T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PARASETAMOLÜN KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ELDE EDİLEN ADSORBENTLER ve MAĞNETİK AKTİF KARBON ile SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

Sena ÖZALTIN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin ..... numaralı projesi ile desteklenmiştir.
Bu tez, ... numaralı ..... projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle çalışmama yön verip ışık tutan ayrıca kendimi geliştirmem için her türlü desteği sağlayan Yüksek Lisans Tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Aralık 2019 Sena ÖZALTIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **ixi**
ÖZET ..... **xx**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1 ADSORPSİYON 3
2.1.1 Adsorpsiyon Tipleri 3
2.1.2 Adsorpsiyon İzotermleri 4
2.1.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi 4
2.1.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 5
2.1.2.3 Giles Sınıflandırma Sistemi 6
2.1.2.4 Dubinin-Radushkevich İzotermi 6
2.1.2.5 Temkin İzotermi 6
2.1.3 Adsorpsiyon Kinetiği 7
2.1.4 Tanecikiçi Difüzyon 7
2.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği 8
2.2 PARASETAMOL 8
2.2.1 Parasetamolun Tarihçesi 9
3. MALZEME VE YÖNTEM **10**
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER 11
3.1.1 Parasetamol 11

3.1.2 Aseton.....11

3.1.3 Etanol 11

3.1.4 Sülfirik Asit.....11

3.1.5 Sodyum Hiroksit.....11

3.1.6 Hidroklorik Asit.....11

3.1.7 Aktif Karbon.....11

3.1.8. Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent.....11

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE CAM MALZEME 12

3.2.1 Hassas Terazi 12

3.2.2 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi 12

3.2.3 pH Ölçümü 12

3.2.4 Santrifüj Cihazı 12

3.2.5 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı 12

3.2.6 Termostatlı Karıştırıcı 12

3.2.7 Fırın 12

3.2.8 Cam Malzemeler 12

3.3 KULLANILAN ADSORBENT 13

3.4 KESİKLİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 13

4. BULGULAR.....13

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 23

KAYNAKLAR.....39

ÖZGEÇMİŞ 40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1: MAK için dengeye gelme süresi grafiği 13

Şekil 2: MAK için birinci mertebeden adsorpsiyon grafiği 14

Şekil 3: MAK için ikinci mertebeden adsorpsiyon grafiği 15

Şekil 4: MAK için tanecik içi difüzyon grafiği 16

Şekil 5: MAK için Langmuir grafiği 17

Şekil 6: MAK için Freundlich grafiği 18

Şekil 7: MAK için Giles grafiği 19

Şekil 8: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için termodinamik grafik 20

Şekil 9: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için dengeye gelme süresi grafiği 21

Şekil 10: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için birinci mertebeden adsorpsiyon grafiği 22

Şekil 11 Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için ikinci mertebeden adsorpsiyon grafiği 23

Şekil 12: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için tanecik içi difüzyon grafiği 24

Şekil 13: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Langmuir

grafiği 25

Şekil 14: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Freundlich grafiği 26

Şekil 15: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Giles grafiği 27

Şekil 16: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için termodinamik grafiği 28

Şekil 17: Aktif Karbon için Langmuir grafiği 29

Şekil 18: Aktif karbon için Freundlich izotermi 30

Şekil 19: Aktif karbon için Giles Grafiği 31

Şekil 20: Aktif karbon için termodinamik parametreler 32

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

v : Adsorpsiyon hızı
k : Adsorpsiyon hız sabiti
C : Denge derişimi
ΔG^0 **:** Standart serbest enerji değişimi
ΔH^0 **:** Standart entalpi değişimi
ΔS^0 **:** Standart entropi değişimi
t : Zaman
n : Freundlich izoterm sabiti
b: :Langmuir izotermi sabiti
C_0 :başlangıç konstrasyonu
q : adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı
β **:**Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
R :gaz sabitini (8,314 J/mol.K)
T: :mutlak sıcaklık
E :ortalama adsorbsiyon enerjisi
b :Temkin sabiti(adsorpsiyon ısısı ile ilişkili)
K_T : Temkin izoterm sabiti

Kısaltmalar **Açıklama**

SBE : Spent bleaching earth

ÖZET

PARASETAMOLÜN KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ELDE EDİLEN ADSORBENTLER ve MAĞNETİK AKTİF KARBON ile SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sena ÖZALTIN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

Parasetamol en fazla kullanılan organik maddelerden birisidir. Kolay biyolojik birikmesi nedeniyle sularda bulunmaktadır. Parasetamolün degredasyonu toksik bilekşikler üretmektedir ve bu bileşiklerin insan hücrelerinde mutajenik etkileri vardır. Bundan dolayı bir kirletici olarak kabul edilmektedir ve parasetamol içeren sular uygun metodlarla muamale edilmelidir. Organik kirleticileri temizleme sistemlerinde bir çok teknik kullanılmaktadır ve adsorpsiyon avantajları nedeniyle en çok kullanılan tekniklerden biridir.

Bu çalışmanın amacı yeni adsorbentler üretmek ve bu adsorbentleri parasetamolün sulardan uzaklaştırılmasında kullanmaktır.

Parasetamolün iki farklı adsorbent üzerinde adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan adsorbentler kullanılmış ağartma toprağı ve aktif karbondan elde edilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri zaman, başlangıç konsantrasyonları ve sıcaklığın fonksiyonu olarak yapılmıştır.

Adsorpsiyon izotermleri Langmuir ve Freudlich eşitlikleri ile modellenmiştir ve bu izotermlerin sabitleri ile hesaplanmıştır. Bazı kinetik modeller parasetamolün adsorpsiyon hızını hesaplamak için kullanılmıştır. Tanecikiçi difuzyon hızı hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Sonuçlar çalışmada elde edilen adsorbentlerin arıtma sistemlerinde parasetamol uzaklaştırmada kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Paracetamol, kullanılmış ağartma toprağı, adsorpsiyon,mağnetik aktif karbon, adsorpsiyon izotermleri.

