T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYON-SEÇİÇİ ELEKTROD SİSTEMİ KULLANILARAK ÇEŞİTLİ KİRLETİCİLERİN SULU ORTAMDAN GİDERİMİ: OPTİMİZASYON, DENGE VE KİNETİK ÇALIŞMALARI

Gülsüm ÖZÇELİK

DANIŞMAN
Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, 21.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

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

ÖNSÖZ

Tez sürecimin başından sonuna kadar bana her zaman yol gösteren, hiçbir konuda yardımlarını, yönlendirmelerini ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ'ye;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her daim yardımcı olan ve hiçbir sorumu cevapsız bırakmayan Araştırma Görevlisi Ebru KURTULBAŞ ŞAHİN'e;

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve desteğini eksik etmeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT'e;

İyi niyetiyle beni destekleyen, yol gösteren ve arkadaşlık eden Dr. Öğretim Üyesi Ferda CİVAN ÇAVUŞOĞLU'na;

Çalışmalarım boyunca her türlü maddi olanağı sağlayan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'ya ve laboratuvarlarını kullanmama izin veren Beykent Üniversitesi'ne;

Sevgisini ve güvenini her zaman arkamda hissettiren, anlayışları ve destekleriyle eğitim hayatımı kolaylaştıran canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2020 Gülsüm ÖZÇELİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xx**
ÖZET ..... **xxiii**
SUMMARY ..... **xxvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. ADSORPSİYON 4
2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizması 6
2.1.2. Ticari Adsorbanlar 6
2.1.2.1. Aktif Karbon 7
2.1.2.2. Aktif Alümina 8
2.1.2.3. Zeolitler 8
2.1.2.4. Silika Jel 8
2.1.2.5. Reçineler 9
2.1.3. Adsorpsiyon Türleri 10
2.1.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon) 10
2.1.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon) 10
2.1.3.3. İyonik Adsorpsiyon (Değişim Adsorpsiyonu) 11
2.1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 12
2.1.4.1. Adsorban Özellikleri 13
2.1.4.2. Adsorbat Özellikleri 13
2.1.4.3. Sıcaklık Etkisi 14
2.1.4.4. pH Etkisi 14
2.1.4.5. Temas Süresinin Etkisi 15
2.1.4.6. Adsorban Miktarının Etkisi 15
2.1.4.7. İyonik Kuvvetin Etkisi 15
2.1.5. Adsorpsiyon Kinetiği 16

2.1.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 16
2.1.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 17
2.1.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli 18
2.1.6. Adsorpsiyon İzotermleri 19
2.1.6.1. Langmuir İzotermi 19
2.1.6.2. Freundlich İzotermi 21
2.1.6.3. Temkin İzotermi 22
2.1.6.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi 23
2.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 24
2.2. BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBATLAR 26
2.2.1. Karbamazepin 26
2.2.2. İbuprofen 28
2.2.3. Metilen Mavisi 30
2.3. BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBANLAR 32
2.3.1. Bentonit 32
2.3.2. Amberlit XAD Reçineleri 32
2.3.2.1. XAD-2 34
2.3.2.2. XAD-4 35
2.3.2.3. XAD-7 35
2.3.2.4. XAD-16 35
2.4. DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON 36
2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 38
2.5.1. Amberlit XAD Reçineleriyle Yapılan Çalışmalar 38
2.5.2. Bentonitle Yapılan Çalışmalar 44
3. MALZEME VE YÖNTEM 51
3.1. DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER 51
3.2. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR 51
3.3. KARBAMAZEPİN, İBUPROFEN VE METİLEN MAVİSİ ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI 52
3.4. ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI 53
3.5. ÇALIŞMA YÖNTEMİ 53
3.6. KALİBRASYON EĞRİSİNİN OLUŞTURULMASI 54
3.7. DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI 55
3.8. GERÇEKLEŞTİRİLEN DENEMELER 56
4. BULGULAR 57

4.1. KARBAMAZEPİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ 57
4.1.1. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon Çalışmaları 57
4.1.2. Temas Süresinin Belirlenmesi 69
4.1.3. Adsorban Miktarı Etkisi 75
4.1.4. pH Etkisi 77
4.1.5. Başlangıç Karbamazepin Konsantrasyonu Etkisi 80
4.1.6. Sıcaklık Etkisi 81
4.1.7. İyonik Kuvvetin Etkisi 82
4.1.8. Adsorpsiyon Kinetiği 88
4.1.9. Adsorpsiyon İzotermleri 92
4.1.10. Termodinamik Çalışmalar 109
4.2. İBUPROFENİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ 114
4.2.1. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon Çalışmaları 114
4.2.2. Temas Süresinin Belirlenmesi 121
4.2.3. Adsorban Miktarı Etkisi 126
4.2.4. pH Etkisi 127
4.2.5. Başlangıç İbuprofen Konsantrasyonu Etkisi 129
4.2.6. Sıcaklık Etkisi 130
4.2.7. İyonik Kuvvetin Etkisi 132
4.2.8. Adsorpsiyon Kinetiği 138
4.2.9. Adsorpsiyon İzotermleri 142
4.2.10. Termodinamik Çalışmalar 159
4.3. METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ 163
4.3.1. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon Çalışmaları 163
4.3.2. Temas Süresinin Belirlenmesi 169
4.3.3. Adsorban Miktarı Etkisi 173
4.3.4. pH Etkisi 174
4.3.5. Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonu Etkisi 176
4.3.6. Sıcaklık Etkisi 177
4.3.7. İyonik Kuvvetin Etkisi 178
4.3.8. Adsorpsiyon Kinetiği 183
4.3.9. Adsorpsiyon İzotermleri 187
4.3.10. Termodinamik Çalışmalar 196

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 199
KAYNAKLAR 206
ÖZGEÇMİŞ 222

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Adsorpsiyonun temel terimleri (Worch, 2012) 4

Şekil 2.2: Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu (Tunç Dede, 2018) 6

Şekil 2.3: Karbamazepinin moleküler yapısı (Zhang, Geißen, & Gal, 2008)..... 27

Şekil 2.4: İbuprofenin moleküler yapısı (Essandoh, Kunwar, Pittman Jr, Mohan, & Mlsna, 2015)..... 28

Şekil 2.5: Metilen mavisinin moleküler yapısı 30

Şekil 2.6: XAD-2, XAD-4 ve XAD-16 reçineleri gibi polistiren divinil benzen kopolimerlerinin yapısı (Xu, Zhang, & Fang, 2003) 34

Şekil 2.7: XAD-7 reçinesi gibi poliakrilik asit ester polimeri yapısı (Xu, Zhang, & Fang, 2003)..... 34

Şekil 3.1: PG INSTRUMENT-T60 UV-Görünür Spektrofotometresi……..51

Şekil 3.2: Hanna HI5522-02 pH/ISE/EC metre 52

Şekil 3.3: Karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi kalibrasyon grafiği 55

Şekil 4.1: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler……..60

Şekil 4.2: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) XAD-7 reçine miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi = 17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (XAD-7 reçine miktarı = 0.175 g) ve (c) çözelti hacmine XAD-7 reçine miktarının bir fonksiyonu olarak (hız = 125 rpm)..... 62

Şekil 4.3: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler..... 66

Şekil 4.4: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) bentonit miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi = 17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (bentonit miktarı = 0.075 g) ve (c) çözelti hacmine bentonit miktarının bir fonksiyonu olarak (hız = 125 rpm)..... 68

Şekil 4.5: Karbamazepinin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisi..... 70

Şekil 4.6: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı etkisi 76

Şekil 4.7: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 79

Şekil 4.8: Başlangıç karbamazepin konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi 80

Şekil 4.9: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 82

Şekil 4.10: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür etkisi..... 83

Şekil 4.11: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür giderimi..... 84

Şekil 4.12: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür etkisi 85

Şekil 4.13: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür giderimi..... 86

Şekil 4.14: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat etkisi..... 87

Şekil 4.15: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat giderimi 88

Şekil 4.16: Yalancı birinci derece kinetik hız modeli 89

Şekil 4.17: Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli..... 89

Şekil 4.18: Partikül içi difüzyon hız modeli 90

Şekil 4.19: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi..... 93

Şekil 4.20: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi 93

Şekil 4.21: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi..... 94

Şekil 4.22: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi 94

Şekil 4.23: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi..... 96

Şekil 4.24: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi 96

Şekil 4.25: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi..... 97

Şekil 4.26: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi 97

Şekil 4.27: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi 99

Şekil 4.28: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi 99

Şekil 4.29: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi 100

Şekil 4.30: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi 100

Şekil 4.31: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi 102

Şekil 4.32: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi 102

Şekil 4.33: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi 103

Şekil 4.34: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi 103

Şekil 4.35: Karbamazepinin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 110

Şekil 4.36: Karbamazepinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 111

Şekil 4.37: Karbamazepinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 111

Şekil 4.38: Karbamazepinin bentonit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 112

Şekil 4.39: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler 117

Şekil 4.40: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) XAD-7 reçine miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi = 17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (XAD-7 reçine miktarı = 0.175 g) ve (c) çözelti hacmine XAD-7 reçine miktarının bir fonksiyonu olarak (hız = 125 rpm) 120

Şekil 4.41: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisi 122

Şekil 4.42: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı etkisi 126

Şekil 4.43: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 129

Şekil 4.44: Başlangıç ibuprofen konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi 130

Şekil 4.45: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 132

Şekil 4.46: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür etkisi..... 133

Şekil 4.47: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür giderimi..... 134

Şekil 4.48: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür etkisi 135

Şekil 4.49: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür giderimi..... 136

Şekil 4.50: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat etkisi..... 137

Şekil 4.51: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat giderimi 138

Şekil 4.52: Yalancı birinci derece kinetik hız modeli 139

Şekil 4.53: Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli..... 139

Şekil 4.54: Partikül içi difüzyon hız modeli 140

Şekil 4.55: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi 143

Şekil 4.56: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi..... 143

Şekil 4.57: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi 144

Şekil 4.58: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi..... 144

Şekil 4.59: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi 146

Şekil 4.60: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi..... 146

Şekil 4.61: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi 147

Şekil 4.62: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi..... 147

Şekil 4.63: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi 149

Şekil 4.64: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi..... 149

Şekil 4.65: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi 150

Şekil 4.66: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi..... 150

Şekil 4.67: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi 152

Şekil 4.68: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi 152

Şekil 4.69: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi..... 153

Şekil 4.70: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi..... 153

Şekil 4.71: İbuprofenin XAD-2 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 160

Şekil 4.72: İbuprofenin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 160

Şekil 4.73: İbuprofenin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 161

Şekil 4.74: İbuprofenin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 161

Şekil 4.75: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler 166

Şekil 4.76: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) XAD-7 reçine miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi = 17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (XAD-7 reçine miktarı = 0.175 g) ve (c) çözelti hacmine XAD-7 reçine miktarının bir fonksiyonu olarak (hız = 125 rpm) 168

Şekil 4.77: Metilen mavisinin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisi 170

Şekil 4.78: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı etkisi 173

Şekil 4.79: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 175

Şekil 4.80: Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi 176

Şekil 4.81: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 178

Şekil 4.82: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür etkisi..... 179

Şekil 4.83: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür giderimi..... 180

Şekil 4.84: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür etkisi 180

Şekil 4.85: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür giderimi 181

Şekil 4.86: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat etkisi 182

Şekil 4.87: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat giderimi 183

Şekil 4.88: Yalancı birinci derece kinetik hız modeli 184

Şekil 4.89: Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli 184

Şekil 4.90: Partikül içi difüzyon hız modeli 185

Şekil 4.91: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi 188

Şekil 4.92: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi 188

Şekil 4.93: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Temkin izotermi 189

Şekil 4.94: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi 189

Şekil 4.95: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi 191

Şekil 4.96: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi ... 191

Şekil 4.97: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Temkin izotermi 192

Şekil 4.98: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi 192

Şekil 4.99: Metilen mavisinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 197

Şekil 4.100: Metilen mavisinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 197

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Adsorpsiyon odaklı işlemlerin temel pratik uygulamaları (Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini, 2019) 5

Tablo 2.2: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (İnci, 2019) 11

Tablo 2.3: Karbamazepinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Zhang, Geißen, & Gal, 2008; Bui & Choi, 2010)..... 27

Tablo 2.4: İbuprofenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Aral, 2019; Bui & Choi, 2010)..... 29

Tablo 2.5: Metilen mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Bilgiç, 2015)..... 30

Tablo 2.6: XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin yüzey özellikleri ve kullanım alanları (Kurtulbaş, 2017)..... 36

Tablo 3.1: Karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi kalibrasyon eğrisi denklemleri.....55

Tablo 4.1: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi adsorpsiyonu için çalışma parametreleri.....58

Tablo 4.2: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri 58

Tablo 4.3: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi..... 59

Tablo 4.4: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu istatiksel belirteçler..... 59

Tablo 4.5: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması 63

Tablo 4.6: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için çalışma parametreleri 64

Tablo 4.7: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri..... 64

Tablo 4.8: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi 65

Tablo 4.9: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu istatiksel belirteçler..... 65

Tablo 4.10: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması 69

Tablo 4.11: XAD-2 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 71

Tablo 4.12: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 72

Tablo 4.13: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 73

Tablo 4.14: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 74

Tablo 4.15: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 75

Tablo 4.16: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 78

Tablo 4.17: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 81

Tablo 4.18: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler 91

Tablo 4.19: Karbamazepinin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 95

Tablo 4.20: Karbamazepinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 98

Tablo 4.21: Karbamazepinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 101

Tablo 4.22: Karbamazepinin bentonit üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 104

Tablo 4.23: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 105

Tablo 4.24: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 106

Tablo 4.25: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 107

Tablo 4.26: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 108

Tablo 4.27: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler 112

Tablo 4.28: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için çalışma parametreleri 114

Tablo 4.29: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri 115

Tablo 4.30: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi 116

Tablo 4.31: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu istatiksel belirteçler 117

Tablo 4.32: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması 120

Tablo 4. 33: İbuprofenin bentonit üzerine % adsorpsiyonu 121

Tablo 4.34: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 123

Tablo 4.35: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 124

Tablo 4.36: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 125

Tablo 4.37: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 125

Tablo 4.38: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 128

Tablo 4.39: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 131

Tablo 4.40: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler 141

Tablo 4.41: İbuprofenin XAD-2 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 145

Tablo 4.42: İbuprofenin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 148

Tablo 4.43: İbuprofenin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 151

Tablo 4.44: İbuprofenin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 154

Tablo 4.45: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri... 155

Tablo 4.46: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri... 156

Tablo 4.47: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri... 157

Tablo 4.48: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 158

Tablo 4.49: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler..... 162

Tablo 4.50: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için çalışma parametreleri 164

Tablo 4.51: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri 164

Tablo 4.52: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi..... 165

Tablo 4.53: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu istatiksel belirteçler.... 165

Tablo 4.54: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması 169

Tablo 4.55: Metilen mavisinin bentonit üzerine % adsorpsiyonu 170

Tablo 4.56: Metilen mavisinin XAD-2 ve XAD-4 reçineleri üzerine % adsorpsiyonu..... 171

Tablo 4.57: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 172

Tablo 4.58: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri 172

Tablo 4.59: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 175

Tablo 4.60: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 177

Tablo 4.61: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler..... 186

Tablo 4.62: Metilen mavisinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 190

Tablo 4.63: Metilen mavisinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri 193

Tablo 4.64: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 194

Tablo 4.65: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 195

Tablo 4.66: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler..... 198

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

% : Yüzde

A⁰ : Angstrom

Ads : Adsorpsiyon

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti

B : Adsorpsiyon ısısına bağlı sabit

b_T : Temkin izoterm sabiti

C : Adsorbanla adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığını gösteren bir sabit

°C : Santigrat derece

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu

C_e : Adsorbatın denge konsantrasyonu

cm : Santimetre

dak : Dakika

E : Adsorplanan maddenin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi

ε : Adsorpsiyon potansiyeli

g : Gram

ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerji değişimi

ΔH^0 : Standart entalpi değişimi

J : Joule

K : Kelvin

K' : Dubinin–Radushkevich izoterm sabiti

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

kcal : Kilokalori

K_d : Dağılım katsayısı

K_F : Freundlich izoterm sabiti

kg : Kilogram

k_i : Partikül içi difüzyon hızı sabiti

kJ : Kilojoule

K_L	: Langmuir izoterm sabiti
L	: Litre
M	: Molar
m	: Adsorban miktarı
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmHg	: Milimetre civa
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
nm	: Nanometre
q_t	: Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
q_e	: Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
q_m	: Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı
r	: Yarıçap
R	: İdeal gaz sabiti
R^2	: Belirleme katsayısı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
ΔS^o	: Standart entropi değişimi
t	: Süre
T	: Mutlak sıcaklık
V	: Çözelti hacmi
vb.	: Ve benzeri

Kısaltmalar	**Açıklama**
Abs	: Absorbans
ANOVA	: Varyans analizi
CBZ	: Karbamazepin
CBZ-diol	: trans-10,11-dihidro-10,11-dihidroksikarbamazepin
CBZ-epoksit	: 10,11-dihidro 10,11-ekoksikarbamazepin
D-R	: Dubinin–Radushkevich
EC	: Elektriksel iletkenlik
HCl	: Hidroklorik asit
IBF	: İbuprofen
ISE	: İyon seçici elektrod

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

MB : Metilen mavisi

NaCl : Sodyum klorür

NaF : Sodyum florür

NaOH : Sodyum hidroksit

$Pb(C_2H_3O_2)_2$: Kurşun (II) asetat

RSM : Yanıt Yüzey Metodolojisi

UV : Ultraviyole

ÖZET

İYON-SEÇİCİ ELEKTROD SİSTEMİ KULLANILARAK ÇEŞİTLİ KİRLETİCİLERİN SULU ORTAMDAN GİDERİMİ: OPTİMİZASYON, DENGE VE KİNETİK ÇALIŞMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülsüm ÖZÇELİK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

Canlı nüfusun artmasıyla birlikte dünya üzerinde pek çok değişiklik ve bozunma meydana gelmektedir. Hastalıkların teşhisi ve tedavisi için üretilen ilaçların bilinçsiz ve kontrolsüz biçimde kullanılması ve hatta kullanılmadan atılmaları su kaynakları için büyük tehdit oluşturmaktadır. Tıbbi ilaçlar vücuttaki metabolik faaliyetler sonucunda parçalanarak veya bozunmadan idrar yoluyla atılmaktadır. Etken maddeler bu şekilde kanalizasyona ve hatta arıtma tesislerine kadar ulaşarak su kaynaklarını kirletir. İlaç etken maddelerinin yanı sıra tekstil endüstrisinin gelişmesiyle birlikte kullanılan boyar madde miktarları kirletici gruplar arasında üst sıralara yükselmiştir. Atıksulara verilen birçok boyar madde çevre ve halk sağlığı için istenmeyen etkilere yol açmaktadır. Bu kirlilikler çevre ve insan sağlığı için büyük tehditler oluşturduğundan acil önlemler alınması gerekmektedir.

Epilepsi tedavisinde kullanılan karbamazepin, ağrı kesici, ateş düşürücü olarak kullanılan ibuprofen ilaç etken maddeleri ve pamuk, ahşap ve ipek boyamada yaygın olarak kullanılan metilen mavisi biyolojik arıtma sırasında önemli ölçüde uzaklaştırılmaz. Bu tez kapsamında atıksularda büyük miktarlarda bulunan ve canlıların sağlığı için önemli bir tehdit unsuru olan karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin adsorpsiyon prosesleriyle giderilmesi incelenmiştir.

Bu çalışmada, karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin sulu ortamlardan gideriminde çeşitli makro gözenekli reçineler (XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16) ve bentonit adsorban olarak kullanılmıştır. Optimum koşulları belirlemek için Design Expert (versiyon 12) programının yanıt yüzey yöntemi (RSM) yaklaşımı olan Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılmıştır. Temas süresi, adsorban miktarı, pH, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik kuvvetin (NaCl, NaF ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$) söz konusu adsorpsiyon proseslerine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için kinetik çalışmalar (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri) ve denge çalışmaları (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon sistemlerinin termodinamik özellikleri belirlenmiştir.

Karbamazepin adsorpsiyonunda reçineler için maksimum verimi (≈ %99) elde etmek için optimum adsorpsiyon koşulları (145 rpm çalkalama hızı altında 0.23 g reçine/19.89 mL çözelti), bentonit için ise maksimum verimi (≈ %80) elde etmek için optimum adsorpsiyon koşulları (136 rpm çalkalama hızı altında 0.1 g reçine/10 mL çözelti), ibuprofen giderilmesinde maksimum verimi (≈ %90) elde etmek için optimum adsorpsiyon koşulları (150 rpm çalkalama hızı altında 0.25 g reçine/11.31 mL çözelti) ve metilen mavisi adsorpsiyonunda maksimum verimi (> %99) elde etmek için optimum adsorpsiyon koşulları (149 rpm çalkalama hızı altında 0.21 g reçine/10.07 mL çözelti) belirlenmiştir. pH reçineler üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda etkili bir parametre olarak gözlenmemiştir ancak bentonit için asidik ortam karbamazepin giderimini arttırmıştır. İbuprofen adsorpsiyonunda asidik ortam, kirleticinin uzaklaştırılmasını arttırmış olup metilen mavisi giderimini ise azaltmıştır. Seçilmiş olan iyonların (klor, flor ve kurşun) varlığı, karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi adsorpsiyon verimlerini azaltmıştır.

Tüm adsorpsiyon prosesleri yalancı ikinci derece kinetik modelle oldukça uyumludur. Belirleme katsayıları (R^2) karbamazepin için ≥0.98, ibuprofen için ≥0.99 ve metilen mavisi için ≥0.91 olarak bulunmuştur. Ayrıca deneysel ve tahmin edilen adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki zayıf fark bu kinetik modelin tatmin edici sonuçlar verdiğini göstermektedir. Denge çalışmaları sonucunda elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Karbamazepin adsorpsiyonunda, XAD-4 reçinesi ve bentonit için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemi işaret etmektedir. Ancak XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için negatif ΔG^0 değerleri sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (293 K'de XAD-16 reçinesi hariç). Pozitif ΔH^0 değerleri adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğunu göstermiştir. ΔS^0'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını göstermiştir. İbuprofen adsorpsiyonunda, XAD-2, XAD-4 (308 K hariç), XAD-7 ve XAD-16 (303 K ve 308 K hariç) reçineler için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemi işaret etmektedir. Pozitif ΔH^0 değerleri adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğunu göstermiştir. Sadece XAD-2 reçinesi için negatif entalpi değişimi değeri prosesin ekzotermik olduğunu göstermiştir. XAD-2 reçinesi için ΔS^0'nin negatif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın azaldığını göstermiştir. Diğer reçineler için ΔS^0'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını göstermiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda ise, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemi işaret etmektedir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, endotermik süreci gösteren pozitif entalpi değişimi ile de desteklenmiştir. ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını göstermiştir.

Temmuz 2020, 250 sayfa.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, atıksu, bentonit, Box-Behnken tasarımı, boyar madde, ilaç etken maddesi, iyonik kuvvet, makro gözenekli reçine, optimizasyon.

SUMMARY

REMOVAL OF SEVERAL POLLUTANTS FROM AQUEOUS MEDIA BY ION-SELECTIVE ELECTRODE SYSTEM: OPTIMIZATION, EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES

M.Sc. THESIS

Gülsüm ÖZÇELİK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

With the increase in the living population, many changes and degradations occur in the world. The unconscious and uncontrolled use of drugs produced for the diagnosis and treatment of diseases and even their disposal without use pose a great threat to water resources. Medical drugs are degrading as a result of metabolic activities in the body or excreted in the urine without breaking down. The active substances thus reach the sewage and even the treatment plants, polluting the water resources. Along with the development of the textile industry, the amount of dyestuff used rose to the top among the pollutant groups as well as pharmaceutical active ingredients. Many dyestuff given to wastewater cause undesirable effects for the environment and public health. Urgent measures must be taken as these impurities pose major threats to the environment and human health.

Carbamazepine used in the treatment of epilepsy, ibuprofen used as antipyretics and painkillers, and methylene blue, commonly used in cotton, wood and silk dyeingare are not significantly removed during biological treatment. Within the scope of this thesis, the removal of carbamazepine, ibuprofen and methylene blue, which are present in large quantities in

wastewater and which is an important threat to the health of living things, was investigated using adsorption processes.

In this study, various macroporous resins (XAD-2, XAD-4, XAD-7 and XAD-16) and bentonite as adsorbents were used to remove carbamazepine, ibuprofen and methylene blue from aqueous media. Box-Behnken design of the response surface approach was used to determine the optimum conditions through of Design Expert software (version 12). Effects of contact time, adsorbent amount, pH, initial adsorbate concentration, temperature and ionic strength (NaCl, NaF and $Pb(C_2H_3O_2)_2$) on the related adsorption processes were investigated. Kinetic studies (pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion kinetic models) and equilibrium studies (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models) were performed to understand the mechanism of adsorption. The thermodynamic properties of the adsorption systems were determined with the obtained data.

Optimum adsorption conditions for resins (0.23 g resin/19.89 mL solution under 145 rpm shaking speed) to achieve maximum efficiency (≈ 99% removal), for bentonite (0.1 g bentonite/10 mL solution under 136 rpm shaking speed) to achieve maximum efficiency (≈ 80% removal), in carbamazepine adsorption; removal of ibuprofen, the optimum adsorption conditions (0.25 g resin/11.31 mL solution under 150 rpm shaking speed) to achieve maximum efficiency (≈ 90% removal),; and removal of methylene blue, the optimum adsorption conditions (0.21 g resin/10.07 mL solution under 149 rpm shaking speed) were found to obtain maximum efficiency (> %99 removal). pH has not been observed as an effective parameter in carbamazepine adsorption on resins, but the acidic medium has increased carbamazepine removal for bentonite. The acidic medium increased the removal of ibuprofen but reduced the removal of methylene blue. Occurance of the selected ions (fluorine, chlorine and lead) reduced the adsorption of both pharmaceutical active ingredients and methylene blue.

All adsorption processes are quite compatible with the pseudo-second order kinetic model. The determination coefficients (R^2) were found to be ≥0.98 for carbamazepine, ≥0.99 for ibuprofen and ≥0.91 for methylene blue. In addition, the weak difference between experimental and predicted adsorption capacities shows that this kinetic model gives satisfactory results. Thermodynamic parameters were calculated using the data obtained as a result of equilibrium studies. In carbamazepine adsorption, positive ΔG^0 values for XAD-4 resin and bentonite are signs of a non-spontaneous system. However, negative ΔG^0 values for XAD-7 and XAD-16 resins indicate that the system is spontaneous (except for XAD-16 resin at 293 K). Positive ΔH^0 values indicate that adsorption processes are endothermic. Positive values of ΔS^0 indicate an increased randomness at the solid-solution interface. In ibuprofen adsorption, positive ΔG^0 values for XAD-2, XAD-4 (except at 308 K), XAD-7 and XAD-16 (except at 303 K and 308 K) resins are indicative of a non-spontaneous system. Positive ΔH^0 values show that adsorption processes are endothermic. The negative enthalpy change value for XAD-2 resin only indicates that the process is exothermic. The negative value of ΔS^0 for XAD-2 resin demonstrates that the randomness at the solid-solution interface decreases. The positive values of ΔS^0 for other resins indicates that the randomness at the solid-solution interface increases. In methylene blue adsorption, positive ΔG^0 values for XAD-7 and XAD-16 resins indicate a non-spontaneous system. The non-spontaneous structure of the system is also supported by positive enthalpy change that indicates the endothermic process. The positive value of ΔS^0 demonstrates that the randomness at the solid-solution interface increases.

July 2020, 250 pages.

Keywords: Adsorption, wastewater, bentonite, Box-Behnken design, dyestuff, pharmaceutical active ingredient, ionic strength, macroporous resin, optimization.

1. GİRİŞ

Sanayileşmenin hızla gelişmesi, nüfus artışı ve uzun vadeli kuraklık gibi nedenlerle artan talep ve temiz su kaynaklarının yetersizliği dünya çapında büyük bir sorun haline gelmiştir. Kirleticilerin doğal su döngüsüne aşırı derecede boşalması nedeniyle su kontaminasyonu artmaktadır (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010). Canlı popülasyondaki artışla dünyada çeşitli değişiklikler ve bozulmalar yaşanmaktadır. Hastalıkların teşhisi ve tedavisi için üretilen ilaçların bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı su kaynakları için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Vücuttaki metabolik aktivitelerin bir sonucu olarak, tıbbi ilaçlar parçalanma veya bozunma olmadan idrarla atılırlar. Bu şekilde, aktif maddeler kanalizasyona ve hatta arıtma tesislerine ulaşarak su kaynaklarını kirletmektedir. İlk olarak 1970'lerde, atıksu arıtma tesisinin atıksuyunda klorofilik asit ve aktif metabolitlerin belirlenmesi sorunun ne kadar büyük olduğunu göstermiştir. Atıksu deşarjında bulunan ilaç aktif maddeleri, hormonal sistemi olumsuz etkiler. Doğada yer alan ilaç kalıntılarının en iyi bilinen etkisi dirençli patojenik mikroorganizmaların artmasıdır (Özçelik, Kurtulbaş, Bilgin, & Şahin, 2019).

Farmasötik ürünlerin artan üretimi ve tüketimi kaçınılmaz olarak çok çeşitli sentetik organik bileşiklerin çevreye salınmasına neden olur. Karbamazepin (CBZ), epilepsi, depresyon ve zihinsel bozuklukların tedavisinde kullanılır. Yılda 1000 tondan fazla tahmini küresel tüketim ile yaygın olarak reçete edilir. Bu sebeple, suda yaygın olarak bulunur ve kimyasal stabilitesi nedeniyle geleneksel biyolojik arıtma sırasında önemli ölçüde uzaklaştırılmaz (Deng, Ok, Mohan, Pittman Jr, & Dou, 2019). Karbamazepin konsantrasyonları ham kanalizasyonda 6.3 µg/L, atıksu arıtma tesisinde 17.3-22 µg/L, nehir sisteminde 1.283 µg/L ve içme suyunda 0.25 µg/L olarak belirlenmiştir (ElHussein, Şahin, & Bayazit, 2020). İbuprofen, ağrı kesici ve ateş düşürücü özellikleri bulunan geniş küresel bir tüketime sahip steroidal olmayan bir anti-enflamatuar ilaçtır. İbuprofenin endokrin yıkıcı aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca bu maddenin sürekli birikmesi ciddi çevre sorunlarına neden olabilir. (Essandoh, Kunwar, Pittman Jr, Mohan, & Mlsna, 2015).

Kirleticilerin önemli sınıflarından biri de boyalardır. Boyalar, suya girdikten sonra sentetik bir kökene ve biyolojik olarak parçalanmasını daha kararlı ve zor hale getiren karmaşık bir moleküler yapıya sahiptirler (Gupta, 2009). Boya imalat ve tüketim endüstrilerinden çıkan

atıksuların deşarjı, alıcı akışlara renk kazandırır ve estetik değerini etkiler. Renk, güneş ışığının sulara nüfuz etmesine müdahale eder, fotosentezi geciktirir, sudaki biyolojik canlıların büyümesini engeller ve su kütlelerinde gaz çözünürlüğüne müdahale eder. Atıksu yüklü boyaların atıksu tesislerine veya çevreye doğrudan boşaltılması, toksik kanserojen bozunma ürünlerinin oluşumuna neden olabilir (Hamdaoui, 2006). Tekstil endüstrisinde boyaların geniş kullanımı, özellikle su kirliliği gibi çeşitli çevresel sorunlara yol açmıştır. Metilen mavisi (MB), kategorisindeki diğer tüm boyalar arasında en yaygın kullanılan renklendiricidir ve genellikle pamuk ve ipek boyamak için kullanılır. Bu boyanın su üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle umumi su kaynaklarına deşarj edilmeden önce atık akışlarından uzaklaştırılması çevre açısından oldukça önemlidir (Yang & Qiu, 2010).

Biyolojik bozunma, fotokataliz, ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri, atıksudan farmasötik ve boyar maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Ancak bu yöntemler ara ürün oluşumu, yüksek toksisite, pahalı olması ve operasyonel olarak karmaşık olmaları sebepleriyle tercih edilmez (Kyzas, Fu, Lazaridis, Bikiaris, & Matis, 2015). Çözücü ekstraksiyonu, bu tür ortamlardan kirleticileri geri kazanmak için bir seçenek olabilir, ancak seçiciliği nispeten düşüktür. Ek maliyetler ve atık üretimi ile sonuçlanan daha fazla saflaştırma gerekebilir. Çözücülerin neden olduğu ekolojik sorunlar, daha kolay, daha etkili, daha seçici ve daha yeşil teknolojilerin geliştirilmesini zorlamıştır. Adsorpsiyon prosesleri, farmasötik ve boyalar gibi maddeleri az miktarda çok çeşitli kimyasal bileşenler içeren karmaşık bir ortamdan ayırmak için kullanılan ayrıca rejenerasyonda düşük maliyet ve basitliğe sahip bir ayırma yöntemidir. Ayrıca, alternatif yöntemlere kıyasla tasarım, işletme ve ölçeklendirme açısından basit bir yöntemdir. Ayrıca toksik çözücülerin kullanılmasını önler ve bozulmayı en aza indirir (Özçelik, Kurtulbaş, Bilgin, & Şahin, 2019).

Karbamazepin ve ibuprofen gibi yüksek çevresel riskleri olan farmasötiklerin adsorpsiyon prosesleri ile sulu ortamdan ayrılmasında çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Doğal kil (Khazri, Ghorbel-Abid, Kalfat, & Trabelsi-Ayadi, 2017), aktif karbon (Dickenson & Drewes, 2010), gözenekli silika (Bui & Choi, 2009; Bui & Choi, 2010; Bui, Pham, Le, & Choi, 2013) ve doğal kumlu tortu (Scheytt, Mersmann, Lindstädt, & Heberer, 2005) bunlardan bazılarıdır. Gözenekli yapıya sahip metal organik çerçeveler de, ilgili farmasötik aktif maddelerin atıksudan uzaklaştırılması için popüler olmuştur (Zhao, ve diğerleri, 2016). Karbamazepinin sulu ortamlardan adsorpsiyonu için makro gözenekli Amberlit reçinelerden XAD-7 daha önce

rapor edilmiştir (Domínguez-Vargas, Gonzalez, Palo, & Cuerda-Correa, 2013; Domínguez, González, Palo, & Cuerda-Correa, 2011). Ancak bu çalışmalarda izoterm ve kinetik modeller incelenmiştir. Ayrıca bilindiği kadarıyla, CBZ'nin bentonit adsorpsiyonu hakkında sadece izotermlerin (sadece Langmuir ve Freundlich denklemleri) ve kinetiklerin (yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri) araştırıldığı sadece bir rapor vardır (Salihi & Mahramanlıoğlu, 2014). İbuprofen adsorpsiyonunda ise XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleriyle bilinen herhangi bir çalışma yoktur.

Adsorpsiyon prosesiyle metilen mavisinin sulu ortamdan uzaklaştırılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. MB adsorpsiyonu için ticari olarak aktif karbon kinetiğe göre araştırılmıştır (Kumar, 2006). MB'nin sulu ortamdan adsorpsiyonunda kaolinit (Ghosh & Bhattacharyya, 2002), doğal zeolit (Han, ve diğerleri, 2009), perlit (Doğan, Alkan, Türkyilmaz, & Özdemir, 2004) ve bentonit (Hong, Wen, He, Gan, & Ho, 2009) gibi iyon değişim özelliklerine sahip mineral adsorbanlar da kullanılmıştır. Grafen oksit (Zhang, ve diğerleri, 2011; Yan, ve diğerleri, 2014), grafen oksit içeren nanokompozitler (Fan, ve diğerleri, 2012; Yang, ve diğerleri, 2013; Wu, ve diğerleri, 2014; Shi, Li, Zhong, & Xu, 2014; Gui, ve diğerleri, 2014) ve karbon nanotüplerin (Yao, Xu, Chen, Xu, & Zhu, 2010; Li, ve diğerleri, 2013) MB'nin atıksudan uzaklaştırılması için iyi adsorbanlar olduğu bildirilmiştir. Öte yandan, makro gözenekli reçinelerin denge, kinetik ve termodinamik çalışmalara bağlı olarak MB'nin adsorpsiyonu için başarılı adsorbanlar olduğu bildirilmiştir. MB adsorpsiyonu için 717, AB-8 ve D001 reçinelerinin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır (Hu, ve diğerleri, 2013). Benzer amaçlar için XAD-4 reçinesini kullanılmıştır (Zhang, Li, Jiang, & Zhang, 2006). Bilindiği kadarıyla, seçilen reçinelerin sadece izotermler açısından araştırıldığı XAD-7 ve XAD-16 reçinelerine MB adsorpsiyonu hakkında sadece bir rapor vardır (Kerkez, Bayazit, & Uslu, 2012).

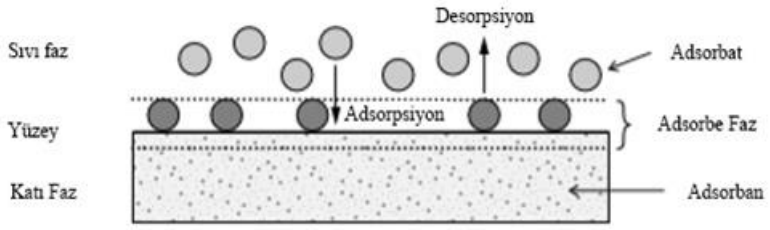
Sonuç olarak bu çalışma, istatistiksel deneysel tasarım yaklaşımı (Yanıt Yüzey Yöntemi) ile karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi adsorpsiyonları için proses koşullarını optimize eden ilk araştırma olacaktır. Klor, flor ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi de ilk kez gözlenmiştir. Box-Behnken tasarımı, parametrelerin etkilerini tespit etmek, sistemi modellemek ve adsorpsiyon koşullarını optimize etmek için uygulanmıştır. Ayrıca denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin irdelenerek, mevcut adsorpsiyon işlemlerinin doğası incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir yüzey olgusudur ve bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde ya da iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması olayıdır. Başka bir deyişle, moleküllerin temas yüzeylerindeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzey ile birleşmesidir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve katı-sıvı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır (Hamutoğlu, Dinçsoy, Cansaran-Duman, & Aras, 2012; Ali & Gupta, 2006).

Adsorpsiyon, maddeleri akışkan fazlardan (gazlar veya sıvılar) çıkarmak için pratikte yaygın olarak kullanılan bir faz transfer prosesidir. Adsorpsiyon teorisinde, Şekil 2.1'de gösterilen temel terimler kullanılır. Adsorpsiyon için yüzey sağlayan ve tanecikleri tutan katı maddeye adsorplayan, adsorban veya adsorbent denir; katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde veya adsorbat adı verilir. Sıvı fazın özelliklerini değiştirerek (örneğin konsantrasyon, sıcaklık, pH) adsorbe edilen türler yüzeyden serbest bırakılabilir ve tekrar sıvı fazına aktarılabilir. Bu ters işlem, desorpsiyon olarak adlandırılır (Worch, 2012).



Şekil 2.1: Adsorpsiyonun temel terimleri (Worch, 2012)

Adsorpsiyon birçok alanda önemli bir rol oynar; kimyasal ve endüstriyel işlemlerde çok çeşitli uygulamaları kolaylaştırır. Bunlara örnek olarak karışımların ayrılması, hava, su ve atıksuların saflaştırılması, endüstriyel katalitik işlem, heterojen kataliz, kimyasal maddelerin saflaştırılması ve kurutulması, şeker işlemede renk giderilmesi, bitkisel yağların rafine edilmesi, faydalı atıkların endüstriyel atıklardan geri kazanılması, metal cevherlerinin ayrılması ve gaz maskesinde vb. toksik gazların adsorpsiyonu vb. verilebilir (Khudus, 2017).

Adsorpsiyon, tehlikeli maddelerin uzaklaştırılmasında, yakıtların veya suyun saflaştırılmasında ve hidrojen, metan gibi gazların depolanmasında diğer tekniklere göre daha üstündür. Adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebildiği için, daha az enerji gerektirir dolayısıyla nispeten düşük maliyetlidir. Aynı zamanda geniş bir uygulama yelpazesi, tasarım kolaylığı, kolay kullanım ve düşük zararlı ikincil ürünler gibi avantajlara sahiptir (Ahmed & Jhung, 2014).

Adsorpsiyon, en yaygın kullanılan çözücü geri kazanım tekniğidir ve ayrıca koku kontrolü için de kullanılır. Buna ek olarak adsorpsiyon hava kirliliği kontrol şartlarını yerine getirmek için gereklidir (Sjoholm, ve diğerleri, 2001).

Su arıtımında adsorpsiyonun çok sayıda çözünen madde için etkili bir temizleme işlemi olduğu kanıtlanmıştır. Burada moleküller veya iyonlar, katı yüzeylere adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltiden uzaklaştırılır (Worch, 2012).

Adsorpsiyon işlemi, tasarım ve kullanımda esneklik sunabilir ve birçok durumda yüksek kaliteli arıtılmış atıksular üretir. Şu anda, adsorpsiyon dünya çapında çevresel arıtma uygulamalarında yaygın olarak kabul edilmektedir (Khudus, 2017).

Tablo 2.1'de adsorpsiyonun proseslerinin temel bazı uygulamaları gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Adsorpsiyon odaklı işlemlerin temel pratik uygulamaları (Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini, 2019)

Gaz ve sıvı karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması
Kurutma gazları ve sıvıları
Çözücü kurtarma
Havanın arıtılması
Kimyasalların, farmasötik ve biyolojik maddelerin ayrılması ve saflaştırılması
Sıvı ve gaz ortamından safsızlıkların giderilmesi
Renklendirme uygulamaları
Su arıtma (pestisitlerin yok edilmesi, arseniklerin giderilmesi vb.)
Atıksu dekontaminasyonu

2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizması

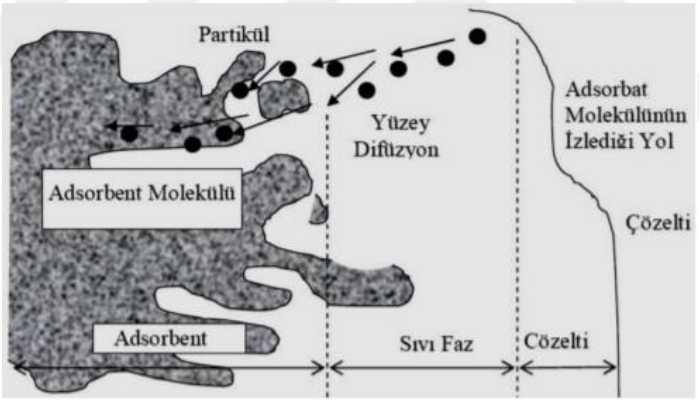
Adsorbat moleküllerinin sıvı fazdan katı faza olan adsorpsiyonu dört adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar, Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

1. adım: Adsorbat moleküllerin sınır tabakası boyunca katı partiküle doğru kütle transferi,

2. adım: Adsorbat moleküllerinin gözenekli sıvı içinde difüzyon ile partikül yüzeyinden aktif bölgelere taşınması ve gözenekli katı yüzey boyunca göç etmesi,

3. adım: Gözeneklerin iç yüzeyindeki aktif bölgelerde çözünen moleküllerin adsorpsiyonu,

4. adım: Adsorbat moleküllerinin adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması (Tunç Dede, 2018).



Şekil 2.2: Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu (Tunç Dede, 2018)

2.1.2. Ticari Adsorbanlar

Adsorpsiyon prosesinde gözenekli katı yani adsorban kritik bir değişkendir. Prosesin başarısı veya başarısızlığı, adsorbanın hem dengede hem de kinetikte nasıl performans gösterdiğine bağlıdır. İyi kapasiteye sahip ancak yavaş kinetiğe sahip bir adsorban, adsorbat molekülleri parçacık iç kısmına ulaşmak için çok uzun zaman aldığı için iyi bir seçim değildir. Öte yandan, hızlı kinetiği olan ancak düşük kapasiteye sahip bir adsorban, belirli bir verim için büyük miktarda katı gerektiğinden iyi değildir. Bu nedenle, iyi bir adsorban, iyi kinetik kadar

iyi adsorptif kapasite de sağlar. Bu iki gereksinimi karşılamak için aşağıdaki hususlar yerine getirilmelidir (Do, 1998):

- Adsorbanın yüzey alanı veya mikro gözenek hacmi oldukça yüksek olmalıdır.
- Adsorban moleküllerin iç kısma taşınması için nispeten büyük gözenek ağına sahip olması gerekir.

Endüstride yaygın olarak kullanılan en pratik adsorbanlar, aktif karbon, aktif alümina, zeolit, silika jel ve reçine vb. bu iki kriteri karşılar. Bu adsorbanları kullanan endüstriler, kimyasal, biyokimyasal, petrokimya, biyolojik ve biyomedikal endüstrileri gibi endüstrilerle çeşitlendirilebilir (Do, 1998).

2.1.2.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, en geniş anlamıyla çok çeşitli işlenmiş amorf karbon bazlı malzemeler içerir. Gerçekten amorf bir malzeme değildir, fakat mikrokristalin bir yapıya sahiptir. Aktif karbonlar oldukça gelişmiş gözenekliliğe ve tanecikler arası geniş yüzey alanına sahiptir. Aktif karbon 300-1200 m^2/g yüzey alanına sahip olup ortalama gözenek çapı 10-60 Aº arasındadır. Hazırlanmaları iki ana aşama içerir. Bunlar karbonlu hammaddenin etkisiz bir atmosferde 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonudur. Böylece, tüm karbonlu malzemeler aktif karbona dönüştürülebilir fakat nihai ürünün özellikleri, aktifleştirici maddenin doğasına, kullanılan hammaddenin doğasına ve karbonizasyon ile aktivasyon işlemlerinin koşullarına bağlı olarak farklı olacaktır (Bansal & Goyal, 2005).

Aktif karbonlar çok yönlü adsorbanlardır. Adsorptif özellikleri yüksek yüzey alanlarından, mikro gözenekli yapılarından ve yüksek yüzey reaktivitelerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, geri kazanıma izin vermek ve zararlı bileşenlerin gazlardan ve sıvı çözeltilerden filtrelenmesi, uzaklaştırılması veya değiştirilmesi için saflaştırmak, koku gidermek, renk gidermek, klor gidermek, ayırmak ve konsantre etmek için kullanılırlar. Sonuç olarak, aktif karbon adsorpsiyonu birçok ekonomik sektör ve ilaç, petrol, kimya, gıda, otomobil, nükleer ve vakum endüstrisi gibi çeşitli alanların yanı sıra içme suyu, kentsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması ve endüstriyel baca gazları giderilmesi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Bansal & Goyal, 2005).

2.1.2.2. Aktif Alümina

Bu adsorban hidrate edilmiş alüminyum oksit ısıtılıp suyunun uzaklaştırılmasıyla aktifleştirilir. Yüzey alanı 200-500 m^2/g olup, ortalama gözenek çapı 20-140 Aº arasındadır. Aktif alümina normalde suyun gaz akışından çıkarılmasını gerektiren endüstrilerde kullanılır. Bu, yüzeydeki yüksek fonksiyonel grup yoğunluğundan kaynaklanmaktadır ve polar moleküllerin (su gibi) adsorpsiyonu için aktif bölgeler sağlayan fonksiyonel gruplardır. Aktif alümina, adsorpsiyon için iyi bir yüzey alanına, iyi bir makro gözenek hacmine ve moleküllerin çevreden iç kısma hızlı taşınması için ortalama gözenek boyutuna sahiptir. (Do, 1998).

2.1.2.3. Zeolitler

Aktif karbon kadar yaygın olarak kullanılan bir diğer önemli adsorban zeolittir. Zeolit doğal olarak bulunabilir veya sentetik olarak yapılabilir. Doğal zeolitin uygulanması, sentetik zeolitin daha özgüllüğü nedeniyle sentetik zeolitinki kadar geniş değildir. A, X, Y, mordenit, ZSM, vb. gibi birçok sentetik zeolit türü vardır (Do, 1998).

Zeolitleri diğer adsorbanlardan farklı kılan tek biçimde gözenek içermesidir. Açık kristal yapı oluşturan gözenekli kristal alümina silikatlardır. Gözenek boyutları ise 3-10 Aº arasındadır. Zeolitler, benzersiz yüzey kimyaları ve kristal gözenek yapıları nedeniyle özel adsorpsiyon işlemleri için kullanılır. Bununla birlikte, ticari zeolitlerin büyük bir bölümünün iyon değişimi ve katalizörler olarak kullanıldığı belirtilmektedir (Yang, 2003).

2.1.2.4. Silika Jel

Silika jel, sodyum silikat çözeltisinin asitle muamele edilmesi ve sonra kurutulmasıyla elde edilir. Jel terimi, nihai ürünün doğasını değil, sadece hazırlık aşaması sırasında malzemenin koşullarını yansıtır. 600-800 m^2/g yüzey alanına sahiptir, ortalama gözenek çapı ise 20-50 Aº arasındadır. Silika jel sert camsı bir maddedir ve süt beyazı renklidir. Bu adsorban, silika jel yüzeyinin suya doğru güçlü hidrofilikliği nedeniyle çoğu endüstride su giderimi için kullanılır. Silika jel uygulamalarından bazıları şunlardır (Do, 1998):

- havadan suyun uzaklaştırılması
- reaktif olmayan gazların kurutulması

- reaktif gazların kurutulması
- hidrojen sülfürün adsorpsiyonu
- yağ buharı adsorpsiyonu
- alkollerin adsorpsiyonu

2.1.2.5. Reçineler

Toksik ve inatçı organik kirleticiler, adsorpsiyon işlemi ile atıksudan etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir. Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve birçok organik kimyasalın afinitesi nedeniyle atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorban olmasıyla birlikte, yenilenmesi maliyetlidir; işlem enerji yoğundur ve yıpranma oranı yüksektir (Xu, Zhang, & Fang, 2003).

Reçineler iki ana tip monomerin polimerleştirilmesiyle yapılır. Polimerik reçineler içme suyu arıtımında kullanımı arttırmak için kullanılır, çünkü bazı organik maddeler için aktif karbondan daha düşük konsantrasyon seviyelerine uzaklaştırabilirler (Yang, 2003).

İyon değiştirici reçineler iyonik polimerlerdir. Su ve atıksudaki iyonik türlerin giderilmesinde uzun zamandır yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte noniyonik reçineler, 1960'larda gözenekli reçinelerin kullanılmasına kadar su ve atıksu arıtımında çok az pratik kullanıma sahip idi. Otuz yıllık gelişimden sonra, gözenekli reçineler sadece endüstriyel atıksu arıtımı için değil, aynı zamanda yeniden kullanım amacıyla atık akışından faydalı organik kimyasalların geri kazanımı için de etkili adsorbanlar haline gelmiştir. Bu reçineler, fiziksel ve kimyasal olarak kararlıdır ve aktif karbonla karşılaştırılabilir geniş yüzey alanına sahiptir. Üretim sürecinin uygun şekilde ayarlanmasıyla reçinenin gözenek yapısı ve yüzey polaritesi kontrol edilebilir, böylece bazı organik kimyasal gruplar tercihen adsorplanabilir. Reçine rejenerasyonu üzerine, organik kimyasallar desorbe edilir ve nispi saflıkları nedeniyle tekrar kullanılabilir (Xu, Zhang, & Fang, 2003).

İyonik olmayan reçineler üç kategoride sınıflandırılabilir: jel tipi, makro gözenekli ve hiper-çapraz bağlı. Jel tipi reçineler homojen, gözeneksiz bir yapıya sahiptir. Reçinenin polimerik ağı, monomerleri çözebilen, bazı durumlarda hacmini iki katına çıkarabilen iyi çözücüler içinde şişebilir. Bununla birlikte, bu reçineler zayıf adsorbanlardır ve bu sebeple su ve atıksu arıtımında çok az kullanılırlar. Makro gözenekli reçineler ilk olarak 1960'larda geliştirilmiştir. Gözenekli polimerik matriksleri nedeniyle organik kirleticileri etkin bir şekilde

adsorplayabilirler. Ketonlar, alkoller, benzenler, fenoller, fenilendiamin, anilin, indenler, alkil benzotiofenler, alkil naftalenler, vb. dahil olmak üzere 25'ten fazla organik tür bu reçineler tarafından etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir. Hiper-çapraz bağlı reçineler, makro gözenekli reçinenin polimerlerinin iyi bir çözücü içinde çapraz bağlanmasıyla üretilir. Çapraz bağlanma, gözenekli polimerik ağın yapılarını sıkılaştırır ve yüzey özelliklerini değiştirir. Sonuç olarak, hiper çapraz bağlı reçineler makro gözenekli adsorbanlardan daha üstün adsorbe etme özelliklerine sahiptir (Xu, Zhang, & Fang, 2003).

2.1.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorbat ve adsorban arasında çekim kuvvetleri bulunur. Adsorpsiyon, adsorbat ile katı yüzey arasındaki etkileşim türüne göre üçe ayrılır:

2.1.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon, nispeten zayıf bir adsorban-adsorbat etkileşiminin sonucudur. Spesifik olmayan, zayıf Van der Waals kuvvetleri ve genellikle 80 kJ/mol'ü aşmayan adsorpsiyon enerjisinden kaynaklanan fiziksel bir çekimdir. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş moleküller, adsorbanın yüzeyi boyunca yayılabilir ve tipik olarak yüzey üzerindeki belirli bir yere bağlı değildir. Sadece zayıf bir şekilde bağlı olduğundan, fiziksel adsorpsiyon kolayca tersine çevrilir. Sıcaklık ve basınç koşullarının uygun olması koşuluyla tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Uygun koşullar altında fiziksel adsorpsiyon, adsorbe edilmiş moleküllerin birden fazla katman oluşturmasına neden olabilir (Webb, 2003).

2.1.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal reaksiyon oluşmaktadır. Adsorpsiyon bir yüzey kompleksi, C-N bağları için yaklaşık 600 kJ/mol ve kimyasal bağlar için 800 kJ/mol'e kadar adsorpsiyon ısıları ile fiziksel bir bağdan çok daha güçlü bir birleşim ile sonuçlanabilir. Kimyasal bir bağ, adsorbat ve adsorban arasında elektronların paylaşılmasını içerir ve bir yüzey bileşiği oluşumu olarak kabul edilebilir. Bağ mukavemeti nedeniyle, kimyasal adsorpsiyonun tersine çevrilmesi zordur. Kemisorpsiyon oldukça seçicidir ve sadece belirli adsorptif ve adsorban türler arasında ve sadece kimyasal olarak aktif yüzey, önceden adsorbe edilmiş moleküllerden temizlendiğinde ortaya çıkar. Kemisorpsiyon, tipik durumda, adsorptif

yüzeyle doğrudan temas edebildiği sürece ilerler; bu nedenle tek katmanlı bir süreçtir (Webb, 2003).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (İnci, 2019)

Karşılaştırma Kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorban-adsorbat ikilisine bağlılık	Adsorbatın kritik sıcaklığının altında herhangi ikili arasında meydana gelir.	Adsorbanla adsorbat arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorbatın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (≈5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime mertebesinde olup, yüksektir (≈10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktifleşme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleşme enerjisi düzeyinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsi-nu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorbanla adsorbat ara-sındaki tepkimenin ürünü olabilir.

2.1.3.3. İyonik Adsorpsiyon (Değişim Adsorpsiyonu)

İyonik adsorpsiyon terimi, adsorpsiyonun iyon değişimi ile gerçekleştiği prosesler için kullanılmaktadır. Süreç, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbatla adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi ve takiben iyonların, yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaları ile gerçekleşir. İyon değişimi ile gerçekleşen adsorpsiyonda enerji değişimi genelde 30-70 kJ/mol aralığında gerçekleşir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar

ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Bilgin, Gürdağ, Yaşar, & İnci, 2017-2018; Çakmak, 2007).

Tüm bu adsorpsiyon türlerine rağmen, bir adsorpsiyon prosesini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak çoğu zaman zordur ve çoğu adsorpsiyon olayında bu üç mekanizma birlikte veya ardarda gerçekleşir (Bilgin, Gürdağ, Yaşar, & İnci, 2017-2018).

Yüzeyde aynı anda hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon meydana gelebilir; bir molekül tabakası, altta yatan bir kimyasal olarak emilmiş tabakanın üzerine fiziksel olarak adsorbe edilebilir. Aynı yüzey bir sıcaklıkta fizisorpsiyon ve daha yüksek bir sıcaklıkta kemisorpsiyon gösterebilir. Örneğin, 77 K sıcaklığında sıvı olan azot gazı fiziksel olarak demir üzerine adsorbe edilir, ancak fiziksel adsorpsiyon bağları için çok yüksek bir enerji seviyesi olan 800 K'de azot, demir nitrür oluşturmak için kimyasal olarak adsorbe edilir (Webb, 2003).

2.1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Hem endüstriyel uygulamalarda hem de laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerini pek çok faktör etkiler. Adsorpsiyon prosesinin verimli gerçekleşebilmesi için optimum koşulların belirlenmesi gerekir (Baylan, 2013).

Adsorpsiyon, sıcaklık, adsorbat ve adsorbanın doğası, diğer kirleticilerin varlığı ve atmosferik ve deneysel koşullardan (pH, kirleticilerin konsantrasyonu, temas süresi ve adsorbanın partikül büyüklüğünden) etkilenir (Ali, 2012).

Adsorpsiyonun katı bir yüzeyde ne ölçüde gerçekleşeceği aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Adsorban özellikleri
- Adsorbat özellikleri
- Sıcaklık etkisi
- pH etkisi
- Temas süresinin etkisi
- Adsorban miktarının etkisi
- İyonik kuvvetin etkisi

2.1.4.1. Adsorban Özellikleri

Adsorban, adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Adsorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı gibi özellikleri adsorpsiyon prosesinde oldukça önemlidir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan adsorbanın geniş yüzeye sahip olması fazla molekülü tutmasını sağlar ve adsorpsiyon kapasitesini artırır. Adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe birim adsorban başına düşen molekül sayısı artacağından adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır (Kayman, 2009).

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözenek boyut dağılımı, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözeneklerin büyüklüğü anlaşılır. Gözeneklerin büyüklükleri uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Adsorbanlar için gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre:

- Makro gözenekler ($r>25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1<r<25$ nm)
- Mikro gözenekler ($0.4<r<1$ nm)
- Submikro gözenekler ($r<0.4$ nm) olarak tanımlanmaktadır (Mutlu, 2009).

2.1.4.2. Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden birisi de adsorplanan maddenin özellikleridir. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon prosesine en önemli etkisi çözünürlüğüdür. Adsorbatın çözünürlüğüyle adsorpsiyon kapasitesi arasında ters orantı vardır. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü ne kadar büyük olur ise çözelti ile kurduğu bağ o kadar kuvvetli olur ve adsorbe olması güçleşir. Ayrıca adsorbat suda çözünebilen (hidrofilik) yapıda ise çözeltide kalmak isteyip adsorbanın yüzeyine daha az tutunur. Ancak adsorbat suda çözünmeyen (hidrofobik) yapıdaysa adsorban yüzeyine daha çok tutunur. Hem hidrofilik hem de hidrofobik gruba sahip bir molekülün, hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır (Çavuşoğlu, 2019).

Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbat molekülleri, adsorbanın gözenek yapısına göre büyükse, bazı gözenekler tıkanabilir ve bu gözeneklerdeki aktif merkezler işlev göremez. Bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi

düşer. Özellikle değişim adsorpsiyonuna etki eden diğer bir faktör ise adsorbatın iyonizasyonudur. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Adsorbat moleküllerinin polaritesi de adsorpsiyon prosesinde etkilidir. Polar bir madde polar bir fazı tercih edecektir. Bu durum, polar bir adsorbanın polar olmayan bir çözelti içerisinden polar bir adsorbatı daha kuvvetli bir şekilde adsorplayacağı şeklinde de açıklanabilir (Orbak, 2009).

2.1.4.3. Sıcaklık Etkisi

Çözeltinin sıcaklığı esas olarak adsorbanların genişleme doğasını, adsorbatların hareketliliğini ve katı/sıvı arayüzünü etkiler (Iftekhar, Ramasamy, Srivastava, Asif, & Sillanpää, 2018).

Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre sıcaklığın etkisi değişir. Adsorpsiyon prosesi çoğunlukla ekzotermiktir. Bundan dolayı ısı artışına paralel olarak adsorpsiyon hızı artar. Ancak difüzyon işlemleri endotermiktir. Bu nedenle aynı sistem içinde adsorpsiyon kapasitesi düşer. Daha fazla sıcaklık, adsorbat moleküllerinin çözünürlüğünü artırır ve iyonizasyonunu etkiler (Bayazit, 2011).

2.1.4.4. pH Etkisi

pH, adsorban tarafından adsorbat alımını doğrudan etkileyen en önemli proses değişkenlerinden biridir, çünkü adsorbat iyonizasyonunun boyutunu ve adsorbanın yüzey özelliklerini etkileyebilir (Iftekhar, Ramasamy, Srivastava, Asif, & Sillanpää, 2018).

pH, adsorbanın yüzey mekanizmasına dolayısıyla adsorbat ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki etmektedir. pH değeri, adsorplanan türleri, adsorbanın yüzey yükünü ve iyonlaşma derecesini etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidroliz sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir (Kahraman & Edebali, 2016).

Hidrojen ve hidroksil iyonları hızlı adsorbe olduklarından diğer iyonların adsorpsiyonu pH' tan etkilenir. Ayrıca pH, adsorbanın fonksiyonel gruplarını etkileyerek adsorbata olan ilgisini artırır (Kurtulbaş, 2017).

2.1.4.5. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkiler. Ayrıca işlemin ekonomik verimliliğinin yanı sıra adsorpsiyon kinetiğini de etkileyebilir. Bu nedenle temas süresi, adsorpsiyon prosesinde bir başka performans yönetim faktörüdür (Iftekhar, Ramasamy, Srivastava, Asif, & Sillanpää, 2018).

Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde başlangıç adsorpsiyon hızı çok yüksektir. Başlangıçta, adsorbanın adsorpsiyon merkezleri serbest olduğu ve geniş yüzey alanına sahip olduğu için, adsorbat molekülleri bu merkezlerle kolayca etkileşebilir ve bu da adsorpsiyon hızını arttırır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri doldukça, adsorbat moleküllerinin adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru ilerlemesiyle adsorbat miktarı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olmaktadır (Altun & Parlayıcı, 2018).

2.1.4.6. Adsorban Miktarının Etkisi

Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon derecesi, adsorban konsantrasyonundaki artışla artar çünkü adsorban konsantrasyonundaki artış, artmış aktif değiştirilebilir adsorpsiyon bölgelerine dönüşür. Bununla birlikte, adsorbanın birim ağırlığı başına toplam çözünen adsorpsiyon, adsorbanın aktif bölgelerinin etkileşiminin neden olduğu girişimden dolayı adsorban konsantrasyonundaki artışın ardından azalabilir. Optimum adsorban miktarı, esas olarak yüzey fonksiyonel grupların varlığıyla ilişkili aktif bölgelerin mevcudiyeti ile ilgilidir (Iftekhar, Ramasamy, Srivastava, Asif, & Sillanpää, 2018).

