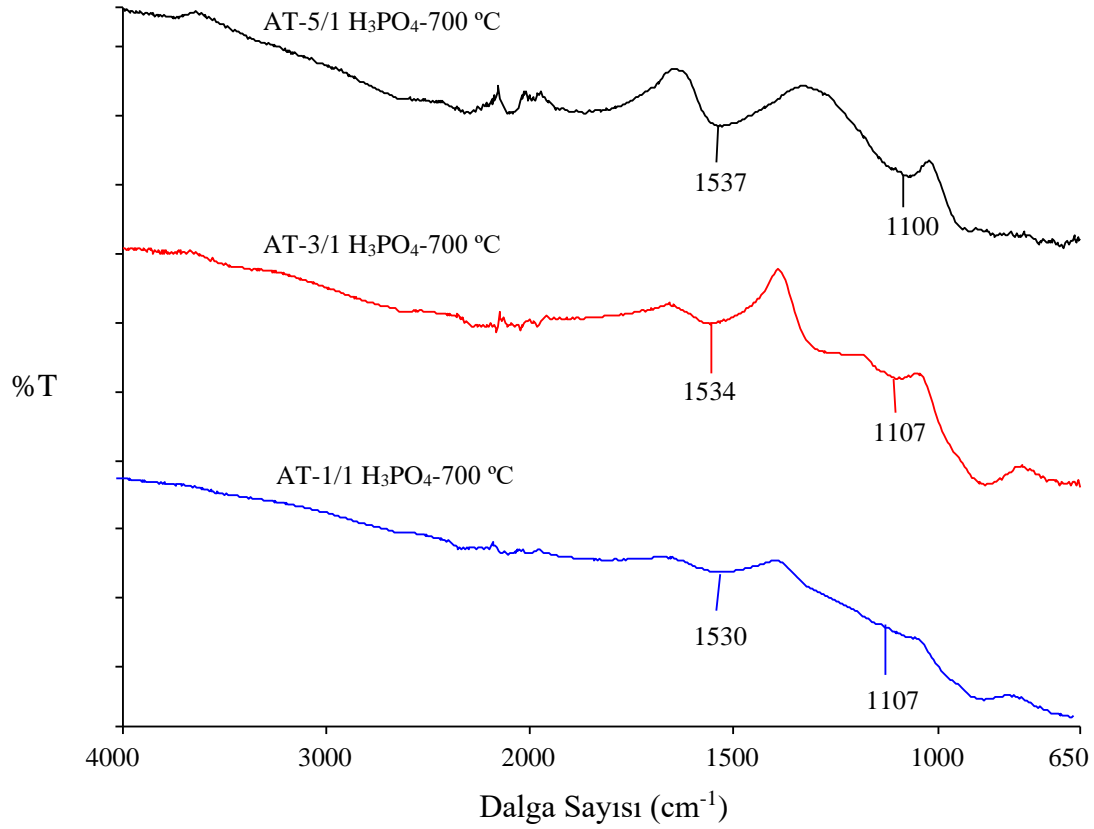


Şekil 3.9: Ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.



Şekil 3.10: Ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.

Şekil 3.11’de verilen ve H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbon örnekleri ile ham ayçiçeği sapı karşılaştırıldığında, ayçiçeği sapı absorpsiyon bandında önemli değişiklikler meydana geldiği görülmüştür. $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ civarındaki hidroksil grubuna veya adsorbe edilmiş suya atfedilebilir bandın, 1710 cm^{-1} civarındaki esterlerde, aldehitlerde, keton gruplarında ve asetil türevlerinde bulunan karbonil $C=O$ ’ya atanan bandın ve 1010 cm^{-1} civarındaki bandın aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin ardından kaybolduğu anlaşılmıştır. Aktif karbon örneklerinde, aktivasyon ajanı oranı 1/1’den 5/1’e doğru arttıkça 1530 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} civarındaki bantlarda küçük değişikliklerin meydana geldiği ve bu bantların belirginleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum fosfor içeren fonksiyonel grubun baskın hale geldiğini düşündürmektedir. Literatürde bu değişiklikler sırasıyla, konjuge $C=O$ grubu ve aromatik halkaların birleşik esneme titreşimleri ile fosfatlardan veya polifosfatlardan hidrojen bağlı $P=O$ gruplarının gerilme titreşimine, $P-O-C$ (aromatik) bağlantısındaki $O-C$ gerilme titreşimine ve $P=OOH$ ’ye atfedilmiştir (Puziy vd., 2005; Prahas, Kartika, Indraswati ve Ismadji, 2008).

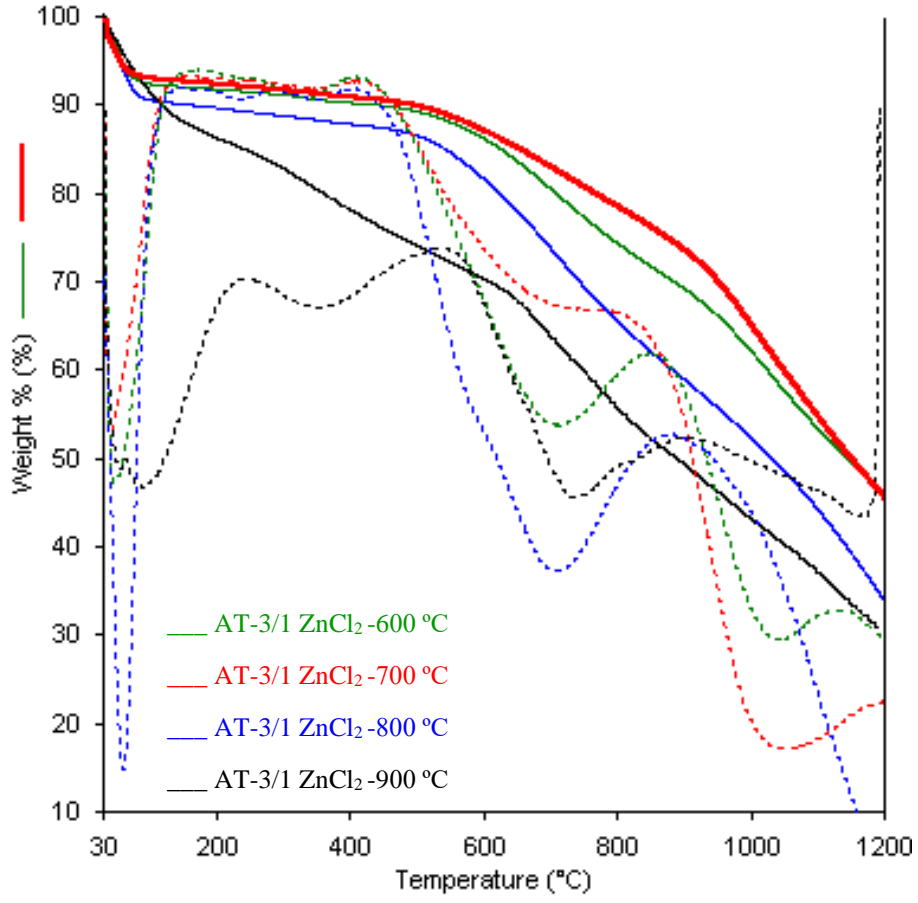


Şekil 3.11: Ayçiçeği tablasından H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.

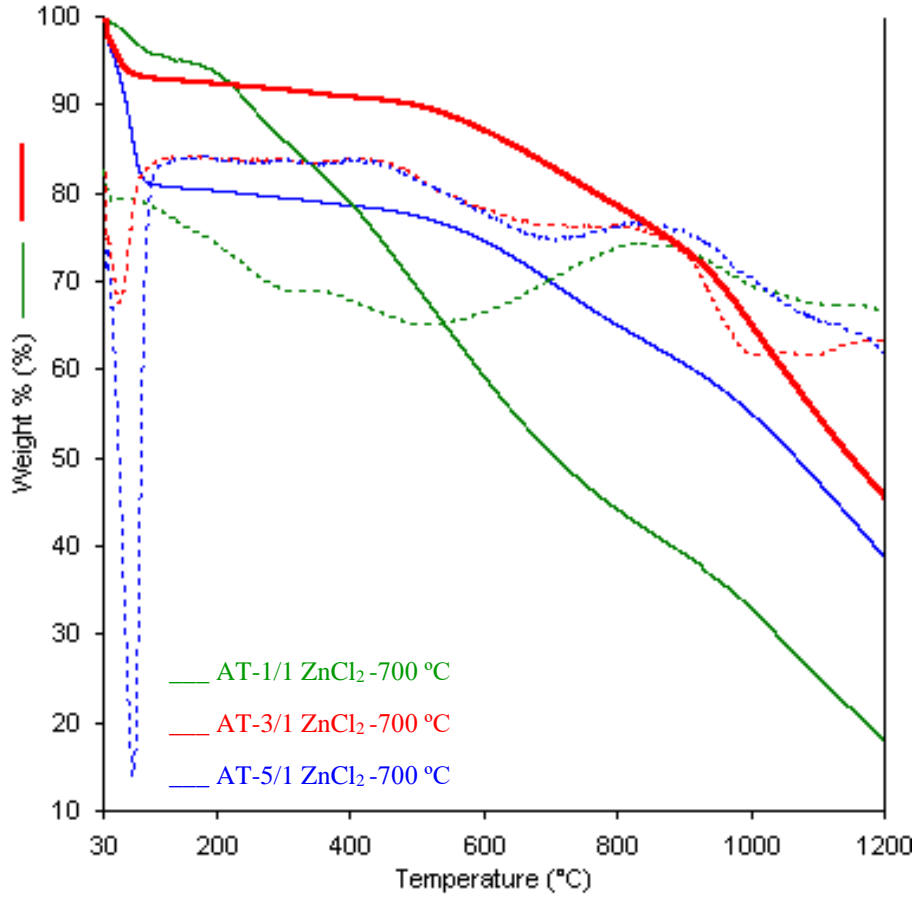
3.2.4 TG Analizleri

100-500 μm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasından farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin 30-1200 $^{\circ}C$ aralığındaki sıcaklığa karşı yapısal davranışlarını incelemek amacıyla termal gravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayçiçeği tablasından $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile 600 $^{\circ}C$, 700 $^{\circ}C$, 800 $^{\circ}C$, 900 $^{\circ}C$ gibi farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin termogramları Şekil 3.12’de; $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile kütlece 1/1, 3/1, 5/1 aktivasyon ajanı oranlarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin termogramları Şekil 3.13’te; H_3PO_4 aktivasyon ajanı ile kütlece 1/1, 3/1, 5/1 aktivasyon ajanı oranlarında hazırlanan aktif karbon örneklerinin termogramları Şekil 3.14’te gösterilmiştir. Ayrıca, TG termogramlarına ait veriler Tablo 3.4’te verilmiştir ve T_{max} değerleri bozunma basamağının meydana geldiği maksimum sıcaklık değerini, Delta Y değerleri bozunma basamağında meydana gelen kütle kaybının kütlece % miktarını ve rezidü ise analizin sonlandığı sıcaklık değeri olan 1200 $^{\circ}C$ ’de kütlece % kalan madde miktarını belirtmektedir.