Aralık 2019, .53. sayfa.

Anahtar kelimeler: Parasetamol, Kullanılmış Ağartma Toprağı, Mağnetik Aktif Karbon, Adsorpsiyon izotermleri

SUMMARY

REMOVAL OF PARACETAMOL FROM WATERS BY THE ADSORBENTS PRODUCED FROM SPENT BLEACHİNG EARTH AND MAGNETİC ACTİVATED CARBON

M.Sc. THESIS

Sena ÖZALTIN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

Paracetamol is one of the most widely used organic substance. Due to its easy bioaccumulation paracetamol has been found in waters. İts degredation has produced texic compounds and these compounds have mutagenic effects in human cells. Therefore it is considered as a pollutant and waters which contain paracetamol should be treated by suitable methods. There are many techniques in the treatment systems of organic pollutants and the adsorption is one of the most used techniques due to its advantages.

The aim of the study is to produce new adsorbents and to use these adsorbents in the removal of paracetamol from waters.

Adsorption of paracetamol on two different adsorbents were studied. The adsorbents used in this study were prepared from spent bleacing earth and activeted carbon.

The adsorption experiments were carried out as a function of time, initial concentration and temperature. Adsorption isotherms were modeled by Langmuir and Freundlich equations and the values of Langmuir and Freundlich constants were calculated. Some kinetic models were used to calculate the adsorption rate of paracetamol. Intraparticle diffusion rate was calculated. Thermodinamic parameters were calculate

Results show that the adsorbents produced in the study can be used for the removal of paracetamol in treatment systems.

December 2019, .53. pages.

Keywords: Paracetamol,spent bleaching earth, adsorption, magnetic active carbon, adsorption isotherms

1.GİRİŞ

Son yıllarda insan ve hayvan sağlığı için kullanılan ilaçların üretimi önemli ölçüde artmıştır. Yaygın kullanım ve büyük ölçüde üretim nedeni ile sularda bu maddelerin izin verilen konsantrasyonların üstünde olduğu görülmektedir (M. Espinosa ve diğ.(2006), Ezio Ranieri ve diğ.(2011), Management of Paracetamol Overdose (2016), Yolanta Grunchlik ve diğ. (2018), Bruno Nunes ve diğ. (2014), Carmalina Sophia A. ve diğ. (2018), Ana S. Mestre ve diğ. (2011)).

Parasetemol son yıllarda en çok kullanılan maddelerden biridir ve bu madde de sularda görülmektedir. Arıtılmış atık sularda ve yeraltı sularında görülmeleri nedeniyle bu maddelerin uzaklaştırılmaları üzerine yeni çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu maddenin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan ozonizasyon, ters ozmoz ve oksidasyon proseslerinin pahalı olmaları nedeni ile başka metodlar üzerinde çalışılmaktadır. Bunların arasında en etkin ve ucuz olanlardan bir adsorpsiyon prosesidir (Olga Muter ve diğ. (2017), Isabel Villaescusa ve diğ. (2011), Susana C.R. Marques ve diğ. (2017), Edvar Moctezuma ve diğ. (2012), Ana S. Mestre ve diğ. (2014), Yong Zhou ve diğ. (2015), D. Cecconet ve diğ. (2017), Leila Roshanfekr Rad ve diğ. (2015), Jord Llado ve diğ. (2015), Olga Muter ve diğ.(2017), Nassima Boudrahem ve diğ. (2017), F.J. Garcia-Mateos ve diğ. (2015))

Adsorpsiyon prosesinin ucuz olması için her şeyden önce etkin ve ucuz bir adsorbent geliştirmek ve bu adsorbenti prosesden hızla uzaklaştırmak gerekmektedir. Fiziksel kimya laboratuarlarında uzun yıllardan beri ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bir adsorbentle ne kadar çok kirlilik üzerinde çalışma adsorbentin özellikleri ve kapasitesi daha iyi anlaşılır.

Bu çalışmada parasetemolü uzaklaştırmak için Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent ile mağnetik aktif karbon kullanılacaktır. Kullanılmış ağartma toprağı yenilenebilir yağ endüstrisinin bir atığıdır. Her yıl çok büyük miktarda proses sonrası üzerindeki organik madde ile depolara yollanmaktadır. Depoda yanma tehlikesi oluşturan bu atığın verimli olarak kullanma metodlarından biri de bu atıktan adsorbent elde etmek ve çeşitli kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanmaktır.

Çalışmada yenilebilir yağ üreten bir fabrikadan alınan kullanılmış ağartma toprağından adsorbent elde edilecek ve parasetemolün sulardan uzaklaştırılmasında kullanılacaktır. Bu madde ile uzun yıllar laboratuvarımızda çalışılmış ve çeşitli kirlilikler için iyi sonuçlar alınmıştır (Mahramanlıoğlu M., Güçlü K. (2004), Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ. (2002), Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ. (2003), Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ. (2000), Mahramanlıoğlu M., Onnar Ö. Ö. (2013)).