2.1.4.7. İyonik Kuvvetin Etkisi

Adsorbatın uzaklaştırılma verimliliği, adsorban yüzeyde rekabetçi adsorpsiyona yol açan çözeltide birlikte bulunan iyonların varlığından büyük ölçüde etkilenir (Iftekhar, Ramasamy, Srivastava, Asif, & Sillanpää, 2018). İyonik güç, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimleri etkiler. Adsorban yüzey ve adsorbat iyonları arasındaki elektrostatik kuvvetler çekici olduğunda, iyonik güçte bir artış adsorpsiyon kapasitesini azaltacaktır. İyonlar, adsorbat molekülleri için bazı sorpsiyon aktif bölgelerini bloke edebilir ve yüzeyle adsorban arasındaki

etkileşime bağlı olup adsorpsiyon kapasitesini azaltır (Al-Degs, El-Barghouthi, El-Sheikh, & Walker, 2008; Netpradit, Thiravetyan, & Towprayoon, 2004).

2.1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetikleri, proses verimini kontrol etmesi ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresinden dolayı önemlidir. Buna ek olarak, adsorban yüzeyine adsorbat alım hızını tanımlamaktadır. Kesikli kinetik modeller, adsorban özelliklerindeki değişiklikler ve deneysel şartların adsorpsiyon sistemini nasıl etkilediğini açıklar. Kinetik modellerin sonuçları, adsorbanın parçacık boyutundan ve maksimum alım kapasitesinden, kütle transfer katsayısından ve başlangıç adsorbat konsantrasyonundan etkilenir. Bu sebeple kinetik çalışmalar, adsorbat alım hızı ve hızı belirleyen basamak hakkında (parçacık içi kütle transferi ve dış kütle transferi gibi) ayrıntılı bilgiler verir. Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi, maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde adsorpsiyon kinetiklerinin önemi oldukça büyüktür (Silah & Gül, 2018).

Kütle transferi, difüzyon kontrolü ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon işleminin kontrol mekanizmasını incelemek için deneysel verileri test etmek amacıyla çeşitli kinetik modeller kullanılır. Sistem tasarımı açısından, adsorpsiyon oranlarının topluca analizi pratik çalışma için yeterlidir (Doğan & Alkan, 2003).

Kullanılan kinetik modellerden bazıları şunlardır:

- Yalancı birinci dereceden kinetik model
- Yalancı ikinci dereceden kinetik model
- Partikül içi difüzyon modeli

2.1.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik denklem başlangıçta Lagergren tarafından ortaya atılmıştır. (Simonin, 2016).

Reaksiyon denklemi aşağıda verilen eşitlik (2.1) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (2.1)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)

t : Süre (dak)

Yalancı birinci dereceden hız denkleminin t=0 için q_t=0 ve t=t için q_e=q_t sınır koşullarıyla integrali alındığında eşitlik (2.2) elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \qquad (2.2)$$

Denklem (2.2)' nin lineerleştirilmiş hali denklem (2.3)'deki gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (2.3)$$

$\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilere göre hesaplanan q_e değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması durumunda adsorpsiyon hızının yalancı birinci dereceden hız denklemine uyduğu kabul edilir.

2.1.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci derece kinetik formül, genellikle Ho ve McKay tarafından önerilen biçimde kullanılır. Yalancı ikinci dereceden hız denklemine göre; difüzyon hızı, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır (Bilgin, Gürdağ, Yaşar, & İnci, 2017-2018).

Reaksiyon denklemi aşağıda verilen eşitlik (2.4) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (2.4)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dak)

t : Süre (dak)

Yalancı ikinci dereceden hız denkleminin t=0 için q_t=0 ve t=t için q_e=q_t sınır koşullarıyla integrali alındığında eşitlik (2.5) elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'in lineerleştirilmiş hali denklem (2.6)'daki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 \, {q_e}^2} \quad (2.6)$$

t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilere göre hesaplanan q_e değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması durumunda adsorpsiyon hızının yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyduğu kabul edilir.

2.1.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon, birbirini izleyen üç adımla tanımlanabilir:

(i) Adsorbatın, çözeltiden dış veya film difüzyonu olarak bilinen moleküler difüzyon ile adsorbanın dış yüzeyine taşınması.

(ii) Dahili difüzyon, adsorbatın parçacık yüzeyinden iç bölgelere taşınması.

(iii) Çözünen parçacıkların aktif bölgelerden gözeneklerin iç yüzeylerine emilmesi.

Sorpsiyon işleminin toplam oranı, en yavaş, hız sınırlama adımı ile kontrol edilecektir. Bir kesikli sistemdeki hız sınırlayıcı adımın doğası, çözünen ve emici maddenin özelliklerinden belirlenebilir. Parçacık içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olduğu adsorpsiyon sistemlerinde Weber ve Morris tarafından tarif edilen partikül içi difüzyon yaklaşımı kullanılır. Partikül içi difüzyon (k_i) için oran sabitleri, Weber ve Morris tarafından verilen denklem kullanılarak belirlenir. Bu denklem şu şekilde tanımlanabilir (Gürses, ve diğerleri, 2006):

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.7)$$

Denklemde,

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : Süre (dak)

k_i : Partikül içi difüzyon hızı sabiti (mg/g $dak^{1/2}$)

C : Adsorbanla adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabit

q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafik, yukarıda bahsedilen üç farklı doğrudan oluşur. Bu doğruların eğiminden partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_i), kesim noktasından ise C elde edilir.

2.1.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya ‘‘**adsorpsiyon izotermi**’’ adı verilir. Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri, adsorbat için bir adsorban kapasitesi veren adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir. İzotermler, sabit sıcaklıklarda kesikli reaksiyonlar incelenerek elde edilebilir. En uygun izotermi belirlemek için sıklıkla doğrusal regresyon kullanılır. Doğrusal olarak dönüştürülmüş izoterm denklemleri ile doğrusal en küçük kareler yöntemi, belirleme katsayıları kullanılarak deneysel verileri ve izotermleri doğrulamak için yaygın olarak uygulanmıştır (Gessner & Hasan, 1987).

Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorban-adsorbat arasındaki ilgi ve adsorbanın yüzey özellikleri tanımlanabilir. Bununla beraber, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon ısısı ve adsorpsiyon yoğunluğu da hesaplanabilir (Okumuş & Doğan, 2019).

2.1.6.1. Langmuir İzotermi

1918 yılında Langmuir tarafından ortaya koyulan Langmuir izotermi, adsorbanın dış yüzeyi üzerinde tek tabakalı adsorbat oluşumunu nicel olarak açıklar ve bundan sonra başka adsorpsiyon gerçekleşmez. Böylece Langmuir izotermi, adsorbatların katı ve sıvı fazlar arasındaki denge dağılımını temsil eder. Bu izoterm, sınırlı sayıda özdeş bölge içeren bir yüzeye tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Model, yüzeydeki adsorpsiyon enerjilerinin

eşit olduğunu ve yüzey düzleminde adsorbat göçünün olmadığını varsayar (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012).

Başlangıçta aktif karbon üzerine gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilen Langmuir adsorpsiyon izotermi, geleneksel olarak farklı biyosorbentlerin performansını ölçmek ve kontrastlamak için kullanılmıştır. Langmuir izotermi, her molekülün sabit entalpilere ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine (tüm bölgeler adsorbat için eşit afiniteye sahip) sahip olduğu ve yüzey düzleminde adsorbatın göç etmediği homojen adsorpsiyonu ifade eder (Foo & Hameed, 2010).

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta olup yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı, adsorplanan madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon merkezleriyle doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Çakır, Tosunoğlu, & Bayhan, 2013).

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği önermiştir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2.8}$$

Langmuir adsorpsiyon parametreleri, Langmuir denkleminin (2.8) doğrusal forma dönüştürülmesiyle belirlenir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \tag{2.9}$$

Burada;

C_e : Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg/g)

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg).

q_m ve K_L değerleri, $1/q_e$'ye karşı $1/C_e$'ye göre çizilen Langmuir grafiğinin eğiminden ve kesişiminden hesaplanır. Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan R_L olarak ifade edilebilir:

$$R_L = \frac{1}{1+(1+K_L\, C_0)} \tag{2.10}$$

Burada;

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

R_L değeri adsorpsiyon doğasının $R_L>1$ ise elverişsiz olduğunu, $R_L=1$ ise doğrusal, $0<R_L<1$ ise elverişli ve $R_L=0$ ise geri döndürülemez olduğunu gösterir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir (Desta, 2013).

2.1.6.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, aktif karbon, silika, killer, metaller ve polimerler dahil olmak üzere çok çeşitli heterojen yüzeyler için gözlenmiştir. 1906 yılında Freundlich tarafından tanımlanan bilinen en eski ilişkidir (Umpleby II, ve diğerleri, 2001).

Freundlich izotermi genellikle heterojen yüzey için adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için kullanılır. Bu izoterm, tek katmanlı oluşumu ile sınırlı olmayan, ideal olmayan ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlar. Bu ampirik model, adsorpsiyon ısısının ve afinitelerin heterojen yüzey üzerindeki muntazam olmayan dağılımıyla çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilir. Günümüzde, Freundlich izotermi heterojen sistemlerde, özellikle organik bileşikler veya aktif karbon ve moleküler elekler üzerinde oldukça etkileşimli türler için yaygın olarak uygulanmaktadır (Foo & Hameed, 2010).

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$q_e = K_F\, C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2.11}$$

Burada;

K_F : Freundlich izoterm sabiti (mg/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

C_e : Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Freundlich denkleminin (2.11) doğrusallaştırılmasıyla;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (2.12)$$

denklemi elde edilir.

$\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikten K_F ve 1/n (heterojenlik faktörü) değerleri hesaplanır.

Sabit K_F, adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık bir göstergesidir, 1/n ise adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonudur. n=1 ise, iki faz arasındaki bölüm konsantrasyondan bağımsızdır. 1/n değeri 1'den küçük olması normal adsorpsiyonu gösterir. Öte yandan, 1/n değerinin 1'in üzerinde olması kooperatif adsorpsiyonunu gösterir. Sıcaklık arttıkça, K_F ve n sabitleri, adsorbe edilen miktarın daha yavaş arttığı ve yüzeyi doyurmak için daha yüksek basınçların gerekli olduğu ampirik gözlemi yansıtmak üzere değişir. Spesifik olarak, doğrusal en küçük kareler yöntemi ve doğrusal olarak dönüştürülmüş denklemler, 1/n'nin bir heterojenlik parametresi olduğu sorpsiyon verilerini ilişkilendirmek için yaygın olarak uygulanmıştır, 1/n ne kadar küçükse, beklenen heterojenlik de o kadar büyüktür. Bu ifade, 1/n=1 olduğunda lineer adsorpsiyon izotermine indirgenir. n, 1 ile 10 arasında yer alıyorsa, bu, uygun bir emme işlemini gösterir (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012).

2.1.6.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorban-adsorbat etkileşimlerini dikkate alan bir faktör içerir. Son derece düşük ve büyük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek model, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklık fonksiyonu), kapsama alanı ile logaritmik yerine lineer olarak azalacağını varsaymaktadır. Denklemde (2.13) görüldüğü üzere, türetilmesi,

bağlanma enerjilerinin (bir miktar maksimum bağlanma enerjisine kadar) muntazam bir dağılımı ile karakterize edilir (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012).

Model aşağıdaki denklemle verilir:

$$q_e = \frac{R\,T}{b_T} \ln\left(A_T\, C_e\right) \tag{2.13}$$

$$q_e = \frac{R\,T}{b_T} \ln A_T + \frac{R\,T}{b_T} \ln C_e \tag{2.14}$$

$$B = \frac{R\,T}{b_T} \tag{2.15}$$

$$q_e = B\,\ln A_T + B\,\ln C_e \tag{2.16}$$

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)

b_T : Temkin izoterm sabiti

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

B : Adsorpsiyon ısısına bağlı sabit (J/mol)

B ve A_T değerleri, qe ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

2.1.6.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi, başlangıçta gözenek doldurma mekanizmasının ardından subkritik buharların mikro gözenekli katılar üzerine adsorpsiyonu için tasarlanan ampirik bir modeldir. D-R denklemi hem sıcaklığın hem de adsorban ve adsorbatın özelliklerini içerebilir. Genellikle heterojen bir yüzeye Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanır. Model, genellikle yüksek çözünen aktiviteleri ve ara konsantrasyon verilerini başarılı bir şekilde yerleştirmiştir ancak tatmin edici olmayan asimptotik özelliklere sahiptir ve Henry'nin yasasını düşük basınçta öngörmez. Yaklaşım genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmek için uygulanır (Foo & Hameed, 2010; Lashaki, Fayaz, Niknaddaf, & Hashisho, 2012).

Bu model aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir:

$$q_e = (q_m) \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (2.17)$$

$$\ln q_e = \ln(q_m) - (K' \varepsilon^2) \quad (2.18)$$

Burada;

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg/g)

K' : Dubinin–Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/J^2)

ε : Adsorpsiyon potansiyeli (J/mol)

Adsorplanan maddenin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi (2.19) denklemiyle hesaplanır:

$$E = \frac{1}{(2K')^{1/2}} \quad (2.19)$$

Ayrıca, ε parametresi şu şekilde ilişkilendirilebilir:

$$\varepsilon = R\,T \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.20)$$

Burada;

R, T ve C_e sırasıyla ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K), mutlak sıcaklığı (K) ve adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L) temsil eder. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin benzersiz özelliklerinden biri, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri, potansiyel enerji karesine (ε^2) karşı adsorbe edilen miktar logaritmasının ($\ln q_e$) bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, sıcaklığa bağlı olduğu gerçeğine dayanır. Çizilen grafiğin eğiminden ve kesim noktasından K' ve q_m değerleri hesaplanır. (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012).

2.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon prosesinin termodinamik hususları, işlemin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG^o, kimyasal reaksiyonun

kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin bir göstergesidir ve bu sebeple önemli bir kriterdir. Adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini belirlemek için hem enerji hem de entropi faktörleri göz önünde bulundurulmalıdır. ΔG^0 sıfırdan küçükse reaksiyonlar belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden meydana gelir (Hong, Wen, He, Gan, & Ho, 2009).

Adsorpsiyon denge sabiti K_c göz önüne alındığında, bir adsorpsiyonun serbest enerjisi aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\Delta G^0 = -R\,T\,\ln K_c \tag{2.21}$$

Ayrıca;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \tag{2.22}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R\,T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2.23}$$

Burada;

ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol)

ΔH^0 : Standart entalpi değişimi (J/mol)

ΔS^0 : Standart entropi değişimi (J/mol K)

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

ΔH^0 ve ΔS^0 sırasıyla, $\ln K_c$'ye karşı 1/T grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından bulunur.

ΔG^0'nin negatif değerleri, adsorpsiyon prosesinin spontane gerçekleştiğini ifade eder. Entalpi ve entropinin pozitif veya negatif olması da adsorpsiyon prosesi hakkında bilgi verir. ΔH^0'ın pozitif değerleri, adsorpsiyonun endotermik olduğunu; negatif değerleri ise ekzotermik olduğunu gösterir. ΔS^0'nin pozitif olması, entropi artışını gösterir; katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın artışını ifade etmektedir (Zeybek, 2019).

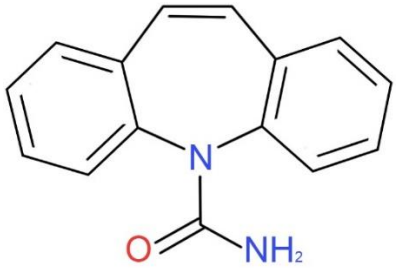
2.2. BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBATLAR

2.2.1. Karbamazepin

Karbamazepin (CBZ), epilepsi tedavisinde ilk basamak ilaç olarak kabul edilmekte olup dünya çapında kullanılan eski antiepileptik ilaçlardan birisidir. Karbamazepin, bir azepin grubuna kaynaşmış iki benzen halkasından oluşur ve bu da bir amid grubuna bağlanır. Suda pratik olarak çözünmez. Karbamazepinin oral emilimi, yavaş çözünme sebebi ile insanlarda düzensiz, yavaş ve öngörülemezdir. Belediye atıksularında her yerde bulunur ve kimyasal stabilitesi nedeniyle geleneksel biyolojik arıtma sırasında önemli ölçüde uzaklaştırılmaz (Tayel, Soliman, & Louis, 2008; Hai, Li, Price, & Nghiem, 2011).

Karbamazepin, nöbet bozukluklarının tedavisi, sinir hastalıklarının giderilmesi ve çok çeşitli zihinsel bozuklukların tedavisinde kullanılır. Oral yoldan uygulanan karbamazepinin yaklaşık %72'si emilirken %28'i değişmez ve daha sonra dışkı yoluyla atılır. Emildikten sonra karbamazepin karaciğer tarafından ağır bir şekilde metabolize edilir: dozajın sadece %1'i vücudu değişmeden bırakır. Bu ilacın metabolitleri enterohepatik döngüden geçer ve son olarak idrarla atılır. Karbamazepinin eliminasyon yarılanma ömrü doza bağlıdır, fakat genellikle uygulamadan sonra 25-65 saat arasındadır. Önemli idrar metabolitleri, 10,11-dihidro 10,11-ekoksikarbamazepin (CBZ-epoksit) ve trans-10,11-dihidro-10,11-dihidroksikarbamazepindir (CBZ-diol). Önemli olarak, ilki farmasötik olarak ana ilaç kadar aktiftir. CBZ-diol, değişmemiş karbamazepinin toplam kısmı ile karşılaştırılabilir olan oral dozajın (dışkıda %28 artı idrarda %1) büyük bir bölümünü oluşturur (Zhang, Geißen, & Gal, 2008).

Karbamazepin için birkaç dozaj formu vardır. Günde iki ile dört kez dozlanan hem oral süspansiyon hem de tablet (Tegretol) gibi anında salınan bir formülasyon olarak mevcuttur. CBZ daha sonra, günde iki kez dozlamaya ve daha kararlı kan seviyelerine izin vermek için uzatılmış salım, 12 saatlik formülasyonlar (Tegretol-XR ve Carbatrol) halinde formüle edilmiştir. Tegretol-XR, bütün olarak yutulması ve ezilmemesi veya çiğnenmemesi gereken bir tablet olarak mevcuttur (Gierbolini, Giarratano, & Benbadis, 2016).



Şekil 2.3: Karbamazepinin moleküler yapısı (Zhang, Geißen, & Gal, 2008)

Şekil 2.3, karbamazepinin moleküler yapısını göstermektedir. Karbamazepine ait bazı özellikler Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3: Karbamazepinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Zhang, Geißen, & Gal, 2008; Bui & Choi, 2010)

Molekül Formülü	$C_{15}H_{12}N_2O$
IUPAC Adı	5H-dibenzo [b, f] azepin-5-karboksamid
Molekül Ağırlığı	236.27 g/mol
Kullanım	Ağrı kesici, antiepileptik
Çözünürlük	Etanol, aseton, propilen glikolde çözünür, suda çözünmez.
Sudaki Çözünürlüğü (25 °C)	17.7 mg/L
Erime Noktası	189-192 °C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	410.984 °C
Yoğunluk	1.266 g/cm^3
Dağılım Katsayısı (oktanol-su)	2.45
pKa	2.3 ve 13.9

Karbamazepinin yan etkileri iyi bilinmektedir ve belgelenmiştir. En yaygın olanları baş dönmesi, bulantı, kusma, şişmiş dil, ağız kuruluğu, uyuşukluk ve denge veya koordinasyon kaybıdır. CBZ-10, 11 epoksitin aktif molekülünün (C-10 ve C-11 arasındaki çift bağın oksidasyonu ile oluşur), büyük bir antiepileptik etkinlik sağladığı görülür, ancak klinik toksisiteye önemli ölçüde katkıda bulunur (Gierbolini, Giarratano, & Benbadis, 2016).

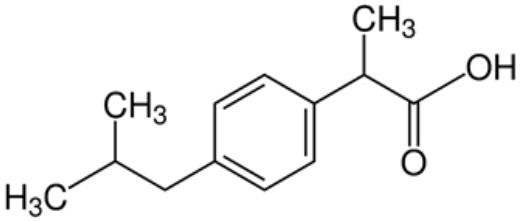
Karbamazepin ve metabolitleri atıksu ile kanalizasyon sistemi yoluyla atıksu arıtma tesislerine akıtılır (sızma göz ardı edilir). Atıksu arıtma tesislerinde etkili bir şekilde

uzaklaştırılmazsa, bu bileşikler ekosisteme doğru yollarını bulacaklardır. Atıksu arıtma tesislerindeki farmasötik kalıntıların davranışını gözlemlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Araştırmalar karbamazepinin kalıcı olduğunu ve atıksu arıtma tesisleri tarafından uzaklaştırılma verimliliğinin çoğunlukla %10' un altında olduğunu ortaya koymaktadır. Karbamazepinin düşük uzaklaştırma etkinliği özellikleri ile açıklanabilir. İlk olarak, düşük konsantrasyonlarda biyolojik bozunmaya karşı dayanıklıdır. İkincisi, çamur üzerine zorlukla bağlanır. Su ve ikincil çamur (K_d) arasındaki dağılım katsayısı 1.2 L/kg, çamur üzerinde önemli sorpsiyon için gerekli 500 L/kg değerinden uzaktır. Bu nedenle, karbamazepin kütlesi sulu faz ile ilişkili kalır (Zhang, Geißen, & Gal, 2008).

Karbamazepin atıksu arıtma tesisleri tarafından etkili bir şekilde uzaklaştırılmamaktadır ve daha sonra su kütlelerine karışmaktadır. Atıksu arıtma tesisi atıksuları karbamazepinin su döngüsüne girebileceği önemli geçitlerdir. Karbamazepin hastane atıksularında, yeraltı sularında bulunabilmektedir. Arıtma tesislerinde arıtılamaması durumunda içme sularına karışarak endokrin sistemi etkilemektedir (Zhang, Geißen, & Gal, 2008).

2.2.2. İbuprofen

İbuprofen 1967'de İngiltere'de ve 1974'te Amerika'da insanlarda anti-enflamatuar bir ilaç olarak tanıtılmıştır. Aspirininkine benzer zayıf ama kesin anti-enflamatuar özelliklere sahiptir ancak mide üzerinde önemli ölçüde daha az olumsuz etkiye sahiptir. Ayrıca ibuprofen, anti-enflamatuar etkisi ile ilişkili ağrı kesici özelliklere sahiptir (Kantor, 1979)



Şekil 2.4: İbuprofenin moleküler yapısı (Essandoh, Kunwar, Pittman Jr, Mohan, & Mlsna, 2015)

Şekil 2.4, ibuprofenin moleküler yapısını göstermektedir. İbuprofene ait bazı özellikler Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: İbuprofenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Aral, 2019; Bui & Choi, 2010)

Molekül Formülü	$C_{13}H_{18}O_2$
IUPAC Adı	(RS)-2-(4-(2-Metil propil) fenil) propanoik asit
Molekül Ağırlığı	206.258 g/mol
Kullanım	Ağrı kesici, anti-enflamatuar, ateş düşürücü
Çözünürlük	Etanol, metanol, aseton gibi organik çözücülerde kolayca çözünür.
Sudaki Çözünürlüğü (20 °C)	21 mg/L
Erime Noktası	75-78 °C
Kaynama Noktası	157 °C
Yoğunluk	1.029 g/cm^3
Dağılım Katsayısı (oktanol-su)	3.97
pKa	4.91

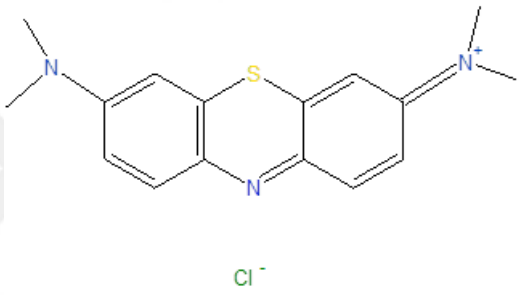
Birçok ülkede reçetesiz satış için onaylanan düşük dozlarda (800-1200 mg/gün) ibuprofen, parasetamol ile karşılaştırılabilir iyi bir güvenlik profiline sahiptir. Daha yüksek reçeteli dozlar (yaklaşık 1800-2400 mg/gün), romatizmal ve diğer daha şiddetli kas-iskelet hastalıklarının tedavisinde uzun süreli olarak kullanılmaktadır (Rainsford, 2009).

Steroid olmayan bir anti-enflamatuar ilaç olan ibuprofen (IBF), yaygın kullanıma sahip ilaçlardan birisidir. IBF hem omurgalılarda hem de omurgasızlarda üreme düzenleyicilerini etkileyebilen siklooksijenaz yolunu etkiler. Ayrıca, diğer ilaçlarla bir arada bulunarak sucul ekosistemler ve insan sağlığı için potansiyel bir tehlike oluşturabilir. IBF, çeşitli su sistemlerinde tespit edilmiştir ve konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde etkin bir şekilde yok edilmediğinden sürekli olarak çevreye salınmaktadır (Kwon, ve diğerleri, 2015).

İbuprofenin yaygın kullanımı nedeniyle, su kütleleri ibuprofen kalıntıları yüzünden kirlenmektedir. İbuprofen, kirli su yoluyla vücudumuza ulaşırsa ciddi yan etkilere sahiptir. İbuprofenin en yaygın yan etkileri mide ülseri, kusma, kanama, bağırsak iltihabı, hazımsızlık, böbrek problemleri, mukozal hasarlar, merkezi sinir sistemi sorunları ve kardiyovasküler risklerdir. Bunlara ek olarak ibuprofen, iklim değişikliğinden sorumlu flora ve fauna üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Bu sebeplerle, ibuprofen ilaç kalıntısının sulardan giderimi oldukça önemlidir (Ali, Al-Othman & Alwarthan,2016).

2.2.3. Metilen Mavisi

Metilen mavisi (metiltiyonin klorür), [3, 7-bis (Dimetilamino)-fenazatiyonyum klorür] kimyasal adıyla bir heterosiklik aromatik kimyasal bileşiktir. Metilen mavisi (MB), indirgenmiş formunda renksiz iken (lökometilen mavisi) oksitlenmiş halde derin mavi olan katyonik tiazin boyasıdır. MB ve lökometilen mavisi dengede bir redoks çifti olarak bulunur ve birlikte geri dönüşümlü bir yükseltgeme-indirgeme sistemi veya elektron verici-alıcı çift oluşturur (Miclescu & Wiklund, 2010).



Şekil 2.5: Metilen mavisinin moleküler yapısı

Metilen mavisine ait bazı özellikler Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5: Metilen mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Bilgiç, 2015)

Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
IUPAC Adı	3,7-Bis (dimetilamino) fenotiyazinyum klorür
Molekül Ağırlığı	319.85 g/mol
Kullanım	Tekstilde boya, bakteriyolojide leke, çeşitli kimyasallar için reaktif, redoks indikatörü
Çözünürlük	Su, etanol ve kloroformda kolayca çözünür.
Sudaki Çözünürlüğü (25 °C)	43.6 mg/L
Buhar Basıncı (25 °C)	1.30×10^{-7} mmHg
Yoğunluk (22 °C)	1.757 g/cm^3
pKa	3.8

Metilen mavisi, pamuk, ahşap ve ipek boyamak için yaygın olarak kullanılan bir maddedir. Ayrıca kağıt boyama, geçici saç renklendirici, yün boyama, kağıt stoğu için kaplama, tıbbi amaç vb. dahil olmak üzere geniş uygulamalara sahiptir (Rastogi, Sahu, Meikap, & Biswas, 2008).

İlk olarak 1876'da sentezlendiğinden bu yana metilen mavisi, demanstan kanser kemoterapisine kadar birçok farklı klinik tıp alanında kullanım alanı bulmuştur. Buna ek olarak MB, antimikrobiyal kemoterapinin temelini oluşturmuştur. MB, özellikle kan dezenfeksiyonu olmak üzere çeşitli antimikrobiyal alanlarda uygulanmaktadır. Metilen mavisinin faaliyet yelpazesi, basit kimyasal yapısının ve yerinde oksidasyon-indirgeme reaksiyonlarının kombinasyonundan kaynaklanmaktadır (Wainwright & Crossley, 2002).

Bakterilere karşı antiseptik olarak kullanım, kronik ürolitiyazisin (kronik böbrek yetersizliğine yol açabilen önemli bir hastalık) yönetimi için C vitamini ile kombinasyon halinde kullanım ve indikatör boya olarak kullanımları mevcuttur. Semptomatik methemoglobineminin (hemoglobin demirinin +2'den +3'e okside olmasıyla, dokulara yeterli oksijen taşınamaması sonucu siyanoza (morarma) neden olan ciddi bir hematolojik hastalık) tedavisinde tercih edilen panzehir olarak, metilen mavisinin kullanımı önemlidir (Jack Clifton & Leikin, 2003).

Metilen mavisi, boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabildiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir. MB zayıf bir antiseptiktir ancak diğer antiseptiklerle birlikte oldukça etkilidir. Ayrıca süt analizlerinde redoks indikatörü olarak kullanılmaktadır (Yaşar & Özcan, 2004).

Metilen mavisi güçlü bir şekilde tehlikeli olmasa da bazı zararlı etkilere neden olabilir. Metilen mavisine akut maruz kalma, insanlarda kalp atış hızında artma, şok, siyanoz, sarılık ve doku nekrozuna neden olur (Rastogi, Sahu, Meikap, & Biswas, 2008).

İnsan ve hayvanların gözünde kalıcı yaralanmalardan sorumlu olabilecek göz yanıklarına neden olabilir. Ağızdan yutulması yanma hissi verirken solunduğunda ise kısa süreli hızlı veya zor nefes almaya neden olabilir. Ayrıca bulantı, kusma, aşırı terleme, zihinsel karışıklığa neden olabilir. Bu nedenle, bu tür boya içeren atıksuların arıtılması, alıcı sular üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle oldukça önem teşkil etmektedir (Rafatullah, Sulaiman, Hashim, & Ahmad, 2010).

2.3. BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBANLAR

Bu tez çalışmasında adsorban olarak bentonit, Amberlit XAD reçinelerinden XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri kullanılmıştır.

2.3.1. Bentonit

Bentonit yumuşak kolloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Kimyasal formülü (Na, Ca) (Al, Mg) $6(Si_4O_{10})$ $3(OH)_6$ nH_2O şeklindedir. Ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktiflendirilebilen ve geniş yüzey alanına sahip bir kil mineralidir. Bentonit, ülkemizin önemli ve bolca bulunan sanayi killerindendir. Çok çeşitli kullanım alanlarında diğer ham maddelere göre düşük maliyeti, bentonit talebini artırmaktadır (İpekoğlu, Kurşun, Bilge, & Barut, 1997).

Bentonit, yüksek şişme kabiliyeti ve katyon değişim kapasitesi gibi üstün özellikleri sebebiyle çevre kirliliği yönetiminde kullanılmaktadır. Negatif yüklü yüzey iyonları ve sodyum karşı iyonları ile karakteristik boyutu 10^2 ila 10^3 nm olan düz parçacıklardan oluşur. Düz kil plakaları, birbirine paralel sıvı-kristal düzenini meydana getirme eğilimindedir (Zhao, ve diğerleri, 2010).

Bentonitler, yüksek yüzey alanlarından ve ara katmanlardaki suyu adsorplama eğilimlerinden kaynaklanan adsorptif özelliklerinden dolayı oldukça değerlidir. Pestisitlerin, kadmiyum, çinko ve uranil iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ayrıca Cu (II), Fe (II) ve Mn (II)'nin sulu/asidik çözeltilerden uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanılmaktadır (Naseem & Tahir, 2001).

Bentonit esas olarak smektit (montmorillonit) grubunun kil minerallerinden oluşur ve yemeklik ve mineral yağların, boyaların, kozmetiklerin ve ilaçların sınıflandırılması dahil çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir. Dünyanın birçok kıtasında bentonitin bolluğu ve düşük maliyeti, onu atıksulardan birçok kirleticinin uzaklaştırılması için adsorban olarak güçlü bir aday haline getirmektedir (Banat, Al-Bashir, Al-Asheh, & Hayajneh, 2000).

2.3.2. Amberlit XAD Reçineleri

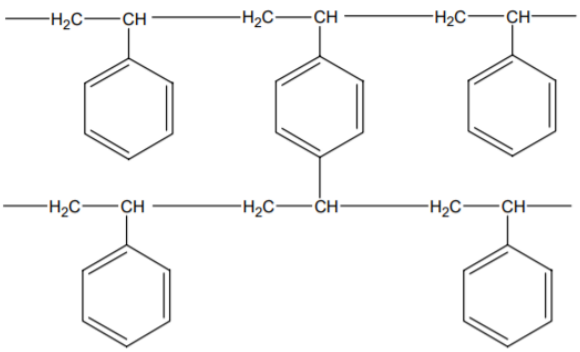
Makro gözenekli reçineler, bir monomerin ve bir çapraz bağlama maddesinin süspansiyon kopolimerizasyonu ile üretilir. En yaygın monomer stirendir, bunu takiben akrilat ve

vinilpirindin gelir. Hemen hemen tüm kopolimerizasyonda kullanılan çapraz bağlama maddesi divinilbenzendir. Polimerizasyon, bazen "seyreltici" veya "çökeltici" olarak anılan, monomer karışımında çözünebilen fakat kendisi kopolimere zayıf bir çözücü olan gözenek oluşturucu bir maddenin varlığında gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra, gözenek oluşturucu ajan polimerik ağdan çıkarılır ve mekanik stabiliteye sahip gözenekli bir yapı kalır (Xu, Zhang, & Fang, 2003).

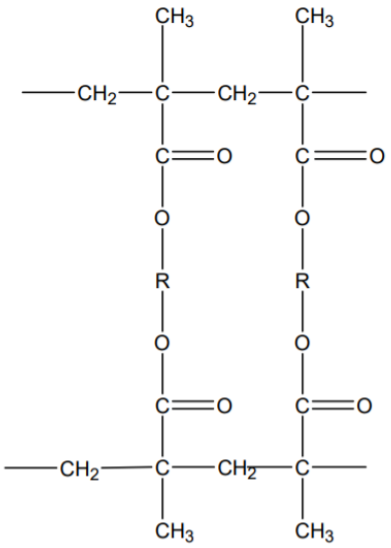
Amberlit XAD reçineleri, yüzey polaritelerinin bir spektrumu ve çeşitli yüzey alanları, gözenekler ve gözenek boyutu dağılımları ile karakterize edilen sert, çözünmez gözenekli polimer boncuklardır. Yüzey özelliklerindeki fark nedeniyle, polimerik adsorbanlar geniş bir yelpazede adsorpsiyon (van der Waals kuvvetleri yoluyla) davranışı sergiler ve hem sulu hem de susuz sistemlerde kullanılabilir. Bireysel 0.5 mm çaplı reçine tanecikleri, çapı 10^{-4} mm kadar küçük olan birçok küçük mikro küreden oluşan oldukça gözenekli yapılardır. Amberlit XAD reçineleri, sulu çözeltiden önemli miktarlarda fenolik bileşikleri adsorplayabilir ve ayrıca sulu olmayan çözücüler veya kostik çözeltiyle kolayca rejenerasyon avantajına sahiptir. Birçok durumda bu, fenolik malzemenin kullanılabilir bir biçimde geri kazanılmasını sağlar (Crook, McDonnell, & McNulty, 1975).

Aktif karbon, özellikle hidrofobik bileşikler için birtakım farmasötikler için etkili adsorpsiyon sağlamasına rağmen, elektrik yüklü veya hidrofilik olan farmasötikler için verimsiz olmuştur. Ayrıca, aktif karbonun çalışma kapasitesi doğal organik madde varlığında büyük ölçüde azalır ve bu adsorbanların yenilenmesi tartışmalıdır. Bu bağlamda, Amberlit XAD reçineleri, kararlı kimyasal yapılar, yüksek gözeneklilik ve yüzey alanları ve büyük adsorpsiyon kapasiteleri gibi birçok çarpıcı özelliğe sahiptir (Domínguez, González, Palo, & Cuerda-Correa, 2011).

Amberlit XAD reçineleri, temelde polistiren divinil benzen ve poliakrilik asit ester esaslı reçineler olmak üzere iki gruba ayrılır. Bu çalışmada kullanılan XAD-2, XAD-4, XAD-16 reçineleri polistiren divinil benzen; XAD-7 reçinesi ise poliakrilik asit ester polimerleridir. En yaygın iki Amberlit XAD reçineleri arasında polistiren divinil benzen reçineleri polar değildir ve dolayısıyla hidrofobikken, poliakrilik asit ester esaslı reçineler nispeten polar ve hidrofiliktir. Şekil 2.6 ve 2.7, bu iki reçine türünün ilgili kimyasal yapılarını göstermektedir. Polistiren divinil benzen reçineleri, muhtemelen kopolimerizasyon işleminde divinilbenzen ve stiren arasındaki daha az reaktiviteye bağlı olarak, poliakrilik ester esaslı reçinelerden mekanik olarak daha az kararlıdır (Xu, Zhang, & Fang, 2003).



Şekil 2.6: XAD-2, XAD-4 ve XAD-16 reçineleri gibi polistiren divinil benzen kopolimerlerinin yapısı (Xu, Zhang, & Fang, 2003)



Şekil 2.7: XAD-7 reçinesi gibi poliakrilik asit ester polimeri yapısı (Xu, Zhang, & Fang, 2003)

2.3.2.1. XAD-2

XAD-2 reçineleri, beyaz çözünmeyen boncuklar halinde temin edilen hidrofobik çapraz bağlı polistiren kopolimerleridir. XAD-2 reçinesi genellikle sulu akışlardan ve organik çözücülerde çözünür organik bileşikleri adsorbe etmek için yaygın olarak kullanılır. Geniş yüzey alanı ve gözenek boyutuna ve diğer birçok adsorbandan ayıran kimyasal olarak homojen bir noniyonik yapıya sahiptir. Oldukça iyi fiziksel dayanıklılığa sahiptir ve 200 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. XAD-2 reçinesinin ticari uygulamaları arasında antibiyotikler,

organik azot, gres ve çeşitli aromatik bileşiklerin sulu akımlardan uzaklaştırılması yer alır (Aldrich, 1997).

XAD-2 reçineleri çeşitli ilaçların vücut sıvılarından geri dönüşümlü adsorpsiyonu için rutin olarak kullanılmıştır ve tannik asit gibi polifenolik bileşikleri adsorbe ettiği de bilinmektedir (Rosler & Goodwin, 1984).

2.3.2.2. XAD-4

XAD-4 reçineleri, kimyasal olarak yüksek stabilite ve aromatik çözünenlere karşı mükemmel seçiciliğe sahip olan polimerik makro gözenekli bir stiren divinil benzen kopolimeridir. Fenolik bileşiklerin sulu akışlardan uzaklaştırılması için en iyi polimerik adsorban olduğu kabul edilmektedir (Li, ve diğerleri, 2001).

XAD-4 reçineleri küçük hidrofobik bileşikler, farmasötik atıklar, yüzey aktif maddeler, klorlu organikler, fenoller ve pestisitlerin uzaklaştırılması, geri kazanımı ve sulu gıda akışlarından organik uzaklaştırılması için kullanılan poliaromatik adsorbanlardır (Tekin, 2018).

2.3.2.3. XAD-7

XAD-7 reçineleri, hidrofilik bir yüzeye ve orta polariteye sahip poliakrilik asit ester esaslı polimerlerdir. Daha kolay ıslanırlar ve daha fazla su emerler. Bu reçineler aromatik değildir (Soylak, Elci, & Dogan, 2001). XAD-7 reçineleri gözeneklilik, yüksek yüzey alanı, düzgün gözenek boyutu dağılımı ve kimyasal olarak homojen iyonik olmayan yapı gibi iyi fiziksel özellikler gösterir (Domínguez, González, Palo, & Cuerda-Correa, 2011).

XAD-7 reçineleri diğer Amberlit XAD reçineleri gibi apolar değil de nispeten polar olması sebebiyle sulu sistemlerden apolar bileşikleri, polar olmayan çözücülerden ise polar bileşikleri adsorplayabilmektedir. XAD-7 reçineleri, atıksulardan, buhar akımlarından ve yeraltı sularından organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, bitki özütleri, enzimler, antibiyotikler ve proteinlerin geri kazanımında ve enzim immobilizasyonunda kullanılmaktadır (Yıldırım, 2016).

2.3.2.4. XAD-16

XAD-16 reçineleri, polistiren divinil benzen kopolimerine dayanan bir adsorbandır. Suda çözünen maddelerin adsorpsiyonu için filtrasyonda kullanılır. XAD-16 reçinesi mükemmel

fiziksel dirence, termal kararlılığa ve hidrolik karakteristiklere sahiptir. Ayrıca, Amberlit XAD reçineleri arasında yüksek gözenekliliğe, düşük polariteye ve en büyük yüzey alanına sahiptir. Ancak, organik çözücü ve sulu ortam arasında değiştiğinde çok az şişme/küçülme gösterebilir (Tokalioglu, Kartal, & Elci, 2000).

40.000 moleküler ağırlığa kadar olan hidrofobik bileşiklerin, farmasötik atıkların, antibiyotiklerin, yüzey aktif maddelerin, protein gibi büyük organik moleküllerin adsorpsiyonunda XAD-2 reçinesinden daha verimlidir (Tekin, 2018).

Çalışmada kullanılan XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri kimyasal yapıları, spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu özellikleriyle birbirlerinden ayrılır. Bu özellikler adsorbanın verimini etkiler. Bu reçinelere ait bazı özellikler Tablo 2.6'da verilmiştir (Kurtulbaş, 2017):

Tablo 2.6: XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin yüzey özellikleri ve kullanım alanları (Kurtulbaş, 2017)

Reçine	Kimyasal Yapı	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Çapı (A^o)	Uygulamaları
XAD-2	Polistiren divinil benzen	300	90	Hidrofobik bileşikler, fenollerin ortamdan uzaklaştırılması
XAD-4	Polistiren divinil benzen	750	60	Farmasötik, pestisit, çözücü ve düşük molekül ağırlıklı maddelerin uzaklaştırılması
XAD-7	Akrilik asit ester	450	90	İnsülin ve antibiyotik geri kazanımı, metal iyonları, kuru atıkları ortamdan alma
XAD-16	Polistiren divinil benzen	800	200	Hidrofobik bileşikler, antibiyotik zenginleştirme, protein ve farmasötiklerin ayrılması

2.4. DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON

Deneysel tasarım ve optimizasyon, araştırma, geliştirme ve üretim gibi farklı problem türlerini sistematik olarak incelemek için kullanılan araçlardır. Deneyler rastgele yapılırsa elde edilen sonucun da rastgele olacağı açıktır. Bu nedenle, deneylerin ilginç bilgiler elde edilecek

şekilde planlanması bir gerekliliktir. Deneysel değişkenler ve cevaplar tanımlandığında deneyler, minimum deneylerden maksimum bilgi elde edilecek şekilde planlanabilir ve gerçekleştirilebilir (Lundstedt, ve diğerleri, 1998).

Araştırma ve geliştirme çalışmalarında deneysel tasarım ve optimizasyon metodolojisi oldukça önemlidir. Deney tasarımının iki ana uygulaması, deneyi etkileyen faktörlerin tanımlandığı tarama ve bir deney için en uygun koşulların bulunduğu optimizasyondur. Genel yaklaşım, deneyi etkileyebilecek, en önemlilerini belirleyebilecek ve deneysel bir optimizasyon tasarımıyla devam edebilecek tüm kontrol edilebilir faktörleri içeren bir tarama tasarımıyla başlamaktır. Üretilen modeller varyans analiziyle (ANOVA) değerlendirilebilir (Hanrahan & Lu, 2006).

Optimizasyon, sistemden maksimum fayda elde etmek için bir prosesin veya ürünün performansını iyileştirmeyi ifade eder. Optimizasyon mümkün olan en iyi yanıtı üreten bir prosedürün uygulanacağı koşulları keşfetmenin bir aracıdır. Geleneksel olarak, diğerlerini sabit bir seviyede tutarken optimum çalışma koşullarını belirleme konusunda bir parametre değişikliği vardır. Sadece bir parametre değiştirilirken, diğerleri sabit bir seviyede tutulur. Bu optimizasyon tekniğine tek seferde bir değişken denir. En büyük dezavantajı, incelenen değişkenler arasındaki etkileşimli etkileri içermemesidir. Sonuç olarak, bu teknik, parametrenin yanıt üzerindeki etkilerini tam göstermez. Tek faktörlü optimizasyonun bir başka dezavantajı ise araştırmanın yürütülmesi için gerekli deneylerin sayısındaki artıştır, bu da zaman ve masrafların artmasına ve ayrıca reaktiflerin ve malzemelerin tüketiminde bir artışa yol açar (Bezerra, Santelli, Oliveira, Villar, & Escaleira, 2008).

Yanıt yüzey metodolojisi (RSM), ilgilenilen bir yanıtın çeşitli değişkenlerden etkilendiği süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için yararlı olan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir toplamıdır ve amaç bu yanıtı optimize etmektir. RSM, yeni ürünlerin tasarımı ve geliştirilmesinin yanı sıra mevcut ürün tasarımının iyileştirilmesinde önemli bir uygulamaya sahiptir. Bağımsız değişkenlerin tek başına veya kombinasyon halinde proses üzerindeki etkisini tanımlar. Bağımsız değişkenlerin etkilerini analiz etmenin yanı sıra, bu deneysel metodoloji kimyasal veya biyokimyasal prosesleri tanımlayan bir matematiksel model oluşturur (Baş & Boyacı, 2007).

RSM, bir seferde bir değişkenin kullanıldığı klasik deneysel veya optimizasyon yöntemlerine kıyasla çeşitli avantajlara sahiptir. Öncelikle, RSM az sayıda deneyden büyük miktarda bilgi sunar. Gerçekten de klasik yöntemler zaman alıcıdır ve bir sistemin davranışını açıklamak için çok sayıda deney gereklidir. İkinci olarak, RSM'de bağımsız parametrelerin tepki üzerindeki etkileşim etkisini gözlemlemek mümkündür. Bunlara ek olarak, bağımsız değişkenlere yanıtla ilgili ampirik model, süreç hakkında bilgi edinmek için kullanılır. RSM kimyasal ve biyokimyasal proseslerin optimizasyonu için yararlı bir araçtır (Baş & Boyacı, 2007).

2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.5.1. Amberlit XAD Reçineleriyle Yapılan Çalışmalar

Garcia-Delgado ve arkadaşları (1992), sodyum lauril sülfat (SLS) ve sodyum dodesilbenzen sülfonatın (SDBS), 10-40 ºC aralığındaki sıcaklıklarda XAD-4 ve XAD-7 polimerik reçineleri ile sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için denge verileri elde etmişlerdir. Reçinelerin spesifik yüzey alanı adsorpsiyonda önemli bir rol oynamıştır ve bu nedenle en iyi sonuçlar XAD-4 reçinesi ile elde edilmiştir. Düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında (10 ºC'de 30 ppm SDBS ve 10 ppm SLS) eliminasyondaki verimler, XAD-4 (1 g/L) kullanılarak SDBS için %99 ve SLS için %98; aynı şartlarda XAD-7 reçinesi kullanılarak SDBS için %96 (1 g/L) ve SLS için %82 (2 g/L) elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanı bu maddelerin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. Gözenek boyutu, yüzey aktif maddelerin bu adsorbanlar tarafından adsorpsiyonunda önemli bir faktör değildir ve bu, adsorbatların reçine boncuklarına difüzyonunda büyük bir engel olmadığı anlamına gelir. Reçinelerin farklı polariteleri de belirleyici bir faktör değildir. SDBS'nin SLS'ye göre adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Deneysel verilere uyması için Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. En iyi sonuçlar Redlich-Peterson ve Langmuir-Freundlich denklemleriyle elde edilmiştir. Adsorpsiyon, serbest enerji ve adsorpsiyon entropisiyle ilgili tahminler de rapor edilmiştir (Garcia-Delgado, Cotoruelo-Minguez, & Rodriguez, 1992).

Soylak ve Elci (1997), XAD-16 reçinesini sodyum dietil ditiyokarbamat (Na-DDTC) ile kompleksleştirdikten sonra bazı eser metal iyonlarının (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Co) adsorpsiyonunu, 2-10 pH aralığında araştırmışlardır. Tüm bu metaller, pH 3 ila 6 arasında tutulmuştur. Alıkonan metaller, asetonda 1 M nitrik asit, etanolde 3 M nitrik asit gibi çeşitli

elüsyon maddesi ile rejenere edilmiştir. Yöntem Mersin Körfezi'nden (Akdeniz) yüzey deniz suyu örneklerinde metal iyonlarının izlenmesi için uygulanmıştır. Tespitin nispi standart sapmaları %8'in altında bulunmuştur (Soylak & Elci, 1997).

Li ve arkadaşları (2001), XAD-4 polimerik reçinesini ve reçinenin bir ıslatma işlemi olmadan doğrudan kullanılmasını sağlayan bir asetil grubu ile kimyasal olarak modifiye edip kullanmışlardır. Modifiye edilmiş reçine (MX-4), dört fenolik bileşik, fenol, p-kresol, p-klorofenol ve p-nitrofenol kullanılarak karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bileşikler, XAD-4 reçinesi üzerinde kimyasal modifikasyon olsun ya da olmasın fiziksel ve çok tabakalı bir adsorpsiyon prosesini gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, dört fenolik bileşiğin tümü için belirlenmiş adsorpsiyon kapasitesinin ve toplam adsorpsiyon kapasitesinin kimyasal modifikasyondan sonra %20'nin üzerinde arttığını göstermiştir. Fenolik bileşiklerin MX-4 üzerindeki XAD-4'ten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, esas olarak MX-4'ün yüzey alanının artmasına ve adsorban ile adsorbat arasındaki güçlü etkileşime bağlıdır. Fenolik bileşiklerin iki polimerik adsorban üzerindeki adsorpsiyon entalpisi adsorpsiyon kapasitesinin artmasıyla azalmış, bu fenolik bileşiklerin iki polimerik adsorban üzerine adsorpsiyonunun çok katmanlı bir adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Entalpi değerleri (daima negatif) ekzotermik bir sürecin göstergesidir ve büyüklükleri (<40 kJ/mol) fiziksel bir adsorpsiyonu göstermiştir (Li, ve diğerleri, 2001).

Balaji ve Matsunaga (2002), As (V) ve As (III)'ün titanyum dioksit yüklü XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerini incelenmişlerdir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, pH, çalkalama süresi ve As (V) ve As (III) iyonlarının konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. XAD-7, As (V) için pH 1-5 ve As (III) için pH 5-10 arasında güçlü bir adsorpsiyon göstermiştir. As (V) için, Langmuir denklemine göre pH=4'teki adsorpsiyon izoterm verileri; bağlanma sabiti 59 dm^3/mol ve kapasite sabiti 0.063 mmol/g olarak bulunmuştur. Ayrıca pH 7'deki As (III) verileri, 5.4 dm^3/mol bağlanma sabiti ve 0.13 mmol/g kapasite sabiti ile Langmuir denklemine uygun bulunmuştur. Farklı iyonların arsenik adsorpsiyonu üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, As (III) için As (V)'den daha hızlı adsorpsiyon ve daha büyük kapasite nedeniyle As (III)'ün adsorpsiyonunun As (V)'ye göre daha uygun olduğunu göstermiştir (Balaji & Matsunaga, 2002).

Abburi (2003), 303.15 K'de sentetik tek ve bisolüt sulu çözeltilerden fenol ve p-klorofenolün, toplu denge ve dinamik kolon deney koşulları altında XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu

araştırmıştır. pH'ın tek ve bisolüt sistemlerinden fenol ve p-klorofenolün uzaklaştırılması üzerindeki etkisini araştırmıştır ve adsorpsiyonun pH=6 civarında uygulanabilir olduğunu bulmuştur. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri, deney verilerini 0.99'dan daha iyi regresyon katsayısı değerleri ile temsil etmektedir. Farklı konsantrasyonlarda adsorbatlar için reçinenin atılım kapasitesi ve toplam kapasitesi sütun adsorpsiyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Deneysel veriler, XAD-16 reçinesinin klorofenolün (q_e=2.27 mmol/g) için fenolden (q_e=1.50 mmol/g) daha fazla adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Bu da sudaki fenol ve p-klorofenolün çözünürlüğü ve hidrofobikliğindeki farklılık ile açıklanabilir. Metanol ile yıkanarak reçinenin rejenere edilmesini çalışmıştır. Sınırlı sayıda adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü, reçinenin adsorpsiyon kapasitesinin değişmediğini göstermiştir ve reçinenin, döngüdeki atıksulardaki fenolleri uzaklaştırmak için kullanılabileceğini göstermiştir. (Abburi, 2003).

Yener ve arkadaşları (2006), klinoptilolit ve XAD-4 reçinesi üzerine katyonik bir boya olan Temel Sarı 28'in adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon hızı verilerini, 20, 30 ve 40 ºC'de adsorpsiyon hızı sabitlerini belirlemek için yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece modeli kullanarak analiz etmişlerdir. Adsorpsiyon denge verilerini çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri kullanarak analiz etmişlerdir ve sonuçlar, Temel Sarı 28'in klinoptilolit ve XAD-4 reçinesi tarafından adsorpsiyon davranışının Langmuir veya Freundlich modelleri ile açıklanabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitlerinin, klinoptilolit için 20, 30 ve 40 ºC'de sırasıyla 59.6, 52.9 ve 56.7 mg/g olduğu bulunmuştur. XAD-4 üzerindeki Temel Sarı 28 için daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir (20, 30 ve 40 ºC'de sırasıyla 8.7, 11.7 ve 14.9 mg/g). XAD-4 üzerinde Temel Sarı 28 adsorpsiyonu için sıcaklık artışı ile adsorpsiyon oranı sabitlerinin artması, adsorbe edici moleküllerin gözeneklere daha yüksek nüfuz etmesi nedeniyle ayrışma ile kemisorpsiyon ve sitelerin kullanılabilirliğinin arttığını göstermiştir (Yener, Kopac, Dogu, & Dogu, 2006).

Yener ve arkadaşları (2006), metilen mavisinin klinoptilolit ve XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonu 20-50 ºC sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Bu çalışmanın sonuçları, metilen mavisinin çıkarılması için klinoptilolitin XAD-4'ten daha iyi bir adsorban olduğunu göstermiştir. Bu adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin, çözelti pH'ının 10'dan 3'e düşürülmesi ile önemli ölçüde arttığı bulunmuştur (Yener, Kopac, Dogu, & Dogu,2006).

Bilgili (2006), 4-klorofenolün (4-CP) sentetik sulu çözeltilerden, 298, 308 ve 318 K'deki toplu denge deney koşulları altında iyonik olmayan bir polimerik reçine olan XAD-4 üzerine adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını araştırmıştır. 4-CP adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için Langmuir, Freundlich, Toth ve Redlich-Peterson (RP) izoterm modelleri karşılaştırılmış olup en uygun adsorpsiyon izoterm modelleri sırayla Redlich–Peterson>Langmuir>Toth>Freundlich izotermleri şeklinde olduğu belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik model deneysel sonuçlarla en iyi korelasyonu sağlamıştır. Partikül içi difüzyon modelinin sonuçları gözenek difüzyonunun tek hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon olaylarının termodinamik sabitleri; 298 K'de ΔG^{o}, ΔH^{o} ve ΔS^{o}, sırasıyla −4.17 kJ/mol, −42.01 kJ/mol ve −0.127 kJ/mol K olarak bulunmuştur. ΔG^{o}'nin negatif değeri adsorpsiyon işleminin fizibilitesini ve kendiliğindenliğini göstermiştir. ΔH^{o}'nin negatif değeri, adsorpsiyonun ekzotermik doğasını göstermiştir. Sıcaklık etkisi ile ilgili mevcut sonuçlar, XAD-4 reçinesi üzerinde 4-CP adsorpsiyonunun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında bir tür geçiş olduğunu göstermektedir (Bilgili, 2006).

Zhang ve arkadaşları (2006), iki ticari reaktif boya (metilen mavisi ve reaktif turuncu X-GN) ve fenolün polimerik XAD-4 reçinesi ve hiper-çapraz bağlı bir adsorban olan ZCH-101 ile adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Reçine adsorbanların, adsorbat boyutu ve gözenek yapısının adsorpsiyon üzerindeki etkisi tartışılmıştır ve Langmuir ve Freundlich modelleri ilgili adsorpsiyon izotermleri için test edilmiştir. Bimodal gözenek boyutu dağılımına sahip hiper çapraz bağlı adsorban ZCH-101, fenol ve reaktif turuncu X-GN'nin adsorpsiyonu için bir makroretiküler reçine olan XAD-4'ten daha elverişli bulunmuştur. Aksine, XAD-4 metilen mavisi adsorpsiyonu için daha uygun olmuştur. Yalancı ikinci dereceden modelin tüm kinetik verilere makul bir şekilde uyduğu kanıtlanmıştır ve hız sabiti adsorbat boyutu ve gözenek yapısı ile ilişkilidir (Zhang, Li, Jiang, & Zhang, 2006).

Freitas ve arkadaşları (2008), di-2-piridil keton salisiloilhidrazonun (DPKSH) XAD-2 (stiren reçinesi) ve XAD-7'ye (akrilik ester reçinesi) adsorpsiyonunu 25 ºC'de ve pH 4.7'de araştırmışlardır. Deneysel denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modellerine yerleştirilmiştir. Bu üç model reçineler için çok iyi bir uyum sağlamış olup ilgili K_L, K_F ve K_{DR} izoterm sabitleri hesaplanmıştır. DPKSH'nin her iki reçineye adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş ve XAD-7 üzerinde XAD-2'den daha yüksek bulunmuştur. Dinamik çalışmalar, XAD-2 reçinesinin adsorpsiyon dengesini elde etmek için XAD-7 reçinesinden

daha fazla zamana ihtiyacı olduğunu göstermiştir. Araştırma, ortalama adsorpsiyon enerjisinin (E) fiziksel bir adsorpsiyonu karakterize ettiğini ve her iki reçinenin yüzeylerinin enerjisel olarak heterojen olduğunu göstermektedir (Freitas, Iha, Felinto, & Suárez-Iha, 2008).

Ferrero (2010), üç parçacık boyut aralığındaki (112, 200 ve 425 µm ortalama çapları) sentetik magnezyum silikat (florisil) üzerine, 2500 mg/L'ye kadar hafif bazik metilen mavisi ortamında sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu aktif karbon ve XAD-2 reçinesi kullanarak karşılaştırmıştır. Kinetik sonuçların en iyi uyumu yalancı ikinci dereceden denklem ile elde edilmiştir. Denge verilerinin Langmuir izoterm denklemi ile iyi temsil edildiği bulunmuştur. Sadece bir yüzey etkisi yoluyla adsorbe edebilen spesifik olmayan bir adsorban olan XAD-2 reçinesi, florisil üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının elektrostatik çekim ve iyon değişiminden kaynaklandığını doğrulayan zayıf bir boya alımı sergilemiştir. (Ferrero, 2010).

Dos Reis ve arkadaşları (2011), malakit yeşili ve metil yeşili katyonik boyalarının, sodyum dodesilsülfat (SDS) içeren bir ortamda XAD-2 ve XAD-4 reçineleri tarafından adsorpsiyonu hakkında bir çalışma yapmışlardır. Birkaç parametrenin (SDS konsantrasyonu, pH, iyonik güç ve sıcaklık) her bir boyanın reçineler tarafından adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Ayrıca adsorpsiyon, işlemin doğasını tanımlamak için termodinamik ve kinetik yönlerle ilişkili olarak karakterize edilmiştir. Malakit yeşili için, SDS konsantrasyonu adsorpsiyon verimliliğini etkilememiş olup, sadece işlem sırasında adsorpsiyon oranını değiştirerek yüzey aktif maddenin varlığında daha hızlı gerçekleşmiştir. Öte yandan, hem XAD-2 hem de XAD-4 reçineleri test edildiğinde, metil yeşilinin adsorpsiyon etkinliği, sürfaktan konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Her iki boya için XAD-4 reçinesi, XAD-2'den daha yüksek verimlilik göstermiştir. Elde edilen termodinamik verilere göre, boyaların iki reçine tarafından adsorpsiyonu, tüm durumlarda yaklaşık 20 kJ/mol adsorpsiyon entalpisi değerleri elde edilmiştir. ΔH^{o}'nin pozitif değerleri prosesi endotermik olarak karakterize eder ve 20 kJ/mol değeri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon oranı üzerindeki etkisi oldukça açıktır. Denge, sıcaklığın artmasıyla daha kısa sürede kurulmuştur. Her iki boya ve her iki reçine için elde edilen Gibbs serbest enerjisi için negatif değer, boyaların adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu gösterir. Adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci dereceden kinetiklerle yönetildiği ve adsorpsiyon hızının bir partikül difüzyon mekanizması tarafından düzenlendiği ortaya konmuştur (Dos Reis, Robaina, Pacheco, & Cassella, 2011).

Domínguez ve arkadaşları (2011), yüzey sularında, trimetoprim (antibiyotik), karbamazepin (antiepileptik), ketoprofen ve naproksen (analjezikler) bulunan dört yaygın ilacın XAD-7 reçinesine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri farklı pH koşullarında gerçekleştirilmiş olup deneysel denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine yerleştirilmiştir. Aynı deney koşulları (pH=7) için tahmini adsorpsiyon kapasiteleri karbamazepin için 97 mg/g, trimetoprim için 54 mg/g, ketoprofen için 45 mg/g ve naproksen için ≈43 mg/g bulunmuştur. Araştırma, ortalama adsorpsiyon enerjisinin (E=8.3-10.1 kJ/mol) fiziksel bir adsorpsiyonu karakterize ettiğini ve XAD-7 reçine yüzeyinin enerjisel olarak heterojen olduğunu göstermektedir. Öte yandan, çalışma, çözelti içindeki diğer ilaçların varlığının bireysel adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini de incelemiştir. Freundlich parametrelerinin karşılaştırılması, adsorpsiyon kapasitesinin nötr ve asidik ilaçlar için beklendiği gibi azaldığını ve trimetoprim (temel bir ilaç) durumunda arttığını göstermektedir. XAD-7 reçinesi, dört ilacın (ayrı ayrı ve karışım için) uzaklaştırılma işleminde adsorban olarak kullanılmak için mükemmel bir potansiyel yeteneği göstermiştir (Domínguez, González, Palo, & Cuerda-Correa, 2011).

Kerkez ve arkadaşları (2012), organik bir boya olan metilen mavisi (MB), düşük maliyetli reçineler ile adsorpsiyon yöntemini kullanarak sulu çözeltiden çıkarılmasını incelemişlerdir. MB'nin adsorpsiyonu XAD-7 ve XAD-16 reçineleriyle çalışılmıştır. Çalışmanın amacı, boyanın yüksek bir çıkarma değerine ulaşmak ve bu iki adsorbanın MB adsorpsiyonu için karşılaştırılmasıdır. MB'nin adsorpsiyonu denge ve kinetik koşullar açısından araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermleri belirlenmiş ve Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modelleri gibi denklemlerle ilişkilendirilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine 0.99'dan büyük R^2 değeriyle uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon sistemine yalancı ikinci derece model iyi sonuç vermiştir. Bu arada XAD-16 reçinesiyle MB'nin %99'unun çıkartılabileceği gösterilmiştir. SEM çalışmaları, yüksüz adsorbanın morfolojik gözlemlerini ve adsorbe edilmiş polimerik reçinedeki değişiklikleri ortaya koymuştur. FTIR ve SEM analizi, adsorbanların yüzeylerinde MB tuttuğunu göstermektedir (Kerkez, Bayazit, & Uslu, 2012).