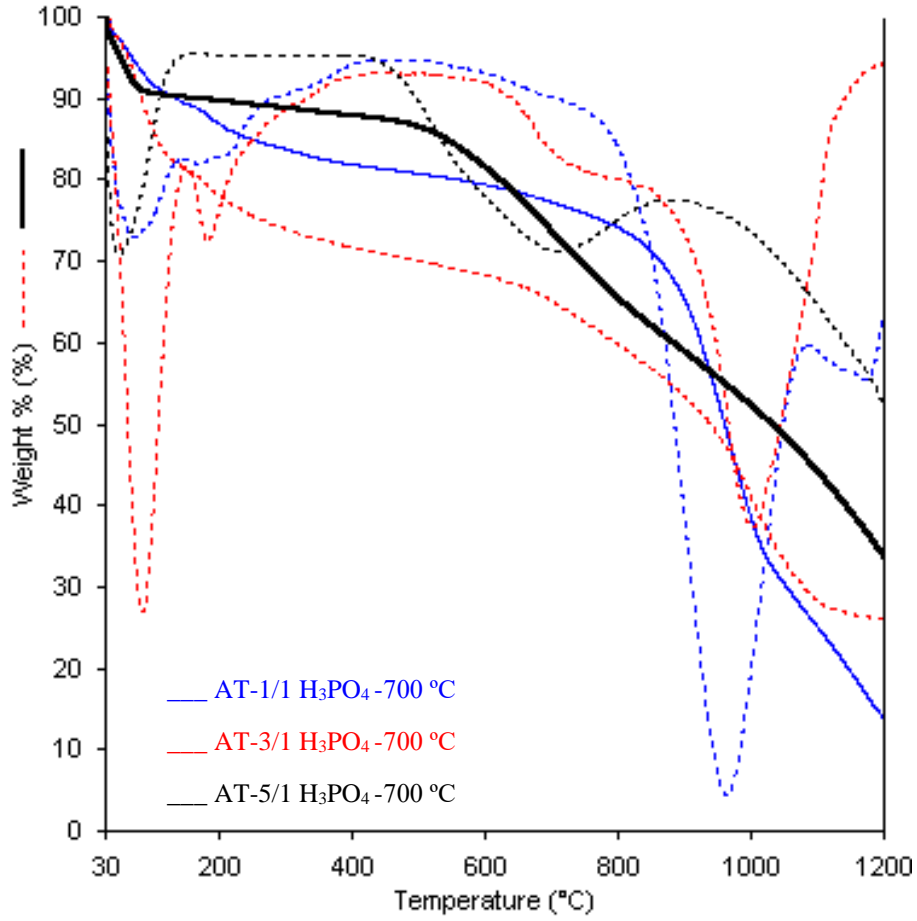
ZnCl₂ ile aktive edilen örneklerin TG termogramları incelendiğinde, 1200 °C sonunda kalan madde miktarları %30,9-%45,6 aralığında değişmektedir. Bu durum, saf ayçiçeği tablasının aynı sıcaklık için analiz sonunda kalan madde miktarının %6,8 olduğu bilindiğinden elde edilen aktif karbonların termal kararlılığının yüksek olması ile açıklanabilir. 1200 °C sonunda, AT-1/1 ZnCl₂-700 °C örneğinin rezidü miktarının %18 olarak diğer aktif karbonlara kıyasla nispeten daha düşük olması ajan miktarının yetersiz kalmasına bağlı olarak düşük yüzey alanlı aktif karbon elde edilmesi ile ifade edilebilir. Aynı şekilde, Şekil 3.14'te verilen H₃PO₄ ile aktive edilen örneklerin TG termogramları incelendiğinde, 5/1 aktivasyon ajanı oranında rezidü miktarı yaklaşık %34 iken, ajan oranı düşüktüğü rezidü miktarı azalmaktadır ve bu durum da AT-1/1 ZnCl₂-700 °C örneğinde olduğu gibi aktivasyon ajanı yetersizliğine bağlı olarak termal kararlılığı düşük tam aktif karbona dönüşmemiş yapılara işaret etmektedir. Aktif karbon örneklerinin Tg termogramları incelendiğinde, temel olarak benzer eğilimler gösterdikleri ve 2 basamakta bozdukları anlaşılmaktadır. 50 °C ile 130 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci bozunma basamaklarında, yapıdan nem, bağlı su ve diğer safsızlıkların uzaklaştığı düşünülmektedir. Yaklaşık 550 °C ile 850 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma basamaklarında ise, yapıdan aktif karbonu oluşturmak üzere ara ürünler ve diğer uçucu türler ile ZnCl₂ ve H₃PO₄ gibi kimyasal aktivasyon ajanlarının ayrıştığı söylenebilir (Das, Samal ve BC, 2015). Sonuç olarak, 30-1200 °C sıcaklık aralığında elde edilen termogramlar, saf ayçiçeği tablasına ait bozunma eğrisi ile karşılaştırıldığında aktif karbonların sıcaklığa karşı kütle kayıplarının daha dirençli olduğu ve yüksek termal kararlılığa sahip oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 3.12: Ayçiçeği tablasından ZnCl₂ aktivasyon ajanı ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbon örneklerine ait TG termogramları.



Şekil 3.13: Ayçiçeği tablasından ZnCl₂ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerine ait TG termogramları.



Şekil 3.14: Ayçiçeği tablasından H₃PO₄ aktivasyon ajanı ile farklı aktivasyon ajanı oranlarında elde edilen aktif karbon örneklerine ait TG termogramları.

Tablo 3.4: Ayçiçeği tablasından elde edilen aktif karbon örneklerine ait termal kararlılık parametreleri.

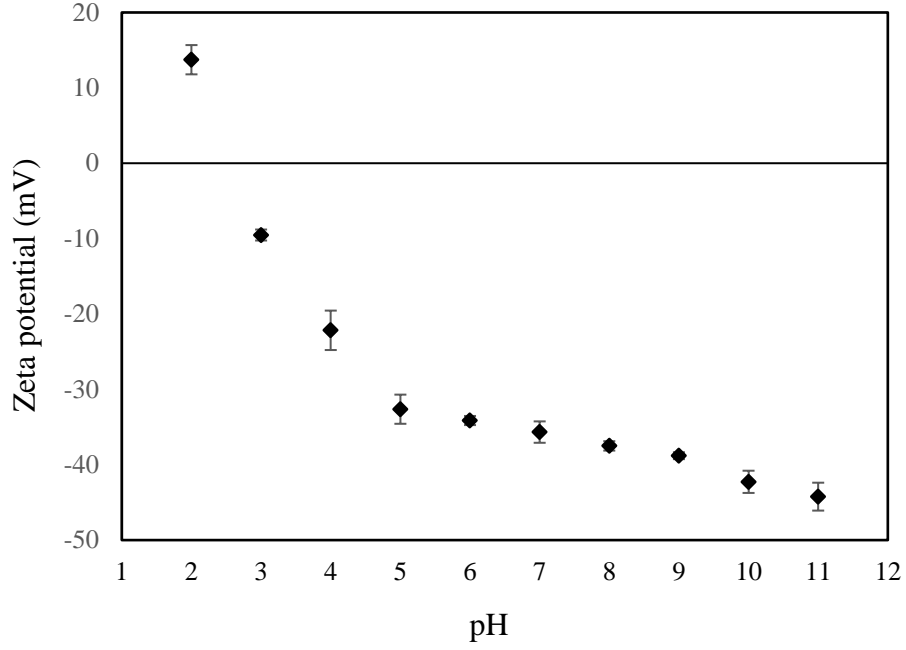
Örnekler	T _{max1} (°C)	Delta Y ₁ (%)	T _{max2} (°C)	Delta Y ₂ (%)	Rezidü (%)
AT-3/1 ZnCl ₂ -600 °C	56	8,0	712	18,9	45,5
AT-3/1 ZnCl ₂ -700 °C	54	7,3	848	16,3	45,6
AT-3/1 ZnCl ₂ -800 °C	63	9,9	700	27,6	33,8
AT-3/1 ZnCl ₂ -900 °C	70	14,7	768	23,9	30,9
AT-1/1 ZnCl ₂ -700 °C	134	4,9	579	40,7	18,0
AT-5/1 ZnCl ₂ -700 °C	75	19,4	675	18,0	38,6
AT-1/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	80	10,2	975	52,7	13,9
AT-3/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	88	18,7	839	13,5	26,0
AT-5/1 H ₃ PO ₄ -700 °C	63	10,3	700	29,8	33,8

3.3 Aktif Karbon Örneklerinin İlaç Salım Potansiyellerinin İncelenmesi

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasının başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla farklı karbonizasyon sıcaklığı, farklı aktivasyon ajanı oranı ve farklı aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu sonucunda BET spesifik yüzey alanı değerleri, mikro ve mezo gözenek boyutu dağılımları ve SEM ile görüntülenen yüzey morfolojisi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olabilecek aktif karbon yapısı gösteren AT-3/1 ZnCl₂-700 °C örneği seçilerek ilaç salım kapasitesi incelenmek üzere seçilmiştir.