Aktif karbon su arıtma sistemlerinde en çok kullanılan adsorbentdir, Kömür ve zirai atıklardan elde edilen aktif karbon kullanılarak birçok kirlilik yüksek verimle uzaklaştırılmaktadır.
Son yıllarda Mağnetik adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Yunjie Liu ve diğ.(2019, Congjin Chen ve diğ. (2019), Shengli Zhang ve diğ. (2018) J Hazard Mater. ve diğ.(2015), Chin.J.Geochem.(2014), Boyang Jia ve diğ., Kheang Loa ve diğ. (2013), Abdelhamid Beshara ve diğ. (2013))

Mağnetik tanecikler sularda ve gaz akımlarındaki safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedirler Adsorpsiyon prosesinden sonra Mağnetik adsorbent mağnetik alan oluşturarak ortamdan alınmaktadır.
Mağnetik aktif karbon kullanan proseslerde, özellikle büyük arıtma tesislerinde adsorpsiyon sonrası bir mağnetik alan uygulanarak ortamın hemen temizlenmesi nedeniyle çalışmada kullanılacak diğer adsorbent olarak mağnetik aktif karbon seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı kullanılmış ağartma toprağını başlangıç maddesi olarak alıp yeni adsorbent elde etmek, piyasada ticari olarak kullanılan aktif karbonu başlangıç maddesi olarak alıp mağnetik aktif karbon elde etmek ve elde edilen adsorbentleri parasetemolün sulardan uzaklaştırılmasında kullanmak, elde edilen adsorbentlerin parasetemol uzaklaştırma kapasitesilerini ölçmek, adsorpsiyon mekanizmalarını bulmak, kinetik davranışını incelemek ve sıcaklığın uzaklaştırmaya etkisini incelemektir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1 ADSORPSİYON

Bir katı veya sıvı sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimidir. Bu konsantrasyon değişimi sınır yüzeyinde artış veya azalış şeklinde olabilir. Konsantrasyondaki artış pozitif adsorpsiyon azalış ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır. Sınır yüzeyinde konsantrasyonu artmış olan madde adsorplanmış madde olarak adlandırılırken bu maddeyi yüzeyinde tutan maddeye adsorban ya da adsorbent denir.

Sınır yüzeyindeki tanecikler arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinin sonucu genellikle adsorpsiyondur. Adsorpsiyon terimi çoğunlukla absorpsiyon terimi ile karıştırılır. Adsorpsiyonda yüzeyde madde birikimi olurken absorpsiyonda absorpsiyonda absorplanan madde absorbanın içine difüz olmaktadır.

2.1.1 Adsorpsiyon Tipleri

Kimyasal ve fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Bunlara ek olarak iyon değişimi de üçüncü bir adsorpsiyon tipi olarak kabul edilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon, sınır yüzeyindeki tanecikler ile adsorbe edilen tanecikler arasında kimyasal tepkimenin olduğu adsorbent ve adsorbant arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimden ötürü bu adsorpsiyon türünde elektron alışverişi olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyondan adsorplanan moleküller kendi özelliklerini kaybederler ve desorpsiyon sonrasında bu moleküller orijinal hallerine geri dönemezler. Kimyasal bir tepkime olduğundan ötürü aktifleşme enerjisi yüksektir.

Fiziksel adsorpsiyonda ise, zayıf etkileşimler görülmektedir. Adsorplanan moleküller kendi özelliklerini kaybetmediklerinden ötürü desorpsiyon sonrası orijinal hallerine dönebilirler.

Adsorpsiyon etkileşimleri denge tepkimesidir, hızlıdır. Her zaman ekzotermik olarak gerçekleşir.

2.1.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta denge basıncı ya da sıvı fazdaki adsorbatın denge konsantrasyonu ile adsorbent tarafından adsorbe edilmiş miktar arasındaki ilişkiyi gösterir.

En sık karşılaşılan izotermler; Langmuir ve Freundlich izotermidir. Giles izotermi de en sık karşılaşılanlardan biridir.

2.1.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir tarafından bulunan çözeltiden adsorpsiyon ve tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için kullanılan eşitliktir. Bu izoterm esas olarak gaz katı faz adsorpsiyonu için bulunmuştur ve adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin gösterir.

İzotermin geçerlilik şartları;

- Homojen adsorbant olmalı,
- Deneysel olarak çok fazla şart kabul edilmese de, çözünen ve çözücünün eşit molar yüzey alanı olmalıdır,
- Yüzey ve bulk fazı arasında etkileşim olmamalıdır. İdela davranış gösterelidirler,
- Tutunan moleküller ayrışmış halde olmamalı yüzeyde tek tabaka halinde olmalıdırlar,
- Adsorpsiyon bir denge durumudur. Denge anında ortamdaki desorpsiyon ve adsorpsiyon hızı eşit haldedir, adsorpsiyon hızı yüzeydeki boş bölgelerle desorpsiyon hızı da dolu olan bölgelerle ilişkilidir,
- Enerji bakımından yüzey homojendir. Desorpsiyon entalpisinin sabit olması yüzeyin tamamen birbirinin aynısı olduğunu ve tutunmuş moleküllerin komşu moleküller ile etkileşimde olmadığını gösterir.

Langmuir eşitlikliği;

$\frac{C}{Q} = \frac{C}{Q0} + \frac{1}{Q0^{b}}$ ile gösterilir.

Bu denklemde *C* denge konsantrasyonu, *Q* adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı, Q_0 ve *b* izotermin katsayılarını göstermektedir. Langmuir izotermi ayırma faktörü(R) denilen boyutsuz bir sabit ile de ifade edilebilir.

$R = 1/(1+(b.C_0))$

b: Langmuir izotermi sabiti

C_0= başlangıç konstrasyonudur.

Eğer R > 1 ise adsorbsiyona uygun değilse

R = 1 ise Lineerdir

0<R<1 ise adsorbsiyon uygundur.

2.1.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon proseslerine uygulanır.

Freundlich eşitliği;

$q = kC^n$ ile gösterilir.

Bu eşitlikte, *q* adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı, *k* ve *n* Freundlich izoterm sabitleri, *C* ise konsantrasyonu ifade eder. Denklemi doğrusallaştırmak için;

$ln\ q = ln\ k + n\ ln\ C$ ifadesi yazılır.

ln q ile *ln C* arasındaki grafik eğiminden *n* sabiti, kesim noktasından *k* sabiti hesaplanır.

n değeri için;

n = 1 ise konsantrasyon fazlar arasındaki dağılımdan bağımsız

n > 1 ise normal adsorpsiyon

n < 1 ise kooperatif adsorpsiyon mevcuttur.