Domínguez-Vargas ve arkadaşları (2013), XAD-7 reçinesinin sulu çözeltiden karbamazepin, naproksen ve trimetoprimin adsorpsiyon kinetiğini araştırmışlardır. Adsorban miktarı (1-3 g/L), karıştırma hızı (80-240 rpm), pH (2-9), sıcaklık (20-60 ºC) ve başlangıç konsantrasyonunun (25-75 ppm) adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkisini analiz etmişlerdir.

İlk 2 saatte adsorpsiyon etkinliği karbamazepin için %85, naproksen için %60 ve trimetoprim için %70'e ulaşmıştır. Naproksen ve trimetoprimin uzaklaştırılmasını şart koşan en önemli faktör pH gibi görünmekle birlikte karbamazepin adsorpsiyonunun çözelti pH'ından bağımsız olduğu görülmüştür. Başlangıç konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı adsorpsiyon işlemini orta derecede etkilemiştir. Son olarak, karıştırma hızı süreci nadiren etkilemiştir. Deneysel veriler, dört kinetik modele, yalancı birinci ve yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon ve Bangham modelleriyle birleştirilmiştir. En iyi uyumu sağlayan model yalancı ikinci derece modeldir. Optimum çalışma koşulları altında XAD-7 reçinesi, incelenen ilaçların uzaklaştırılması için umut verici bir yetenek sergilemiştir. (Domínguez-Vargas, Gonzalez, Palo, & Cuerda-Correa, 2013).

2.5.2. Bentonitle Yapılan Çalışmalar

Bereket ve arkadaşları (1997), bentonit üzerine adsorpsiyon prosesiyle Pb (II), Cd (II), Zn (II) ve Cu (II)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini bulmak için deneyler 20, 35 ve 50 ºC'de gerçekleştirilmiştir. Tüm metaller için 20 ºC'de maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon dengesine ulaşması Zn (II)>Cu (II)>Cd (II)>Pb (II) sırasını takip etmiştir. Adsorpsiyonun denge modellemesi, Pb (II), Cd (II) ve Cu (II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu, Zn (II) adsorpsiyonunun ise bir Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun dinamik modellemesi, adsorpsiyon prosesi için birinci dereceden kinetik modelin uyduğunu göstermiştir. Termodinamik analiz sonuçlarından, adsorpsiyon prosesinin standart Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG^o), standart entalpi değişimi (ΔH^o) ve standart entropi değişimi (ΔS^o) değerleri hesaplanmıştır (Bereket, Arog, & Özel, 1997).

Banat ve arkadaşları (2000), sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyonu için bentonit potansiyelini araştırmışlardır. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH, çözücünün varlığı ve bentonitin desorpsiyon karakteristiklerini değerlendirmek için kesikli kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Fenolün adsorpsiyonu, artan ilk fenol konsantrasyonu ile artmış ve çözelti pH değerinin artmasıyla azalmıştır. Adsorpsiyon işlemi, fenolün çözündüğü çözücü tipinden önemli ölçüde etkilenmiştir. Sikloheksan varlığında fenolün bentonite yakınlığı, sudakinden daha büyük ve metanol varlığında en düşük olarak bulunmuştur. Bentonitten fenolü çıkarmak için metanol kullanılmıştır. Su/sikloheksan oranı arttıkça bentonitin fenolü sikloheksandan

adsorbe etme kabiliyeti azalmıştır. Sulu çözeltilerdeki denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile iyi temsil edilmiştir (Banat, Al-Bashir, Al-Asheh, & Hayajneh, 2000).

Tahir ve Rauf (2004), bentoniti 80-200 mg/L'lik bir konsantrasyon aralığı, 1-60 dakika çalkalama süresi, 0.02 ile 2 g arasında adsorban miktarı ve pH=3 koşullarında sulu çözeltilerden Fe (II) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Adsorpsiyon prosesi hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerini ve ayrıca yalancı birinci dereceden kinetiği takip eder. Maksimum adsorpsiyon (> %98), başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L ve 0.5 g bentonit ile pH 3'te gözlenmiştir. Ayrıca katyonların (yani çinko, manganez, kurşun, kadmiyum, nikel, kobalt, krom ve bakır) Fe (II)'nin uzaklaştırılması üzerindeki etkisi 10-500 mg/L konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Eklenen tüm katyonlar Fe (II)'nin Zn hariç yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyonunu azaltmıştır. 3 M nitrik asit çözeltisi ile 5 g bentonit kullanılarak %99'dan fazla geri kazanım elde edilmiştir. Veriler, yüksek Fe (II) konsantrasyonuna sahip atıksular için ekonomik bir arıtma tesisinin tasarımında ve imalatında yararlı olabilir (Tahir & Rauf, 2004).

Özcan ve arkadaşları (2004), dodesiltrimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş bentoniti (DTMA-bentonit), Na-bentonite kıyasla sulu çözeltiden (Asit Mavisi 193, AB193) çıkarılması için bir adsorban olarak hazırlamışlardır. Çeşitli deneysel parametrelerin etkisi kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetikleri ve Asit Mavi 193'ün Na–bentonit ve DTMA-bentonit üzerindeki adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklık ve pH etkileri iyice incelenmiştir. Sonuçlar, 1.5 pH değerinin Asit Mavi 193'ün adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermiştir. İzotermal veriler, Freundlich denklemine uymuştur. Kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele çok iyi uyduğu görülmüştür. DTMA–bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin (740.5 mg/g), 20 ºC'de Na–bentonit (67.1 mg/g)'den yaklaşık 11 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi (E_a) ve serbest enerjideki değişim (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiştir. Toplam adsorpsiyon süreci ekzotermik bulunmuştur, ancak sadece 20 ºC'de spontan gerçekleşmiştir. Sonuçlar, Na-bentonit ve DTMA-bentonitin, tekstil boyalarından gelen rengin giderilmesi için atıksu arıtımında aktif karbona düşük maliyetli alternatifler olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Özcan, Erdem, & Özcan, 2004).

Kaya ve Ören (2005), çinko bakımından zengin sulu ortamda doğal ve Na ile zenginleştirilmiş bentonitin adsorptif özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlar, her iki bentonitin adsorpsiyon davranışının pH'a güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Düşük pH değerlerinde bentonitlerin adsorpsiyon davranışını yöneten mekanizmalar, kristal yapının çözünmesi ve metal iyonlarının H^+ ile rekabet etmesidir. pH 4-7 arasında, temel mekanizma bir iyon değiştirme işlemidir. Bentonitlerin değiştirilebilir bölgelerinde bulunan alkali ve toprak alkali metalleri, sulu çözeltide bulunan Zn^{2+} katyonları ile değiştirilir. Daha yüksek pH değerlerinde (yani pH=8), çinko hidroksil türlerinin oluşumu ya adsorpsiyona katılabilir ya da bentonitler üzerine çökelebilir. Bu nedenle, çinkonun çıkarılmasında hızlı bir artış, pH=7'nin üzerinde elde edilmiştir. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonundaki artış, belirli bir dereceye kadar denge adsorpsiyonunda artışa yol açmıştır. Sonuç olarak, Na ile zenginleştirilmiş bentonitin adsorpsiyon performansı, tüm fiziksel ve kimyasal değişikliklerde doğal bentonitten daha iyi olduğu görülmüştür. Veriler hem Langmuir hem de Freundlich izotermleri ile incelenmiştir. Langmuir izoterminin deney sonuçlarına daha uygun olduğu bulunmuştur (Kaya & Ören, 2005).

Tahir ve Rauf (2006), bentonitin sulu çözeltilerden malakit yeşili çıkarma kabiliyetini, adsorban, sıcaklık, pH ve çalkalama süresi miktarını değiştirerek farklı adsorbat konsantrasyonları için incelemişlerdir. Boyanın maksimum adsorpsiyonu, yani > %90, pH 9'da 0.05 g bentonit kullanılarak sulu çözeltilerde elde edilmiştir. ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o gibi termodinamik parametreler, $\ln K_d$'nin 1/T'ye karşı çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanmıştır. 298, 308, 318 ve 328 K'de elde edilen adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermlerini takip ettiğini göstermiştir. 1.00-1.12 kJ/mol adsorpsiyon serbest enerjisinin (E_a) sayısal değeri fiziksel adsorpsiyonu göstermiştir. Kinetik veriler, adsorpsiyonun birinci derece olduğunu ve partikül içi difüzyon süreci olduğunu göstermiştir. Hız sabiti k=0.526 1/dak olarak bulunmuştur (Tahir & Rauf, 2006).

Tahir ve Naseem (2007), tabakhane atıksularından bentonit kullanılarak Cr (III)'ün başarıyla uzaklaştırılması için adsorpsiyon tekniğini uygulamışlardır. 15 dakika çalkalama süresi olan ön işleme tabi tutulmuş (çamurlu) atıksu numunelerinde maksimum %93 adsorpsiyon elde edilirken, 2.4-2.5 pH'ta 45 dakika çalkalama süresi olan işlenmemiş örneklerde %76 adsorpsiyon elde edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi hem Langmuir hem de Freundlich izoterm

modellerini takip etmiştir. 3 M sülfürik asit çözeltileri ile 5 g bentonit kullanılarak %99'dan fazla geri kazanım elde edilmiştir. Adsorpsiyondan önce ve sonra Cr (III) konsantrasyonunu belirlemek için atomik absorpsiyon spektrofotometre uygulanmıştır. Verilerin, yüksek Cr (III) konsantrasyonuna sahip atıksular için bir ekonomik arıtma tesisinin tasarımında ve imalatında yararlı olduğu görülmüştür (Tahir & Naseem, 2007).

Zaitan ve arkadaşları (2008), bentonitin adsorptif performansını, ticari γ-Al_2O_3 katı ile karşılaştırıldığında umut verici fiziksel-kimyasal ve morfolojik özellikleri temelinde potansiyel bir uçucu organik bileşik (VOC) adsorbanı olarak araştırmışlardır. Ksilenin buhar-katı adsorpsiyon izotermleri, dinamik yöntem kullanılarak 300 ile 373 K arasında değişen sıcaklıklarda ölçülmüş ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich gibi klasik modellerle ilişkilendirilmiştir. Langmuir modeli en iyi korelasyonu sağlamıştır. Bentonitin ksileni adsorbe etme kapasitesi 300 K'de yaklaşık 1042 μmol/g olarak bulunmuştur. Ksilenin %70-80'inden fazlası, azot akışı altında adsorbandan rejenere edilmiştir. Ksilenin adsorpsiyonu, bentonitin performansları ve düşük maliyeti ile ilgili olarak VOC'lerin adsorbanı olarak kullanılmak için iyi olasılıklara sahip olduğunu göstermiştir (Zaitan, Bianchi, Achak, & Chafik, 2008).

Bulut ve arkadaşları (2008), bentonit üzerine malakit yeşilinin (MG) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izotermleri kullanılarak analiz edilmiştir. Her bir izoterm ve bununla ilişkili korelasyon katsayıları için karakteristik parametreler belirlenmiştir. Langmuir izotermi, MG'nin bentonit adsorpsiyonu için en iyi korelasyonu sağladığını göstermiştir. Başlangıç pH'sının MG adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Adsorbe edilen MG miktarları, temas süresindeki artış ile artmıştır ve 60 dakika sonra dengeye ulaşmıştır. Denge süresi başlangıç MG konsantrasyonundan bağımsızdır. MG'nin bentonit adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci ve ikinci dereceden denklemler, Elovich denklemi ve partikül içi difüzyon denklemi kullanılarak incelenmiştir. İncelenen sistem için yalancı ikinci dereceden kinetik model deneysel verilerin en iyi korelasyonunu sağlamıştır. Sıcaklık değişimleri ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o değerlerini değerlendirmek için kullanılmıştır. ΔH^o'ın pozitif değeri, MG'nin bentonit üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu; ΔG^o'nin negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini; ΔS^o'nin pozitif değeri ise katı-sıvı arayüzeyinde bazı yapısal değişikliklerin varlığını göstermiş olup pozitif ΔS^o iyon

değişimini ve adsorpsiyon stabilitesini desteklemiştir. Bentonitin MG'nin uzaklaştırılması için düşük maliyetli, doğal ve bol bir kaynak olarak kullanılabileceği ve daha pahalı malzemelere bir alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır (Bulut, Özacar, & Şengil, 2008).

Putra ve arkadaşları (2009), amoksisilinin sulu ortamdan bentonit ve aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Çalışma birkaç pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Bentonit üzerindeki denge adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılarak modellenirken, kinetik veriler yalancı ikinci dereceden model ile yerleştirilmiştir. Bentonitle adsorpsiyonda kemisorpsiyon baskın adsorpsiyon mekanizması iken, aktif karbon için hem fizorpsiyon hem de kemisorpsiyon adsorpsiyon için önemli rol oynamıştır (Putra, Pranowo, Sunarso, Indraswati, & Ismadji, 2009).

Hong ve arkadaşları (2009), bentonit kullanarak sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Denge adsorpsiyon verileri, yaygın olarak uygulanan üç izoterm kullanılarak analiz edilmiştir: Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson. En uygun olanın Redlich-Peterson izotermi olduğu bulunmuştur. ΔG^{o}, ΔH^{o} ve ΔS^{o} gibi termodinamik parametreler, Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar bentonit üzerindeki metilen mavisi adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. ΔS^{o}'nin pozitif değeri ise metilen mavisinin bentonit üzerine adsorpsiyonu sırasında katı/sıvı arayüzünde artan rasgeleliğin arttığını göstermiştir (Hong, Wen, He, Gan, & Ho, 2009).

Toor ve Jin (2012), doğal bentoniti termal aktivasyon (TA), asit aktivasyonu (AA) ve kombine asit ve termal aktivasyon (ATA) ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışmada, temel operasyonel parametrelerin (temas süresi, boya konsantrasyonu, bentonit miktarı, pH ve sıcaklığın) Kongo kırmızısının (CR) uzaklaştırılması için adsorpsiyon performansını nasıl etkileyebileceği araştırılmıştır. Termodinamik parametreler, modifiye edilmiş killer kullanılarak adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ortaya çıkarmıştır. Deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izotermi, yalancı kinetik ve partikül difüzyon modelleri ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Freundlich izoterminin deneysel verilere daha iyi uyduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon kinetiği hem yalancı birinci hem de ikinci derece oran denklemlerini takip ederken, ikinci derece daha iyi bir uyum sağlamıştır. ATA bentonit, CR'nin %95'inden fazlasını ve adsorpsiyonunu tüm modellere en uygun şekilde yerleştirerek en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir (Toor & Jin, 2012).

Genç ve arkadaşları (2013), sulu çözeltilerden siprofloksasin hidroklorürün (CIP) bentonitle adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Temas süresi, pH, adsorban miktarı, çalkalama hızı, iyonik mukavemet ve sulu çözeltideki başlangıç CIP konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Optimum temas süresi, pH, çalkalama hızı ve adsorban dozajı sırasıyla 30 dakika, 4.5 pH, 150 rpm ve 2.5 g/L olarak bulunmuştur. İyonik güç 5'ten 50 mM'ye yükseltildiğinde, CIP adsorpsiyonu %97.8'den %93.4'e düştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon prosesi Langmuir modeline uymuş olup, K_L ve q_e izoterm adsorpsiyon verileri 0.27 L/mg ve 147.06 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modele uygun olduğu görülmüştür ve hız sabitinin, k_2=2.19 g/mg sa olduğu bulunmuştur (Genç, Can Dogan, & Yurtsever, 2013).

Salihi ve Mahramanlıoğlu (2014), beş ilacın adsorpsiyonunu: prometazin (PM), triflupromazine (TFP), trimetoprim (TM), karbamazepin (CBZ) ve ibuprofen (IBF), bentonit üzerine spektrofotometrik olarak sulu çözeltilerde ve farklı tipte yüzey aktif cisimlerin varlığında, yani anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik dodesil trimonyum bromürde (DTAB) incelemişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri, süre, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik denklemler kullanılarak modellenmiştir. Tüm kinetik çalışmalardan elde edilen veriler, IBF'nin bentonit üzerine adsorpsiyonu hariç, sahte ikinci dereceden kinetik denkleme daha iyi uymuştur. Elde edilen denge verilerini modellemek için Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılmıştır. Langmuir modeli izoterm verilerinin Freundlich modelinden daha iyi uyduğu görülmüştür. Sulu çözeltilerde ilaçların adsorpsiyonu için bulunan adsorpsiyon kapasitesi değerleri PM>TFP>TM>CM>IBF şeklindedir. Yüzey aktif cisimlerinin mevcudiyetinin adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde önemli etkileri olduğu ancak adsorpsiyon işlemlerinin denge süresini etkilemediği gözlenmiştir (Salihi & Mahramanlıoğlu, 2014).

Anirudhan ve Ramachandran (2015), katyonik yüzey aktif maddeyle (heksadesiltrimentilamonyum klorür) modifiye edilmiş bentonit (organo modifiye kil) hazırlayarak metilen mavisi (MB), kristal viyole (CV) ve Rodamin B (RB) gibi temel boyaların sulu fazdan uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Organo modifiye kil, üç boyanın giderilmesi için daha iyi kapasite gösterir. Adsorpsiyon işleminin pH ve başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Maksimum boya sorpsiyonunun pH'ı 9 (MB için

%99.99, CV için %95 ve RB için %83) olarak bulunmuştur. Boyalar için adsorpsiyon kapasitesi, 30 ºC'de MB, CV ve RB için sırasıyla 399.74, 365.11 ve 324.36 μmol/g bulunmuştur. Dengeye 240 dakika içinde ulaşılmıştır. Kinetik çalışmalar, sorpsiyonun adsorban ve adsorbat molekülleri arasında kemisorpsiyonu gösteren yalancı ikinci dereceden kinetik bir modeli izlediği ortaya çıkmıştır. Adsorpsiyon izoterminin Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Geliştirilen modifiye edilmiş bentonitin temel boyaları etkili bir şekilde çıkarabildiği ve rekabetlerinde de iyi bir adsorban olarak davrandığı bulunmuştur. (Anirudhan & Ramachandran, 2015).

Huang ve arkadaşları (2017), sulu fazdan bentonitin organik modifikasyonunu kullanarak Rodamin B (RhB) ve Asit kırmızısı 1'in uzaklaştırılmasını optimize etmişlerdir. Organobentonit, Na-bentonit (Na-Bt) içindeki değiştirilebilir Na^+ iyonlarının setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ile değiştirilmesiyle sentezlenmiştir ve boyaların uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak adsorpsiyon davranışı için sistematik olarak araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, boyaların maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, 30 ºC'de ve pH=9 ve 8'de 300 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RhB ve Asit kırmızı 1 için sırasıyla 173.5 mg/g ve 157.4 mg/g olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar, adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izotermine iyi oturduğunu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modelle daha iyi olduğunu göstermiştir. Ayrıca termodinamik parametreler adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir (Huang, ve diğerleri, 2017).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Karbamazepin, ibuprofen, metilen mavisi, XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri, etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum klorür (NaCl), sodyum florür (NaF), ve kurşun (II) asetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) Sigma Aldrich Co. (St. Louis, MO, ABD) firmasından tedarik edilmiştir. Bentonit ise Tokat'tan temin edilmiştir.

Deneyler süresince bütün çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır.

3.2. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışma süresince kesikli adsorpsiyon deneylerinde, sulu çözeltilerdeki karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi konsantrasyonları PG INSTRUMENT-T60 UV-Görünür Spektrofotometresi (Leicestershire, İngiltere) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.1). Ölçümler kuvars küvetlerde yapılmıştır.



Şekil 3.1: PG INSTRUMENT-T60 UV-Görünür Spektrofotometresi

Deneylerde alınan tartımların hepsi için Shimadzu marka, ATX-224 model (Japonya) analitik terazi kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, Nüve marka, ST 30 model (Ankara, Türkiye) çalkalamalı su banyosunda belirli sıcaklık ve karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerini ölçmek için Mettler Toledo marka, S220-K Seven Compact model (Schwerzebbach, İsviçre) pH metre kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası sodyum klorür, sodyum florür ve kurşun (II) asetat konsantrasyonlarını ölçmek için Hanna marka, HI5522-02 model (Almanya) pH/ISE/EC metre kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Hanna HI5522-02 pH/ISE/EC metre

Hazırlanan çözeltilerin homojen olması için Protech marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Deney sonrası cam malzemeleri yıkadıktan sonra kuruması için Nüve marka, FN 120 model (Ankara, Türkiye) kuru hava sterilizatörü kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan destile su Human Power 1 marka ultra saf su cihazından temin edilmiştir.

3.3. KARBAMAZEPİN, İBUPROFEN VE METİLEN MAVİSİ ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Stok çözelti olarak karbamazepin ve ibuprofen 50 mg/L, metilen mavisi için 12.5 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. 50 mg/L'lik karbamazepin çözeltisi için öncelikle 50 mg karbamazepin hassas terazide tartılır ve bir miktar etil alkolde çözdürülüp 1 L'lik balon jojeye

aktarılır. Hacim çizgisine kadar destile suyla tamamlanır. İbuprofen çözeltisi de aynı şekilde hazırlanır ancak karbamazepin çözeltisinden tek farkı bir miktar etanolde değil metanolde çözdürülmesidir. 10, 20, 30, 40 mg/L konsantrasyonlardaki çözeltiler 50 mg/L olarak hazırlanan çözeltinin destile suyla seyreltilmesiyle elde edilir.

12.5 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması için 12.5 mg metilen mavisi hassas terazide tartılıp 1 L'lik balon jojede hacim çizgisine kadar destile suyla tamamlanır. Metilen mavisinin çözünmesini kolaylaştırmak için ultrasonik banyo kullanılmıştır. 2.5, 5, 7.5, 10 mg/L konsantrasyonlarındaki çözeltiler ise 12.5 mg/L olacak şekilde hazırlanmış çözeltinin destile suyla seyreltilmesiyle hazırlanır.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler izoterm denge denemelerinde kullanılmıştır. Ayrıca farklı adsorbat konsantrasyonlarının adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi de incelenmiştir.

3.4. ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI

Bentonit, Tokat çevresinden temin edilmiş olup işlem görmeden kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan diğer adsorbanlar ise Amberlit reçineler grubundan olan XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleridir.

Belirli miktar reçine büyük bir behere alınır destile suyla iyice yıkanır ve süzülür. Bu işlem birkaç kez tekrarlanır. Daha kolay kuruması için ayrı kaplara paylaştırılıp oda sıcaklığında 24 saat bekletilir. Ertesi gün kuruyan reçineler etanolde bir gece ağzı kapatılarak bekletilir. Sonraki gün destile suyla 3-4 kez yıkanır ve süzülür. Aynı şekilde kurutma işlemi gerçekleştirilir. Kuruyan reçineler kapalı kaplarda muhafaza edilir.

3.5. ÇALIŞMA YÖNTEMİ

İlk olarak optimizasyon sonucu belirlenen miktar adsorbanlar hassas terazide tartılıp 100 mL'lik şilifli erlenlere aktarılır ve üzerine yine belirlenen miktar çalışılacak konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltileri eklenir. Parafilm kullanılarak erlenlerin ağzı kapatılır. Optimizasyon sonucu belirlenen karıştırma hızında ve sabit sıcaklıkta çalkalamalı su banyosuna yerleştirilir. Adsorpsiyon prosesi belirli zaman aralıklarıyla takip edilir.

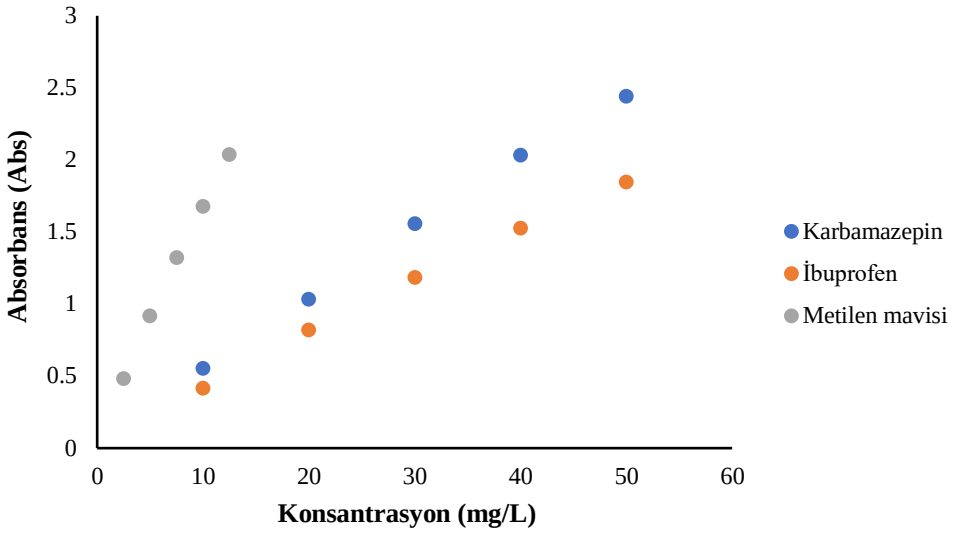
Adsorpsiyon sonrası çözeltilerin konsantrasyonlarını ölçmek için UV-Görünür spektrofotometre kullanılır.

Ölçümler, adsorbatların maksimum dalga boylarında gerçekleştirilir. Karbamazepin için ölçümler 285 nm (Şahin, Elhussein, Bilgin, Kurtulbaş, & Bayazit, 2018), ibuprofen için ölçümler 225 nm (Zhou & Jiang, 2012) ve metilen mavisi için ölçümler 665 nm (Hamdaoui, 2006) dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Spektrofotometrede ölçülen değerler Abs cinsindendir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Kalibrasyon eğrisi denkleminden konsantrasyonu bilinmeyen çözeltilerin konsantrasyonları hesaplanır.

3.6. KALİBRASYON EĞRİSİNİN OLUŞTURULMASI

Karbamazepin ve ibuprofen çözeltileri 10, 20, 30, 40, 50 mg/L; metilen mavisi ise 2.5, 5, 7.5, 10 ve 12.5 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanır. 5 farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Adsorbat çözeltileri, destile suyla hazırlandığı için UV-Görünür spektrofotometrede ölçümler destile suya karşı yapılır. İlk önce spektrofotometre çalışılacak dalga boyuna ayarlanır. İki kuvars küvete de destile su koyulur ve cihazın sadece adsorbatı görmesi için sıfırlanır. Konsantrasyonları bilinen adsorbat çözeltilerinin spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülür. Bilinen konsantrasyonlar ile absorbans değerleri arasında grafik çizilir ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmış olur (Şekil 3.3). Kalibrasyon eğrisinin denklemleri (Tablo 3.1) kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılır.



Şekil 3.3: Karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi kalibrasyon grafiği

Tablo 3.1: Karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi kalibrasyon eğrisi denklemleri

	Denklem	**R^2**
Karbamazepin	y = 0.05x + 0.09	0.99
İbuprofen	y = 0.04x + 0.09	0.99
Metilen mavisi	y = 0.15x + 0.13	0.99

3.7. DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Bu tez kapsamında, yanıt yüzey yöntemi yaklaşımı olan Box-Behnken tasarım yöntemi seçilmiştir. Adsorpsiyon işleminin koşulları, deneysel veriler ölçüldükten sonra aynı yaklaşımla optimize edilmiştir. Parametreler arasındaki etkileşimin etkileri ve bireysel etkiler varyans analizi (ANOVA) istatistiksel testi ile değerlendirilmiştir. Design-Expert (versiyon 12) (Stat-Ease, Minneapolis, MN, ABD) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen modelleme ve optimizasyon çalışmalarının yanında istatistiksel değerlendirmeler (istatiksel göstergeler-R^2, düzeltilmiş R^2 ve varyasyon katsayısı gibi) de yine RSM ile gerçekleştirilmiştir.

3.8. GERÇEKLEŞTİRİLEN DENEMELER

Çalışmada karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin sulu ortamlardan giderilmesi adsorpsiyon prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda maksimum adsorpsiyonu sağlayan adsorban miktarı, karıştırma hızı ve çözelti hacmi belirlenmiştir. Temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı, başlangıç adsorbat miktarı, pH, iyonik kuvvetin (NaCl, NaF, $Pb(C_2H_3O_2)_2$) adsorpsiyon prosesine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyonun mekanizmasının anlaşılması için kinetik hesaplamalar yapılmış olup, hangi izoterm modeline uygun olduğu izoterm hesaplamalarıyla belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda ise ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o değerleri bulunmuştur.

Adsorpsiyon prosesleri, 298 K'de çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası spektrofotometrede ölçülen veriler kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve yüzde adsorpsiyon (Ads %) değerleri sırasıyla denklem (3.1) ve (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{3.1}$$

$$\text{Ads}\ (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \tag{3.2}$$

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban miktarı (g)

4. BULGULAR

Bu tez kapsamında seçilmiş olan adsorbanların (XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit) karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi gibi kirleticilerin sulu çözeltilerden ayrılmasındaki performansları incelenmiştir. Adsorpsiyon sisteminden maksimum verimi sağlamak amacıyla Design Expert (versiyon 12) programı kullanılarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çeşitli faktörlerin (temas süresi, adsorban miktarı, pH, iyonik kuvvet, sıcaklık ve başlangıç adsorbat miktarı) adsorpsiyon proseslerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak belirlenmiştir. ΔH^o, ΔG^o ve ΔS^o termodinamik parametreleri elde edilen verilerden hesaplanmıştır. Sonuçlar adsorpsiyon proseslerini daha iyi anlamak için yorumlanmıştır.

4.1. KARBAMAZEPİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

4.1.1. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında kullanılan Amberlit XAD reçineleri üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için işlem parametreleri olarak çalkalayıcı hızı, adsorban miktarı ve çözelti hacmi Tablo 4.1'de verilmiştir. Optimum koşulları belirleyebilmek için normal koşullarda 3*3*3=27 deney gerçekleştirmek gerekecekti. Ancak Design Expert (versiyon 12) programı yapılacak deneme sayısını 17'ye azaltmıştır. Denemeler, 298 K sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç karbamazepin konsantrasyonunda çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2, Box-Behnken tasarımına bağlı olarak çeşitli koşullar altında adsorpsiyon verimini (Ads, %) göstermektedir. Yanıt yüzey metodolojisinin ANOVA sonuçları da Tablo 4.3'te verilmiştir. Diğer yandan, programdan türetilen ikinci dereceden denklem kodlanmış faktörlerle (A=hız, B=adsorban miktarı ve C=çözelti hacmi) ifade edilir:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = 95.36 + 6.47A + 3.30B - 6.95C + 3.00AB + 5.18AC + 3.11BC - 5.57A^2 - 3.11B^2 - 1.14C^2 \quad (4.1)$$

Kodlanmış faktörler cinsinden denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Varsayılan olarak, faktörlerin yüksek seviyeleri +1 ve düşük seviyeleri -1 olarak kodlanır. Kodlanmış denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak faktörlerin göreceli etkisini belirlemek için yararlıdır.

Tablo 4.1: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi adsorpsiyonu için çalışma parametreleri

Bağımsız Parametre	**Birim**	**Sembol**	**Kodlarla Düzeyler**		
			−1	**0**	**1**
Hız	rpm	A	100	125	150
Adsorban miktarı	g	B	0.100	0.175	0.250
Çözelti hacmi	mL	C	10.0	17.5	25.0

Tablo 4.2: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri

	Faktör 1	**Faktör 2**	**Faktör 3**	**Cevap**
Deney no	**A:** Hız (rpm)	**B:** Adsorban miktarı (g)	**C:** Çözelti hacmi (mL)	Adsorpsiyon (%)
1	100	0.175	10	96.85
2	150	0.175	10	97.77
3	150	0.250	17.5	97.70
4	150	0.175	25	90.81
5	125	0.175	17.5	95.36
6	100	0.175	25	69.16
7	150	0.100	17.5	90.24
8	100	0.100	17.5	81.65
9	125	0.100	25	76.90
10	125	0.100	10	93.58
11	125	0.250	25	94.86
12	100	0.250	17.5	77.11
13	125	0.175	17.5	95.36
14	125	0.175	17.5	95.36
15	125	0.250	10	99.12
16	125	0.175	17.5	95.36
17	125	0.175	17.5	95.36

Tablo 4.3: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi

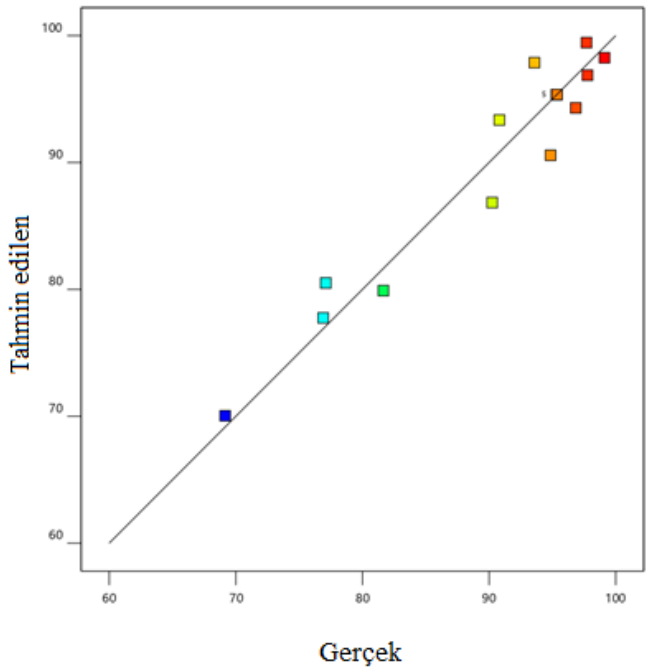
Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1181.21	9	131.25	11.21	0.0022
A-Hız	334.90	1	334.90	28.62	0.0011
B-Adsorban miktarı	87.21	1	87.21	7.45	0.0293
C-Çözelti hacmi	386.35	1	386.35	33.01	0.0007
AB	36.00	1	36.00	3.08	0.1229
AC	107.46	1	107.46	9.18	0.0191
BC	38.60	1	38.60	3.30	0.1122
A^2	130.80	1	130.80	11.18	0.0124
B^2	40.63	1	40.63	3.47	0.1047
C^2	5.43	1	5.43	0.4643	0.5175
Kalıntı	81.92	7	11.70		
Uyumsuzluk	81.92	3	27.31		
Saf hata	0	4	0		
Toplam	1263.13	16			

Model için 11.21 F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. p-değerinin 0.05'ten az bulunması ($p<0.05$), model ve terimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade eder. Yani, model için 0.0022'lik p-değeri, modelin önemli olduğunu ima eder. Karbamazepin çözeltisinin hacmi en etkili ($p=0.0007$) terim, ardından çalkalama hızı ($p=0.0011$) ve adsorban miktarı ($p=0.0293$) olarak bulunmuştur. Hız ve adsorban miktarı değişkenleri arasındaki etkileşimler ve hızın karesi ($p<0.05$) istatiksel olarak etkili olmuştur. Diğer proses parametreleri arasında etkileşim gözlenmemiştir ($p>0.05$).

Tablo 4.4: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu istatiksel belirteçler

Standart sapma	3.42	**R^2**	0.94
Ortalama	90.74	**Düzeltilmiş R^2**	0.85
Varyasyon katsayısı (%)	3.77	**Yeterli hassasiyet**	11.21

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi, belirleme katsayısı (R^2) 0.94 olarak hesaplanırken, düzeltilmiş R^2 0.85 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.1, R^2 ve düzeltilmiş R^2 arasındaki korelasyonu görsel olarak göstermektedir. Mevcut bulguların tatmin edici bir göstergesi nispeten düşük varyasyon katsayısı (CV) değeridir. CV, standart sapmanın ortalamaya oranıdır. Bu değerin %10'dan küçük olması istenir (Ateş, 2017). CV'nin %3.77 olması bu çalışmanın deneysel sonuçlarının ne kadar doğru ve güvenilir olduğunu göstermektedir (Şahin, İlbay, & Kırbaşlar, 2015). Yeterli hassasiyet, sinyal/gürültü oranını ölçer. 4'ten büyük bir oran arzu edilir. 11.21 oranı yeterli sinyali göstermektedir.



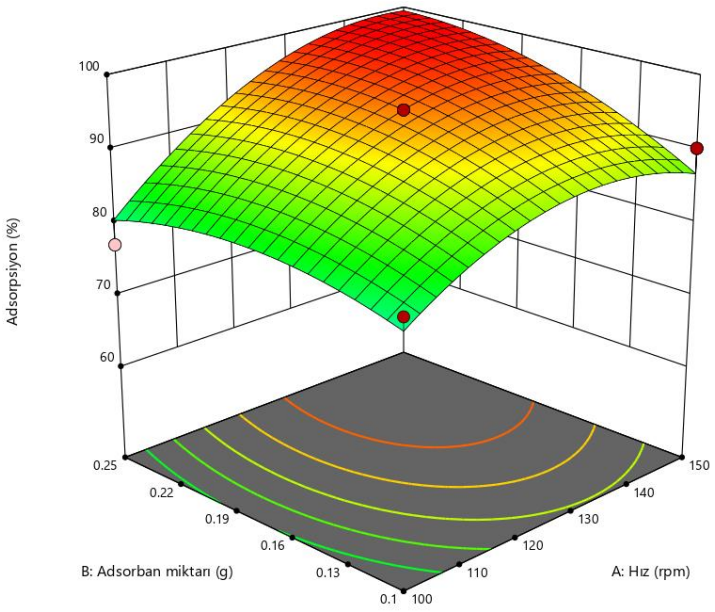
Şekil 4.1: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler

Şekil 4.2, Design Expert yazılımı ile Eşitlik 4.1'den türetilen 3D (üç boyutlu) yüzeyleri göstermektedir. Bu rakamlar yoluyla bağımsız faktörlerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkilerini daha açık bir şekilde kavramak mümkündür. Şekil 4.2a, XAD-7 reçinesinin karbamazepin adsorpsiyonu üzerinde hız ve adsorban miktarının (çözelti hacmi=17.5 mL), Şekil 4.2b, hız ve çözelti hacminin (XAD-7 reçine miktarı=0.175 g) ve Şekil 4.2c, adsorban miktarı ve çözelti hacminin (hız=125 rpm) temsilidir.

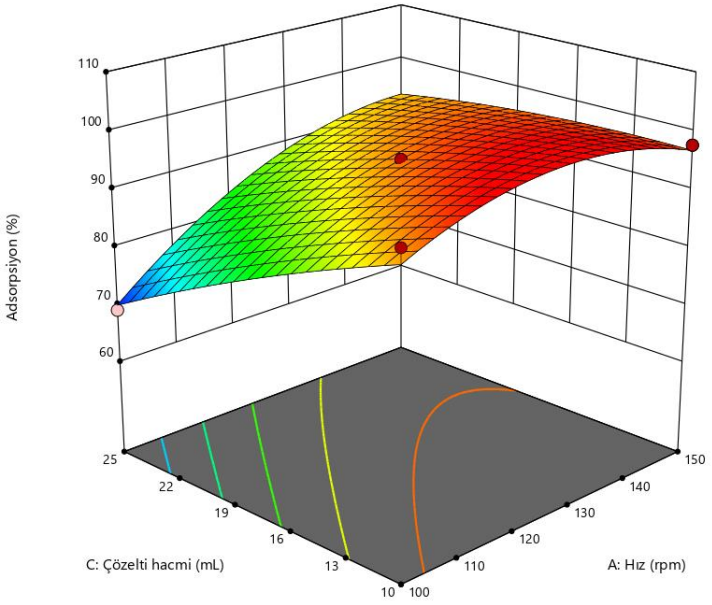
Şekil 4.2a ve c'de görüldüğü üzere, karbamazepin adsorpsiyonu, XAD-7 reçine miktarıyla artış göstermiştir. Ancak bu artış çok fazla değildir. Adsorban miktarının fazla olması daha fazla yüzey alanı demektir. Böylece karbamazepin daha fazla adsorban yüzeyine tutunacaktır. Bu da adsorpsiyon verimindeki artışı açıklar. Artışın fazla olmaması ise adsorban partiküllerinin aşırı kalabalıklaşması sonucu adsorpsiyon bölgelerinin üst üste binmesiyle açıklanabilir (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar, 2010).

Şekil 4.2a ve b'de görüldüğü üzere çalkalama hızının arttırılması adsorpsiyonda belirli bir değere kadar artış göstermiştir. İkinci derece denklemden de anlaşılacağı üzere, bu adsorpsiyondaki en etkili parametre çalkalama hızıdır. Çalkalama hızının arttırılması, karbamazepin yüzeyine kütle transfer direncini azaltacaktır. Bu nedenle karbamazepin adsorpsiyonu çalkalama hızı ile artmıştır. 140 rpm'in üzerine çıktığında difüzyon etkisinin ortadan kalkmasıyla hafif bir azalma gerçekleşmiştir (Zhao D. , Zhang, Chen, & Wang, 2013).

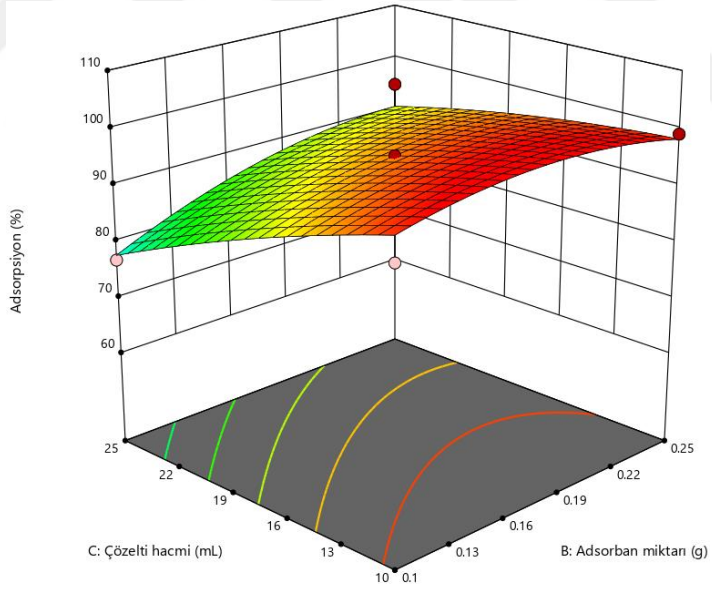
Şekil 4.2b ve c'de görüldüğü üzere ise adsorpsiyon veriminde, çözelti hacmindeki artışla doğrusal olarak bir azalma gözlenmiştir. Büyük olasılıkla, aynı miktarda XAD-7 reçinesi, daha fazla kirliliği emmek için yeterli olmayabilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.2: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) XAD-7 reçine miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi=17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (XAD-7 reçine miktarı=0.175 g) ve (c) çözelti hacmine XAD-7 reçine miktarının bir fonksiyonu olarak (hız=125 rpm)

Sonuç olarak, Tablo 4.5 ilgili yazılım tarafından üretilen optimum koşullara bağlı olarak bir doğrulama çalışmasını ifade eder. Maksimum adsorpsiyon, 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g reçine miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki son derece düşük hata (≈ %3), deney verilerinin türetilen modele uyduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması

Optimum Adsorpsiyon Koşulları		**Maksimum Adsorpsiyon (%)**		**HATA (%)**
		Deneysel	**Tahmin edilen**	
A (rpm)	144.84			
B (g)	0.23	95.91	99.14	3.23
C (mL)	19.89			

Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda optimum koşulları belirlemek için de Design Expert (versiyon 12) programının yanıt yüzey yaklaşımı olan Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanmıştır. Programın verdiği farklı koşullardaki 17 deney, 298 K'de gerçekleştirilmiştir.

Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için işlem parametreleri olarak çalkalayıcı hızı, adsorban miktarı ve çözelti hacmi Tablo 4.6'de verilmiştir. Tablo 4.7, Box-Behnken tasarımına bağlı olarak çeşitli koşullar altında adsorpsiyon verimini (Ads, %) göstermektedir. Yanıt yüzey metodolojisinin ANOVA sonuçları da Tablo 4.8'de gösterilmiştir. Diğer yandan, programdan türetilen ikinci dereceden denklem kodlanmış faktörlerle (A=hız, B=adsorban miktarı ve C=çözelti hacmi) ifade edilir:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = 73.79 + 3.11A + 3.42B - 4.75C + 1.25AB - 0.8790AC + 0.9614BC - 5.76A^2 - 1.70\ B^2 - 0.2752C^2 \quad (4.2)$$

Tablo 4.6: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için çalışma parametreleri

Bağımsız Parametre	Birim	Sembol	Kodlarla Düzeyler		
			−1	**0**	**1**
Hız	rpm	A	100	125	150
Adsorban miktarı	g	B	0.050	0.075	0.100
Çözelti hacmi	mL	C	10.0	17.5	25.0

Tablo 4.7: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri

Deney no	Faktör 1 **A:** Hız (rpm)	Faktör 2 **B:** Adsorban miktarı (g)	Faktör 3 **C:** Çözelti hacmi (mL)	Cevap Adsorpsiyon (%)
1	100	0.050	17.5	61.86
2	125	0.050	10	76.65
3	150	0.075	10	76.07
4	125	0.075	17.5	73.79
5	125	0.100	25	68.90
6	100	0.075	25	61.20
7	125	0.075	17.5	73.79
8	150	0.075	25	68.59
9	150	0.050	17.5	62.65
10	150	0.100	17.5	73.30
11	100	0.100	17.5	67.52
12	125	0.075	17.5	73.79
13	125	0.075	17.5	73.79
14	125	0.100	10	80.26
15	125	0.075	17.5	73.79
16	100	0.075	10	65.16
17	125	0.050	25	61.44

Tablo 4.8: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi

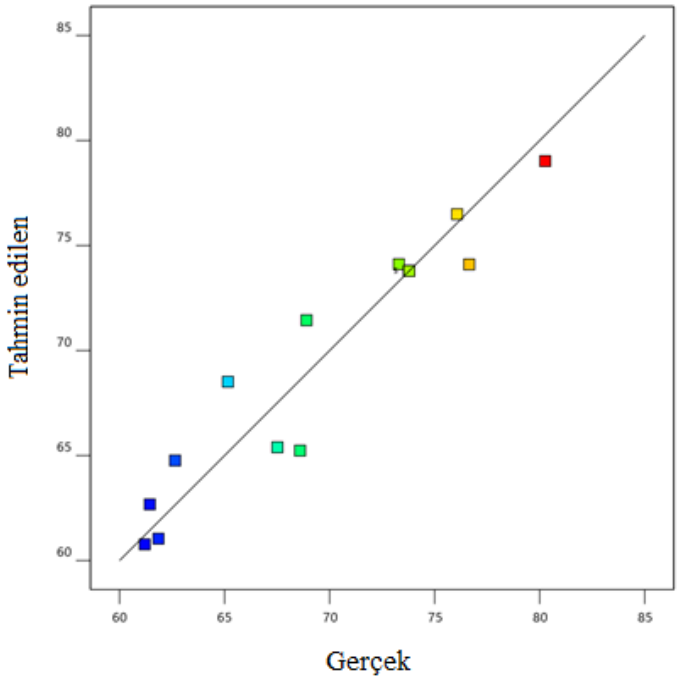
Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	523.23	9	58.14	8.27	0.0055
A-Hız	77.37	1	77.37	11.00	0.0128
B-Adsorban miktarı	93.73	1	93.73	13.33	0.0082
C-Çözelti hacmi	180.51	1	180.51	25.66	0.0015
AB	6.23	1	6.23	0.8853	0.3781
AC	3.09	1	3.09	0.4394	0.5286
BC	3.70	1	3.70	0.5226	0.4920
A^2	139.61	1	139.61	19.85	0.0030
B^2	12.20	1	12.20	1.73	0.2293
C^2	0.3189	1	0.3189	0.0453	0.8375
Kalıntı	49.24	7	7.03		
Uyumsuzluk	49.24	3	16.41		
Saf hata	0	4	0		
Toplam	572.47	16			

8.27 F-değeri, modelin anlamlı olduğunu ima eder. 0.05'ten küçük p-değerleri, model terimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A, B, C, A^2 önemli model terimleridir. Model için 0.0055'lik p-değeri, modelin önemli olduğunu ima eder. En etkili terim 0.0015 p-değerine sahip olan çözelti hacmi, ardından adsorban miktarı (p=0.0082) ve son olarak çalkalama hızıdır. Diğer proses parametreleri arasından sadece hızın karesi (p=0.0030) model için anlamlı bir terimdir. 0.05'ten büyük değerler model terimlerinin önemli olmadığını gösterir.

Tablo 4.9: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu istatiksel belirteçler

Standart sapma	2.65	**R^2**	0.91
Ortalama	70.15	**Düzeltilmiş R^2**	0.80
Varyasyon katsayısı (%)	3.78	**Yeterli hassasiyet**	8.97

Tablo 4.9'da görüldüğü gibi, belirleme katsayısı (R^2) 0.91 olarak hesaplanırken, düzeltilmiş R^2 0.80 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.3, R^2 ve düzeltilmiş R^2 arasındaki korelasyonu görsel olarak göstermektedir. Mevcut bulguların tatmin edici bir göstergesi nispeten düşük varyasyon katsayısı (CV) değeridir. CV'nin %3.78 olması bu çalışmanın deneysel sonuçlarının ne kadar doğru ve güvenilir olduğunu göstermektedir (Zhu, Lu, He, Zhang, & Du, 2007). Yeterli hassasiyet, sinyal/gürültü oranını ölçer. 4'ten büyük bir oran arzu edilir. 8.97 oranı yeterli sinyali göstermektedir.



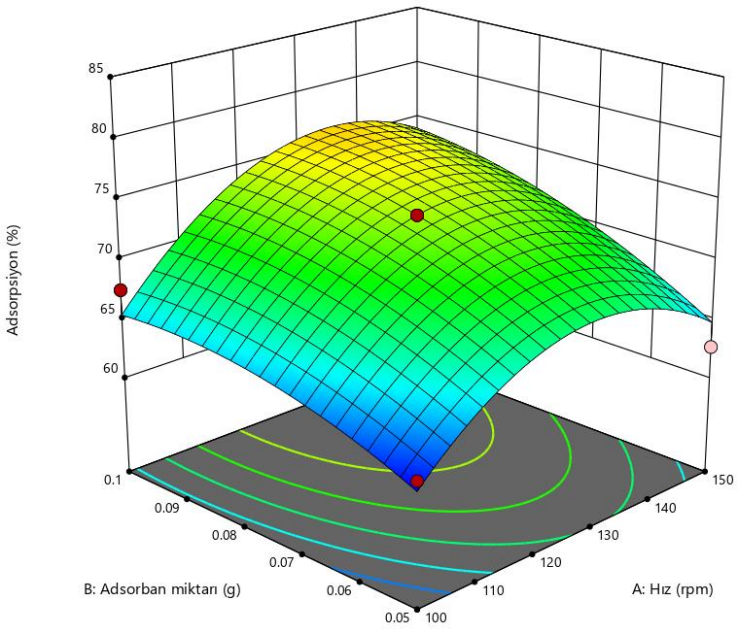
Şekil 4.3: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler

Şekil 4.4, Design Expert yazılımı ile Eşitlik 4.2'den türetilen 3D (üç boyutlu) yüzeyleri göstermektedir. Bu rakamlar yoluyla bağımsız faktörlerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkilerini daha açık bir şekilde kavramak mümkündür. Şekil 4.4a, bentonitin karbamazepin adsorpsiyonu üzerinde hız ve adsorban miktarının (çözelti hacmi=17.5), Şekil 4.4b, hız ve çözelti hacminin (bentonit miktarı=0.075 g) ve Şekil 4.4c ise adsorban miktarı ve çözelti hacminin (hız=125 rpm) temsilidir.

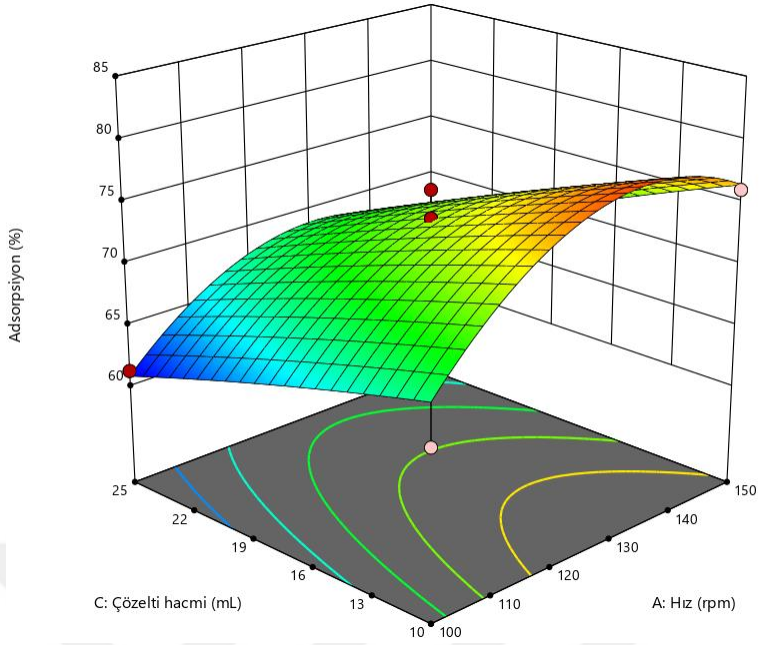
Şekil 4.4a ve c'de görüldüğü üzere karbamazepin adsorpsiyonu, bentonit miktarıyla artış göstermiştir. Adsorban miktarının fazla olması daha fazla yüzey alanı dolayısıyla daha fazla aktif merkez demektir. Böylece karbamazepin daha fazla adsorban yüzeyine tutunacaktır. Bu da adsorpsiyon verimindeki artışı açıklar. ≈1 g bentonit miktarına kadar artış görülmektedir. Daha sonra azalma eğilimine geçmektedir. Bu, adsorpsiyon bölgelerini kapsayan adsorban tozlarının toplanması ile açıklanabilir (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar, 2010).

Şekil 4.4a ve b'de görüldüğü üzere çalkalama hızının arttırılması adsorpsiyonda belirli bir değere kadar artış göstermiştir. İkinci derece denklemden de anlaşılacağı üzere bu adsorpsiyondaki en etkili parametre çalkalama hızıdır. Çalkalama hızının arttırılması, karbamazepin yüzeyine kütle transfer hızını arttıracaktır. Bu nedenle karbamazepin adsorpsiyonu çalkalama hızı ile artmıştır. ≈140 rpm'in üzerine çıktığında difüzyon etkisinin ortadan kalkmasıyla adsorpsiyon azalma eğilimde olmuştur (Singh, Rupainwar, Prasad, & Jayaprakas, 1998).

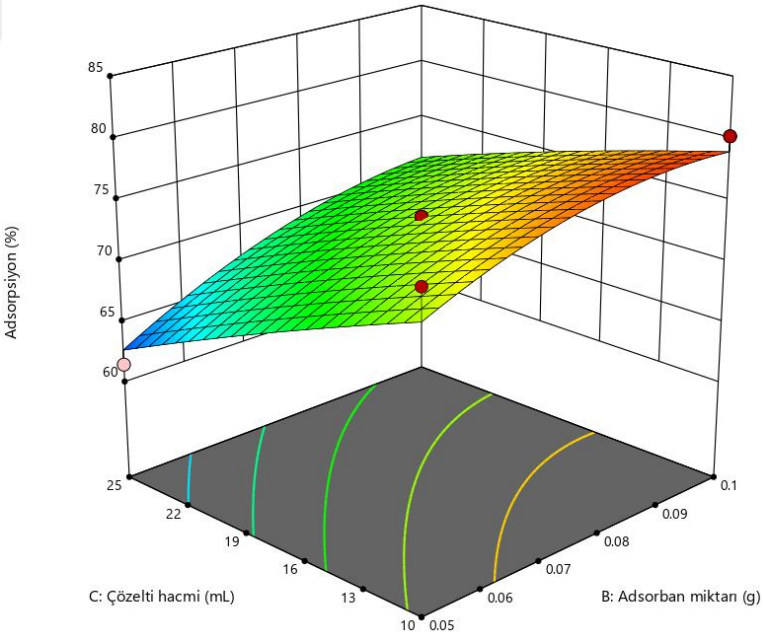
Şekil 4.4b ve c'de görüldüğü üzere ise çözelti hacmi arttıkça adsorpsiyon verimi doğrusal olarak azalmıştır. Büyük olasılıkla, aynı miktarda bentonit, daha fazla karbamazepini adsorbe etmek için yeterli değildir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.4: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) bentonit miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi=17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (bentonit miktarı=0.075 g) ve (c) çözelti hacmine bentonit miktarının bir fonksiyonu olarak (hız=125 rpm)

Sonuç olarak, Tablo 4.10 ilgili yazılım tarafından üretilen optimum koşullara bağlı olarak bir doğrulama çalışmasını ifade eder. Maksimum adsorpsiyon, 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g bentonit miktarı ve 10 mL çözelti hacmi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları ve hesaplanan değerler arasındaki düşük hata (%5.45), deney verilerinin türetilen modele uyumlu olduğunu göstermektedir.

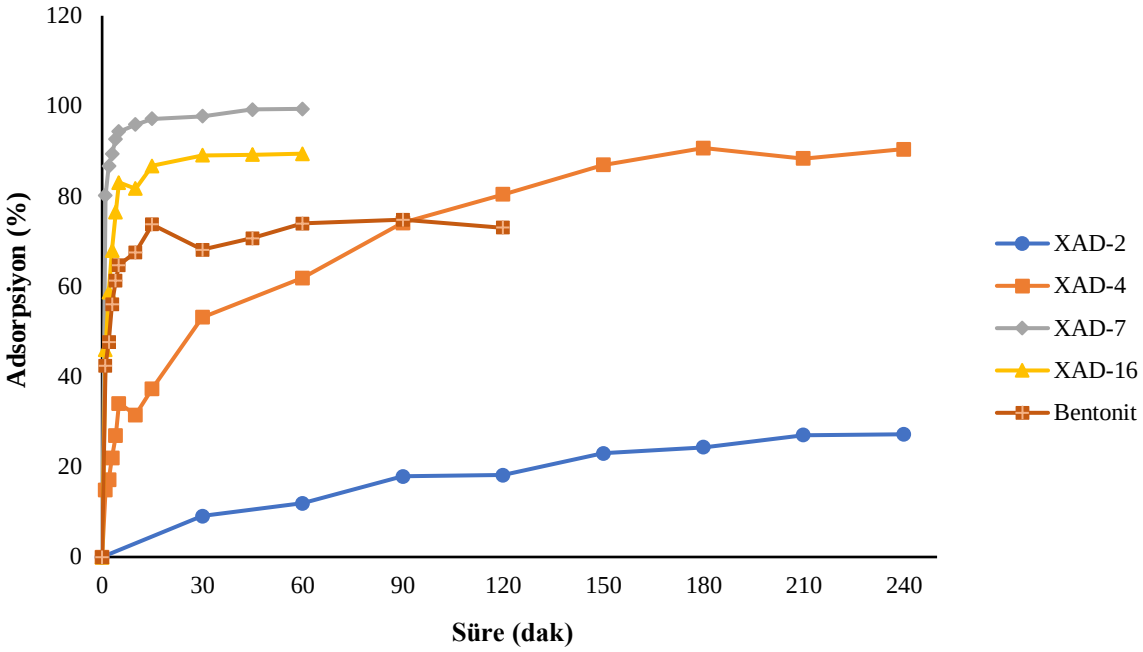
Tablo 4.10: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması

Optimum Adsorpsiyon Koşulları		**Maksimum Adsorpsiyon (%)**		**HATA (%)**
		Deneysel	**Tahmin edilen**	
A (rpm)	136.06			
B (g)	0.10	74.79	80.24	5.45
C (mL)	10.00			

4.1.2. Temas Süresinin Belirlenmesi

Design Expert (versiyon 12) programının yanıt yüzey yöntemi olan Box-Behnken tasarımıyla adsorpsiyon prosesleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Reçineler üzerine karbamazepin adsorpsiyonu 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g adsorban miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmiyle gerçekleştirilmiştir. Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu ise 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g adsorban miktarı ve 10 mL çözelti hacmiyle çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullarda ve 298 K sabit sıcaklıkta 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda hazırlanmış numuneler çalkalamalı su banyosuna koyulmuştur. Belirli aralıklarla spektrofotometrede ölçümler alınarak karbamazepinin konsantrasyonu ölçülmüştür. İşleme konsantrasyonu iki ölçüm sırasında aynı olana kadar yani karbamazepin konsantrasyonu dengeye gelinceye kadar devam edilmiştir. Şekil 4.5'te karbamazepinin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda dengeye gelme süreleri görülmektedir.



Şekil 4.5: Karbamazepinin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Şekil 4.5'ten anlaşılacağı üzere ilk 10-15 dakika içerisinde adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmiştir (XAD-2 reçinesi hariç). Bunun sebebi adsorban yüzeylerinin boş olmasıdır. 30 dakikadan sonra reçinelerin ve bentonitin aktif merkezlerinin dolmasıyla adsorpsiyon hızı azalmış ve adsorbat ile adsorban dengeye geldiğinde sabitlenmiştir. Karbamazepin adsorpsiyonu, XAD-2 reçinesiyle 240 dakikada, XAD-4 reçinesiyle 180 dakikada, XAD-7 reçinesiyle 45 dakikada, XAD-16 reçinesiyle 45 dakikada ve bentonitle ise 90 dakikada dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.5). XAD-2 reçinesi diğer üç reçineden çok daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan, çalışmalar XAD-4, 7 ve 16 reçineleri ve bentonit ile devam etmiştir (Tablo 4.11). Bu durum XAD-2 reçinesinin diğer reçinelere kıyasla küçük yüzey alanından (300 m^2/g) kaynaklanabilir. En fazla adsorpsiyon ise XAD-7 reçinesinde gözlenmiştir (%99.21).

Tablo 4.11: XAD-2 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	29.99	0	0
30	27.27	0.14	9.07
60	26.41	0.18	11.93
90	24.63	0.27	17.86
120	24.55	0.27	18.14
150	23.10	0.34	22.95
180	22.69	0.37	24.35
210	21.90	0.40	27.00
240	21.83	0.41	27.21

XAD-2 reçinesi, 240 dakika sonunda %27.21 oranında karbamazepin giderimi sağlamıştır (Tablo 4.11). Adsorpsiyonun düşük olması diğer reçinelere kıyasla küçük yüzey alanı (300 m^2/g) ile açıklanabilir. 4 saat sonunda bu oran, adsorpsiyon prosesi için ekonomik değildir. Çalışmalar boyunca XAD-2 reçinesi kullanılmamıştır.

Tablo 4.12: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	27.92	0	0
1	23.77	0.21	14.84
2	23.15	0.24	17.09
3	21.79	0.31	21.96
4	20.41	0.38	26.90
5	18.42	0.47	34.02
10	19.13	0.44	31.47
15	17.50	0.52	37.32
30	13.08	0.74	53.13
60	10.64	0.86	61.90
90	7.23	1.03	74.12
120	5.47	1.12	80.41
150	3.65	1.21	86.93
180	2.60	1.27	90.68
210	3.25	1.23	88.35
240	2.69	1.26	90.38

XAD-4 reçinesi, 180 dakika sonunda %90.68 oranında karbamazepin giderimi sağlamıştır (Tablo 4.12). Adsorpsiyon verimi oldukça yüksektir ancak adsorpsiyon hızı yavaştır. Bunun sebebi diğer reçinelere göre düşük olan ortalama gözenek çapı (60 A^o) olabilir. Adsorpsiyonun yüksek olması ise 750 m^2/g büyük yüzey alanıyla açıklanabilir.

