T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FUMARAT BAZLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARININ SULARDA BULUNAN İLAÇ ATIKLARININ GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Burcu SAYOĞLU KARADENİZ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Haziran, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Burcu SAYOĞLU KARADENİZ tarafından, **Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ** danışmanlığında hazırlanan **" FUMARAT BAZLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARININ SULARDA BULUNAN İLAÇ ATIKLARININ GİDERİMİNDE KULLANILMASI "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Tarih girmek için tıklayın veya dokunun. tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret

BÜTÇE DESTEKLERİ

FUMARAT BAZLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARININ SULARDA BULUNAN İLAÇ ATIKLARININ GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

ÖNSÖZ

Tüm tez sürecim boyunca, laboratuvar çalışmalarımda dahil istisnasız her konuda bilfiil desteklerini hiç esirgemeyen saygıdeğer canım hocam Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ'ye;

Bilgisi, yol göstermesi ve yüreklendirmesiyle desteğini sürecim boyunca hissettiğim saygıdeğer canım hocam Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT'e;

Tez süreci döneminde laboratuvar çalışmalarında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili Araştırma Görevlisi Ebru KURTULBAŞ ŞAHİN ile Araştırma Görevlisi İrem TOPRAKÇI YÜKSEL' e;

Çalışmalarımda beni pozitif şekilde destekleyen, yardımlarını hiç esirgemeyen ve yol gösteren canım arkadaşım Araştırma Görevlisi Gülsüm ÖZÇELİK' e;

Bu zamana kadar olan tüm eğitim hayatım boyunca istisnasız her konuda, eğitim ve öğretimin önemini bana hep hissettirerek maddi manevi desteğini her zaman hissettiğim canım babam Hasan SAYOĞLU ve canım annem Nilgün SAYOĞLU' na;

Sevgisi, anlayışı ve güvenini her zaman, her koşulda bana hissettiren, beni destekleyen canım eşim Mehmet Süha KARADENİZ' e

Uzun zamandan bu yana beklediğimiz, bana her zaman geleceğini hissettirerek umut veren, motive eden canım bebeğime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2022 **Burcu SAYOĞLU KARADENİZ**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
ABSTRACT ..... **xivii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **2**
2.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER 2
2.1.1.1. Freundlich İzotermi *4*
2.1.1.2. Langmuir İzotermi *5*
2.1.2. Adsorpsiyon Türleri 7
2.1.3.Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler 9
2.1.4.Adsorpsiyon Kinetiği 11
2.1.5.Adsorpsiyon Termodinamiği 13
2.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN FARMASOTİK AKTİF MADDELER 15
2.2.1. Diklofenak sodyum 15
2.2.2. Siprofloksasin 18
2.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBENT 20
2.3.1. Metal Organik Kafes Bileşikleri 20
2.3.1.1. Zirkonyum Fumarat *21*
3. YÖNTEM **22**
3.1. DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER 22
3.2. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR 23

3.3. DİKLOFENAK SODYUM VE SİPROFLAKSASİN ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI 24
3.4. ADSORBENTİN HAZIRLANMASI 24
3.4.1. Zirkonyum Fumarat Kristallerinin Hazırlanması 24
3.4.2. Zirkonyum Fumarat Karakterizasyonu 25
3.5. ÇALIŞMA METODU 25
3.6. KALİBRASYON GRAFİKLERİNİN ÇİZİLMESİ 26
3.7. UYGULANAN DENEMELER 28
4. BULGULAR 29
4.1. ADSORBENTİN KARAKTERİZASYON BULGULARI 30
4.2. SİPROFLOKSASİN FARMASOTİK AKTİF MADDESİ İÇİN YAPILAN DENEYLER 34
4.2.1. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi 34
4.2.2. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi 36
4.2.3. Adsorpsiyona pH Etkisi 37
4.2.4. Adsorpsiyona Adsorbatın Başlangıç Derişimin Etkisi 39
4.2.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi 40
4.2.6. Adsorpsiyon İzotermleri 42
4.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği 45
4.2.8. Termodinamik Çalışmalar 47
4.3. DİKLOFENAK SODYUM FARMASOTİK AKTİF MADDESİ İÇİN YAPILAN DENEYLER 49
4.3.1. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi 49
4.3.2. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi 51
4.3.3. Adsorpsiyona pH Etkisi 53
4.3.4. Adsorpsiyona Adsorbatın Başlangıç Derişimin Etkisi 54
4.3.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi 56
4.3.6. Adsorpsiyon İzotermleri 57
4.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği 60
4.3.8. Termodinamik Çalışmalar 62
5. TARTIŞMA 63
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Adsorbent üzerine adsorbatın adsorpsiyonu (Dube, 2020). 3

Şekil 2.2: (a) Genel adsorpsiyon mekanizması, (b)Tek tabakalı adsorpsiyon, (c) Çok tabakalı adsorpsiyon (Gupta ve ark., 2021) 6

Şekil 2.3: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi (Sarkar, 2016) 8

Şekil 2.4: Diklofenak sodyum etken maddesi (Kabak, 2008). 16

Şekil 2.5: MOF sentezinin şematik gösterimi (Carrasco, 2018). 20

Şekil 2.6: MOF bileşiklerinin sentez yöntemleri (Dey ve ark., 2013). 21

Şekil 2.7: Zirkonyum fumaratın kristal gösterimi (Özçelik ve ark., 2022). 22

Şekil 3.1: Pg-Instruments-T60 UV Visible Spektrofotometre. 23

Şekil 3.2: Mettler Toledo pH metre **Şekil 3.3:** Mettler Toledo hassas terazi. 23

Şekil 3.4: Nüve ST30 yatay çalkalayıcı 24

Şekil 3.5: Yatay çalkalamalı su banyosunda bulunan çözeltiler. 26

Şekil 3.6: Diklofenak sodyum ve siprofloksasine ait kalibrasyon eğrisi. 28

Şekil 4.1: Zr-fum ın FTIR grafiği. 30

Şekil 4.2: Zr-fum kristallerinin XRD modelleri. 30

Şekil 4.3: Zr-fum nanokristallerinin SEM görüntüsü. 31

Şekil 4.4: Zr-fum nanokristallerinin TGA eğrisi. 32

Şekil 4.5: Zr-fum nanokristallerinin DSC eğrisi. 33

Şekil 4.6: Siprofloksasinin adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi. 35

Şekil 4.7: Siprofloksasinin adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi. 35

Şekil 4.8: Farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi 37

Şekil 4.9: Farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi 37

Şekil 4.10: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasinin adsorpsiyonuna pH etkisi. 38

Şekil 4.11: Farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi..... 40

Şekil 4.12: Farklı sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi..... 41

Şekil 4.13: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu Langmuir izotermi. 42

Şekil 4.14: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu Freundlich izotermi..... 43

Şekil 4.15: Yalancı birinci dereceden hız grafiği. 45

Şekil 4.16: Yalancı ikinci dereceden hız grafiği. 45

Şekil 4.17: Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği. 48

Şekil 4.18: Diklofenak sodyum adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi. 50

Şekil 4.19: Diklofenak sodyum adsorpsiyon veriminin zamana göre değişimi. 51

Şekil 4.20: Farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi. 53

Şekil 4.21: Diklofenak sodyum adsorpsiyonuna pH etkisi. 54

Şekil 4.22: Farklı diklofenak sodyum başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi. 55

Şekil 4.23: Diklofenak sodyum etken maddesinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi. 57

Şekil 4.24: Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu Langmuir izotermi. 58

Şekil 4.25: Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu Freundlich izotermi. 58

Şekil 4.26: Yalancı birinci dereceden hız grafiği. 60

Şekil 4.27: Yalancı ikinci dereceden hız grafiği. 61

Şekil 4.28: Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği 62

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların karşılaştırılması (Şahinoğlu, 2013). 8

Tablo 2.2: Diklofenak sodyumun fiziko-kimyasal ve farmakolojik özellikleri (Lonappan ve ark., 2016). 16

Tablo 2.3: Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi (Özdemir, 2015) 17

Tablo 2.4: Siprofloksasinin fiziko-kimyasal ve farmakolojik özellikleri. 19

Tablo 3.1: Diklofenak sodyum çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarının spektrofotometrede okunan değerleri. 27

Tablo 3.2: Siprofloksasin çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarının spektrofotometrede okunan değerleri. 27

Tablo 3.3: Diklofenak sodyum ve siprofloksasinin kalibrasyon eğri denklemleri. 28

Tablo 4.1: Karl-Fischer titrasyon sonuçları ve BET spesifik yüzey sonucu. 33

Tablo 4.2: Siprofloksasinin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine temas süresinin etkisi. 34

Tablo 4.3: Farklı Zirkonyum Fumarat miktarlarının adsorpsiyona etkisi. 36

Tablo 4.4: pH değerinin adsorpsiyona etkisi. 38

Tablo 4.5: Farklı siprofloksasin başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi. 39

Tablo 4.6: Farklı sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 41

Tablo 4.7: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için izoterm parametreleri. 44

Tablo 4.8: Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler. 46

Tablo 4.9: Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri. 48

Tablo 4.10: Diklofenak sodyum adsorpsiyonun zamana göre değişim verileri. 50

Tablo 4.11: Farklı Zirkonyum Fumarat miktarlarının adsorpsiyona etkisi. 52

Tablo 4.12: pH' ın adsorpsiyona etkisi. 54

Tablo 4.13: Farklı diklofenak sodyum başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi. 55

Tablo 4.14: Farklı sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon miktarına etkisi. 56

Tablo 4.15: Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu için izoterm parametreleri. 59

Tablo 4.16: Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler. 61

Tablo 4.17: Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri. 62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
%	: Yüzde
λ	: Dalgaboyu
°C	: Santigrat derece
Co	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
Ce	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
dak	: Dakika
g	: Gram
ΔG^0	: Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH^0	: Standart Entalpi Değişimi
J	: Joule
K	: Kelvin
k_1	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
K_c	: Adsorpsiyon denge sabiti
kcal	: Kilokalori
K_F	: Freundlich izoterm sabiti
kg	: Kilogram
K_L	: Langmuir izoterm sabiti
L	: Litre
M	: Molar
m	: Adsorbent kütlesi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
N	: Normalite
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
nm	: Nanometre
ppm	: mg/L
pzc	: Sıfır Yük Noktası
q_e	: Dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı
q_t	: Herhangi bir t anında birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı

q_m	: Birim adsorbentin adsorplayabileceği maksimum madde miktarı
R	: İdeal gaz sabiti
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
ΔS^0	: Standart entropi değişimi
t	: Süre
T	: Mutlak sıcaklık
V	: Çözelti hacmi

Kısaltmalar	**Açıklama**
Abs	: Absorbans
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CIP	: Siprofloksasin
DS	: Diklofenak sodyum
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FAM	: Farmasotik Aktif Madde
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FQ	: Florokinolon
HCl	: Hidroklorik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NSAİİ	: Nonsteroidal anti-inflamatuar ilaç
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA-DTA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını kullanarak kırınım spektroskopisi
Zr-Fum	: Zirkonyum Fumarat

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FUMARAT BAZLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARININ SULARDA BULUNAN İLAÇ ATIKLARININ GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Burcu SAYOĞLU KARADENİZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Danışman : Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

II. Danışman : Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

Dünya populasyonunun artması ve sanayileşmenin gelişmesiyle birlikte toprak, hava ve su çeşitli kirliliklere maruz kalmıştır. Su kaynaklarının kirlenmesinde ilaç endüstrisinin payı göz ardı edilemez boyuttadır. İlaç etken maddelerinin atık sulardaki oranının artması, bu tarz etken maddelerin çeşitli yöntemlerle kaynaklardan uzaklaştırılması ele alınması gereken konulardan biridir.

Daha öncesinde yapılan çalışmalarda, farmasotik aktif maddelerden diklofenak sodyum ve siprofloksasinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak çeşitli malzemeler kullanılmıştır.

Çalışmamızda, diklofenak sodyum ve siprofloksasinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak metal organik kafes bileşiği yapısında zirkonyum fumarat kullanılmış olup, adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyona temas süresinin, adsorbent miktarının, pH' ın, adsorbatın başlangıç derişiminin, sıcaklığın etkileri incelenmiş olup, mekanizması yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ile belirlenmiştir. Denge çalışmaları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle yapılmış olup, elde edilen veriler ışığında adsorpsiyonun termodinamik özellikleri belirlenmiştir.

Siprofloksasin adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi 30 dakika, diklofenak sodyum adsorpsiyonunda ise bu süre 15 dakika olarak ölçülmüştür. Optimum adsorbent miktarı siprofloksasin için 0,001 g/20 mL, diklofenak sodyum için 0,004 g/20 mL olarak tespit edilmiştir. Her iki ilaç etken maddesi asidik ortamda maksimum verime ulaşmıştır. Sıcaklığın etkisini incelediğimizde, siprofloksasin için düşük konsantrasyonlarda sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesini pozitif yönde etkilerken, yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında sıcaklık artışı kapasiteyi negatif yönde etkilemektedir. Diklofenak sodyum için sıcaklık değişimiyle adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir farklılık olmadığı gözlemlenmiştir. Çok küçük de olsa sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonda azalma olduğu tespit edilmiştir.

Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri incelenmiş olup, her iki ilaç etken maddesininde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

Termodinamik çalışmalarda, siprofloksasin için ΔG^0' nin pozitif olduğu tespit edilmiştir, adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif bulunmuştur ve reaksiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir. Diklofenak sodyum için, 298 K sıcaklığında ΔG^0' nin negatif bulunması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, 303 K sıcaklığında ise ΔG^0' nin pozitif bulunması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

Haziran 2022 , 95 sayfa.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon kapasitesi, siprofloksasin, diklofenak sodyum, zirkonyum fumarat, metal organik kafes bileşiği.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

USE OF FUMARATE BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR THE REMOVAL OF PHARMACEUTICAL WASTES IN WATER

BURCU SAYOĞLU KARADENİZ

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Basic Operations and Thermodynamics Programme

Supervisor : Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

Co-Supervisor: Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

With the increase in the world population and the development of industrialization, soil, air and water have been exposed to various pollutions. The share of the pharmaceutical industry in the pollution of water resources cannot be ignored. The increase in the ratio of drug active substances in wastewater and the removal of such active substances from sources by various methods is one of the issues that need to be addressed.

In previous studies, various materials have been used as adsorbent in the removal of diclofenac sodium and ciprofloxacin, which are pharmaceutical active substances, from aqueous media.

In our study, zirconium fumarate was used as an adsorbent in the adsorption of diclofenac sodium and ciprofloxacin in the structure of metal organic cage compounds, and the adsorption parameters were investigated. The effects of contact time on adsorption, amount of adsorbent, pH, initial concentration of adsorbate, temperature were investigated, and the mechanism was

determined by pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. Equilibrium studies were carried out with Langmuir and Freundlich isotherm models, and the thermodynamic properties of adsorption were determined in the light of the obtained data.

Equilibrium time was measured as 30 minutes in ciprofloxacin adsorption, and this time was measured as 15 minutes in diclofenac sodium adsorption. The optimum amount of adsorbent was determined as 0.001 g/20 mL for ciprofloxacin and 0.004 g/20 mL for diclofenac sodium. Both active ingredients have reached maximum efficiency in acidic environment. When we examine the effect of temperature on the adsorption process, for ciprofloxacin at low concentrations, an increase in temperature affects the adsorption capacity positively, while at higher concentrations, an increase in temperature affects the capacity negatively. It was observed that there was no significant difference in adsorption capacity with temperature change for diclofenac sodium. It has been determined that there is a decrease in adsorption with increasing temperature, albeit very small.

Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were examined, and it was found that both active ingredients were suitable for the pseudo-second-order kinetic model.

In thermodynamic studies, ΔG^0 was found to be positive for ciprofloxacin, indicating that the adsorption reaction does not occur spontaneously. ΔH^0 and ΔS^0 values were found positive and we can say that the reaction is endothermic. For diclofenac sodium, ΔG^0 is negative at 298 K temperature, adsorption occurs spontaneously, and ΔG^0 is positive at 303 K temperature, showing that adsorption does not occur spontaneously.

June 2022, 95. pages.

Keywords: Adsorption, adsorption capacity, ciprofloxacin, diclofenac sodium, zirconium fumarate, metal organic framework

1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızda sıklıkla karşılaştığımız, vücudumuzda yüksek miktarda bulunan ve aynı şekilde yeryüzünün yaklaşık % 75 ini kaplayan su, gerek insanlar gerekse tabiatta bulunan bütün canlılar için önemli bir yaşam kaynağıdır, insan varlığının temel kaynağı olarak suyu tanımlayabiliriz. Hayatımızda bu denli önemi bulunan su, çeşitli sebeplere bağlı olarak; sanayinin hızlı bir şekilde gelişiyor olması, artan dünya nüfusu, kentleşmenin hız kazanması, yoğun tarımsal faaliyetler gibi sebepler ile önemli ölçüde kirlenmekte ve kaynakları azalmaktadır. Mevcut sebepler ile oluşan kirlilikler, insan ve çevre sağlığını ciddi derecede tehdit altına almaktadır (Demirel, 2016). Suların kirlenmesine sebep olan etmenlerden biri olan ilaç atıkları, hem içme hem de sulama su kaynaklarına ulaşmaktadır. İlaç atıkları sulara sadece ilaç üretim tesislerinden değil, insan atıklarından ve bireysel farmasotik atıklardan gelmektedir. İlaç atıklarının sularda yarattığı tehlikenin boyutu, bu konuya ciddi derecede odaklanılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Farmasotiklerin kullanımıyla oluşan mikrokirleticilerin ekosistemde varlığı son yıllarda ciddi bir artış eğilimindedir (Dökmeci, 2009). Bu artışın etkisi olarak içme ve atık sulardan farmasotik aktif maddelerinin bertaraf edilmesi oldukça önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, FAM' ların sistemden uzaklaştırılmasında kullanılabilecek en etkili yöntemlerden biridir (Önsöz, 2019)

Diklofenak sodyum (DS), nonsteroidal yapıda bulunan analjezik ve antipiretik etkilere sahip olan kuvvetli bir antienflamatuar ilaçtır. Diklofenak sodyum $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ kimyasal formulüne sahiptir ve molekül ağırlığı 318,13 g/mol' dür. Diklofenak sodyum, romatizmal rahatsızlıklarda, ağrı ve eklem enflamasyonlarında etkili olmaktadır (Çiltaş, 2014). Diklofenak sodyum kokusu olmayan, kristal toz formunda bulunan sarı-beyaz rengi bulunan bir bileşiktir. Bu farmasotik, vücuda alınmasıyla birlikte metabolize olur ve ilacın bir kısmı dışkı yolu ile atılır, % 1' den daha az dozu ise değişmeden idrar yolu ile atılır (Hatun Altın ve ark., 2020).

Siprofloksasin (CIP), bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan güçlü bir antibiyotiktir. $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ kimyasal formulüne sahip ve molekül ağırlığı 385,8 g/mol' dür. Bu antibiyotik kinolon grubu antibiyotik olup, daha çok idrar yolu enfeksiyonlarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Dikici ve ark., 2015).

Bu iki farmasotik aktif maddenin, atık ve içme sularından uzaklaştırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

DS, su kaynaklarından uzaklaştırılmasında çınar ağacı meyvesinden sentezlenen aktif karbonu kullanmıştır (Avcu, 2019). Bir başka çalışmada ise Altın ve arkadaşları (2020) ileri oksidasyon proseslerinden UV, UV/H_2O_2, UV/TiO_2 ve UV/ZnO prosesleri ile diklofenak sodyumu uzaklaştırma çalışması yapmışlardır. Akbulut' un (2020) yaptığı bir çalışmada ise DS Foto-fenton prosesi ile ortamdan giderimini sağlamıştır.

Siprofloksasinin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında, El-Shafey ve arkadaşları (2012), adsorbent olarak hurma yaprakçıklarından aktif karbon sentezleyerek, siprofloksasini sulu çözeltiden uzaklaştırma çalışması yapmışlardır. Igwegbe ve arkadaşları (2021), manyetik N katkılı gözenekli karbon, silika bazlı ƛ-karagenan adsorbent ve MgO/kitosan/grafen oksit nano tabakaları ile siprofloksasini sulu ortamlardan alma çalışması yapmış olup, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine manyetik N katkılı gözenekli karbon ile ulaşılmıştır. Zhang ve arkadaşları (2017), pirinç kabuğu kalıntısından elde edilen aktif karbon vasıtasıyla siprofloksasini sıvı fazdan uzaklaştırılması konusunda çalışma yapmıştır. Sharma ve arkadaşları (2022), gözenekli Zn/Fe katmanlı çift hidroksit bazlı adsorbent kullanılarak, siprofloksasinin adsorpsiyonu hakkında çalışma yapmışlardır.

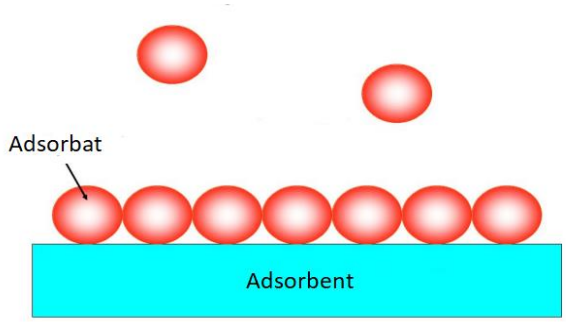
Çalışmaları incelediğimizde, siprofloksasinin ve diklofenak sodyumun sulu ortamdan uzaklaştırılmasında zirkonyum fumarattan yararlanılmadığı görülmüştür. Bu çalışmada adsorbent olarak metal organik kafes bileşiği olan zirkonyum fumarat kullanılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz moleküllerinin bir katı yüzeyinde konsantrasyonunun artmasıyla meydana gelen bir prosestir. Yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye adsorbat (adsorplanan), yüzeyinde transferin gerçekleştiği maddeye ise adsorbent (adsorplayan) denilmektedir (Demir ve ark., 2014). Adsorpsiyon, sıvı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı gibi iki faz arasında etkileşim ile gerçekleşir. Bu iki yüzeyin temas noktası 'ara yüzey' olarak tanımlanır. Adsorpsiyon prosesinde, adsorbent yüzeyinin sahip olduğu nitelikler adsorpsiyon hızını önemli ölçüde

etkilemektedir. Aynı şekilde bu özellik adsorplanan madde miktarına da tesir etmektedir (Özdemir, 2005). Adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbentin yüzey etkileşim türlerine göre ikiye ayrılarak, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon; etkileşimin zayıf olduğu Van der Walls kuvvetleri sonucu meydana gelir. Bağların bu denli zayıf olması prosese tersinir olma avantajını sunar. Bu avantaj adsorbentin yeniden kullanılmasına imkân vermektedir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin sıfır olması, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesini sağlar. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bağlarla güçlü çekim kuvvetleri oluşmaktadır. Ve kimyasal adsorpsiyon tek bir tabaka da gerçekleşmektedir (Avcu, 2019).



Şekil 2.1: Adsorbent üzerine adsorbatın adsorpsiyonu (Dube, 2020).

Bir adsorbatın, adsorbent üzerine adsorpsiyonu 3 temel adımda gerçekleşmektedir.

a) Film Difüzyonu: Çözünmüş adsorbatın, adsorbent moleküllerinin içine dâhil olarak bir film tabakası oluşturması.

b) Gözenek Difüzyonu: Adsorplanan moleküllerin, adsorbentin gözeneklerinden çekirdeğe doğru difüzyonu.

c) Adsorbent Yüzeylerine Adsorbatların Nüfuz Etmesi: Adsorbent yüzeyine, adsorbatların bağlanarak tutunma meydana getirmesi (Aytan, 2010).

2.1.1. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH' da adsorbatın adsorbent tarafından ne kadar adsorbe edildiğini gösterir. Adsorbentin yüzeyinde toplanan maddenin miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan maddenin miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında adsorpsiyon izotermleri kullanılır. Ama genellikle İzoterm modelleri adsorpsiyon prosesinin karakterizasyonunda kullanılır (Awad ve ark., 2020).