3.3.1 Aktif Karbon Örneklerinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri

100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablasından farklı koşullar altında sentezlenen aktif karbon örneklerinden ilaç salım deneylerinde kullanılmak üzere seçilen AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneğinin pH 2-11 aralığında olmak üzere 10 farklı pH'da zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.15) ve ölçüm sonucunda belirlenen zeta potansiyelleri Tablo 3.5'te belirtilmiştir. Şekil 3.15, AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneği için pH'a karşı yüzey yükü grafiğini göstermektedir. Zeta potansiyeli, katı parçacık yüzeyinin elektriksel potansiyelini ölçmemizi sağlayan fiziksel bir parametredir. Zeta potansiyeli, verilen pH değerleri altındaki adsorbanların yüzey yüklerini gösterebilir. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu noktaya izoelektrik nokta denilmektedir. Maddelerin bu pH değerinde yüzey yükü nötrdür. Pozitif bir zeta potansiyeli, adsorbanın yüzeyinde pozitif bir yüzey yükünü gösterirken, negatif bir zeta potansiyeli, adsorbanın yüzeyinde negatif bir yüzey yükünü ifade etmektedir (Huang vd., 2014). Çalışılan 2-11 pH aralığındaki zeta potansiyellerinin çoğu negatiftir. Şekil 3.15, AT-3/1 ZnCl₂-700 °C örneğinin p_{H_{pzc}}'sinin 2.53 olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle, bu pH'da aktif karbon yüzeyinin yüzey yükü sıfırdır. Bir malzemenin adsorpsiyon kapasitesini belirleyen en önemli etkenlerden birisi de ortam pH'sıdır. Çözeltinin pH'sı p_{H_{pzc}}'nin üzerine çıktığında aktif karbonun yüzeyi negatif olarak yüklenir ve bu da katyonların adsorbe edilmesi için faydalıdır. Çözeltinin pH'sı p_{H_{pzc}} değerinin altında ise aktif karbonun yüzeyi protonasyon nedeniyle pozitif olarak yüklenir ve yüzey anyon değiştirici olarak hareket edebilir (Li vd., 2010). Tablo 3.5'te görüldüğü gibi, AT-3/1 ZnCl₂-700 °C örneği için p_{H_{pzc}}=2.53 değerinden sonra taneciklerin yüzey yükü negatif olmaktadır ve pH değeri 3'den 11'e doğru arttıkça zeta potansiyeli değerleri de -9,52 mV'den -44,23 mV'ye yükselmiştir. Bu durum, yüzeyde bulunan iyonlaşmış negatif yüklü fonksiyonel gruplarının varlığı ile açıklanabilmektedir.



Şekil 3.15: AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneğinin zeta potansiyelinin pH ile değişimi.

Tablo 3.5: Ayçiçeği tablasından elde edilen AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneğinin farklı pH'larda ölçülen zeta potansiyelleri.

pH	Zeta Potansiyeli (mV)	Standart Sapma (±)
2	13,73	1,94
3	-9,52	0,73
4	-22,16	2,62
5	-32,63	1,93
6	-34,13	0,60
7	-35,66	1,42
8	-37,50	0,62
9	-38,80	0,46
10	-42,27	1,47
11	-44,23	1,85

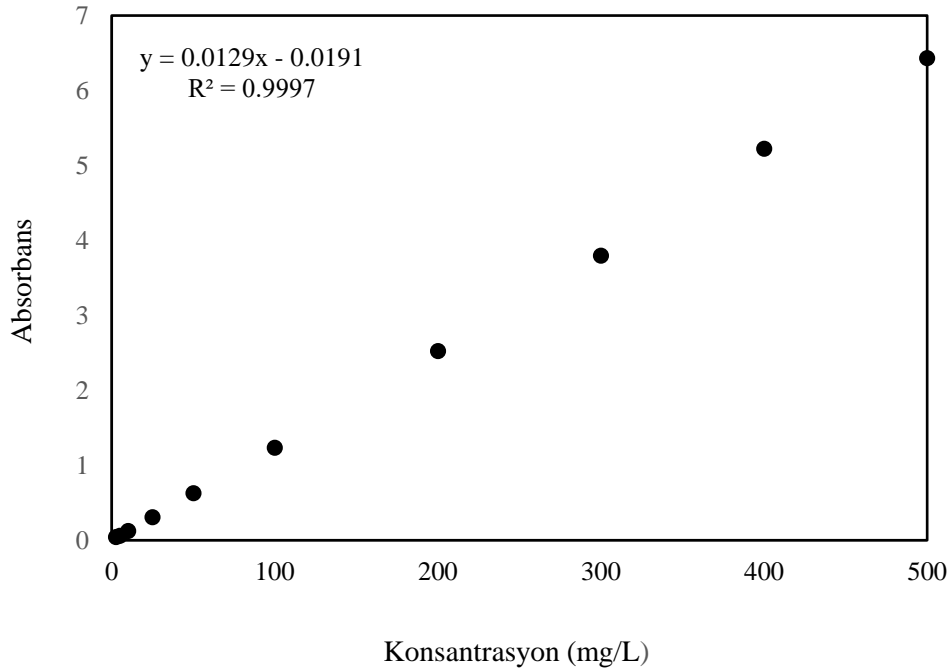
3.3.2 Tetrasiklin Kalibrasyon Eğrisi

Tetrasiklin, bulaşıcı hastalıkların tedavisi ve önlenmesi ile birçok bakteriyel enfeksiyonun tedavisi için kullanılan önemli bir farmasötik antibiyotiktir (Xu ve Li, 2010). Düşük maliyeti ve yaygın üretimi nedeniyle tetrasiklin, hem insan hem de hayvanlarda sıklıkla

kullanılmaktadır (Martins vd., 2015). Tetrasikline ait kalibrasyon grafiği, UV-Vis spektrofotometresi ile 2,5-5-10-25-50-100-200-300-400-500 mg/L aralığında 10 farklı derişimde hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin 355 nm dalga boyunda absorbans değerlerinin ölçülmesi ile oluşturulmuştur. Kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşı okunan absorbans değerlerine göre oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.16'da verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem Eşitlik 3.1'de verilmiştir.

$$A_{355 \text{ nm}} = 0,0129 \times C_{\text{tetrasiklin}} + 0,0191 \quad (R^2=0.9997) \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'e göre, $A_{355 \text{ nm}}$, 355 nm'de tetrasiklinin ölçülen absorbans değerleri ve $C_{\text{tetrasiklin}}$ tetrasiklin konsantrasyonunu ifade etmektedir.



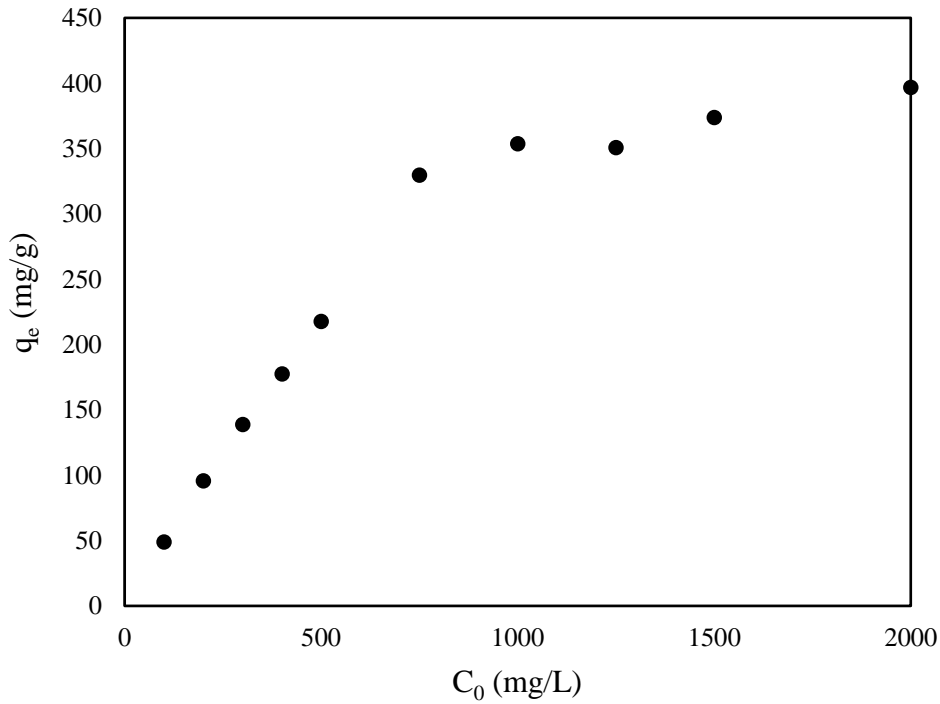
Şekil 3.16: Tetrasiklinin kalibrasyon grafiği.

3.3.3 Aktif Karbonun İlaç Yükleme Potansiyellerinin Belirlenmesi

İlaç salım çalışmalarında, ilaç etken maddesi olarak bir farmasötik antibiyotik olan tetrasiklinin aktif karbon örneğine yüklenmesine yönelik adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla tetrasiklin konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın ilaç yükleme potansiyelleri üzerine etkileri incelenmiştir.

3.3.3.1 Aktif Karbonun İlaç Yükleme Potansiyellerine Konsantrasyonun Etkisi

100-500 μm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası örneğinden elde edilen AT-3/1 ZnCl_2 -700 $^\circ\text{C}$ aktif karbon örneğine ilaç etken maddesinin adsorpsiyonuna tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Tetrasiklin ilaç etken maddesinin aktif karbon örneğine yüklenmesi esnasında, denge konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla farklı konsantrasyonlarda hazırlanan tetrasiklin çözeltileri ile aktif karbon örneği, 24 saat süresince tabi pH ve 30 $^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 200 rpm çalkalama hızında karıştırılarak etkileştirilmiştir. 24 saat sonunda her bir tetrasiklin konsantrasyonu için 355 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresi ile absorpsiyon değerleri ölçülmüştür ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.17: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesine tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi.