Tablo 4.13: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	27.56	0	0
1	5.49	1.10	80.08
2	3.67	1.19	86.69
3	2.94	1.23	89.34
4	2.02	1.28	92.68
5	1.58	1.30	94.28
10	1.14	1.32	95.87
15	0.78	1.34	97.16
30	0.64	1.35	97.69
45	0.22	1.37	99.21
60	0.18	1.37	99.36

En fazla adsorpsiyon XAD-7 reçinesiyle gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon 45 dakika sonunda %99.21 oranında gerçekleşmiştir (Tablo 4.13). Ortalama gözenek çapı yüksek olup 90 Aº'dır. Ayrıca kullanılan reçineler arasında hidrofilik yüzeye sahip ve nispeten polar olan tek reçinedir. Karbamazepinin moleküler yapısında amin (NH_2) grubu bulunmaktadır. XAD-7 reçinesi, yapısıyla kolayca karbamazepini yüzeyinde tutabilmiştir.

Tablo 4.14: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	27.37	0	0
1	14.80	0.63	45.93
2	11.31	0.80	58.70
3	8.77	0.93	67.95
4	6.45	1.05	76.43
5	4.65	1.14	83.00
10	5.01	1.12	81.70
15	3.63	1.19	86.75
30	3.00	1.22	89.04
45	2.96	1.22	89.19
60	2.90	1.22	89.42

XAD-16 reçinesi, 45 dakika sonunda %89.19 oranında karbamazepin giderimi sağlamıştır (Tablo 4.14). Bu adsorpsiyon da XAD-7 reçinesi gibi hızlıdır. Bunun sebebi diğer reçinelere kıyasla oldukça büyük ortalama gözenek çapı (200 Aº) ve yüzey alanıdır (800 m^2/g).

Tablo 4.15: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	30.98	0	0
1	17.84	1.35	42.40
2	16.21	1.52	47.69
3	13.65	1.78	55.95
4	11.99	1.96	61.30
5	10.94	2.06	64.69
10	10.06	2.15	67.53
15	8.14	2.36	73.74
30	9.88	2.17	68.11
45	9.08	2.25	70.69
60	8.07	2.36	73.95
90	7.81	2.39	74.79
120	8.35	2.33	73.05

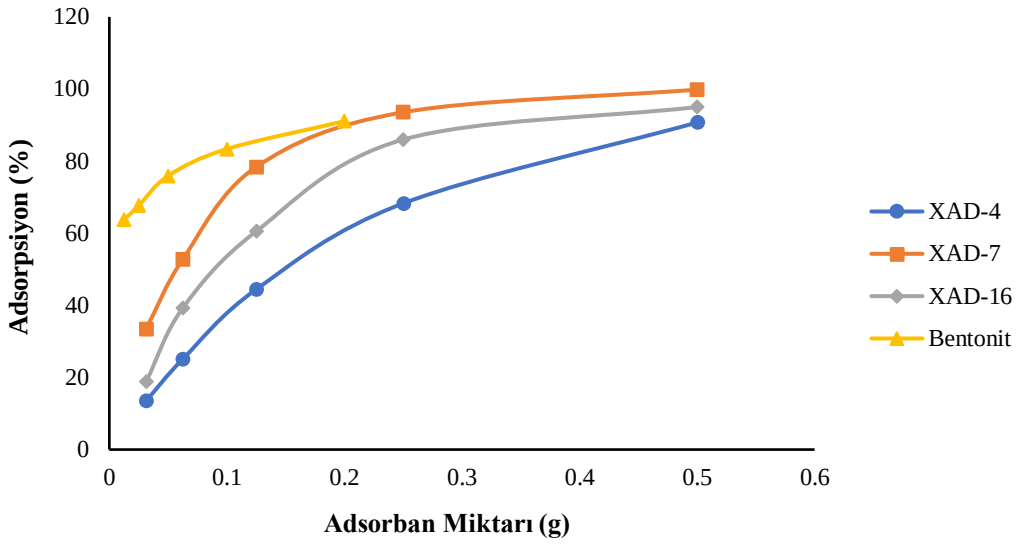
Bentonitle gerçekleştirilen karbamazepin adsorpsiyonu, 90 dakika sonunda %74.79 oranında giderim sağlamıştır (Tablo 4.15). Adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşmemesine rağmen adsorpsiyon kapasitesi reçinelere kıyasla yüksektir. Bunun sebebi kullanılan adsorban miktarıyla açıklanabilir. Bentonit 0.1 g ile reçineler ise 0.23 g ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi de gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı olup payda büyüdüğünde kapasite doğal olarak düşecektir.

4.1.3. Adsorban Miktarı Etkisi

Adsorban miktarı etkisini incelemek için denemeler optimum koşullarda yani reçineler üzerine karbamazepin adsorpsiyonu 145 rpm çalkalama hızı ve 19.89 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu ise 136 rpm çalkalama hızı ve 10 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. Denemeler her adsorban için belirlenmiş temas süresinde (XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika), 298 K sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç karbamazepin konsantrasyonunda ve reçineler için 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25 ve 0.5 g; bentonit için

0.0125, 0.025, 0.05, 0.1 ve 0.2 g adsorban miktarlarıyla çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.6'da, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.6: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı etkisi

En fazla adsorpsiyon XAD-7 reçinesiyle gerçekleştirilmiş olup bu oran 0.0313 g adsorban miktarında %33.49 iken, 0.5001 g adsorban miktarında %99.83 olarak hesaplanmıştır. Diğer reçinelerde de adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi artmıştır. XAD-4 reçinesi için 0.0315 g miktar kullanılarak gerçekleştirilen deneme %13.59 oranında adsorpsiyon sağlarken, 0.5003 g adsorban miktarıyla bu değer %90.72'e ulaşmıştır. Yine XAD-16 reçinesinde 0.0313 g adsorbanla %18.84 oranında adsorpsiyon sağlanırken, 0.5001 g adsorbanla %94.99 oranında adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Bentonitle karbamazepin adsorpsiyonunda da bentonit miktarı arttıkça adsorpsiyon artmıştır. 0.0125 g bentonit miktarıyla %63.78; 0.2 g bentonit miktarıyla %91.07 oranında adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Adsorban miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon şu şekilde açıklanabilir: Adsorban miktarı arttıkça daha fazla yüzey alanı olacaktır. Böylece karbamazepin daha fazla adsorban yüzeyine

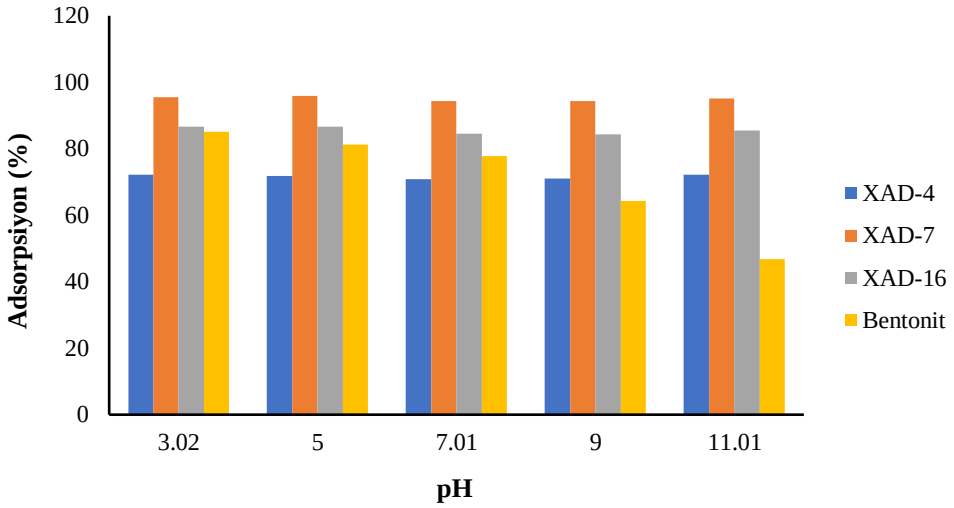
tutunacaktır. Bu artışın hızı, miktarın artmasıyla azalmıştır. Artışın fazla olmaması ise adsorban partiküllerinin aşırı kalabalıklaşması sonucu adsorpsiyon bölgelerinin üst üste binmesiyle açıklanabilir (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar, 2010).

4.1.4. pH Etkisi

Çözelti pH'ı hem adsorbanın yüzey yükünü hem de adsorbatın özelliklerini etkileyebilir. Bu sebeple adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biridir. XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek amacıyla 5 farklı pH değerinde (3, 5, 7, 9 ve 11) denemeler gerçekleştirilmiştir. pH ayarı için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Optimizasyonla belirlenmiş optimum koşullarda (reçineler için 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g adsorban miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi; bentonit için 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g adsorban miktarı ve 10 mL çözelti hacmi), 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 298 K sıcaklıkta ve XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika denge sürelerinde çalkalamalı su banyosunda çalışılmıştır. Tablo 4.16’da reçineler ve bentonitin, pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyonu gösterilmiştir. Bu veriler kullanılarak Şekil 4.7 grafiği çizilmiştir.

Tablo 4.16: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

Adsorban	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
XAD-4	3.04	2.09	72.14
	5.03	2.11	71.81
	7.01	2.08	70.87
	8.97	2.10	71.00
	10.99	2.15	72.24
XAD-7	3.02	2.80	95.48
	5.00	2.81	95.83
	7.01	2.77	94.41
	9.00	2.78	94.30
	11.01	2.80	95.15
XAD-16	3.02	2.54	86.72
	5.00	2.54	86.57
	7.01	2.48	84.58
	9.00	2.48	84.29
	11.01	2.52	85.57
Bentonit	3.02	2.61	85.17
	5.00	2.63	81.27
	7.01	2.44	77.79
	9.00	2.03	64.26
	11.01	1.39	46.73



Şekil 4.7: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

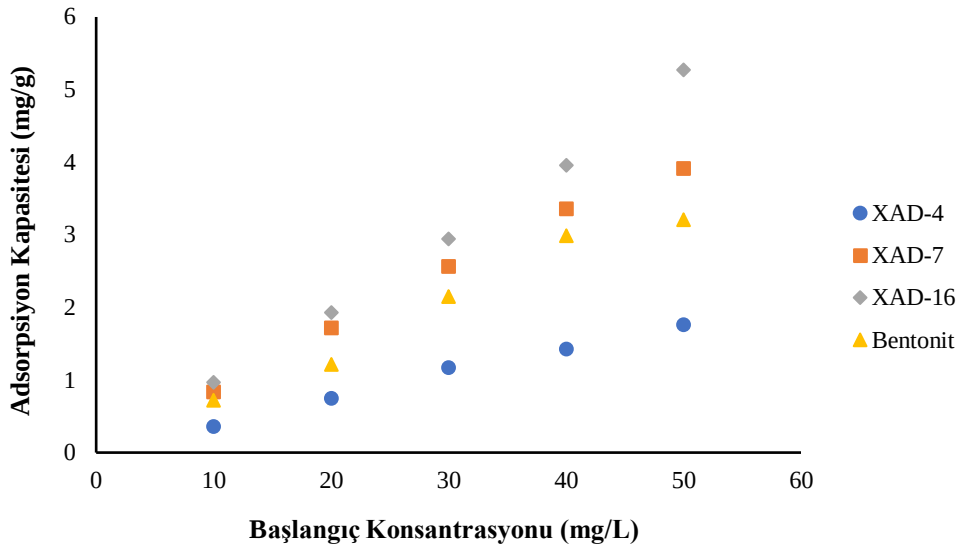
XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin karbamazepin üzerine adsorpsiyonunda pH etkili bir parametre değildir. Tablo 4.6'da reçineler için hem adsorpsiyon kapasiteleri hem de % adsorpsiyon değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Böylece pH'ın etkili bir parametre olmadığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi hem elektrostatik hem de elektrostatik olmayan etkileşimlerle açıklanabilir. Karbamazepin, 2.3 ve 13.9 değerindeki iki pKa değeri nedeniyle pH 3 ila 11 arasında nötr formundadır. Bu sebeple adsorban ve adsorbat arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmemiştir. Dolayısıyla karbamazepin adsorpsiyon prosesi hidrofobik ve π-π bağlama etkileşimlerini içerebilir (To, Hadi, Hui, Lin, & McKay, 2017).

Karbamazepinin doğal pH'ı 6.58 olarak ölçülmüştür. Bu sebeple HCl ve NaOH sarfiyatı olmadan reçineler için doğal pH'da çalışılmıştır.

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, ortamın asitliği, karbamazepinin bentonite karşı adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir faktördür. Karbamazepinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması, pH artışı ile düzenli olarak azalmıştır. Bu sonuç, karbamazepinin bentonit elektrostatik çekimine bağlı olduğu katyonik yapısı ile desteklenebilir (Oleszczuk, Pan, & Xing, 2009). Bentonitin yapısındaki hidroksil iyonları, asidik ortamda katyonik karbamazepin ile etkileşime girerek adsorpsiyonu arttırmıştır. Bentonitle gerçekleştirilen denemeler pH=3'te gerçekleştirilmiştir.

4.1.5. Başlangıç Karbamazepin Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonun adsorpsiyon prosesine etkisini görmek amacıyla 5 farklı başlangıç konsantrasyonlarında (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L), 298 K sıcaklıkta, reçineler için doğal pH değerinde (pH=6.58), bentonit için pH=3'te ve yanıt yüzey yönteminin Box-Behnken tasarımıyla elde edilen optimum koşullarda (reçineler için 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g adsorban miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi; bentonit için 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g adsorban miktarı ve 10 mL çözelti hacmi) denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır.



Şekil 4.8: Başlangıç karbamazepin konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

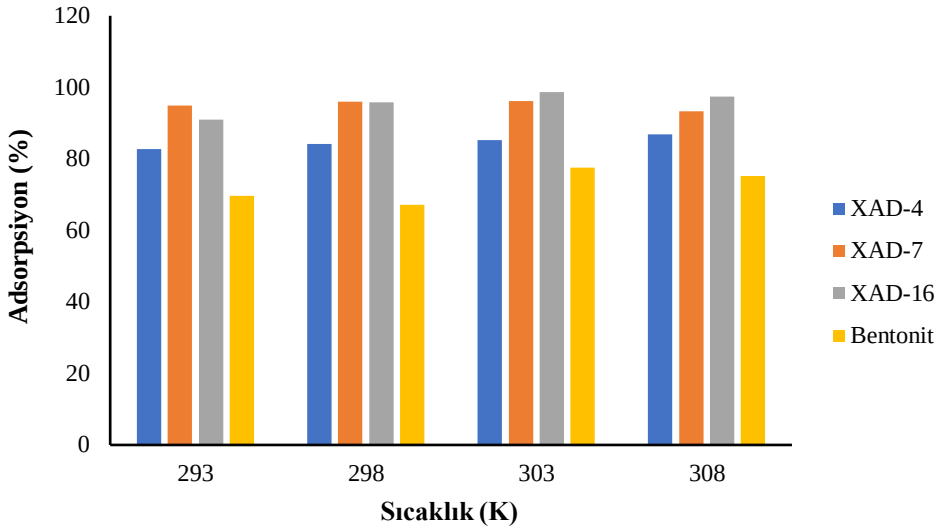
Şekil 4.8'deki grafikten anlaşılacağı üzere karbamazepin başlangıç konsantrasyonu arttıkça gram adsorban başına adsorplanan karbamazepin miktarı da artmıştır. Bunun sebebi adsorbanların yüksek konsantrasyonlarda daha fazla kirlilik tutmuş olmasıdır. Artış doğrusal olarak dört adsorban türünde de gerçekleşmiştir. En fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban XAD-16 reçinesi olarak görülmektedir (10 mg/L için, q_e=0.97 mg/g; 50 mg/L için q_e=5.28 mg/g).

4.1.6. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisini görmek için 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda, 30 mg/L başlangıç karbamazepin konsantrasyonunda, optimizasyon sonucu elde edilen optimum koşullarda (reçineler için 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g adsorban miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi; bentonit için 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g adsorban miktarı ve 10 mL çözelti hacmi) ve reçineler için doğal pH değerinde (pH=6.58), bentonit için pH=3'te denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır. Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi Tablo 4.17 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.

Tablo 4.17: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

Adsorban	Sıcaklık (K)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
XAD-4	293	1.15	82.69
	298	1.17	84.12
	303	1.19	85.17
	308	1.21	86.83
XAD-7	293	2.54	94.82
	298	2.57	95.91
	303	2.58	96.14
	308	2.75	93.37
XAD-16	293	2.80	91.03
	298	2.95	95.84
	303	3.04	98.64
	308	3.00	97.64
Bentonit	293	2.23	69.57
	298	2.15	67.22
	303	2.48	77.53
	308	2.41	75.20



Şekil 4.9: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

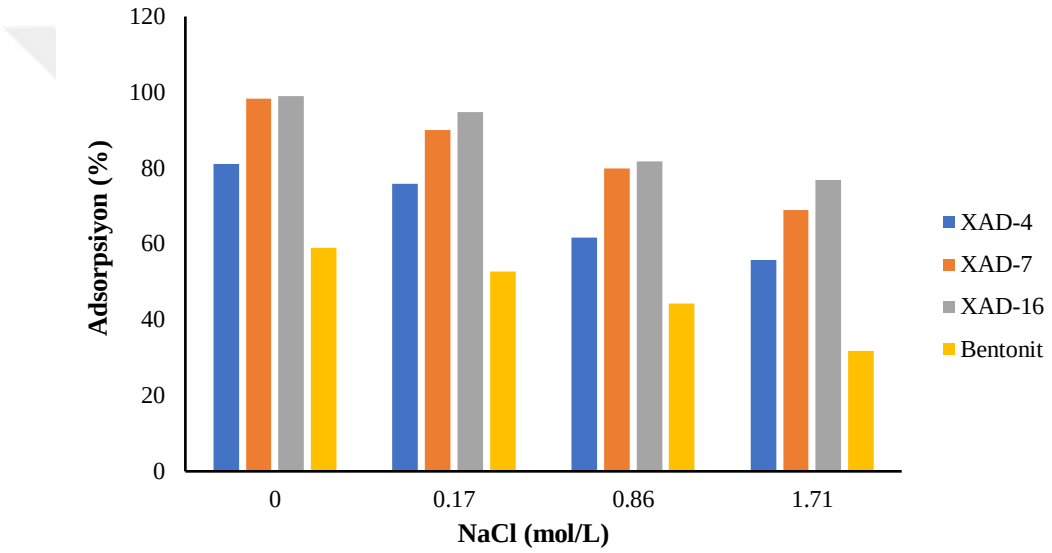
Tablo 4.17'den anlaşılacağı üzere sıcaklık arttıkça az da olsa adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesinin artığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Ancak dört sıcaklıkta da fark az olduğundan enerji sarfiyatını önlemek amacıyla 298 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

4.1.7. İyonik Kuvvetin Etkisi

İyonik gücün karbamazepin giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek için sodyum klorür (NaCl), sodyum florür (NaF) ve kurşun (II) asetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) çözeltileri kullanılmıştır. NaCl çözeltisi 0.17, 0.86 ve 1.71 mol/L, NaF çözeltisi 0.24, 0.48 ve 0.95 mol/L ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisi 0.03, 0.15 ve 0.3 mol/L konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Denemeler, optimizasyonla belirlenmiş optimum koşullarda (reçineler için 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g adsorban miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi; bentonit için 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g adsorban miktarı ve 10 mL çözelti hacmi), 298 K sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç karbamazepin konsantrasyonunda, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika denge sürelerinde ve reçineler için doğal pH değerinde (pH=6.58), bentonit için pH=3'te çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

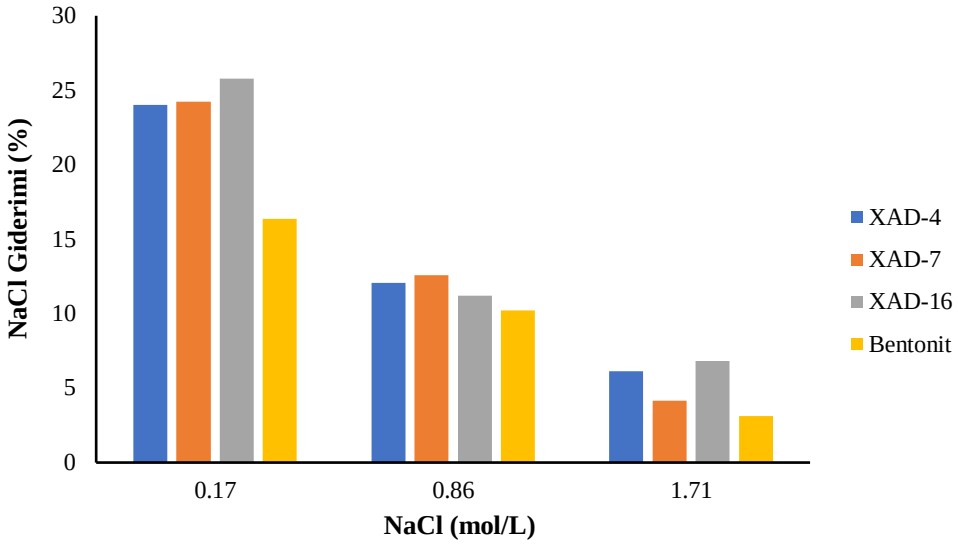
NaCl, NaF ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltilerinin adsorpsiyon prosesine etkisi dışında adsorpsiyonla bu iyonların giderimi de incelenmiştir. İyon miktarını ölçmek amacıyla pH/ISE/EC metre yani

iyonmetre cihazı kullanılmıştır. İyon çözeltileri, 30 mg/L konsantrasyona sahip karbamazepin çözeltisiyle hazırlanmıştır. Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen denemeler sonrası numunelerin UV-spektrofotometrede karbamazepin giderimi ölçülmüş olup aynı numunelerin iyonmetre kullanılarak iyon giderimleri incelenmiştir. Yani iyonların adsorpsiyon prosesine etkisi dışında adsorpsiyon prosesiyle giderimleri de incelenmiştir. Şekil 4.10-4.15 karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür, sodyum florür ve kurşun (II) asetatın etkileri görülmektedir.



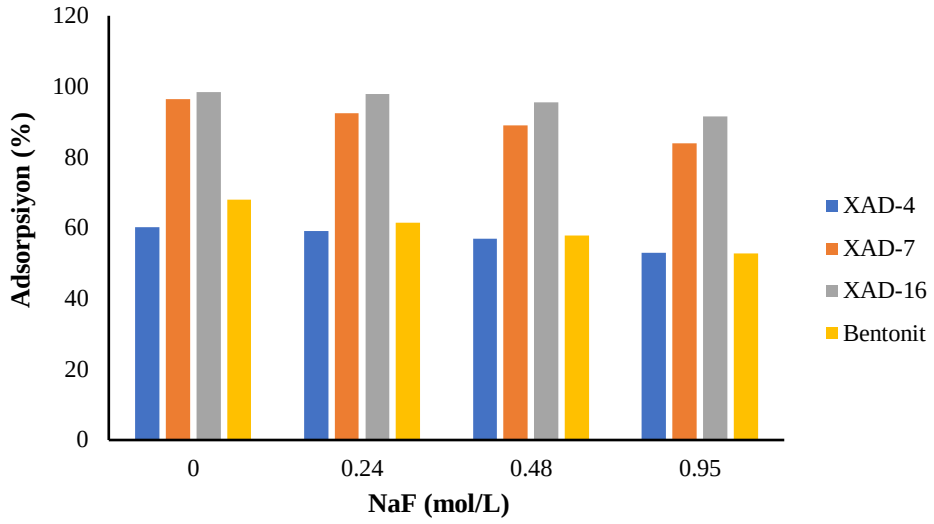
Şekil 4.10: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür etkisi

Şekil 4.10'da sodyum klorür konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum bütün adsorbanlar için geçerlidir. NaCl'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon, iyon olmaksızın XAD-16 reçinesiyle elde edilmiştir. İyon olmaksızın %99 verim sağlanırken bu oran 1.71 mol/L konsantrasyonda NaCl içerdiğinde %76.83'e düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %22.17'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ iyonunun katyonik karbamazepin ile etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece karbamazepin adsorpsiyonunu önler (Hu, ve diğerleri, 2013).



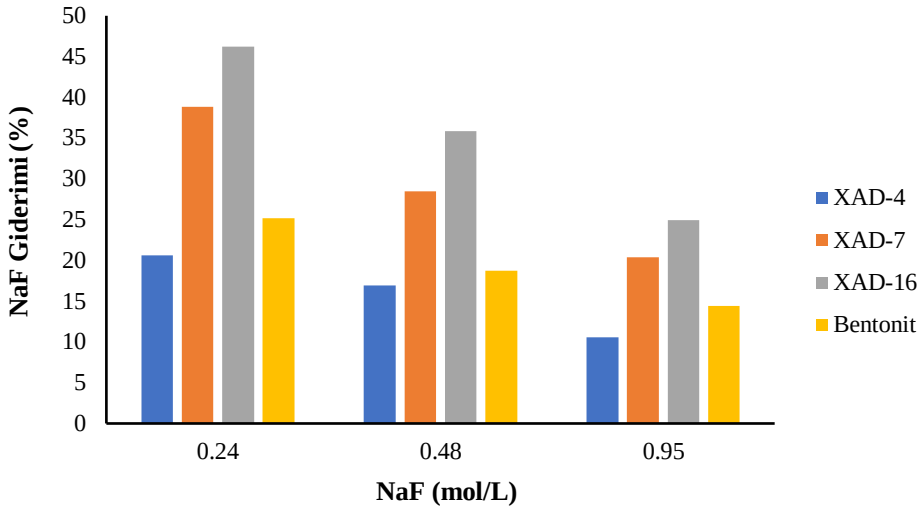
Şekil 4.11: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür giderimi

Şekil 4.11'de NaCl çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da NaCl giderimini azaltacaktır. Bu durum bütün reçinelerde ve bentonitte aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-4 reçinesi incelendiğinde 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %24 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %6.15 olmuştur. XAD-7 reçinesi için 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %24.23 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %4.15 olmuştur. XAD-16 reçinesi için 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %25.77 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %6.81 olmuştur. Bentonit için ise 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %16.37 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %3.14 olmuştur.



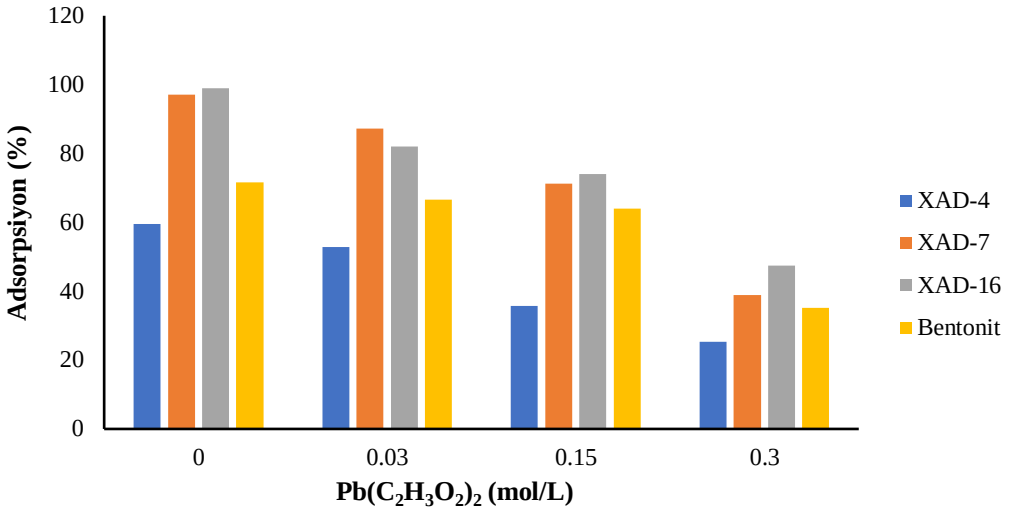
Şekil 4.12: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür etkisi

Şekil 4.12'de sodyum florür konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun az miktarda da olsa azaldığı görülmektedir. Bu durum bütün adsorbanlar için geçerlidir. NaF'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon, iyon olmaksızın XAD-16 reçinesiyle elde edilmiştir. İyon olmaksızın %98.33 verim sağlanırken bu oran 0.95 mol/L konsantrasyonda NaF içerdiğinde %91.53'e düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %6.8'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ iyonunun katyonik karbamazepin ile etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece karbamazepin adsorpsiyonunu azaltır (Hu, ve diğerleri, 2013). Sodyum florür, sodyum klorüre göre adsorpsiyon prosesini daha az etkilemiştir.



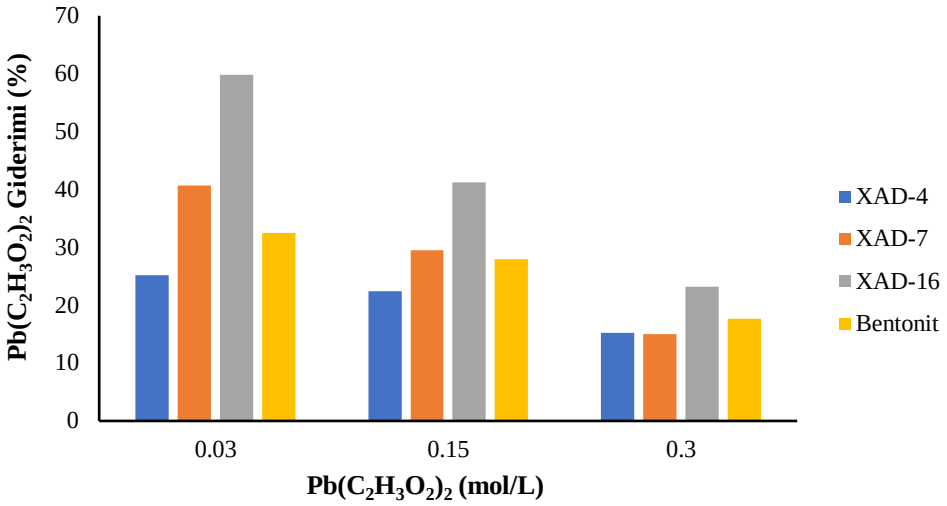
Şekil 4.13: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür giderimi

Şekil 4.13'te NaF çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da NaF giderimini azaltacaktır. Bu durum bütün reçinelerde ve bentonitte aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-4 reçinesi incelendiğinde 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %20.64 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %10.56 olmuştur. XAD-7 reçinesi için 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %38.83 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %20.37 olmuştur. XAD-16 reçinesi için 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %46.21 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %24.92 olmuştur. Bentonit için ise 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %25.19 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %14.40 olmuştur.



Şekil 4.14: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat etkisi

Şekil 4.14'te kurşun (II) asetat konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum bütün adsorbanlar için geçerlidir. $Pb(C_2H_3O_2)_2$'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon, iyon olmaksızın XAD-16 reçinesiyle elde edilmiştir. İyon olmaksızın %98.96 verim sağlanırken bu oran 0.3 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ içerdiğinde %47.49'a düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %51.47'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Pb^{2+} iyonunun katyonik karbamazepin ile etkileşimi olabilir. Böylece, Pb^{2+} iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini ve böylece karbamazepin adsorpsiyonunu önler (Hu, ve diğerleri, 2013). Kurşun (II) asetatın diğer iyonlara göre adsorpsiyon prosesindeki negatif etkisi daha fazladır.

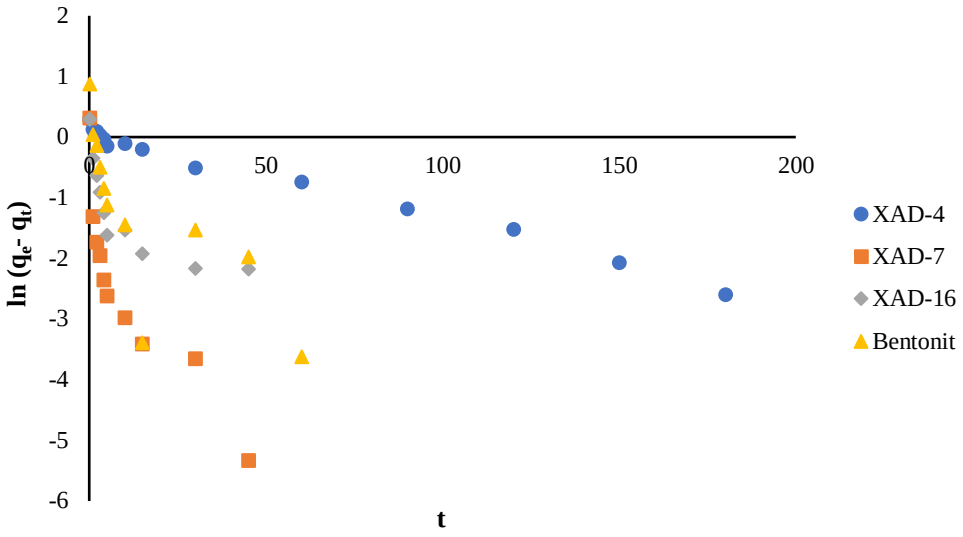


Şekil 4.15: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat giderimi

Şekil 4.15'te $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimini azaltacaktır. Bu durum bütün reçinelerde ve bentonitte aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-4 reçinesi incelendiğinde 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %25.18 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %15.25 olmuştur. XAD-7 reçinesi için 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %40.69 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %14.99 olmuştur. XAD-16 reçinesi için 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %59.85 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %23.20 olmuştur. Bentonit için ise 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %32.48 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %17.64 olmuştur.

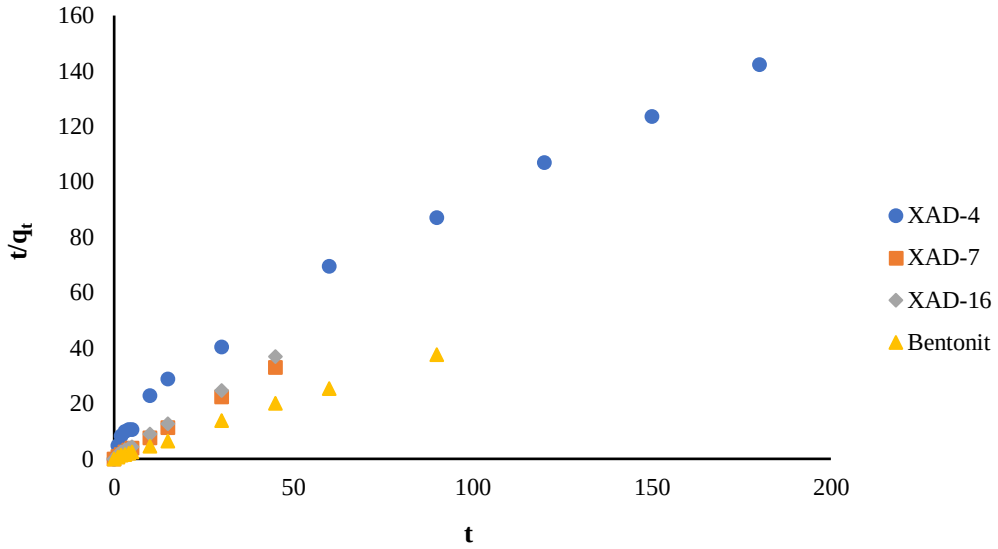
4.1.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde oldukça önemlidir. XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu mekanizmalarını incelemek amacıyla kinetik çalışmalar (yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri) yapılmıştır. Kinetik hız modelleri, reçinelerin ve bentonitin belirlenen denge sürelerine (XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika) göre çizilmiştir.



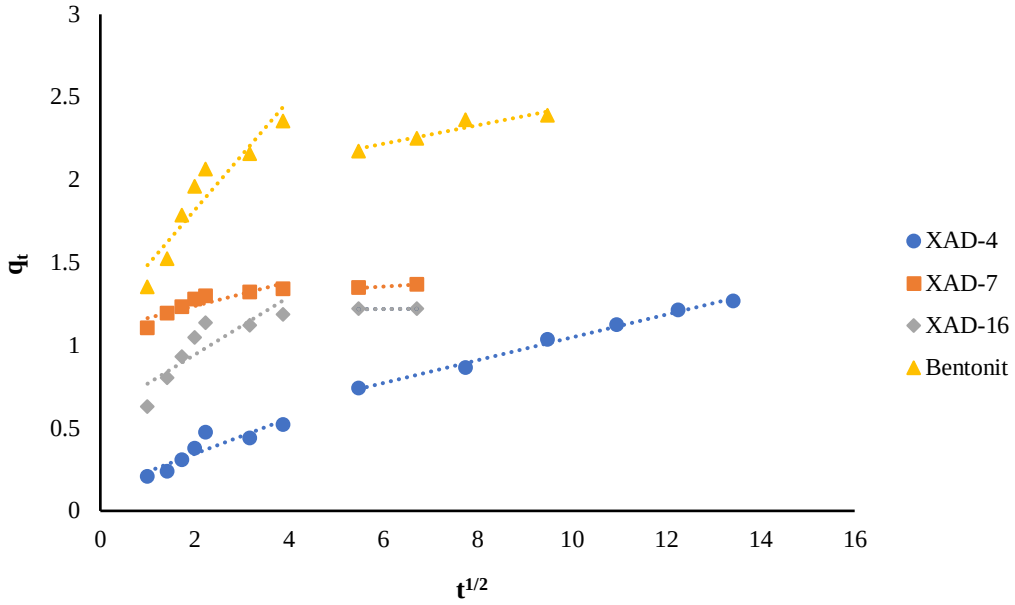
Şekil 4.16: Yalancı birinci derece kinetik hız modeli

Şekil 4.16'daki grafik, yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine (Denklem 2.3) göre çizilmiştir. t ile lnq_e-q_t değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_1 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanır.



Şekil 4.17: Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli

Şekil 4.17'deki grafik, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine (Denklem 2.6) göre çizilmiştir. t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_2 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanır.



Şekil 4.18: Partikül içi difüzyon hız modeli

Şekil 4.18'deki grafik, partikül içi difüzyon model denklemine (Denklem 2.7) göre çizilmiştir. q_t ile $t^{1/2}$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_i hız sabiti ve kesim noktasından C değeri hesaplanır.

Tablo 4.18'de çizilen grafiklerden elde edilen verilerin tümü karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 4.18: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

	XAD-4	XAD-7	XAD-16	Bentonit
Yalancı birinci derece kinetik model				
q_e (mg/g)	1.08	0.23	0.48	0.65
k_1 (1/dak)	0.01	0.09	0.04	0.05
R^2	0.99	0.75	0.58	0.57
Yalancı ikinci derece kinetik model				
q_e (mg/g)	1.28	1.37	1.24	2.39
k_2 (g/mg dak)	0.06	2.71	1.08	0.42
R^2	0.98	0.99	0.99	0.99
Partikül içi difüzyon modeli				
k_{i1} (mg/g dak$^{1/2}$)	0.11	0.07	0.17	0.33
C_1 (mg/g)	0.13	1.09	0.59	1.15
R_1^2	0.81	0.79	0.74	0.88
k_{i2} (mg/g dak$^{1/2}$)	0.07	0.02	$1.7x10^{-3}$	0.06
C_2 (mg/g)	0.36	1.25	1.21	1.88
R_2^2	0.99	0.99	0.99	0.90
Deneysel				
q_e (mg/g)	1.34	1.37	1.33	2.39

Yalancı birinci derece kinetik model incelendiğinde belirleme katsayıları 0.57-0.99 arasında değerler almıştır. R^2 ne kadar 1 değerine yakınsa modele o kadar uygun olduğu kabul edilir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi yalancı birinci derece kinetik modelle uyumlu değildir.

Yalancı ikinci derece kinetik model incelendiğinde R^2 değerleri XAD-4 reçinesi için 0.98 olup, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit için 0.99'dur. Veriler, adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modeliyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel ve tahmin edilen adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki zayıf fark, bu kinetik modelin tatmin edici sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Difüzyon mekanizmasını tanımlamak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. İşlem sırasında partiküller kuvvetli bir şekilde çalkalandığından, sulu çözeltiden partikül dış

yüzeyine kütle transferinin hız sınırlayıcı faktör olmadığı, ancak film veya partikül içi difüzyon olabileceği varsayılmaktadır (Hameed, 2008). Bu modele göre, partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olması için q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin başlangıç noktasından geçmesi gerekir. Genellikle, partikül içi difüzyon modeli üç faza ayrılır. İlk faz, hızlı dış yüzey adsorpsiyonu, ardından partikül içi difüzyon fazı ve son olarak, çözeltide kalan düşük adsorbat konsantrasyonundan dolayı yavaş denge fazı, partikül içi difüzyonun yavaşlamasına neden olur (Özacar & Şengil, 2004).

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, grafik doğrusaldır ve ilk doğrusal bölüm, partikül içi difüzyon aşamasını temsil ederken, 2. doğru ise yavaş denge aşamasını temsil eder. Dış yüzey adsorpsiyonu gözlenmemiştir. Bununla birlikte, Tablo 4.18'de gösterildiği gibi, bölgelerin hiçbirinde sıfıra eşit C değerleri yoktur, bu da bu çizgilerin başlangıç noktalarından geçmediğini gösterir. Bu, partikül içi difüzyonun hız sınırlama adımı olmadığını düşündürmektedir (Dahri, Kooh, & Lim, 2014). 0.74-0.99 R^2 değerleri modelin uyumlu olduğunu göstermektedir.

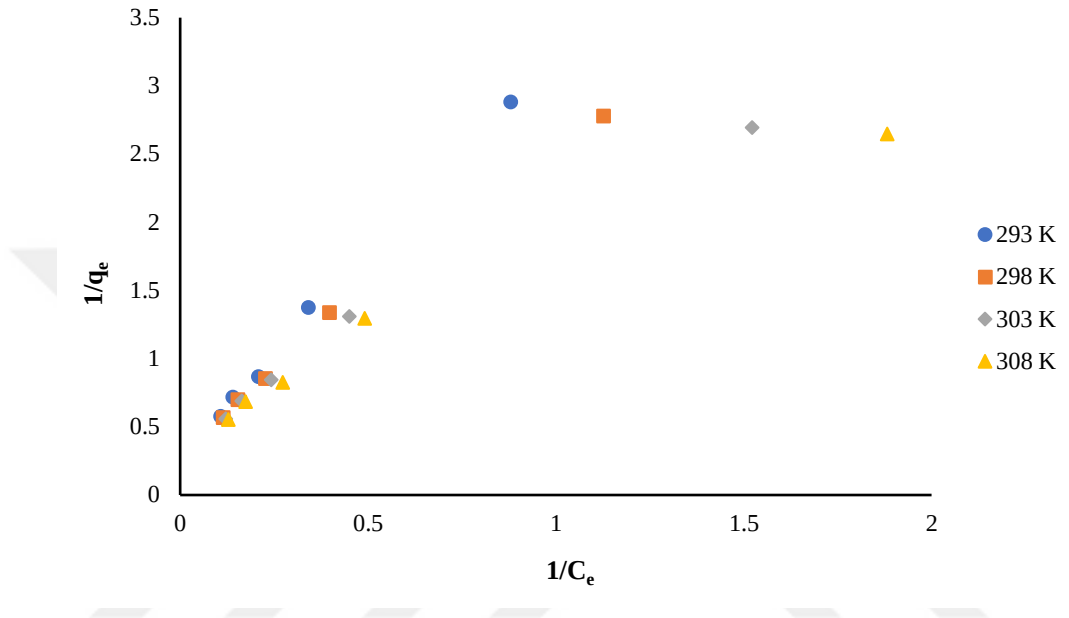
Reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında en hızlı adsorpsiyon, hız sabiti k_2=2.71 g/mg dak olan XAD-7 reçinesi olduğu gözlenmiştir.

4.1.9. Adsorpsiyon İzotermleri

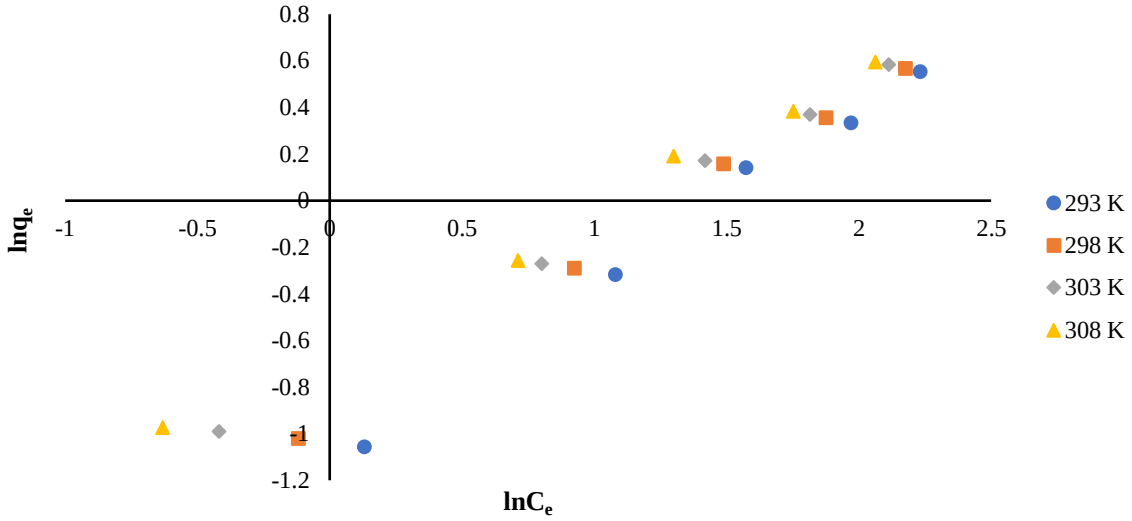
Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri, adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir. İzotermler, sabit sıcaklıklarda kesikli reaksiyonlar incelenerek elde edilir. Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir.

Denemeler 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L başlangıç karbamazepin konsantrasyonlarında, optimizasyon sonucu elde edilen optimum koşullarda (reçineler için 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g adsorban miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi; bentonit için 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g adsorban miktarı ve 10 mL çözelti hacmi) ve reçineler için doğal pH değerinde (pH=6.58), bentonit için pH=3'te çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 45, XAD-16 reçinesi için 45 ve bentonit için 90 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır.

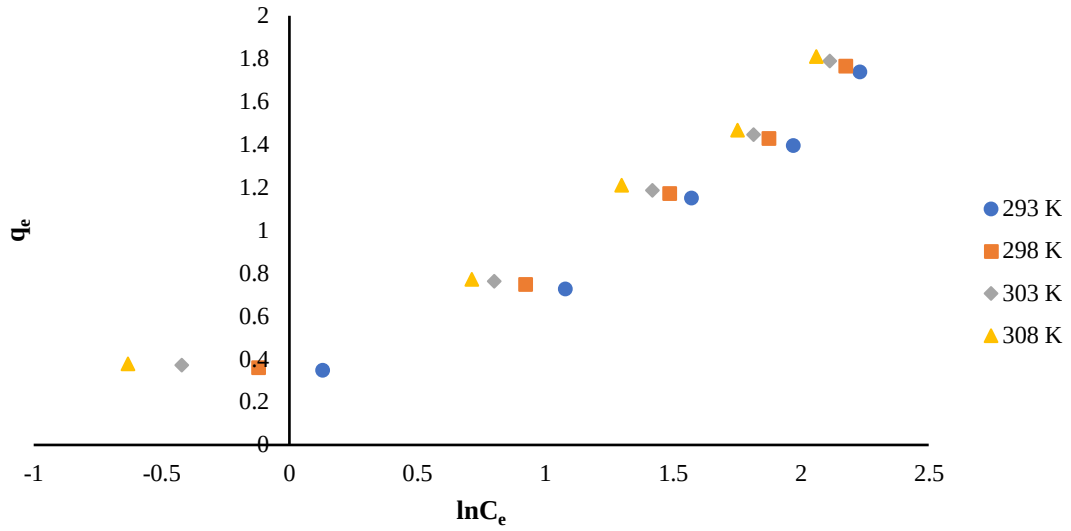
Gerçekleştirilen denemeler sonrasında elde edilen verilerle izoterm grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.19-34). Tablo 4.19-22'de ise karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyon denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri gösterilmiştir.



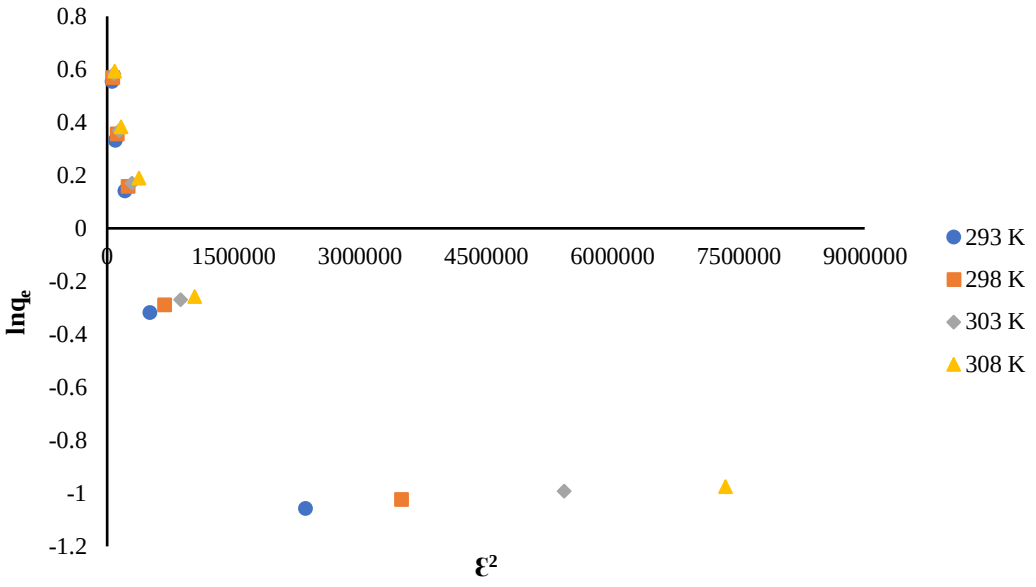
Şekil 4.19: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.20: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.21: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi

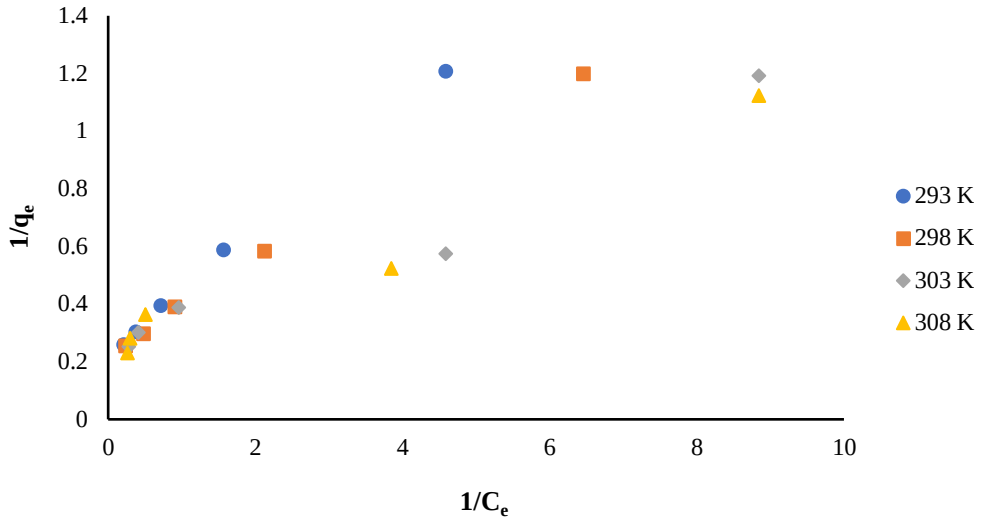


Şekil 4.22: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

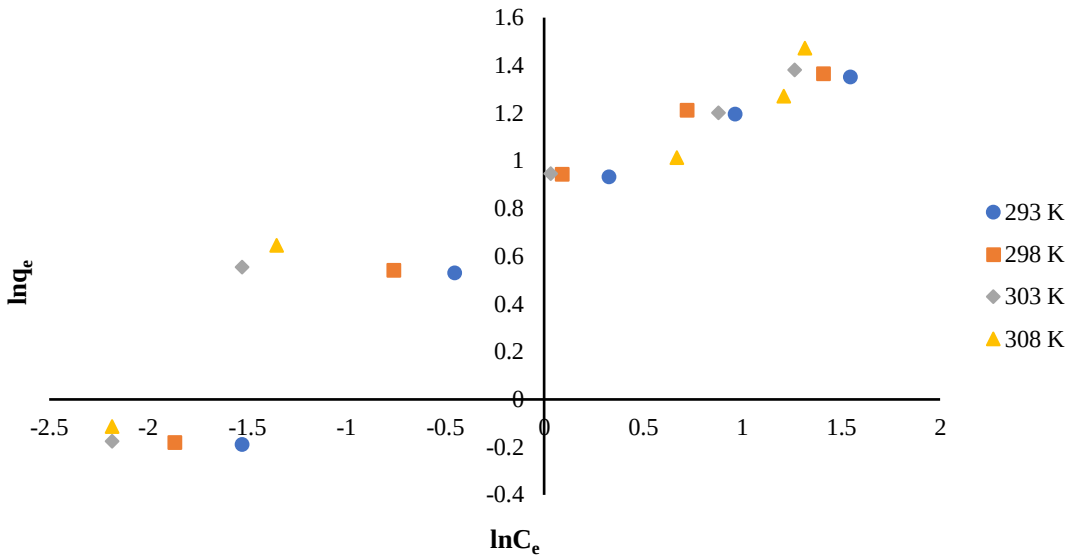
Tablo 4.19: Karbamazepinin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	8.08	1.14	0.35	85.92
	17.50	2.94	0.73	83.21
	27.85	4.82	1.15	82.69
	35.07	7.16	1.40	79.58
	44.09	9.30	1.74	78.91
298	8.08	0.89	0.36	89.03
	17.50	2.52	0.75	85.61
	27.85	4.42	1.17	84.12
	35.07	6.51	1.43	81.42
	44.09	8.80	1.76	80.05
303	8.08	0.66	0.37	91.87
	17.50	2.23	0.76	87.28
	27.85	4.13	1.19	85.17
	35.07	6.14	1.45	82.50
	44.09	8.27	1.79	81.24
308	8.08	0.53	0.38	93.43
	17.50	2.04	0.77	88.35
	27.85	3.67	1.21	86.83
	35.07	5.76	1.47	83.57
	44.09	7.85	1.81	82.19

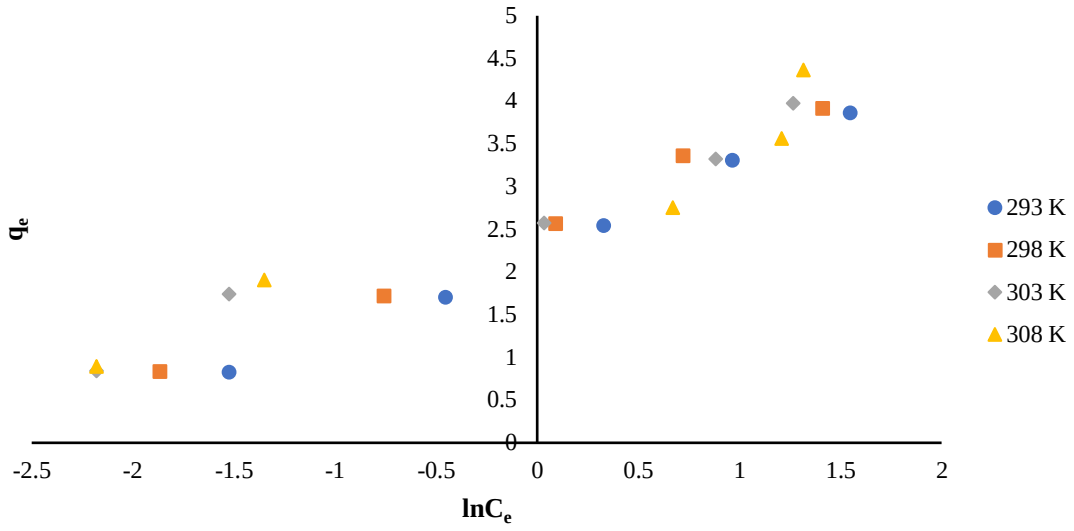
Tablo 4.19'da XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın az da olsa sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik, adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.



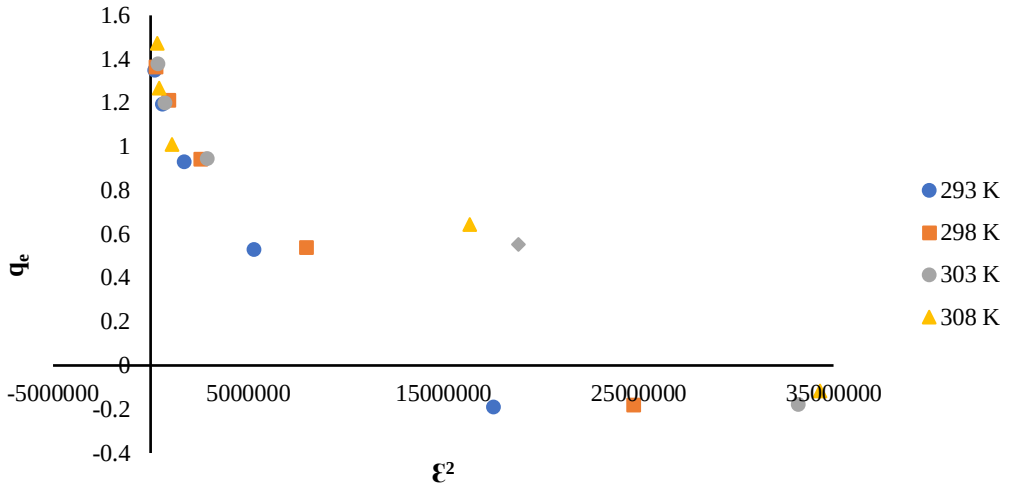
Şekil 4.23: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.24: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.25: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi

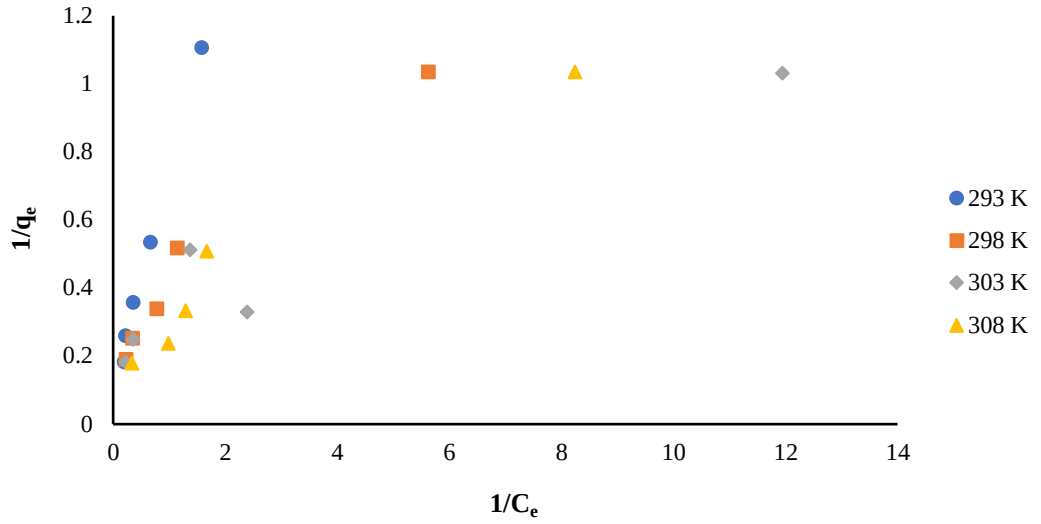


Şekil 4.26: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

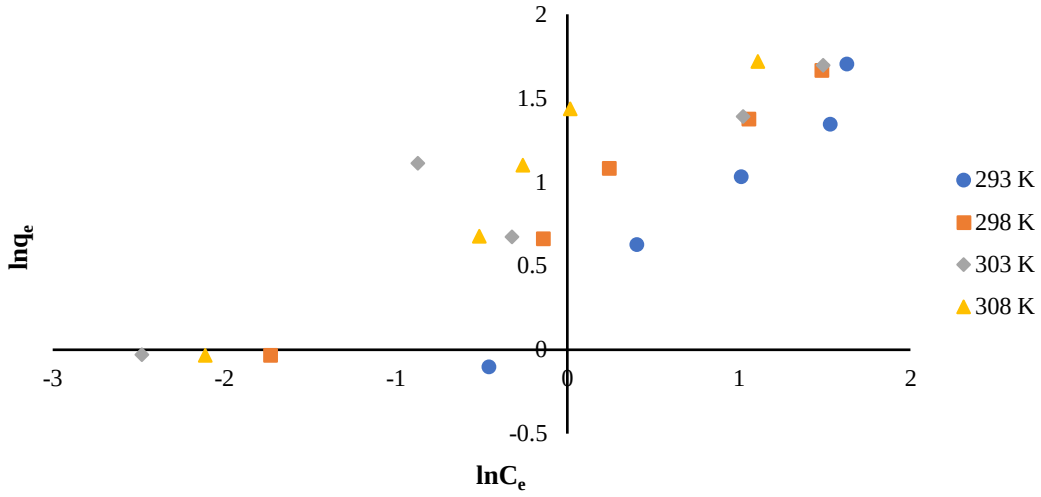
Tablo 4.20: Karbamazepinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	8.50	0.22	0.83	97.44
	17.64	0.64	1.70	96.40
	26.79	1.39	2.54	94.81
	35.68	2.62	3.31	92.65
	43.29	4.69	3.86	89.16
298	8.50	0.15	0.83	98.18
	17.64	0.47	1.72	97.34
	26.79	1.10	2.57	95.91
	35.68	2.06	3.36	94.23
	43.29	4.11	3.92	90.51
303	8.50	0.11	0.84	98.67
	17.64	0.22	1.74	98.77
	26.79	1.03	2.58	96.14
	35.68	2.41	3.33	93.23
	43.29	3.54	3.98	91.82
308	9.03	0.11	0.89	98.75
	19.34	0.26	1.91	98.66
	29.49	1.95	2.75	93.37
	38.96	3.36	3.56	91.39
	47.35	3.73	4.36	92.12

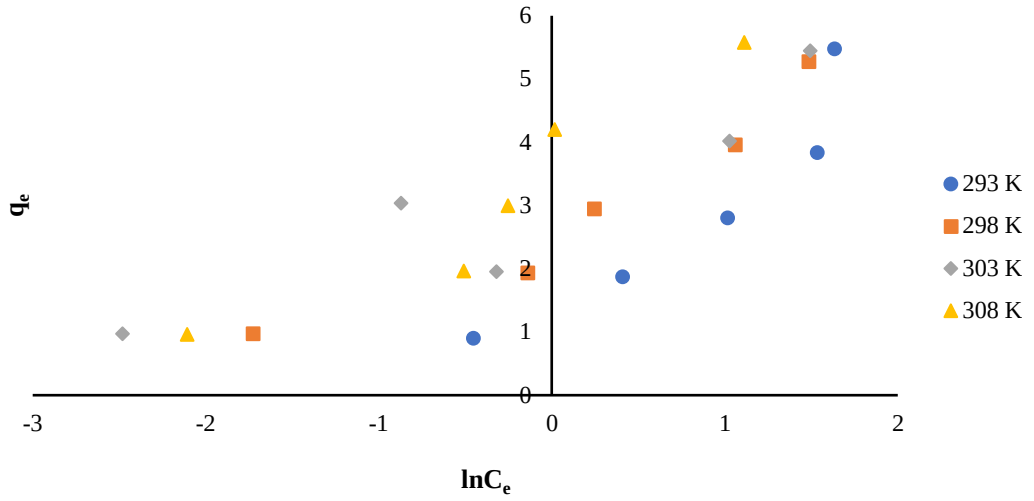
Tablo 4.20'de XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Gerçekleşen adsorpsiyon oldukça yüksektir (> %89.16). Sıcaklık etkili bir parametre değildir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.