Gazlar için ise denklemde konsantrasyon yerine basınç yazılır. Buna göre;

$q = kP^n$ denklem doğrusallaştırılırsa;

$ln\ q = ln\ k + n\ ln\ P_X$ ifadesi elde edilir.

2.1.2.3 Giles Sınıflandırma Sistemi

İzotermler bu sistemde S, L (Langmuir Tipi), H (yüksek afinite) ve C (sabit dağılım) olarak dört ana gruba ayrılır. Gruplar kendi içerisinde alt gruplardan oluşur.

2.1.2.4 Dubinin-Radushkevich İzotermi

Bu izoterm ampirik bir modeldir. Heterojen yüzeylerde gaos enerji dağılımıyla adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır. Bu izoterm yalnız çok yüksek ya da çok düşük olmayan konsantrasyonlar için uygundur. Vander waals kuvvetlerinin dahil olduğu çoklu tabaka özelliğini varsayar. Ve genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarını ayırmak için kullanılır. Bu izotermin ayırıcı özelliği sıcaklığa bağlı olmasıdır. Bu nedenle değişik sıcaklıklarda veri toplanır. Bu eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilir;

$\ln q_e = \ln q_m - \beta E^2$

$E = RT \ln (1 + (1/C_e))$

$E = 1/\sqrt{2B}$

Burada E; Polanyi potansiyelini

β; izoterm sabiti

R; gaz sabitini (8,314 J/mol.K)

T; Mutlak sıcaklık

E ; ortalama adsorbsiyon enerjisini göstermektedir.

2.1.2.5 Temkin İzotermi

Temkin izotermi yalnızca ara iyon konsantrasyonlarında geçerlidir. İzotermin doğrusal formu aşağıdaki gibidir;

q_e=(Rt/b) ln K_T + (RT/b)ln C_e

b; Temkin sabiti(adsorpsiyon ısısı ile ilişkili)

K_T; Temkin izoterm sabiti

2.1.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Literatürde adsorpsiyon kinetiği ile ilgili olarak genellikle iki eşitlik kullanılır. Bunlar Lagergren eşitliği ve yalancı ikinci mertebeden hız eşitliğidir.

Lagergren hız eşitliği;

ln (q_e – q) = ln q_e – k_1 t olarak ifade edilir

t ; zaman, q; herhangi bir anda adsorbe edilen miktar ve q_e denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan miktarı, k_1 ise Lagergren adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir.

Yalancı ikinci mertebeden hız denklemi ise;

$t/q = t/q_e + 1/(k_{2(qe)}^2)$ olarak ifade edilir.

Burada t ; zaman, q; herhangi bir anda adsorbe edilen miktar ve q_e denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan miktarı, k_2 ise yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir.

2.1.4 Tanecik İçi Difüzyon

En çok kullanılan tanecikiçi difuzyon eşitliği Morris ve Weber tarafından verilmiştir.(Walter J. Weber ve diğerleri 1963)

$q=kt^{0.5} +c$

Burada t zamanı, q ise birim miktar adsorbent tarafından adsorbe olan miktarı göstermektedir.

Bu eşitlik kullanılarak zamanın karekökü ile birim miktar adsorben tarafından adsorbe olan miktar arasında grafik çizilir. Grafiğin doğrusal kısmı orjinden geçmezse tanecik içi difuzyon adsorpsiyon kinetiğinde tek hakim mekanizma değildir.

2.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon proseslerinin iyi anlaşılması için Gibbs serbest enerji değişimi(ΔG^0),entalpi değişimi(ΔH^0) ve entropi(ΔS^0) değişimi gibi parametreler hesaplanır. Bu parametreler hesaplanırken K dağılım katsayısından faydalanılır.

ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri

$\ln K = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT$

eşitliği kullanılarak hesaplanır.

Burada K dağılım katsayısını, R evrensel gaz sabitini, T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

LnK ile 1/T arasında çizilen grafiğin eğiminden ΔH^0, kesiminden ise ΔS^0 değerleri hesaplanır.

ΔG^0 değerleri ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$

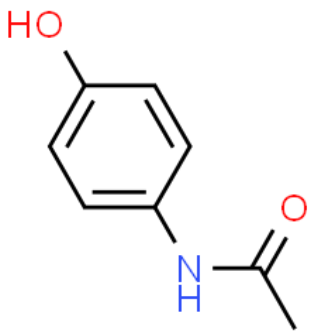
2.2 PARASETAMOL

Moleküler Formülü: $C_8\,H_9\,NO_2$

Molar Kütlesi: 151.163 g/mol

Erime Noktası: 169^0C

IUPAC Numarası: N-(hydroxyphenyl)ethanamide



Asetaminofen ve APAP olarak da bilinen parasetamol, ağrı ve ateş tedavisinde kullanılan bir ilaçtır. Genellikle hafif ila orta derecede ağrıyı hafifletmek için kullanılmaktadır.

Çocuklarda ateşi hafifletmek için kullanıldığına dair karışık kanıtlar bulunur. Genellikle birçok soğuk algınlığında olduğu gibi diğer ilaçlarla birlikte satılmaktadır. Parasetamol ayrıca ameliyattan sonra kanser ağrısı ve ağrı gibi şiddetli ağrılarda opioid ağrı kesici ilaç ile birlikte kullanılır. Tipik olarak ağız yoluyla veya rektal olarak kullanılır, ancak bir damara enjeksiyon yoluyla da kullanılabilir. Etkiler iki ila dört saat arasında sürer.