Deneysel sonuçların yorumlanması için adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleridir. Çalışmamızda Langmuir ve Freundlich izotermleri ile adospsiyon karakterizasyonu yapılmıştır.

2.1.1.1. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbat miktarı ile çözeltideki denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklamak üzere kullanılmıştır. Freundlich 1906' da adsorpsiyon denklemini tanımladı. Freundlich izoterminde adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlı olmayan, homojen olmayan enerji seviyesine sahip heterojen bölgelerde oluştuğu varsayılır (Song, 2013).

Freundlich izoterm modeli aşağıda bulunan eşitlik ile ifade edilir;

$$q_e = K_f . C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1)$$

Eşitliğin lineer forma dönüştürüldüğünde, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

$ln\ q_e$ ile ln C_e arasında grafik çizildiğinde, grafiğin eğiminden n (boyutsuz heterojenlik faktörü), grafiğin kesim noktasından ise K_f değerleri hesaplanır.

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

C_e: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu

K_f: Freundlich izoterm sabiti (mg/g)

K_f sabiti, adsorpsiyon bağının kuvveti ve n sabiti ise bağ dağılımıyla ilişkilidir.

n<1 ise bağ enerjileri yüzey yoğunluğu ile artar.

n>1 ise bağ enerjileri yüzey yoğunluğu ile azalır.

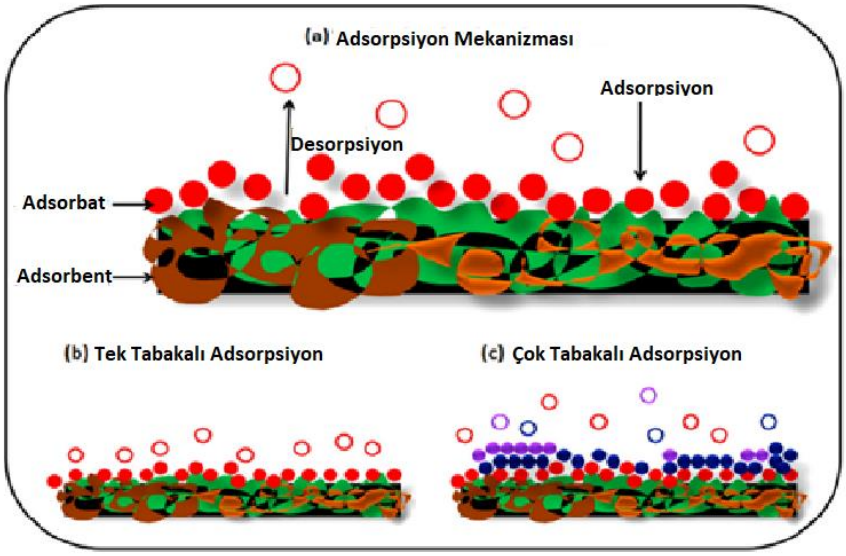
n=1 ise tüm yüzey bölgeleri eşdeğerdir.

n>1 den durumu genel olarak yaygındır. Bu adsorbent - adsorbat arasındaki etkileşimin azalmasına neden olan herhangi bir faktörden kaynaklı olabilir (Reed, 1993).

2.1.1.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından yeni bir adsorpsiyon modeli olarak sunulmuştur. Bu izoterm de, Langmuir adsorpsiyonun doğada tek tabakalı olduğunu, tek tip enerji seviyesine sahip adsorbent yüzeyinde sadece homojen bölgelerde gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Song, 2013).

Bu modelde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir artış göstermektedir. Adsorpsiyon denge durumuna ulaştığında, adsorbent yüzeyinde biriken adsorbatın tek tabaka halinde olduğu ve yüzeyde adsorplanmış adorbat miktarının ise değişmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon hızını, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbatın konsantrasyonu belirlemektedir (Yenial ve Bulut, 2018).



Şekil 2.2: (a) Genel adsorpsiyon mekanizması, **(b)**Tek tabakalı adsorpsiyon, **(c)** Çok tabakalı adsorpsiyon (Gupta ve ark., 2021).

Langmuir izoterminin eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (2.3)$$

Denklemde yer alan değerler ise;

C_e: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

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

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

K_L: Langmuir izoterm sabiti (L/mg).

Bu eşitlikte C_e ile C_e / q_e arasında çizilen grafikte, grafiğin eğimi $1/q_m$ ' i verecektir. q_m değeri tespit edildikten sonra, denklemin kesim noktası ile ($1 / K_L$ x q_m)' i tespit edip, bu eşitsizlikten de K_L değeri hesaplanır.

Langmuir izoterminde boyutsuz bir büyüklük olarak tanımlanan ayırma faktörü R_L değerini veren eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L\ C_0} \qquad (2.4)$$

2.1.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesinde, yüzeyinde birikim yapan adsorbent ile yüzeyde biriken adsorbat arasındaki çekim kuvvetleri rol oynar. Ve bu çekim kuvvetlerinin etkisine göre üç tür adsorpsiyon prosesinin varlığı söz konusudur.

2.1.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

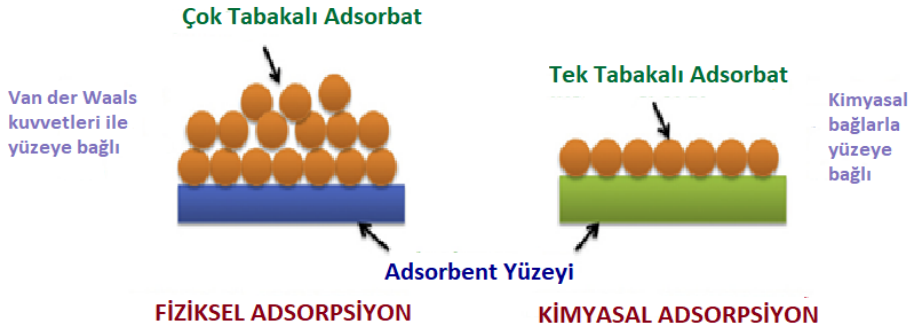
Fiziksel adsorpsiyon, aynı maddenin komşu atomları ile olan bağlarının sonucu olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon bu tür yüzeylerde Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan doğal çekici kuvvetler vasıtasıyla gerçekleşir. Bu tip adsorpsiyon, uygun sıcaklık ve basınç şartları mevcut olduğunda, adsorbent yüzeyinde adsorbetin çoklu katmanları şeklinde olabilir. Bu adsorpsiyonda, çekim kuvvetleri 40 kj/mol' den daha düşüktür. Bu sebepten dolayı bu tip adsorpsiyonda yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaz ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisi gerektirmez (Aljamali, 2021).

Genel olarak Van der Waals kuvvetlerinin etkileşimine bağlı bir adsorpsiyon türü olan fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat molekülü ile adsorbent yüzey atomu arasında kimyasal bir bağ yoktur. Moleküler arasında elektron transferi de yoktur (Wang, 2010). Fiziksel adsorpsiyonun tersinir proses olmasından dolayı da desorpsiyona imkan tanımaktadır.

2.1.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülü arasında tek tabakalı formları ve güçlü kuvvetleri içeren adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon tüm adsorbentin yüzeyi komple kaplandığında durur.

Bu adsorpsiyonda, adsorbent yüzeyleri adsorbe edilen atomlar veya moleküller ile kimyasal bağ oluşturma eğiliminde olduğundan elektronik olarak doymamış yüzeylerde meydana gelir. Adsorbent yüzeyi ile adsorbent malzeme arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonun ilk adımı olarak, bu tip adsorpsiyon yüksek bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar, ayrıca yüksek sıcaklıklara meydana gelmektedir (Aljamali, 2021).



Şekil 2.3: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi (Sarkar, 2016).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon proseslerinin farkları aşağıdaki tabloda listelenmiştir.

Tablo 2.1: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların karşılaştırılması (Şahinoğlu, 2013).

	Fiziksel Adsorpsiyon	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Etkin Kuvvetler	Van der Waals Kuvvetleri Kimyasal bağ ve elektron transferi yok	Kimyasal bağ kuvvetleri
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda meydana gelir.	Yüksek sıcaklıklarda meydana gelir.
Adsorpsiyon ısısı (kj/mol)	< 40	>80
Adsorpsiyon katmanı	Çok katmanlı	Tek katmanlı
Tersinirlik	Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Proses hızı	Çoğunlukla hızlıdır.	Adsorpsiyon hızı, aktifleşme enerjisine bağlıdır.

2.1.2.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon başka bir deyişle değişim adsorpsiyonu, adsorbat ve adsorbent yüzeyinde oluşan elektriksel çekimden doğan adsorpsiyondur. Zıt yüklü olmalarından kaynaklı oluşan çekim bu adsorpsiyonun gerçekleşmesine sebep olur. Elektrik yükünün fazla olması adsorpsiyon kapasitesini arttırır, aynı şekilde iyon çapının küçük olması da adsorpsiyonu pozitif yönde destekler (Dumanlı, 2011).

2.1.3.Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon prosesine etki eden birçok parametre mevcuttur. Gerçekleştirilen çalışmaların değerlendirilebilmesi için bu faktörlerin incelenmesi çok değerlidir.

Prosese etki eden parametler aşağıdaki şekilde listelenmektedir.

- ✓ Adsorbatın özellikleri
- ✓ Adsorbentin özellikleri
- ✓ Sıcaklık etkisi
- ✓ pH etkisi
- ✓ Temas süresinin etkisi
- ✓ Adsorbent miktarının etkisi

2.1.3.1. Adsorbatın Özellikleri

Adsorpsiyon prosesine etki eden parametrelerden en önemlisi adsorbatın sahip olduğu özelliklerdir. Bu özellikler adsorbatın kimyasal yapısı, çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, hazırlanan çözeltideki derişimi gibi özellikler adsorpsiyon prosesine etki etmektedir.

Adsorbatın çözünürlüğünün artması, çözücü ile çözünen arasındaki bağın kuvvetini arttırır ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon verimliği azalmaktadır (Weber, 1972).

Adsorbatın molekül büyüklüğünün artması, adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Bunun sebebi olarak, büyük molekül yapısına sahip adsorbatın, adsorbentin gözeneklerine nüfuz etmesi güçleşeceğinden dolayı adsorpsiyon verimliliği düşecektir (Etci, 2008).

2.1.3.2. Adsorbentin Özellikleri

Adsorbentin sahip olduğu özellikler adsorpsiyon prosesine etki eden parametrelerden biridir. Adsorbentin yüzey alanı, gözenek hacmi, tanecik boyutu gibi özellikler prosesin verimliliğini etkilemektedir.

Adsorbentin sahip olduğu tanecik boyutu ne kadar küçük ise adsorbentin yüzeyine o kadar fazla adsorbat nüfuz edecektir ve bu da adsorpsiyon kapasitesini arttıracaktır. Adsorpsiyon

prosesinde, adsorbentin yüzey alanının büyük olması adsorbent ile adsorbat arasındaki temas yüzeyinin artmasına sebep olur. Temas yüzeyinin artmasıyla daha fazla adsorbat adsorbent yüzeyine tutunur ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon verimliliği artar (Kopaç ve Sulu, 2019).

Adsorpsiyon prosesinde adsorbentin gözeneklerin hacmi ve boyutu önemlidir. Ama asıl önemli olan adsorbentin gözenek boyutunun, adsorplanacak molekülün büyüklüğü ile orantılı olmasıdır. Adsorbent 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).

2.1.3.3. Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle, Le-chatlier Prensibi' ne göre, adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklık azaldıkça artmalıdır. Aslında fiziksel adsorpsiyon durumunda böyle olduğu bulunmuştur çünkü Van der waals kuvvetleri düşük sıcaklıklarda güçlüdür. Bununla birlikte, kimyasal adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla önce artar ve sonra azalmaya başlar. Ayrıca adsorpsiyona sıcaklığın etkisi, deneysel su ve atıksulardan adsorpsiyon uygulamalarında çok etkin değildir. Çünkü sıcaklıktaki küçük değişiklikler, adsorpsiyon sürecinde ciddi bir etki oluşturmamaktadır (Ceryan, 2017).

2.1.3.4. pH Etkisi

pH, adsorbent ile adsorbatın temas noktalarına etki etmesinden dolayı adsorpsiyon prosesine tesiri olan önemli bir parametredir. Çünkü yüzeyde bulunan mekanizmaya doğrudan etki etmektedir. pH değeri adsorbentin iyonlaşma derecesini, sahip olduğu yüzey yükünü ve adsorbatın türünü etkilemektedir. Bununla birlikte pH değerinin değişmesiyle çözünen yapının konsantrasyonu değişecektir, bu da adsorpsiyon derecesini değiştirir (Kahraman & Edebali, 2016).

2.1.3.5. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi adsorpsiyon prosesine etki eden önemli paratmetrelerden biridir. Çünkü sürecin verimlilik performansını belirlemek için de ölçüt olduğu söylenebilmektedir. Adsorpsiyon sürecinin başında adsorbent yüzeyinde aktif bölgelerin boş olmasından kaynaklı olarak ilk etap süreç hızlı başlamaktadır. Temas süresinin artmasıyla adsorplanan madde miktarı da artacaktır. Fakat zamanla adsorbent yüzeyinin, adsorbat molekülleri tarafından dolmasıyla birlikte adsorpsiyon daha yavaş devam edecektir ve adsorbent yüzeyi doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon süreci dengeye ulaşmıştır (Özdes ve ark., 2011).

2.1.3.6. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon prosesine etki eden parametrelerden biri de adsorbent olarak kullanılan malzemenin miktarıdır. Sabit bir hacimde, adsorbent miktarındaki artış bu moleküllerin birbirleriyle olan yakın temasını arttıracağından dolayı adsorbent parçacıklarının çevresinde yığılmalar oluşturabilecektir. Bu yığılmalar ise adsorbe edilecek adsorbatın adsorbent yüzeyine ulaşmasını ve tutulumunu güçleştirecektir. Bu durum da adsorpsiyon kapasitesine negatif yönde etkiye sebep olacaktır (Kavcı, 2021).

2.1.4.Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, adsorbent ile adsorbe edilen malzemeye temas süresinin etkisinin bulunmasına imkân tanımasının yanında, adsorpsiyon hızının adsorpsiyonun hangi basamağıyla belirlendiğini açıklamaktadır. Adsorpsiyon dört temel adımdan oluşmaktadır.

İlk adımda, gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbe edilen madde, adsorbenti örten bir film tabakasına doğru yayılır, bu basamak hızlıdır ve oran belirleyici değildir. Ancak, adsorbentin olduğu faz ise hareketsiz olup, en yavaş olanıdır ve bu basamak adsorpsiyon hızını belirler. Buna göre ikinci adımda, film tabakasına ulaşan adsorbat adsorbentin gözeneklerine doğru hareket eder ve bu harekete film-kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu denir. Bir sonraki adımda, adsorbe edilen madde adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye doğru hareket eder. Adsorbentin gözenek delikleri içinde hareket ederek adsorpsiyon meydana gelir ve buna gözenek difüzyonu denir. Genel olarak adsorpsiyon hızı, gözenek difüzyonu veya film kütlesi transfer adımları ile belirlenir. Son olarak, adsorbe edilen madde adsorbentin gözenek yüzeyinde adsorbe edilir ve bu adım, adsorpsiyon işleminin en hızlı adımıdır (Uzunsakal, 2012).

Adsorpsiyon prosesinin karakterizasyonunda, adsorbent yüzeyine adsorplanacak maddenin adsorpsiyonunda nasıl bir mekanizmanın etkin olduğunu tespit etmek üzere kullanılan kinetik modeller mevcuttur. Bu kinetik modeller vasıtasıyla da adsorpsiyon hız sabitleri de tespit edilmektedir (Kul ve ark., 2019).

Adsorpsiyon oranını belirlemek için kullanılan kinetik modeller şu şekildedir:

- ✓ Yalancı birinci dereceden kinetik model
- ✓ Yalancı ikinci dereceden kinetik model

2.1.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci derece kinetik model aşağıda, eşitlik (2.5) ile ifade edilmiştir (Baytar, 2018).

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1\,(q_e - q_t) \qquad (2.5)$$

q_t: Herhangi bir t anında birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_e: Dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
k_1: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)
t : Süre (dak)

2.5 eşitliğinin, t=0 için q_t= 0 ve t= t için q_e= q_t sınır koşulları baz alınarak integrali alınıp, lineer forma getirildiğinde aşağıda (2.6) eşitliği elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \qquad (2.6)$$

Elde edilen bu denklemden;

t ile ln(q_e-q_t) ye karşı çizilen grafikte, grafiğin eğimi bize (-k_1) i verecektir.

Kesim noktasından ise ln q_e değerinden $q_e$değeri hesaplanır.

2.1.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Ho ve Mckay tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıda eşitlik 2.7 ile ifade edilmiştir (Ho & Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2\,(q_e - q_t)^2 \qquad (2.7)$$

q_t: Herhangi bir t anında birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

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

t : Süre (dak)

2.7 eşitliğinin, t=0 için q_t= 0 ve t= t için q_e= q_t sınır koşulları baz alınarak integrali alınıp, lineer forma getirildiğinde aşağıda (2.8) eşitliği elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} \times t + \frac{1}{{q_e}^2 \times k_2} \qquad (2.8)$$

Elde edilen bu denklemden;

t ile $\frac{t}{q_t}$ ye karşı çizilen grafikte, grafiğin eğiminden q_e değeri,

q_e nin hesaplanmasından sonra da, grafiğin kesim noktasından k_2 sabiti bulunur

2.1.5.Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinde termodinamik parametreler, içsel enerji değişimleri üzerine derinlemesine bilgi sağladıkları için adsorpsiyon prosesini değerlendirmek için gereklidir. Başka bir deyişle prosesin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini tespit etmek için termodinamik parametrelerin bilinmesi gerekir (Chen ve ark., 2012).

Adsorpsiyonu termodinamik açıdan değerlendirebilmek için Gibbs serbest enerji değişimi, serbest entalpi değişimi ve serbest entropi değişimlerinin değerlendirilmesi gereklidir. Sabit basınçta gerçekleşen reaksiyonlarda sisteme giren veya sistemden çıkan ısıya entalpi denir.

Entalpi değeri ölçülemez, sadece sisteme giren ve çıkanlar arasındaki fark bize entalpi değerini belirler. Bu durum kimyasal bir tepkime de oluyor ise aradaki fark entalpi değişimi (ΔH^0)olarak isimlendirilir. ΔH^0 değerinin pozitif veya negatif olması bize sistem hakkında bilgi verir. Pozitif ΔH^0 değeri endotermik adsorpsiyon gerçekleştiğini, negatif ΔH^0 değeri ise ekzotermik adsorpsiyon gerçekleştiğini gösterir.

Entropi tanımı genel bir ifade ile sistemde bulunan düzensizliğin bir belirtecidir. Termodinamikte entropi saptanamaz, sadece değişikliği tespit edilebilir. Yani sistemde düzensizlik artıyorsa sistemin entropisi artar, sistemde düzensizlik azalıyorsa entropisi azalır. Adsorpsiyonda ise entropi şu şekilde tanımlanır; sıvı ortamda bulunan düzensiz halde bulunan adsorbat molekülleri, adsorbent yüzeyinde tutunarak düzenli forma geçtiğinden dolayı adsorpsiyonda entropideki değişim (ΔS^0) genel itibariyle negatif işaretlidir (Gündüzoğlu, 2008). ΔS^0' nin pozitif değerleri katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Zeybek, 2019).

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), kimyasal bir reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösterir. ΔG^0, sıfırdan küçükse reaksiyonlar belirli bir sıcaklıkta, serbest enerjisi azaldığından dolayı kendiliğinden gerçekleşir. Adsorpsiyonun gerçekte uygulanabilirliğinin kontrolü Gibbs serbest enerji değerinin negatif olması ile sağlanır (Kurtulbaş, 2017).

Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), aşağıda eşitlik 2.10 ile ifade edilir.

$$\Delta G^0 = -R\,T \ln K_c \qquad (2.10)$$

Ayrıca 2.11 de ifade edilen standart Gibbs serbest enerji denklemi;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \qquad (2.11)$$

2.10 ve 2.11 eşitliklerini birleştirip, $\ln K_C$ değeri formulize edilir.

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{R\,T} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (2.12)$$

Denklemde yer alan değerler;

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: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K)
T: Mutlak sıcaklık (K)
K_c: Adsorpsiyon denge sabiti

Denklem 2.12 den yola çıkarak;
1/T ile ln K_C ye karşı çizilen grafikte, grafiğin eğiminden ΔH^0 değeri hesaplanır, grafiğin kesim noktasından da ΔS^0 değeri elde edilir.

2.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN FARMASOTİK AKTİF MADDELER

2.2.1. Diklofenak sodyum

Diklofenak sodyum, İngiliz bilim adamları tarafından, fenilasetik asit ilaç olarak 1973 yılında geliştirilmiştir. DS, sahip olduğu birkaç özelliğinden kaynaklı, güvenli kabul edilen ilaç kategorisinde olan, dünya da en yaygın olarak kullanılan (NSAİİ) nonsteroidal yapıda anti-inflamatuar özelliğe sahip ilaçlardan birisidir (Çardak, 2019). Nonsteroidal anti-inflamatuvar ilaçlar anti-romatizmal ilaç kategorisinde bilinirler. NSAİİ' ların etki mekanizmasi prostaglandin (PG) sentetaz enzimini bloke ederek, yangıyı azaltır, ateş yükselmesini engeller ve ağrı kesici etki gösterir (Gökçimen ve Malas, 2003). NSAİİ' ler düşük dozlarda analjezik etki gösterir, daha yüksek doz alımında ise hem analjezik hem de antiinflamatuar etki gösterirler.

Diklofenak sodyum, 2-[2-(2,6-diklorofenil) aminofenil] asetik asit-monosodyum tuzu yapıda, nonsteroidal formda bulunan analjezik (ağrı kesici) ve antipiretik (ateş düşürücü) etkilerede sahip olan, oral (%70) ve dermal uygulama, göz damlası ve enjeksiyon olarak kullanılan kuvvetli bir antienflamatuar ilaçtır. Diklofenak sodyum $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ kimyasal formulüne sahip, molekül ağırlığı 318,13 g/mol' dür. Diklofenak sodyum öncelikle romatoid artrid, osteoartrit ve ankilozan spondilit gibi durumların neden olduğu iltihaplanma ve ağrı tedavisi için kullanılır. Diklofenak sodyum, dünya genelinde yıllık 900 tonun üzerinde bulunan bir

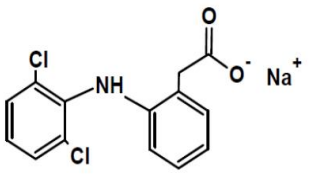
tüketim kapasitesiyle, Voltaren, Dicloron, Dolorex, Cataflam gibi ticari isimler ile pazarlaması yapılan, en yaygın tüketilen NSAİİ ilaç kategorisindedir (Çiltaş, 2014), (Sarı, 2013), (Zhang ve ark., 2008). Bu ilacın bu denli yaygın kullanılmasından kaynaklı, genel bir ifade ile doğadan, yeraltı sularından ve içme sularından giderilmesi için çok fazla çalışmalar yapılmaktadır.

Diklofenak sodyum kokusu olmayan, kristal toz formunda, sarı-beyaz rengi bulunan bir bileşiktir. Diklofenak sodyumun sudaki çözünürlüğü zor ve yavaştır. Metanolde çözünmesi kolaydır. Bu farmasotik maddenin, vücuda alınmasıyla birlikte metabolize olur ve ilacın bir kısmı dışkı yolu ile atılır, % 1' den daha az dozu ise değişmeden idrar yolu ile atılır (Hatun Altın ve ark., 2020).



Şekil 2.4: Diklofenak sodyum etken maddesi (Kabak, 2008).

Tablo 2.2: Diklofenak sodyumun fiziko-kimyasal ve farmakolojik özellikleri (Lonappan ve ark., 2016).