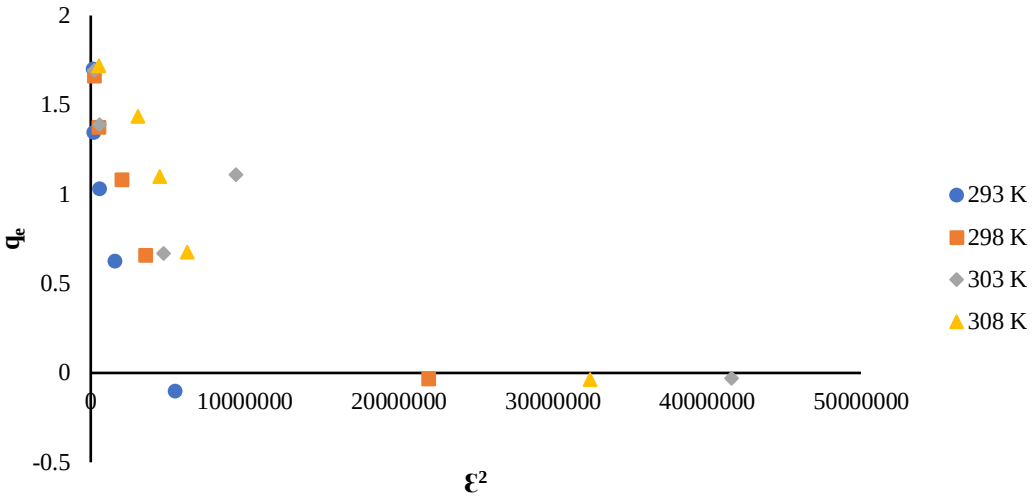
Şekil 4.27: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.28: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.29: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi

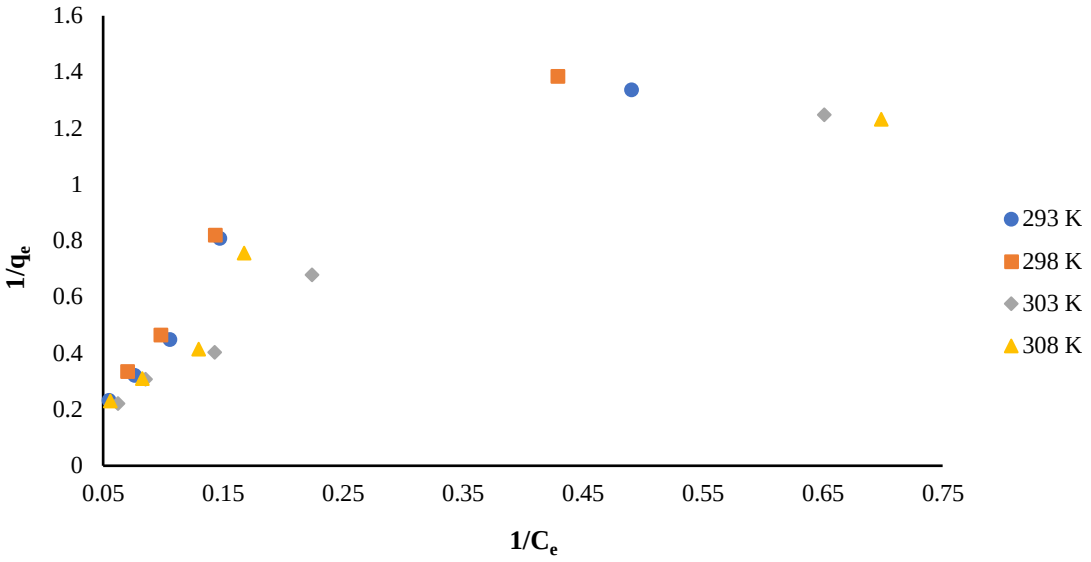


Şekil 4.30: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

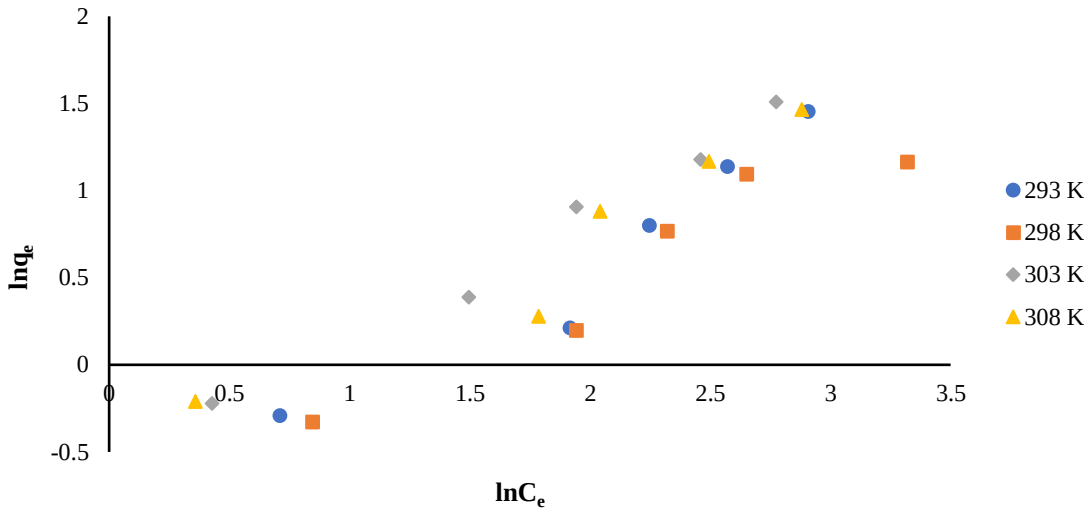
Tablo 4.21: Karbamazepinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	9.67	0.63	0.90	93.45
	20.21	1.50	1.87	92.57
	30.80	2.76	2.80	91.03
	43.03	4.63	3.84	89.25
	59.89	5.11	5.48	91.47
298	9.85	0.18	0.97	98.19
	20.25	0.87	1.93	95.70
	30.73	1.28	2.95	95.84
	42.53	2.89	3.96	93.21
	57.29	4.42	5.28	92.28
303	9.79	0.08	0.97	99.15
	20.28	0.73	1.95	96.42
	30.82	0.42	3.04	98.64
	43.04	2.80	4.02	93.51
	58.96	4.44	5.45	92.47
308	9.79	0.12	0.97	98.76
	20.28	0.60	1.97	97.04
	30.82	0.77	3.00	97.49
	43.04	1.02	4.20	97.64
	58.96	3.04	5.58	94.84

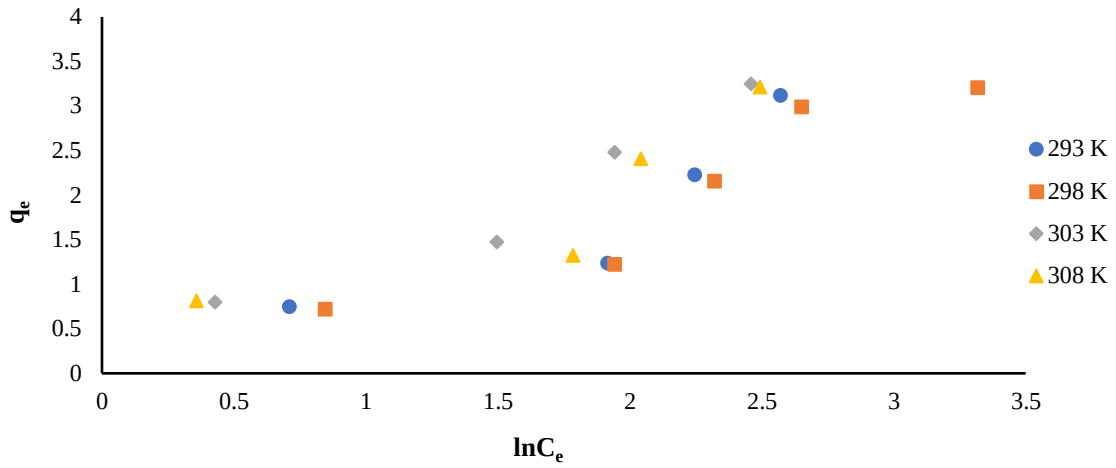
Tablo 4.21'de XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Adsorpsiyon prosesi yüksek verimlerde gerçekleşmiştir (>%89.25). Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.



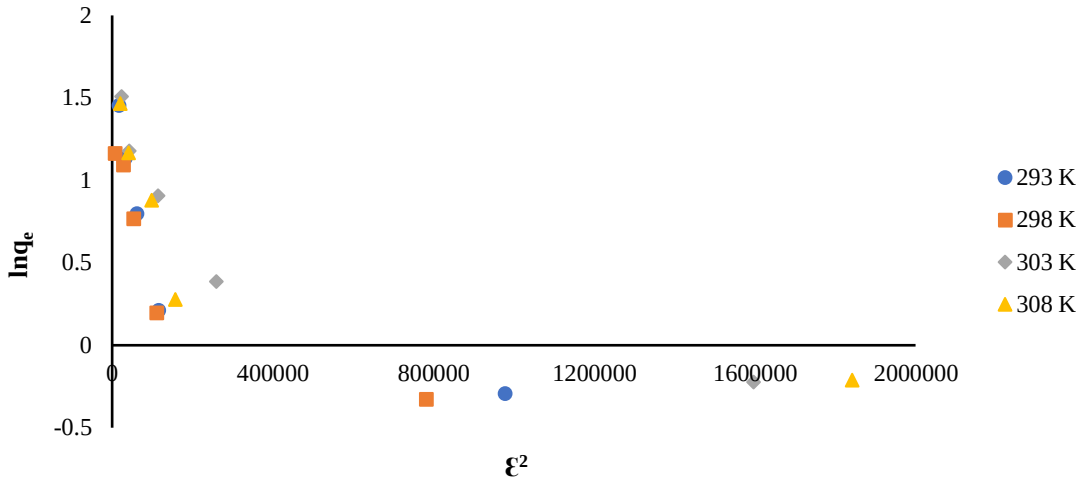
Şekil 4.31: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.32: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.33: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Temkin izotermi



Şekil 4.34: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 4.22: Karbamazepinin bentonit üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	9.31	2.04	0.75	78.12
	18.81	6.80	1.24	63.84
	31.09	9.46	2.23	69.57
	43.34	13.08	3.12	69.82
	59.98	18.29	4.29	69.50
298	9.33	2.33	0.72	75.03
	18.83	6.98	1.22	62.93
	31.09	10.19	2.15	67.22
	43.23	14.20	2.99	67.16
	58.78	27.67	3.21	52.92
303	9.31	1.54	0.80	83.51
	18.81	4.46	1.48	76.27
	31.09	6.99	2.48	77.53
	43.34	11.71	3.25	72.99
	59.98	16.02	4.52	73.29
308	9.31	1.43	0.81	84.63
	18.81	5.96	1.32	68.30
	31.09	7.71	2.41	75.20
	43.34	12.11	3.22	72.07
	59.98	17.86	4.33	70.23

Tablo 4.22'de bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Tablo 4.23-26'da XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri gösterilmiştir.

Tablo 4.23: XAD-4 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	0.10	0.18	0.33	0.45
$\mathbf{q_m}$	3.47	2.65	2.08	1.91
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.99	0.98	0.97
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.32	0.40	0.48	0.54
n	1.30	1.44	1.61	1.71
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.99	0.99	0.99
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	1.30	1.75	2.48	3.15
$\mathbf{b_T}$	$2.7x10^{-4}$	$2.4x10^{-4}$	$2.1x10^{-4}$	$2x10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.96	0.96	0.95	0.94
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$6x10^{-7}$	$4x10^{-7}$	$3x10^{-7}$	$2x10^{-7}$
$\mathbf{q_m}$	1.39	1.39	1.37	1.37
E	912.87	1118.03	1290.99	1581.14
$\mathbf{R^2}$	0.88	0.87	0.85	0.84

Tablo 4.24: XAD-7 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	1.07	1.58	2.31	2.50
$\mathbf{q_m}$	4.36	4.21	4.26	4.18
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.99	0.96	0.97
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	1.97	2.26	2.47	2.42
n	1.98	2.09	2.52	2.67
$\mathbf{R^2}$	0.98	0.97	0.92	0.91
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	9.57	14.12	28.46	29.61
$\mathbf{b_T}$	$4.1x10^{-4}$	$3.9x10^{-4}$	$3.2x10^{-4}$	$3.2x10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.99	0.97	0.91
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$8x10^{-8}$	$6x10^{-8}$	$4x10^{-8}$	$4x10^{-8}$
$\mathbf{q_m}$	3.26	3.34	3.49	3.61
E	2500	2886.75	3535.53	3535.53
$\mathbf{R^2}$	0.93	0.94	0.96	0.94

Tablo 4.25: XAD-16 reçinesi üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	0.16	1.55	3.72	1.93
$\mathbf{q_m}$	9.81	4.39	4.07	5.01
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.96	0.91	0.95
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	1.30	2.34	2.88	3.25
n	1.26	1.90	2.53	1.75
$\mathbf{R^2}$	0.98	0.98	0.86	0.94
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	2.09	8.61	26.71	11.97
$\mathbf{b_T}$	$7.8\text{x}10^{-4}$	$5.2\text{x}10^{-4}$	$4.0\text{x}10^{-4}$	$5.8\text{x}10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.87	0.91	0.84	0.89
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$3\text{x}10^{-7}$	$6\text{x}10^{-8}$	$3\text{x}10^{-8}$	$5\text{x}10^{-8}$
$\mathbf{q_m}$	4.00	3.73	3.88	4.16
E	1290.99	2886.75	4082.48	3162.28
$\mathbf{R^2}$	0.86	0.81	0.78	0.82

Tablo 4.26: Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	0.09	0.08	0.10	0.18
$\mathbf{q_m}$	4.71	4.32	5.65	3.82
$\mathbf{R^2}$	0.90	0.94	0.97	0.88
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.37	0.41	0.55	0.57
n	1.25	1.51	1.36	1.49
$\mathbf{R^2}$	0.93	0.92	0.99	0.91
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	0.58	0.70	0.85	0.91
$\mathbf{b_T}$	$6.2x10^{-4}$	$4.5x10^{-4}$	$6.0x10^{-4}$	$5.2x10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.81	0.89	0.90	0.82
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$1x10^{-6}$	$2x10^{-6}$	$9x10^{-7}$	$7x10^{-7}$
$\mathbf{q_m}$	2.71	2.47	3.04	2.76
E	707.11	500.00	745.36	845.15
$\mathbf{R^2}$	0.66	0.74	0.76	0.65

Modellerin uyumlu olup olmadığı belirleme katsayılarına (R^2) bağlı olarak değerlendirilebilir. XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için Tablo 4.23-25 incelendiğinde, Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.91 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uygun olduğunu gösterir. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.86 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izoterminin de prosese uyumlu olduğu görülmektedir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.84 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar da adsorpsiyon prosesiyle uyumludur. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.78 \leq R^2 \leq 0.96$ aralığındadır. Bu izoterm, diğerlerine göre daha düşük belirleme katsayılarına sahiptir. Yine de adsorpsiyon prosesine uygun olduğu söylenebilir.

Bentonit için sonuçlar incelendiğinde (Tablo 4.26), Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.88 \leq R^2 \leq 0.97$ aralığındadır. Adsorpsiyon prosesi Langmuir izotermiyle uyumludur. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.91 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermi bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için en uygun izotermdir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.81 \leq R^2 \leq 0.90$ aralığındadır. Bu sonuçlar da adsorpsiyon prosesiyle uyumlu kabul edilebilir. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.65 \leq R^2 \leq 0.76$ aralığındadır. Dubinin-Radushkevich izotermi bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu prosesine uyumlu değildir.

Langmuir izotermi, tek katmanlı homojen bir yüzeyi temsil ederken, Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan heterojen ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu ifade eder. Freundlich izoterminin aksine, Langmuir izotermi tüm adsorpsiyon bölgelerinin enerjisinin benzer ve aynı olduğunu ve homojen bir adsorpsiyon fenomeni olduğunu varsayar (Şahin, Elhussein, Salam, & Bayazit, 2019). İlgili reçinelere ve bentonite karbamazepin adsorpsiyonunun deneysel sonuçları Temkin izotermi ile de iyi uyum içindedir. Bu, mevcut sistemin adsorpsiyon ısısının her reçine ve bentonitin yüzeylerinde azaldığı anlamına gelir (Kaman, Tan, & Lim, 2017). Reçine ve bentonit yüzeyleri hedef bileşik ile kaplandığından, adsorpsiyon sıcaklığı düşer. Öte yandan, Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon işleminin kimyasal/fiziksel olup olmadığı hakkında bir fikir verir. Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminden türetilen aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den yüksekse, kimyasal adsorpsiyon olur (Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu, & Velan, 2006). Dolayısıyla, karbamazepinin uzaklaştırılması fiziksel bir adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenebilmesi için izoterm denge sabiti değerine ihtiyaç vardır. Elde edilen verilere göre reçineler için, belirleme katsayısının en yüksek değere sahip olmasından dolayı Langmuir izoterm sabiti (K_L) kullanılmıştır. Bentonit için ise diğer izotermlere göre en yüksek belirleme katsayılarına sahip olan Freundlich izoterm sabiti (K_F) kullanılmıştır.

4.1.10. Termodinamik Çalışmalar

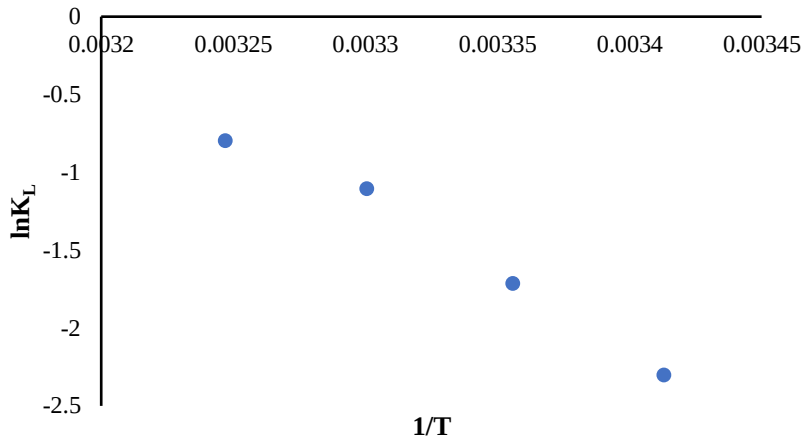
Adsorpsiyon proseslerinin verileri kullanılarak sistemin termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Karbamazepinin sulu ortamından giderimi için Gibbs serbest enerjisi (293, 298, 303 ve 308 K sıcaklık değerlerinde ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişiklikleri

Tablo 4.27'de gösterilmiştir. (2.21) ve (2.23) denklemleri, denge sabiti (K_c), evrensel gaz sabiti (R, J/mol K) ve sıcaklık (T, K) vasıtasıyla Gibbs serbest enerjisi (J/mol), entalpi (J/mol) ve entropi (J/mol K) değişimlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

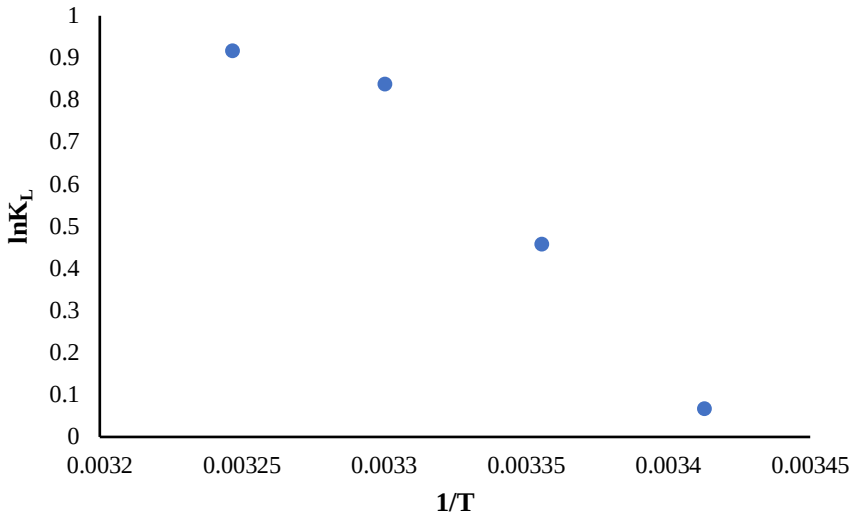
$$\Delta G^0 = -R\,T\,\ln K_c \qquad (2.21)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R\,T} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (2.23)$$

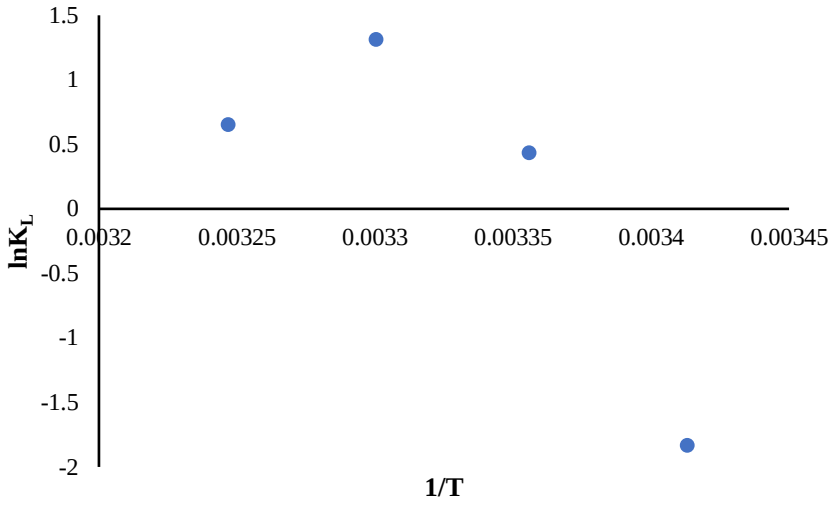
Şekil 4.35-38, karbamazepinin XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiklerini göstermektedir.



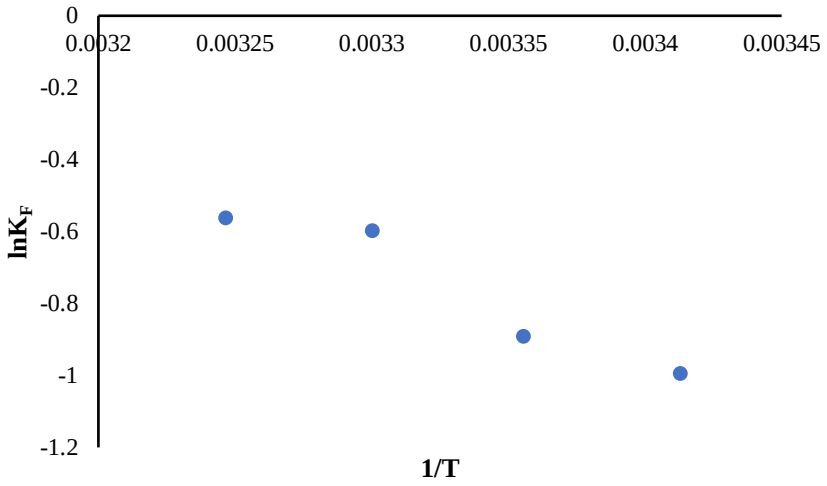
Şekil 4.35: Karbamazepinin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.36: Karbamazepinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.37: Karbamazepinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.38: Karbamazepinin bentonit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Tablo 4.27: Karbamazepinin XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

	Sıcaklık (K)	**ΔG^0 (J/mol)**	**ΔH^0 (J/mol)**	**ΔS^0 (J/mol K)**
XAD-4	293	5609.10	76930.27	243.78
	298	4248.54		
	303	2792.88		
	308	2044.75		
XAD-7	293	-164.82	44050.07	151.37
	298	-1133.30		
	303	-2109.15		
	308	-2346.36		
XAD-16	293	4464.17	126672.10	422.89
	298	-1085.81		
	303	-3309.46		
	308	-1683.72		
Bentonit	293	2422.00	23890.28	73.20
	298	2209.00		
	303	1506.04		
	308	1439.42		

Tablo 4.27, karbamazepinin XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreleri göstermektedir.

XAD-4 reçinesi için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, endotermik süreci gösteren pozitif entalpi değişimi ile de desteklenir. Adsorpsiyon işleminin bu endotermik doğası, artan sıcaklıkla izoterm sabitlerinin yükseldiği denge çalışmaları ile de desteklenmektedir (Tablo 4.23). ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

XAD-7 reçinesi için negatif ΔG^0 değerleri spontan bir sistemin işaretidir. ΔH^0'ın pozitif değeri adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon işleminin bu endotermik doğası, artan sıcaklıkla izoterm sabitlerinin yükseldiği denge çalışmaları ile de desteklenmektedir (Tablo 4.24). ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

XAD-16 reçinesi 293 K sıcaklıkta pozitif ΔG^0 değerine sahip olduğundan bu sıcaklıkta sistem kendiliğinden gerçekleşmez. Ancak 298, 303 ve 308 K sıcaklıkta negatif değerlere sahiptir dolayısıyla bu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşir. ΔH^0'ın pozitif değeri adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon işleminin bu endotermik doğası, artan sıcaklıkla izoterm sabitlerinin yükseldiği denge çalışmaları ile de desteklenmektedir (Tablo 4.25). ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

Bentonit için ise pozitif ΔG^0 değeri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, endotermik süreci gösteren pozitif entalpi değişim miktarı ile de desteklenir. Adsorpsiyon işleminin bu endotermik doğası, artan sıcaklıkla izoterm sabitlerinin yükseldiği denge çalışmaları ile de desteklenmektedir (Tablo 4.26). ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir. Khazri ve arkadaşları, ayrıca karbamazepin adsorpsiyonunun entropi değişimi için doğal kile negatif bir değer bildirmiştir (Khazri, Ghorbel-Abid, Kalfat, & Trabelsi-Ayadi, 2017).

4.2. İBUPROFENİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

4.2.1. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında kullanılan Amberlit XAD reçineleri üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için işlem parametreleri olarak çalkalayıcı hızı, adsorban miktarı ve çözelti hacmi Tablo 4.28'de verilmiştir. Optimum koşulları belirleyebilmek için normal koşullarda 3*3*3=27 deney gerçekleştirmek gerekecekti. Ancak Design Expert (versiyon 12) programı, yapılacak deneme sayısını 17'ye indirmiştir (Tablo 4.29). Denemeler, 298 K sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonunda çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.29, Box-Behnken tasarımına bağlı olarak çeşitli koşullar altında adsorpsiyon verimini (Ads, %) göstermektedir. Yanıt yüzey metodolojisinin ANOVA sonuçları da Tablo 4.30'da verilmiştir. Diğer yandan, programdan türetilen ikinci dereceden denklem kodlanmış faktörlerle (A=hız, B=adsorban miktarı ve C=çözelti hacmi) ifade edilir:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = 71.06 + 3.78A + 8.87B - 7.48C + 3.67AB - 2.11AC + 0.0633BC - 1.83A^2 - 5.56B^2 + 2.71C^2 \quad (4.3)$$

Kodlanmış faktörler cinsinden denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Varsayılan olarak, faktörlerin yüksek seviyeleri +1 ve düşük seviyeleri -1 olarak kodlanır. Kodlanmış denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak faktörlerin göreceli etkisini belirlemek için yararlıdır.

Tablo 4.28: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için çalışma parametreleri

Bağımsız Parametre	Birim	Sembol	Kodlarla Düzeyler		
			−1	**0**	**1**
Hız	rpm	A	100	125	150
Adsorban miktarı	g	B	0.100	0.175	0.250
Çözelti hacmi	mL	C	10.0	17.5	25.0

Tablo 4.29: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri

	Faktör 1	**Faktör 2**	**Faktör 3**	**Cevap**
Deney no	**A:** Hız (rpm)	**B:** Adsorban miktarı (g)	**C:** Çözelti hacmi (mL)	Adsorpsiyon (%)
1	125	0.175	17.5	71.06
2	125	0.100	10	67.18
3	150	0.100	17.5	57.39
4	100	0.100	17.5	53.84
5	125	0.175	17.5	71.06
6	150	0.175	25	65.58
7	125	0.175	17.5	71.06
8	100	0.175	25	65.58
9	100	0.250	17.5	62.62
10	125	0.250	25	69.37
11	100	0.175	10	74.10
12	125	0.100	25	49.88
13	125	0.175	17.5	71.06
14	125	0.250	10	86.42
15	150	0.250	17.5	80.85
16	150	0.175	10	82.54
17	125	0.175	17.5	71.06

Tablo 4.30: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi

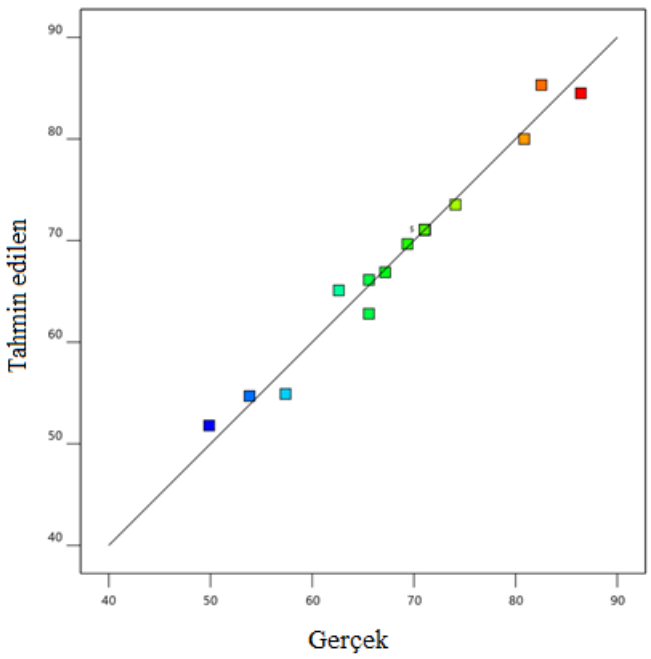
Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1434.59	9	159.40	29.90	< 0.0001
A-Hız	114.11	1	114.11	21.40	0.0024
B-Adsorban miktarı	629.71	1	629.71	118.11	< 0.0001
C-Çözelti hacmi	447.55	1	447.55	83.94	< 0.0001
AB	53.91	1	53.91	10.11	0.0155
AC	17.81	1	17.81	3.34	0.1103
BC	0.0160	1	0.0160	0.0030	0.9578
A^2	14.02	1	14.02	2.63	0.1489
B^2	130.14	1	130.14	24.41	0.0017
C^2	30.95	1	30.95	5.80	0.0468
Kalıntı	37.32	7	5.33		
Uyumsuzluk	37.32	3	12.44		
Saf hata	0	4	0		
Toplam	1471.92	16			

Model için 29.90 F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. p-değerinin 0.05'ten küçük bulunması, model ve terimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade eder. Yani, model için $p<0.0001$ değeri, modelin önemli olduğunu ima eder. Adsorban miktarı ve ibuprofen çözelti hacmi en etkili ($p<0.0001$) terimlerdir ancak F-değeri adsorban miktarı için 118.11 olup çözelti hacminin F-değerinden (83.94) daha büyüktür. Bu sebeple adsorban miktarı, bu adsorpsiyon prosesindeki en önemli parametredir. Son olarak $p=0.0024$ değeriyle hız parametresi gelmektedir. Parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimlerine bakıldığında AB, B^2, C^2 önemli model terimleridir. Yani hız ve adsorban miktarı değişkenleri arasındaki etkileşimler, adsorban miktarının karesi ve çözelti hacminin karesi ($p<0.05$) istatiksel olarak etkili olmuştur. Diğer proses parametreleri arasında etkileşim gözlenmemiştir ($p>0.05$).

Tablo 4.31: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu istatiksel belirteçler

Standart sapma	2.31	**R^2**	0.97
Ortalama	68.86	**Düzeltilmiş R^2**	0.94
Varyasyon katsayısı (%)	3.35	**Yeterli hassasiyet**	18.93

Tablo 4.31'de görüldüğü gibi, belirleme katsayısı (R^2) 0.97 olarak hesaplanırken, düzeltilmiş R^2 0.94 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 birbirine çok yakındır, bu da deneysel ve hesaplanmış veriler arasında ikna edici bir korelasyon olduğu anlamına gelir. Şekil 4.39, zaten bu tatmin edici korelasyonu görsel olarak sunmaktadır. Mevcut bulguların tatmin edici bir göstergesi nispeten düşük varyasyon katsayısı (CV) değeridir. CV'nin %3.35 olması bu çalışmanın deneysel sonuçlarının ne kadar doğru ve güvenilir olduğunu göstermektedir (Şahin, İlbay, & Kırbaşlar, 2015). Yeterli hassasiyet, sinyal/gürültü oranını ölçer. 4'ten büyük bir oran arzu edilir. 18.93 oranı yeterli sinyali göstermektedir.



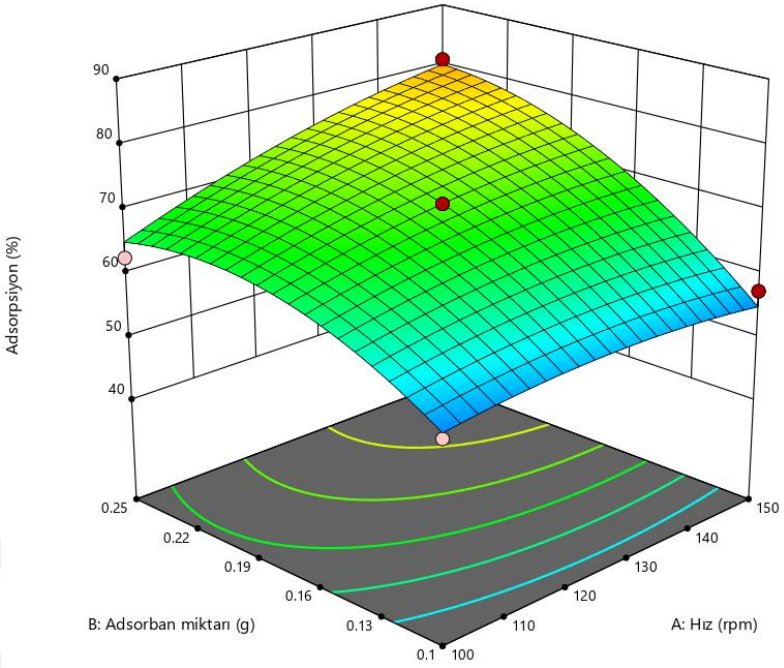
Şekil 4.39: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler

Şekil 4.40, Design Expert yazılımı ile Eşitlik 4.3'ten türetilen 3D (üç boyutlu) yüzeyleri göstermektedir. Bu rakamlar yoluyla bağımsız faktörlerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkilerini daha açık bir şekilde kavramak mümkündür. Şekil 4.40a, XAD-7 reçinesinin ibuprofen adsorpsiyonu üzerinde hız ve adsorban miktarının (çözelti hacmi=17.5), Şekil 4.40b, hız ve çözelti hacminin (reçine miktarı=0.175 g) ve Şekil 4.40c ise adsorban miktarı ve çözelti hacminin (hız=125 rpm) temsilidir.

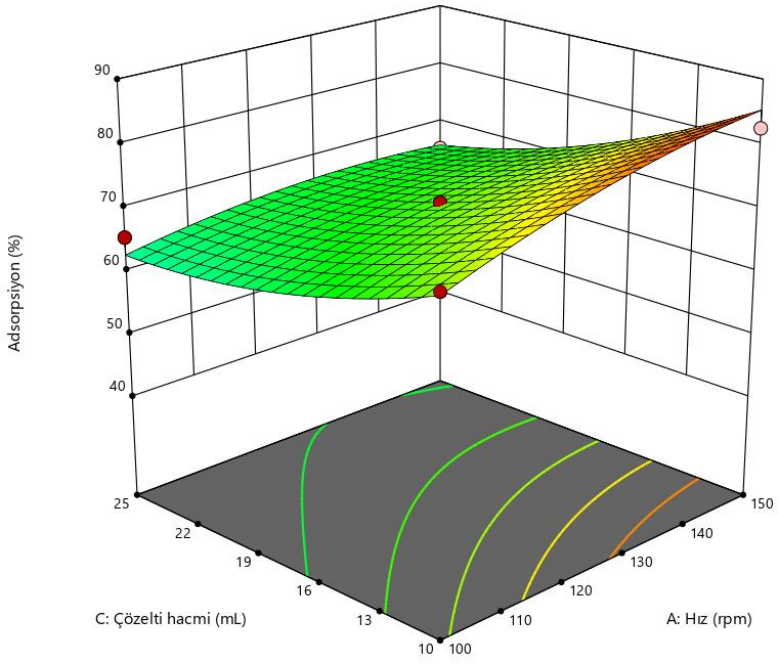
Şekil 4.40a ve c'de görüldüğü üzere, ibuprofen adsorpsiyonu, reçine miktarıyla artış göstermiştir. Adsorban miktarının fazla olması daha fazla yüzey alanı dolayısıyla daha fazla aktif merkez demektir. Böylece ibuprofen daha fazla adsorban yüzeyine tutunacaktır. Bu da adsorpsiyon verimindeki artışı açıklar. İkinci derece denklemden de anlaşılacağı üzere bu adsorpsiyondaki en etkili parametre adsorban miktarıdır.

Şekil 4.40a ve b'de görüldüğü üzere çalkalama hızının arttırılması adsorpsiyonda çok etkili bir parametre değildir. Ancak hızın arttırılması az da olsa verimi arttırmıştır. Çalkalama hızının arttırılması, ibuprofen yüzeyine kütle transfer hızını arttıracaktır. Bu nedenle ibuprofen adsorpsiyonu çalkalama hızı ile artmıştır.

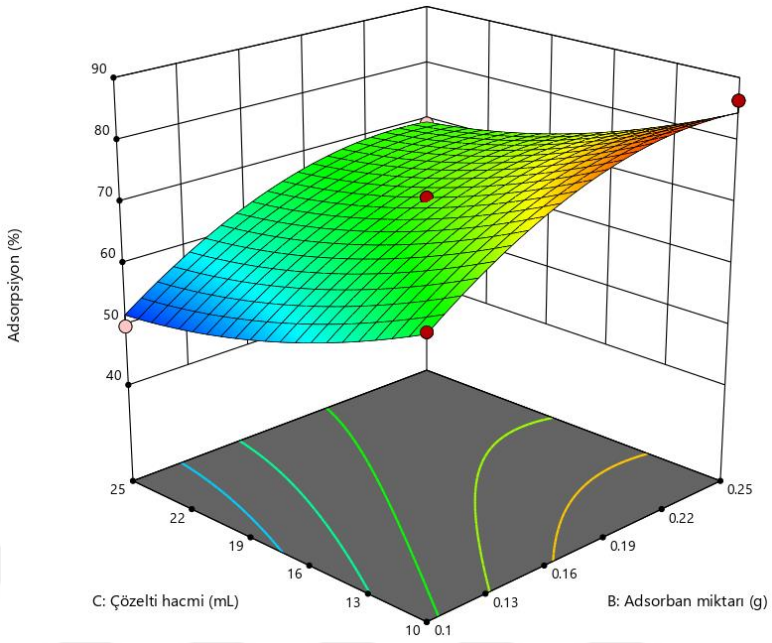
Şekil 4.40b ve c'de görüldüğü üzere ise çözelti hacmi arttıkça adsorpsiyon verimi azalmıştır. Büyük olasılıkla, aynı miktarda reçine, daha fazla ibuprofeni adsorbe etmek için yeterli değildir.


Adsorpsiyon (%)
90
80
70
60
50
40
0.25
0.22
0.19
0.16
0.13
0.1
B: Adsorban miktarı (g)
100
110
120
130
140
150
A: Hız (rpm)

(a)


Adsorpsiyon (%)
90
80
70
60
50
40
25
22
19
16
13
10
C: Çözelti hacmi (mL)
100
110
120
130
140
150
A: Hız (rpm)

(b)



(c)

Şekil 4.40: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) XAD-7 reçine miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi=17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (XAD-7 reçine miktarı=0.175 g) ve (c) çözelti hacmine XAD-7 reçine miktarının bir fonksiyonu olarak (hız=125 rpm)

Sonuç olarak, Tablo 4.32 ilgili yazılım tarafından üretilen optimum koşullara bağlı olarak bir doğrulama çalışmasını ifade eder. Maksimum adsorpsiyon, 150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g reçine miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları ve hesaplanan değerler arasındaki düşük hata (%8.35), deney verilerinin türetilen modele uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.32: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması

Optimum Adsorpsiyon Koşulları		**Maksimum Adsorpsiyon (%)**		**HATA (%)**
		Deneysel	**Tahmin edilen**	
A (rpm)	149.63			
B (g)	0.25	81.17	89.52	8.35
C (mL)	11.31			

4.2.2. Temas Süresinin Belirlenmesi

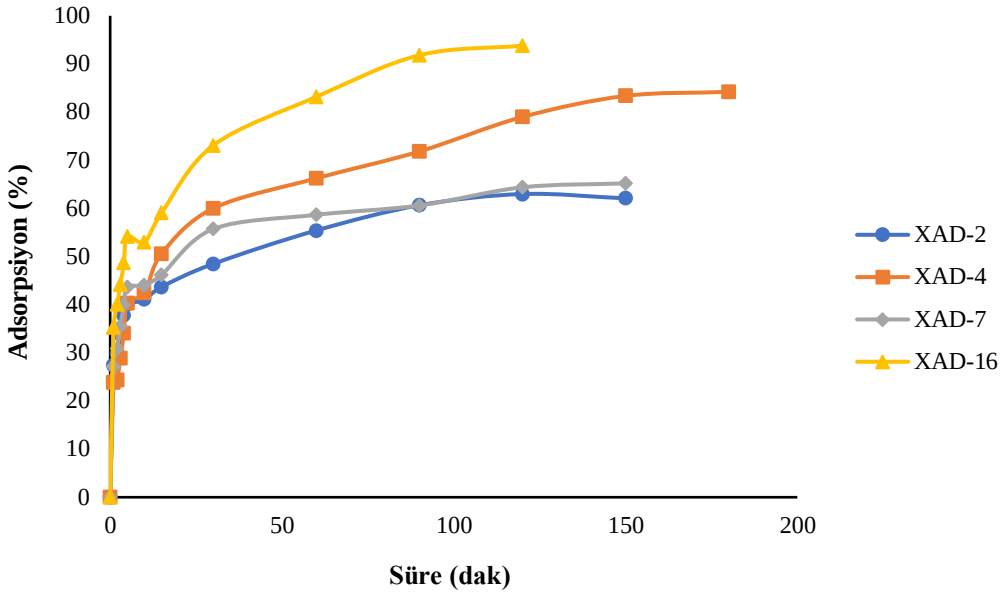
Design Expert (versiyon 12) programının yanıt yüzey yöntemi olan Box-Behnken tasarımıyla adsorpsiyon prosesleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Reçineler üzerine ibuprofen adsorpsiyonu 150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g adsorban miktarı ve 11.31 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullarda ve 298 K sabit sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonlarında hazırlanmış numuneler çalkalamalı su banyosuna koyulmuştur. Belirli aralıklarla spektrofotometrede ölçümler alınarak ibuprofen konsantrasyonu ölçülmüştür. Konsantrasyon iki ölçüm sırasında aynı olana kadar yani ibuprofen konsantrasyonu dengeye gelinceye kadar işleme devam edilmiştir. Şekil 4.41'de ibuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda dengeye gelme süreleri görülmektedir.

Bentonitle de ön deneme yapılmış ancak sonuçlar negatif çıkmıştır. Asidik (pH=3) ve bazik (pH=9) ortamda denemeler tekrar edilmiştir ancak sonuç alınamamıştır. Bentonit sulu çözeltilerden ibuprofen gideriminde başarılı bir adsorban değildir. Gerçekleştirilen denemelerin sonuçları Tablo 4.33'te görülmektedir.

Tablo 4. 33: İbuprofenin bentonit üzerine % adsorpsiyonu

Süre (dak)	Bentonit	Bentonit (pH=3)	Bentonit (pH=9)
0	0	0	0
5	-14.68	-32.24	-11.79
15	-12.51	-33.09	-8.72
30	-8.95	-32.88	-8.39
45	-7.65	-27.68	-6.65
60	-11.82	-32.45	-2.57
90	-6.78	-33.62	-4.57



Şekil 4.41: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Şekil 4.41'den anlaşılacağı üzere ilk 10-15 dakika içerisinde adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmiştir. Bunun sebebi adsorban yüzeylerinin başlangıçta boş olmasıdır. 30 dakikadan sonra reçinelerin aktif merkezlerinin dolmasıyla adsorpsiyon hızı azalmış ve adsorbat ile adsorban dengeye geldiğinde sabitlenmiştir. İbuprofen adsorpsiyonu, XAD-2 reçinesiyle 120 dakikada, XAD-4 reçinesiyle 180 dakikada, XAD-7 reçinesiyle 150 dakikada ve XAD-16 reçinesiyle 120 dakikada dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.41). En fazla adsorpsiyon ise XAD-16 reçinesinde gözlenmiştir (%93.79). Adsorpsiyon verimi çoktan aza göre XAD-16, XAD-4, XAD-7 ve XAD-2 reçineleri şeklindedir. Bunun sebebi adsorbanların yüzey alanları olabilir. XAD-16 reçinesi 800 m^2/g, XAD-4 reçinesi 750 m^2/g, XAD-7 reçinesi 450 m^2/g ve XAD-2 reçinesi 300 m^2/g yüzey alanlarına sahiptir.

Tablo 4.34: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	31.09	0	0
1	22.55	0.85	27.48
2	21.82	0.93	29.82
3	20.56	1.05	33.88
4	19.32	1.18	37.84
5	18.65	1.24	40.00
10	18.32	1.28	41.08
15	17.50	1.36	43.70
30	16.02	1.51	48.47
60	13.86	1.72	55.41
90	12.24	1.88	60.64
120	11.51	1.95	62.98
150	11.79	1.93	62.08

XAD-2 reçinesi 120 dakika sonunda %62.98 oranında ibuprofen giderimi sağlamıştır (Tablo 4.34). Adsorpsiyon verimi diğer reçinelere göre düşüktür (Şekil 4.41). Adsorpsiyonun düşük olması diğer reçinelere göre küçük olan 300 m^2/g yüzey alanıyla açıklanabilir.

Tablo 4.35: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	30.11	0	0
1	22.94	0.72	23.82
2	22.77	0.73	24.37
3	21.40	0.87	28.93
4	19.86	1.02	34.05
5	17.95	1.22	40.38
10	17.34	1.28	42.42
15	14.87	1.52	50.61
30	12.04	1.81	60.01
60	10.17	1.99	66.24
90	8.48	2.16	71.82
120	6.33	2.38	78.98
150	5.01	2.51	83.36
180	4.76	2.53	84.19

XAD-4 reçinesi 180 dakika sonunda %84.19 oranında ibuprofen giderimi sağlamıştır (Tablo 4.35). Adsorpsiyon verimi yüksektir ancak adsorpsiyon hızı yavaştır. Ortalama gözenek çapı diğer reçinelere göre düşük olup 60 Aº'dır. Adsorpsiyonun yüksek olması ise 750 m^2/g büyük yüzey alanıyla açıklanabilir.

Tablo 4.36: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	30.42	0	0
1	22.15	0.83	27.17
2	21.03	0.94	30.85
3	19.61	1.08	35.55
4	18.26	1.21	39.97
5	17.14	1.33	43.65
10	17.03	1.34	44.02
15	16.36	1.40	46.23
30	13.47	1.69	55.71
60	12.57	1.78	58.66
90	11.99	1.84	60.59
120	10.84	1.96	64.37
150	10.59	1.98	65.20

XAD-7 reçinesi 150 dakika sonunda %65.20 oranında ibuprofen giderimi sağlamıştır (Tablo 4.36). Adsorpsiyon verimi düşüktür. Adsorpsiyonun düşük olması 450 m^2/g küçük yüzey alanıyla açıklanabilir.

Tablo 4.37: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

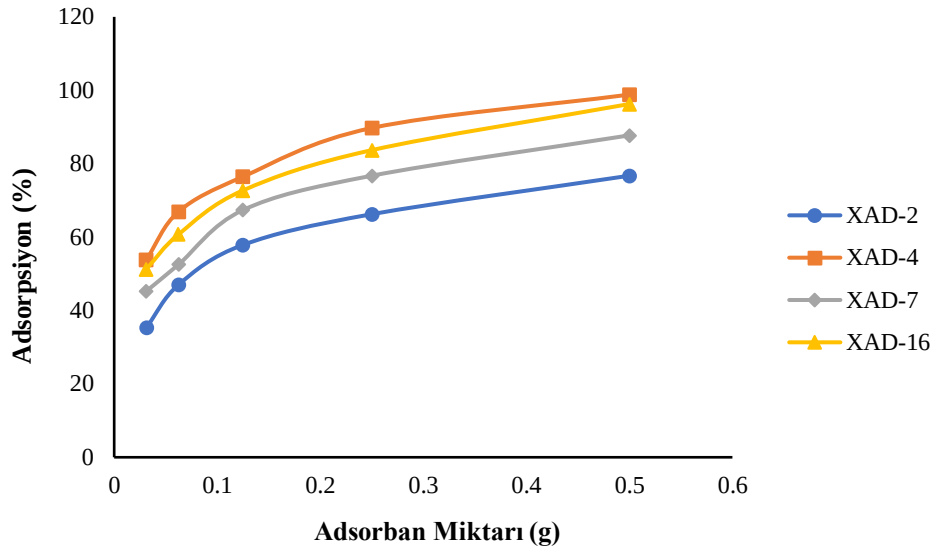
Süre (dak)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	31.09	0	0
1	20.11	1.10	35.32
2	18.65	1.24	40.00
3	17.34	1.37	44.24
4	15.94	1.51	48.74
5	14.25	1.68	54.15
10	14.62	1.65	52.98
15	12.71	1.84	59.10
30	8.37	2.27	73.07
60	5.24	2.58	83.16
90	2.55	2.85	91.81
120	1.93	2.91	93.79

En fazla adsorpsiyon XAD-16 reçinesiyle gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon 120 dakika sonunda %93.79 oranında gerçekleşmiştir (Tablo 4.37). Bunun sebebi diğer reçinelere kıyasla oldukça büyük ortalama gözenek çapı (200 A^o) ve yüzey alanıdır (800 m^2/g).

4.2.3. Adsorban Miktarı Etkisi

Adsorban miktarı etkisini incelemek için denemeler optimum koşullarda yani reçineler üzerine ibuprofen adsorpsiyonu, 150 rpm çalkalama hızı ve 11.31 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. Denemeler her adsorban için belirlenmiş temas süresinde (XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150 ve XAD-16 reçinesi için 120 dakika), 298 K sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonunda ve 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25 ve 0.5 g adsorban miktarlarıyla çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.42'de XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.42: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı etkisi

En fazla adsorpsiyon XAD-4 reçinesiyle gerçekleştirilmiş olup bu oran 0.0313 g adsorban miktarında %53.90 iken, 0.5 g adsorban miktarında %98.82 olarak hesaplanmıştır. Diğer reçinelerde de adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi artmıştır. XAD-2 reçinesi için 0.0314 g kullanılarak gerçekleştirilen deneme %35.40 oranında adsorpsiyon sağlarken, 0.5 g adsorban miktarıyla bu değer %76.71'e ulaşmıştır. XAD-7 reçinesinde 0.0313 g adsorbanla %45.28 oranında adsorpsiyon sağlanırken, 0.5003 g adsorbanla %87.73 oranında adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Yine XAD-16 reçinesinde 0.0312 g adsorbanla %51.29 oranında adsorpsiyon sağlanırken, 0.5001 g adsorbanla %96.25 oranında adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

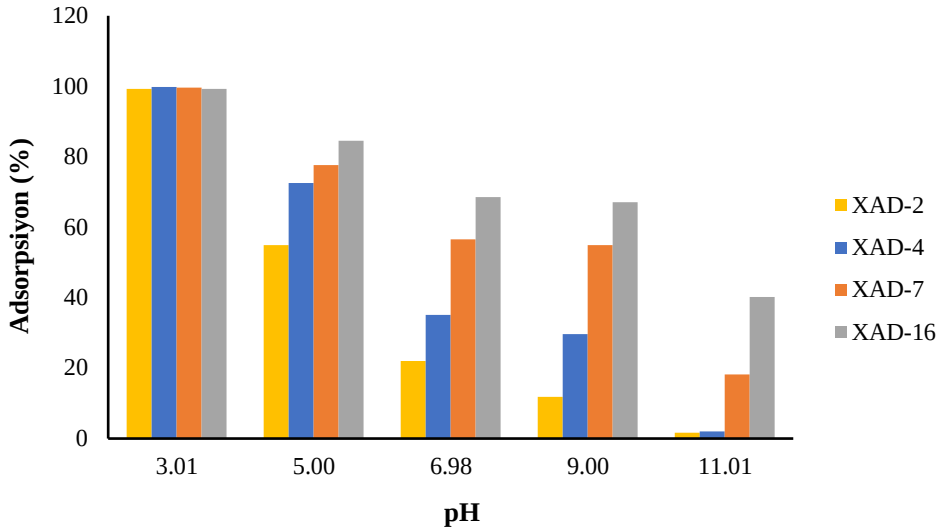
Adsorban miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon şu şekilde açıklanabilir: Adsorban miktarı arttıkça daha fazla yüzey alanı olacaktır. Böylece ibuprofen daha fazla adsorban yüzeyine tutunacaktır. Bu artışın hızı, miktarın artmasıyla azalmıştır. Artışın fazla olmaması ise adsorban partiküllerinin aşırı kalabalıklaşması sonucu adsorpsiyon bölgelerinin üst üste binmesiyle açıklanabilir (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar, 2010).

4.2.4. pH Etkisi

Çözelti pH'ı hem adsorbanın yüzey yükünü hem de adsorbatın özelliklerini etkileyebilir. Bu sebeple adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biridir. XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek amacıyla 5 farklı pH değerinde (3, 5, 7, 9 ve 11) denemeler gerçekleştirilmiştir. pH ayarı için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Optimizasyonla belirlenmiş optimum koşullarda (150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g adsorban miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi), 30 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonunda, 298 K sıcaklıkta ve XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150, XAD-16 reçinesi için 120 dakika denge sürelerinde çalkalamalı su banyosunda çalışılmıştır. Tablo 4.38'de reçinelerin pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyonu gösterilmiştir. Bu veriler kullanılarak Şekil 4.43 grafiği çizilmiştir.

Tablo 4.38: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
XAD-2	3.01	2.66	99.18
	5.00	1.75	54.92
	6.98	0.73	21.95
	9.00	0.39	11.86
	11.01	0.06	1.69
XAD-4	3.01	2.68	99.80
	5.00	2.31	72.46
	6.98	1.16	35.09
	9.00	0.98	29.72
	11.01	0.07	2.02
XAD-7	3.01	2.68	99.70
	5.00	2.48	77.55
	6.98	1.87	56.53
	9.00	1.82	54.87
	11.01	0.61	18.28
XAD-16	3.01	2.70	99.28
	5.00	2.66	84.57
	6.98	2.26	68.48
	9.00	2.22	67.15
	11.01	1.34	40.27



Şekil 4.43: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

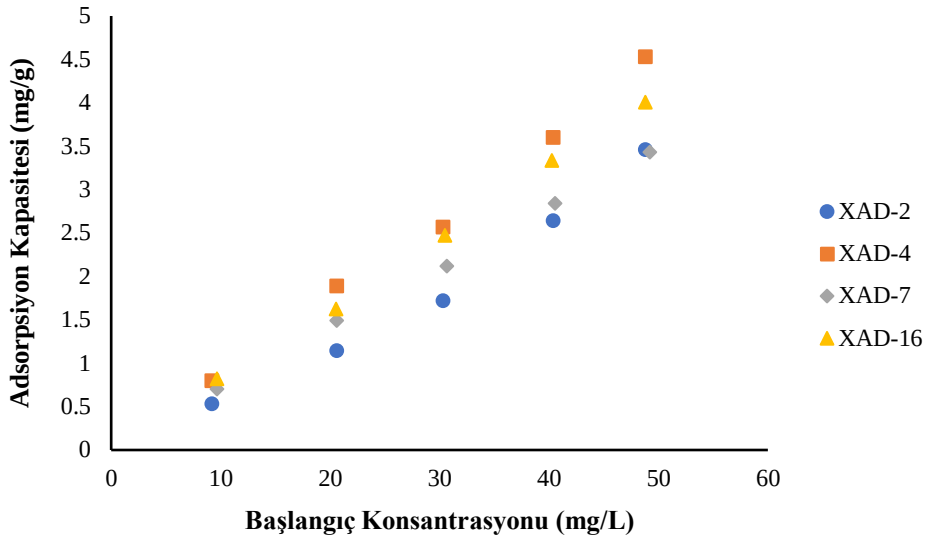
XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin ibuprofen üzerine adsorpsiyonunda pH oldukça etkili bir parametredir. Şekil 4.43'te pH arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.38'de pH=3.01'de ölçülen değerler %99'un üzerindedir. Reçinelerin hepsinde pH arttıkça ibuprofen giderimi azalmıştır. pH=11.01 gerçekleştirilen adsorpsiyon XAD-2 reçinesi için %1.69, XAD-4 reçinesi için %2.02, XAD-7 reçinesi için %18.28 ve XAD-16 reçinesi için %40.27'dir.

Adsorpsiyon kapasitesi hem elektrostatik hem de elektrostatik olmayan etkileşimlerle açıklanabilir. pH<pKa ise adsorbat nötr formundadır. İbuprofenin pKa değeri 4.91'e eşittir. pH=3 olduğunda ibuprofen nötrdür. Reçinelerin yüzeyleri asidik ortamda pozitif olarak yükleneceğinden adsorpsiyon artar ve ibuprofen giderimi sağlanır (Guedidi, Reinert, Soneda, Bellakhal, & Duclaux, 2017). pH>pKa olduğunda ise ibuprofen negatif yüklenir ve bazik ortamda reçineler de negatif yükleneceğinden ibuprofen giderimi azalır. Bu sebeple pH=4.91'in üzerinde yani 5, 6.98, 9 ve 11.01 değerlerinde adsorpsiyon verimi azalmıştır.

4.2.5. Başlangıç İbuprofen Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonun adsorpsiyon prosesine etkisini görmek amacıyla 5 farklı başlangıç konsantrasyonlarında (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L), 298 K sıcaklıkta, pH=3'te ve yanıt yüzey yönteminin Box-Behnken tasarımıyla elde edilen optimum koşullarda (150 rpm

çalkalama hızı, 0.25 g adsorban miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi) denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150 ve XAD-16 reçinesi için 120 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır.



Şekil 4.44: Başlangıç ibuprofen konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.44'teki grafikten anlaşılacağı üzere ibuprofen başlangıç konsantrasyonu arttıkça gram adsorban başına adsorplanan ibuprofen miktarı da artmıştır. Bunun sebebi, adsorbanların yüksek konsantrasyonlarda daha fazla kirlilik tutmuş olmasıdır. Artış doğrusal olarak dört adsorban türünde de gerçekleşmiştir. En fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban XAD-4 reçinesi olarak görülmektedir (9.18 mg/L için, q_e=0.80 mg/g; 48.79 mg/L için q_e=4.53 mg/g).

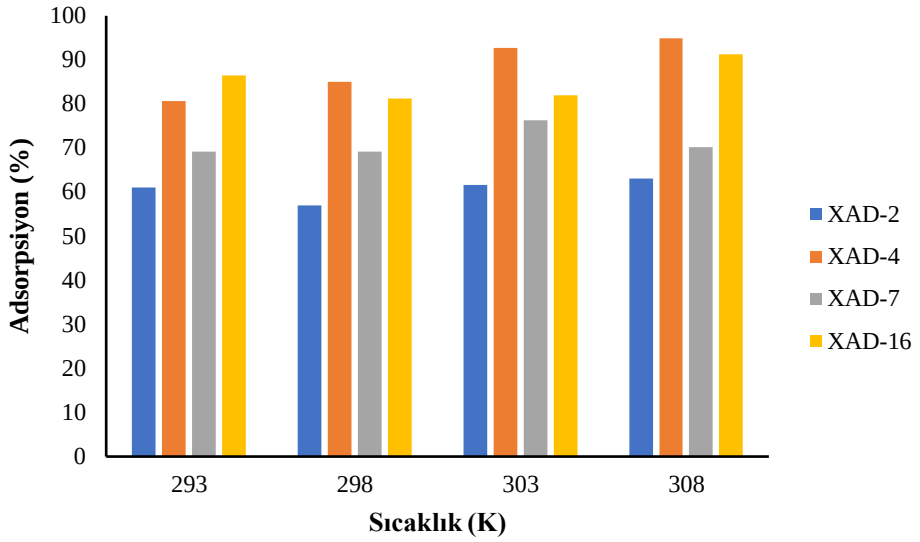
4.2.6. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisini görmek için 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda, 30 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonunda, optimizasyon sonucu elde edilen optimum koşullarda (150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g adsorban miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi) ve pH=3'te denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150 ve XAD-16 reçinesi için 120 dakika denge

sürelerinde çalışılmıştır. İbuprofenin XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi Tablo 4.39 ve Şekil 4.45'te görülmektedir.