Parasetamol genellikle önerilen dozlarda güvenlidir. Bir yetişkin için önerilen maksimum günlük doz üç ila dört gramdır. Yüksek dozlar karaciğer yetmezliği dahil toksisiteye yol açabilir. Ciddi cilt döküntüleri nadiren ortaya çıkabilir. Hamilelik sırasında ve emzirme döneminde güvenli gibi görünmektedir. Karaciğer hastalığı olanlarda hala kullanılabilir, ancak daha düşük dozlarda kullanılabilir. Hafif bir analjezik olarak sınıflandırılır. Önemli bir anti-enflamatuar aktivitesi yoktur. Nasıl çalıştığı tam olarak belli değildir.

2.1.1 Parasetamolün Kısa Tarihçesi

Parasetamol ilk olarak 1877'de yapılmıştır Hem Amerika Birleşik Devletleri'nde hem de Avrupa'da ağrı ve ateş için en yaygın kullanılan ilaçtır. Bir sağlık sisteminde ihtiyaç duyulan en güvenli ve en etkili ilaçlar olan Dünya Sağlık Örgütü Temel İlaçlar Listesi'ndedir. Parasetamol, diğerleri arasında Tylenol ve Panadol gibi ticari isimlerle jenerik bir ilaç olarak mevcuttur. Gelişmekte olan ülkelerde toptan satış fiyatı doz başına 0.01 ABD dolarından daha azdır. Amerika Birleşik Devletleri'nde, doz başına yaklaşık 0,04 ABD dolarıdır. 2019'da, 29 milyondan fazla reçete ile Amerika Birleşik Devletleri'nde en çok reçete edilen 17. ilaç oldu.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

3.1.1 Parasetamol

Hebei Jiheng(Group) PharMAKeutical CO. Firmasının 31704032 parti numaralı ürünüdür.

3.1.2 Aseton (C3H6O)

Aseton, Fluka firmasınındır. M_A =58.08 g/mol.

3.1.3 Etanol (C2H5OH)

Etanol, Fluka firmasınındır. M_A =46.07 g/mol.

3.1.4 Sülfirik Asit (H2SO4)

Sülfirik asit, Fluka firmasınındır. M_A=98.08 g/mol.

3.1.5 Sodyum Hidroksit

Sodyum hidroksit, Merck firmasınındır

3.1.6 Hidroklorik Asit

Hidroklorik asit, Fluka firmasınındır.

3.1.7 Aktif Karbon

Aktif karbon, Merck firmasınındır. M_A=12.01 g/mol.

3.1.8 Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edlen Adsorbent

Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edlen Adsorbent, Trakya bölgesindeki zeytinyağı fabrikasından alınmıştır.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE CAM MALZEME

3.2.1 Hassas Terazi

Tartım için Radwag-WAS 220/X hassas terazi

3.2.2 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Thermo Electron Corporation cihazı

3.2.3 pH Ölçümü

Thermo Orion 720A+pH cihazı

3.2.4 Destilasyon Cihazı

Nüve NS 108 destilasyon cihazı ile saf su elde edilmiştir.

3.2.5 Santrifüj Cihazı

Elektro-mag-M4818 M model santrifüj cihazı

3.2.6 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Chiltern HS31 ile Thermal marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

3.2.7 Termostatlı Karıştırıcı

Nüve ST 402 termostatlı çalkalayıcı

3.2.8 Fırın

Protherm marka fırın

3.2.9 Cam Malzeme

Isolab marka cam malzemeler kullanılmıştır.

3.3 KULLANILAN ADSORBENT

Mağnetik Aktif Karbonun Hazırlanması

Mağnetik aktif karbon elde etmek için başlangıç maddesi olarak, aktif karbon kullanılmıştır. 70 ^{0}C'de 400 ml 28 mmol $FeSO_4$ ve 14 mmol $FeCl_3$ çözeltisinde mağnetik aktif karbonun hazırlanmasında kullanılmıştır. 5M NaOH çözeltisi aynı sıcaklıkta sisteme yavaş yavaş eklenmiştir. Aktif karbonun miktarı 1:3 oranında ayarlanmıştır. Elde edilen adsorbentler saf su ile yıkanmıştır. Ve daha sonra 102 ^{0}C'de etüvde 12 saat boyunca tutulduktan sonra daha sonra kullanılmak üzere ağzı kapalı kaplarda saklanmıştır. Mağnetik aktif karbon terimi için MAK kullanılacaktır.

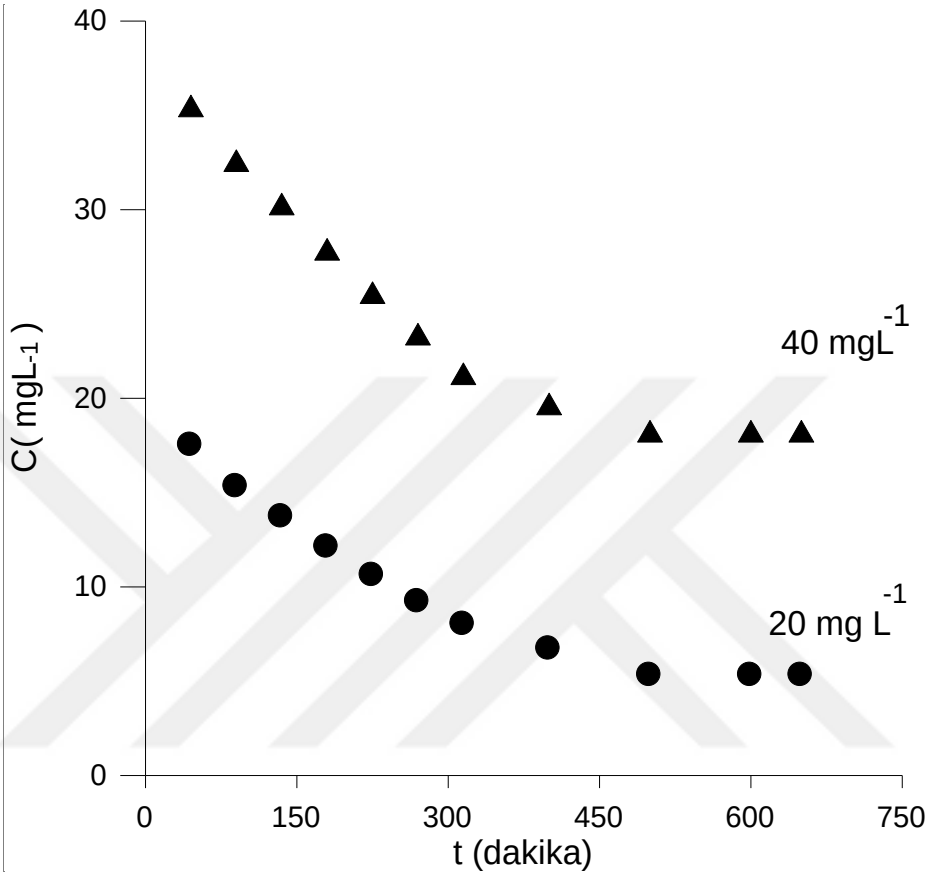
Kullanılmış Ağartma Toplarından Adsorbentin Hazırlanması