Tetrasiklin konsantrasyonu ile dengede gram aktif karbon yüzeyinde adsorplanmış tetrasiklin miktarı değişimin etkisi ise Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Tetrasiklin için başlangıç konsantrasyonları 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 2000 mg/L olarak seçilmiştir. Şekil 3.17, tetrasiklin adsorpsiyonunun belirli bir konsantrasyona kadar arttığını ve daha sonra hemen hemen sabit kaldığını ortaya koymaktadır. Şekil incelendiğinde, 750 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu için adsorpsiyon verimi %32 olarak belirlenmiştir ve sonrasında konsantrasyon 2000 mg/L olduğunda adsorpsiyon verimi çok az bir artışla %40

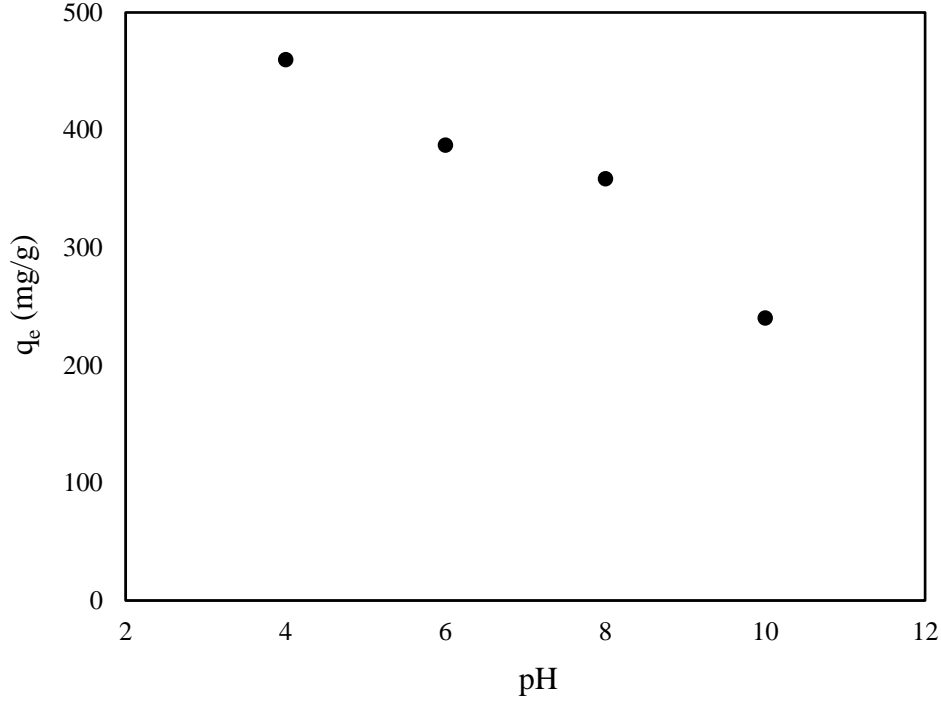
olarak sabitlenmiştir. Belirli bir yüzey alanı ve adsorpsiyon sahasına sahip 0,1 g adsorbantın birim kütlesi başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarının başlangıçta artarak belirli bir konsantrasyonda yatay olarak ilerlemesi, temel olarak adsorpsiyon işlemi sırasında doymamış adsorpsiyon bölgelerinin tetrasiklini adsorplayarak adsorpsiyon hacmini doyurmasından kaynaklanmaktadır (Garg vd., 2004). Şekil 3.17’den de görüldüğü gibi, AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneğine tetrasiklin yüklemesi çalışmalarında denge konsantrasyonu 2000 mg/L olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.6: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin tetrasiklin konsantrasyonu ile değişimine ait veriler.

C_o (mg/L)	pH	T (°C)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
100	Tabi	30	2,09	48,96
200			8,66	95,67
300			22,21	138,89
400			45,04	177,48
500			64,70	217,65
750			90,46	329,77
1000			292,75	353,63
1250			548,47	350,77
1500			752,52	373,74
2000			1206,29	396,85

3.3.3.2 Aktif Karbonların İlaç Yükleme Potansiyellerine pH Ekisi

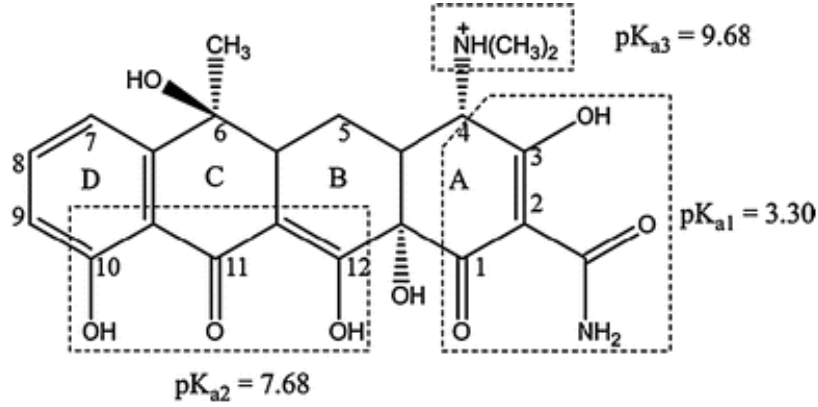
Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitelerine tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi incelendikten sonra elde edilen verilere göre, ilaç konsantrasyonu 2000 mg/L olarak belirlenmiştir ve sabit tutulmuştur. AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneğine tetrasiklin adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek amacıyla pH 4, 6, 8, 10 olmak üzere 4 farklı pH değeri seçilmiştir. Belirlenen pH’larda hazırlanan tetrasiklin çözeltileri 30 °C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında 24 saat süresince karıştırılarak etkileştirilmiştir. 24 saat sonunda farklı pH’lardaki her bir tetrasiklin çözeltisi için 355 nm’de UV-Vis spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.18: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesine pH etkisi.

Adsorpsiyon pH'sı, adsorbat ve adsorban arasındaki etkili bir etkileşim için önemli bir parametredir. Şekil 3.18'de, tetrasiklinin adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi, 2000 mg/L'lik bir başlangıç konsantrasyonu için ilaç çözeltisinin pH'sı 4'ten 10'a değiştirilerek incelenmiştir. Şekil incelendiğinde, maksimum adsorpsiyonun asidik bir pH olan pH=4'te gerçekleştiği anlaşılmıştır. Tetrasiklin, farklı pH'larda ağırlıklı olarak zwitter iyon olarak var olan ve fenol, amino, alkol gibi çoklu iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahip amfoterik bir moleküldür. Protonasyon-deprotonasyon reaksiyonlarına girebilir ve tetrasiklinin çözündüğü çözelti pH'sına bağlı olarak pozitif yüklü, negatif yüklü veya zwitter iyon (nötr) olmak üzere farklı iyonik türler gösterebilir (Xu ve Li, 2010; Zhao vd., 2011). Zhao vd., 2011). pH etkisi, tetrasiklin moleküllerinin amfoterik yapısına bağlıdır. Tetrasiklin molekülleri, sulu çözeltilerde pK_a değerleri sırasıyla 3.30, 7.68 ve 9.68 olan üç iyonlaşabilen grup (trikarbonil, dimetilamonyum, fenolik β-diseton) içermektedir (Şekil 3.19). pH 6'nın üzerinde adsorban yüzeyinde negatif yüklü gruplar baskındır ve tetrasiklin de negatif yüklüdür. pH 6'dan 4'e düştüğünde adsorbe edilen miktarlar hızla artmaktadır. Bu, negatif yüklü adsorban yüzeyi ile asidik koşullarda pozitif yüklü hale gelen tetrasiklin molekülleri arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşim; hidrojen bağı oluşumu, elektron vericisi-alıcısı ve II-II dispersiyon etkileşimi gibi bazı mekanizmalar meydana gelebilir. Ancak süreç

pH_{pzc} 'e de bağlıdır ve pH_{pzc} 'den daha düşük pH değerlerine sahip adsorbanlar pozitif yüzey yüküne sahiptir. AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C örneği için $pH_{pzc}=2.53$ değerinden sonra taneciklerin yüzey yükü negatif olmaktadır. Bu nedenle, aktif karbon örneği için pH_{pzc} 'den daha yüksek pH değerlerinde tetrasiklin gideriminin daha düşük olacağı ve tetrasiklin molekülü ile karbonlu malzemelerin yüzeyi arasındaki Π - Π dispersiyon etkileşimi literatürde rapor edilmiştir (Martins vd., 2015).



Şekil 3.19: Tetrasiklinin yapısı (Zhao vd., 2011).

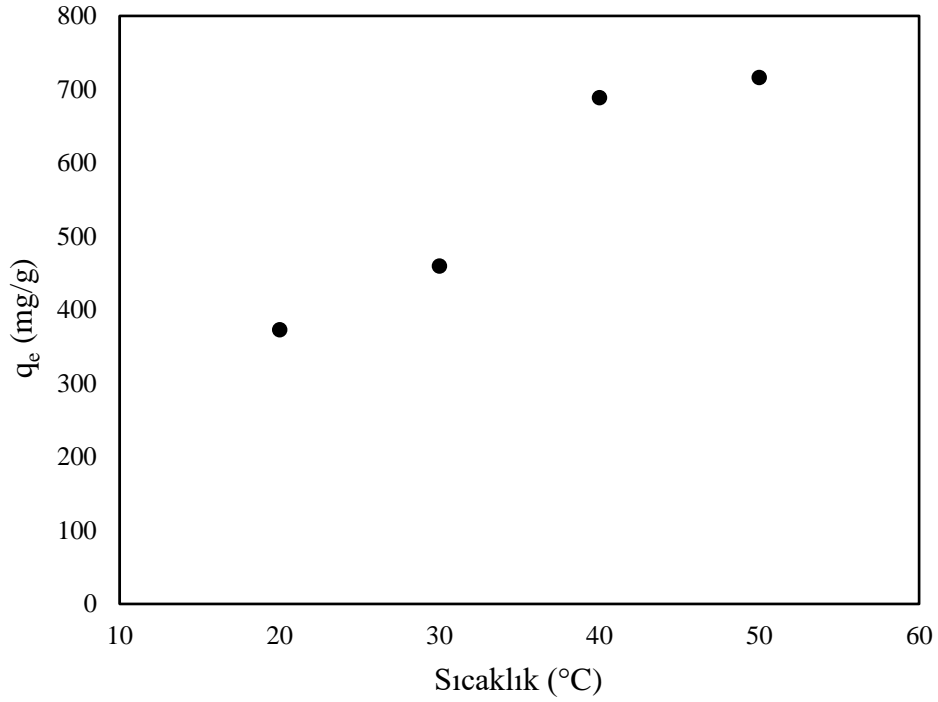
Tablo 3.7: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin pH ile değişimine ait veriler.

pH	C ₀ (mg/L)	T (°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
4	2000	30	1080,56	459,72
6			1225,58	387,21
8			1282,99	358,51
10			1519,58	240,21

3.3.3.3 Aktif Karbonların İlaç Yükleme Potansiyellerine Sıcaklık Etkisi

Aktif karbon örneğine ilaç yükleme kapasitelerine tetrasiklin konsantrasyonu ve pH etkisi belirlendikten sonra, gerçekleştirilen deneylerde denge konsantrasyonu 2000 mg/L ve denge pH'sı 4 olarak belirlenmiştir ve sabit tutulmuştur. AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C aktif karbon örneğine tetrasiklin adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini incelemek amacıyla 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklık değeri seçilmiştir. Belirlenen sıcaklıklarda pH=4'e ayarlanarak hazırlanan tetrasiklin çözeltileri 30 °C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında 24 saat süresince karıştırılarak etkileştirilmiştir. 24 saat sonunda farklı pH'lardaki her bir

tetrasiklin çözeltisi için 355 nm’de UV-Vis spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçülmüştür ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.20: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesine sıcaklık etkisi.