Tablo 4.39: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

	Sıcaklık (K)	**Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**	**Adsorpsiyon (%)**
XAD-2	293	1.85	61.00
	298	1.72	56.94
	303	1.86	61.47
	308	1.93	63.08
XAD-4	293	2.44	80.60
	298	2.57	85.04
	303	2.82	92.73
	308	2.88	94.85
XAD-7	293	2.08	69.22
	298	2.12	69.20
	303	2.32	76.32
	308	2.13	70.14
XAD-16	293	2.65	86.48
	298	2.47	81.17
	303	2.49	81.90
	308	2.80	91.32



Şekil 4.45: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

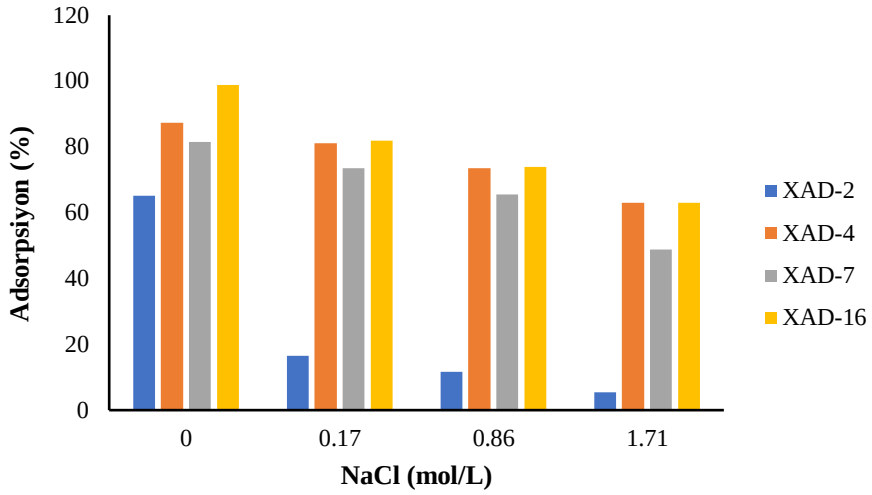
Tablo 4.45'ten anlaşılacağı üzere sıcaklık arttıkça az da olsa adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesinin artığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Ancak dört sıcaklıkta da fark az olduğundan enerji sarfiyatını önlemek amacıyla 298 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

4.2.7. İyonik Kuvvetin Etkisi

İyonik gücün ibuprofen giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek için sodyum klorür (NaCl), sodyum florür (NaF) ve kurşun (II) asetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) çözeltileri kullanılmıştır. NaCl çözeltisi 0.17, 0.86 ve 1.71 mol/L, NaF çözeltisi 0.24, 0.48 ve 0.95 mol/L ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisi 0.03, 0.15 ve 0.3 mol/L konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Denemeler, optimizasyonla belirlenmiş optimum koşullarda (150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g adsorban miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi), 298 K sıcaklıkta, 30 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonunda, XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150 ve XAD-16 reçinesi için 120 dakika denge sürelerinde ve pH=3'te çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

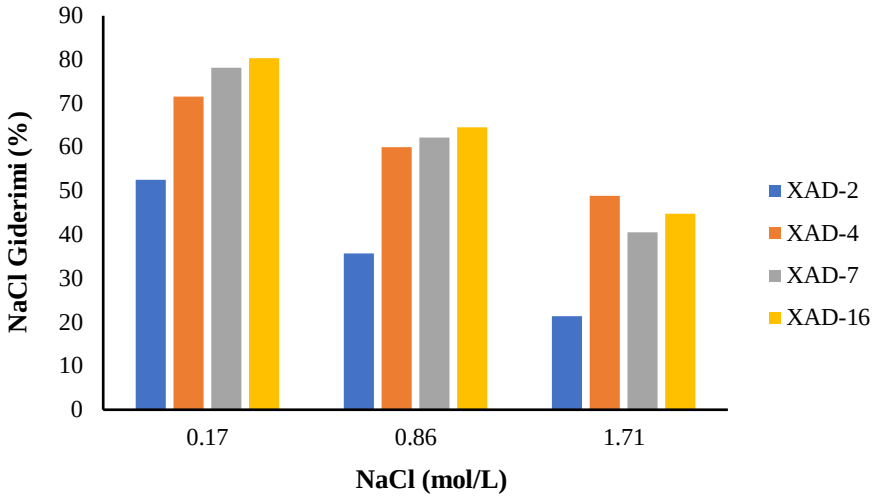
NaCl, NaF ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltilerinin adsorpsiyon prosesine etkisi dışında adsorpsiyonla iyonların giderimi de incelenmiştir. İyon miktarını ölçmek amacıyla pH/ISE/EC metre yani iyonmetre cihazı kullanılmıştır. İyon çözeltileri, 30 mg/L konsantrasyona sahip ibuprofen

çözeltisiyle hazırlanmıştır. Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen denemeler sonrası numunelerin UV-spektrofotometrede ibuprofen giderimi ölçülmüş olup aynı numunelerin iyonmetre kullanılarak iyon giderimleri incelenmiştir. Yani iyonların adsorpsiyon prosesine etkisi dışında adsorpsiyon prosesiyle giderimleri de incelenmiştir. Şekil 4.46-4.51 ibuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür, sodyum florür ve kurşun (II) asetatın etkileri görülmektedir.



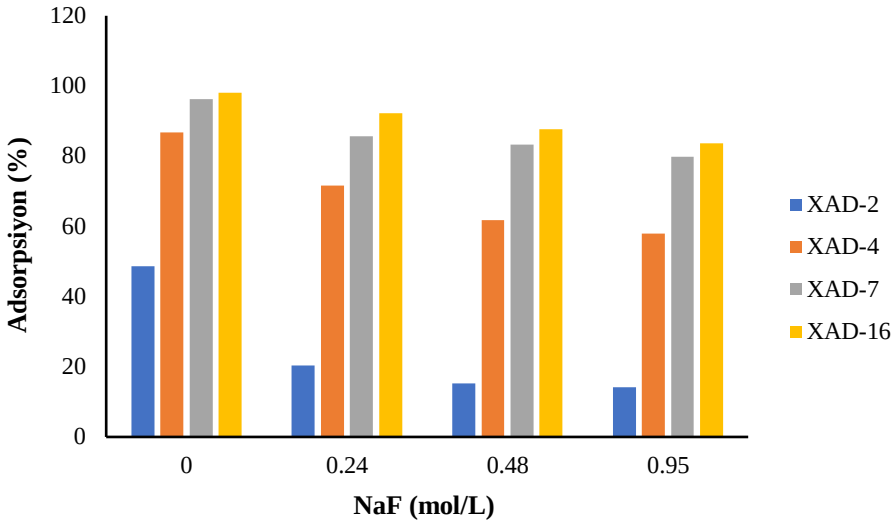
Şekil 4.46: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür etkisi

Şekil 4.46'da sodyum klorür konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum bütün adsorbanlar için geçerlidir. NaCl'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon, iyon olmaksızın XAD-16 reçinesiyle gerçekleştirilmiştir. İyon olmaksızın %98.82 verim sağlanırken bu oran 1.71 mol/L konsantrasyonda NaCl içerdiğinde %62.92'ye düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %35.9'luk bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ iyonunun katyonik ibuprofen ile etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece ibuprofen adsorpsiyonunu önler (Hu, ve diğerleri, 2013).



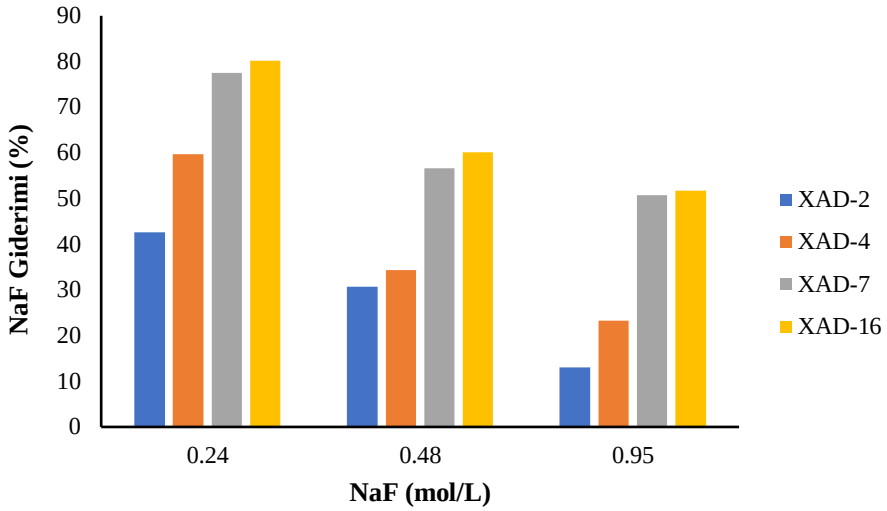
Şekil 4.47: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür giderimi

Şekil 4.47'de NaCl çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da NaCl giderimini azaltacaktır. Bu durum, bütün reçinelerde aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-2 reçinesi incelendiğinde 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %52.47 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %21.38 olmuştur. XAD-4 reçinesi için 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %71.56 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %48.84 olmuştur. XAD-7 reçinesi için 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %78.14 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %40.58 olmuştur. XAD-16 reçinesi için ise 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %80.37 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %44.78 olmuştur.



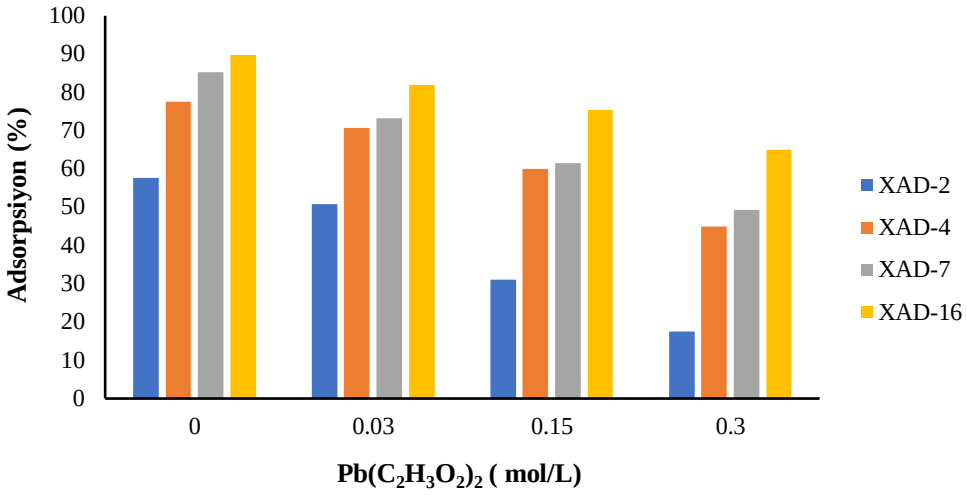
Şekil 4.48: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür etkisi

Şekil 4.48'de sodyum florür konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum bütün adsorbanlar için geçerlidir. NaF'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon, iyon olmaksızın XAD-16 reçinesiyle elde edilmiştir. İyon olmaksızın %98.09 verim sağlanırken bu oran 0.95 mol/L konsantrasyonda NaF içerdiğinde %83.57'ye düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %14.52'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ iyonunun katyonik ibuprofen ile etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece ibuprofen adsorpsiyonunu azaltır (Hu, ve diğerleri, 2013). Sodyum florür, sodyum klorüre göre adsorpsiyon prosesini daha az etkilemiştir.



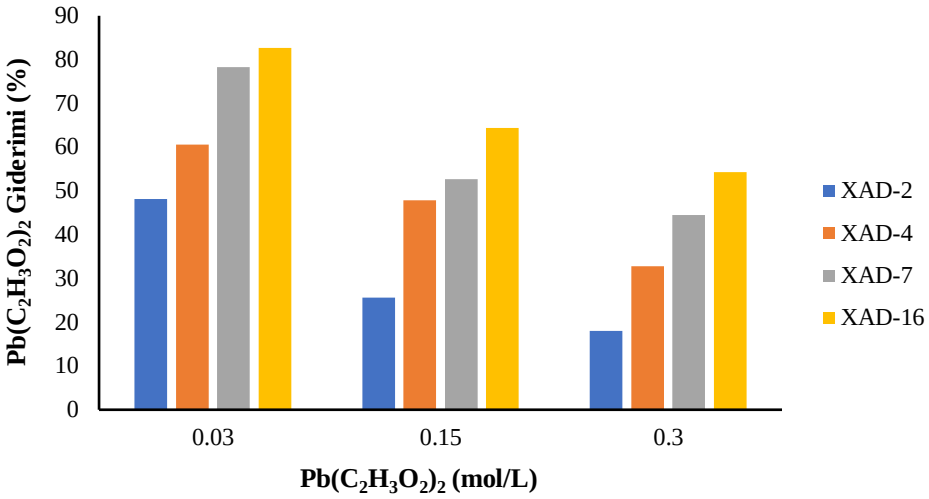
Şekil 4.49: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür giderimi

Şekil 4.49'da NaF çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da NaF giderimini azaltacaktır. Bu durum, bütün reçinelerde aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-2 reçinesi incelendiğinde, 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %42.60 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %13 olmuştur. XAD-4 reçinesi için 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %59.76 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %23.27 olmuştur. XAD-7 reçinesi için 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %77.47 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %50.69 olmuştur. XAD-16 reçinesi için ise 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %80.10 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %51.66 olmuştur.



Şekil 4.50: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat etkisi

Şekil 4.50'de kurşun (II) asetat konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum bütün adsorbanlar için geçerlidir. $Pb(C_2H_3O_2)_2$'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon, iyon olmaksızın XAD-16 reçinesiyle elde edilmiştir. İyon olmaksızın %89.77 verim sağlanırken bu oran 0.3 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ içerdiğinde %65.03'e düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %24.74'lük bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Pb^{2+} iyonunun katyonik ibuprofen ile etkileşimi olabilir. Böylece, Pb^{2+} iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini ve böylece ibuprofen adsorpsiyonunu önler (Hu, ve diğerleri, 2013).

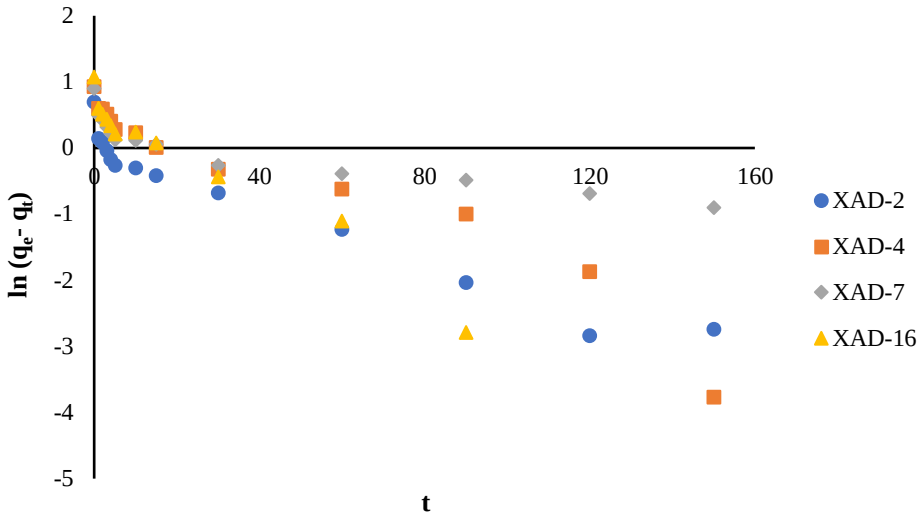


Şekil 4.51: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat giderimi

Şekil 4.51'de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimini azaltacaktır. Bu durum, bütün reçinelerde aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-2 reçinesi incelendiğinde, 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %48.08 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %18.06 olmuştur. XAD-4 reçinesi için 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %60.58 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %32.78 olmuştur. XAD-7 reçinesi için 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %78.27 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %44.54 olmuştur. XAD-16 reçinesi için ise 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %82.69 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %54.31 olmuştur.

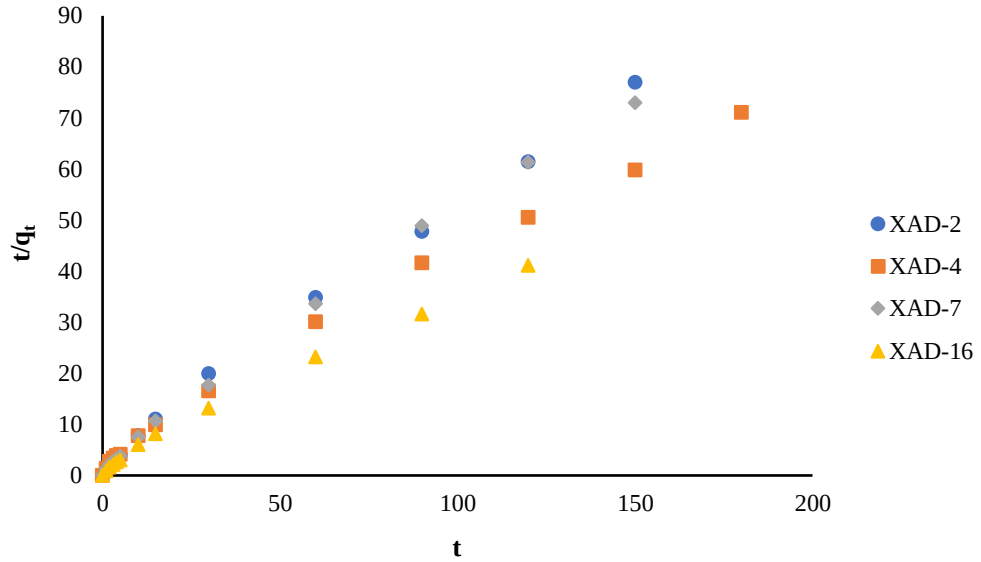
4.2.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde oldukça önemlidir. XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine ibuprofen adsorpsiyonu mekanizmalarını incelemek amacıyla kinetik çalışmalar (yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri) yapılmıştır. Kinetik hız modelleri, reçinelerin belirlenen denge sürelerine (XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150 ve XAD-16 reçinesi için 120 dakika) göre çizilmiştir.



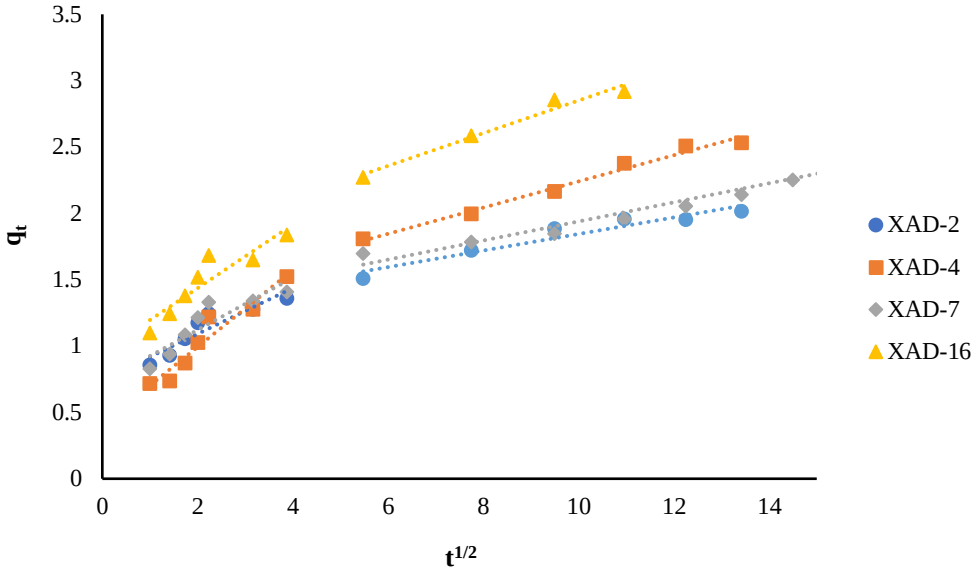
Şekil 4.52: Yalancı birinci derece kinetik hız modeli

Şekil 4.52'deki grafik, yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine (Denklem 2.3) göre çizilmiştir. t ile lnq_e-q_t değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_1 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanır.



Şekil 4.53: Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli

Şekil 4.53'teki grafik, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine (Denklem 2.6) göre çizilmiştir. t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_2 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanır.



Şekil 4.54: Partikül içi difüzyon hız modeli

Şekil 4.54'teki grafik, partikül içi difüzyon model denklemine (Denklem 2.7) göre çizilmiştir. q_t ile $t^{1/2}$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_i hız sabiti ve kesim noktasından C değeri hesaplanır.

Tablo 4.40'da çizilen grafiklerden elde edilen verilerin tümü karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 4.40: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

	XAD-2	**XAD-4**	**XAD-7**	**XAD-16**
Yalancı birinci derece kinetik model				
q_e (mg/g)	1.05	1.84	1.39	1.88
k_1 (1/dak)	0.02	0.02	0.01	0.04
R^2	0.94	0.93	0.91	0.96
Yalancı ikinci derece kinetik model				
q_e (mg/g)	2.02	2.55	2.30	2.96
k_2 (g/mg dak)	0.11	0.05	0.06	0.07
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99
Partikül içi difüzyon modeli				
k_{i1} (mg/g dak$^{1/2}$)	0.17	0.29	0.20	0.24
C_1 (mg/g)	0.75	0.41	0.73	0.96
R_1^2	0.85	0.93	0.81	0.85
k_{i2} (mg/g dak$^{1/2}$)	0.06	0.10	0.07	0.12
C_2 (mg/g)	1.22	1.25	1.22	1.62
R_2^2	0.92	0.98	0.93	0.97
Deneysel				
q_e (mg/g)	2.01	2.53	2.46	2.92

Yalancı birinci derece kinetik model incelendiğinde belirleme katsayıları 0.91-0.96 arasında değerler almıştır. R^2 ne kadar 1 değerine yakınsa modele o kadar uygun olduğu kabul edilir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi yalancı birinci derece kinetik modelle uyumlu gözükmektedir.

Yalancı ikinci derece kinetik model incelendiğinde R^2 değerleri tüm reçineler için 0.99 değerini almıştır. Veriler, adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel ve tahmin edilen adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki zayıf fark, bu kinetik modelin tatmin edici sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Difüzyon mekanizmasını tanımlamak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. İşlem sırasında partiküller kuvvetli bir şekilde çalkalandığından, sulu çözeltiden partikül dış yüzeyine kütle transferinin hız sınırlayıcı faktör olmadığı, ancak film veya partikül içi difüzyon olabileceği varsayılmaktadır (Hameed, 2008). Bu modele göre, partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olması için q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin başlangıç noktasından geçmesi gerekir. Genellikle, partikül içi difüzyon modeli üç faza ayrılır. İlk faz hızlı dış yüzey adsorpsiyonu, ardından partikül içi difüzyon fazı ve son olarak, çözeltide kalan düşük adsorbat konsantrasyonundan dolayı yavaş denge fazı, partikül içi difüzyonun yavaşlamasına neden olur (Özacar & Şengil, 2004).

Şekil 4.54'te görüldüğü gibi, grafik doğrusaldır ve ilk doğrusal bölüm, partikül içi difüzyon aşamasını temsil ederken, 2. doğru yavaş denge aşamasını temsil eder. Dış yüzey adsorpsiyonu gözlenmemiştir. Bununla birlikte, Tablo 4.40'da gösterildiği gibi, bölgelerin hiçbirinde sıfıra eşit C değerleri yoktur, bu da bu çizgilerin başlangıç noktalarından geçmediğini gösterir. Bu, partikül içi difüzyonun hız sınırlama adımı olmadığını düşündürmektedir (Dahri, Kooh, & Lim, 2014). 0.81-0.98 R^2 değerleri modelin uyumlu olduğunu göstermektedir.

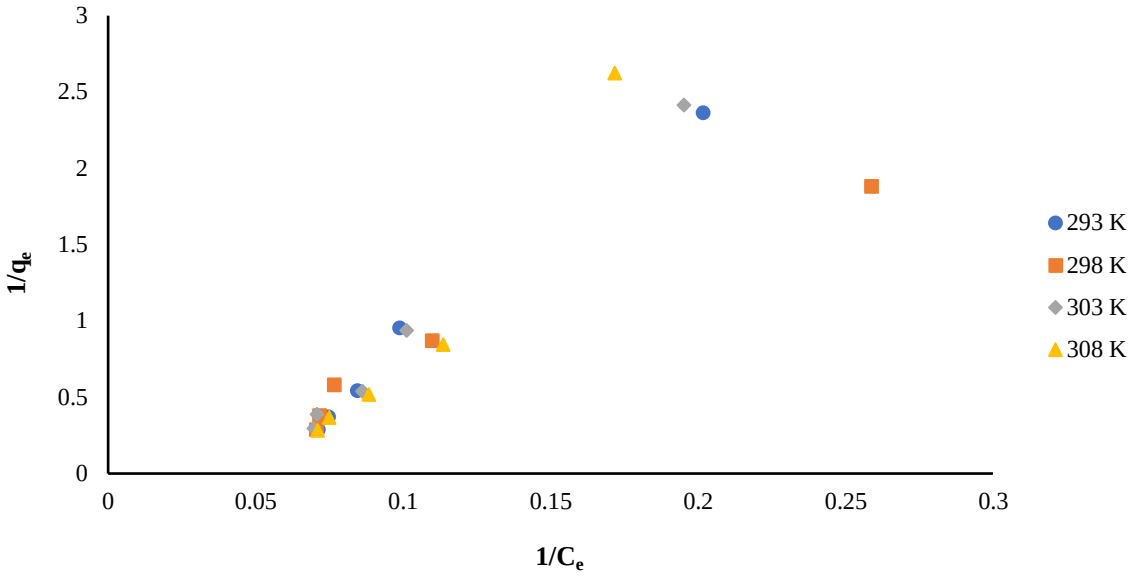
Deneysel verilerle uyumu göz önüne alındığında en uygun hız modeli yalancı ikinci derece kinetik modeldir. Reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında en hızlı adsorpsiyon hız sabiti k_2=0.11 g/mg dak olan XAD-2 reçinesi olduğu gözlenmiştir.

4.2.9. Adsorpsiyon İzotermleri

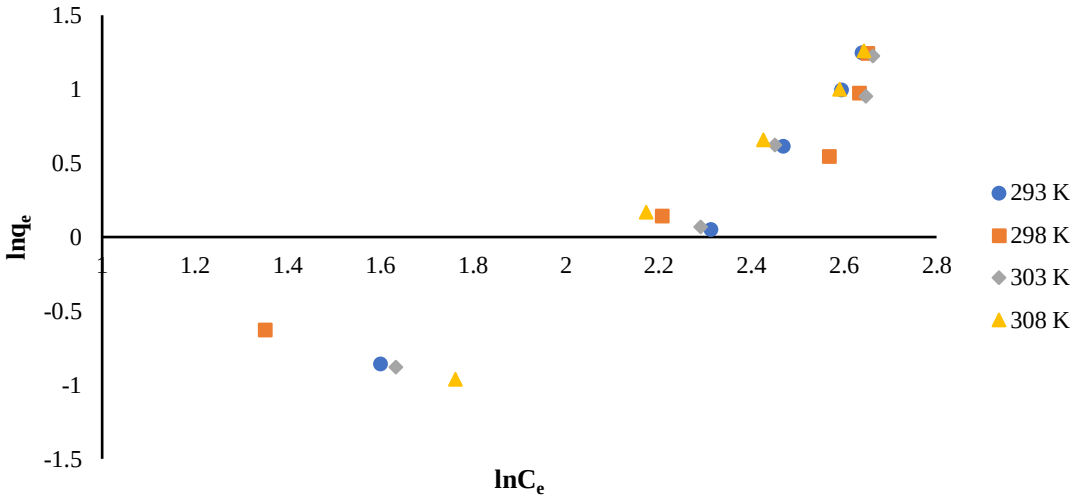
Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri, adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir. İzotermler, sabit sıcaklıklarda kesikli reaksiyonlar incelenerek elde edilir. Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir.

Denemeler 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L başlangıç ibuprofen konsantrasyonlarında, optimizasyon sonucu elde edilen optimum koşullarda (150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g adsorban miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi) ve pH=3'te çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-2 reçinesi için 120, XAD-4 reçinesi için 180, XAD-7 reçinesi için 150 ve XAD-16 reçinesi için 120 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır.

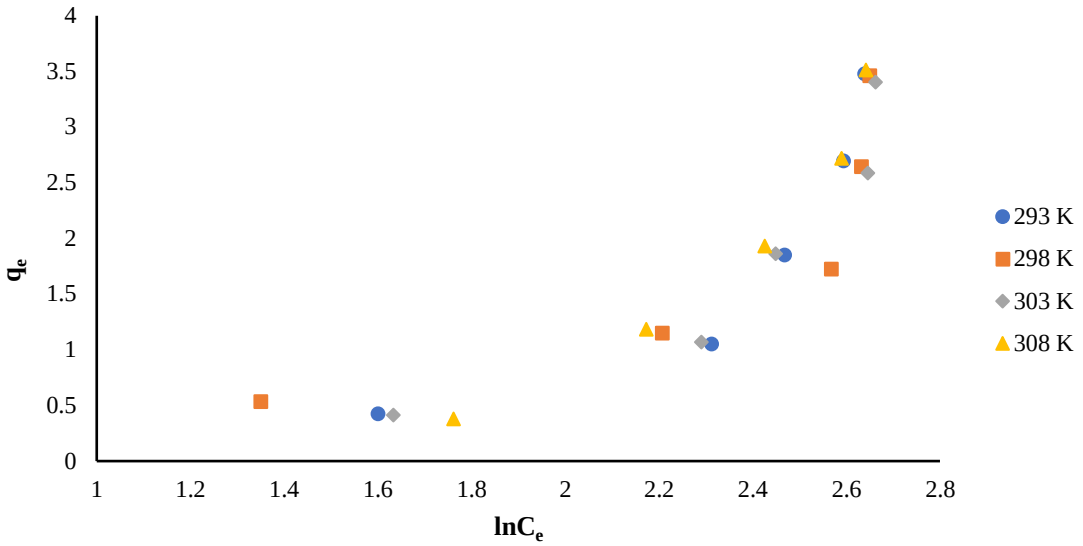
Gerçekleştirilen denemeler sonrasında elde edilen verilerle izoterm grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.55-70). Tablo 4.41-44'te ise ibuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyon denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri gösterilmiştir.



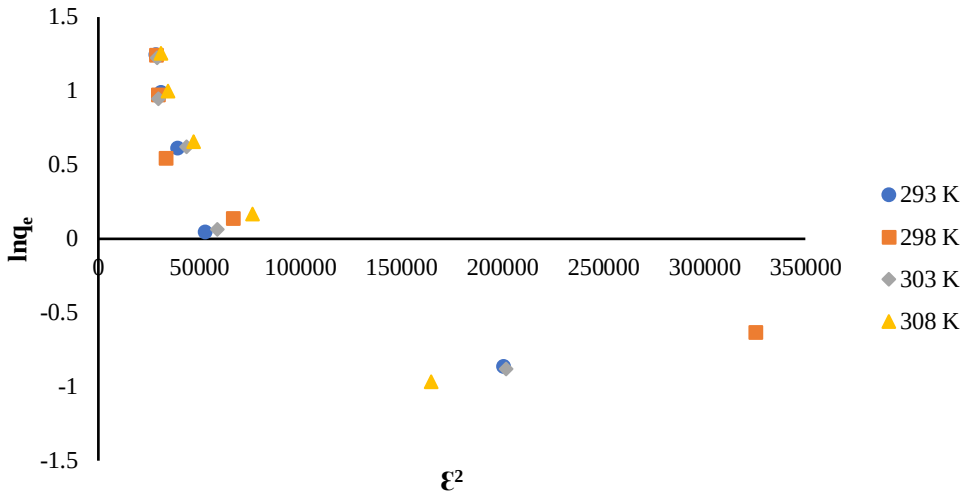
Şekil 4.55: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.56: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.57: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi

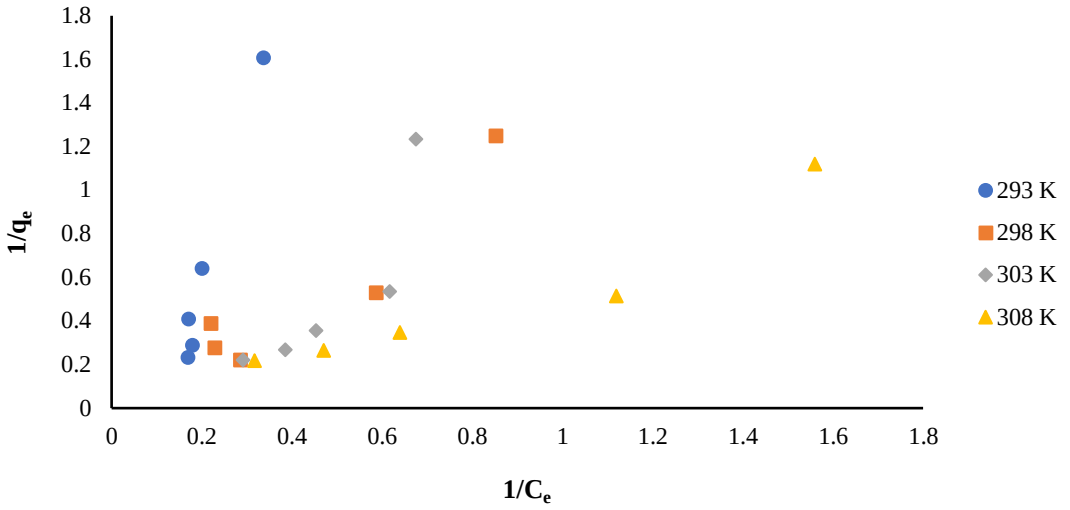


Şekil 4.58: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

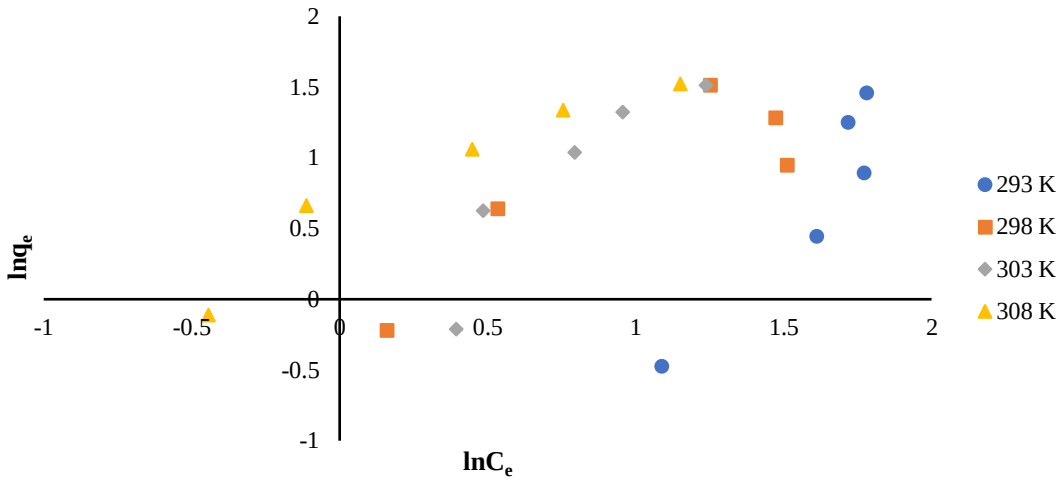
Tablo 4.41: İbuprofenin XAD-2 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	9.18	4.96	0.42	46.05
	20.61	10.11	1.05	50.96
	30.31	11.82	1.85	61.00
	40.39	13.39	2.70	66.86
	48.79	14.00	3.48	71.30
298	9.18	3.86	0.53	57.94
	20.61	9.10	1.15	55.85
	30.31	13.05	1.72	56.94
	40.39	13.92	2.65	65.54
	48.79	14.17	3.46	70.96
303	9.27	5.12	0.41	44.73
	20.59	9.89	1.07	51.98
	30.25	11.59	1.86	61.67
	40.00	14.11	2.58	64.71
	48.37	14.34	3.40	70.36
308	9.63	5.82	0.38	39.55
	20.61	8.79	1.18	57.34
	30.64	11.31	1.93	63.08
	40.53	13.33	2.72	67.11
	49.18	14.06	3.51	71.42

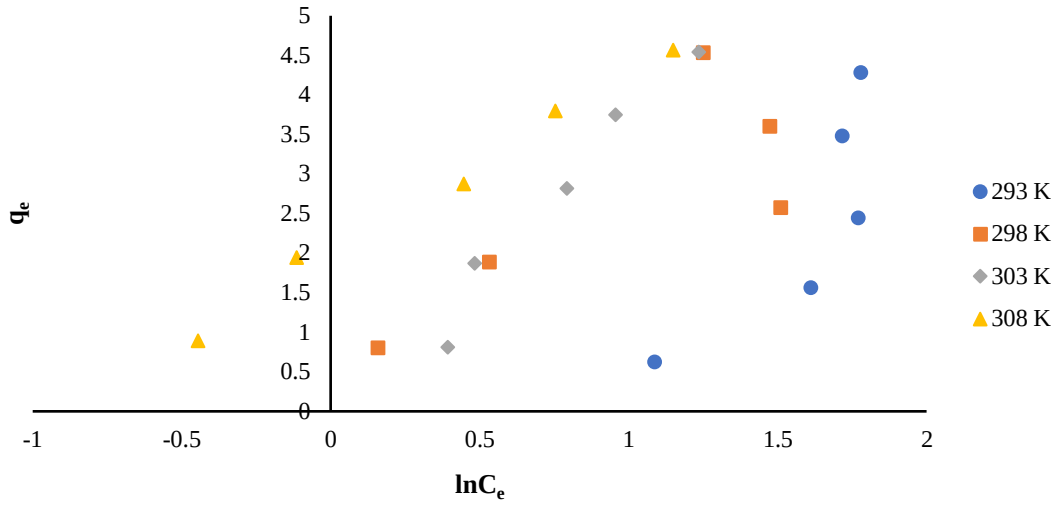
Tablo 4.41'de XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde etkili bir parametre olmadığı söylenebilir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve % adsorpsiyon artmıştır. Kirlilik, adsorpsiyonu arttırmıştır.



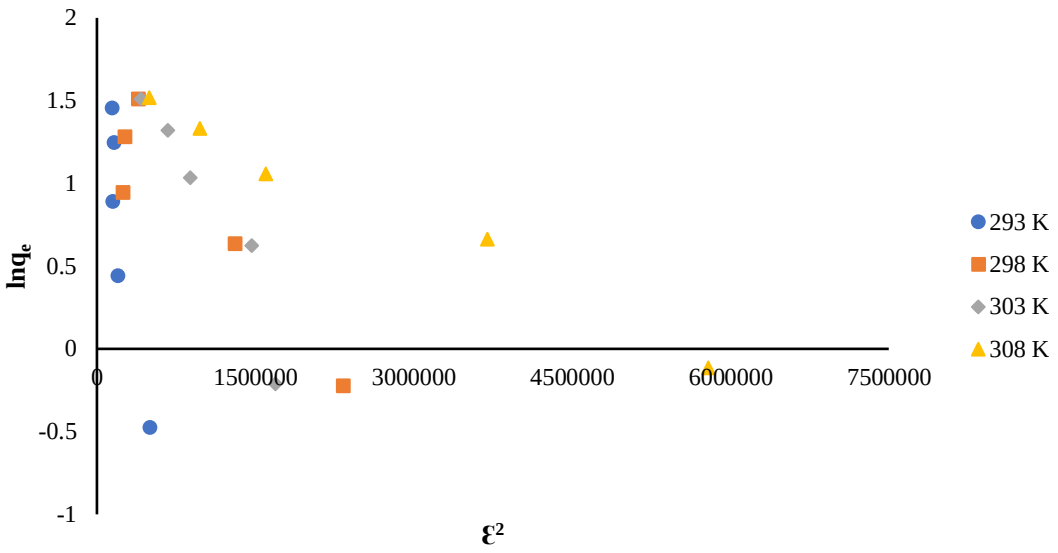
Şekil 4.59: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.60: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.61: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi

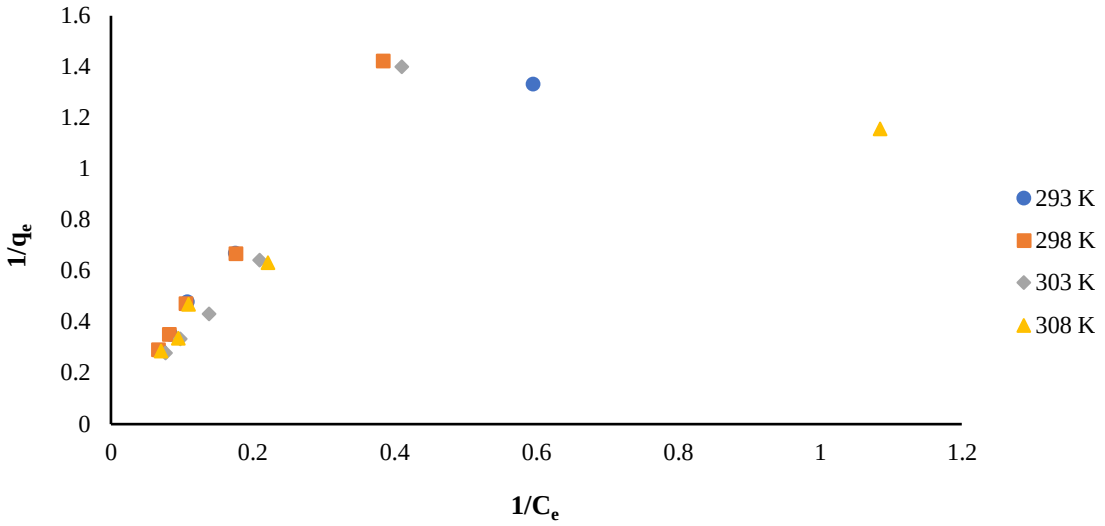


Şekil 4.62: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

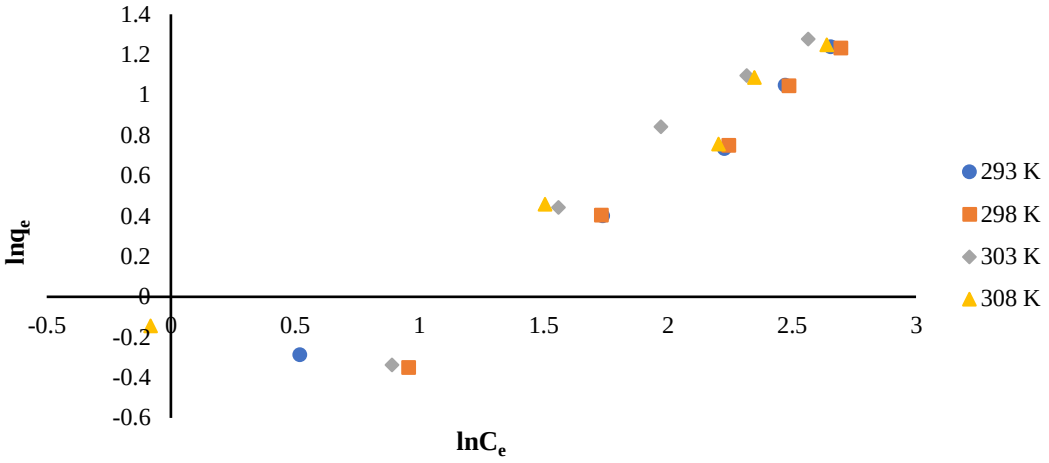
Tablo 4.42: İbuprofenin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	9.18	2.97	0.62	67.70
	20.61	5.01	1.56	75.69
	30.31	5.88	2.44	80.60
	40.39	5.57	3.48	86.21
	48.79	5.94	4.29	87.84
298	9.18	1.17	0.80	87.22
	20.61	1.71	1.89	91.72
	30.31	4.54	2.57	85.04
	40.39	4.37	3.60	89.19
	48.79	3.50	4.53	92.83
303	9.58	1.48	0.81	84.53
	20.31	1.62	1.87	92.01
	30.39	2.21	2.82	92.73
	40.11	2.60	3.75	93.51
	48.85	3.44	4.54	92.95
308	9.58	0.64	0.89	93.30
	20.31	0.89	1.94	95.60
	30.39	1.57	2.88	94.85
	40.11	2.13	3.80	94.70
	48.85	3.16	4.57	93.53

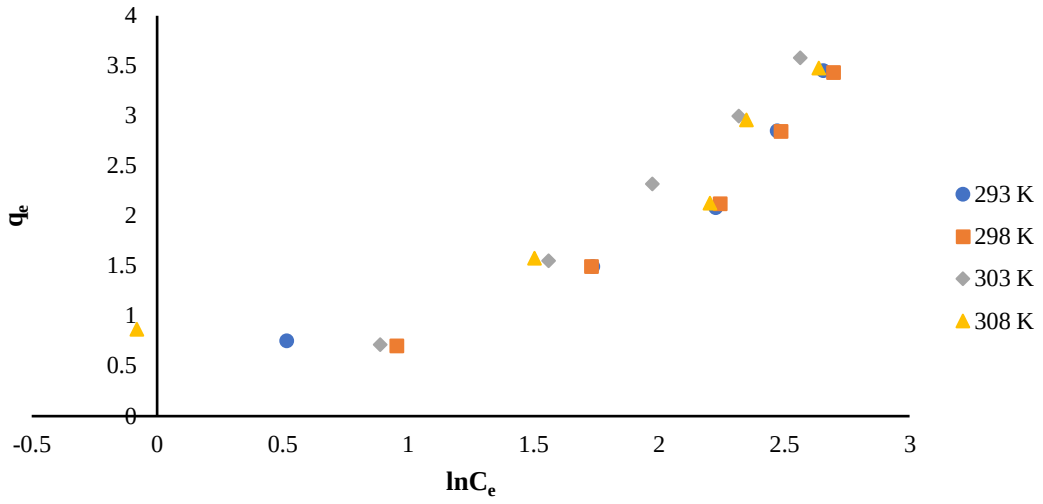
Tablo 4.42'de XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve % adsorpsiyon artmıştır. Kirlilik, adsorpsiyonu arttırmıştır.



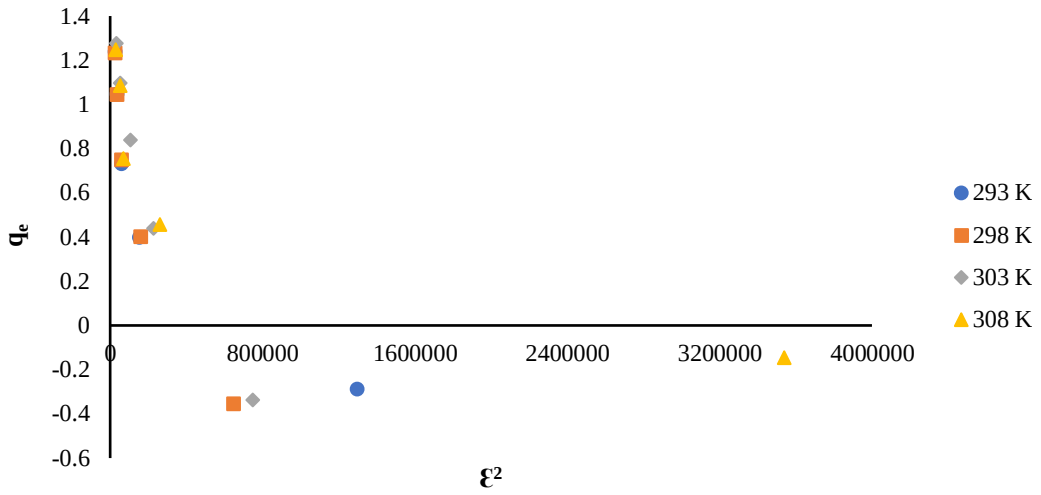
Şekil 4.63: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.64: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.65: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi

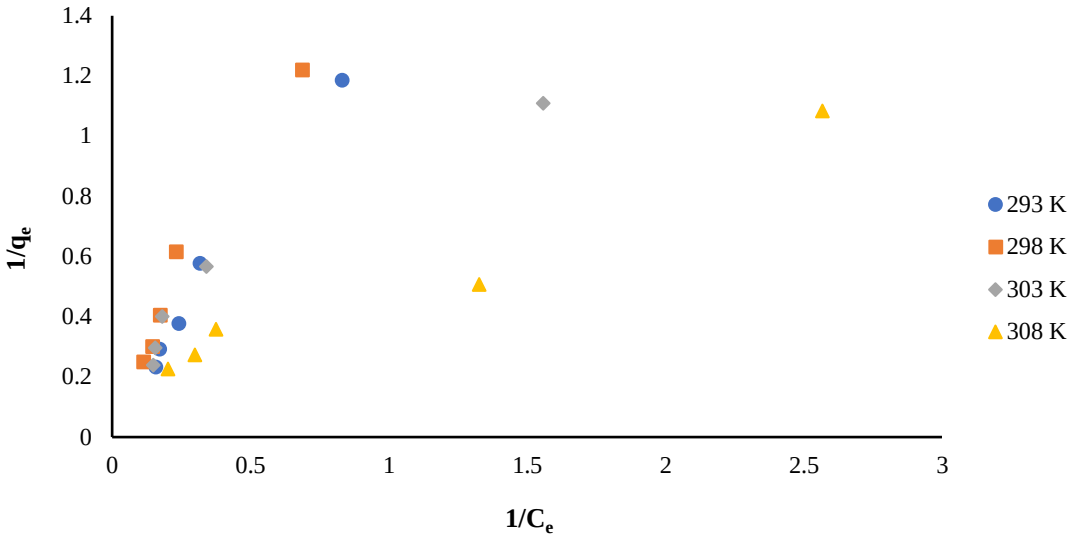


Şekil 4.66: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

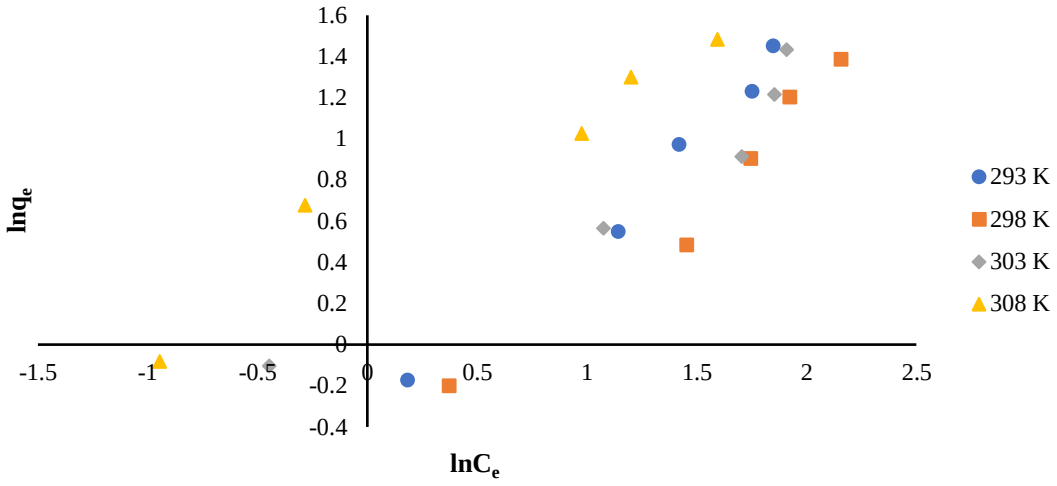
Tablo 4.43: İbuprofenin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	9.18	1.68	0.75	81.73
	20.61	5.68	1.49	72.43
	30.11	9.27	2.08	69.22
	40.39	11.85	2.85	70.67
	48.79	14.23	3.45	70.84
298	9.63	2.60	0.70	72.99
	20.61	5.66	1.50	72.56
	30.64	9.44	2.12	69.20
	40.53	12.04	2.85	70.29
	49.18	14.84	3.43	69.82
303	9.58	2.43	0.71	74.58
	20.31	4.76	1.55	76.56
	30.39	7.20	2.32	76.32
	40.11	10.17	2.99	74.66
	48.85	12.99	3.58	73.40
308	9.58	0.92	0.86	90.38
	20.31	4.51	1.58	77.80
	30.39	9.07	2.13	70.14
	40.11	10.47	2.96	73.89
	48.85	14.00	3.48	71.33

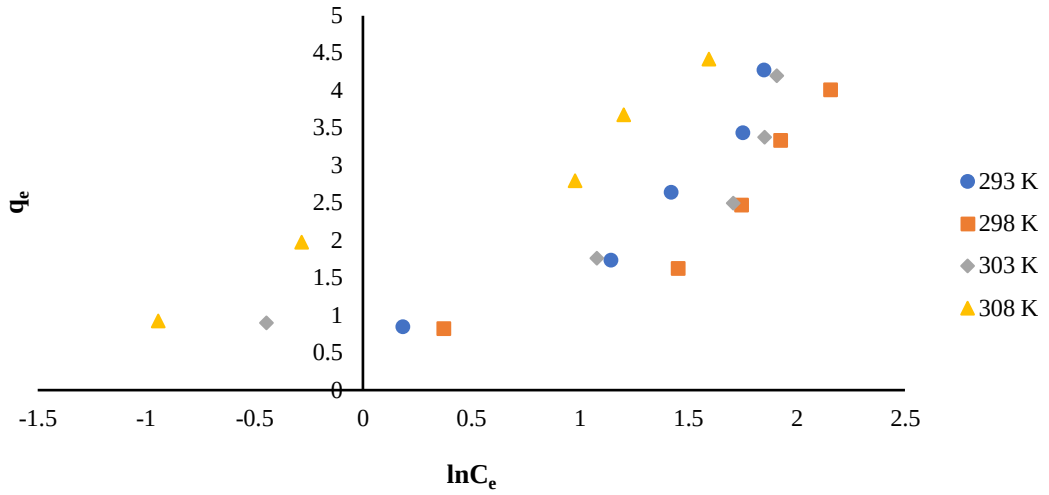
Tablo 4.43'te XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde etkili bir parametre olmadığı söylenebilir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.



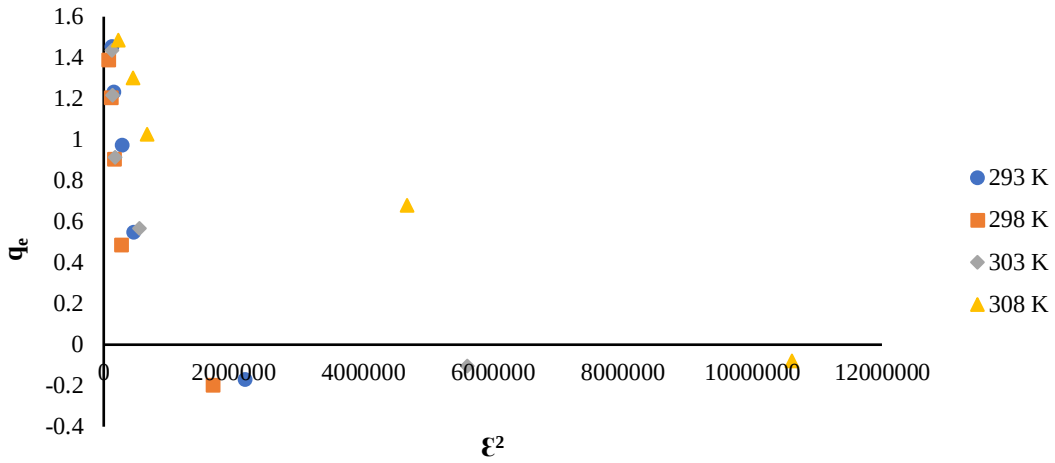
Şekil 4.67: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.68: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.69: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Temkin izotermi



Şekil 4.70: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 4.44: İbuprofenin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	9.63	1.20	0.84	87.53
	20.47	3.13	1.73	84.69
	30.64	4.14	2.65	86.48
	40.11	5.77	3.43	85.62
	49.18	6.36	4.28	87.08
298	9.66	1.45	0.82	84.95
	20.56	4.28	1.63	79.17
	30.47	5.74	2.47	81.17
	40.22	6.86	3.34	82.94
	48.79	8.65	4.01	82.27
303	9.66	0.64	0.90	93.36
	20.56	2.94	1.76	85.71
	30.47	5.52	2.49	81.90
	40.22	6.38	3.38	84.13
	48.79	6.75	4.20	86.17
308	9.63	0.39	0.92	95.96
	20.47	0.75	1.97	96.32
	30.64	2.66	2.80	91.32
	40.11	3.33	3.67	91.70
	49.18	4.93	4.42	89.98

Tablo 4.44'te XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Adsorpsiyon prosesi yüksek verimlerde gerçekleşmiştir (>%79.17). Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Tablo 4.45-48'de XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri gösterilmiştir.

Tablo 4.45: XAD-2 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	-0.05	-0.02	-0.05	-0.06
$\mathbf{q_m}$	-1.32	-8.05	-1.20	-0.68
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.97	0.99	0.96
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.02	0.09	0.02	0.01
n	0.52	0.79	0.52	0.41
$\mathbf{R^2}$	0.93	0.89	0.96	0.99
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	0.21	0.30	0.20	0.18
$\mathbf{b_T}$	$1x10^{-3}$	$5x10^{-6}$	$1x10^{-5}$	$2x10^{-5}$
$\mathbf{R^2}$	0.73	0.68	0.79	0.91
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$1x10^{-5}$	$5x10^{-6}$	$1x10^{-5}$	$2x10^{-5}$
$\mathbf{q_m}$	3.12	2.56	3.20	4.57
E	223.61	316.23	223.61	158.11
$\mathbf{R^2}$	0.82	0.77	0.86	0.97

Tablo 4.46: XAD-4 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	-0.13	-0.05	-0.25	-0.10
$\mathbf{q_m}$	-0.99	-13.87	-1.82	-14.62
$\mathbf{R^2}$	0.97	0.86	0.73	0.90
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.04	0.89	0.58	1.72
n	0.41	1.04	0.55	1.04
$\mathbf{R^2}$	0.87	0.75	0.84	0.92
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	0.37	1.53	0.89	2.44
$\mathbf{b_T}$	$1.7x10^{-3}$	$7.7x10^{-4}$	$1.7x10^{-3}$	$8.8x10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.66	0.63	0.96	0.99
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$5x10^{-6}$	$7x10^{-7}$	$1x10^{-6}$	$3x10^{-7}$
$\mathbf{q_m}$	5.84	4.30	8.16	5.07
E	316.22	845.15	707.11	1290.99
$\mathbf{R^2}$	0.83	0.87	0.91	0.98

Tablo 4.47: XAD-7 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	0.13	0.02	-0.01	0.42
$\mathbf{q_m}$	4.24	15.43	-59.88	3.03
$\mathbf{R^2}$	0.97	0.99	0.96	0.93
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.49	0.30	0.32	0.84
n	1.44	1.12	1.04	2.03
$\mathbf{R^2}$	0.97	0.90	0.96	0.95
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	0.92	0.54	0.58	2.23
$\mathbf{b_T}$	$4.8\text{x}10^{-4}$	$6.1\text{x}10^{-4}$	$6.8\text{x}10^{-4}$	$3.4\text{x}10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.86	0.94	0.98	0.83
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$1\text{x}10^{-6}$	$2\text{x}10^{-6}$	$2\text{x}10^{-6}$	$3\text{x}10^{-7}$
$\mathbf{q_m}$	2.55	2.82	3.17	2.52
E	707.11	500	500	1290.99
$\mathbf{R^2}$	0.79	0.89	0.93	0.74

Tablo 4.48: XAD-16 reçinesi üzerine ibuprofen adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	0.04	0.07	0.46	0.49
$\mathbf{q_m}$	16.81	8.96	3.91	6.05
$\mathbf{R^2}$	0.99	0.97	0.94	0.96
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.67	0.54	1.09	1.82
n	1.05	1.12	1.70	1.79
$\mathbf{R^2}$	0.98	0.96	0.92	0.94
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	1.09	0.92	2.70	5.51
$\mathbf{b_T}$	$7.8x10^{-4}$	$6.8x10^{-4}$	$4.6x10^{-4}$	$4.9x10^{-4}$
$\mathbf{R^2}$	0.88	0.85	0.77	0.94
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$7x10^{-7}$	$8x10^{-7}$	$2x10^{-7}$	$1x10^{-7}$
$\mathbf{q_m}$	3.46	3.12	2.99	3.78
E	845.15	790.57	1581.14	2236.07
$\mathbf{R^2}$	0.85	0.80	0.76	0.95

Modellerin uyumlu olup olmadığı belirleme katsayılarına (R^2) bağlı olarak değerlendirilebilir. XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için Tablo 4.45-48 incelendiğinde, Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.73 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.75 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun gözükse de Langmuir izoterminde q_m değerleri genellikle negatif hesaplanmıştır. Bu nedenle, ilgili sistemin deneysel verileri Langmuir izotermi için uygun değildir. Freundlich izoterminin prosese oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.63 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesiyle uyumlu değildir. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.74 \leq R^2 \leq 0.98$ aralığındadır. Bu

izoterm düşük belirleme katsayılarına sahip olsa da adsorpsiyon prosesine uygun olduğu söylenebilir.

Langmuir izotermi, tek katmanlı homojen bir yüzeyi temsil ederken, Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan heterojen ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu ifade eder. Freundlich izoterminin aksine, Langmuir izotermi tüm adsorpsiyon bölgelerinin enerjisinin benzer ve aynı olduğunu ve homojen bir adsorpsiyon fenomeni olduğunu varsayar (Şahin, Elhussein, Salam, & Bayazit, 2019). İlgili reçinelere ibuprofen adsorpsiyonunun deneysel sonuçları Dubinin-Radushkevich izotermiyle de iyi uyum içindedir. Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon işleminin kimyasal/fiziksel olup olmadığı hakkında bir fikir verir. Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminden türetilen aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den yüksekse, kimyasal adsorpsiyon olur (Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu, & Velan, 2006). Dolayısıyla, ibuprofenin uzaklaştırılması fiziksel bir adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenebilmesi için izoterm denge sabiti değerine ihtiyaç vardır. Elde edilen verilere göre, belirleme katsayısının en yüksek değere sahip olmasından dolayı Freundlich izoterm sabiti (K_F) kullanılmıştır.

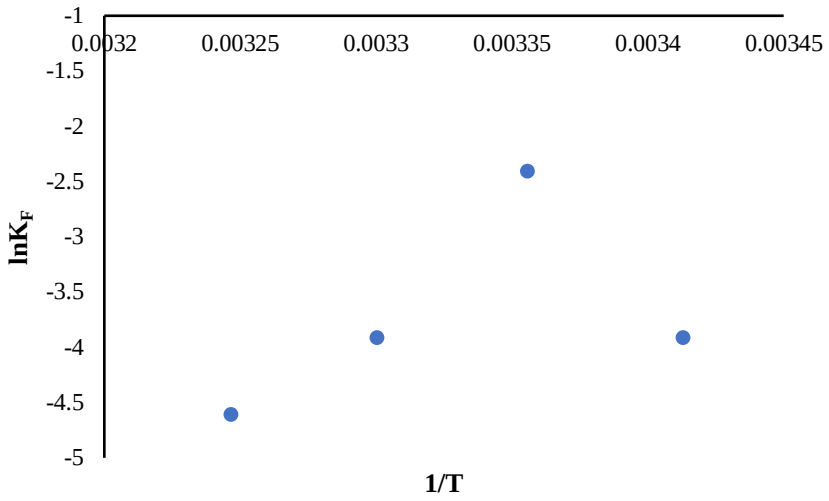
4.2.10. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon proseslerinin verileri kullanılarak sistemin termodinamik özellikleri belirlenmiştir. İbuprofenin sulu ortamından giderimi için Gibbs serbest enerjisi (293, 298, 303 ve 308 K sıcaklık değerlerinde ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişiklikleri Tablo 4.49'da gösterilmiştir. (2.21) ve (2.23) denklemleri, denge sabiti (K_c), evrensel gaz sabiti (R, J/mol K) ve sıcaklık (T, K) vasıtasıyla Gibbs serbest enerjisi (J/mol), entalpi (J/mol) ve entropi (J/mol K) değişimlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

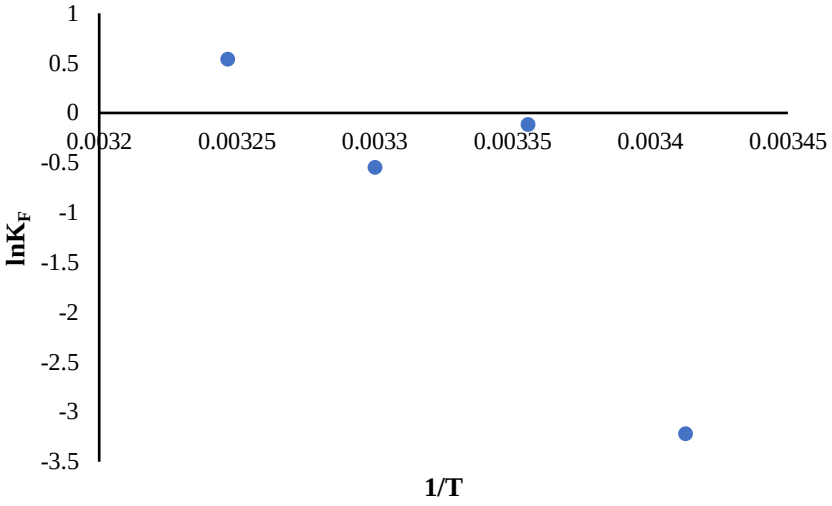
$$\Delta G^0 = -R\,T\,\ln K_c \tag{2.21}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R\,T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2.23}$$

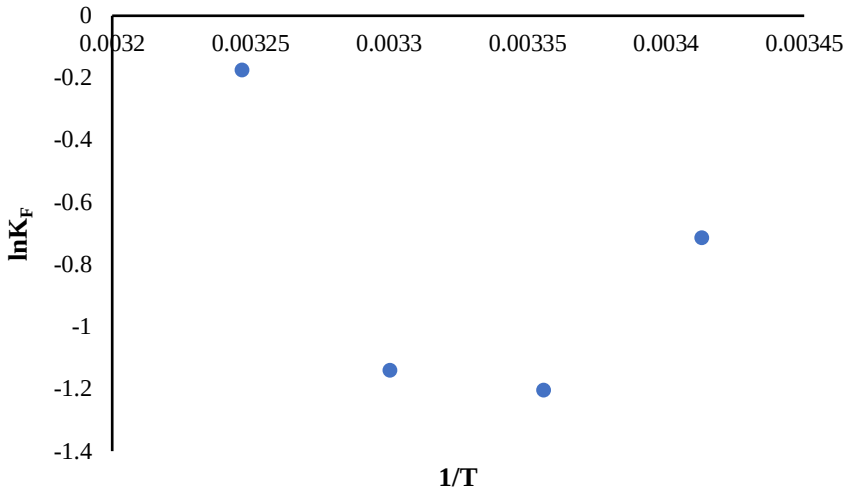
Şekil 4.71-74, ibuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiklerini göstermektedir.