Molekül Formülü	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Kimyasal Yapısı	
Molekül Ağırlığı	318,13 g/mol
Cas No	15307-79-6
Suda Çözünürlüğü (25°C)	21,3 g/L

Erime ve Kaynama Noktası	283–285 °C ve 412 °C (760 mm Hg)
pK_a	4,20
Kullanım Alanı	Analjezik, antipiretik ve anti-enflamatuar
Kullanım Şekli	Oral, rektal ve deriye doğrudan uygulama şeklinde
Uygulama Alanı	İnsanlar ve hayvanlar

Diklofenak sodyum kısa yarı ömürlü NSAİİ kategorisinde yer alıp, yarılanma ömrü 1-2 saat arasındadır. Diklofenak sodyum kullanım dozu olarak 50 mg lık günde 3 kere, 75 mg' lık günde 2 kere olacak şekildedir (Akıcı ve ark., 2017).

Diklofenak sodyumun oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü 21,3 g/L'dir. Kolloidal parçacıklara tutunabilme kabiliyetinden dolayı yüzeysel sularda da yüksek bir hareketliliğe sahiptir. Bir kimyasal maddenin su, toprak veya sedimentte saptanan yarı ömrü 60 günün üzerinde ise bu kimyasal dayanıklı, 180 günün üzerindeyse bu kimyasal çok dayanıklı kategorisinde kabul edilir ve ortamda uzun yıllar ayrışmadan kalabileceği belirtilmektedir. Aşağıdaki tablo 2.3 de görüldüğü üzere toprakta, sedimentte ve atıksu arıtma tesislerinde belirlenmiş olan yarı ömür değerinin oldukça yüksek seviyede olması, diklofenak sodyumun arıtılabilirliğinin zorluğunun bir belirtecidir. Aynı zamanda Diklofenak yüksek kronik toksisiteye sahip de bir kimyasaldır (Balık ChV değeri 4,6 mg/L) (Özdemir, 2015)

Tablo 2.3: Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi[a] (Özdemir, 2015).

	Çevrede Dağılım (%)[b]				**Yarı Ömür (gün)**				**BCF[c]**	**Balık ChV[d] (mg/L)**
	Su	Toprak	Sediment	Hava	Su	Toprak	Sediment	Hava		
Diklofenak	10	82	8	0	38	75	340	0,096	3,2	4,6

[a] U.S. EPA PBT Profiler kullanılarak tahmin edilmiştir (U.S. EPA, 2010)

[b] Kimyasal salınım kapsamında havada, suda ve toprakta dağılım senaryosu III. seviye multimedya modeli ile hesaplanmıştır.
[c] BCF, biyokonsantrasyon katsayısı
[d] ChV, Balık kronik toksisite değeri

Diklofenak sodyumun bu denli yaygın tüketiminden kaynaklı, atık sularda ciddi derecede DS kalıntılarına rastlamak mümkündür. Diklofenak sodyumun tam olarak ayrışmamasıdan dolayı, yüzey ve içme sularının, yoğun olarak DS içeriğine sahip olduğunu söylemek mümkündür (Vieno & Sillanpää, 2014). Diklofenak sodyum vücudumuza ulaştığında ciddi yan etkilere sahiptir. Bunlardan yaygın görülenleri gastrointestinal sistemde olası rahatsızlıklar, bulantı, kusma gibi çeşitli şikâyetlere yol açmaktadır.

2.2.2. Siprofloksasin

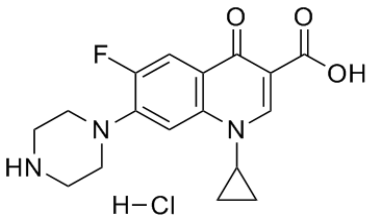
Florokinolonlar (FQ), güçlü sentetik antibiyotik kategorisindedir. Siprofloksasin, dünyada birçok ülkede, insan ve hayvanlarda çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yaygın olarak kullanılan FQ sınıfında antibiyotiktir (Genç ve Doğan, 2013). Siprofloksasin, 1987 tarihinde kullanılmaya başlanmıştır ve o tarihten bu yana Amerika da en çok kullanılan, reçete edilen antibiyotik olarak kayıtlara alınmıştır. Türkiye de ise 1989 yılında kullanılmaya başlanmış olup ve bizde bulunan kayıtlara göre de, en çok reçete edilen ilk 5 antibiyotikten biridir (Arslan, 2018).

Siprofloksasin, 1-siklopropil-6-floro-1,4-dihidro-4-okso-7-(1-piperazinil)-3-kinolinkarboksilik asit olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal formülü ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$) olup, monohidroklorid monohidrat tuzu siprofloksasin hidroklorid formunda bulunur. Siprofloksasinin yarı ömrü 3,5 saattir.

Siprofloksasinin etki mekanizması, bakteride topoizomeraz II (DNA-jiraz) ve topoizomeraz IV'ün sentezinin inhibisyonudur. DNA sentezini inhibe ederek bakterisidal etki gösterir.

Siprofloksasinin, üriner sistem enfeksiyonları, gonorea, GİS enfeksiyonları, alt solunum yolu enfeksiyonları, osteomiyelit, diyabetik ayak ve intraabdominal enfeksiyonlar gibi Gram (+) ve Gram (-) bakterilerin neden olduğu enfeksiyonlarda genel olarak kullanılırlar (Arslan, 2018).

Tablo 2.4: Siprofloksasinin fiziko-kimyasal ve farmakolojik özellikleri.

Molekül Formülü	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Kimyasal Yapısı	
Molekül Ağırlığı	385,8 g/mol
Cas No	85721-33-1
Kullanım Alanı	Antibiyotik
Kullanım Şekli	Oral, göz ve kulak damlası ve damara doğrudan uygulama şeklinde
Uygulama Alanı	İnsanlar ve hayvanlar

Siprofloksasin, ilaç üreticilerinin atık sularından gelen, insanlarda tamamlanmamış ilaç metabolizmalarından kaynaklı suya karışmaktadır. Atıksu arıtma tesisinden bileşiklerin uzaklaştırılması için ayrıştırma etkili bir proses olmayabilir. Atıksu arıtma tesislerinde, CIP yalnızca kısmen giderilir ve kalan miktarlar yeraltı ve yüzey sularına ulaşabilir. CIP' in, atıksularda ve yüzey sularında düşük konsantrayonlarında bile varlığı, antibiyotiğe karşı direnç oluşturabilir (Genç ve Doğan, 2013).

CIP' in su ve atıksularındaki konsantrasyonu, 1 µg/L olarak ölçülmüştür, bununla birlikte hastanelerde atıksularda ölçülen konsantrasyon ise 3-87 µg/L, ilaç üretim fabrikalarında ise bu değer 31 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu sebep ile su kaynaklarından CIP' in uzaklaştırılması gittikçe artan bir şekilde önem kazanmıştır. CIP, diğer antibiyotikler ile kıyaslandığında, bu konuda literatürde çok fazla çalışma yer almamaktadır (Carabineiro ve ark., 2011).

CIP, çeşitli pH şartları altında yüksek suda çözünürlüğe ve atıksu sistemlerinde ve toprakta yüksek stabiliteye sahiptir (Genç ve Doğan, 2015), (Carabineiro ve ark., 2011).

2.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBENT

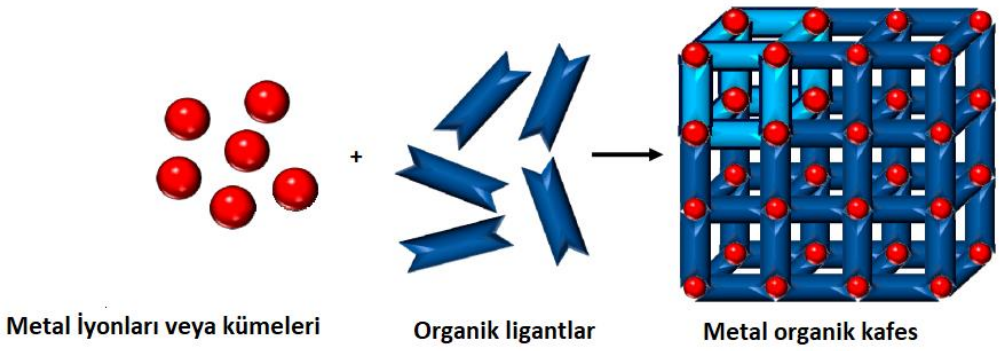
Bu çalışmada adsorbent olarak zirkonyum fumarat metal organik kafes bileşiği kullanılmıştır.

2.3.1. Metal Organik Kafes Bileşikleri

Metal organik kafes bileşikleri, metal iyonları ile organik ligantlar (poli-fonksiyonel organik moleküller) ile sentezlenen toz katılardır. Sentezlenen MOF bileşiğinde, kullanılan yapı birimlerinin çeşitliliğine, organik moleküllerin simetrisine ve metal iyonlarının koordinasyon sayısına bağlı olarak çok farklı yapı ve özellikte malzemeler sentezlenebilir. İstenilen özellikteki moleküler yapıların oluşturulmasına imkan vermesi, MOF bileşiklerinin en önemli avantajlarındandır (Öztürk ve ark., 2013). Metal organik kafes kimyasında yer alan ligandların büyük bir çoğunluğu, bipiridil ve karboksilat bazlı bileşiklerdir (Rosseinsky, 2004), (Narin, 2019).

Yeni ve eşsiz bir gözenekli malzeme türü olan metal organik kafesler (MOF) veya gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP), koordinasyon bağlarıyla birbirine bağlanmış kristalimsi, uzun menzilli sıralı metal iyonları ve inorganik / organik ligand dizileridir. MOF' lar, çeşitlendirilmiş ve tasarlanabilir kafes/gözenek yapıları, yüksek gözeneklilik, yüksek yüzey alanı, geniş kafes esnekliği/dinamizmi gibi muazzam özellikleri ile tanınırlar (Liao ve ark., 2018).

Metal organik kafes bileşikleri metal iyonlarından veya metal iyon kümelerinden ve köprü oluşturan organik bağlayıcılardan oluşur (Wißmann ve ark., 2012). MOF bileşiğinin genel şematik gösterimi Şekil 2.5’ de yer almaktadır.

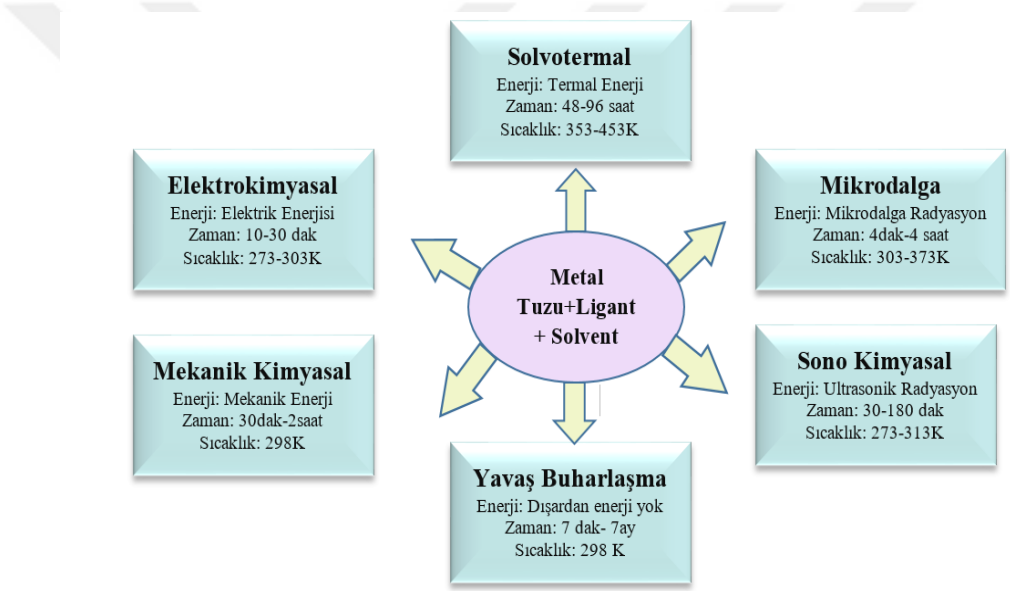


Şekil 2.5: MOF sentezinin şematik gösterimi (Carrasco, 2018).

Metal organik kafes bileşiklerinin, ultra yüksek gözenekliliğe (% 90’ a kadar serbest hacim) ve 6.000 m^2 /g' ın üzerinde olağanüstü iç yüzey alanına sahip olması, bu bileşiğin gaz depolamada, ilaç taşınımında, adsorpsiyon, medikal uygulamalarda, katalizde yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır (Zhou ve ark., 2012).

Metal organik kafes bileşiklerinin, yüksek hammadde maliyeti, düşük verim ve yüksek miktarda çözücü kullanımından kaynaklı olarak günümüzde endüstriyel alanda üretimi yapılmamaktadır.

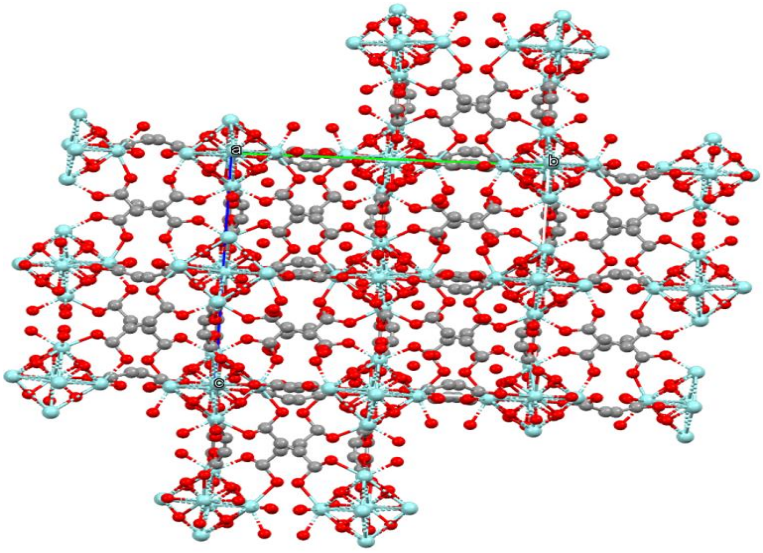
Metal organik kafes bileşiklerinin sentez yöntemleri aşağıda şekil 2.6’ da yer almaktadır.



Şekil 2.6: MOF bileşiklerinin sentez yöntemleri (Dey ve ark., 2013).

2.3.1.1. Zirkonyum Fumarat

Çalışmamızda adsorbent olarak zirkonyum fumarat bileşiği kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında sentezlenen Zr-fum solvotermal (hidrotermal) metod ile hazırlanmıştır.



Şekil 2.7: Zirkonyum fumaratın kristal gösterimi (Özçelik ve ark., 2022).

3. YÖNTEM

Bu bölümde, çalışmamızda adsorbent olarak üretilen zirkonyum fumaratın, sularda bulunan diklofenak sodyum ve siprofloksasin farmasotik aktif maddeleri üzerine adsorpsiyonunun çalışması yapılmıştır.

Adsorpsiyona etkileyen parametrelerden, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimi tespit etmek amacıyla temas süresi çalışmaları, adsorbent miktarının etkisi, pH etkisi, sıcaklık etkisi ve adsorbatın başlangıç derişiminin etkisi bu çalışmada incelenmiştir.

Zirkonyum fumaratın, diklofenak sodyum ve siprofloksasin farmasotik aktif maddelerinin adsorplanmasıyla ilintili izotermler, Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca ulaşılan veriler ışığında adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği çalışmaları da yapılmıştır.

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Deneylerde kullanılan kimyasallar; $ZrCl_4$, fumarik asit, dimetil formamid (Merck) , hidroklorik asit (Merck Cas No 7647-01-0), sodyum hidroksit (Merck Cas No 1310-73-2), etil alkol (Sigma Aldrich Co. Cas No 64-17-5), diklofenak sodyum ile siprofloksasin farmasotik aktif maddeleri

ise Sigma-Aldrich Co. firmasından tedarik edilmiştir. Ayrıca çözeltilerin hazırlanmasında distile saf su kullanılmıştır.

3.2. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

Denemelerde diklofenak sodyum ve siprofloksasin sulu çözeltilerinin konsantrasyonlarını ölçmek için PG-INSTRUMENTS-T60 UV Visible marka spektrofotometri kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Pg-Instruments-T60 UV Visible Spektrofotometre.

Zirkonyum fumarat adsorbenti ile diklofenak sodyum ve siprofloksasin ilaçlarının tartımında Mettler Toledo marka hassas terazi kullanılmıştır. Deney boyunca hazırlanan tüm çözeltilerin ph değerleri Mettler Toledo marka elektronik ph metresi ile ölçülmüştür. Spektrofotometri de kuvars cam küvetlerdeki çözeltide bulunan mikro düzeyde baloncukların giderilmesi için Protech marka Ultrasonik banyo kullanılmıştır. Adsorpsiyon sürecinde çalkalama işlemi için Nüve marka yatay çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Mettler Toledo pH metre



Şekil 3.3: Mettler Toledo hassas terazi.



Şekil 3.4: Nüve ST30 yatay çalkalayıcı

3.3. DİKLOFENAK SODYUM VE SİPROFLAKSASİN ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Adsorpsiyon prosesi üzerine farklı konsantrasyonlarda çalışmanın etkisini araştırmak amacıyla 7,5, 15, 25, 30, 50 mg/L olarak 5 farklı konsatrasyondaki Diklofenak sodyum çözeltileri ile 5, 7,5, 10, 15, 20 mg/L olarak 5 farklı konsantrasyondaki Siprofloksasin çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında 15 mg/L lik çözelti için, hassas terazide 15 mg DS ve CIP aktif maddeleri ayrı ayrı tartılıp, aktif maddelerin etil alkolde çözünmesi daha iyi olduğundan 100 mL lik etil alkolde çözülerek, çözünme tamamlandıktan sonra 1000 mL lik destile su eklenip çözeltiler balon jojelere alınmıştır. Tüm çözeltiler aynı talimatlar ile hazırlanmıştır.

3.4. ADSORBENTİN HAZIRLANMASI

3.4.1. Zirkonyum Fumarat Kristallerinin Hazırlanması

Çalışmamızda adsorbent olarak Zirkonyum fumarat bileşiği kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında sentezlenen Zr-fum hidrotermal metod ile hazırlanmıştır. Modulatör asit olarak HCl kullanılmıştır. Aktivasyon sıcaklığı 80 °C olarak ayarlanmıştır. $ZrCl_4$ (1 mmol) and fumarik asid (3 mmol) alınıp, 20 mL DMF (N,N-dimetilformamid) içinde çözülmüştür. Konsantre HCl (1 mL) solüsyonu, karışıma modülatör olarak eklenmiştir. Karışım paslanmaz çelik kapaklı (100 mL), teflon otoklava yerleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 120 °C, reaksiyon süresi ise 24 saattir. Reaksiyondan sonra, karışım spontan bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Nihai çökelti, sırasıyla DMF, distile su ve etanol ile yıkanmıştır. Bu elde edilen kristaller, gece

boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından aktivasyon prosesi 80 °C de vakum altında ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Zirkonyum Fumarat Karakterizasyonu

Zirkonyum fumaratın yüzey karakterizasyonu FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), XRD (X-ışını kullanarak kırınım spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TGA-DTA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri), BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı analizleri kullanılarak yapılmıştır. Zirkonyum fumarat su içeriği Karl Fischer metoduyla belirlenmiştir (Egashira, 2016). Numunelerin FTIR analizi, KBr metodu ile yapılmıştır. IR spektrumları, Bruker Alpha tarafından 400-4000 cm^{-1} arasında kaydedilmiştir XRD analizleri Rigaku D/Max-2200 difraktometre ile yapılmıştır. Ölçümler 2°/dk tarama hızı ile 2 ve 70° arasında gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri, N2 atmosferi altında, 20 ila 900 °C de uygulanan ölçümler 30 kV ve 200.000 × TGA (Hitachi STA-7200) 'de Quanta FEG 450. FE-SEM, FEI ile elde edilmiştir. Isıtma hızı 10 °C/dk. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC6000, Perkin Elmer) analizi N_2 atmosferi (20 mL/dk, 0–300 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk rampa hızı) altında uygulanmıştır. BET yüzey alanı analizi, Zr-Fum üzerine 77 K de N_2 adsorpsiyonuyla uygulanmıştır.

Fumarik asit bazlı metal organik çerçeveleri, su absorplayıcıları gibi kullanılabilir. Zr-fum' ın sıvı su adsorpsiyon kapasiteleri, Egashira ve arkadaşlarının metodu kullanılarak belirlenmiştir. Metoda göre, katı parçacıklar distile suda disperse edilmiş olup, sonra 24 saat 80 °C de vakum altında kurutulmuştur. Kurutulan partiküller 24 saat susuz asetonitril ile temas ettirilmiştir. Gözeneklerin içerisindeki su molekülleri bu çözücü ile ekstrakte edilmiştir. Asetonitrildeki su konsantrasyonu, kulometrik Karl-Fischer titrasyonu ile belirlenmiştir. Ayrıca, işlemden geçirilmiş Zr-fum nanopartikülleri nem içeriğinin belirlenmesi için asetonitril ile temas ettirilmiştir.

3.5. ÇALIŞMA METODU

Spektrofotometrede, hazırlanan diklofenak sodyum ve siprofloksasin aktif maddelerinin farklı konsantrasyonlarda bulunan çözeltilerinin absorbans değerleri ölçülmüştür ve bu ölçümler her iki çözeltinin maksimum pik yaptığı dalga boylarında yapılmıştır. Diklofenak sodyum 276 nm dalga boyunda (Kincl ve ark.,2004), siprofloksasin ise 275 nm dalga boyunda (Cazedey ve

Salgado, 2012) maksimum pik yaptığı için, bu dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır. Konsantrasyon ve absorbans değerlerinden kalibrasyon eğrisi grafiği oluşturulmuştur.

Çalışmada miktar tayini yapılmış zirkonyum fumarat adsorbentinden, belirli miktarda 100 mL lik erlenlere eklenmiştir. Daha sonra hazırlanan diklofenak sodyum ve siprofloksasin çözeltilerinden 20 mL alınarak, adsorbentin üzerine eklenmiştir. Ardından yatay çalkalamalı su banyosuna konularak adsorpsiyonun başlamasıyla belirli zaman aralıklarıyla, hazırlanmış iki çözeltiden numune alınarak UV spektrofotometrede değerler ölçülerek ve kaydedilmiştir. Spektrofotometrede okunan değerler Abs cinsindendir.



Şekil 3.5: Yatay çalkalamalı su banyosunda bulunan çözeltiler.