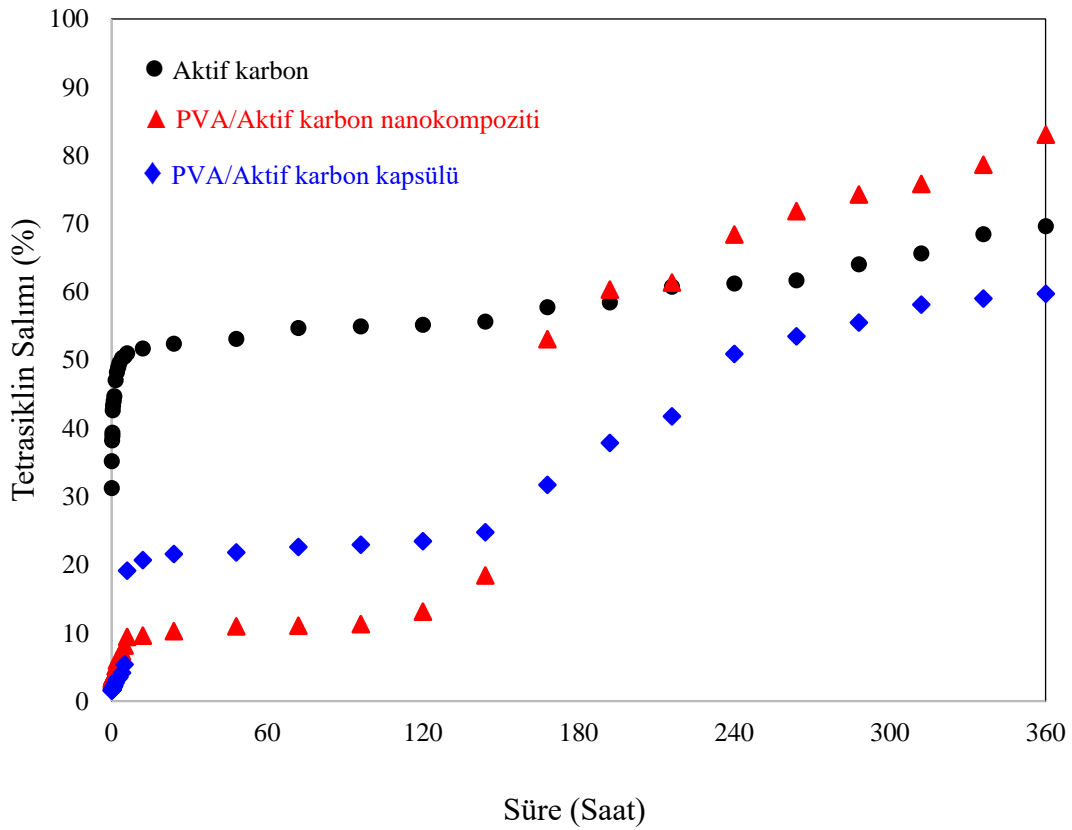
Şekil 3.20, adsorbe edilen tetrasiklin moleküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışıyla arttığını göstermektedir. Sıcaklık 20 °C’den 50 °C’ye yükseldiğinde, 2000 mg/L’lik tetrasiklin denge konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesi 373 mg/g’den 716 mg/g’ye yükselmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur ve literatürde tetrasiklin adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik bir süreç olduğu, yani artan sıcaklığın tetrasiklin moleküllerinin difüzyon hızını ve sorpsiyon bölgelerinin sayısını artırabileceği ve dolayısıyla adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini artırabileceği ile açıklanmıştır (Chen vd., 2016; Wei vd., 2022).

Tablo 3.8: Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin sıcaklık ile değişimine ait veriler.

T (°C)	C ₀ (mg/L)	pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
20	2000	4	1254,17	372,92
30			1080,56	459,72
40			622,25	688,87
50			568,10	715,95

3.3.4 Aktif Karbonun İlaç Salım Potansiyellerinin Belirlenmesi

Aktif karbonun ilaç yükleme kapasitesinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda maksimum tetrasiklin adsorpsiyonu pH=4'te ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Maksimum yükleme kapasitesine sahip AT-3/1 ZnCl₂-700 °C aktif karbon örneğinden tetrasiklin salım çalışmaları vücut ortamını simüle etmek için pH değeri 7.4'e ayarlanarak 37 °C sıcaklık ve 100 rpm çalkalama hızında sıcaklık kontrollü bir inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Direkt ilaç yüklenen aktif karbon örneğinden ve ilaç yüklenen aktif karbon örneğinin polivinil alkol (PVA) ile hazırlanan farklı blendlerinden tüm fizyolojik koşullarda zamana bağlı salınan tetrasiklin ilaç miktarı olarak hesaplanarak ve grafik edilmiştir. İlaç salım çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan aktif karbon, PVA/Aktif karbon nanokompoziti ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin zamana karşı % salım çalışmaları Şekil 3.21'de verilmiştir.



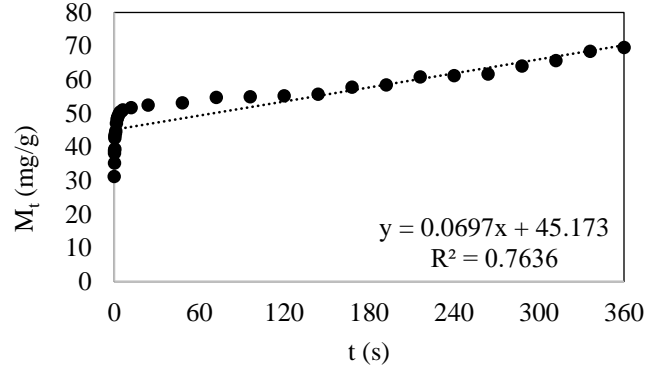
Şekil 3.21: İlaç yüklü aktif karbon örneklerinden % tetrasiklin salımı.

İlaç salım sistemlerinde, ilacın vücut içerisinde ani salınımının ilacın etkinliğini azaltarak yan etkilere sebep olduğu bilinmektedir. Örneklerin % salım profilleri incelendiğinde, PVA ile oluşturulan blendlerin ani salımı direkt ilaç yüklenen aktif karbon örneğine kıyasla daha yüksektir. PVA/Aktif karbon nanokompozitinin ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin belirli süreler sonunda (sırasıyla 144 saat ve 5 saat) hızlı bir salım profili göstermesi, bu blendlerin yapısında bulunan PVA'nın çözünmesi sonrasında ilaç etken maddesinin salımına atfedilebilir. Direkt ilaç yüklenmiş aktif karbon örneğinde polimer bulunmadığından daha kontrollü bir salım profili gözlemlenmiştir. Şekil 3.21 incelendiğinde, vücut sıvısını simüle eden salım ortamında (pH 7.4) ilk 24 saatin sonunda direkt ilaç yüklenmiş aktif karbon örneğinin tetrasiklin salımının %52, PVA/Aktif karbon nanokompozitinin tetrasiklin salımının %10 ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin tetrasiklin salımının %22 olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca 15 gün sonunda, direkt ilaç yüklenmiş aktif karbon örneğinden %70, PVA/Aktif karbon nanokompozitinden %83 ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinden %60 oranında ilaç etken maddesi salımı gerçekleşmiştir.

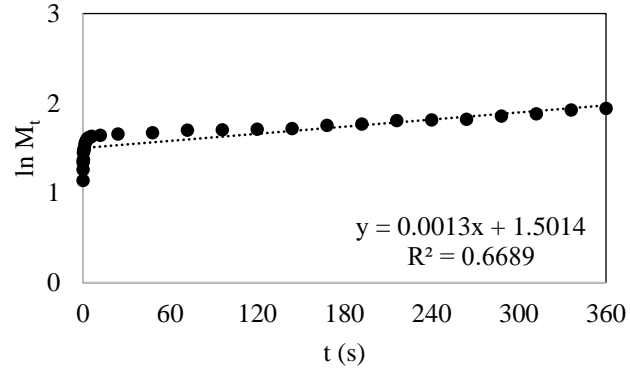
3.3.5 Aktif Karbonun İlaç Salım Kinetiklerinin İncelenmesi

İlaç yüklü aktif karbon örneği ve PVA'nın ilaç yüklenen aktif karbon ile hazırlanan blendlerinin ilaç salım mekanizmalarının incelenmesi için, ilaç salım profilleri farklı kinetik modellerine uyarlanmıştır. Direkt ilaç yüklü aktif karbon, PVA/Aktif karbon nanokompoziti ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin tetrasiklin ilaç salım kinetiğinin belirlenebilmesi amacıyla sıfırıncı derece, birinci derece, Higuchi ve Korsmeyer-Peppas olmak üzere dört farklı salım kinetik modeline uygunluğu incelenmiştir ve bu örneklerin kinetik modellerine ait grafikler sırasıyla Şekil 3.22, Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'te verilmiştir. Salım kinetiği grafiklerine ait matematiksel modellere uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla elde edilen regrasyon katsayısı (R^2) değerleri ve kinetik model parametreleri ise Tablo 3.9'da özetlenmiştir.