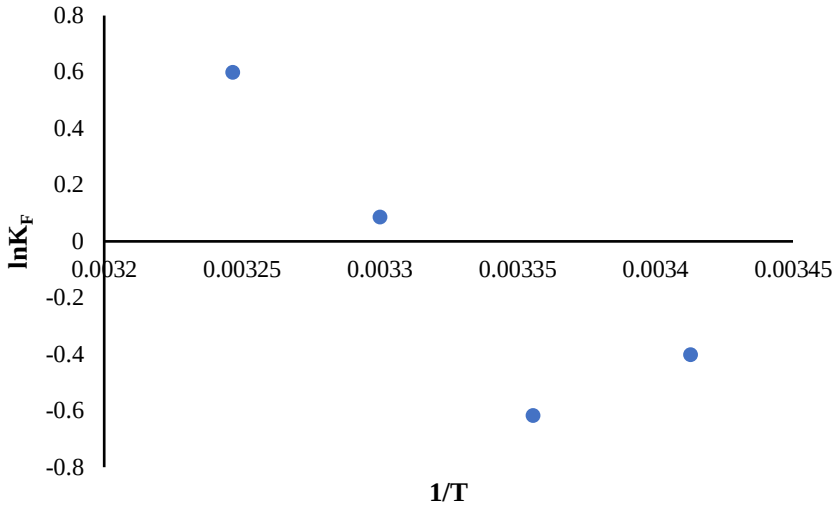
Şekil 4.71: İbuprofenin XAD-2 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.72: İbuprofenin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.73: İbuprofenin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.74: İbuprofenin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Tablo 4.49: İbuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (J/mol)	ΔH^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
XAD-2	293	9529.70	-52657.55	-206.14
	298	5965.86		
	303	9854.94		
	308	11792.51		
XAD-4	293	7841.19	163885.57	538.63
	298	288.72		
	303	1372.25		
	308	-1388.74		
XAD-7	293	1737.72	24502.19	75.85
	298	2982.93		
	303	2870.40		
	308	446.47		
XAD-16	293	975.56	55150.09	182.90
	298	1526.65		
	303	-217.09		
	308	-1533.45		

Tablo 4.49, ibuprofenin XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreleri göstermektedir.

XAD-2 reçinesi için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, ekzotermik süreci gösteren negatif entalpi değişimi ile de desteklenir. ΔS^0'nin negatif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın azaldığını gösterir.

XAD-4 reçinesi için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sadece 308 K sıcaklığında ΔG^0 değeri negatif olup adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. ΔH^0 değerinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

XAD-7 reçinesi için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, endotermik süreci gösteren pozitif entalpi değişimi ile de desteklenir. ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

XAD-16 reçinesi için ise 293 ve 298 K sıcaklıklarında pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sadece 303 ve 308 K sıcaklığında ΔG^0 değeri negatif olup adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. ΔH^0 değerinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

4.3. METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

4.3.1. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında kullanılan Amberlit XAD reçineleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için işlem parametreleri olarak çalkalayıcı hızı, adsorban miktarı ve çözelti hacmi Tablo 4.50'de verilmiştir. Optimum koşulları belirleyebilmek için normal koşullarda 3*3*3=27 deney gerçekleştirmek gerekecekti. Ancak Design Expert (versiyon 12) programı, yapılacak deneme sayısını 17'ye indirmiştir (Tablo 4.51). Denemeler, 298 K sıcaklıkta, 5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.51, Box-Behnken tasarımına bağlı olarak çeşitli koşullar altında adsorpsiyon verimini (Ads, %) göstermektedir. Yanıt yüzey metodolojisinin ANOVA sonuçları da Tablo 4.52'de verilmiştir. Diğer yandan, programdan türetilen ikinci dereceden denklem kodlanmış faktörlerle (A=hız, B=adsorban miktarı ve C=çözelti hacmi) ifade edilir:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = 80.78 + 6.49A + 9.13B - 14.24C + 4.76AB + 5.60AC + 2.15BC - 7.17A^2 - 4.56B^2 + 6.36C^2 \quad (4.4)$$

Kodlanmış faktörler cinsinden denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Varsayılan olarak, faktörlerin yüksek seviyeleri +1 ve düşük seviyeleri -1 olarak kodlanır. Kodlanmış denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak faktörlerin göreceli etkisini belirlemek için yararlıdır.

Tablo 4.50: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için çalışma parametreleri

Bağımsız Parametre	Birim	Sembol	Kodlarla Düzeyler		
			−1	**0**	**1**
Hız	rpm	A	100	125	150
Adsorban miktarı	g	B	0.100	0.175	0.250
Çözelti hacmi	mL	C	10.0	17.5	25.0

Tablo 4.51: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda operasyon faktörlerinin etkileri

	Faktör 1	**Faktör 2**	**Faktör 3**	**Cevap**
Deney no	**A:** Hız (rpm)	**B:** Adsorban miktarı (g)	**C:** Çözelti hacmi (mL)	Adsorpsiyon (%)
1	125	0.250	10	99.39
2	100	0.175	25	48.92
3	125	0.175	17.5	80.78
4	125	0.250	25	81.63
5	125	0.100	25	61.47
6	150	0.175	25	76.13
7	125	0.100	10	87.83
8	125	0.175	17.5	80.78
9	125	0.175	17.5	80.78
10	150	0.175	10	99.82
11	125	0.175	17.5	80.78
12	125	0.175	17.5	80.78
13	150	0.100	17.5	58.93
14	100	0.175	10	95.02
15	100	0.100	17.5	58.51
16	100	0.250	17.5	69.65
17	150	0.250	17.5	89.10

Tablo 4.52: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Box-Behnken tasarımı için varyans testi analizi

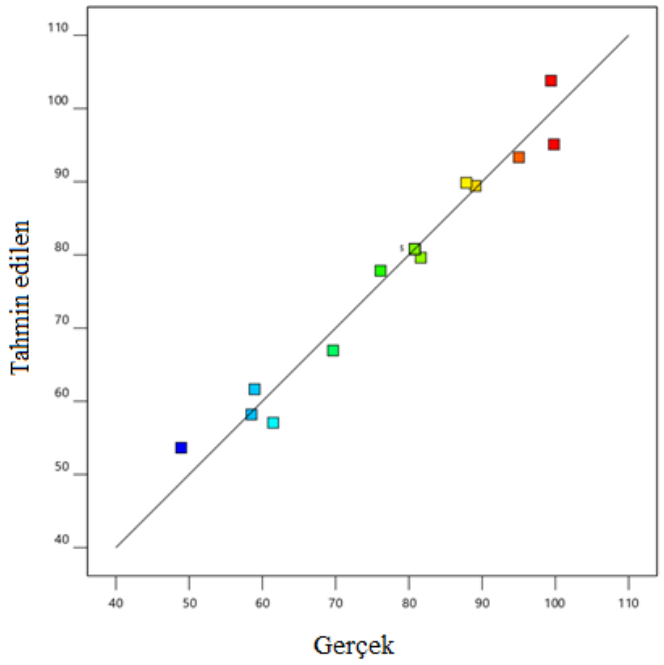
Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	3317.71	9	368.63	23.01	0.0002
A-Hız	336.47	1	336.47	21.00	0.0025
B-Adsorban miktarı	666.67	1	666.67	41.61	0.0004
C-Çözelti hacmi	1622.08	1	1622.08	101.23	< 0.0001
AB	90.56	1	90.56	5.65	0.0491
AC	125.62	1	125.62	7.84	0.0265
BC	18.49	1	18.49	1.15	0.3184
A^2	216.62	1	216.62	13.52	0.0079
B^2	87.72	1	87.72	5.47	0.0519
C^2	170.42	1	170.42	10.64	0.0138
Kalıntı	112.16	7	16.02		
Uyumsuzluk	112.16	3	37.39		
Saf hata	0	4	0		
Toplam	3429.87	16			

Model için 23.01 F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. p-değerinin 0.05'ten az bulunması ($p<0.05$), model ve terimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade eder. Yani, model için 0.0002'lik p-değeri, modelin önemli olduğunu ima eder. En etkili terim $p<0.0001$ değerine sahip olan çözelti hacmidir. F-değeri de 101.23 olduğundan adsorpsiyon prosesindeki en önemli parametredir. İkinci önemli parametre $p=0.0004$ değeriyle adsorban miktarıdır. Son olarak hız da anlamlı bir parametredir ($p=0.0025$). Parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimlerine bakıldığında AB, AC, A^2, C^2 önemli model terimleridir. Yani hız ve adsorban miktarı değişkenleri arasındaki etkileşimler, hız ve çözelti hacmi değişkenleri arasındaki etkileşimler, hızın karesi ve çözelti hacminin karesi ($p<0.05$) istatiksel olarak etkili olmuştur. Diğer proses parametreleri arasında etkileşim gözlenmemiştir ($p>0.05$).

Tablo 4.53: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu istatiksel belirteçler

Standart sapma	4.00	**R^2**	0.97
Ortalama	78.25	**Düzeltilmiş R^2**	0.93
Varyasyon katsayısı (%)	5.12	**Yeterli hassasiyet**	16.34

Tablo 4.53'te görüldüğü gibi, belirleme katsayısı (R^2) 0.97 olarak hesaplanırken, düzeltilmiş R^2 0.93 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 birbirine çok yakındır, bu da deneysel ve hesaplanmış veriler arasında ikna edici bir korelasyon olduğu anlamına gelir. Şekil 4.75, zaten bu tatmin edici korelasyonu görsel olarak sunmaktadır. Mevcut bulguların tatmin edici bir göstergesi nispeten düşük varyasyon katsayısı (CV) değeridir. CV'nin %5.12 olması bu çalışmanın deneysel sonuçlarının ne kadar doğru ve güvenilir olduğunu göstermektedir (Şahin, İlbay, & Kırbaşlar, 2015). Yeterli hassasiyet, sinyal/gürültü oranını ölçer. 4'ten büyük bir oran arzu edilir. 16.34 oranı yeterli sinyali göstermektedir.



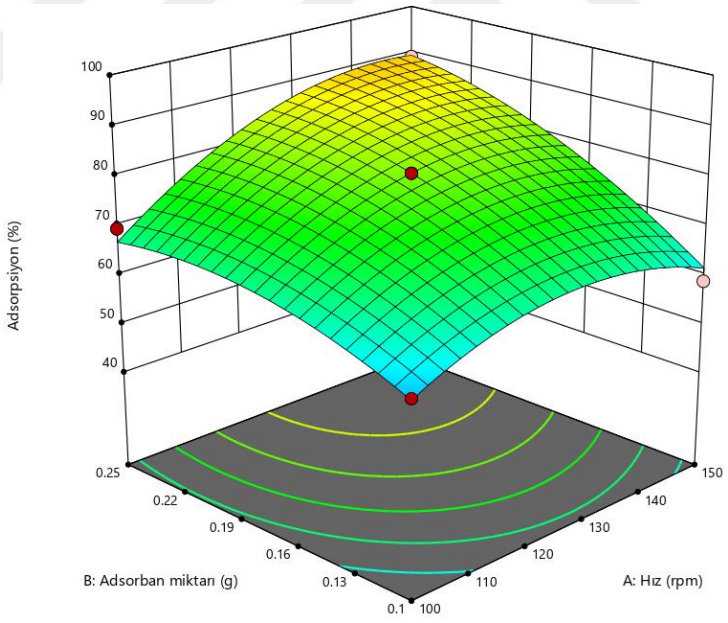
Şekil 4.75: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda hesaplanan veriler ve deneysel veriler

Şekil 4.76, Design Expert yazılımı ile Eşitlik 4.4'ten türetilen 3D (üç boyutlu) yüzeyleri göstermektedir. Bu rakamlar yoluyla bağımsız faktörlerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkilerini daha açık bir şekilde kavramak mümkündür. Şekil 4.76a, XAD-7 reçinesinin metilen mavisi adsorpsiyonu üzerinde hız ve adsorban miktarının (çözelti hacmi=17.5), Şekil 4.76b, hız ve çözelti hacminin (reçine miktarı=0.175 g) ve Şekil 4.76c ise adsorban miktarı ve çözelti hacminin (hız=125 rpm) temsilidir.

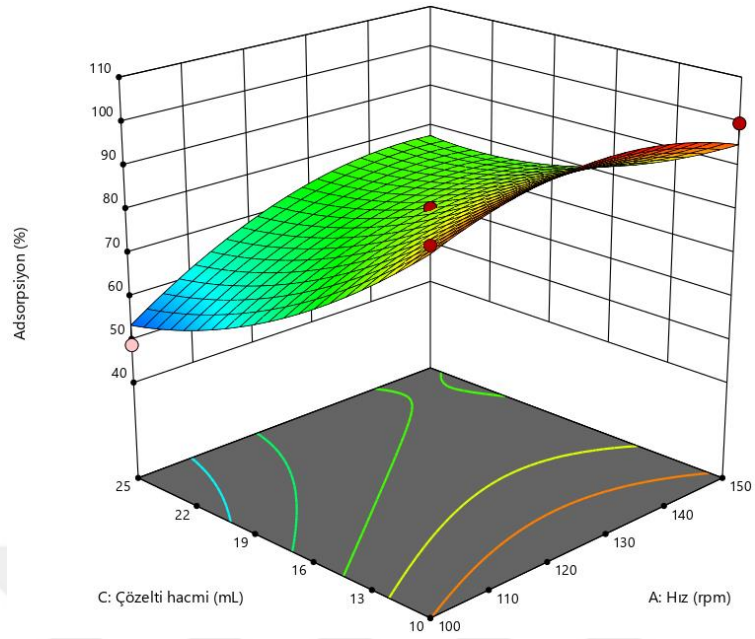
Şekil 4.76a ve c'de görüldüğü üzere, beklendiği gibi adsorban miktarının arttırılması, adsorpsiyon veriminin artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, metilen mavisinin adsorpsiyonu optimum değerden sonra önemli ölçüde değişmemiştir. Bu, adsorban partiküllerinin birikmesi nedeniyle adsorpsiyon noktalarının örtülmesine atfedilebilir (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar, 2010).

Şekil 4.76a ve b'de görüldüğü üzere çalkalama hızının arttırılması adsorpsiyonu arttırmıştır. Çalkalama hızının arttırılması, metilen mavisi yüzeyine kütle transfer hızını arttıracaktır (Batzias & Sidiras, 2007).

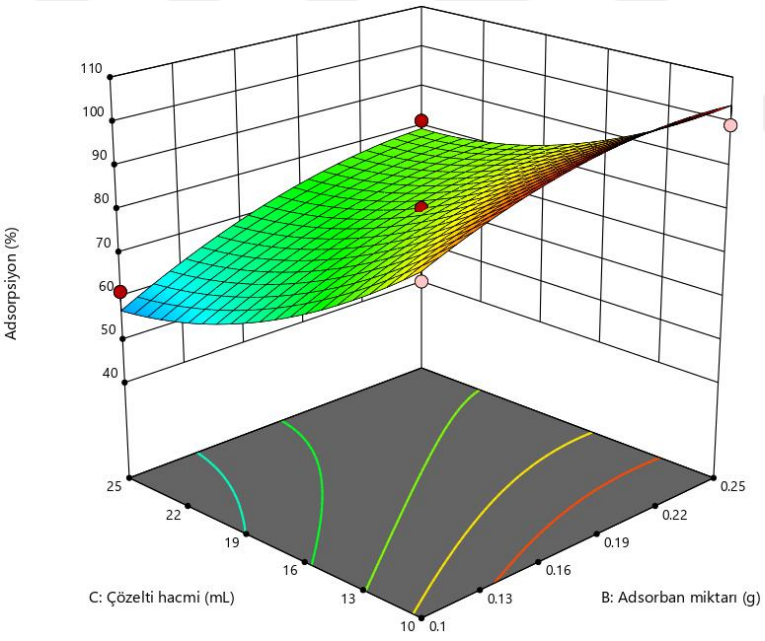
Şekil 4.76b ve c'de görüldüğü üzere ise çözelti hacmi arttıkça adsorpsiyon verimi doğrusal olarak azalmıştır. Büyük olasılıkla, aynı miktarda reçine, daha fazla metilen mavisi adsorbe etmek için yeterli değildir.



(a)



(b)



Şekil 4.76: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda 3D yüzeyler (a) XAD-7 reçine miktarına hızın bir fonksiyonu olarak (çözelti hacmi=17.5 mL), (b) çözelti hacmine hızın bir fonksiyonu olarak (XAD-7 reçine miktarı=0.175 g) ve (c) çözelti hacmine XAD-7 reçine miktarının bir fonksiyonu olarak (hız=125 rpm)

Sonuç olarak, Tablo 4.54 ilgili yazılım tarafından üretilen optimum koşullara bağlı olarak bir doğrulama çalışmasını ifade eder. Maksimum adsorpsiyon, 149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g

reçine miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki son derece düşük hata (< %1), deney verilerinin türetilen modele uyduğunu göstermektedir.

Tablo 4.54: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda ikinci derece modelden elde edilen deneysel ve hesaplanmış sonuçların karşılaştırılması

Optimum Adsorpsiyon Koşulları		Maksimum Adsorpsiyon (%)		HATA (%)
		Deneysel	Tahmin edilen	
A (rpm)	148.97			
B (g)	0.21	99.01	99.86	0.86
C (mL)	10.07			

4.3.2. Temas Süresinin Belirlenmesi

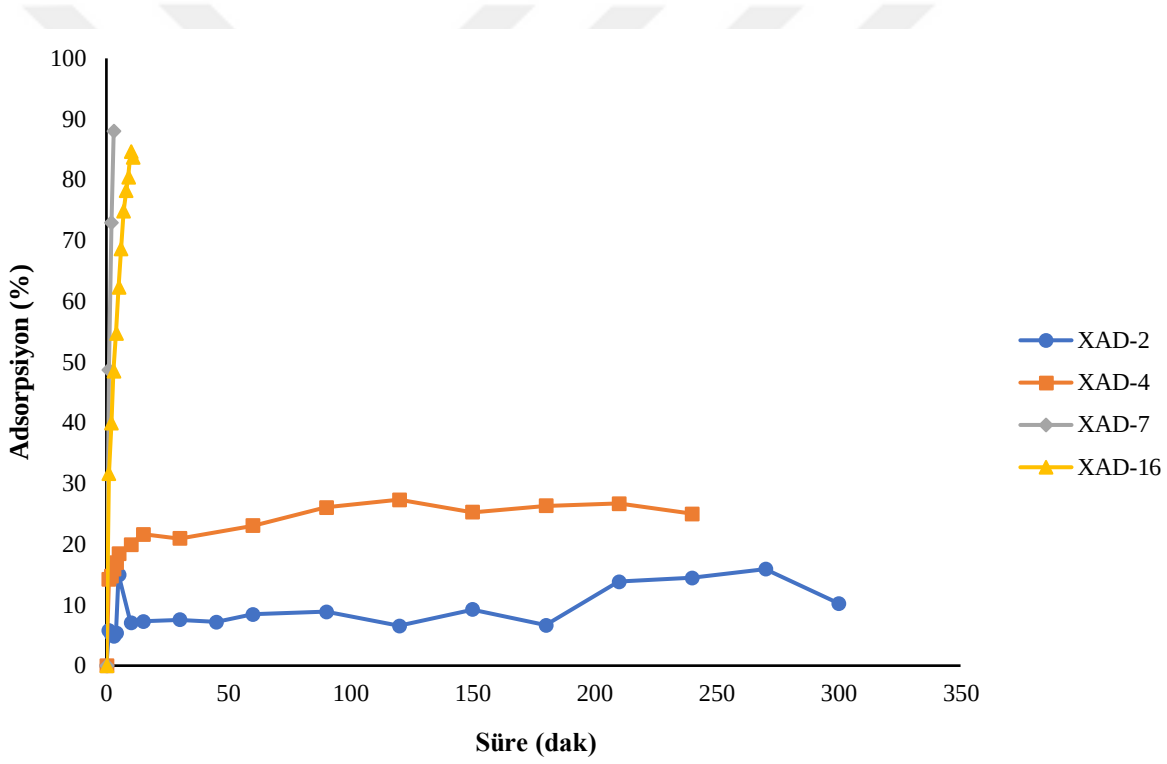
Design Expert (versiyon 12) programının yanıt yüzey yöntemi olan Box-Behnken tasarımıyla adsorpsiyon prosesleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Reçineler üzerine ibuprofen adsorpsiyonu 149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g adsorban miktarı ve 10.07 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullarda ve 298 K sabit sıcaklıkta, 5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında hazırlanmış numuneler çalkalamalı su banyosuna koyulmuştur. Belirli aralıklarla spektrofotometrede ölçümler alınarak metilen mavisinin konsantrasyonu ölçülmüştür. Konsantrasyon iki ölçüm sırasında aynı olana kadar yani metilen mavisi konsantrasyonu dengeye gelinceye kadar işleme devam edilmiştir. Şekil 4.77'de metilen mavisinin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda dengeye gelme süreleri görülmektedir.

Bentonitle de ön deneme yapılmış ancak sonuçlar negatif çıkmıştır. Asidik (pH=3) ve bazik (pH=9) ortamda denemeler tekrar edilmiştir ancak sonuç alınamamıştır. Bentonit sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde başarılı bir adsorban değildir. Gerçekleştirilen denemelerin sonuçları Tablo 4.55'te görülmektedir.

Tablo 4.55: Metilen mavisinin bentonit üzerine % adsorpsiyonu

Süre (dak)	Bentonit	Bentonit (pH=3.04)	Bentonit (pH=9)
0	0	0	0
5	-52.16	-84.54	-70.49
15	-54.14	-96.31	-56.82
30	-59.21	-100.10	-79.21
45	-62.88	-103.74	-79.81
60	-64.29	-105.99	-80.57
90	-66.40	-108.79	-81.62



Şekil 4.77: Metilen mavisinin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Şekil 4.77'den anlaşılacağı üzere XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinde adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmiştir. XAD-2 ve XAD-4 reçineleri için ise durum tam tersidir. Gerçekleşen adsorpsiyon çok yavaştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu, XAD-2 reçinesiyle 270 dakikada, XAD-4 reçinesiyle 120 dakikada, XAD-7 reçinesiyle 3 dakikada ve XAD-16 reçinesiyle 10 dakikada dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.77). En fazla adsorpsiyon ise XAD-7 reçinesinde

gözlenmiştir (%88.04). XAD-2 ve XAD-4 reçineleri diğer iki reçineden çok daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve prosesin ekonomik olmamasından dolayı çalışmalar XAD-7 ve XAD-16 reçineleriyle devam etmiştir (Tablo 4.56). Bu durum XAD-2 reçinesinin diğer reçinelere kıyasla küçük yüzey alanından (300 m^2/g) ve XAD-4 reçinesinin diğer reçinelere kıyasla küçük ortalama gözenek çapından (60 A^o) kaynaklanabilir.

Tablo 4.56: Metilen mavisinin XAD-2 ve XAD-4 reçineleri üzerine % adsorpsiyonu

Süre (dak)	XAD-2	XAD-4
0	0	0
1	5.77	14.19
2	5.13	14.71
3	4.87	15.88
4	5.38	16.92
5	14.99	18.48
10	7.05	19.91
15	7.30	21.61
30	7.56	20.96
45	7.18	21.78
60	8.46	23.04
90	8.84	26.03
120	6.54	27.33
150	9.23	25.25
180	6.66	26.29
210	13.84	26.68
240	14.48	24.99
270	15.89	
300	10.25	

XAD-2 reçinesi, 270 dakika sonunda %15.89 oranında; XAD-4 reçinesi ise, 120 dakika sonunda %27.33 oranında metilen mavisi giderimi sağlamıştır (Tablo 4.56). Düşük verim için bu süreler, adsorpsiyon prosesi için ekonomik değildir. Çalışmalar boyunca XAD-2 ve XAD-4 reçineleri kullanılmamıştır.

Tablo 4.57: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

Süre (dak)	Adsorban Miktarı (g)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	0	5.04	0	0
1	0.25	2.59	0.25	48.70
2	0.25	1.36	0.37	72.92
3	0.25	0.60	0.44	88.04

En fazla ve hızlı adsorpsiyon XAD-7 reçinesiyle gerçekleşmiştir. XAD-7 reçinesi 3 dakika sonunda %88.04 oranında metilen mavisi giderimi sağlamıştır (Tablo 4.57). Adsorpsiyon verimi oldukça yüksektir. Adsorpsiyonun yüksek olması 90 Aº büyük ortalama gözenek çapıyla açıklanabilir.

Tablo 4.58: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik çalışmaların deneysel verileri

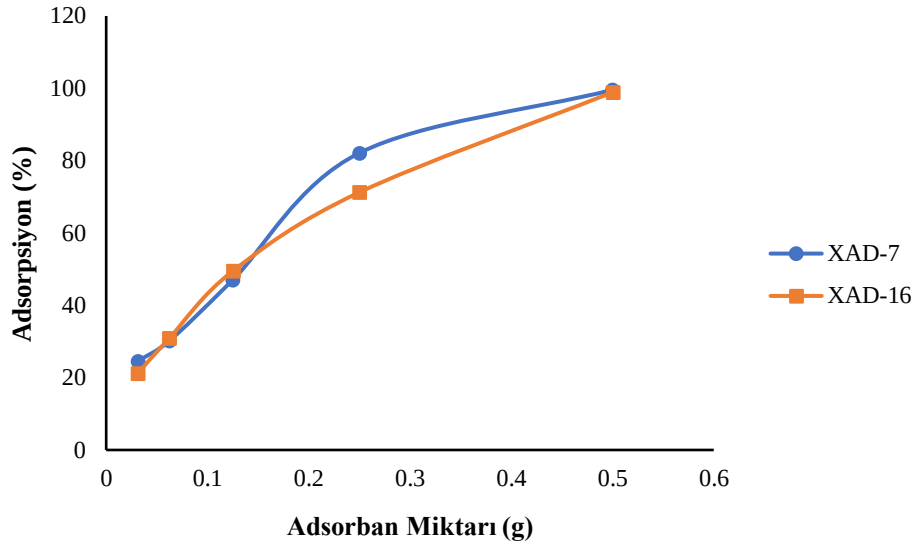
Süre (dak)	Adsorban Miktarı (g)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	0	5.07	0	0
1	0.25	3.47	0.16	31.58
2	0.25	3.04	0.20	39.98
3	0.25	2.61	0.25	48.52
4	0.25	2.30	0.28	54.76
5	0.25	1.91	0.32	62.27
6	0.25	1.59	0.35	68.64
7	0.25	1.27	0.38	74.88
8	0.25	1.11	0.40	78.19
9	0.25	0.99	0.41	80.48
10	0.25	0.78	0.43	84.68
11	0.25	0.83	0.42	83.66

XAD-16 reçinesi 10 dakika sonunda %84.68 oranında metilen mavisi giderimi sağlamıştır (Tablo 4.58). Adsorpsiyon verimi yüksektir. Bu durum diğer reçinelere kıyasla oldukça büyük yüzey alanı (800 m^2/g) ve ortalama gözenek çapıyla (200 Aº) açıklanabilir.

4.3.3. Adsorban Miktarı Etkisi

Adsorban miktarı etkisini incelemek için denemeler optimum koşullarda yani reçineler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu, 149 rpm çalkalama hızı ve 10.07 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. Denemeler her adsorban için belirlenmiş temas süresinde (XAD-7 reçinesi için 3 ve XAD-16 reçinesi için 10 dakika), 298 K sıcaklıkta, 5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda ve 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25 ve 0.5 g adsorban miktarlarıyla çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.78'de XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.78: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarı arttıkça % adsorpsiyon artmıştır. XAD-7 reçinesinde 0.0313 g adsorbanla %24.57 oranında adsorpsiyon sağlanırken, 0.5002 g adsorbanla %99.58 oranında adsorpsiyon

gerçekleşmiştir. Yine XAD-16 reçinesinde 0.0313 g adsorbanla %21.25 oranında adsorpsiyon sağlanırken, 0.5004 g adsorbanla %98.94 oranında adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

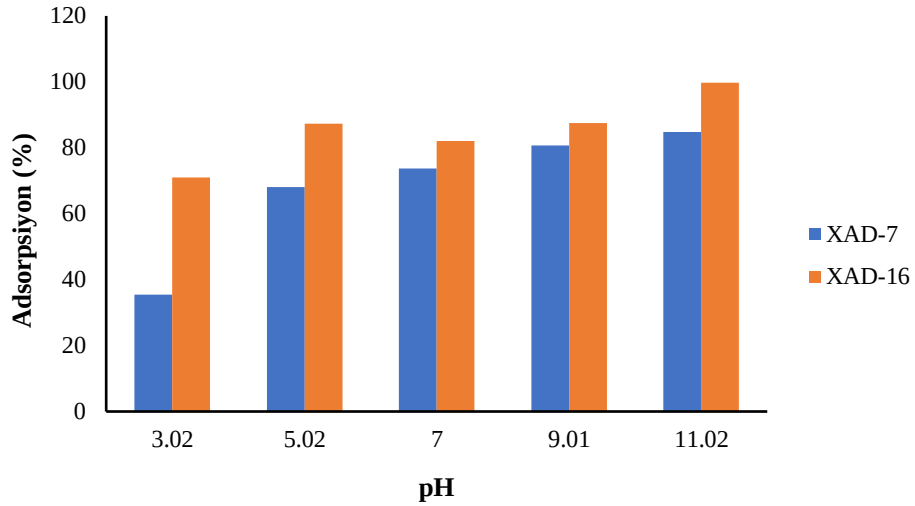
Adsorban miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon şu şekilde açıklanabilir: Adsorban miktarı arttıkça daha fazla yüzey alanı olacaktır. Böylece metilen mavisi daha fazla adsorban yüzeyine tutunacaktır. Bu artışın hızı miktarın artmasıyla azalmıştır. Artışın fazla olmaması ise adsorban partiküllerinin aşırı kalabalıklaşması sonucu adsorpsiyon bölgelerinin üst üste binmesiyle açıklanabilir (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar, 2010).

4.3.4. pH Etkisi

Çözelti pH'ı hem adsorbanın yüzey yükünü hem de adsorbatın özelliklerini etkileyebilir. Bu sebeple adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biridir. XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek amacıyla 5 farklı pH değerinde (3, 5, 7, 9 ve 11) denemeler gerçekleştirilmiştir. pH ayarı için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Optimizasyonla belirlenmiş optimum koşullarda (149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g adsorban miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi), 5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda, 298 K sıcaklıkta ve XAD-7 reçinesi için 3, XAD-16 reçinesi için 10 dakika denge sürelerinde çalkalamalı su banyosunda çalışılmıştır. Tablo 4.59’da reçinelerin pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyonu gösterilmiştir. Bu veriler kullanılarak Şekil 4.79 grafiği çizilmiştir.

Tablo 4.59: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
XAD-7	3.02	0.18	35.52
	5.02	0.33	68.14
	7.00	0.36	73.81
	9.01	0.39	80.70
	11.02	0.39	84.74
XAD-16	3.02	0.36	71.04
	5.02	0.43	87.37
	7.00	0.40	82.04
	9.01	0.42	87.43
	11.02	0.46	99.68



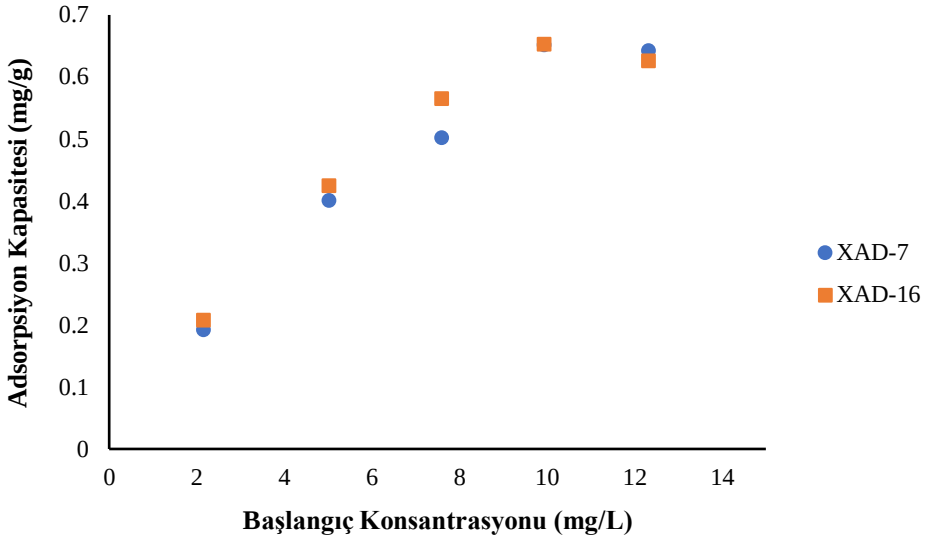
Şekil 4.79: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin metilen mavisi üzerine adsorpsiyonunda pH etkili bir parametredir. Şekil 4.79'da pH arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.59'da görüldüğü üzere hem XAD-7 hem de XAD-16 reçinesi için pH arttıkça metilen mavisi giderimi artmıştır. pH=11.02 gerçekleştirilen adsorpsiyon, XAD-7 reçinesi için %84.74 ve XAD-16 reçinesi için %99.68'dir.

Benzer bulgu, metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda da bildirilmiştir (Ghosh & Bhattacharyya, 2002; Bulut & Aydın, 2006; Kavitha & Namasivayam, 2007). Reçine yüzeyindeki hidroksil grupları metilen mavisi moleküllerinin adsorpsiyonunu arttırdığından, bu sonuç metilen mavisinin katyonik yapısı ile desteklenebilir (Kavitha & Namasivayam, 2007).

4.3.5. Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonun adsorpsiyon prosesine etkisini görmek amacıyla 5 farklı başlangıç konsantrasyonlarında (2.5, 5, 7.5, 10 ve 12.5 mg/L), 298 K sıcaklıkta, pH=11'de ve yanıt yüzey yönteminin Box-Behnken tasarımıyla elde edilen optimum koşullarda (149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g adsorban miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi) denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-7 reçinesi için 3 ve XAD-16 reçinesi için 10 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır.



Şekil 4.80: Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.80'deki grafikten anlaşılacağı üzere metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu arttıkça gram adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı da artmıştır. Bunun sebebi adsorbanların yüksek konsantrasyonlarda daha fazla kirlilik tutmuş olmasıdır. Artış doğrusal olarak hem XAD-7 hem de XAD-16 reçinesinde gerçekleşmiştir. XAD-7 reçinesinde 2.15

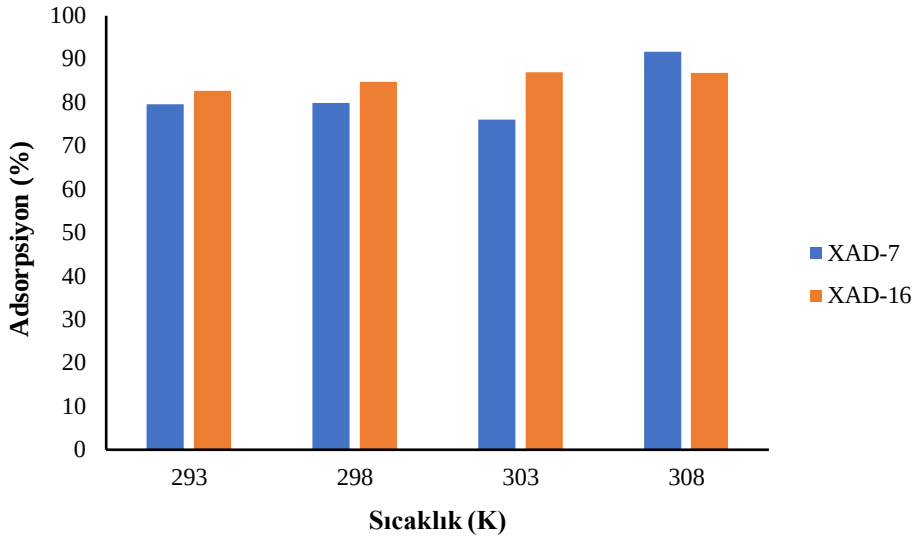
mg/L için, q_e=0.19 mg/g; 12.32 mg/L için q_e=0.64 mg/g; XAD-16 reçinesinde 2.15 mg/L için, q_e=0.21 mg/g; 12.32 mg/L için q_e=0.63 mg/g şeklinde bulunmuştur.

4.3.6. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisini görmek için 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda, 5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda, optimizasyon sonucu elde edilen optimum koşullarda (149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g adsorban miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi) ve pH=11'de denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-7 reçinesi için 3 ve XAD-16 reçinesi için 10 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır. Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi Tablo 60 ve Şekil 4.81'de görülmektedir.

Tablo 4.60: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

	Sıcaklık (K)	**Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**	**Adsorpsiyon (%)**
XAD-7	293	0.40	79.63
	298	0.40	79.89
	303	0.39	76.05
	308	0.47	91.70
XAD-16	293	0.42	82.72
	298	0.43	84.78
	303	0.44	86.99
	308	0.44	86.86



Şekil 4.81: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

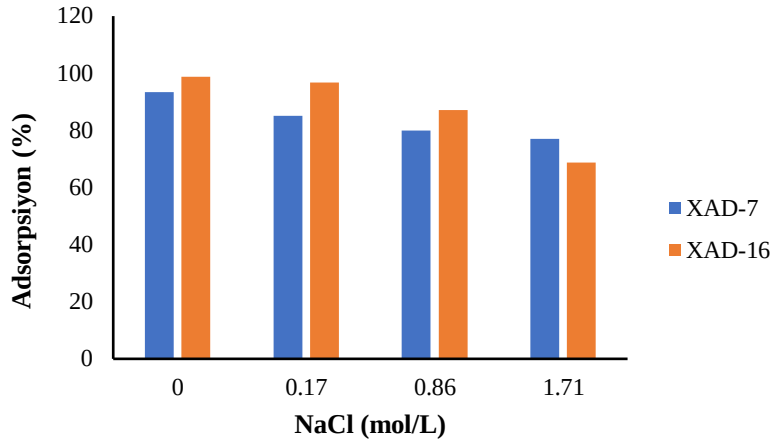
Tablo 4.60'dan anlaşılacağı üzere sıcaklık arttıkça az da adsorpsiyon veriminin artığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Ancak Şekil 4.81'den görüldüğü gibi dört sıcaklıkta da fark az olduğundan enerji sarfiyatını önlemek amacıyla 298 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

4.3.7. İyonik Kuvvetin Etkisi

İyonik gücün metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek için sodyum klorür (NaCl), sodyum florür (NaF) ve kurşun (II) asetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) çözeltileri kullanılmıştır. NaCl çözeltisi 0.17, 0.86 ve 1.71 mol/L, NaF çözeltisi 0.24, 0.48 ve 0.95 mol/L ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisi 0.03, 0.15 ve 0.3 mol/L konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Denemeler, optimizasyonla belirlenmiş optimum koşullarda (149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g adsorban miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi), 298 K sıcaklıkta, 5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda XAD-7 reçinesi için 3 ve XAD-16 reçinesi için 10 dakika denge sürelerinde ve pH=11'de çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

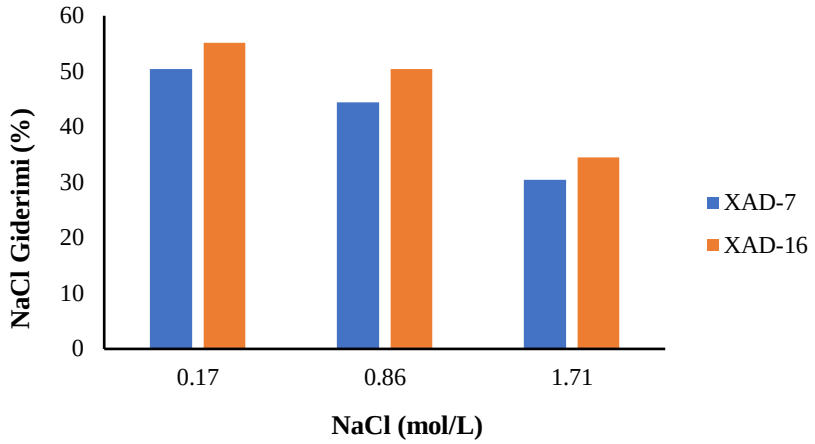
NaCl, NaF ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltilerinin adsorpsiyon prosesine etkisi dışında adsorpsiyonla iyonların giderimi de incelenmiştir. İyon miktarını ölçmek amacıyla pH/ISE/EC metre yani iyonmetre cihazı kullanılmıştır. İyon çözeltileri 5 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisiyle hazırlanmıştır. Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen denemeler sonrası

numunelerin UV-spektrofotometrede metilen mavisi giderimi ölçülmüş olup aynı numunelerin iyonmetre kullanılarak iyon giderimleri incelenmiştir. Yani iyonların adsorpsiyon prosesine etkisi dışında adsorpsiyon prosesiyle giderimleri de incelenmiştir. Şekil 4.82-4.87 metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür, sodyum florür ve kurşun (II) asetatın etkileri görülmektedir.



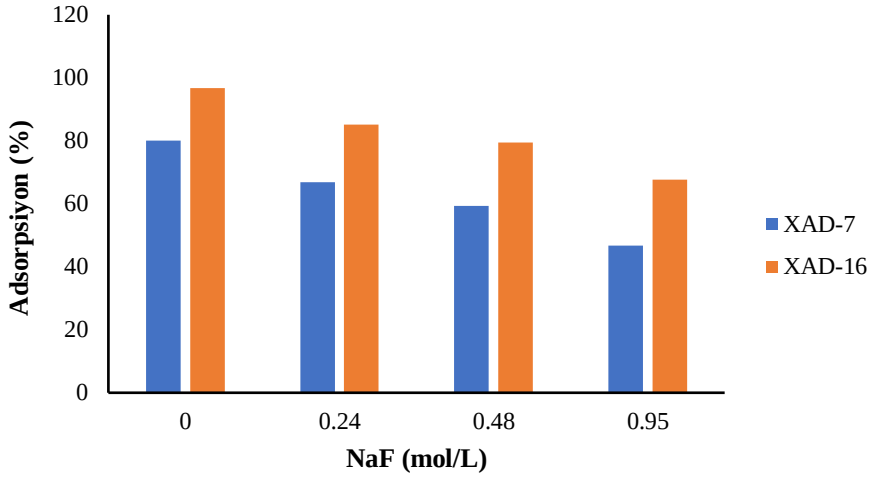
Şekil 4.82: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür etkisi

Şekil 4.82'de sodyum klorür konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum iki adsorban için de geçerlidir. NaCl'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. XAD-7 reçinesi için iyon olmaksızın %93.44 verim sağlanırken bu oran 1.71 mol/L konsantrasyonda NaCl içerdiğinde %77.12'ye düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %16.32'lik bir düşüş meydana gelmiştir. XAD-16 reçinesi için iyon olmaksızın %98.83 verim sağlanırken bu oran 1.71 mol/L konsantrasyonda NaCl içerdiğinde %68.78'e düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %30.05'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ iyonunun katyonik metilen mavisiyle etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece metilen mavisi adsorpsiyonunu önler (Hu, ve diğerleri, 2013).



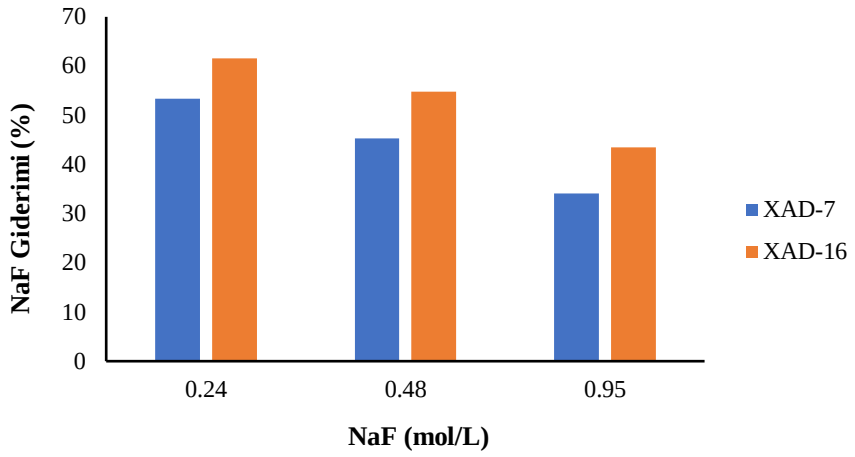
Şekil 4.83: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum klorür giderimi

Şekil 4.83'te NaCl çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da NaCl giderimini azaltacaktır. Bu durum iki reçinede de aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-7 reçinesi incelendiğinde 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %50.36 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %30.46 olmuştur. XAD-16 reçinesi için ise 0.17 mol/L konsantrasyonda NaCl giderimi %55.12 iken, 1.71 mol/L konsantrasyonda %34.51 olmuştur.



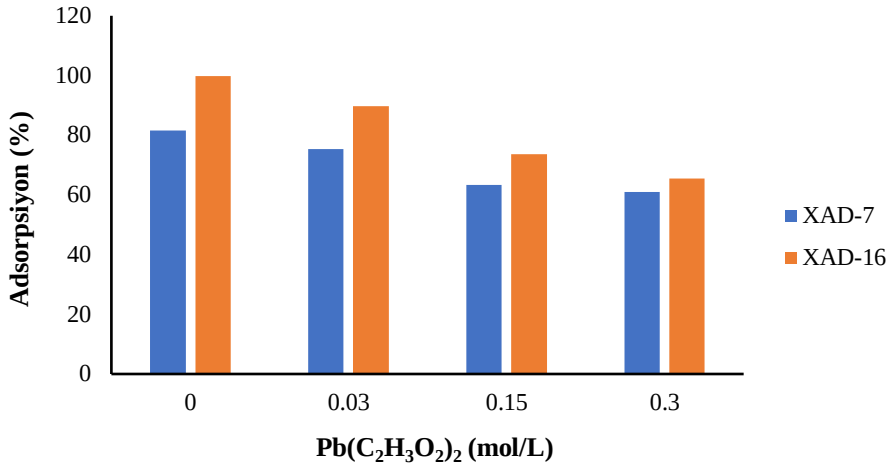
Şekil 4.84: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür etkisi

Şekil 4.84'te sodyum florür konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum iki adsorban için de geçerlidir. NaF'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. XAD-7 reçinesi için iyon olmaksızın %80.06 verim sağlanırken bu oran 0.95 mol/L konsantrasyonda NaF içerdiğinde %46.76'ya düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %33.3'lük bir düşüş meydana gelmiştir. XAD-16 reçinesi için iyon olmaksızın %96.65 verim sağlanırken bu oran 0.95 mol/L konsantrasyonda NaF içerdiğinde %67.60'a düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %29.05'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ iyonunun katyonik metilen mavisiyle etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece metilen mavisi adsorpsiyonunu azaltır (Hu, ve diğerleri, 2013).



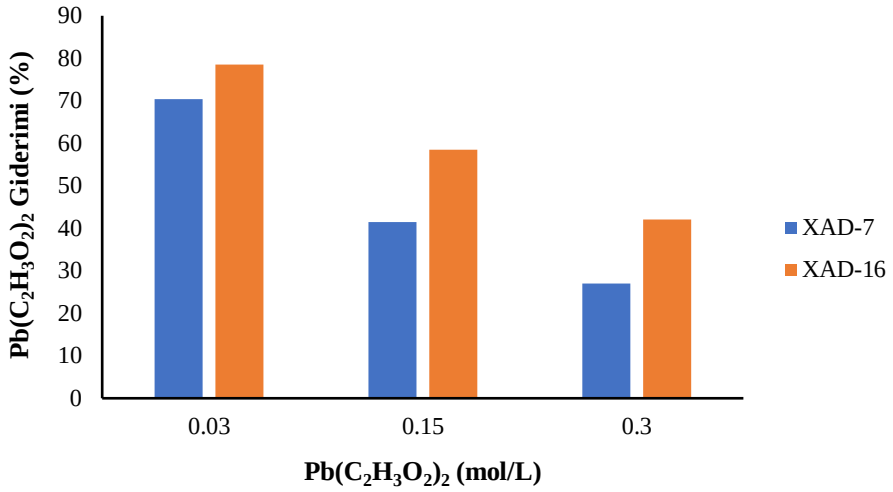
Şekil 4.85: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda sodyum florür giderimi

Şekil 4.85'te NaF çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da NaF giderimini azaltacaktır. Bu durum iki reçine için de aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-7 reçinesi incelendiğinde 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %53.42 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %34.10 olmuştur. XAD-16 reçinesi için ise 0.24 mol/L konsantrasyonda NaF giderimi %61.51 iken, 0.95 mol/L konsantrasyonda %43.47 olmuştur.



Şekil 4.86: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat etkisi

Şekil 4.86'da kurşun (II) asetat konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum iki adsorban için de geçerlidir. $Pb(C_2H_3O_2)_2$'nin etkisini daha iyi anlamak için denemeler iyon olmadan da gerçekleştirilmiştir. XAD-7 reçinesi için iyon olmaksızın %81.58 verim sağlanırken bu oran 0.3 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ içerdiğinde %61.06'ya düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %20.52'lik bir düşüş meydana gelmiştir. XAD-16 reçinesi için iyon olmaksızın %99.86 verim sağlanırken bu oran 0.95 mol/L konsantrasyonda NaF içerdiğinde %65.54'e düşmüştür. Adsorpsiyon veriminde %34.32'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Pb^{2+} iyonunun katyonik metilen mavisi ile etkileşimi olabilir. Böylece, Pb^{2+} iyonunun adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini ve böylece metilen mavisi adsorpsiyonunu önler (Hu, ve diğerleri, 2013).

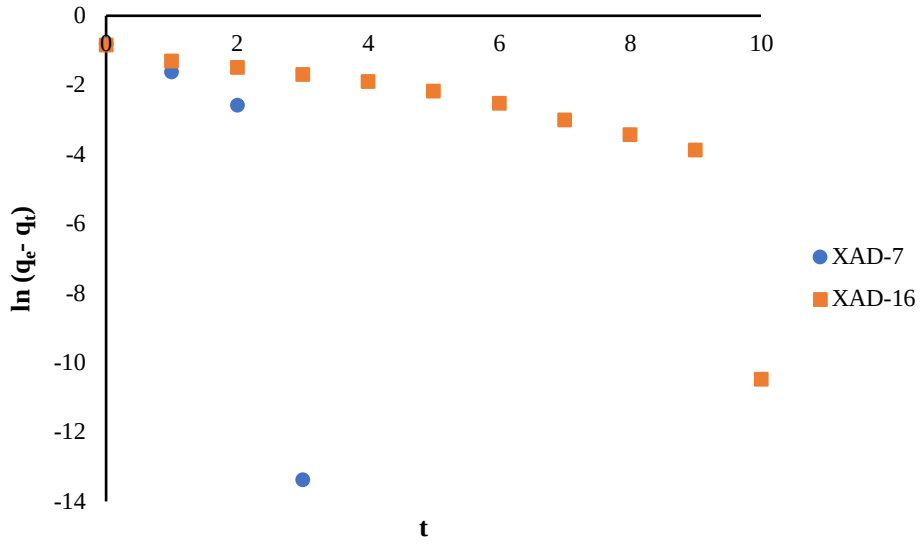


Şekil 4.87: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda kurşun (II) asetat giderimi

Şekil 4.87'de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır ve bu da $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimini azaltacaktır. Bu durum iki reçine için de aynı şekilde gözlenmiştir. XAD-7 reçinesi incelendiğinde 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %70.44 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %26.95 olmuştur. XAD-16 reçinesi için 0.03 mol/L konsantrasyonda $Pb(C_2H_3O_2)_2$ giderimi %78.49 iken, 0.3 mol/L konsantrasyonda %42.04 olmuştur.

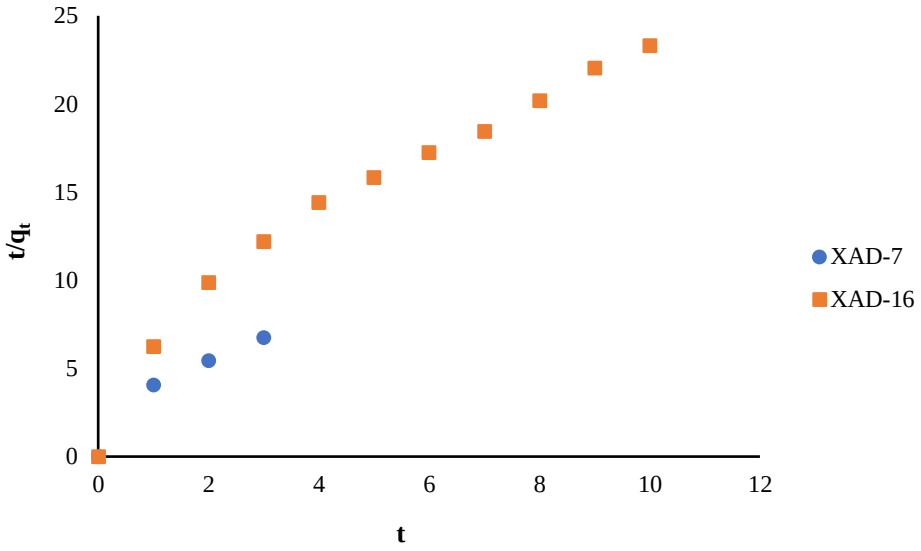
4.3.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde oldukça önemlidir. XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu mekanizmalarını incelemek amacıyla kinetik çalışmalar (yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri) yapılmıştır. Kinetik hız modelleri reçinelerin belirlenen denge sürelerine (XAD-7 reçinesi için 3 ve XAD-16 reçinesi için 10 dakika) göre çizilmiştir.



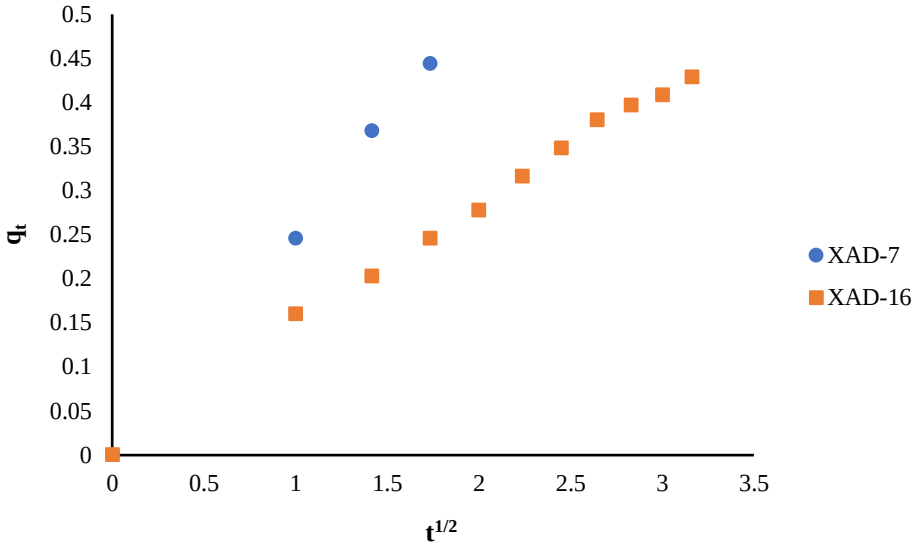
Şekil 4.88: Yalancı birinci derece kinetik hız modeli

Şekil 4.88'deki grafik, yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine (Denklem 2.3) göre çizilmiştir. t ile lnq_e-q_t değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_1 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanır.



Şekil 4.89: Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli

Şekil 4.89'daki grafik, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine (Denklem 2.6) göre çizilmiştir. t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_2 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanır.



Şekil 4.90: Partikül içi difüzyon hız modeli

Şekil 4.90'daki grafik, partikül içi difüzyon model denklemine (Denklem 2.7) göre çizilmiştir. q_t ile $t^{1/2}$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğiminden k_i hız sabiti ve kesim noktasından C değeri hesaplanır.

Tablo 4.61'de çizilen grafiklerden elde edilen verilerin tümü karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 4.61: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

	XAD-7	XAD-16
Yalancı birinci derece kinetik model		
q_e (mg/g)	3.33	1.10
k_1 (1/dak)	3.87	0.61
R^2	0.72	0.59
Yalancı ikinci derece kinetik model		
q_e (mg/g)	0.46	0.49
k_2 (g/mg dak)	5.70	0.99
R^2	0.91	0.94
Partikül içi difüzyon modeli		
k_i (mg/g dak$^{1/2}$)	0.26	0.14
C (mg/g)	-0.003	0.01
R^2	0.99	0.99
Deneysel		
q_e (mg/g)	0.44	0.43

Yalancı birinci derece kinetik model incelendiğinde belirleme katsayıları XAD-7 reçinesi için 0.72; XAD-16 reçinesi için ise 0.59 değerlerini almıştır. R^2 ne kadar 1 değerine yakınsa modele o kadar uygun olduğu kabul edilir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi yalancı birinci derece kinetik modelle uyumlu değildir.

Yalancı ikinci derece kinetik model incelendiğinde R^2 değerleri XAD-7 reçinesi için 0.91; XAD-16 reçinesi için ise 0.94 değerlerini almıştır. Veriler, adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel ve tahmin edilen adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki zayıf fark bu kinetik modelin tatmin edici sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Difüzyon mekanizmasını tanımlamak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Partikül içi difüzyon modeli incelendiğinde R^2 değerleri iki reçine için de 0.99 değerini almıştır. Partikül içi difüzyon modelinin R^2 değeri oldukça tatmin edici olsa da sınır tabakası kalınlığının bir işareti olan negatif C değeri kabul edilemez (Li, ve diğerleri, 2013).

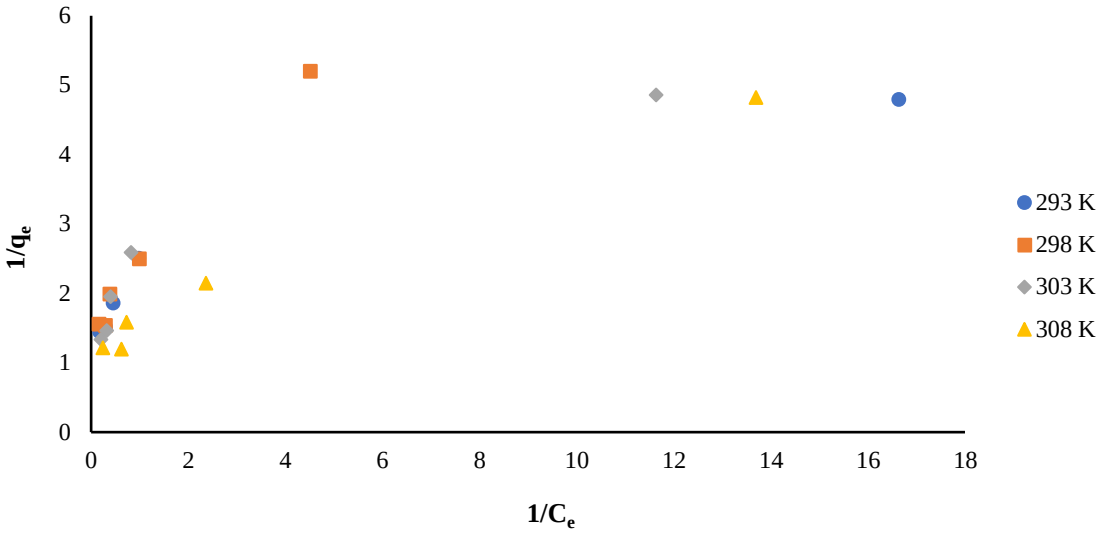
Deneysel verilerle uyumu göz önüne alındığında en uygun hız modeli yalancı ikinci derece kinetik modelidir. Reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında en hızlı adsorpsiyon hız sabiti k_2=5.7 g/mg dak olan XAD-7 reçinesi olduğu gözlenmiştir.

4.3.9. Adsorpsiyon İzotermleri

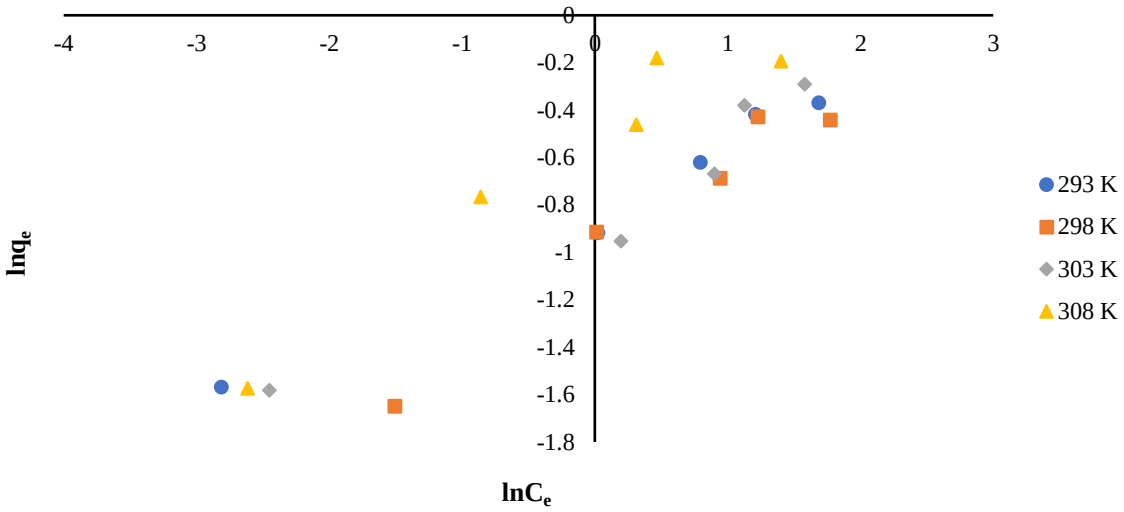
Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri, adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir. İzotermler, sabit sıcaklıklarda kesikli reaksiyonlar incelenerek elde edilir. Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir.