Sülfürik asit çözeltisi (16 ml su ile 8 ml sülfirik asit) 25 gram kullanılmış ağartma toprağı ile karıştırıldı ve oluşan nemli madde bir fırına konuldu. Fırının sıcaklığı oda sıcaklığından 3350C ye çıkartıldı ve karışım 5 saat bu sıcaklıkta tutuldu. 5 saatin sonunda oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve fırından çıkartıldı. Çıkarılan numuneler safsızların giderilmesi için 0,1 M HCl çözeltisi ile çalkalandı ve ardından adsorbentler saf su ile asitlik giderilinceye kadar birkaç defa yıkandı. Yıkamadan sonra numune 105^{0}C de 12 saat etüvde kurutuldu. İleriki zamanlarda kullanılmak üzere sıkıca kapatılmış kapalı kapta saklandı.

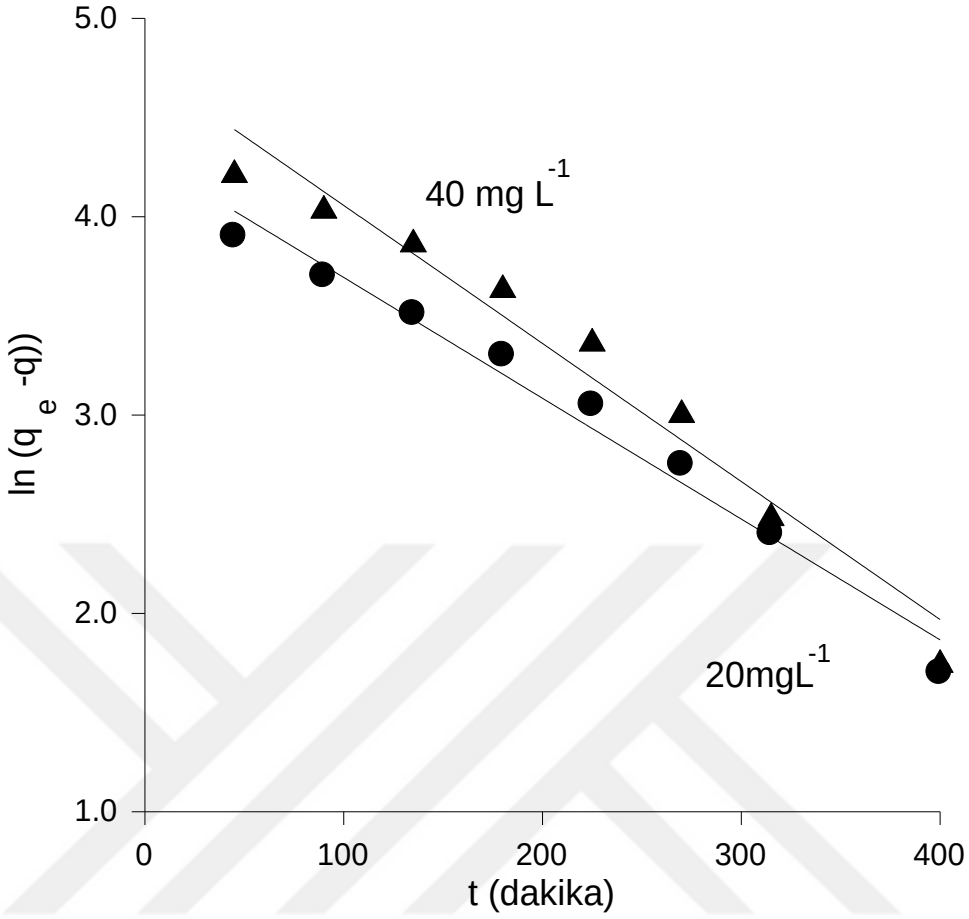
3.4 KESİKLİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Parasetamol sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için çeşitli derişimlerdeki çözeltilerinden belirli hacimlerde alınarak her numuneye belirli miktarlarda adsorbent (aktifleştirilmiş ağartma toprağı veya aktif karbon) ilave edildi ve karışımlar dengeye ulaşıncaya kadar çalkalandı. Çalkalama sonrası karışımlardan numuneler alındı ve 3 defa santrifüj edildi. Elde edilen berrak fazlardan gerekli miktarlar alınarak derişimlerini belirlemek için UV-spektrofotometre cihazında absorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen değerler adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi ve adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanması için kullanıldı. Ayrıca termodinamik parametrelerin hesaplanması için 20-50 ^{0}C sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge sabitleri elde edildi ve bu değerlerden termodinamik parametreler hesaplandı.