3.6. KALİBRASYON GRAFİKLERİNİN ÇİZİLMESİ

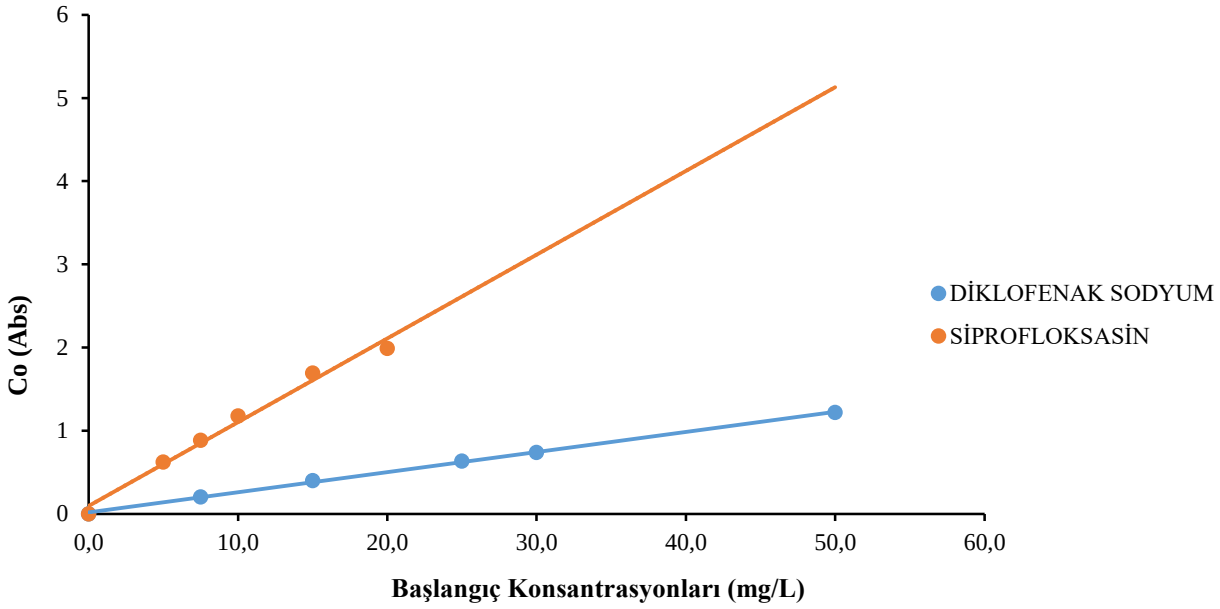
Kalibrasyon eğrilerinin çizebilmesi için, diklofenak sodyum 7,5, 15, 25, 30, 50 mg/L konsantrasyonlarında, siprofloksasin 5, 7,5, 10, 15, 20 mg/L konsantrasyonlarında 5 farklı çözelti hazırlanmıştır. UV spektrofotometrede ölçüm yapabilmek için su ile cihazın sıfır ayarı yapılmıştır. Öncelikle ölçüm yapılan çözeltiye göre dalga boyu ayarlanmıştır, diklofenak sodyumun maksimum absorbans verdiği değer 276 nm, siprofloksasin için ise 275 nm dir. Kuvars küvete her bir konsantrasyondaki çözelti numuneleri teker teker konulup, her bir çözeltinin absorbans değerleri okunmuştur. Okunan absorbans değerleri Abs cinsindendir. Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları ve okunan absorbans değerlerinden yola çıkarak bir grafik oluşturulur ve konsantrasyon - absorbans değerlerinin kesiştiği noktalar birleştirilerek kalibrasyon eğrisini elde etmiş oluruz. Çalışma sürecinde, kalibrasyon eğrisi çizilerek elde edilen denklem, yapılan diklofenak sodyum ve siprofloksasin deneylerinden elde edilen veriler ile birlikte kullanılarak tüm hesaplamalar yapılmıştır.

Tablo 3.1: Diklofenak sodyum çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarının spektrofotometrede okunan değerleri.

Diklofenak sodyum Çözeltisinin Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	**UV Vis Spektrofotometrede Okunan Absorbans Değeri (ABS)**
7,5	0,203
15	0,397
25	0,633
30	0,590
50	1,220

Tablo 3.2: Siprofloksasin çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarının spektrofotometrede okunan değerleri.

Siprofloksasin Çözeltisinin Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	**UV Vis Spektrofotometrede Okunan Absorbans Değeri (ABS)**
5	0,750
7,5	0,836
10	1,037
15	1,522
20	2,049



Şekil 3.6: Diklofenak sodyum ve siprofloksasine ait kalibrasyon eğrisi.

Tablo 3.3: Diklofenak sodyum ve siprofloksasinin kalibrasyon eğri denklemleri.

	Denklem	**R^2**
Diklofenak sodyum	y=0,0242x+0,0177	0,999
Siprofloksasin	y=0,1007x+0,0957	0,985

3.7. UYGULANAN DENEMELER

Gerçekleştirilen denemelerde, diklofenak sodyum ve siprofloksasin sulu ortamdan uzaklaştırma işlemi adsorpsiyon ile yapılmıştır. Diklofenak sodyum ve siprofloksasin için asidik ortamda adsorpsiyon verimliliği çok daha yüksek olduğu için, çözeltiler asidik hale getirilerek tüm denemeler uygulanmıştır. Adsorpsiyon prosesine etkileyen parametreler araştırılmıştır. Bu araştırmalarda adsorpsiyona sıcaklık, pH, temas süresi, adsorplanan maddelerin başlangıç konsantrasyonları, adsorbent miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan izoterm grafikleri oluşturulmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının tespiti için kinetik hesaplamalar yapılmıştır. İzoterm modeline karar vermek için de izoterm hesaplamaları

yapılmıştır. Son olarak termodinamik hesaplamalar yapılarak da ΔG^0, ΔS^0 ve ΔH^0 değerlerine ulaşılmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde UV spektrofotometrede ölçtüğümüz verileri, kalibrasyon eğrisi çizilerek elde edilen denklemler kullanılarak yüzde adsorpsiyon (Ads %) değeri ile adsorpsiyon kapasitesi (qe) değeri hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - Ce) \times V)/m \quad (3.1)$$

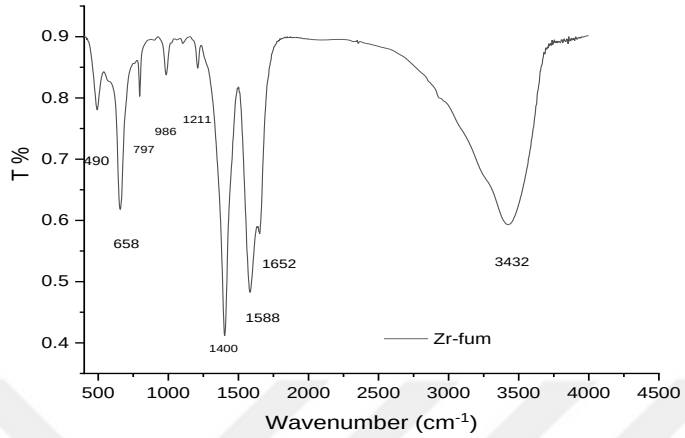
$$\text{Ads } (\%) = \frac{C_0 - Ce}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

- q_e: Dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- C_0: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
- C_e: Adsorbatın denge anında konsantrasyonu (mg/L)
- V: Çözeltinin hacmi (L)
- m: Adsorbent miktarı (g)

4. BULGULAR

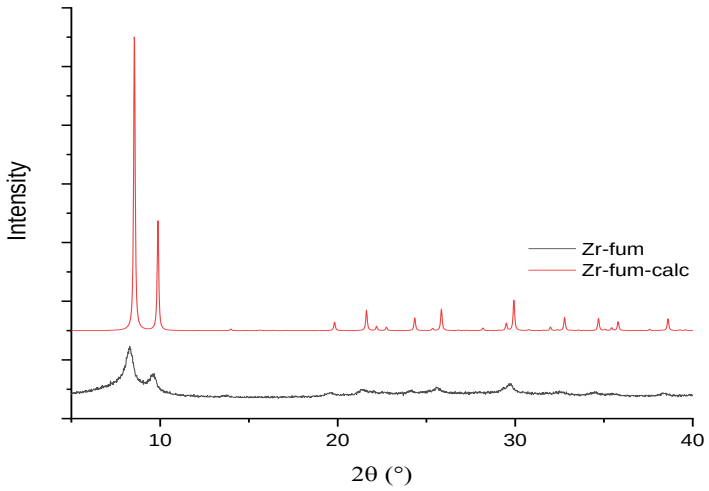
Bu çalışmada, adsorbent olarak üretilen zirkonyum fumarat bileşiği vasıtasıyla diklofenak sodyum ve siprofloksasin farmasotik aktif maddelerinin sulu sistemden uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyona etki eden pH, temas süresi, sıcaklık, adsorbent miktarı, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin prosese etkisi detaylandırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri kullanılmıştır. Adsorbent ile adsorbat arasındaki denge süreçleri Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılarak belirlenmiştir. Deneylerde elde edilen verilerden ΔH^0, ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik parametreleri de hesaplanmıştır. Tüm bu elde edilen veriler zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum ve siprofloksasinin adsorpsiyonun verimlilik performansını yansıtmaktadır.

4.1. ADSORBENTİN KARAKTERİZASYON BULGULARI



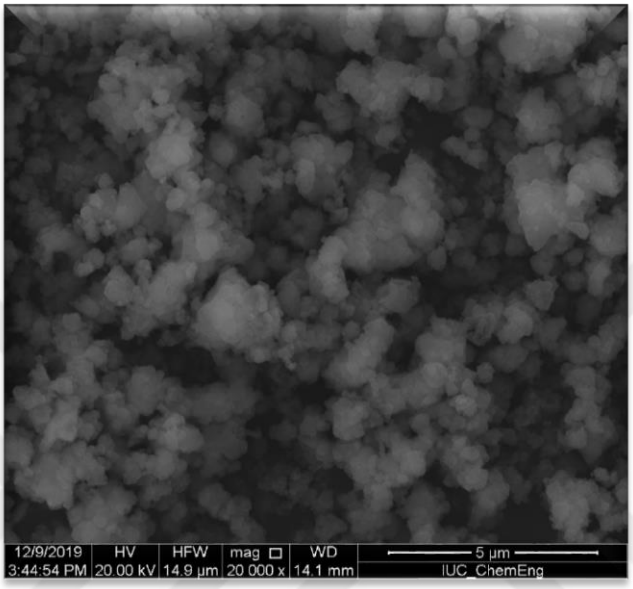
Şekil 4.1: Zr-fum ın FTIR grafiği.

Zr-fum'un FTIR grafiği Şekil 4.1’ da verilmiştir. 1400 cm^{-1} ve 1588 cm^{-1}' deki pikler, metal atomlarıyla koordineli fumarik aside bağlı -C-O-C- gruplarıdır. 3432 cm^{-1} ' deki pik –OH bandı olarak belirlenir. 986, 797 ve 658 cm^{-1} ' deki pikler C=C bükülmesi ile ilgilidir. C-O gerilme piki 1211 cm^{-1} ' de gözlemlenebilir. Gözeneklerde solvent kalıntıları bulunduğunda,1659 cm^{-1} civarında bir pik fark edilebilir. Vakum altında aktivasyon işlemi, Zr-fum' un FTIR grafiğinden gözlemlendiği gibi, çoğunlukla solvent içermeyen kristallerin hazırlanmasına izin verir. 1652 cm^{-1}'de (N-H bükülme) küçük bir pik vardır.



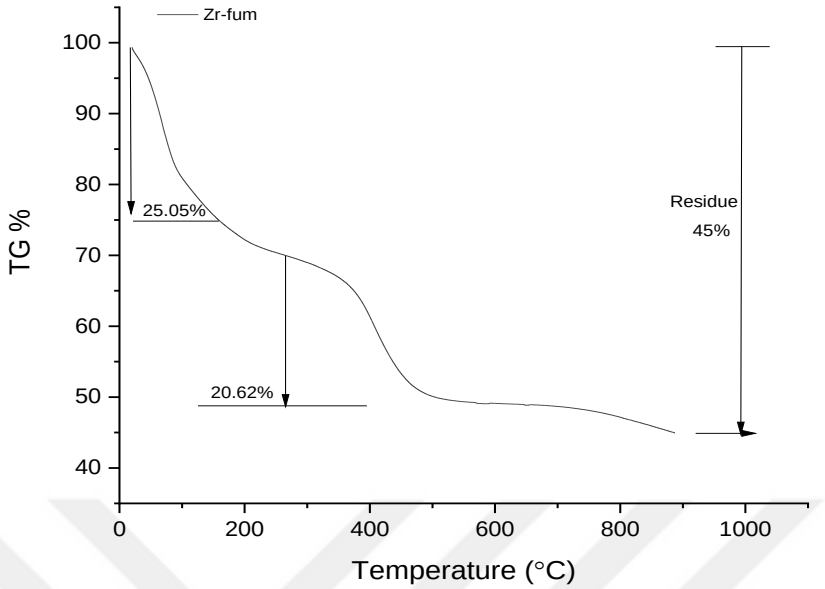
Şekil 4.2: Zr-fum kristallerinin XRD modelleri.

Zr-fum' ın ve hesaplanmış Zr-fum’ ın XRD modelleri Şekil 4.2’ de verilmiştir. Zr-fum’ ın hesaplanan modeli Mercury yazılımı ile çizildi. Hesaplanan Zr-fum ve hazırlanan Zr-fum’ ın XRD modelleri birbirine uymaktadır. Karakteristik pikler 8.33° ve 9.59° de görülmektedir. Ayrıca grafiktende anlaşıldığı gibi, Zr-fum’ ın başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir (Özçelik ve ark., 2022).



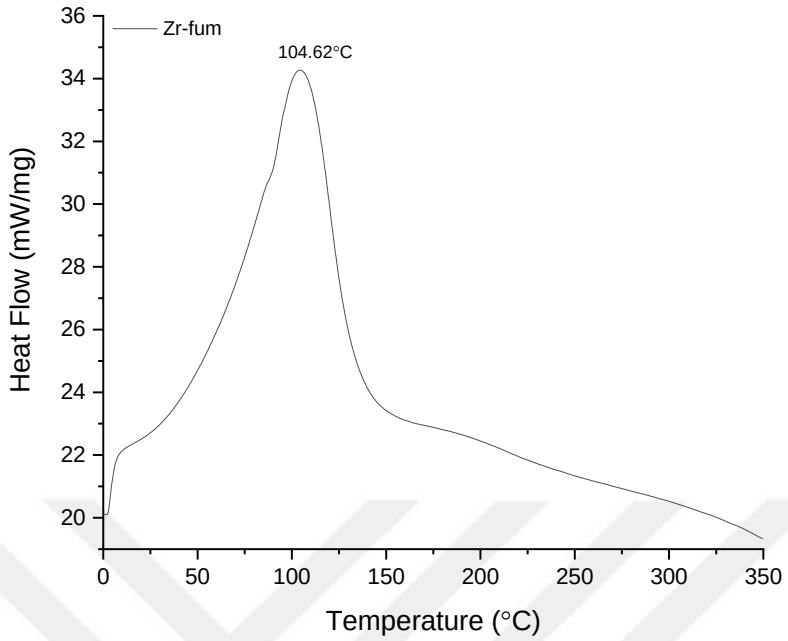
Şekil 4.3: Zr-fum nanokristallerinin SEM görüntüsü.

Zr-fum kristallerinin SEM görüntüsü Şekil 4.3’ de verilmiştir. SEM görüntülerine göre Zr-fum kristallerinin partikül boyutlarının 40 ile 100 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4: Zr-fum nanokristallerinin TGA eğrisi.

Zr-fum' ın TGA eğrisi, Şekil 4.4' de gösterilmektedir. Zr-fum 496 °C' ye kadar ağırlığının % 45' ini kaybetmiştir. Zr-fum numunesinin ağırlık kayıpları N_2 atmosferinde iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Birincisi nemin uzaklaştırılmasından kaynaklanırken, ikinci ağırlık kaybı termal bozulmadan kaynaklanmaktadır. Nem miktarı yaklaşık % 25,05'tir. Kafes bozulma adımı 496 °C'ye kadar gerçekleştirilir. Zr-fum kalıntısı yaklaşık % 45'tir.



Şekil 4.5: Zr-fum nanokristallerinin DSC eğrisi.

İzotermal olmayan DSC eğrileri Şekil 4.5 da gösterilmektedir. Zr-fum' ın erime sıcaklıkları 104,62 °C' dir. DSC piki ekzotermiktir.

Zr-fum' ın yüzey alanı, 77 K'de, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1' de verilmiştir. Zr-fum yüzey alanı 527,96 m^2/g olarak bulunmuştur. Yapılan başka bir çalışmada Zr-fum' ın yüzey alanı 205,49 m^2/g olarak bulunmuştur. (Ganesh ve ark., 2014). Fumarik asit ile yapılan MOF' lar su emmeye yatkındırlar. Karl-Fischer titrasyon sonuçları da tablo 4.1 de gösterilmiştir. Su ile muamele edilmiş Zr-fum' ın su içeriği % 0,0560 (w/w).

Tablo 4.1: Karl-Fischer titrasyon sonuçları ve BET spesifik yüzey sonucu.

	Karl-Fischer Titrasyon Sonuçları (w/w %)		
	Suyla Muamele Edilmiş	*Suyla muamele edilmemiş*	*Yüzey Alanı (m^2 g^{-1})*
Zr-fum	0,0560	0,0483	527,96

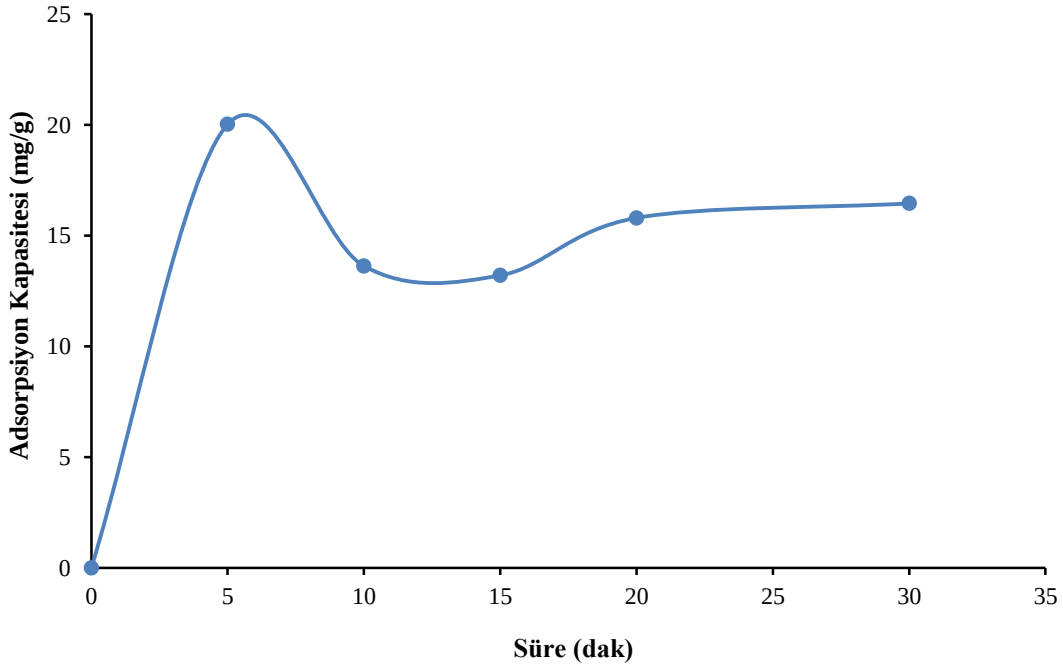
4.2. SİPROFLOKSASİN FARMASOTİK AKTİF MADDESİ İÇİN YAPILAN DENEYLER

4.2.1. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi

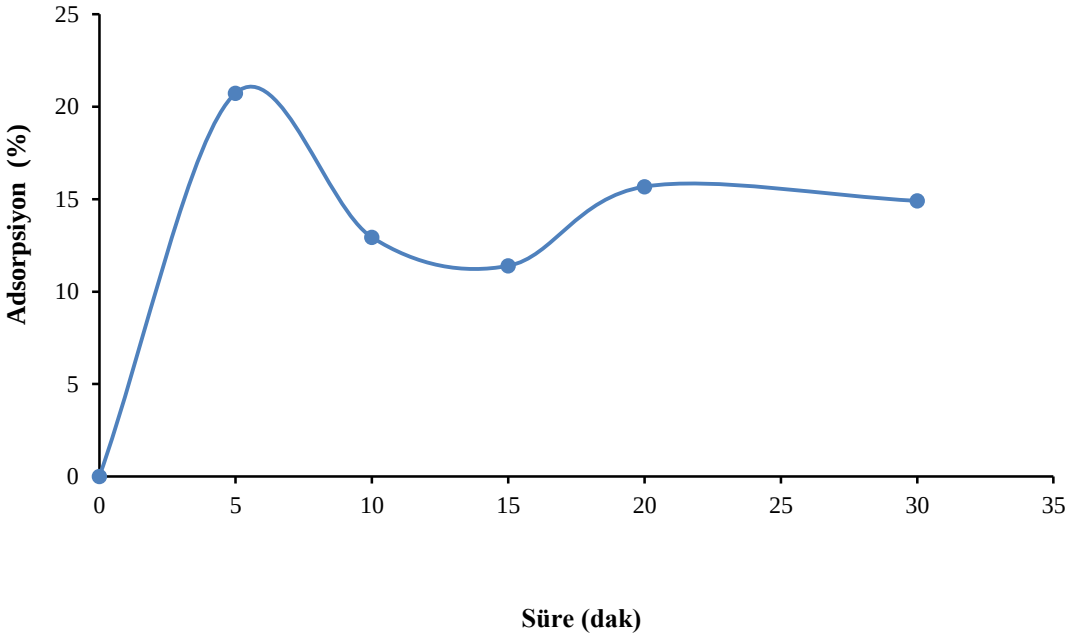
Temas süresini tespit etmek için ilk olarak 10 mg/L lik konsantrasyonda siprofloksasin çözeltisinden hazırlanmıştır. UV spektrofotometre de 275 nm dalga boyunda, hazırlanan çözeltinin ilk konsantrasyon değeri ölçülmüş ve kaydedilmiştir (Co=1.263 Abs). Bir sonraki aşamada 100 ml lik erlene Zirkonyum fumarat adsorbentinden 0,002 g kadar alınıp, üzerine 10 mg/L lik siprofloksasin çözeltisinden 20 mL ilave edilmiştir. Adsorpsiyon işlemini başlatmak üzere 298 K sıcaklığında yatay çalkalayıcıya konulup ve 150 rpm karıştırma hızı ile proses başlatılmıştır. Her 5 dk bir çözeltiden numune alınıp, spektrofotometrede değerler okunmuştur. İşlem çözeltinin konsantrasyonu sabit hale gelene kadar sürdürülmüştür. 30. dk ya gelindiğinde ise konsantrasyon değerinin değişmediği gözlemlenmiştir. Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonu için dengeye gelme süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Temas süresi-adsorpsiyon yüzdesi grafiğini oluşturmak ve yorumlamak içinde, spektrofotometrede okunan değerler, y=0,1007x+0,0957 denklemi kullanılarak, absorbans değerlerinden, konsantrasyonların mg/L cinsinden değerleri bulunup, adsorpsiyon kapasitesi (qe) ve % adsorpsiyon değerleri hesaplanır.

Tablo 4.2: Siprofloksasinin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine temas süresinin etkisi.

Süre (dak)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	11,59	11,59	0,00	0,00
5	11,59	9,18	20,02	20,73
10	11,59	10,09	13,63	12,93
15	11,59	10,27	13,20	11,34
20	11,59	9,75	15,80	15,67
30	11,59	9,86	16,45	14,90



Şekil 4.6: Siprofloksasinin adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 4.7: Siprofloksasinin adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi.