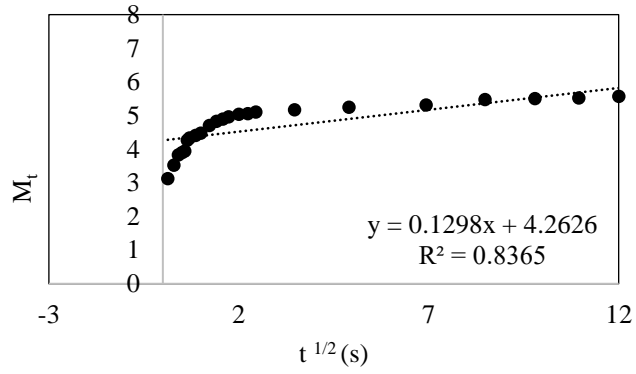
Sıfırıncı Derece



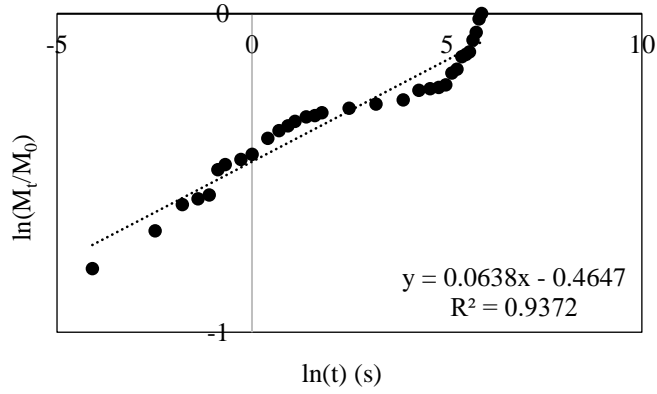
Birinci Derece



Higucgi

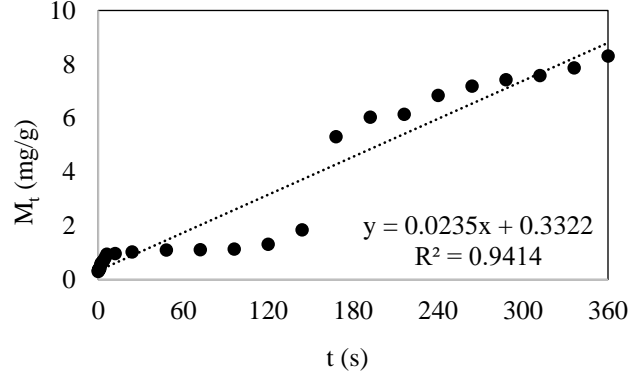


Korsmeyer-Peppas

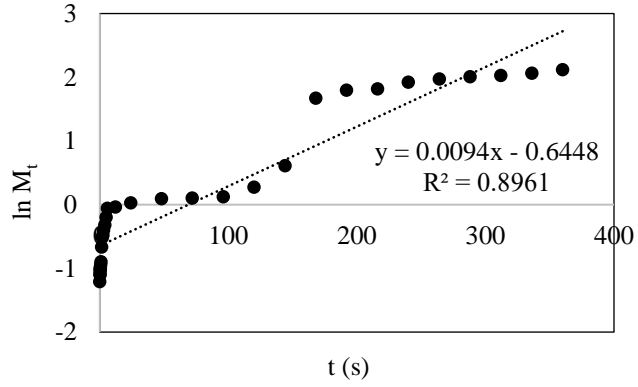


Şekil 3.22: Direkt ilaç yüklü aktif karbon örneğinin farklı kinetik modellere göre tetrasiklin salım profilleri.

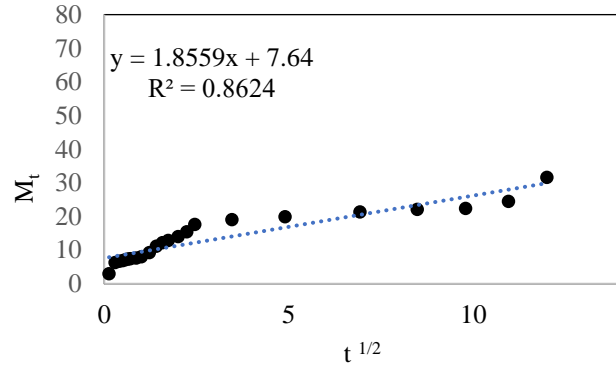
Sıfırıncı Derece



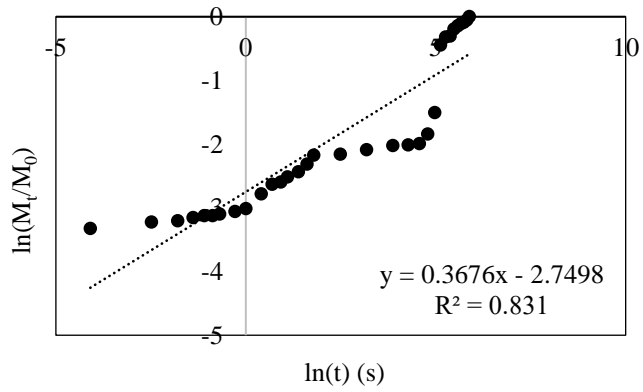
Birinci Derece



Higucgi

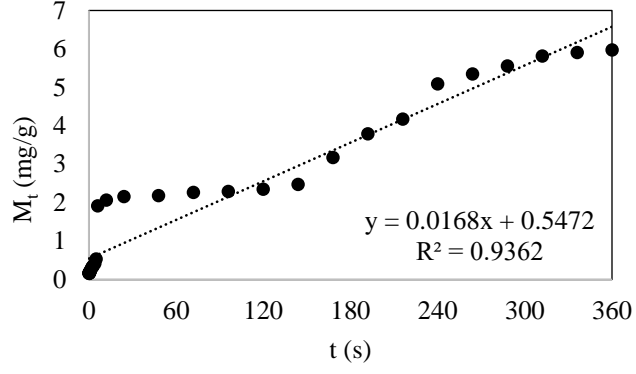


Korsmeyer-Peppas

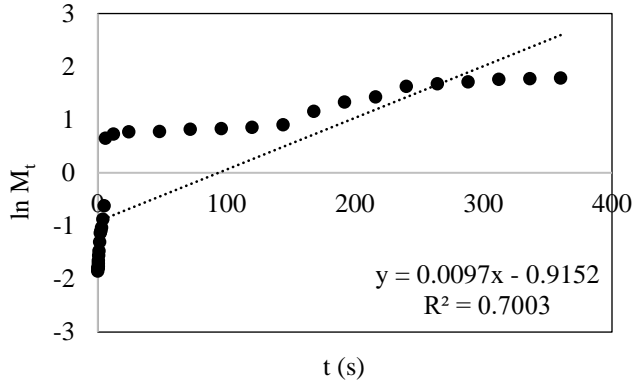


Şekil 3.23: PVA/Aktif karbon nanokompozitinin farklı kinetik modellere göre tetrasiklin salım profilleri.

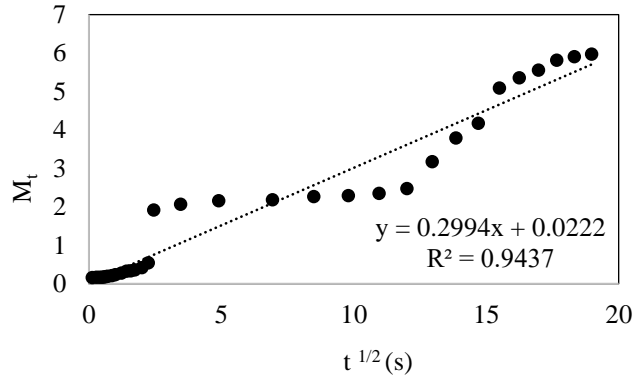
Sıfırıncı Derece



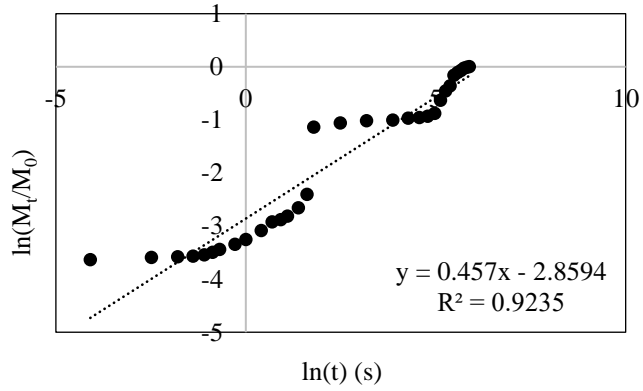
Birinci Derece



Higucgi



Korsmeyer-Peppas



Şekil 3.24: PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin farklı kinetik modellere göre tetrasiklin salım profilleri.

Tablo 3.9: İlaç salım kinetiğine ait regrasyon katsayısı değerleri.

Örnekler	Model	R ²	K	n
Aktif karbon	Sıfıncı-Derece	0,76	0,0697	-
	Birinci-Derece	0,67	0,0013	-
	Higuchi	0,84	0,1298	-
	Korsmeyer-Peppas	0,94	0,6283	0,06
PVA/Aktif karbon nanokompoziti	Sıfıncı-Derece	0,94	0,0235	-
	Birinci-Derece	0,90	0,0094	-
	Higuchi	0,70	0,4012	-
	Korsmeyer-Peppas	0,83	0,0639	0,37
PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon	Sıfıncı-Derece	0,94	0,0168	-
	Birinci-Derece	0,70	0,0097	-
	Higuchi	0,94	0,2994	-
	Korsmeyer-Peppas	0,92	0,0573	0,46