Denemeler 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 12.5 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında, optimizasyon sonucu elde edilen optimum koşullarda (149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g adsorban miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi) ve pH=11'de çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. XAD-7 reçinesi için 3 ve XAD-16 reçinesi için 10 dakika denge sürelerinde çalışılmıştır.

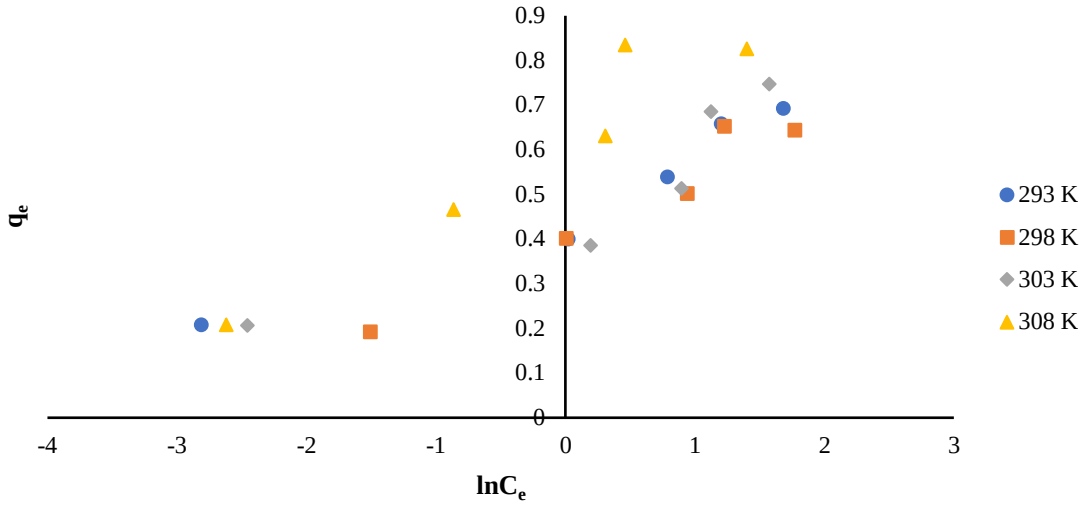
Gerçekleştirilen denemeler sonrasında elde edilen verilerle izoterm grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.91-98). Tablo 4.62-63'te ise metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyon denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri gösterilmiştir.



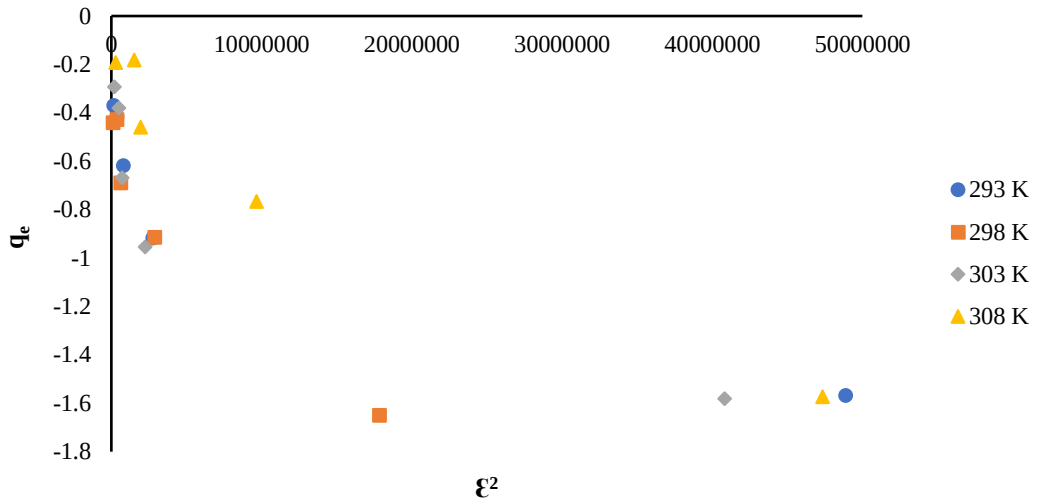
Şekil 4.91: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.92: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.93: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Temkin izotermi

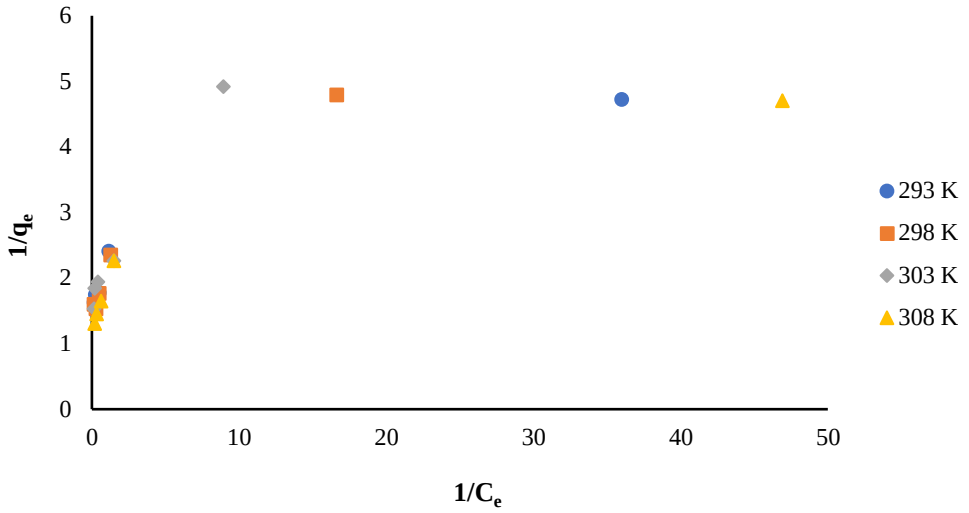


Şekil 4.94: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

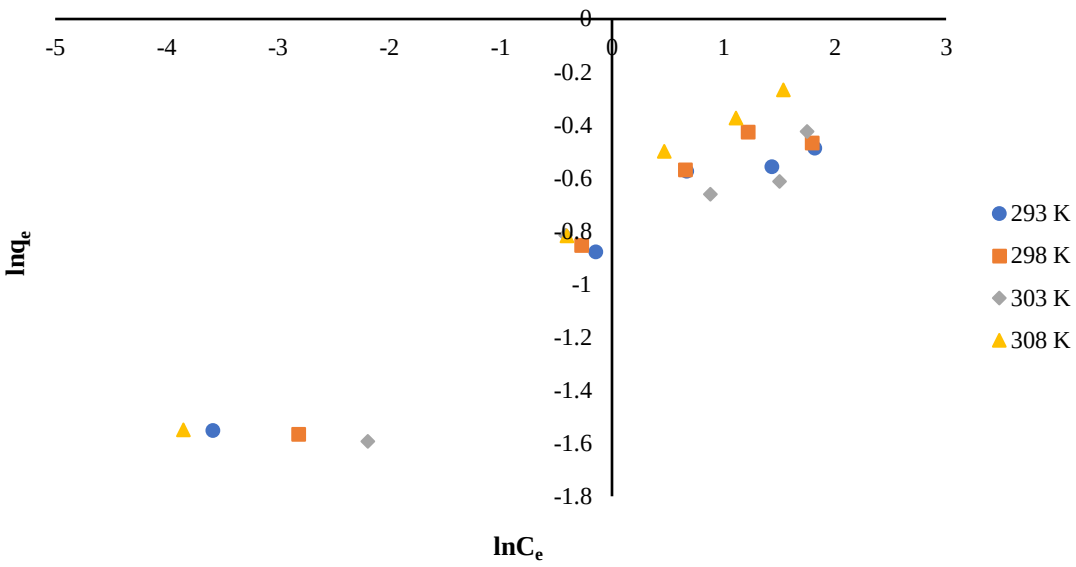
Tablo 4.62: Metilen mavisinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	2.15	0.06	0.21	97.20
	5.02	1.02	0.40	79.63
	7.59	2.20	0.54	70.96
	9.94	3.34	0.66	66.37
	12.32	5.40	0.69	56.21
298	2.15	0.22	0.19	89.68
	5.02	1.01	0.40	79.89
	7.59	2.57	0.50	66.20
	9.94	3.41	0.65	65.66
	12.32	5.88	0.64	52.27
303	2.15	0.09	0.21	96.00
	5.08	1.22	0.39	76.05
	7.59	2.46	0.51	67.64
	9.94	3.08	0.68	69.04
	12.32	4.84	0.75	60.71
308	2.15	0.07	0.21	96.60
	5.08	0.42	0.47	91.70
	7.68	1.36	0.63	82.23
	9.94	1.59	0.83	83.99
	12.32	4.06	0.83	67.06

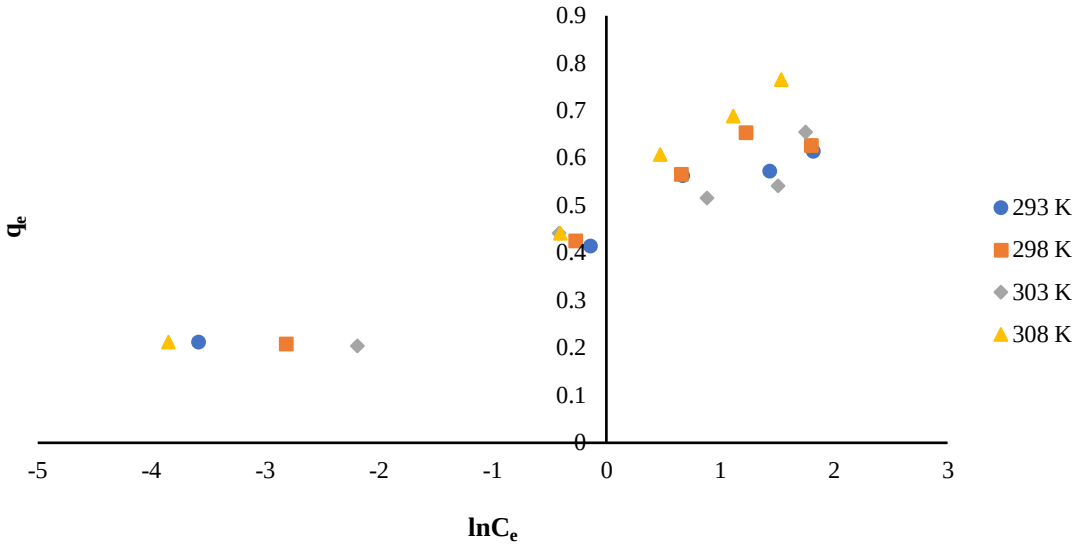
Tablo 4.62'de XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.



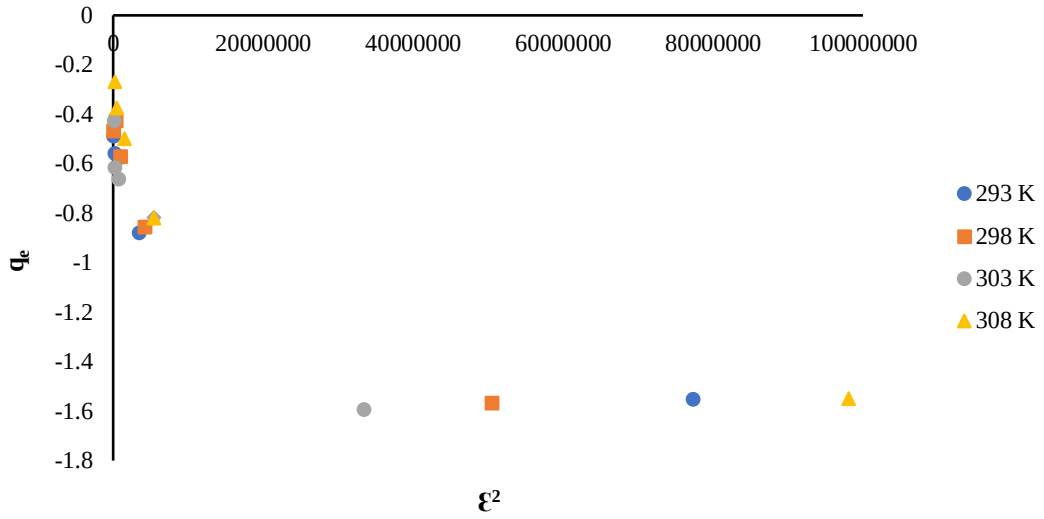
Şekil 4.95: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 4.96: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 4.97: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Temkin izotermi



Şekil 4.98: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 4.63: Metilen mavisinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonu denge izoterm çalışmalarının deneysel verileri

Sıcaklık (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
293	2.15	0.03	0.21	98.71
	5.02	0.87	0.42	82.72
	7.59	1.96	0.56	74.19
	9.94	4.21	0.57	57.66
	12.32	6.18	0.61	49.86
298	2.15	0.06	0.21	97.20
	5.02	0.76	0.43	84.78
	7.59	1.93	0.57	74.53
	9.94	3.41	0.65	65.72
	12.32	6.05	0.63	50.86
303	2.15	0.11	0.20	94.79
	5.08	0.66	0.44	86.99
	7.59	2.42	0.52	68.07
	9.94	4.52	0.54	54.54
	12.32	5.78	0.65	53.11
308	2.15	0.02	0.21	99.01
	5.08	0.67	0.44	86.86
	7.68	1.60	0.61	79.12
	9.94	3.05	0.69	69.30
	12.32	4.66	0.77	62.18

Tablo 4.63'te XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu izoterm çalışmalarının deneysel verileri görülmektedir. Sıcaklık çok etkili bir parametre olmamasına karşın sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bu, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. Kirlilik adsorpsiyon verimini azaltırken adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Tablo 4.64-65'te XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun izoterm parametreleri gösterilmiştir.

Tablo 4.64: XAD-7 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	9.35	1.82	6.23	4.81
$\mathbf{q_m}$	0.58	0.67	0.59	0.79
$\mathbf{R^2}$	0.93	0.99	0.91	0.98
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.44	0.36	0.42	0.58
n	3.65	2.61	3.16	2.76
$\mathbf{R^2}$	0.98	0.96	0.95	0.94
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	86.53	16.59	42.07	47.51
$\mathbf{b_T}$	$4.4x10^{-5}$	$5.9x10^{-5}$	$5.0x10^{-5}$	$6.4x10^{-5}$
$\mathbf{R^2}$	0.93	0.95	0.84	0.93
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$2x10^{-8}$	$6x10^{-8}$	$3x10^{-8}$	$3x10^{-8}$
$\mathbf{q_m}$	0.57	0.58	0.58	0.74
E	5000	2886.75	4082.48	4082.48
$\mathbf{R^2}$	0.84	0.92	0.79	0.93

Tablo 4.65: XAD-16 reçinesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	293 K	**298 K**	**303 K**	**308 K**
Langmuir İzotermi				
$\mathbf{K_L}$	23.01	9.05	4.64	24.47
$\mathbf{q_m}$	0.54	0.59	0.59	0.62
$\mathbf{R^2}$	0.96	0.97	0.99	0.94
Freundlich İzotermi				
$\mathbf{K_F}$	0.44	0.45	0.40	0.52
n	4.95	3.89	3.74	4.18
$\mathbf{R^2}$	0.98	0.97	0.92	0.99
Temkin İzotermi				
$\mathbf{A_T}$	534.81	130.09	81.22	290.62
$\mathbf{b_T}$	$3.1x10^{-5}$	$4.0x10^{-5}$	$4.0x10^{-5}$	$3.9x10^{-5}$
$\mathbf{R^2}$	0.96	0.96	0.94	0.95
Dubinin-Radushkevich İzotermi				
$\mathbf{K'}$	$8x10^{-8}$	$2x10^{-8}$	$3x10^{-8}$	$1x10^{-8}$
$\mathbf{q_m}$	0.55	0.58	0.56	0.63
E	2500	5000	4082.48	7071.07
$\mathbf{R^2}$	0.91	0.92	0.96	0.87

Modellerin uyumlu olup olmadığı belirleme katsayılarına (R^2) bağlı olarak değerlendirilebilir. XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için Tablo 4.64-65 incelendiğinde, Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.91 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.92 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun olduğunu göstermektedir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.84 \leq R^2 \leq 0.96$ aralığındadır. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.79 \leq R^2 \leq 0.96$ aralığındadır.

Langmuir izotermi, tek katmanlı homojen bir yüzeyi temsil ederken, Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan heterojen ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu ifade eder. Freundlich izoterminin aksine, Langmuir izotermi tüm adsorpsiyon bölgelerinin enerjisinin

benzer ve aynı olduğunu ve homojen bir adsorpsiyon fenomeni olduğunu varsayar (Şahin, Elhussein, Salam, & Bayazit, 2019). İlgili reçinelere metilen mavisi adsorpsiyonunun deneysel sonuçları Temkin izotermi ile de iyi uyum içindedir. Bu, mevcut sistemin adsorpsiyon ısısının her iki reçinenin yüzeylerinde azaldığı anlamına gelir (Kaman, Tan, & Lim, 2017). Reçine yüzeyi hedef bileşik ile kaplandığından, adsorpsiyon sıcaklığı düşer. Öte yandan, Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon işleminin kimyasal/fiziksel olup olmadığı hakkında bir fikir verir. Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminden türetilen aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den yüksekse, kimyasal adsorpsiyon olur (Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu, & Velan, 2006). Dolayısıyla, metilen mavisinin uzaklaştırılması fiziksel bir adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenebilmesi için izoterm denge sabiti değerine ihtiyaç vardır. Elde edilen verilere göre, belirleme katsayısının en yüksek değere sahip olmasından dolayı Freundlich izoterm sabiti (K_F) kullanılmıştır.

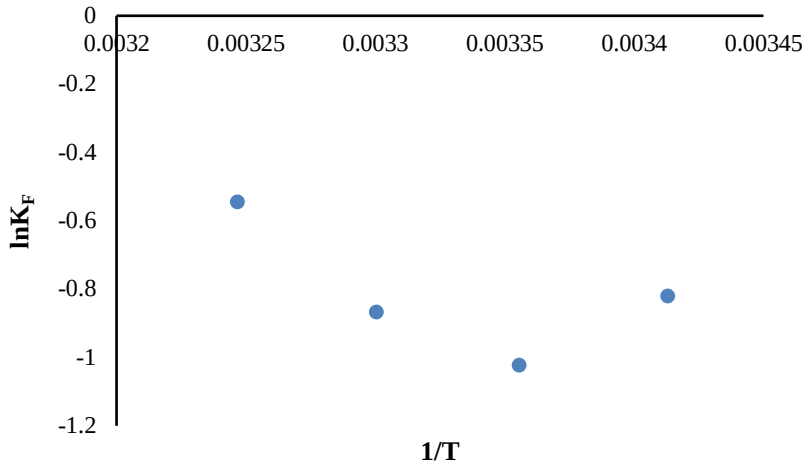
4.3.10. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon proseslerinin verileri kullanılarak sistemin termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Metilen mavisinin sulu ortamından giderimi için Gibbs serbest enerjisi (293, 298, 303 ve 308 K sıcaklık değerlerinde ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişiklikleri Tablo 4.66'da gösterilmiştir. (2.21) ve (2.23) denklemleri, denge sabiti (K_c), evrensel gaz sabiti (R, J/mol K) ve sıcaklık (T, K) vasıtasıyla Gibbs serbest enerjisi (J/mol), entalpi (J/mol) ve entropi (J/mol K) değişimlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

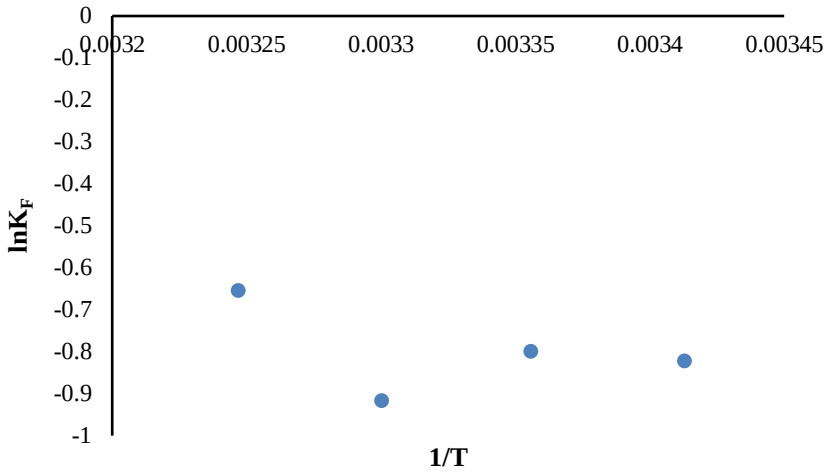
$$\Delta G^0 = -R\,T\,\ln K_c \tag{2.21}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R\,T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2.23}$$

Şekil 4.99-100, metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.99: Metilen mavisinin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği



Şekil 4.100: Metilen mavisinin XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Tablo 4.66: Metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

	Sıcaklık (K)	**ΔG^0 (J/mol)**	**ΔH^0 (J/mol)**	**ΔS^0 (J/mol K)**
XAD-7	293	1999.91	14484.65	41.45
	298	2531.21		
	303	2185.36		
	308	1394.89		
XAD-16	293	1999.91	5633.48	12.12
	298	1978.36		
	303	2308.27		
	308	1674.52		

Tablo 4.66, metilen mavisinin XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreleri göstermektedir.

XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, endotermik süreci gösteren pozitif entalpi değişimi ile de desteklenir. ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, sulu ortamlardan ilaç etken maddeleri olan karbamazepin ve ibuprofen ve boyar bir madde olan metilen mavisinin giderimi incelenmiştir. Bu kirleticilerin XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ve bentonit üzerine kesikli adsorpsiyon prosesleri incelenmiştir.

Optimum koşulları belirlemek için Design Expert (versiyon 12) programının yanıt yüzey yöntemi yaklaşımı olan Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılmıştır. Böylece adsorpsiyon veriminin maksimum olması sağlanmıştır. Temas süresi, adsorban miktarı, pH, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik kuvvetin (NaCl, NaF, $Pb(C_2H_3O_2)_2$) söz konusu adsorpsiyon proseslerine etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için kinetik çalışmalar (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modeller) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik parametrelerle deneysel şartların adsorpsiyon sistemini nasıl etkilediği açıklanmıştır. Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen verilerle sistemlerin termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Çalışmalar boyunca elde edilen tüm sonuçlar aşağıdaki maddeler halinde özetlenebilir:

- Deneysel tasarım ve optimizasyon

Adsorpsiyon verimini maksimum yapmak için deneysel tasarım ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemeler sonucunda bütün adsorpsiyon prosesleri için oluşturulan modeller sistemle uyumlu bulunmuştur ($p<0.05$). Karbamazepin için optimum koşullar reçineler için 145 rpm çalkalama hızı, 0.23 g reçine miktarı ve 19.89 mL çözelti hacmi; bentonit için ise 136 rpm çalkalama hızı, 0.1 g reçine miktarı ve 10 mL çözelti hacmi olarak bulunmuştur. İbuprofen için optimum koşullar 150 rpm çalkalama hızı, 0.25 g reçine miktarı ve 11.31 mL çözelti hacmi olarak bulunmuştur. Metilen mavisi için ise 149 rpm çalkalama hızı, 0.21 g reçine miktarı ve 10.07 mL çözelti hacmi olarak bulunmuştur. Deney sonuçları ve hesaplanan değerler arasındaki düşük hata değerleri (< %9), deney verilerinin türetilen modellere uyumlu olduğunu göstermektedir.

- Temas süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyon proseslerinin dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. Karbamazepin adsorpsiyonu, XAD-2 reçinesiyle 240 dakikada, XAD-4 reçinesiyle 180 dakikada, XAD-7 reçinesiyle 45 dakikada, XAD-16 reçinesiyle 45 dakikada ve bentonitle ise 90 dakikada dengeye ulaşmıştır. XAD-2 reçinesi diğer üç reçineden çok daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan, çalışmalar XAD-4, 7 ve 16 reçineleri ve bentonit ile devam etmiştir. En hızlı adsorpsiyon XAD-7 reçinesiyle 45 dakika sonunda %99.21 oranında gerçekleşmiştir. İbuprofen adsorpsiyonu, XAD-2 reçinesiyle 120 dakikada, XAD-4 reçinesiyle 180 dakikada, XAD-7 reçinesiyle 150 dakikada ve XAD-16 reçinesiyle 120 dakikada dengeye ulaşmıştır. En fazla adsorpsiyon XAD-16 reçinesiyle 120 dakika sonunda %93.79 oranında gerçekleşmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu ise, XAD-2 reçinesiyle 270 dakikada, XAD-4 reçinesiyle 120 dakikada, XAD-7 reçinesiyle 3 dakikada ve XAD-16 reçinesiyle 10 dakikada dengeye ulaşmıştır. En fazla adsorpsiyon XAD-7 reçinesinde gözlenmiştir (%88.04). XAD-2 ve XAD-4 reçineleri diğer iki reçineden çok daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve prosesin ekonomik olmamasından dolayı çalışmalar XAD-7 ve XAD-16 reçineleriyle devam etmiştir. İbuprofen ve metilen mavisi üzerine bentonit adsorpsiyonu negatif sonuçlar nedeniyle başarılı değildir.

- Adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarının adsorpsiyon proseslerine etkisi incelenmiştir. XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25 ve 0.5 g; bentonit 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1 ve 0.2 g adsorban miktarlarıyla çalışılmıştır. Bütün adsorpsiyon sistemlerinde adsorban miktarının artmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon da artmıştır. Bunun sebebi adsorban miktarı arttıkça daha fazla yüzey alanı olacağından karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin daha fazla adsorban yüzeyine tutunacak olmasıdır.

- pH etkisi

Adsorpsiyon prosesleri üzerinde pH etkisini incelemek amacıyla 3, 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerinde çalışılmıştır. Reçineler üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda pH etkili bir parametre değildir. Bu durumda adsorban ve adsorbat arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmemiştir. Ancak bentonit ile adsorpsiyonunda asidik ortam adsorpsiyonu arttırmıştır. Bu sonuç karbamazepinin bentonit elektrostatik çekimine bağlı olduğu katyonik

yapısı ile desteklenebilir. İbuprofen adsorpsiyonunda da asidik ortam adsorpsiyonu attırmıştır. En fazla adsorpsiyon pH=3'te gerçekleşmiştir. Reçinelerin yüzeyleri asidik ortamda pozitif olarak yükleneceğinden adsorpsiyon artar ve ibuprofen giderimi sağlanır. Metilen mavisi adsorpsiyonunda ise pH arttıkça adsorpsiyon artmıştır. Reçine yüzeyindeki hidroksil grupları metilen mavisi moleküllerinin adsorpsiyonunu arttırdığından, bu sonuç metilen mavisinin katyonik yapısı ile desteklenebilir.

- Başlangıç adsorbat konsantrasyonu etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının adsorpsiyon proseslerine etkisini görmek amacıyla karbamazepin ve ibuprofen 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L; metilen mavisi ise 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bütün proseslerde adsorbat başlangıç konsantrasyonu arttıkça gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı da artmıştır. Bunun sebebi, adsorbanların yüksek konsantrasyonlarda daha fazla kirlilik tutmuş olmasıdır.

- Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon proseslerine etkisini görmek için 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda çalışılmıştır. Karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi adsorpsiyonlarında tüm sistemlerde sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Ancak dört sıcaklıkta da fark çok olmadığından enerji sarfiyatını önlemek amacıyla 298 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

- İyonik kuvvetin etkisi

İyonik gücün karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek için sodyum klorür (NaCl), sodyum florür (NaF) ve kurşun (II) asetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) çözeltileri kullanılmıştır. NaCl çözeltisi 0.17, 0.86 ve 1.71 mol/L, NaF çözeltisi 0.24, 0.48 ve 0.95 mol/L ve $Pb(C_2H_3O_2)_2$ çözeltisi 0.03, 0.15 ve 0.3 mol/L konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Tüm adsorpsiyon proseslerinde iyonlar adsorpsiyon verimini düşürmüştür. Bunun nedeni, sulu ortamdaki iyonize Na^+ ve Pb^{2+} iyonu katyonik karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisiyle etkileşimi olabilir. Böylece, Na^+ ve Pb^{2+} iyonlarının adsorban yüzeye adsorbe etme eğilimini, böylece karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisi adsorpsiyonlarını önler. Ayrıca iyon metre kullanılarak adsorpsiyon prosesleriyle iyon giderimi de incelenmiştir. İyon konsantrasyonu arttıkça gerçekleştirilen iyon giderimi tüm sistemlerde azalmıştır. Bu

beklenen bir durumdur. İyon miktarı arttıkça adsorbanın tutabileceğinden fazla miktar iyon bulunacaktır.

- Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Tüm adsorpsiyon prosesleri yalancı ikinci derece kinetik modelle oldukça uyumludur. Karbamazepin için $R^2 \geq 0.98$, ibuprofen için $R^2 \geq 0.99$ ve metilen mavisi için $R^2 \geq 0.91$ olarak bulunmuştur. Ayrıca deneysel ve tahmin edilen adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki zayıf fark bu kinetik modelin tatmin edici sonuçlar verdiğini göstermektedir. Difüzyon mekanizmasını tanımlamak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Karbamazepin ve ibuprofen adsorpsiyon prosesleri partikül içi difüzyonu ve yavaş denge fazından oluşmuştur. Ancak metilen mavisi $R^2=0.99$ değeri oldukça tatmin edici olsa da sınır tabakası kalınlığının bir işareti olan negatif C değeri kabul edilemez. Metilen mavisi için partikül içi difüzyon modeli adsorpsiyon prosesiyle uyumlu değildir. En hızlı adsorpsiyon karbamazepin için XAD-7 reçinesi ($k_2=2.71$ g/mg dak), ibuprofen için XAD-2 reçinesi ($k_2=0.11$ g/mg dak) ve metilen mavisi için XAD-7 reçinesi ($k_2=5.7$ g/mg dak) olarak bulunmuştur.

Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen verimler şu şekildedir:

XAD-4 reçinesi 180 dakika sonunda %90.68 oranında, XAD-7 reçinesi 45 dakika sonunda %99.21 oranında, XAD-16 reçinesi 45 dakika sonunda %89.19 oranında ve bentonit 90 dakika sonunda %74.79 oranında karbamazepin giderimi sağlamıştır. En fazla adsorpsiyon XAD-7 reçinesiyle gerçekleşmiştir.

XAD-2 reçinesi 120 dakika sonunda %62.98 oranında, XAD-4 reçinesi 180 dakika sonunda %84.19 oranında, XAD-7 reçinesi 150 dakika sonunda %65.20 oranında ve XAD-16 reçinesi 120 dakika sonunda %93.79 oranında ibuprofen giderimi sağlamıştır. En fazla adsorpsiyon XAD-16 reçinesiyle gerçekleşmiştir.

XAD-7 reçinesi 3 dakika sonunda %88.04 oranında ve XAD-16 reçinesi 10 dakika sonunda %84.68 oranında metilen mavisi giderimi sağlamıştır. En fazla ve hızlı adsorpsiyon XAD-7 reçinesiyle gerçekleşmiştir.

- Adsorpsiyon izotermleri

Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri, adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir. Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır.

Modellerin uyumlu olup olmadığı belirleme katsayılarına (R^2) bağlı olarak değerlendirilebilir. XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.91 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.86 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyumlu olduğunu göstermektedir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.84 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar da adsorpsiyon prosesiyle uyumludur. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.78 \leq R^2 \leq 0.96$ aralığındadır. Bu izoterm diğerlerine göre daha düşük belirleme katsayılarına sahiptir. Yine de adsorpsiyon prosesine uygun olduğu söylenebilir. Bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için sonuçlar incelendiğinde, Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.88 \leq R^2 \leq 0.97$ aralığındadır. Adsorpsiyon prosesi Langmuir izotermiyle uyumludur. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.91 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermi bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu için en uygun izotermdir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.81 \leq R^2 \leq 0.90$ aralığındadır. Bu sonuçlar da adsorpsiyon prosesiyle uyumlu kabul edilebilir. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.65 \leq R^2 \leq 0.76$ aralığındadır. Dubinin-Radushkevich izotermi bentonit üzerine karbamazepin adsorpsiyonu prosesine uyumlu değildir.

XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine ibuprofen adsorpsiyonu için Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.73 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.75 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun gözükse de Langmuir izoterminde q_m değerleri genellikle negatif hesaplanmıştır. Bu nedenle, ilgili sistemin

deneysel verileri Langmuir izotermi için uygun değildir. Freundlich izoterminin prosese oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.63 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesiyle uyumlu değildir. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.74 \leq R^2 \leq 0.98$ aralığındadır. Bu izoterm düşük belirleme katsayılarına sahip olsa da adsorpsiyon prosesine uygun olduğu söylenebilir.

XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerin metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir izoterminde belirleme katsayıları $0.91 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Freundlich izotermine bakıldığında belirleme katsayıları $0.92 \leq R^2 \leq 0.99$ aralığındadır. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun olduğunu göstermektedir. Temkin izoterminde ise belirleme katsayıları $0.84 \leq R^2 \leq 0.96$ aralığındadır. Son olarak Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde belirleme katsayıları $0.79 \leq R^2 \leq 0.96$ aralığındadır.

Langmuir izotermi, tek katmanlı homojen bir yüzeyi temsil ederken, Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan heterojen ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu ifade eder. Freundlich izoterminin aksine, Langmuir izotermi tüm adsorpsiyon bölgelerinin enerjisinin benzer ve aynı olduğunu ve homojen bir adsorpsiyon fenomeni olduğunu varsayar (Şahin, Elhussein, Salam, & Bayazit, 2019). İlgili reçinelere ve bentonite karbamazepin adsorpsiyonu ve ilgili reçinelere metilen mavisi adsorpsiyonunun deneysel sonuçları Temkin izotermi ile de iyi uyum içindedir. Bu, mevcut sistemin adsorpsiyon ısısının her iki reçinenin yüzeylerinde azaldığı anlamına gelir (Kaman, Tan, & Lim, 2017). Reçine yüzeyi hedef bileşik ile kaplandığından, adsorpsiyon sıcaklığı düşer. Öte yandan, Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon işleminin kimyasal/fiziksel olup olmadığı hakkında bir fikir verir. Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminden türetilen aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den yüksekse, kimyasal adsorpsiyon olur (Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu, & Velan, 2006). Dolayısıyla, karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin sulu ortamlardan uzaklaştırılması fiziksel bir adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenebilmesi için izoterm denge sabiti değerine ihtiyaç vardır. Reçineler üzerine karbamazepin adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabiti (K_L), bentonit üzerine ise Freundlich izoterm sabiti (K_F) kullanılmıştır. Reçineler üzerine ibuprofen adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabiti (K_F) ve metilen mavisi adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabiti (K_F) kullanılmıştır.

- Termodinamik çalışmalar

Adsorpsiyon proseslerinin verileri kullanılarak sistemlerin termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin sulu ortamından giderimi için Gibbs serbest enerjisi (293, 298, 303 ve 308 K sıcaklık değerlerinde ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimleri hesaplanmıştır.

Karbamazepin adsorpsiyonunda, XAD-4 reçinesi ve bentonit için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Ancak XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için negatif ΔG^0 değerleri sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (XAD-16 reçinesi 293 K hariç). Pozitif ΔH^0 değerleri adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

İbuprofen adsorpsiyonunda, XAD-2, XAD-4 (308 K hariç) XAD-7 ve XAD-16 (303 K ve 308 K hariç) reçineler için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Pozitif ΔH^0 değerleri, adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğunu gösterir. Sadece XAD-2 reçinesi için negatif entalpi değişimi değeri prosesin ekzotermik olduğunu gösterir. XAD-2 reçinesi için ΔS^0'nin negatif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın azaldığını gösterir. Diğer reçineler için ΔS^0'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

Metilen mavisi adsorpsiyonunda ise, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri için pozitif ΔG^0 değerleri spontan olmayan bir sistemin işaretidir. Sistemin kendiliğinden olmayan yapısı, endotermik süreci gösteren pozitif entalpi değişimi ile de desteklenir. ΔS^0'nin pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki ranstlantısallığın arttığını gösterir.

Sonuç olarak, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri karbamazepin, ibuprofen ve metilen mavisinin sulu ortamlardan gideriminde etkili adsorbanlar olmuştur. Karbamazepin için XAD-2 reçinesi başarılı olmamakla birlikte XAD-4 reçinesi ve bentonit karbamazepin giderimi sağlamıştır. İbuprofen gideriminde tüm reçineler başarılı olup bentonit iyi sonuç vermemiştir. Metilen mavisinin sulu ortamlardan gideriminde ise XAD-2, XAD-4 reçineleri ve bentonit başarılı olmamıştır. Ayrıca söz konusu adsorpsiyon prosesleri üzerine iyonik kuvvetin etkisi incelenmiş ve iyon giderimi çalışmaları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın önemi söz konusu kirleticilerin yanı sıra endüstriyel atıksu ve doğal sularda bulunabilecek iyonların da giderimlerinin başarıyla gerçekleştirilmesi olmuştur.

KAYNAKLAR

Abburi, K. (2003). Adsorption of Phenol and p-Chlorophenol from Their Single and Bisolute Aqueous Solutions on Amberlite XAD-16 Resin. *Journal of Hazardous Materials, 105*(1-3), 143-156.

Ahmed, I., & Jhung, S. H. (2014). Composites Of Metal–Organic Frameworks: Preparation And Application In Adsorption. *Materials Today, 17*(3), 136-146.

Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., & Walker, G. M. (2008). Effect of Solution pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon. *Dyes and Pigments, 77*(1), 16-23.

Aldrich, S. S. (1997). Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent Product Specification.

Ali, I. (2012). New Generation Adsorbents For Water Treatment. *Chemical Reviews, 112*(10), 5073-5091.

Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances In Water Treatment By Adsorption Technology. *Nature Protocols, 1*(6), 2661.

Altun, T., & Parlayıcı, Ş. (2018). Sepolit-Kitosan Kompositlerinin Sentezi ve Bu Kompozit ile Sulu Çözeltilerden Cr (VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6*(2), 242-254.

Anirudhan, T. S., & Ramachandran, M. (2015). Adsorptive Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Surfactant Modified Bentonite Clay (Organoclay): Kinetic and Competitive Adsorption Isotherm. *Process Safety and Environmental Protection, 95*, 215-225.

Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb (II) and Cd (II) from Water by Adsorption on Peels of Banana. *Bioresource Technology, 101*(6), 1752-1755.

Aral, B. (2019). *Sularda Bulunan İbuprofenin Biyoteknolojik Yöntemlerle Gideriminin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ateş, F. (2017, Aralık). *Çeşitli Yöntemlerle Elde Edilen Mandalina Kabuk ve Yaprak Ekstraktlarının İncelenmesi* . Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Balaji, T., & Matsunaga, H. (2002). Adsorption Characteristics of As (III) and As (V) with Titanium Dioxide Loaded Amberlite XAD-7 Resin. *Analytical Sciences, 18*(12), 1345-1349.

Banat, F. A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., & Hayajneh, O. (2000). Adsorption of Phenol by Bentonite. *Environmental Pollution, 107*(3), 391-398.

Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption.* CRC Press.

Baş, D., & Boyacı, I. H. (2007). Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology. *Journal of Food Engineering, 78*(3), 836-845.

Batzias, F. A., & Sidiras, D. K. (2007). Dye Adsorption by Prehydrolysed Beech Sawdust in Batch and Fixed-Bed Systems. *Bioresource Technology, 98*(6), 1208-1217.

Bayazit, Ş. S. (2011, Aralık). *Çevresel Kirletici Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Baylan, N. (2013). *Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bereket, G., Arog, A. Z., & Özel, M. Z. (1997). Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science, 187*(2), 338-343.

Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry. *Talanta, 76*(5), 965-977.

Bilgiç, M. (2015, Temmuz). *Poliakrilamit-Talk Kompozitin Hazırlanması ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bilgili, M. S. (2006). Adsorption of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by XAD-4 Resin: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Analysis. *Journal of Hazardous Material, 137*(1), 157-164.

Bilgin, M., Gürdağ, G., Yaşar, M., & İnci, İ. (2017-2018). Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Mühendisliği Laboratuvarı-2. *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*.

Bui, T. X., & Choi, H. (2010). Influence of Ionic Strength, Anions, Cations, and Natural Organic Matter on the Adsorption of Pharmaceuticals to Silica. *Chemosphere, 80*(7), 681-686.

Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of Malachite Green onto Bentonite: Equilibrium and Kinetic Studies and Process Design. *Microporous and Mesoporous Materials, 115*(3), 234-246.

Bulut, Y., & Aydın, H. (2006). A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination, 194*(1-3), 259-267.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research, 44*(10), 2997-3027.

Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional And Non-Conventional Adsorbents For Wastewater Treatment. *Environmental Chemistry Letters, 17*(1), 195-213.

Crook, E. H., McDonnell, R. P., & McNulty, J. T. (1975). Removal and Recovery of Phenols from Industrial Waste Effluents with Amberlite XAD Polymeric Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 14*(2), 113-118.

Çakır, E. Ü., Tosunoğlu, V., & Bayhan, Y. K. (2013). Ceviz Ağacı Talaşı (Juglans Regia L.)'nın Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri. *Alınteri Zirai Bilimler Dergisi, 24*(1), 12-19.

Çakmak, Ç. E. (2007). Adsorpsiyon Teorisi.

Çavuşoğlu, S. (2019). *Manyetik Aljinat/Grafen Nanotoz Kompozitlerin Sentezi ve Sulardan İlaç Atıklarının Uzaklaştırılması İşlemlerinde Kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ unto Phosphoric Acid modified rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, *3*(1), 38-45.

Dahri, M. K., Kooh, M. R., & Lim, L. B. (2014). Water Remediation Using Low Cost Adsorbent Walnut Shell for Removal of Malachite Green: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamic and Regeneration Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1434-1444.

Deng, Y., Ok, Y. S., Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Dou, X. (2019). Carbamazepine Removal from Water by Carbon Dot-Modified Magnetic Carbon Nanotubes. *Environmental Research*, *169*, 434-444.

Desta, M. B. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (Eragrostis Tef) Agricultural Waste. *Journal of thermodynamics, 2013*.

Dickenson, E. V., & Drewes, J. E. (2010). Quantitative Structure Property Relationships for the Adsorption of Pharmaceuticals onto Activated Carbon. *Water Science and Technology*, *62*(10), 2270-2276.

Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* (Cilt 2). London: Imperial College Press.

Doğan, M., & Alkan, M. (2003). Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite. *Chemosphere, 50*(4), 517-528.

Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., & Özdemir, Y. (2004). Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Perlite. *Journal of Hazardous Materials, 109(1-3*, 141-148.

Domínguez, J. R., González, T., Palo, P., & Cuerda-Correa, E. M. (2011). Removal of Common Pharmaceuticals Present in Surface Waters by Amberlite XAD-7 Acrylic-Ester-Resin: Influence of pH and Presence of Other Drugs. *Desalination, 269*(1-3), 231-238.

Domínguez-Vargas, J. R., Gonzalez, T., Palo, P., & Cuerda-Correa, E. M. (2013). Removal of Carbamazepine, Naproxen, and Trimethoprim from Water by Amberlite XAD-7: A Kinetic Study. *CLEAN–Soil, Air, Water, 41*(11), 1052-1061.

Dos Reis, L. T., Robaina, N. F., Pacheco, W. F., & Cassella, R. J. (2011). Separation of Malachite Green and Methyl Green Cationic Dyes from Aqueous Medium by Adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 Resins Using Sodium Dodecylsulfate as Carrier. *Chemical Engineering Journal, 171*(2), 532-540.

ElHussein, E. A., Şahin, S., & Bayazit, Ş. S. (2020). Removal of Carbamazepine Using UiO-66 and UiO-66/Graphene Nanoplatelet Composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 103898*.

Emik, S. (2014). Preparation and Characterization of an IPN Type Chelating Resin Containing Amino and Carboxyl Groups for Removal of Cu (II) from Aqueous Solutions. *Reactive and Functional Polymers, 75*, 63-74.

Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2015). Sorptive Removal of Salicylic Acid and Ibuprofen from Aqueous Solutions Using Pine Wood Fast Pyrolysis Biochar. *Chemical Engineering Journal, 265*, 219-227.

Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Lu, F., & Qiu, H. (2012). Preparation of Novel Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Composite as Effective Adsorbents Toward Methylene Blue. *Bioresource Technology, 114*, 703-706.

Ferrero, F. (2010). Adsorption of Methylene Blue on Magnesium Silicate: Kinetics, Equilibria and Comparison with Other Adsorbents. *Journal of Environmental Sciences, 22*(3), 467-473.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal, 156*(1), 2-10.

Freitas, P. M., Iha, K., Felinto, M. F., & Suárez-Iha, M. V. (2008). Adsorption of Di-2-Pyridyl Ketone Salicyloylhydrazone on Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins: Characteristics and Isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science, 323*(1), 1-5.

Garcia-Delgado, R. A., Cotoruelo-Minguez, L. M., & Rodriguez, J. J. (1992). Equilibrium Study of Single-Solute Adsorption of Anionic Surfactants with Polymeric XAD Resins. *Separation Science and Technology, 27*(7), 975-987.

Genç, N., Can Dogan, E., & Yurtsever, M. (2013). Bentonite for Ciprofloxacin Removal from Aqueous Solution. *Water Science and Technology, 68*(4), 848-855.

Gessner, P. K., & Hasan, M. M. (1987). Freundlich and Langmuir Isotherms As Models for The Adsorption of Toxicants on Activated Charcoal. *Journal of Pharmaceutical Sciences, 76*(4), 319-327.

Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Applied Clay Science, 20*(6), 295-300.

Gierbolini, J., Giarratano, M., & Benbadis, S. R. (2016). Carbamazepine-related Antiepileptic Drugs for the Treatment of Epilepsy-A Comparative Review. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*.

Guedidi, H., Reinert, L., Soneda, Y., Bellakhal, N., & Duclaux, L. (2017). Adsorption of Ibuprofen from Aqueous Solution on Chemically Surface-Modified Activated Carbon Cloths. *Arabian Journal of Chemistry, 10*, S3584-S3594.

Gui, C. X., Wang, Q. Q., Hao, S. M., Qu, J., Huang, P. P., Cao, C. Y., . . . Yu, Z. Z. (2014). Sandwichlike Magnesium Silicate/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for

Enhanced Pb2+ and Methylene Blue Adsorption. *ACS Applied Materials & Interfaces, 6*(16), 14653-14659.

Gupta, V. K. (2009). Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal–A Review. *Journal of Environmental Management, 90*(8), 2313-2342.

Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., & Karaca, S. (2006). The Adsorption Kinetics of The Cationic Dye, Methylene Blue, Onto Clay. *Journal of Hazardous Materials, 131*(1-3), 217-228.

Hai, F. I., Li, X., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of Carbamazepine and Sulfamethoxazole by MBR Under Anoxic and Aerobic Conditions. *Bioresource Technology, 102*(22), 10386-10390.

Hamdaoui, O. (2006). Batch Study of Liquid-Phase Adsorption of Methylene Blue Using Cedar Sawdust and Crushed Brick. *Journal of Hazardous Materials, 135*(1-3), 264-273.

Hameed, 2. B. (2008). Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Violet Sorption by Agricultural Waste. *Journal of Hazardous Materials, 154*(1-3), 204-212.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., & Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon Ve Fitoremediasyon Yöntemleri Ve Uygulamaları. *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69*(1), 179-244.

Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., & Tang, M. (2009). Study of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters about Methylene Blue Adsorption onto Natural Zeolite. *Chemical Engineering Journal, 145*(3), 496-504.

Hanrahan, G., & Lu, K. (2006). Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. *Critical Reviews in Analytical Chemistry, 36*(3-4), 141-151.

Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., & Ho, Y. S. (2009). Adsorption Thermodynamics of Methylene Blue onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials, 167*(1-3), 630-633.

Hu, Y., Guo, T., Ye, X., Li, Q., Guo, M., Liu, H., & Wu, Z. (2013). Dye Adsorption by Resins: Effect of Ionic Strength on Hydrophobic and Electrostatic Interactions. *Chemical Engineering Journal, 228*, 392-397.

Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., . . . Zhang, Y. (2017). Modified Bentonite Adsorption of Organic Pollutants of Dye Wastewater. *Materials Chemistry and Physics, 202*, 266-276.

Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., & Sillanpää, M. (2018). Understanding The Factors Affecting The Adsorption Of Lanthanum Using Different Adsorbents: A Critical Review. *Chemosphere, 204*, 413-430.

İnci, İ. (2019). *Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Teknolojileri*. Ders Notu.

İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., & Barut, A. (1997). Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış. *2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, (s. 16-17).

Jack Clifton, I. I., & Leikin, J. B. (2003). Methylene Blue. *American Journal of Therapeutics, 10*(4), 289-291.

Kahraman, H. T., & Edebali, S. (2016). Organo-Modifiye Nanokilin Alternatif Bir Adsorban Olarak Atıksulardan Cr (VI) Uzaklaştırılmasında Kullanımı. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4*(3), 173-181.

Kaman, S. P., Tan, I. A., & Lim, L. L. (2017). Palm Oil Mill Effluent Treatment using Coconut Shell–Based Activated Carbon: Adsorption Equilibrium and Isotherm. *In MATEC Web of Conferences. 87*, s. 03009. EDP Sciences.

Kantor, T. G. (1979). Ibuprofen. *Annals of Internal Medicine, 91*(6), 877-882.

Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and Kinetic Studies on Methylene Blue Adsorption by Coir Pith Carbon. *Bioresource Technology, 98*(1), 14-21.

Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions to Bentonite. *Journal of Hazardous Materials, 125*(1-3), 183-189.

Kayman, E. (2009, Haziran). *Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kerkez, Ö., Bayazit, Ş. S., & Uslu, H. (2012). A comperative Study for Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Two Kinds of Amberlite Resin Materials. *Desalination and Water Treatment, 45*(1-3), 206-214.

Khazri, H., Ghorbel-Abid, I., Kalfat, R., & Trabelsi-Ayadi, M. (2017). Removal of Ibuprofen, Naproxen and Carbamazepine in Aqueous Solution onto Natural Clay: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Study. *Applied Water Science, 7*(6), 3031-3040.

Khudus, S. (2017). Adsorption Of Heavy Metals By Low Cost Biomaterial.

Kumar, K. V. (2006). Linear and Non-Linear Regression Analysis for the Sorption Kinetics of Methylene Blue onto Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials, 137*(3), 1538-1544.

Kurtulbaş, E. (2017, Mayıs). *Bazı Farmasotik Aktif Maddelerin Sulu Çözeltilerden Çeşitli Gözenekli Reçinelerle Ayrılmasının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Hwang, T. M., Lee, J., & Kang, J. W. (2015). Comparative Evaluation of Ibuprofen Removal by UV/H2O2 and UV/S2O82− Processes for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal, 269*, 379-390.

Kyzas, G. Z., Fu, J., Lazaridis, N. K., Bikiaris, D. N., & Matis, K. A. (2015). New Approaches on the Removal of Pharmaceuticals from Wastewaters with Adsorbent Materials. *Journal of Molecular Liquids, 209*, 87-93.

Lashaki, M. J., Fayaz, M., Niknaddaf, S., & Hashisho, Z. (2012). Effect of the Adsorbate Kinetic Diameter on the Accuracy of the Dubinin–Radushkevich Equation for Modeling Adsorption of Organic Vapors on Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials, 2*.

Li, A., Zhang, Q., Chen, J., Fei, Z., Long, C., & Li, W. (2001). Adsorption of Phenolic Compounds on Amberlite XAD-4 and Its Acetylated Derivative MX-4. *Reactive and Functional Polymers, 49*(3), 225-233.

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., . . . Xia, L. (2013). Methylene Blue Adsorption on Graphene Oxide/Calcium Alginate Composites. *Carbohydrate Polymers, 95*(1), 501-507.

Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, Å., Pettersen, J., & Bergman, R. (1998). Experimental Design and Optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42*(1-2), 3-40.

Miclescu, A., & Wiklund, L. (2010). Methylene Blue, An Old Drug with New Indications. *J Rom Anest Terap Int, 17*(1), 35-41.

Mutlu, S. (2009, Temmuz). *Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Naseem, R., & Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb (II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as An Adsorbent. *Water Research, 35*(16), 3982-3986.

Netpradit, S., Thiravetyan, P., & Towprayoon, S. (2004). Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science, 270*(2), 255-261.

Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 15*, 561-570.

Oleszczuk, P., Pan, B., & Xing, B. (2009). Adsorption and Desorption of Oxytetracycline and Carbamazepine by Multiwalled Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology, 43*(24), 9167-9173.

Orbak, İ. (2009, Haziran). *Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2004). Application of Kinetic Models to the Sorption of Disperse Dyes onto Alunite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 242*(1-3), 105-113.

Özcan, A. S., Erdem, B., & Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto Na–Bentonite and DTMA–Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science, 280*(1), 44-54.

Özçelik, G., Kurtulbaş, E., Bilgin, M., & Şahin, S. (2019). Removal Pharmaceutically Active Compounds from Aqueous Solutions onto Several Macroporous Resins: A Comparative Study. *Frontiers, 2*, 1-4.

Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of Activated Carbon and Bentonite for Adsorption of Amoxicillin from Wastewater: Mechanisms, Isotherms and Kinetics. *Water Research, 43*(9), 2419-2430.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials, 177*(1-3), 70-80.

Rainsford, K. D. (2009). Ibuprofen: Pharmacology, Efficacy and Safety. *Inflammopharmacology, 17*(6), 275-342.

Rastogi, K., Sahu, J. N., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2008). Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Fly Ash As An Adsorbent by Hydrocyclone. *Journal of Hazardous Materials, 158*(2-3), 531-540.

Rosler, K. H., & Goodwin, R. S. (1984). A General Use of Amberlite XAD-2 Resin for the Purification of Flavonoids from Aqueous Fractions. *Journal of Natural Products, 47*(1), 188-188.

Salihi, E. Ç., & Mahramanlıoğlu, M. (2014). Equilibrium and Kinetic Adsorption of Drugs on Bentonite: Presence of Surface Active Agents Effect. *Applied Clay Science, 101,* 381-389.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., & Heberer, T. (2005). Determination of Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Substances Carbamazepine, Diclofenac, and Ibuprofen, in Sandy Sediments. *Chemosphere, 60*(2), 245-253.

Shi, H., Li, W., Zhong, L., & Xu, C. (2014). Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Cellulose/Graphene Oxide Composite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 53*(3), 1108-1118.

Silah, H., & Gül, Ü. D. (2018). Amberlyst A21 ile Everzol Black Boyasının Adsorpsiyonu: İzoterm ve Kinetik Çalışmalar. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22*(3), 1063-1070.

Simonin, J. P. (2016). On the Comparison of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws in The Modeling of Adsorption Kinetics. *Chemical Engineering Journal, 300*, 254-263.

Singh, D. B., Rupainwar, D. C., Prasad, G., & Jayaprakas, K. C. (1998). Studies on the Cd (II) Removal from Water by Adsorption. *Journal of Hazardous Materials, 60*(1), 29-40.

Sjoholm, P., Ingham, D. B., Lehtimaki, M., Perttu-Roiha, L., Goodfellow, H., & Torvela, H. (2001). Gas Cleaning Technology. *Industrial Ventilation Design Guidebook* (s. 1197-1316). içinde Academic Press.

Soylak, M., & Elci, L. (1997). Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions from Sea Water Samples by Sorption on Amberlite XAD-16 after Complexation with Sodium Diethyl Dithiocarbamate. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 66*(1), 51-59.

Soylak, M., Elci, L., & Dogan, M. (2001). Solid Phase Extraction of Trace Metal Ions with Amberlite XAD Resins Prior to Atomic Absorption Spectrometric Analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques, 19*(3), s. 329-344.

Şahin, S., Elhussein, E. A., Bilgin, M., Kurtulbaş, E., & Bayazit, Ş. S. (2018). Investigation of Extractive Interaction Between Ionic Liquids and Carbamazepine. *Journal of Molecular Liquids, 268*, 523-528.

Şahin, S., Elhussein, E. A., Salam, M. A., & Bayazit, Ş. S. (2019). Recovery of Polyphenols from Water using Zr-Based Metal-Organic Frameworks and Their Nanocomposites with Graphene Nanoplatelets. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 78*, 164-171.

Şahin, S., İlbay, Z., & Kırbaşlar, Ş. İ. (2015). Study on Optimum Extraction Conditions for Olive Leaf Extracts Rich in Polyphenol and Flavonoid. *Separation Science and Technology, 50*(8), 1181-1189.

Tahir, S. S., & Rauf, N. (2006). Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay. *Chemosphere, 63*(11), 1842-1848.

Tayel, S. A., Soliman, I. I., & Louis, D. (2008). Improvement of Dissolution Properties of Carbamazepine Through Application of the Liquisolid Tablet Technique. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 69*(1), 342-347.

Tekin, G. (2018, Haziran). *Pestisitlerin Sulu Ortamlardan Makro Gözenekli Reçinelerle Ayrılmasının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

To, M. H., Hadi, P., Hui, C. W., Lin, C. S., & McKay, G. (2017). Mechanistic Study of Atenolol, Acebutolol and Carbamazepine Adsorption on Waste Biomass Derived Activated Carbon. *Journal of Molecular Liquids, 241*, 386-398.

Tokalioglu, S., Kartal, S., & Elci, L. (2000). Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry After Sorption on Amberlite XAD-16 Resin. *Analytical Sciences, 16*(11), 1169-1174.

Toor, M., & Jin, B. (2012). Adsorption Characteristics, Isotherm, Kinetics, and Diffusion of Modified Natural Bentonite for Removing Diazo Dye. *Chemical Engineering Journal, 187*, 79-88.

Tunç Dede, Ö. (2018). Atık Sulardan Metallerin Gideriminde Fındık Kabuğunun Adsorbent Olarak kullanılması: Adsorpsiyon Mekanizması ve Kinetik Modelleme. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22*(2), 232-242. doi:10.16984/saufenbilder.327245

Umpleby II, R. J., Baxter, S. C., Bode, M., Berch Jr, J. K., Shah, R. N., & Shimizu, K. D. (2001). Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta, 435*(1), 35-42.

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of Nickel (II) Ions onto Sargassum Wightii: Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models. *Journal of Hazardous Materials, 133*(1-3), 304-308.

Wainwright, M., & Crossley, K. B. (2002). Methylene Blue-A Therapeutic Dye for All Seasons? *Journal of Chemotherapy, 14*(5), 431-443.

Webb, P. A. (2003). Introduction To Chemical Adsorption Analytical Techniques And Their Applications To Catalysis. *Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications.*

Worch, E. (2012). *Adsorption Technology In Water Treatment: Fundamentals, Processes, And Modeling.* Walter de Gruyter.

Wu, Z., Zhong, H., Yuan, X., Wang, H., Wang, L., Chen, X., . . . Wu, Y. (2014). Adsorptive Removal of Methylene Blue by Rhamnolipid-Functionalized Graphene Oxide from Wastewater. *Water Research, 67*, 330-344.

Xu, Z., Zhang, O., & Fang, H. H. (2003). Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 33*(4), 363-389.

Yan, H., Tao, X., Yang, Z., Li, K., Yang, H., Li, A., & Cheng, R. (2014). Effects of the Oxidation Degree of Graphene Oxide on the Adsorption of Methylene Blue. *Journal of Hazardous Materials, 268*, 191-198.

Yang, J., & Qiu, K. (2010). Preparation of Activated Carbons From Walnut Shells via Vacuum Chemical Activation and Their Application for Methylene Blue Removal. *Chemical Engineering Journal, 165*(1), 209-217.

Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons.

Yang, Y., Xie, Y., Pang, L., Li, M., Song, X., Wen, J., & Zhao, H. (2013). Preparation of Reduced Graphene Oxide/Poly (Acrylamide) Nanocomposite and Its Adsorption of Pb (II) and Methylene Blue. *Langmuir, 29*(34), 10727-10736.

Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., & Zhu, Z. (2010). Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes. *Bioresource Technology, 101*(9), 3040-3046.

Yaşar, S. B., & Özcan, M. (2004). Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6*(2), 50-58.

Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., & Dogu, T. (2006). Adsorption of Basic Yellow 28 from Aqueous Solutions with Clinoptilolite and Amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science, 294*(2), 255-264.

Yıldırım, Ö. (2016, Temmuz). *Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O., & Chafik, T. (2008). A Comparative Study of the Adsorption and Desorption of O-Xylene onto Bentonite Clay and Alumina. *Journal of Hazardous Materials, 153*(1-2), 852-859.

Zeybek, Z. (2019, Eylül). *Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar ile Giderimi*. Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

Zhang, W., Zhou, C., Zhou, W., Lei, A., Zhang, Q., Wan, Q., & Zou, B. (2011). Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 87*(1), 86.

Zhang, X., Li, A., Jiang, Z., & Zhang, Q. (2006). Adsorption of Dyes and Phenol from Water on Resin Adsorbents: Effect of Adsorbate Size and Pore Size Distribution. *Journal of Hazardous Materials, 137*(2), 1115-1122.

Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies. *Chemosphere, 73*(8), 1151-1161.

Zhao, D., Zhang, W., Chen, C., & Wang, X. (2013). Adsorption of Methyl Orange Dye onto Multiwalled Carbon Nanotubes. *Procedia Environmental Sciences, 18*, 890-895.

Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., & Wang, X. (2010). Sorption of Copper (II) onto Super-Adsorbent of Bentonite–Polyacrylamide Composites. *Journal of Hazardous Materials, 173*(1-3), 661-668.

Zhao, H., Liu, X., Cao, Z., Zhan, Y., Shi, X., Yang, Y., . . . Xu, J. (2016). Adsorption Behavior and Mechanism of Chloramphenicols, Sulfonamides, and Non-Antibiotic Pharmaceuticals on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials, 310*, 235-245.

Zhou, Z., & Jiang, J. Q. (2012). Detection of Ibuprofen and Ciprofloxacin by Solid-Phase Extraction and UV/Vis Spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy, 79*(3), 459-464.

Zhu, C. H., Lu, F. P., He, Y. N., Zhang, J. K., & Du, L. X. (2007). Statistical Optimization of Medium Components for Avilamycin Production by Streptomyces Viridochromogenes Tü57-1 using Response Surface Methodology. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 34*(4), 271-278.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Gülsüm Özçelik
Doğum Yeri	Beyoğlu
Doğum Tarihi	21.04.1995
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	05393998203
E-Posta Adresi	ggulsumoozcelik@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2018

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Makale ve Bildiriler

Özçelik, G., Kurtulbaş, E., Bilgin, M., & Şahin, S. (2019). Removal of Pharmaceutically Active Compounds from Aqueous Solutions onto Several Macroporous Resins: A Comparative Study. *Frontiers in Drug, Chemistry and Clinical Research, 2,* 1-4.

Kurtulbaş, E., Pekel, A. G., Toprakçı, İ., Özçelik, G., Bilgin, M., & Şahin, S. (2020). Hydrophobic Carboxylic Acid Based Deep Eutectic Solvent for the Removal of Diclofenac. *Biomass Conversion and Biorefinery.*

Özçelik, G., Şahin, S., Removal Of Carbamazepine and Ibuprofen From Aqueous Media: Optimization, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *International Marmara Sciences Congress-Imascon 2020 Spring,* Kocaeli University, Kocaeli, June 19-20 2020.