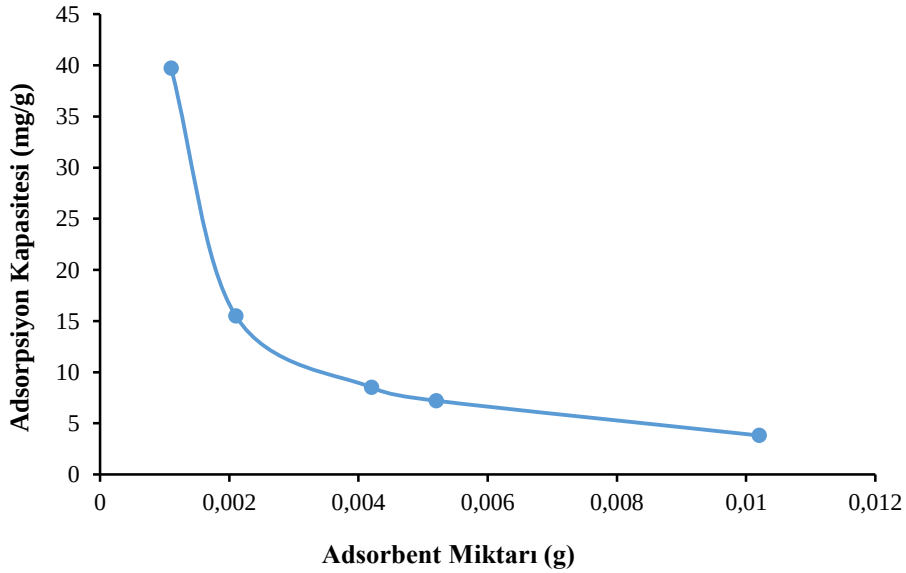
Spektrofotometrede okunan değerler ve hesaplanan adsorpsiyon yüzdelerine göre, adsorpsiyon ilk 5 dakikadan itibaren hızlı bir şekilde başlamıştır. Sonra çok ciddi bir değişiklik olmadığı ve 30. dk ya geldiğinde ise dengeye ulaşmıştır. Dengeye geldiğinde ise bu artış sabitlenmiştir. Bunu dengeye ulaştıktan sonra adsorbent yüzeyinde biriken adsorbat oranı ile çözeltide kalan adsorbat oranının dengeye gelmesiyle açıklayabiliriz. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

4.2.2. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi

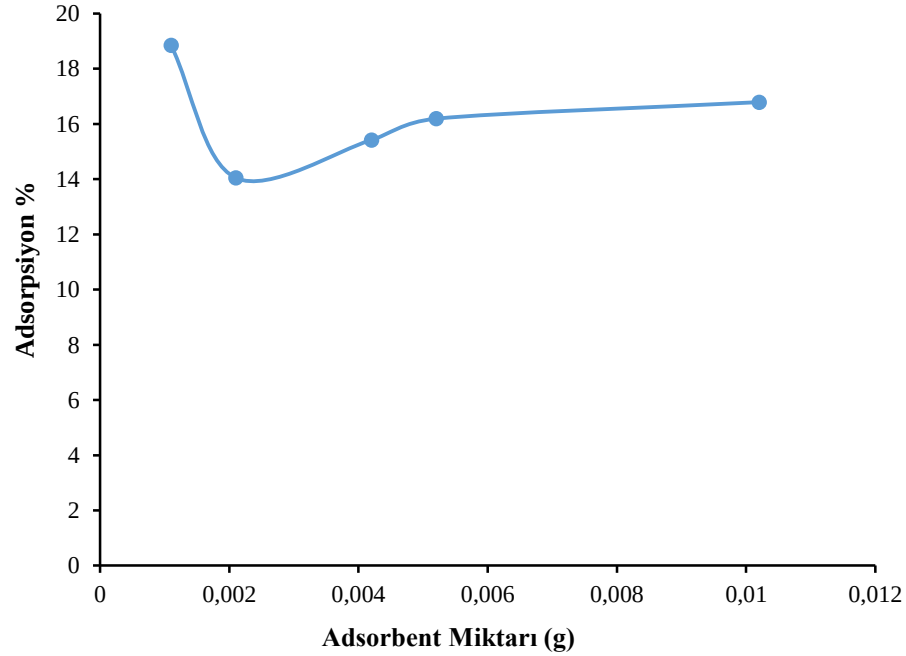
Adsorpsiyon prosesine, adsorbent etkisini tespit etmek amacıyla; 100 mL lik erlenlere Zirkonyum fumarat adsorbentinden 0,001, 0,002, 0,004, 0,005, 0,01 g olarak konulmuştur. Üzerine 10 mg/L konsantrasyondaki siprofloksasin çözeltisinden 20 mL konulur ve 298 K sıcaklığında ve 150 rpm hızında yatay çalkalamalı su banyosunda çalkalama işlemiyle adsorpsiyon başlatılmıştır. Adsorpsiyon 30. dk da dengeye ulaştığı için 30 dk sonra spektrofotometrede ölçümler gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon verimi her bir miktar adsorbent için hesaplanmıştır. Adsorbent miktarı arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve buna bağlı olarak da adsorplanan madde miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. 0,001 g zirkonyum fumarat adsorbent olarak kullanıldığında en yüksek seviyede adsorpsiyon meydana gelmiştir. Adsorpsiyon oranında gözlemlenen bu azalışın sebebi, zirkonyum fumaratın partiküllerinin aşırı kalabalıklaşmasının sonucu olarak, adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgelerin üst üste gelmesiyle (fiziksel olarak tıkanmasıyla) açıklanabilir (Noorimotlagh ve ark., 2014).

Tablo 4.3: Farklı zirkonyum fumarat miktarlarının adsorpsiyona etkisi.

Adsorbent Miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi(mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0,0011	11,59	9,40	39,72	18,84
0,0021	11,59	9,96	15,51	14,05
0,0042	11,59	9,80	8,51	15,42
0,0052	11,59	9,71	7,21	16,19
0,0102	11,59	9,64	3,81	16,79



Şekil 4.8: Farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.9: Farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi

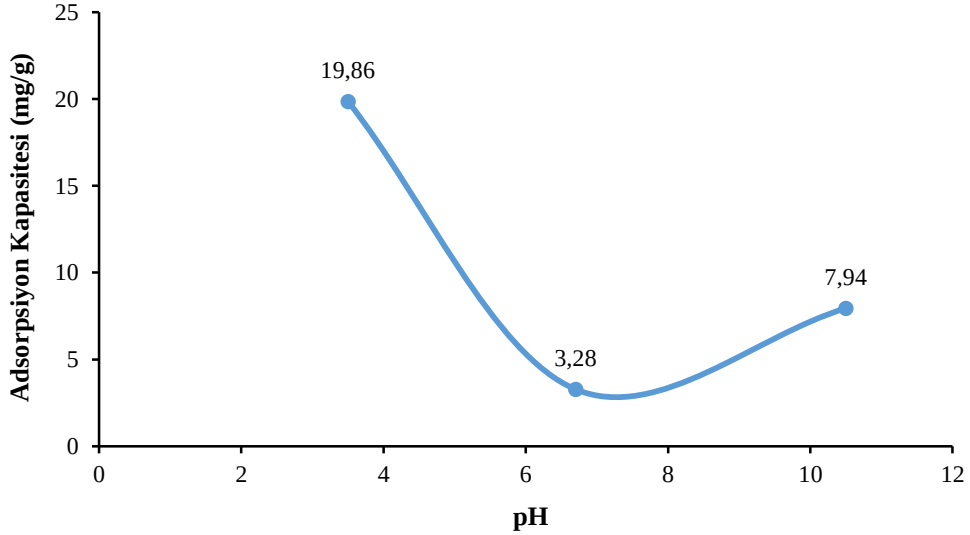
4.2.3. Adsorpsiyona pH Etkisi

Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek amacıyla, 100 mL lik üç farklı erlene 10 mg/L lik siprofloksasin çözeltisinden 20 mL kadar konulmuştur. Çözeltilerin, 0,1 M HCl çözeltisi ve 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH ları ayarlanmıştır. HCl ile pH

ayarlaması yapılan çözeltinin pH' ı phmetre ile 3,59 olarak ölçülmüştür. NaOH ile pH ayarlaması yapılan çözeltinin ise pH' ı phmetre ile 11,00 olarak ölçülmüştür. Standart çözeltinin pH ı ise 6,46 olarak ölçümü yapılmıştır. Hazırlanan üç çözeltinin UV spektrofotometrede başlangıç konsantrasyonları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Erlenlerde bulunan çözeltilere zirkonyum fumarat adsorbetinden 0,002 g kadar eklenerek, çözeltilerin 298 K sıcaklıkta, 150 rpm hızında yatay çalkalamalı su banyosuna konulmasıyla adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır. 1 saat sonra numune alınıp spektrofotometre de konsantrasyonları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Adsorbans % değerleri hesaplanıp, kıyaslama yapılmıştır. pH =3,59 değerinde adsorpsiyonu % 16,81, pH =11 değerinde ise adsorpsiyonu % 5,77 ve pH =6,46 değerinde ise % 2,30 lere kadar gerilemiştir. Deney sonuçlarında da göründüğü üzere Zirkonyum fumaratın üzerine siprofloksasinin adsorpsiyonu, asidik sulu çözelti ortamında diğer pH ortamlarına göre verimi daha yüksektir.

Tablo 4.4: pH değerinin adsorpsiyona etkisi.

Çözeltinin pH değeri	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
3,5	11,81	9,82	19,86	16,81
6,7	14,24	13,91	3,28	2,30
10,5	13,74	12,95	7,94	5,77



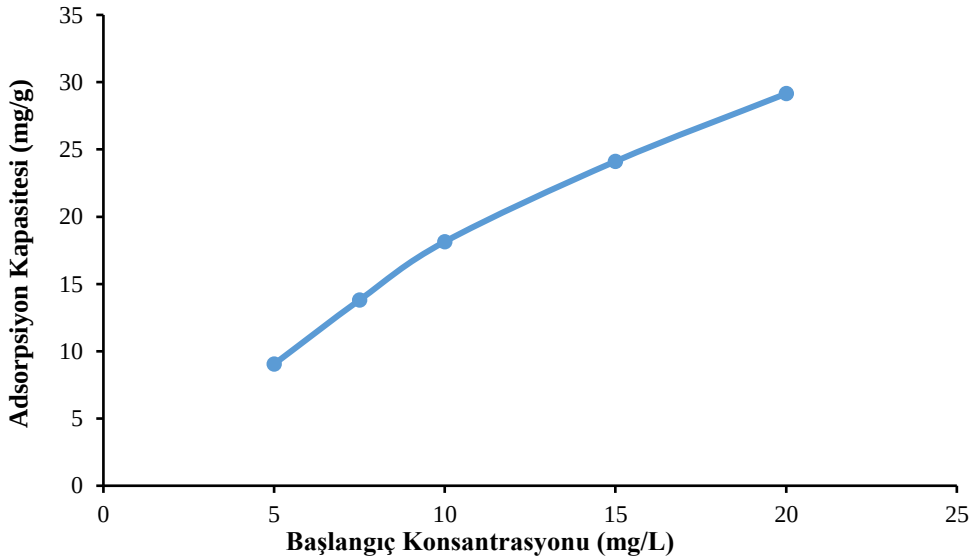
Şekil 4.10: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasinin adsorpsiyonuna pH etkisi.

4.2.4. Adsorpsiyona Adsorbatın Başlangıç Derişimin Etkisi

Adsorpsiyon prosesine, adsorplanan maddenin başlangıç derişimininin etkisini görmek amacıyla, siprofloksasinin, 5, 7,5, 10, 15 ve 20 mg/L olmak üzere 5 farklı konsantrasyonda çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin UV spektrofotometre de başlangıç değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Adsorbent olarak zirkonyum fumarattan 0,001 g tartılmış ve 100 mL' lik erlenlere koyulmuştur. Zirkonyum fumaratın üzerine hazırlanan çözeltilerden 20 mL ilave edilip, yatay çalkalamalı su banyosuna 298 K sıcaklığında, 150 rpm hızında çalkalama işlemiyle birlikte adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Dengeye gelme süresi olan 30 dk sonra tüm konsantrasyonlardaki çözeltilerden numune alınıp, UV spektrofotometre de ölçümleri yapılmış ve değerler kaydedilmiştir. Çözelti içerisindeki siprofloksasin miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesininde arttığı görülmüştür, bu durum adsorbent yüzeyinin çok daha fazla adsorbat molekülleri tarafından sarılması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin artmasıyla açıklanabilmektedir (Bulut ve Aydın, 2006). Tablo 4.5 ve Şekil 4.11 de tüm veriler gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı siprofloksasin başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Co (mg/L)	**qe (mg/g)**
5	9,04
7,5	13,80
10	18,14
15	24,11
20	29,14



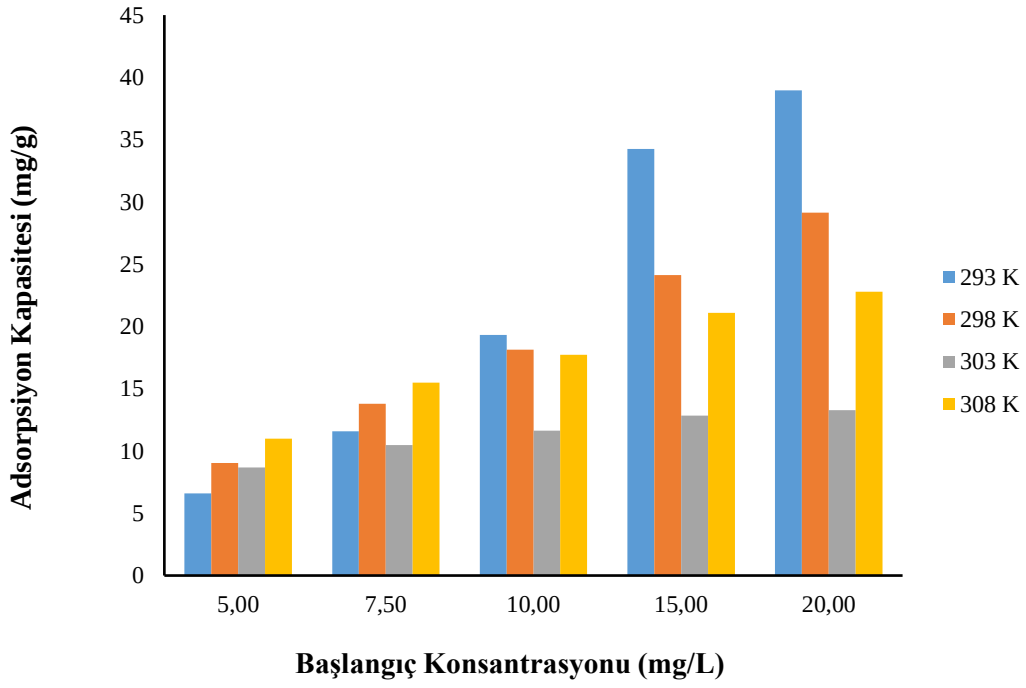
Şekil 4.11: Farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

4.2.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Siprofloksasinin Zr-fum üzerine adsorpsiyonuna, sıcaklık değişimlerinin etkisini gözlemlemek için farklı sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmıştır. Seçilen sıcaklık değerleri 293, 298, 303, 308 K olarak belirlenmiştir. Siprofloksasin çözeltilerinden başlangıç konsantrasyonu olarak 5, 7,5, 10, 15, 20 mg/L alınmıştır. UV spektrofotometrede, 275 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunup, kaydedilmiştir. Zr-fum adsorbentinden ise 0,001 g erlenlere tartımı yapılmıştır. Çözeltilerden 20 mL kadar alınıp, Zr-fum adsorbentinden ilave edip yatay çalkalayıcı su banyosunda 150 rpm hızıyla çalkalanmasıyla adsorpsiyon başlatılmıştır. 30 dk sonra, çözeltilerden numune alınıp UV spektrofotometrede değerler okunup, kaydedilmiştir. Ortaya çıkan sonuçlardan adsorpsiyon miktarı hesaplanıp, adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.6: Farklı sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

	Qe (mg/g)			
	Sıcaklık			
Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)	**293 K**	**298 K**	**303 K**	**308 K**
5	6,59	9,04	8,66	11,00
7,5	11,58	13,80	10,47	15,49
10	19,31	18,14	11,63	17,71
15	34,24	24,11	12,83	21,08
20	38,94	29,14	13,28	22,79



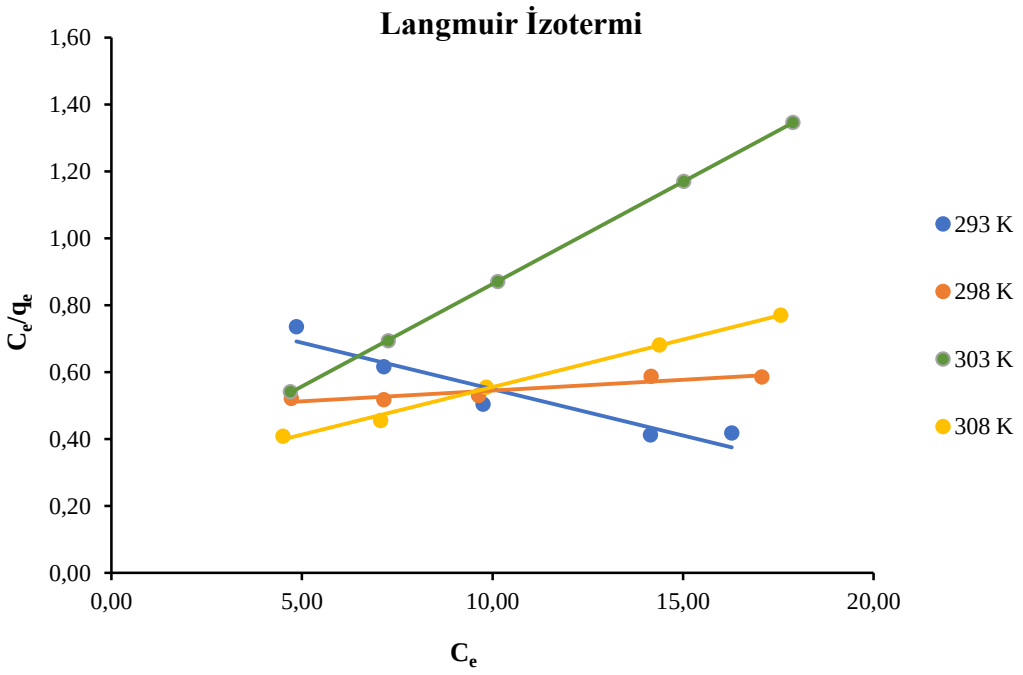
Şekil 4.12: Farklı sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Tablo 4.6' da elde ettiğimiz verileri değerlendirdiğimizde, düşük konsantrasyonlarda sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesini pozitif yönde etkilerken, yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında sıcaklık artışı kapasiteyi negatif yönde etkilemektedir.

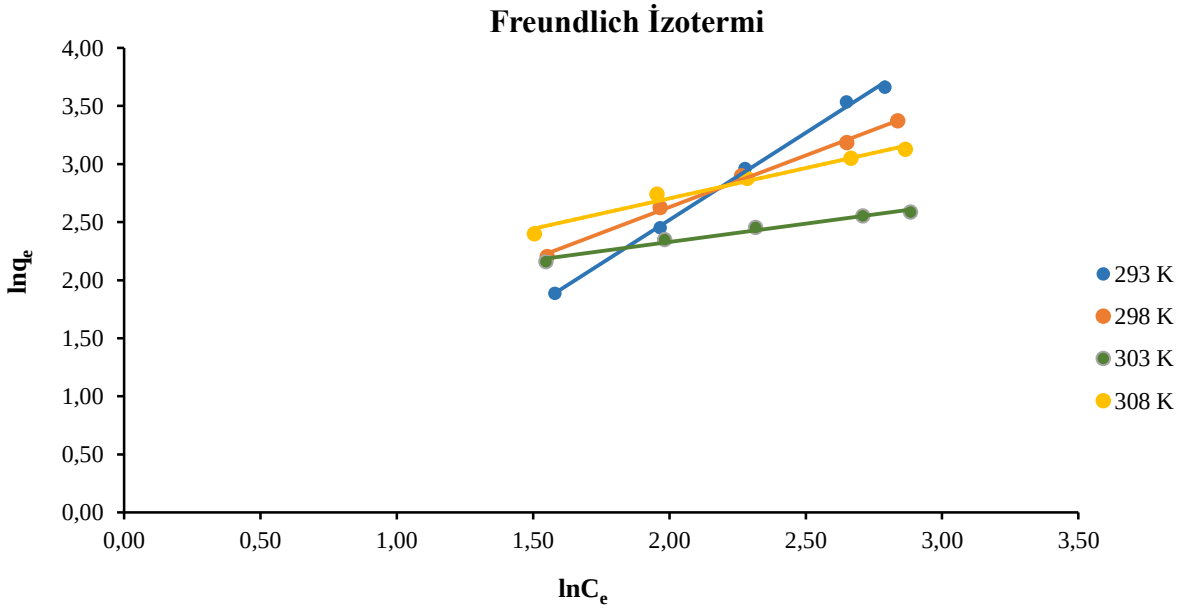
4.2.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon prosesinde, adsorbat ile adsorbent arasındaki denge durumu adsorpsiyon izotermleriyle incelenir. Adsorpsiyon izotermlerini yorumlamak için kullanılan eşitliklerden en çok tercih edileni Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

Yaptığımız çalışmada 293, 298, 303, 308 K sıcaklıklarında, 5, 7,5, 10, 15 ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip siprofloksasin çözeltilerinden alınmıştır. 275 nm dalga boyunda absorbans değerleri kaydedilmiştir. Zirkonyum fumarat adsorbentinden ise 0,001 g alınıp, 20 mL kadar hazırlanan çözeltilere ilave edilmiştir. Yatay çalkalayıcı su banyosunda 150 rpm hızında adsorpsiyon işlemi başlatılmış olup, denge süresi olan 30. dk ya ulaşınca, çözeltilerden numune alınıp UV spektrofotometrede okunan değerler kaydedilmiştir. Şekil 4.13 ve 4.14 de siprofloksasine ait izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.13: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu Langmuir izotermi.



Şekil 4.14: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu Freundlich izotermi**.**

Yaptığımız deneylerde elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izotermleri uygulanmıştır. Langmuir izoterminin eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qmxKL} + \frac{Ce}{qm} \qquad (4.1)$$

Denklemde yer alan değerler ise;

C_e: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)
q_e: Dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m: Birim adsorbentin adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg/g)
K_L: Langmuir izoterm sabiti (L/mg).

Bu eşitlikte Ce ile Ce/qe arasında çizilen grafikte, grafiğin eğimi bize $1/q_m$ i verecektir. Qm değeri tespit edildikten sonra, denklemin kesim noktası bize $1/K_L x\ q_m$ i verir, bu eşitsizlikten de K_L değeri hesaplanır.

Freundlich izoterminin eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\ln qe = \ln \mathrm{KF} + \frac{1}{n} x\ ln\ Ce \qquad (4.3)$$

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

C_e: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu

K_F: Freundlich izoterm sabiti (mg/g)

Bu eşitlikte ln Ce ile ln qe arasında çizilen grafikte, grafiğin eğimi bize 1/n değerini verecektir. Denklemin kesim noktasıyla ise ln K_F değeri tespit edilir.
K_F, kısmen de olsa adsorpsiyon kapasitesini gösterir. 1/n değeri ise adsorsiyon gücünün bir belirtecidir. n=1 ise, iki faz arasındaki kısım konsantrasyona bağlı değildir. 1/n değerinin, 1'den küçük olması adsorpsiyonun normal olduğunu gösterir. 1/n değerinin 1'den büyük olması ise adsorpsiyonun kooperatif olduğunu gösterir (Dada ve ark., 2012).