Elde edilen veriler incelendiğinde; direkt ilaç yüklü aktif karbon örneğinin Korsmeyer-Peppas salım kinetik modeline uyduğu; PVA/Aktif karbon nanokompoziti ve PVA ile kapsüllenen ilaç yüklü aktif karbon örneğinin ise sıfıncı derece salım kinetik modeline uydıkları sonucuna ulaşılmıştır. Korsmeyer Peppas kinetik modeline göre elde edilen salım üssü değerinin (n), 0,5 ile 1 arasında olması aykırı, kuralsız kinetiği (Fickian olmayan), n=0,5 olması saf difüzyon kontrollü mekanizmayı (Fickian), n<0,5 olması ise yarı Fickian özelliği gösterir. Bütün salım profillerinde n<0,5 olduğu görülmüş, bu da ilaç salım profilinin yarı Fickian olduğunu ifade etmektedir. Direkt ilaç yüklü aktif karbon örneğinin n değerinin 0,46 olması yarı Fickian salım mekanizmasını göstermektedir. Literatürde bu mekanizma, ilaç etken maddesinin aynı anda iki mekanizma ile kısmen sıvı ile temasla şişen matriks ve kısmen sıvı ile dolmuş porlardan difüzyonu şeklinde olabileceği ile açıklanmıştır (Onnainty vd., 2016; Cheikh vd., 2019). Sıfıncı derece kinetik model ise, ilaç etken maddesinin salımının sadece zamana bağlı ve ilaç konsantrasyonundan bağımsız olduğunu ifade etmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Aktif karbon literatürde ağır metallerin gideriminde, boyar madde adsorpsiyonunda, enzim immobilizasyonunda, proteinlerin saflaştırılmasında, çeşitli gazların depolanmasında ve ilaç salım sistemlerinde yaygın kullanılan bir adsorbenttir. Aktif karbon endüstriyel atıklardan bitkisel kaynaklara uzanan geniş bir üretim yelpazesine sahiptir. Özellikle bitkisel atıklardan katma değeri yüksek biyoadsorbentlerin üretimi için atık biyokütlelerin kullanılması son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Tarımsal biyokütle esas olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve bazı proteinlerden oluşmaktadır. Biyokütlelerden biyoadsorbent üretimini sağlayan içerdikleri bu proteinleridir. Ayçiçeği dünyada ve Türkiye’de en önemli yağ bitkileri arasındadır. Türkiye’de yağ üretimi için ekilip yetiştirilmektedir. Ayrıca ekimin %70’inden fazlası Trakya ve Marmara bölgesinden karşılanmaktadır. Ayçiçeğinin tohumları yağ üretimi, çerez üretimi, hayvan beslenmesinde yem ve silaj olarak kullanılırken, çekirdeğinin küspesi yakacak olarak kullanılmaktadır. Tarlada hasat sonrası kalan saplar elde edilen külünde yüksek oranda potasyum bulundurduğundan ya yakılmak suretiyle tarlaya serpilerek gübre olarak ya da yakacak olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, ayçiçeğinin sap ve tablaları çok yaygın olmasa da furfurool ekstraksiyonunda ve kağıt yapımında kullanılabilir. Ancak genellikle tablalar tohum fabrikalarında tohumlarından ayıklandıktan sonra toprağa çürümek üzere bırakılmaktadır. Literatür incelendiğinde çoğunlukla bu tablaların değerlendirilmesi amacıyla sulu çözeltilerden ağır metallerin giderimi için biyoadsorbent olarak üretimi gerçekleştirilirken ilaç salım sistemlerinde taşıyıcı olarak değerlendirildiği çalışmalara rastlanmamıştır (Hashem, Abou-Okeil, El-Shafie ve El-Sakhawy, 2006; Jain, Garg ve Kadirvelu, 2009; Ai, Luo, Lin ve Zhang, 2013; Jalali ve Aboulghazi, 2013). Ayrıca, kontrollü ilaç salım sistemlerinde genellikle doğal veya yapay biyopolimer ya da bunlar ile kaplanmış yeni adsorban malzemeler kullanılmaktadır ve biyopolimerlerin yerini alabilecek bu yeni adsorbanların ilaç salımında kullanılabilmesi yeni ve ilgi çeken bir araştırma alanı yaratmıştır. Özellikle son zamanlarda yapılan çalışmalarda, aktif karbon, karbon nanotüp, karbon küre gibi karbon temelli malzemeler; yüksek biyoyumlulukları ve doku uyumluluğu ile yüksek spesifik yüzey alanı, mikro ve mezo gözenekli yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ve adsorpsiyon kapasitesi gibi etkin yüzey etkileşim özellikleriyle ilaç salım sistemlerinde kullanılabilir alternatif malzemeler olarak düşünülmektedir. Bu nedenle tüm bu bilgiler ışığında, bu tez çalışmasında lignoselülozik bir biyokütle olan ayçiçeği tablası atıklarından $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ’ün kimyasal aktivasyonu ile farklı sıcaklık ve farklı aktivasyon ajanı oranlarında aktif

karbon sentezlenmiştir. Ayçiçeği tablası ve hazırlanan örneklerin karakterizasyonu BET yüzey alanı tayini, SEM, FTIR-ATR, TGA cihazları ile karakterize edilmiştir. Ayrıca aktif karbonların tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesine etki eden parametreler belirlenmiştir ve ilaç yüklü aktif karbonların tetrasiklin salım profilleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen bulgulara ait sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Ayçiçeği tablası atıkları kriyojenik koşullarda laboratuvar tipi çelik blender ile öğütülerek elenmiştir ve 100-500 µm tane boyutu aralığındaki ayçiçeği tablası atıkları aktif karbon hazırlamak için kullanılmıştır.
- Aktif karbon sentezi kimyasal aktivasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayçiçeği tablasından elde edilen aktif karbonlara aktivasyon ajanı türü ve aktivasyon ajanının oranının etkisi incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ve kimyasal aktivasyon ajanı oranı olarak kütlece 1/1, 3/1, 5/1 (ajan/biyokütle) seçilmiştir. Ayrıca $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonlar için 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C olmak üzere karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir.
- Ayçiçeği tablası ve aktif karbon örneklerinin BET spesifik yüzey alanı sonuçları incelendiğinde, saf biyokütleyle kıyasla $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanı oldukça yüksek bulunmuştur. Aktif karbon örneklerinde karbonizasyon sıcaklığı 600 °C'den 700 °C'ye arttıkça yüzey alanları artarken, 700 °C'den yüksek sıcaklıklarda karbonize edilen örneklerde yüzey alanları azalmıştır. Bu nedenle aktif karbon örnekleri için optimum karbonizasyon sıcaklığı 700 °C olarak seçilmiştir. Ajan oranının etkisi incelendiğinde ise, $ZnCl_2$ için 5/1 ajan oranında gözeneklerde yığılmalar meydana geldiği ve yüzey alanının azaldığı düşünülmektedir. En yüksek yüzey alanına sahip örnek 3/1 oranında $ZnCl_2$ ile aktive edilen ve 700 °C sıcaklıkta karbonize edilen AT-3/1 $ZnCl_2$ -700 °C adlandırılmalı örnektir. 700 °C karbonizasyon sıcaklığında H_3PO_4 kimyasal aktivasyon ajanı ile elde edilen aktif karbon örneklerinde, 1/1 ve 3/1 ajan oranı ile aktive edilmiş örneklerin yüzey alanları saf ayçiçeği tablasına kıyasla birkaç kat artış göstermiştir. Ajan oranının 5/1'e yükseltilmesi ile yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilebilmiştir. Ancak $ZnCl_2$ ile aktive edilen örneklerin yüzey alanları, H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon örneklerine kıyasla yaklaşık 2 kat daha yüksek bulunmuştur.

- Aktif karbon örneklerinin gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde, örneklerin hem mikro hem de mezo gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. DR (Dubinin-Radushkevich) metodu ile belirlenen mikro gözenek hacimleri kıyaslandığında, $ZnCl_2$ ile aktive edilen örneklerin mikro gözenek hacimleri, H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon örneklerine kıyasla çok daha yüksektir. 1/1 ve 3/1 oranında H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon örneklerinin genel olarak gözenek dağılımları düşük ve 5/1 oranında H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon örneğinin ise mezo gözenek hacminin mikro gözenek hacminden fazla olduğu anlaşılmıştır.
- Ayçiçeği tablası ve aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, saf ayçiçeği tablasının pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapıda, elde edilen aktif karbonların birçoğunun gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile aktive edilerek hazırlanmış aktif karbonların SEM görüntüleri de birbirleri ile kıyaslandığında, gözenek oluşumu ve gözenek boyutunun kimyasal aktivasyon ajanı türü ve oranından BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı sonuçları ile paralel olarak oldukça etkilendiği tespit edilmiştir. Özellikle ajan oranının yetersiz kaldığı düşünülen 1/1 ve 3/1 oranında H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon örneklerinde nispeten gözeneksiz yapılar görüntülenmiştir.
- Ayçiçeği tablası ve aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde, saf biyokütlenin spektrumuna kıyasla aktif karbon örneklerinin spektrumlarında bantların kaybolduğu gözlemlenmiştir ve ham ayçiçeği tablasındaki fonksiyonel grupların çoğu azalmıştır. 3/1 oranında $ZnCl_2$ ile aktive edilen ve 600 °C sıcaklıkta karbonize edilen aktif karbon örneğinin FTIR spektrumunda gözlenen bazı bantlar, tam karbonizasyonun gerçekleştirilmediğini göstermektedir. Benzer şekilde, 1/1 ve 3/1 oranında H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumlarında gözlemlenen bazı bantların aktivasyon ajanı oranı yetersizliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Ayçiçeği tablası ve aktif karbon örneklerinin TG/d[TG] termogramları incelendiğinde, saf biyokütlenin termal kararlılığının elde edilen aktif karbonlara kıyasla daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Analiz sonunda elde edilen rezidü miktarları aktif karbonların termal kararlılığının bir ölçüsü olarak kabul edilebilir.

- Ayçiçeği tablasından hazırlanan aktif karbonların tetrasiklin salım kapasitelerinin incelenebilmesi için, yüzey alanı yüksek ve gözenekli morfolojiye sahip AT-3/1 ZnCl₂-700 °C örneği model olarak seçilmiştir. Aktif karbon örneğinin adsorpsiyon çalışmaları öncesinde, pH 2-11 aralığında zeta potansiyeli değerleri ölçülmüştür. pH=2.53'ün altında aktif karbon yüzeyinin pozitif (+), üzerinde ise negatif (-) yüklü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- AT-3/1 ZnCl₂-700 °C örneğinin ilaç salım kapasitesi belirlenmeden önce, tetrasiklin adsorpsiyonuna başlangıç konsantasyonu, pH ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, tetrasiklin konsantrasyonu 2000 mg/L'de sabit tutulmuş ve pH 4'te 50 °C'de bir gram aktif karbon başına 716 mg tetrasiklin adsorbe olarak maksimum düzeye ulaşmıştır.
- İlaç salım çalışmaları için pH 4 ve 50 °C'de aktif karbon örneğinden ilaç salımı, direkt aktif karbon örneğinden ve aktif karbon ile hazırlanan PVA blendlerinden olmak üzere farklı türlerde incelenmiştir. İlaç salım ortamı pH 7.4 ve 37 °C olarak seçilmiştir ve 1. dakikadan başlayarak 15 gün süresince örnek toplanarak salım profilleri incelenmiştir. PVA ile oluşturulan blendlerin ani salımı direkt ilaç yüklenen aktif karbon örneğine kıyasla daha yüksektir.