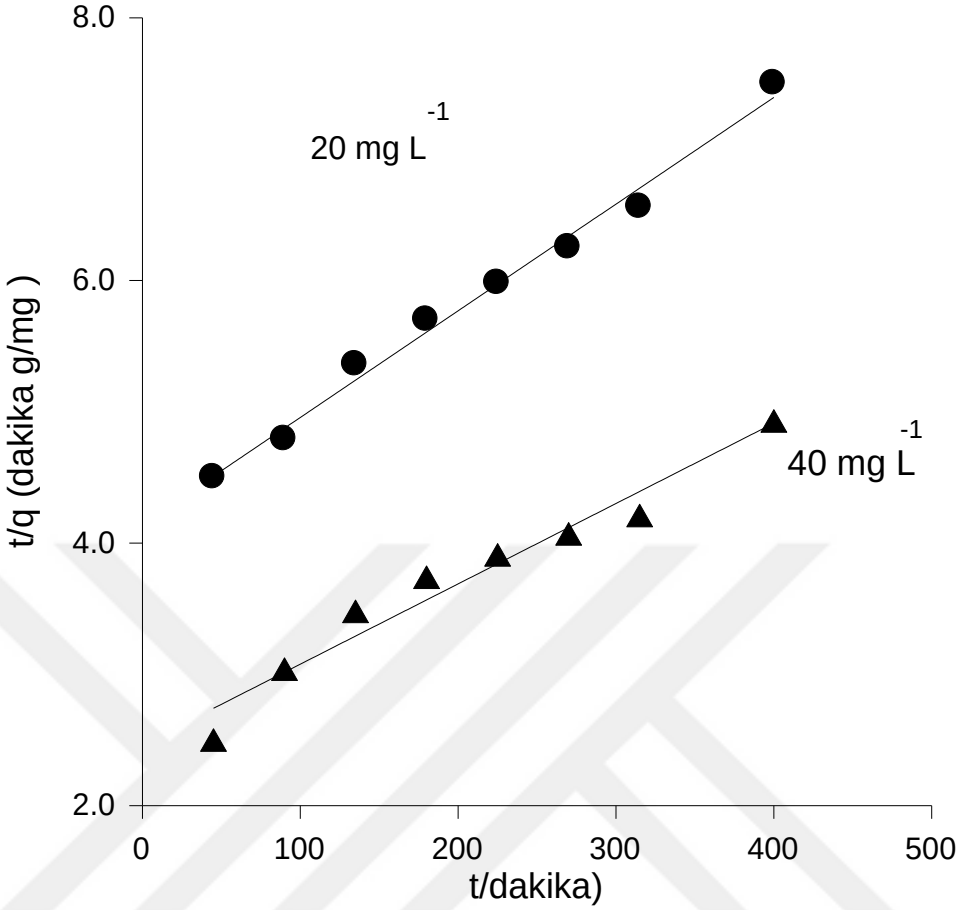
4.BULGULAR



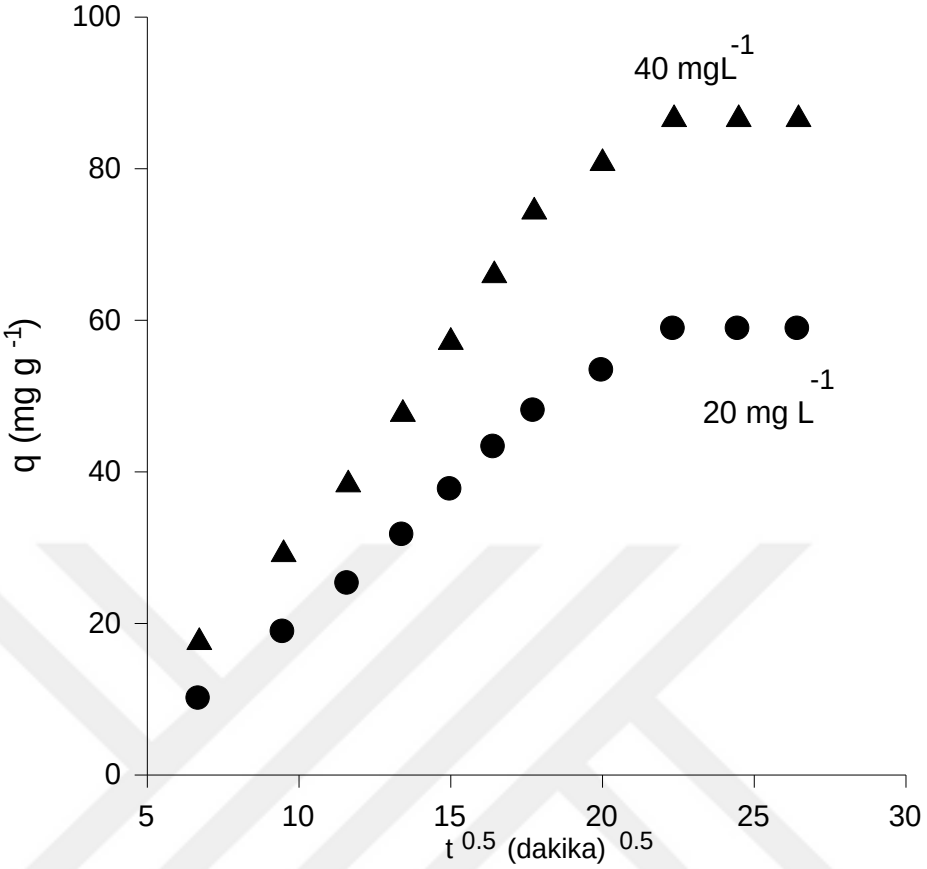
Şekil 1: MAK için Dengeye Gelme Süresi Grafiği