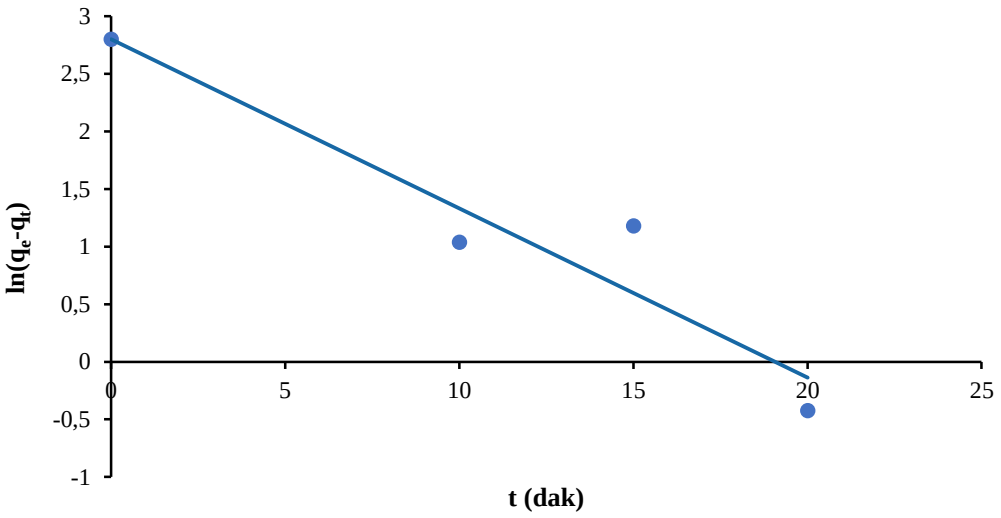
Tablo 4.7: Zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.lçş

Langmuir İzotermi	**293 K**	**298 K**	**303 K**	**308 K**
$\mathbf{K_L}$	-0,03	0,01	0,24	0,10
$\mathbf{q_m}$	-36,10	156,25	16,37	35,21
$\mathbf{R^2}$	0,91	0,88	1,00	1,00
Freundlich İzotermi	**293 K**	**298 K**	**303 K**	**308 K**
$\mathbf{K_F}$	0,62	2,33	5,47	5,27
n	0,67	1,12	3,17	1,92
$\mathbf{R^2}$	1,00	1,00	0,98	0,98

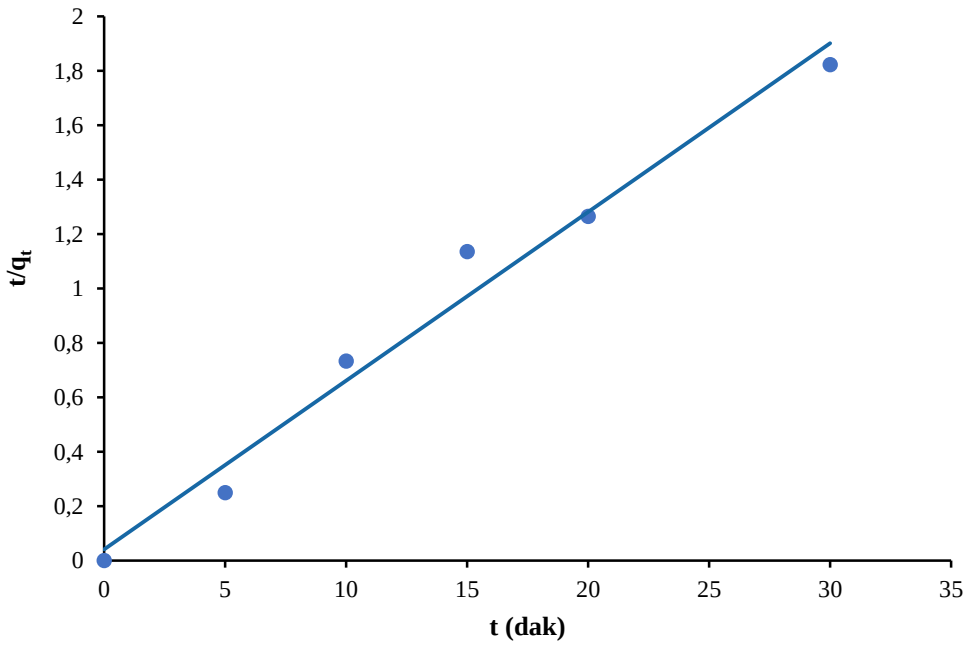
Şekil 4.13 ve 4.14 de zirkonyum furmarat üzerine siprofloksasinin adsorspsiyonunu için çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen denklemden yola çıkarak hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 4.7 de gösterilmiştir. Tablo 4.7 incelendiğinde; Langmuir izoterminde hesaplanan R^2 değeri 0,88 ile 1 arasındadır. Freundlich izoterminde ise hesaplanan R^2 değeri 0,98 ile 1 arasındadır. Bu veriler değerlendirildiğinde, genel olarak hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerinin adsorpsiyon prosesine uyumlu olduğunu, yalnız Langmuir izotermine 293 K sıcaklığında uyumlu olmadığını söyleyebiliriz.

4.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızının ve adsorpsiyon mekanizmasının tespit edilmesi için adsorpsiyonun kinetik açıdan değerlendirilmesi önemlidir. Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunda mekanizmalarını incelemek amacıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model çalışılmıştır. İki model için de grafikleri çizilip, hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.15: Yalancı birinci dereceden hız grafiği.



Şekil 4.16: Yalancı ikinci dereceden hız grafiği.

Yalancı 1. Dereceden kinetik denklemi;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (4.5)$$

Bu denklemden; t ile ln(q_e-q_t) ye karşı çizilen grafikte, grafiğin eğimi bize ($-k_1$) i verecektir, kesim noktasından ise ln q_e değerinden $q_e$değeri hesaplanır.

Yalancı 2. Dereceden kinetik denklemi;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} \times t + \frac{1}{{q_e}^2 \times k_2} \quad (4.6)$$

Bu denklemden; t ile $\frac{t}{q_t}$ ye karşı çizlen grafikte, grafiğin eğiminden ve kesim noktasından önce q_e değeri, q_e nin hesaplanmasından sonra da k_2 sabiti bulunur.

Tablo 4.8: Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.

Yalancı birinci derece kinetik model	
Denklem	y = -0,1468x + 2,7992
q_e (mg/g)	16,43
k_1 (1/dak)	0,15
R^2	0,90
Yalancı ikinci derece kinetik model	
Denklem	y = 0,062x + 0,0408
q_e (mg/g)	16,13
k_2 (g/mg.dak)	0,09
R^2	0,98

Yalancı birinci derece kinetik modeli incelediğimizde R^2 değerinin 0,90 olduğu, yalancı ikinci derece kinetik modelinde ise R^2 değerinin 0,98 olduğu gözlemlenmiştir. İki kinetik modelin kıyaslaması yapıldığında; R^2 değeri 1 e ne kadar yakınsa adsorpsiyon prosesimiz mevcut kinetik modele o kadar uyumludur diye yorum yapabiliriz. Burada gözlemlenen yalancı ikinci derece kinetik modeline adsorpsiyon prosesinin çok daha uyumlu olduğudur.

4.2.8. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon çalışmalarında elde ettiğimiz verilerden yola çıkarak adsorpsiyonun termodinamik açıdan da değerlendirilmesi yapılmıştır. Burada siprofloksasinin, zirkonyum fumarat metal organik kafes bileşiği ile ortamdan uzaklaştırılması için gerekli olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanmıştır.
Burada bu değerleri kapsayan;
$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$ genel denklemi kullanılacaktır.

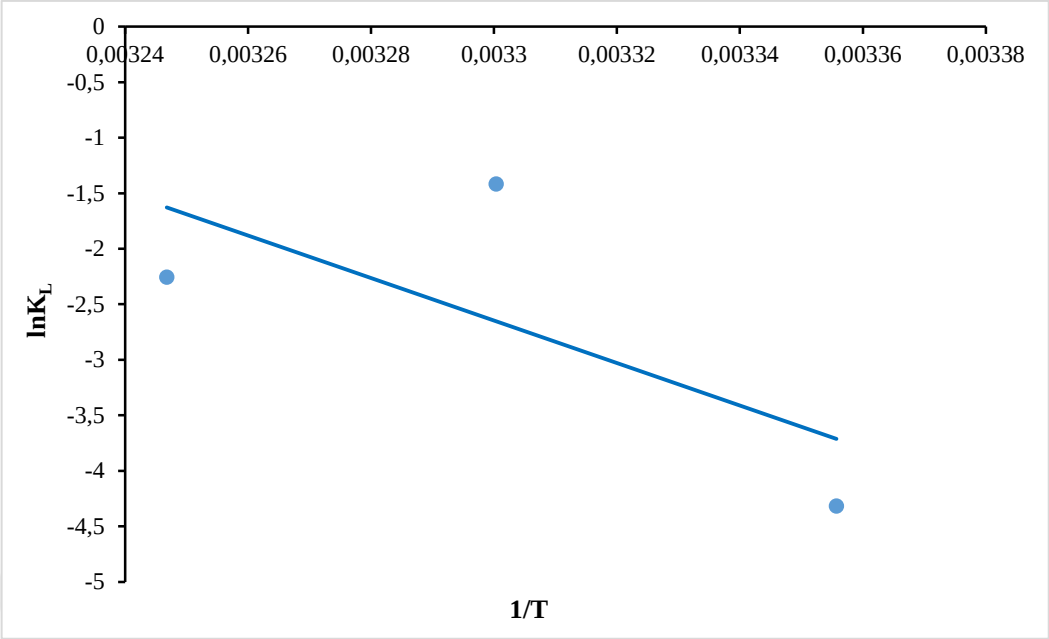
$\Delta G^0 = -R\,T\,\ln K_C$ eşitliği ile birleştirilip, $\ln K_C$ değeri formulize edilir.

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{R\,T} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (4.7)$$

Denklemde yer alan değerler;

ΔG^0: Gibbs serbest enerjisi (j/mol)
ΔH^0: Entalpi (j/mol)
ΔS^0: Entropi (J/mol K)
K_C : Denge sabiti
R : Evrensel gaz sabiti (J/mol K)
T : Sıcaklık (K)

4.7' deki denklemden yola çıkarak 1/T ile $\ln K_C$ grafiğinden elde ettiğimiz eğim değerinden ΔH^0 değeri hesaplanır. Ayrıca grafiğin kesim noktasından da ΔS^0 değerine ulaşılır.



Şekil 4.17: Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği.

Tablo 4.9: Siprofloksasinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Sıcaklık (K)	**ΔG^0 (kJ/mol)**	**ΔH^0 (kJ/mol)**	**ΔS^0 (J/mol K)**
298	10,70		
303	3,57	158,91	502,42
308	5,78		

Tablo 4.9' u incelediğimizde ΔG^0 değerinin pozitif olduğu görülmüştür, pozitif olması adsorpsiyon reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini gösterir. Entalpi değerinin pozitif olması ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu bize açıklar ve bu da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmemesi ile bağdaşmaktadır. ΔS^0 pozitif değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti arayüzünde artan rastlantısallığı göstermektedir (Jain ve ark., 2004).

4.3. DİKLOFENAK SODYUM FARMASOTİK AKTİF MADDESİ İÇİN YAPILAN DENEYLER

4.3.1. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi

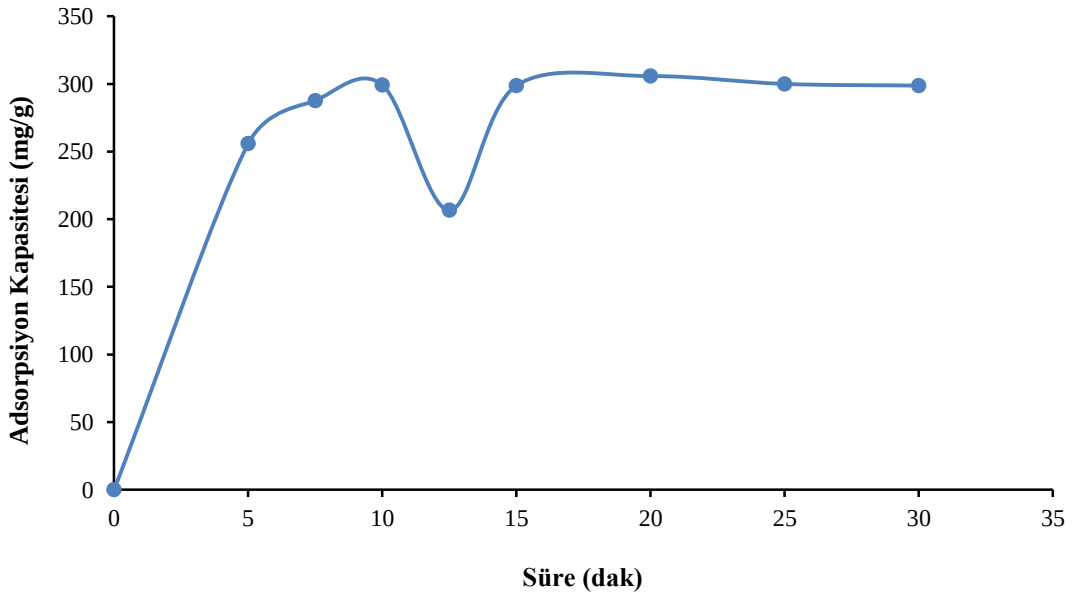
Temas süresini tespit etmek için ilk olarak 30 mg/L lik konsantrasyonda diklofenak sodyum çözeltisinden hazırlanmıştır. UV spektrofotometre de 276 nm dalga boyunda, hazırlanan diklofenak sodyum çözeltisinin ilk absorbans değeri ölçülerek (0.781 Abs) ve kaydedilmiştir. Bir sonraki aşamada 100 mL lik erlene zirkonyum fumarat adsorbentinden 0,004 g kadar alınmıştır. Üzerine 30 mg/L konsantrasyonda diklofenak sodyum çözeltisinden 40 mL ilave edilmiştir. Adsorpsiyon işlemini başlatmak üzere 298 K sıcaklığında yatay çalkalamalı su banyosuna konularak ve 150 rpm karıştırma hızı ile proses başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla çözeltiden numune alınıp, spektrofotometrede değerler okunmuştur. İşlem çözeltinin konsantrasyonu sabit hale gelene kadar sürdürülmüştür. Sistem dengeye 15.dk da ulaşmıştır.

Temas süresi-adsorpsiyon yüzdesi grafiğini oluşturmak ve yorumlamak için ise, spektrofotometrede Abs cinsinden okunan konsantrasyon değerleri, y=0,0242x+0,0177 denklemi kullanılarak, konsantrasyonların mg/L cinsinden değerleri bulunmuştur.

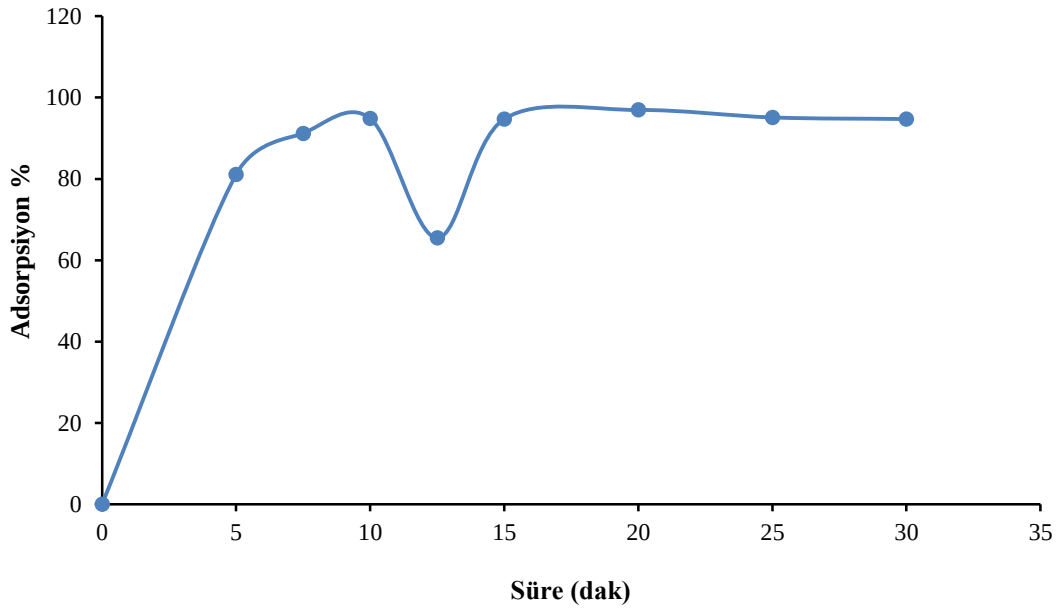
$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$ ile $Ads(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$, formulü kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Tablo 4.10' da belirli zaman aralıklarında diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişim verileri yer almaktadır. Şekil 4.18 ve 4.19' da çizilen grafikte diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi görülmektedir.

Tablo 4.10: Diklofenak sodyum adsorpsiyonun zamana göre değişim verileri.

Süre (dak)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
0	31,54	31,54	0,00	0,00
5	31,54	5,96	255,79	81,10
7,5	31,54	2,78	287,60	91,18
10	31,54	1,62	299,17	94,85
12,5	31,54	10,88	206,61	65,51
15	31,54	1,67	298,76	94,72
20	31,54	0,96	305,79	96,95
25	31,54	1,54	300,00	95,11
30	31,54	1,67	298,76	94,72



Şekil 4.18: Diklofenak sodyum adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi.



Şekil 4.19: Diklofenak sodyum adsorpsiyon veriminin zamana göre değişimi.

Diklofenak sodyum çözeltilerinin zirkonyum fumarat ile adsorpsiyonunda, temas süresinin konsantrasyon değişimine etkisi değerlendirilerek hesaplanan adsorpsiyon yüzdelerine göre, adsorpsiyon ilk 5. dakikalardan itibaren hızlı bir şekilde başlamıştır. Bu durum diklofenak sodyum farmasotik aktif maddesinin zirkonyum fumarat yüzeyi ile arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon yüzdesi de aynı şekilde artmaktadır. Dengeye geldiğinde ise bu artış sabitlenmiştir. Bunu dengeye ulaştıktan sonra adsorbent yüzeyinde biriken adsorbat oranı ile çözeltide kalan adsorbat oranının dengeye gelmesiyle açıklayabiliriz.

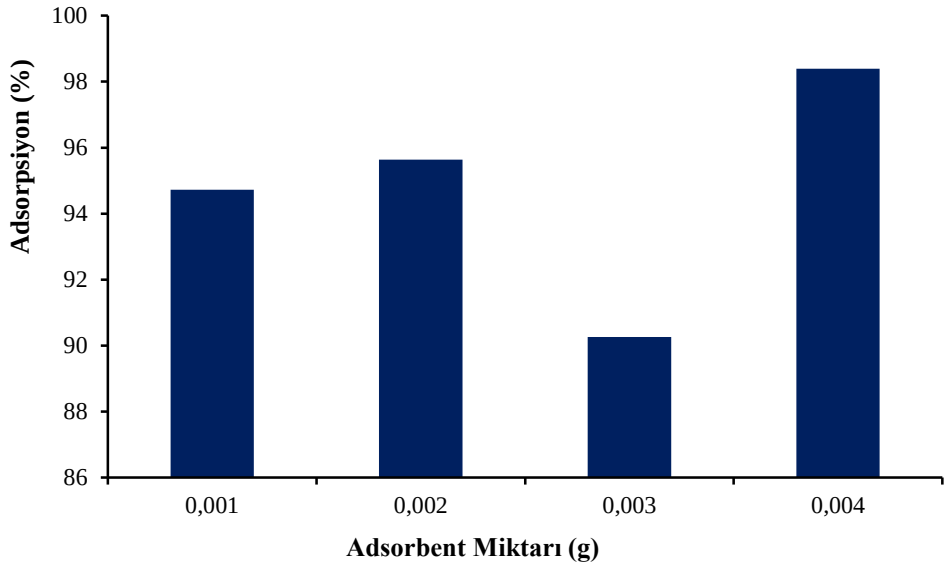
4.3.2. Adsorpsiyona Adsorbent Miktarının Etkisi

Diklofenak sodyum etken maddesinin adsorpsiyonunda adsorpsiyon prosesine, adsorbent miktarının etkisini tespit etmek amacıyla; 100 mL lik erlenlere zirkonyum fumarat adsorbentinden 0,001, 0,002, 0,003 ve 0,004 g olarak konulmuştur. Üzerine 30 mg/L başlangıç konsantrasyondaki diklofenak sodyum çözeltisinden 20 mL konularak ve 298 K sıcaklığında ve 150 rpm hızında yatay çalkalamalı su banyosuna konularak, çalkalama işlemiyle adsorpsiyon başlatılmıştır. Adsorpsiyon 15.dk da dengeye ulaştığı için 15 dk sonra UV spektrofotometrede dört farklı adsorbent miktarına sahip çözeltilerin ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen konsantrasyon değerlerinden adsorpsiyon yüzdesi her bir miktar adsorbent için hesaplanmıştır.

Zirkonyum fumarat miktarı 0,001 g alındığında, adsorpsiyon oranı % 94,72, Zr-Fum miktarı 0,002 g olarak alındığında, adsorpsiyon oranı % 95,64, Zr-Fum miktarı 0,003 g alındığında adsorpsiyon oranı % 90,27 ve son olarak Zr-Fum 0,004 g alındığında adsorpsiyon oranı % 98,39 gelmiştir. Bu elde edilen verilere göre adsorbent miktarı arttıkça, adsorplanan madde miktarının arttığı buna bağlı olarak da adsorpsiyon yüzdesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Adsorbent miktarı ile % adsorpsiyon arasında çizilen grafikte de okunduğu üzere; diklofenak sodyum çözeltisinin adsorpsiyonunda, adsorbent olarak 0,004 g zirkonyum fumarat kullanıldığında, adsorpsiyon yüzdesi % 98,39 olarak hesaplanmıştır ve en yüksek değere sahiptir. Bu durum daha fazla zirkonyum fumaratın yüzeyinde daha fazla diklofenak sodyum toplanmasına sebep olmuştur ve bu artışın sebebini zirkonyum fumaratın gözeneklerindeki yüzey alanının büyüklüğüyle açıklanabilmektedir (Özçelik ve ark., 2022).

Tablo 4.11: Farklı zirkonyum fumarat miktarlarının adsorpsiyona etkisi.

Zirkonyum Fumarat Miktarı(g)	**Ce (Abs)**	**Ce (mg/L)**	**% Adsorpsiyon**
0,001	0,058	1,67	94,72
0,002	0,051	1,38	95,64
0,003	0,092	3,07	90,27
0,004	0,03	0,51	98,39



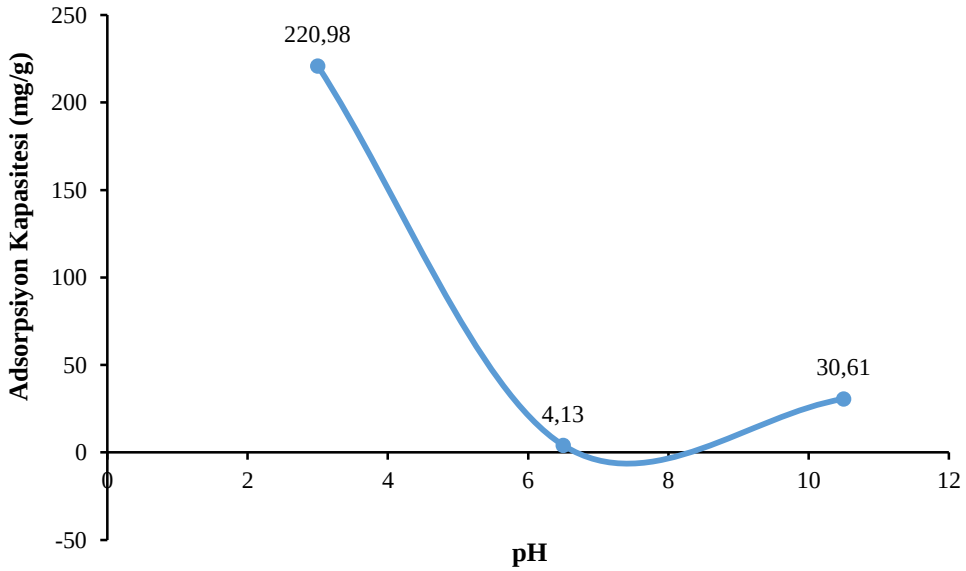
Şekil 4.20: Farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi**.**

4.3.3. Adsorpsiyona pH Etkisi

Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon prosesine, pH ın etkisini incelemek amacıyla 100 mL lik üç farklı erlene 30 mg/L konsantrasyonda DS çözeltisinden 20 mL kadar konulmuştur. Çözeltilerden bir tanesi 0,1 M HCl çözeltisi ile, diğeri ise 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH ları ayarlanmıştır. HCl ile ayarlaması yapılan çözeltinin, phmetre ile pH'ı 3,00 olarak ölçülmüştür. NaOH ile pH ayarlaması yapılan çözeltinin ise phmetre ile pH'ı 10,5 olarak ölçülmüştür. Standart çözeltinin pH'ı ise 6,5 olarak ölçümü yapılmıştır. Hazırlanan 3 çözeltinin UV spektrofotometrede başlangıç konsantrasyonları Abs cinsinden ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Erlenlerde bulunan çözeltilere zirkonyum fumarat adsorbetinden 0,002 g kadar eklenerek çözeltilerin 298 K sıcaklıkta, 150 rpm hızında yatay çalkalamalı su banyosuna konulmasıyla adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır. 1 saat sonra numune alınıp spektrofotometre de konsantrasyonları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Adsorbansiyon (%) değerleri hesaplanıp, kıyaslama yapılmıştır. pH=3 değerinde adsorpsiyonu % 86,58, pH=10,50 değerinde ise adsorpsiyonu % 10,81 ve pH=6,5 değerinde ise % 1,03 lere kadar gerilemiştir. Deney sonuçlarında da farkedildiği üzere zirkonyum fumaratın asidik sulu çözelti ortamında adsorpsiyonu oldukça verimlidir. Zirkonyum fumaratın pH_{pzc} değerinin 4,43 olmasından dolayı bu pH değerinin altında, zirkonyum fumarat yüzeyi pozitif yükleneceğinden çözeltideki diklofenak sodyumun (pKa=4,2) yüzeyinin negatif yüklenmesiyle birlikte adsorbent ile adsorbat arasında yüksek çekim olmasıyla açıklayabiliriz (Özçelik ve ark., 2022). Tablo 4.12' de tüm veriler gösterilmiştir.