5. KAYNAKLAR

- Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Islam, Md.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649-665.
- Ahmadpour, A. and Do, D.D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34(4), 471-479.
- Ai, L., Luo, X., Lin, X. and Zhang, S. (2013). Biosorption behaviors of uranium (VI) from aqueous solution by sunflower straw and insights of binding Mechanism. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(3), 1823-1834.
- Al-Swaidan, H.M. and Ahmad, A. (2011). Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Saudi Arabian Dates Tree's Fronds Wastes. *3rd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering (ICBEE 2011) Singapore*.
- Apaydın-Varol, E. and Pütün, A.E. (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 29-36.
- Basso, M.C., Cerrella, E.G., and Cukierman, A.L. (2002). Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 41(15), 3580-3585.
- Baysal, M., Bilge, K., Yılmaz, B., Papila, M., Yürüm, Y. (2018). Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1702-1713.
- Boyluca, M. (2019). Yer Fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Karbon Türevi Malzemelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Türkiye.
- Ceylan, S. and Topçu, Y. (2014). Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156, 182-188.
- Chen, Y., Wang, F., Duan, L., Yang, H., Gao, J. (2016). Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 487-494.

- Cheikh, D., Garcia-Villen, F., Majdoub, H., Viseras, C. and Zayani, M. B. (2019). Chitosan/beidellite nanocomposite as diclofenac carrier. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 44-53.
- Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R.J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(15), 3132-3143.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M.N.M. and Sulaiman, O. (2014). Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) Stone biomass. *Biomass and Bioenergy*, 61, 167-178.
- Das, D., Samal, D.P. and BC, M. (2015). Preparation of Activated Carbon from Green Coconut Shell and its Characterization. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 06(05).
- Dash, S., Murthy, P.N., Nath, L. and Chowdhury, P. (2010). Kinetic Modeling on Drug Release from Controlled Drug Delivery Systems. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 67(3), 217-223.
- Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W., and Sulaiman, M.Z. (2000). The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. *Carbon*, 38(14), 1925-1932.
- Demiral, H. and Demiral, İ. (2008). Surface properties of activated carbon prepared from wastes. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4), 612-615.
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilitated and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.
- Demirbaş, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of a Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248.
- Dutta, R.K. and Sahu, S. (2012). Development of a novel probe sonication assisted enhanced loading of 5-FU in SPION encapsulated pectin nanocarriers for magnetic targeted drug delivery system. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 82(1), 58-65.
- Fan, M., Marshall, W., Daugaard, D. and Brown, R.C. (2004). Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Bioresource Technology*, 93(1), 103-107.
- Grassi, M. and Grassi, G. (2005). Mathematical Modelling and Controlled Drug Delivery: Matrix Systems. *Current Drug Delivery*, 2(1), 97-116.

- Güngör, C. (2010). Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Hashem, A., Abou-Okeil, A., El-Shafie, A. and El-Sakhawy, M. (2006). Grafting of High α -Cellulose Pulp Extracted from Sunflower Stalks for Removal of Hg (II) from Aqueous Solution. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 135-141.
- Huang, F.C., Lee, C.K., Han, Y.L., Chao, W.C. Chao, H.P. (2014). Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2805-2812.
- Huang, X., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Wang, J.X., Fan, X., Zhao, Y.P., Wei, X.Y. (2016). Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 169, 93-98.
- Jain, M., Garg, V.K. and Kadirvelu, K. (2009). Chromium(VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 365-372.
- Jalali, M. and Aboulghazi, F. (2013). Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(4), 548-555.
- Kang, J., Liu, H., Zheng, Y.M., Qu, J., Chen, P. (2010). Systematic study if synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 117-125.
- Karakuş, D.D. (2021). Kontrollü İlaç Salımı İçin Enjekte Edilebilen Kitosan Kriyojel Mikrokürelerin Geliştirilmesi. (Doktora Tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye.
- Karr C. (2013). Analytical Methods for Coal and Coal Products: Volume II, Academic Press.
- Kristensen, J.B., Felby, C. and Jørgensen, H. (2008). Determining yields in high solids enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 156(1-3), 127-132.
- Kumar, P., Subbarao, S.M.V., Kala, L.D. and Vijay, V.K. (2021). Thermogravimetry and associated characteristics of pearl millet cob and eucalyptus biomass using differential thermal gravimetric analysis for thermochemical gasification. *Thermal Science and Engineering Progress*, 26(1), 101104.

- Li, H., Saeed, A., Jahan, M. S., Ni, Y., Van Heiningen, A. (2010). Hemicellulose Removal from Hardwood Chips in the Pre-Hydrolysis Step of the Kraft-Based Dissolving Pulp Production Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(1), 48-60.
- Li, Y., Du, Q., Wang, X., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., Xia, Y. (2010). Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 583-589.
- López, R., Fernández, C., Fierro, J., Cara, J., Martínez, O., Sánchez, M.E. (2014). Oxy-combustion of corn, sunflower, rape and microalgae bioresidues and their blends from the perspective of thermogravimetric analysis. *Energy*, 74, 845-854.
- López, R., Fernández, C., Gómez, X., Martínez, O., Sánchez, M.E. (2013). Thermogravimetric analysis of lignocellulosic and microalgae biomasses and their blends during combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(1), 295-305.
- Lopez-Velazquez, M.A., Santes, V., Balmaseda, J., Torres-Garcia, E. (2013). Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 170-177.
- Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. *Carbon*, 39(5), 741-749.
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated carbon. *Oxford: Elsevier Ltd., Great Britain*, 3-91.
- Martins, A.C., Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Yamazaki, D.A.S., Bandoch, G. F.G., Asefa, T., Visentainer, J.V., Almeida, V.C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.
- Mbarki, F., Selmi, T., Kesraoui, A., Seffen, M. (2022). Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*, 178, 114546.
- Meng, X., Yang, J., Xu, X., Zhang, L., Nie, Q., Xian, M. (2009). Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy*, 34(1), 1-5.
- Mishra, A., Nanda, S., Parida, M.R., Jena, P.K., Dwibedi, S.K., Samantaray, S.M., Samantaray, D., Mohanty, M.K., Dash, M. (2023). A comparative study on pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of little millet and sunflower stems biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 367, 128231.

- Molina-Sabio, M. and Rodríguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3), 15–25.
- Nabais, J.M.V., Laginhas, C.E.C., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R (2011). Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, 92(2), 234-240.
- Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J. (2012). Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 213, 88-96.
- Onnainty R., Onida B., Paez P., Longhi M., Barresi A. and Granero G. (2016). Targeted chitosan-based bionanocomposites for controlled oral mucosal delivery of chlorhexidine. *International Journal of Pharmaceutics*, 509, 408-418.
- Othmer, K., (1971), Encyclopedia of chemical technology. *M. Dekker Inc.*, 2, 880-920.
- Önal, Y., Akmil-Başar; C., Sarıcı-Özdemir, Ç. and Erdoğan S. (2007). Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 138-143.
- Özçimen, D. (2007). Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Özyurt, İ. (2006). Biyokütle Atık Madde Olarak Ayçiçeği Çekirdeği Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi. (2006). (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, 114, 663-669.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 32-42.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, 43(14), 2857-2868.
- Qian, K., Kumar, A., Patil, K., Bellmer, D., Wang, D., Yuan, W., Huhnke, R.L. (2013). Effects of Biomass Feedstocks and Gasification Conditions on the Physicochemical Properties of Char. *Energies*, 6(8), 3972-3986.

- Resende, F.L.P., and Savage, P.E. (2009). Expanded and Updated Results for Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin in Metal-Free Reactors. *Energy&Fuels*, 23(12), 6213-6221.
- Santos, C., Rovath, C.F., Franke, R.P., Almeida, M.M., Costa, M.E.V. (2009). Spray-dried hydroxyapatite-5-Fluorouracil granules as a chemotherapeutic delivery system. *Ceramics International*, 35(1), 509-513.
- Sassman, S.A., Lee, L.S. (2005). Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation Exchange. *Environmental Science&Technology*, 39, 7452-7459.
- Singh, S., Patil, T., Tekade, S.P., Gawande, M.B., Sawarkar, A.N. (2021). Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: Thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics, and thermodynamic analysis . *Science of The Total Environment*, 783, 147004.
- Tanis, E., Hanna, K., Emmanuel, E. (2008). Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated Quartz. *Colloids and Surfaces A*, 327, 57-63.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10).
- Várhegyi, G., Szabó, P., Till, F., Zelei, B., Antal, M.J., Dai, X. (1998). TG, TG-MS, and FTIR Characterization of High-Yield Biomass Charcoals. *Energy&Fuels*, 12(5), 969-974.
- Vikraman, V.K., Kumar, D.P., Boopathi, G. and Subramanian, P. (2021). Kinetic and thermodynamic study of finger millet straw pyrolysis through thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 342.
- Watkins, D., Nuruddin, Md., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26-32.
- Wei, M., Marrakchi, F., Yuan, C., Cheng, X., Jiang, D., Zafar, F.F., Fu, Y., Wang, S. (2022). Adsorption modeling, thermodynamics, and DFT simulation of tetracycline onto mesoporous and high-surface-area NaOH-activated macroalgae carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 425.
- Wong, P.T. and Choi, S.K. (2015). Mechanisms of drug release in nanotherapeutic delivery systems. *Chemical Reviews*, 115, 3388-3432.

- Xu, X.R. and Li, X.Y. (2010). Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments. *Chemosphere*, 78(4), 0-436.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yılmaz, E. (2019). Çörek Otu Küspesinden Hazırlanan Biyosorbent Yüzeyine Boyar Madde Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- Yih, T.C. and Al-Fandi, M. (2006). Engineered nanoparticles as precise drug delivery systems. *Journal of Cellular Biochemistry*, 97 (6), 1184-1190.
- Zhao, Y., Geng, J., Wang, X., Gu, X., Gao, S. (2011). Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects. *Ecotoxicology*, 20(5), 1141-1147.
- Zhao, D., Li, H., Zhang, J., Fu, L., Liu, M., Fu, J., Ren, P. (2012). Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1490-1494.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cahide Nur SAVAŞ

Doğum tarihi ve yeri : 03.05.1998 Havza/Samsun

e-posta : cahidenur16@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2023
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2020
Lise	Necatibey Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	2016