Tablo 4.12: pH' ın adsorpsiyona etkisi.

Diklofenak Sodyum Çözeltisinin pH Değeri	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	%Adsorpsiyon
3,00	29,35	3,94	220,98	86,58
6,50	39,76	39,35	4,13	1,03
10,5	38,19	34,06	30,61	10,81



Şekil 4.21: Diklofenak sodyum adsorpsiyonuna pH etkisi.

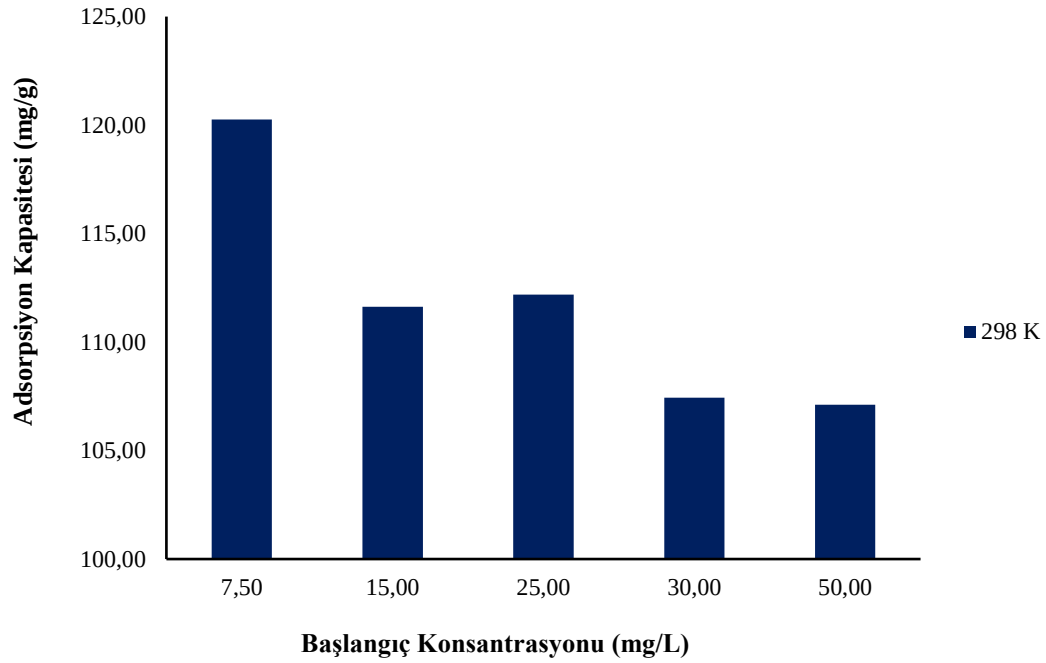
4.3.4. Adsorpsiyona Adsorbatın Başlangıç Derişimin Etkisi

Adsorpsiyon prosesine, adsorplanan maddenin başlangıç derişimininin etkisini görmek amacıyla, diklofenak sodyum etken maddesinden, 7,5, 15, 25, 30, 50 mg/L olmak üzere 5 farklı başlangıç konsantrasyonunda çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin UV spektrofotometre konsantrasyonları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Adsorbent olarak zirkonyum fumarattan 0,004 g tartılmış ve 100 mL lik erlenlere koyulmuştur. Zirkonyum fumaratın üzerine hazırlanan çözeltilerden 20 mL ilave edilip, yatay çalkalamalı su banyosuna 298 K sıcaklığında, 150 rpm

hızında çalkalama işlemiyle birlikte adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Dengeye gelme süresi olan 15 dk sonra tüm çözeltilerden numune alınıp, UV spektrofotometre de konsantrasyon ölçümleri yapılmış ve değerler ABS cinsinden kaydedilmiştir.

Tablo 4.13: Farklı diklofenak sodyum başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Başlangıç Konsantrasyonu (Co) (mg/L)	Qe (mg/g)
7,5	120,26
15	111,63
25	112,19
30	107,44
50	107,12



Şekil 4.22: Farklı diklofenak sodyum başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Çözelti içerisindeki diklofenak sodyum konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Diklofenak sodyum konsantrasyonu arttıkça ortamdaki molekül yoğunluğu arttığı için, adsorpsiyon işlemi sırasında diklofenak sodyum moleküllerinin Zr-fum

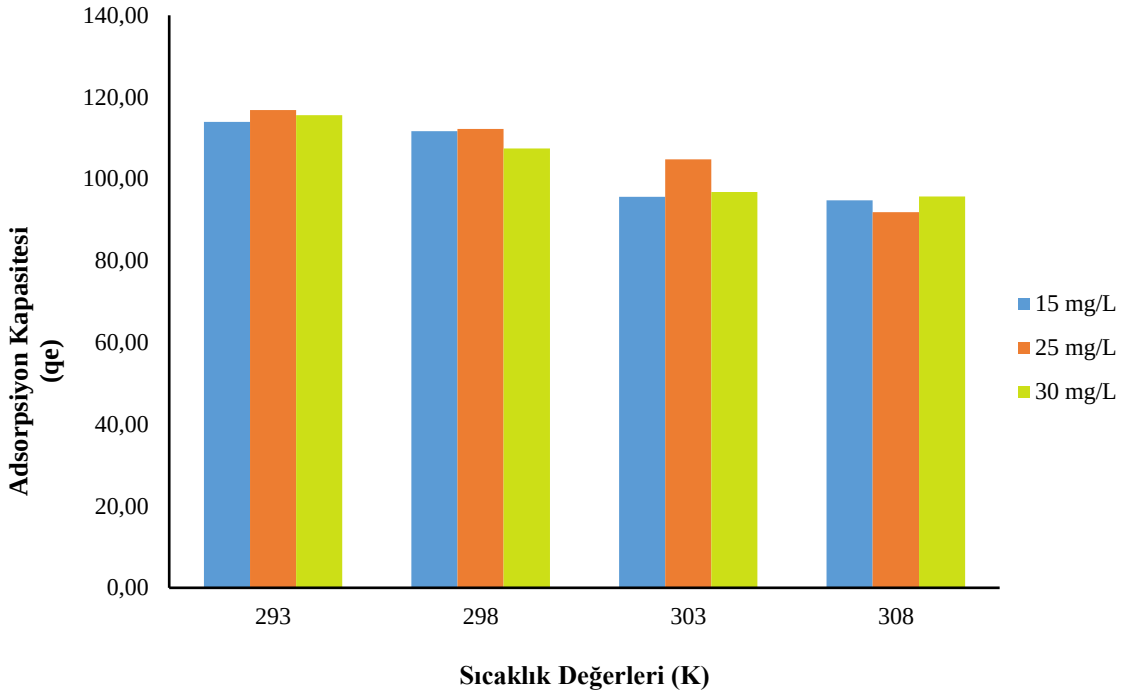
yüzeyine tutunması güçleşmektedir. Bunun sebebini de sterik engelleme ile açıklayabiliriz. Tablo 4.13' de tüm veriler gösterilmiştir.

4.3.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon prosesine, sıcaklık değişimlerinin etkisini gözlemlemek için farklı sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmıştır. Seçilen sıcaklık değerleri 293, 298, 303, 308 K olarak belirlenmiştir. Diklofenak sodyum çözeltilerinden başlangıç konsantrasyonu olarak 15, 25, 30 mg/L alınmıştır. UV spektrofotometrede konsantrasyon değerleri okunup, kaydedilmiştir. Zirkonyum fumarat adsorbentinden ise 0,004 g erlenlere tartımı yapılmıştır. Çözeltilerden 20 mL kadar alınıp, zirkonyum fumarata ilave edip yatay çalkalamalı su banyosunda çalkalanmasıyla adsorpsiyon başlatılmıştır. 15 dk sonra, çözeltilerden numune alınıp UV spektrofotometrede konsantrasyonlar okunup, kaydedilmiştir. Ortaya çıkan sonuçlardan adsorpsiyon yüzdesi hesaplanıp, adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.14: Farklı sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon miktarına etkisi.

	Adsorpsiyon Miktarı (%)			
	Sıcaklık			
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	**293 K**	**298 K**	**303 K**	**308 K**
15	113,94	111,63	95,62	94,75
25	116,83	112,19	104,81	91,89
30	115,58	107,43	96,82	95,71



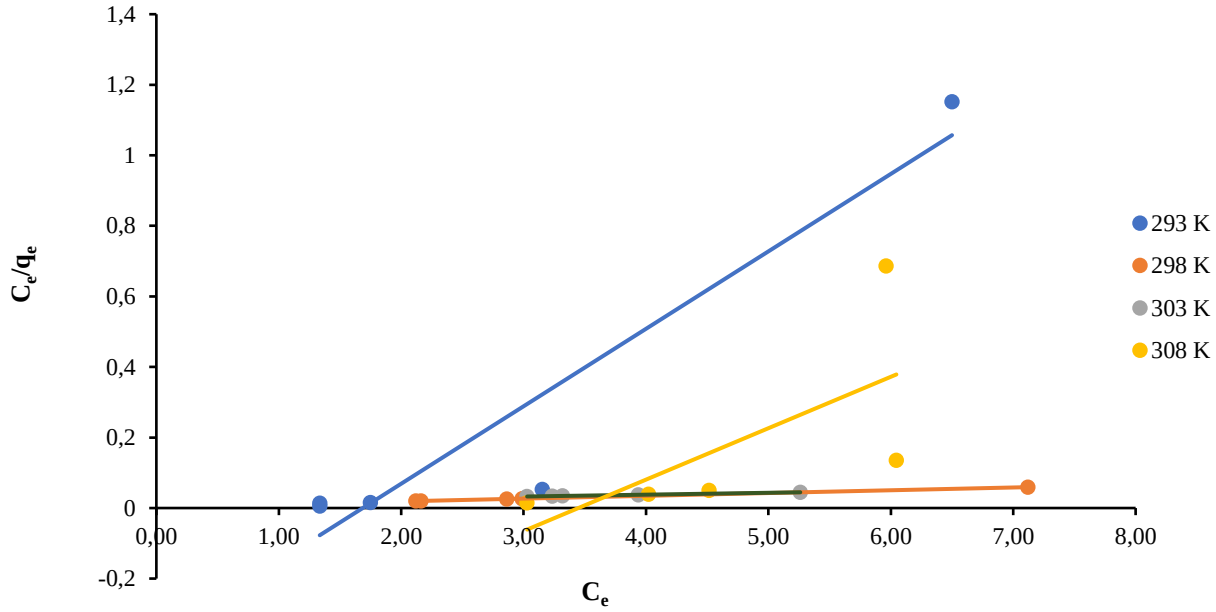
Şekil 4.23: Diklofenak sodyum etken maddesinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.

Tablo 4.14 ve Şekil 4.23' de diklofenak sodyum etken maddesinin zirkonyum fumarat üzerine sıcaklık etkisini incelediğimizde, sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon yüzdesinde ciddi bir farklılık olmadığı gözlemlenmiştir. Çok küçük de olsa sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu çıkan neticeyi değerlendirdiğimizde adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu söyleyebiliriz.

4.3.6. Adsorpsiyon İzotermleri

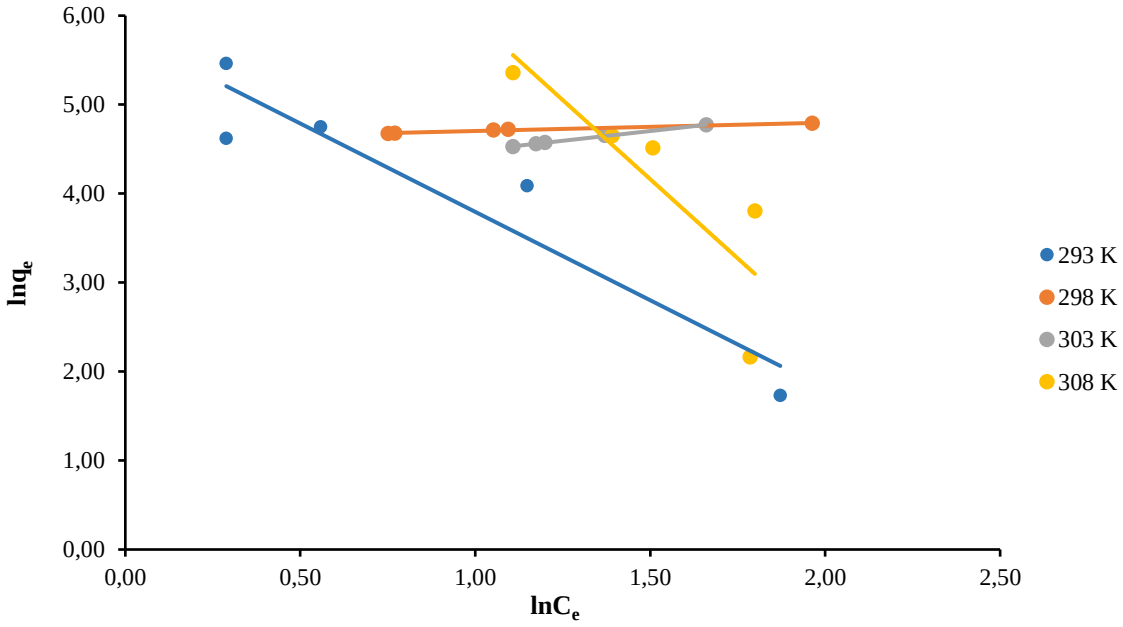
Adsorpsiyon prosesinde, adsorbat ile adsorbent arasındaki denge durumu adsorpsiyon izotermleriyle incelenir. Adsorpsiyon izotermlerini yorumlamak için kullanılan eşitliklerden en çok tercih edileni Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

Yaptığımız çalışmada 293, 298, 303, 308 K sıcaklıklarında 7,5, 15, 25, 30 ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip diklofenak sodyum çözeltilerinden alınmıştır. 276 nm dalga boyunda absorbans değerleri kaydedilmiştir. Zirkonyum fumarat adsorbentinden ise 0,004 g alınıp, 20 mL kadar hazırlanan çözeltilere ilave edilmiştir. Yatay çalkalayıcı su banyosunda 150 rpm hızında adsorpsiyon işlemi başlatılmış olup, denge süresi olan 15. dk ya ulaşınca, çözeltilerden numune alınıp UV spektrofotometrede okunan değerler kaydedilmiştir. Şekil 4.24 ve 4.25' de diklofenak sodyuma ait izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.24: Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu Langmuir izotermi.

C_e ile C_e/q_e arasında çizilen grafikte, grafiğin eğimi bize $1/q_m$ i verecektir. Q_m değeri tespit edildikten sonra, denklemin kesim noktası bize $1/K_L x\ q_m$ i verir, bu eşitsizlikten de K_L değeri hesaplanır.



Şekil 4.25: Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu Freundlich izotermi.

ln Ce ile ln qe arasında çizilen grafikte, grafiğin eğimi bize 1/n değerini verecektir. Denklemin kesim noktasıyla ise ln K_F değeri tespit edilir.

Tablo 4.15: Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.

Langmuir İzotermi	**293 K**	**298 K**	**303 K**	**308 K**
$\mathbf{K_L}$	-0,59	2,55	0,32	-0,29
$\mathbf{q_m}$	4,55	126,58	188,68	6,86
$\mathbf{R^2}$	0,91	1,00	1,00	0,44
Freundlich İzotermi	**293 K**	**298 K**	**303 K**	**308 K**
$\mathbf{K_F}$	324,15	100,44	57,20	13342,37
n	-0,50	10,67	2,29	-0,28
$\mathbf{R^2}$	0,89	0,98	1,00	0,72

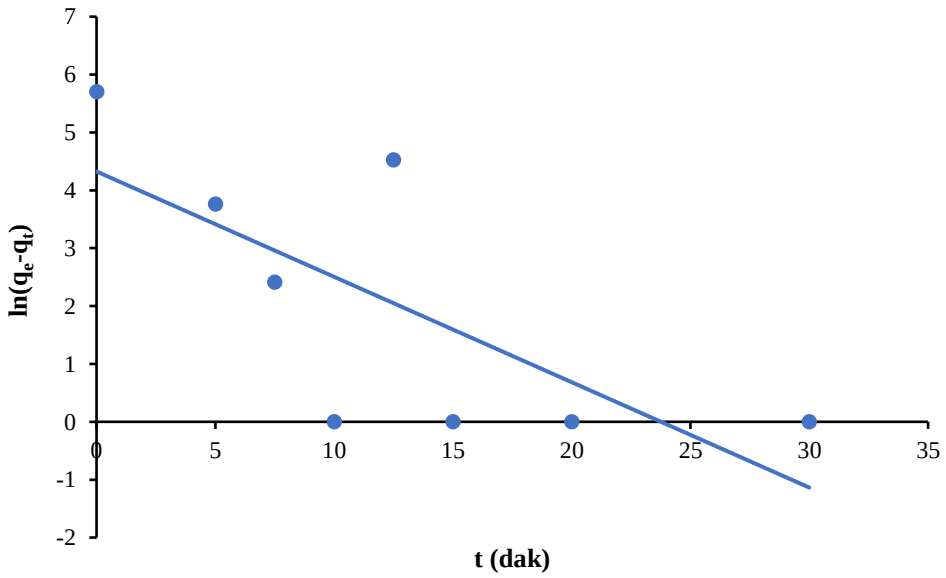
Şekil 4.24 ve 4.25' de zirkonyum furmarat üzerine diklofenak sodyum adsorspsiyonu için çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen denklemden yola çıkarak hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 4.15' de gösterilmiştir. Tablo 4.15 incelendiğinde; Langmuir izoterminde hesaplanan R^2 değerlerinden, 298 K ve 303 K sıcaklığında R^2 değerlerinin 1 olmasından dolayı, adsorpsiyon Langmuir izotermin modeline uyduğunu, 308 K sıcaklığında R^2 değerinin 0,44 olmasından dolayı, adsorpsiyon Langmuir izoterm modeline bu sıcaklık değerinde uygun olmadığı ve son olarak 293 K sıcaklığında K_L değeri -0,59 olduğundan adsorpsiyonun bu sıcaklık değerinde Langmuir izotermine uygun olmadığı söylenebilmektedir (Asaolu ve ark., 2020).

Tablo 4.15 incelendiğinde, Freundlich izoterminde hesaplanan R^2 değerleri, 298 K ve 303 K sıcaklığında sırasıyla 0,98 ve 1 olduğundan, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline bu sıcaklık değerleri için uygun olduğunu söyleyebiliriz. 293 K ve 308 K sıcaklığında ise n değerinin sırasıyla -0,50 ve -0,28, negatif değerleri olmasından dolayıda bu sıcaklık değerlerinde adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygun olmadığı görülmüştür.

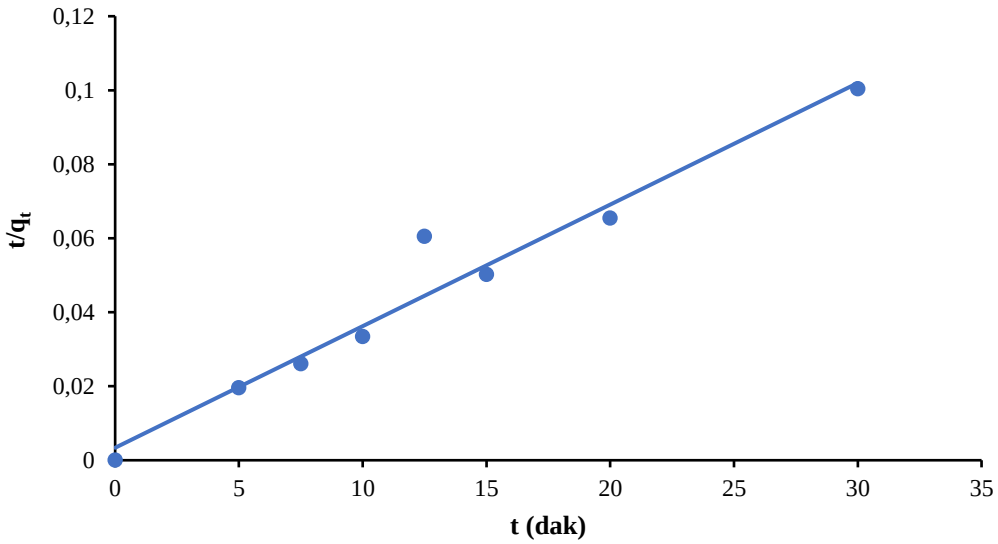
4.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızının ve adsorpsiyon mekanizmasının tespit edilmesi için adsorpsiyonun kinetik açıdan değerlendirilmesi önemlidir. Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunda mekanizmalarını incelemek amacıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model çalışılmıştır. İki model için de grafikleri çizilip, hız sabitleri hesaplanmıştır.

Diklofenak sodyumun farmasotik aktif maddesinin zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden hız grafiği Şekil 4.26' da, yalancı ikinci dereceden hız grafiği ise Şekil 4.27' de verilmiştir. t ile $\ln(q_e-q_t)$ arasında çizilen grafiğin eğiminden k_1 hız sabiti, kesim noktasından ise denge anındaki q_e değeri tespit edilmiştir. t ile t/q_t arasında çizilen grafiğin eğiminden q_e değeri, kesim noktasından ise k_2 hız sabiti hesaplanmıştır. Şekil 4.26 ile Şekil 4.27' de çizilen grafikte elde ettiğimiz denklemler ve hesaplanan q_e, k_1, k_2 ve R^2 değerleri Tablo 4.16' da verilmiştir.



Şekil 4.26: Yalancı birinci dereceden hız grafiği.



Şekil 4.27: Yalancı ikinci dereceden hız grafiği.

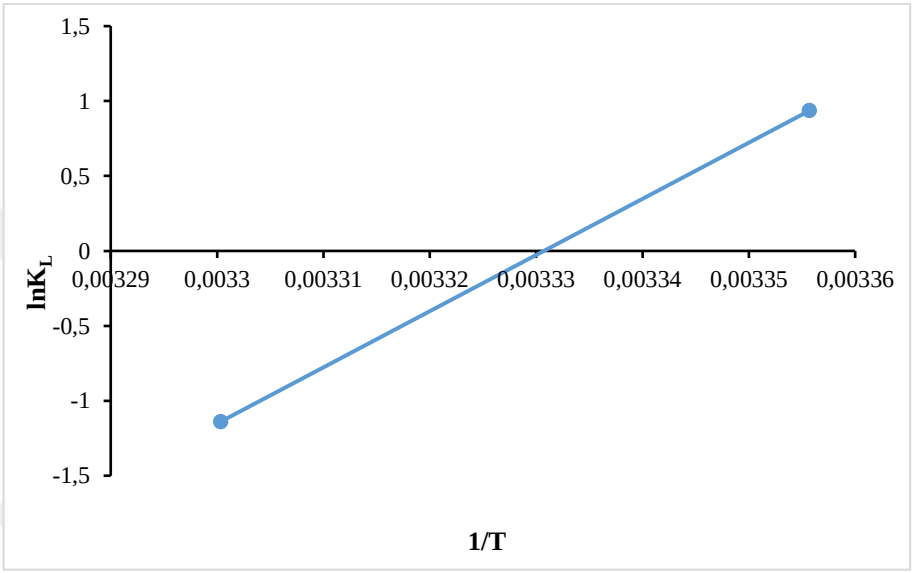
Tablo 4.16: Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.

Yalancı birinci derece kinetik model	
Denklem	y = -0,1821x + 4,3252
q_e (mg/g)	75,58
k_1 (1/dak)	0,1821
R^2	0,52
Yalancı ikinci derece kinetik model	
Denklem	y = 0,0033x + 0,0034
q_e (mg/g)	303,03
k_2 (g/mg.dak)	0,0032
R^2	0,96

Tablo 4.16’ da verileri incelediğimizde, yalancı birinci dereceden kinetik modelde korelasyon değerinin oldukça düşük olduğu, yalancı ikinci dereceden kinetik model de korelasyon değerinin ise yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

4.3.8. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon çalışmalarında elde ettiğimiz verilerden yola çıkarak adsorpsiyonun termodinamik açıdan da değerlendirilmesi yapılmıştır. Burada diklofenak sodyumun, zirkonyum fumarat metal organik kafes bileşiği ile ortamdan uzaklaştırılması için gerekli olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) değeri hesaplanmıştır. Yalnız elimizde bulunan iki sıcaklık değerinde veriler olduğu için entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanamamıştır.



Şekil 4.28: Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Tablo 4.17: Diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Sıcaklık (K)	**ΔG^0 (kJ/mol)**
298	-2,31
303	2,87

Tablo 4.17 incelendiğinde ΔG^0 değerinin 298 K sıcaklığında -2,31 negatif değere sahip olduğu gözlemlenmiş olup, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, 303 K sıcaklığında ise 2,87 pozitif değere sahip olmasından dolayı da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediği görülmektedir.

5. TARTIŞMA

Yapılan çalışmada, farmasotik aktif maddelerden siprofloksasin ve diklofenak sodyumun sulardan uzaklaştırılması incelenmiştir.

Siprofloksasinin uzaklaştırılmasında El-Shafey ve arkadaşları hurma yaprakçıklarından aktif karbon sentezleyerek elde edilen adsorbent ile adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Islak karbonun adsorpsiyon kapasitesi kuru karbona göre çok daha fazladır. Siprofloksasinin adsorpsiyonu, pH' ın 6 olduğu durumda maksimum performans göstermiştir. Termodinamik parametreler analiz edildiğinde hem ıslak, hem de kuru adsorbentin üzerine siprofloksasinin adsorpsiyonunda ΔG^0 değeri negatif olup, adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔH^0 değeri pozitif olduğundan reaksiyonun endotermik olduğu da gözlemlenmiştir. Ayrıca ΔH^0 değerinin 40 kj/mol' ün altında bir değer olduğu için, adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çıkan ΔS^0 pozitif değerleri ise karbon adsorbentleri üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu boyunca katı-çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın artışını göstermektedir. Bizim çalışmamızda ise metal organik kafes yapısında bulunan zirkonyum fumarat nanokristali üzerine siprofloksasinin adsorpsiyonu inclenmiştir. Adsorpsiyon çalışmamızda pH' ın 3,5 olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesi maksimumdadır. Termodinamik parametreler analiz edildiğinde ΔG^0 değeri pozitif olup, adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔH^0 değerinin ise pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca ΔH^0 değerinin 80 kj/mol' den yüksek olması da adsorpsiyon reaksiyonunun kimyasal olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Çıkan ΔS^0 pozitif değerleri ise zirkonyum fumarat üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu boyunca katı-çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın artışını göstermektedir.

Diklofenak sodyumun uzaklaştırılmasında, Maia ve arkadaşları organik bentonit kilini adsorbent olarak kullanarak adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Diklofenak sodyumun bentonit kili üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler incelendiğinde, ΔG^0' nin üç sıcaklık değerinde de negatif olduğu, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmektedir. ΔH^0 değerinin pozitif olduğundan reaksiyonun endotermik olduğu da gözlemlenmiştir. Pozitif ΔS^0 değerinin ise katı-sıvı ara yüzeyinde artan rastlantısallığı göstermektedir. Bizim çalışmamızda ise metal organik kafes yapısında bulunan zirkonyum fumarat nanokristali üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu inclenmiştir. Diklofenak sodyumun adsorpsiyonunda asidik pH ortamında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. ΔG^0' nin 298 K

sıcaklığında negatif olduğu, reaksiyonun bu sıcaklık değerinde kendiliğinden gerçekleştiği, 303 K de ise pozitif olduğu reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Birçok çalışma incelendiğinde, siprofloksasinin ve diklofenak sodyumun sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak bentonit kili ve çeşitli aktif karbonların kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ise adsorbent olarak metal organik kafes bileşiği yapısında olan yüksek gözenek hacmine sahip zirkonyum fumarat kullanılmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, sularda ciddi kirliliklere sebep olan ilaç atıklarının adsorpsiyon prosesi ile sulardan bertaraf edilmesi konusu incelenmiştir. Etken madde olarak diklofenak sodyum ve siprofloksasinin sistemden uzaklaştırılması, adsorbent olarak metal organik kafes bileşiği olan zirkonyum fumarat nanokristali kullanılarak yapılmıştır.

Adsorpsiyona temas süresinin, adsorbent miktarının, pH' ın, adsorbatın başlangıç derişiminin, sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon mekanizması yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ile tespit edilmiştir.

Denge çalışmaları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile yapılmış olup, elde edilen veriler ışığında adsorpsiyonun termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Çalışma süresinde elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenmektedir;

- ✓ Temas Süresi

Temas süresinin adsorpsiyon prosesine etkisini belirleme aşamasında, adsorpsiyonun dengeye gelme süreleri tespit edilmiştir. Zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyumun adsorpsiyonu 15 dakikada dengeye ulaşmış olup, siprofloksasin adsorpsiyonunda ise 30 dakikada dengeye ulaşmıştır.

- ✓ Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının adsorpsiyon prosesine etkisini incelemek amacıyla, siprofloksasinin adsorpsiyonu için zirkonyum fumarat adsorbentinden 0,001 g, 0,002 g, 0,004 g, 0,005 g ve 0,01 g miktarlarında alınmıştır, aynı şekilde diklofenak sodyumun adsorpsiyonu için 0,001 g, 0,002 g, 0,003 g ve 0,004 g zirkonyum fumarat alınmıştır. Siprofloksasin için 0,001 g zirkonyum fumarat kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmış olup, diklofenak sodyum için ise 0,004 g zirkonyum fumarat kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Burada siprofloksasin için adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Diklofenak sodyumda ise adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin yükseldiği gözlemlenmiş olup, bunu adsorbent miktarı arttıkça adsorplayacak yüzey alanı arttığı için daha fazla diklofenak sodyum, moleküllerinin zirkonyum fumarat yüzeyine tutunacak olmasıyla açıklanmıştır.

- ✓ pH Etkisi

pH' ın adsorpsiyon prosesine etkisini incelemek amacıyla, üç farklı pH aralığında çalışılmıştır. Siprofloksasin ve diklofenak sodyumun zirkonyum fumarat üzerine adsorpsiyonunda pH önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Her iki etken maddenin asidik ortamda adsorpsiyon kapasitesinin çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

- ✓ Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi

Adsorpsiyon prosesine adsorbatın başlangıç konsantrasyonlarının etkisini incelemek amacıyla siprofloksasin için 5, 7,5, 10, 15 ve 20 mg/L konsantrasyonlarda ve diklofenak sodyum için 7,5, 15, 25, 30 ve 50 mg/L konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Siprofloksasin için başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesininde arttığı gözlemlenmiştir, bu durum adsorbent yüzeyinin çok daha fazla adsorbat molekülü tarafından sarılmasıyla açıklanmıştır. Diklofenak sodyum için ise durum biraz daha farklı olmuştur. Diklofenak sodyum için başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Diklofenak sodyum konsantrasyonu arttıkça ortamdaki molekül yoğunluğu arttığı için, sterik engellemeden dolayı diklofenak sodyum moleküllerinin zirkonyum fumarat yüzeyine ulaşması güçleşeceğinden adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

- ✓ Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon prosesine sıcaklığın etkisini incelediğimizde, siprofloksasin için düşük konsantrasyonlarda sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesini pozitif yönde etkilerken, yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında sıcaklık artışı kapasiteyi negatif yönde etkilemektedir. Diklofenak sodyum için sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir farklılık olmadığı gözlemlenmiştir. Çok küçük de olsa sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir.

- ✓ Adsorpsiyon İzotermleri

Siprofloksasin için, Adsorpsiyon izeotermleriyle, adsorbent ile adsorbat arasındaki denge durumu tanımlanır. Adsorpsiyon prosesinde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Langmuir izoterminde hesaplanan R^2 değeri 0,88 ile 1 arasındadır. Freundlich izoterminde ise hesaplanan R^2 değeri 0,98 ile 1 arasındadır. Bu veriler değerlendirildiğinde, hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerinin adsorpsiyon prosesine uyumlu olduğunu, yalnız Langmuir izotermine 293 K sıcaklığında uyumlu olmadığını söylenebilmektedir.
Diklofenak sodyum için, Langmuir izoterminde hesaplanan R^2 değerlerinden, 298 K ve 303 K sıcaklığında R^2 değerlerinin 1 olmasından dolayı, adsorpsiyon Langmuir izotermin modeline uyduğu görülmektedir. 308 K sıcaklığında R^2 değerinin 0,44 olmasından dolayı ve 293 K sıcaklığında K_L değeri -0,59 olduğundan adsorpsiyonun bu sıcaklık değerlerinde Langmuir izotermine uygun olmadığı söylenebilmektedir. Freundlich izoterminde hesaplanan R^2 değerlerinden, 298 K ve 303 K sıcaklığındaki R^2 değerleri sırasıyla 0,98 ve 1 olduğundan, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline bu sıcaklık değerleri için uygundur. 293 K ve 308 K sıcaklığında ise n değerinin sırasıyla -0,50 ve -0,28, negatif değerleri olmasından dolayıda bu sıcaklık değerlerinde adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygun olmadığı söylenebilmektedir.

- ✓ Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızının ve adsorpsiyon mekanizmasının tespit edilmesi için adsorpsiyonun kinetik açıdan değerlendirilmesi yapılmalıdır. Bu değerlendirmede yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılmıştır.

Siprofloksasin için, yalancı birinci derece kinetik modelde R^2 değerinin 0,90 olduğu, yalancı ikinci derece kinetik modelde ise R^2 değerinin 0,98 olduğu gözlemlenmiştir. İki kinetik modelin kıyaslaması yapıldığında; yalancı ikinci derece kinetik modeline adsorpsiyon prosesinin çok daha uygun olduğu gözlemlenmiştir.

Diklofenak sodyum için, yalancı birinci dereceden kinetik modelde korelasyon değerinin oldukça düşük olduğu, yalancı ikinci dereceden kinetik model de korelasyon değerinin ise yüksek olduğu gözlemlenmiştir ve zirkonyum fumarat üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

- ✓ Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon çalışmasında elde edilen verilerden yola çıkarak, adsorpsiyonun termodinamik açıdan değerlendirilmesi yapılmıştır. Siprofloksasin sulu sistemden giderilmesi için 298, 303 ve 308 K sıcaklık değerlerinde çalışılmış olup, Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanmıştır. Diklofenak sodyumun sulu sistemden giderilmesi için 298 ve 303 K sıcaklık değerlerinde çalışılmış olup, Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) hesaplanmıştır, entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) ise iki sıcaklık değerinde veriler olduğu için hesaplanamamıştır. Siprofloksasin için ΔG^0' nin tüm sıcaklık değerleri için pozitif olması adsorpsiyon reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini gösterir. Entalpi değerinin pozitif olması ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu bize açıklar ve bu da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmemesi ile bağdaşmaktadır. ΔS^0 pozitif değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti arayüzünde artan rastgeleliği göstermektedir.

Diklofenak sodyum için, ΔG^0 değerinin 298 K sıcaklığında negatif değere sahip olduğu gözlemlenmiş olup, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, 303 K sıcaklığında ise pozitif değere sahip olmasından dolayı da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak zirkonyum fumarat metal organik kafes bileşiğinin, diklofenak sodyum ve siprofloksasinin sulu ortamdan gideriminde yüksek gözenek hacminden dolayı etkili diyebileceğimiz bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir. Yalnız genel adsorpsiyon kapasitesi ve verimlilik değerleri incelendiğinde ise, zirkonyum fumaratın diklofenak sodyum için çok daha efektif bir adsorbent olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca yapılacak çalışmalarda istifade edilmek üzere yararlı sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

Akbulut, A. (2020). *Diklofenak İçeren Atıksuların Arıtımında Fenton Proseslerinin Uygulanması.* Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Akıcı, A., Kırmızı, N. İ., & Göçmen, G. (2017). Akılcı İlaç Kullanımı İlkeleri Doğrultusunda Diş Hekimliğinde Kişisel Analjezik Listesi Oluşturulması. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(4), 730-740.

Aljamali, N. M., Aldujaili, R. A. B., & Alfatlawi, I. O. (2021). Physical and Chemical Adsorption and its Applications. *Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*. 7(2), 1–8.

Asaolu, S. S., Adefemi, S. O., Ibigbami, O. A., Adekeye, D. K., & Olagboye S.A. (2020). Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Properties of the Basement Complex of Clay Deposit in Ire-Ekiti Southwestern Nigeria for Heavy Metals Removal. *Nature Environment and Pollution Technology.*19(3), 897-907.

Avcu, T. (2019). *Aktif Karbon Eldesi ve Atık Sulardan Antibiyotik Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aytan, N. (2010). *Atık Mdde Olarak Patates Kabuğundan Biyosorban Üretimi ve Metilen Mavisi için Adsorpsiyon Karakteristikleri.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Naser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of Organic Pollutants by Nanomaterial-Based Adsorbents: An Overview. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 1-31.

Baytar, O. (2018). Antideprasan İlaçların Etken Maddelerinin Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzotermi. Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi, 10(1).

Bulut Y, Aydın H, 2006. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. Desalination, 194(1- 3), 259-267

Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2011). Adsorption of Ciprofloxacin on Surface-modified Carbon Materials. Water Research, 45(15), 4583–4591

Carrasco, S. (2018). Metal-Organic Frameworks for the Development of Biosensors: A Current Overview. Biosensors, 8(4), 92.

Cazedey, E. C. L., & Salgado, H. R. N. (2012). Spectrophotometric Determination of Ciprofloxacin Hydrochloride in Ophthalmic Solution. *Advances in Analytical Chemistry,* 2(6), 74-79.

Ceryan, A. (2017). *Jelatin Kaplı Gümüş Nanopartiküllerinin Aktif Karbona Adsorsiyonuna pH, Sıcaklık, Adsorbent Miktarı ve Derişimin Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Chen, F., Zhou, C., Li, G., & Peng, F. (2012). Thermodynamics And Kinetics Of Glyphosate Adsorption On Resin D301. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1665–1669.

Çardak, S. (2019). *Niflumik Asit ve Pikolin Türevleri (2-Pikolin, 3-Pikolin, 4-Pikolin) ile Kobalt(II), Nikel(II) ve Bakır(II) Komplekslerin Sentezi, Spektroskopik, Termik, Yapısal ve Antikanser Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çiltaş, U. (2014). *Diklofenak Etkin Maddesinin Farmasötik Preparatlarda Analitik Yöntemlerle Miktar Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri 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.

Demir, E., & Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7*(2), 70-79.

Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A., & Banerjee, R. (2013). Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70(1), 3–10.

Dikici, S., Sağlam, E., Arslan, G., İnce, N., & Kılıç, Ş. (2015). Siprofloksasinin Neden Olduğu Deliryum Olgusu. *Konuralp Tıp Dergisi,* 7(3), 172-173.

Demirel, M. (2016). *Su Kirliliğini Önlemede Bütünleşik Havza Yönteminin Etkisi: Büyük Menderes Havzası Örneği*. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.

Dökmeci, A. H. (2009). *Bazı Farmasötik İlaç Kalıntılarının Sulardaki Toksik Etkileri.* Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Dube, T. C. (2020). *Experimental and Modeling Study of Gas Adsorption in Metal-Organic Framework Coated on 3D Printed Plastics.* Master of Science Mechanical Engineering, Purdue University.

Dumanlı, A. (2011). *Alunit Cevheri Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi ve Modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

El-Shafey, E. I., Al-Lawati, H., & Al-Sumri, A. S. (2012). Ciprofloxacin Adsorption From Aqueous Solution Onto Chemically Prepared Carbon From Date Palm Leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579–1586.

Erdal Aslan, A. H. (2018). *İntakt ve İskemi Reperfüzyon Hasarına Uğramış İzole Sıçan Kalplerinde Siprofloksasin Farklı Potasyum Düzeylerinde Elektrofizyolojik ve Fonksiyonel Parametrelere Doza Bağlı Etkileri*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Etçi, Ö. (2008). *Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi.* Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ganesh, M., Hemalatha, P., Peng, M. M., Cha, W. S., & Jang, H. T. (2014). Zr-Fumarate MOF a Novel CO2-Adsorbing Material: Synthesis and Characterization. *Aerosol and Air Quality Research*, 14: 1605–1612

Genç, N., & Dogan, E. C. (2013). Adsorption Kinetics of the Antibiotic Ciprofloxacin on Bentonite, Activated Carbon, Zeolite, and Pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785–793.

Gökçimen, A. & Malas, M. A. (2003). Nonsteroidal Anti-İnflamatuvar İlaçların Gebelikteki Toksisiteleri İle İlgili Literatürlerin Gözden Geçirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi,* 10(3), 50-52

Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., Kumar, B., Mishra, H., Moulick, A., Ekielski, A., & Mishra, P. K. (2021). A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. *Materials* 14, 4702.

Gündüzoğlu, G. (2008). *Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hatun Altın, S., Üstün Odabaşı, S. & Büyükgüngör H. (2020). Diklofenak'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7(3), 1110-1121.

Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.

Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2020). Adsorption of Ciprofloxacin from Water: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*

Jain, C. K., Singhal, D. C., & Sharma, M. K. (2004). Adsorption of Zinc on Bed Sediment of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 231–239.

Kabak, H. (2008). *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi.* Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kavcı, E. (2021). Direct Red BWS tekstil boyası adsorpsiyonunun Taguchi L_9 (3^4) ortogonal deney tasarımı ile araştırılması. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1): 358- 363

Kincl, M., Meleh, M., Veber, M., & Vrečerd, F. (2004). Study of Physicochemical Parameters Affecting the Release of Diclofenac Sodium from Lipophilis Matrix Tablets. *Acta Chim. Slov*., 51, 409−425.

Kopaç, T., & Sulu, E. (2019). Bazik Kırmızı 46 Tekstil Boyasının Zonguldak Kömüründen Elde Edilen Farklı Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorpsiyon Davranışının Karşılaştırılması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), 1227-1240

Kul, A. R., Elik, H., & Benek, V. (2019). Van Pomzası Üzerinde Kurşun İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 35(2).

Kurtulbaş, E. (2017). *Bazı Farmasötik Aktif Maddelerin Sulu Çözeltilerden Çeşitli Gözenekli Reçinelerle Ayrılmasının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Liao, P. Q., Shen, J. Q., & Zhang, J. P. (2018). Metal–organic frameworks for electrocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 22–48.

Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., & Valero, J. R. (2016). Diclofenac in Municipal Wastewater Treatment Plant: Quantification Using Laser Diode Thermal Desorption—Atmospheric Pressure Chemical Ionization—Tandem Mass Spectrometry Approach in Comparison with an Established Liquid Chromatography-Electrospray Ionization–Tandem Mass Spectrometry Method. *Journal of Chromatography A*, 1433, 106–113.

Mutlu, S. (2009). *Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Narin, A. B. (2019). *Demir Esaslı Metal Organik Kafes Yapının Üretimi, Modifikasyonu ve CO2 Adsorpsiyonlarının İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A. R., Shahriyar, S., & Nourmoradi, H. (2014). Adsorption of a Textile Dye in Aqueous Phase Using Mesoporous Activated Carbon Prepared from Iranian Milk Vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1783–1791.

Önsöz, E. (2019). *İmipramin Hidroklorürün Doğal Adsorbanlar ve Yüzey Aktif Maddeler ile Etkileşiminin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Özçelik, G. (2020). *İyon-seçici Elektrod Sistemi Kullanılarak Çeşitli Kirleticilerin Sulu Ortamdan Giderimi: Optimizasyon, Denge ve Kinetik.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özçelik, G., Civan Çavuşoğlu, F., Özkara-Aydınoğlu, Ş., & Bayazit, Ş. S. (2022). Enhanced & Effective Phosphate Recovery from Water by Indium Fumarate & Zirconium Fumarate Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, Adsorption, Kinetic and Isotherm Studies. *Surfaces and Interfaces*, 29, 101719

Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive Removal of Cd(Iı) and Pb(Iı) Ions From Aqueous Solutions by Using Turkish Illitic Clay. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3082–3090.

Özdemir, G. (2015). *Biyolojik Arıtma Tesisinde Diklofenak' ın Mevsimsel Giderim Veriminin ve Laboratuvar Ölçekli Anoksik Arıtılabilirliğinin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özdemir, Y. (2005). *Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği.* Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Öztürk, Z., Köse, D. A., Öztürk, B., & Asan, A. (2013). Bazı Metal Organik Kafes Yapılı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Performanslarının İncelenmesi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.* 28(2), 333-337

Reed, B. E., & Matsumoto, M. R. (1993). Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. *Separation Science and Technology*, 28(13-14), 2179–2195.

Rosseinsky, M. J. (2004). Recent Developments İn Metal–Organic Framework Chemistry: Design, Discovery, Permanent Porosity And Flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 15–30.

Sarkar, A., & Paul, B. (2016). The Global Menace of Arsenic and Its Conventional Remediation - A Critical Review. *Chemosphere*, 158, 37–49.

Sharma, S., Sharma, G., Kumar, A., Dhiman, P., AlGarni, T. S., Naushad, M., Alothman Z. A., & Stadler, F. J. (2022). Controlled Synthesis of Porous Zn/Fe Based Layered Double Hydroxides: Synthesis Mechanism, and Ciprofloxacin Adsorption. *Separation and Purification Technology*, 278, 119481.

Song, X., Zhang, Y., Yan, C., Jiang, W., & Chang, C. (2013). The Langmuir Monolayer Adsorption Model of Organic Matter Into Effective Pores in Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface* Science, 389, 213–219.

Şahinoğlu, G. (2013). *Perlit ve Mangan Oksit Modifiye Edilmiş Perlit Adsorbentleri Kullanarak Sulu Çözeltiden Sb(III) İyonlarının Uzaklaştırılması İşleminin Fizikokimyasal Parametrelerinin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tutar Kahraman, H., & Edebali S. (2016). Organo-Modifiye Nanokilin Alternatif Bir Adsorban Olarak Atıksulardan Cr(VI) Uzaklaştırılmasında Kullanımı. *Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,* 4(3).

Uzunsakal, S. (2012). *Synthesis, Characterization and Adsorption Kinetic Studies of Nanocomposite Decolorant Resins.* M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology.

Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of Diclofenac In Municipal Wastewater Treatment Plant - A Review. *Environment International*, 69, 28–39.

Wang, D. C., Li, Y. H., Li, D., Xia, Y. Z., & Zhang, J. P. (2010). A Review on Adsorption Refrigeration Technology and Adsorption Deterioration in Physical Adsorption Systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 344–353.

Wißmann, G., Schaate, A., Lilienthal, S., Bremer, I., Schneider, A. M., & Behrens, P. (2012). Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. Microporous and Mesoporous Materials, 152, 64–70.

Yenial, Ü. & Bulut, G. (2018). Investigation of Arsenic Removal Parameters by a New Nano-Hybrid Adsorbent Produced From Red Mud and Fly Ash. *Journal of Mining & Environment*, 9(2), 319-330.

Zeybek, Ş. (2019). Ceviz Kabuğundan Aktif Karbon Eldesi ve Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Zhang, B., Han, X., Gu, P., Fang, S., & Bai, J. (2017). Response Surface Methodology Approach for Optimization of Ciprofloxacin Adsorption Using Activated Carbon Derived from The Residue of Desilicated Rice Husk. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 316–325.

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.

Zhou, H.-C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to Metal–Organic Frameworks. Chemical Reviews, 112(2), 673–674.