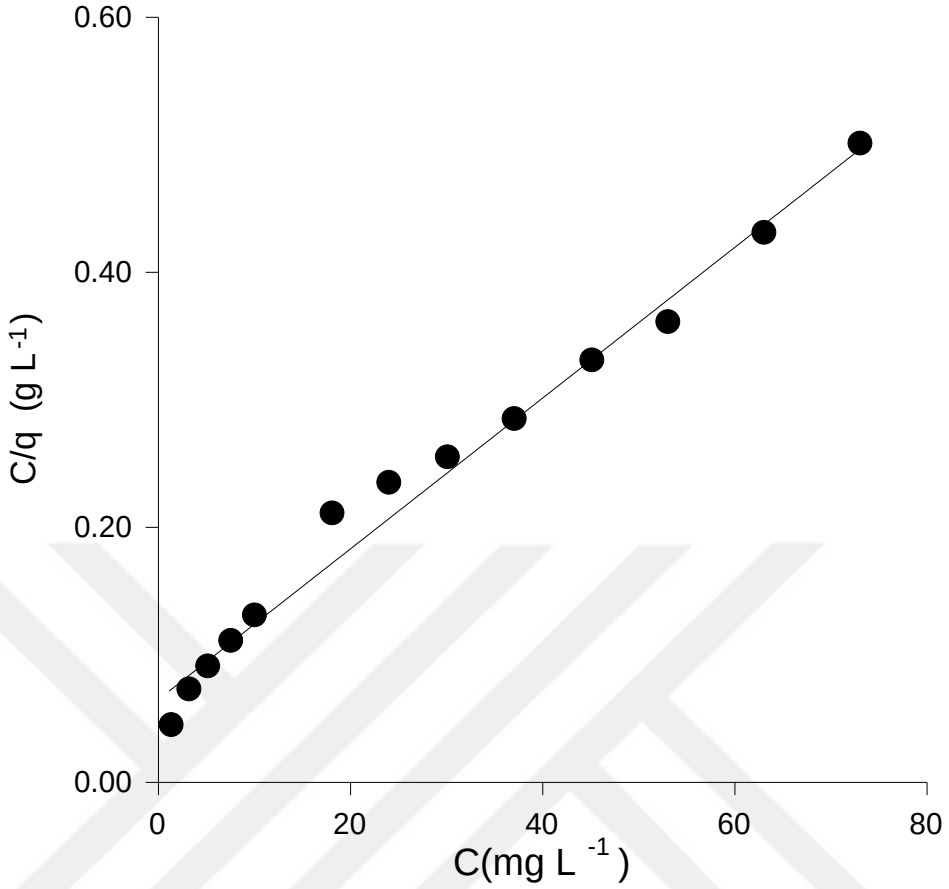
Şekil 2: Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği grafiği



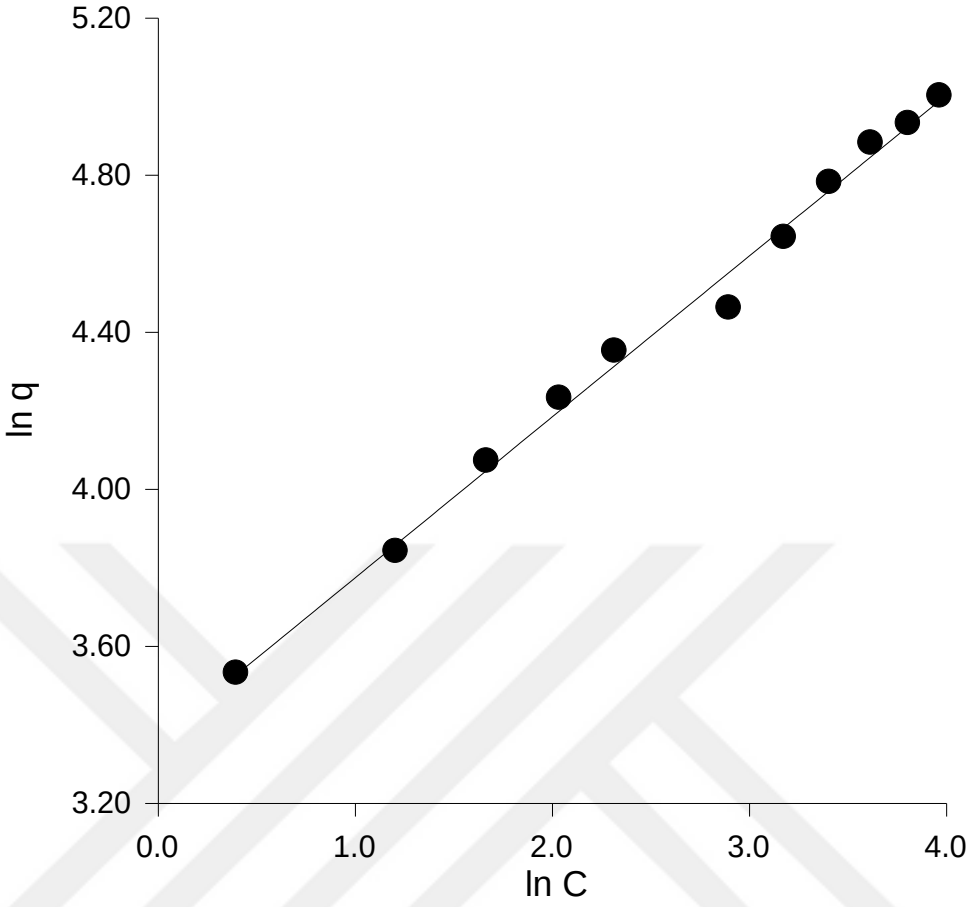
Şekil 3: MAK için ikinci mertebeden adsorpsiyon grafiği



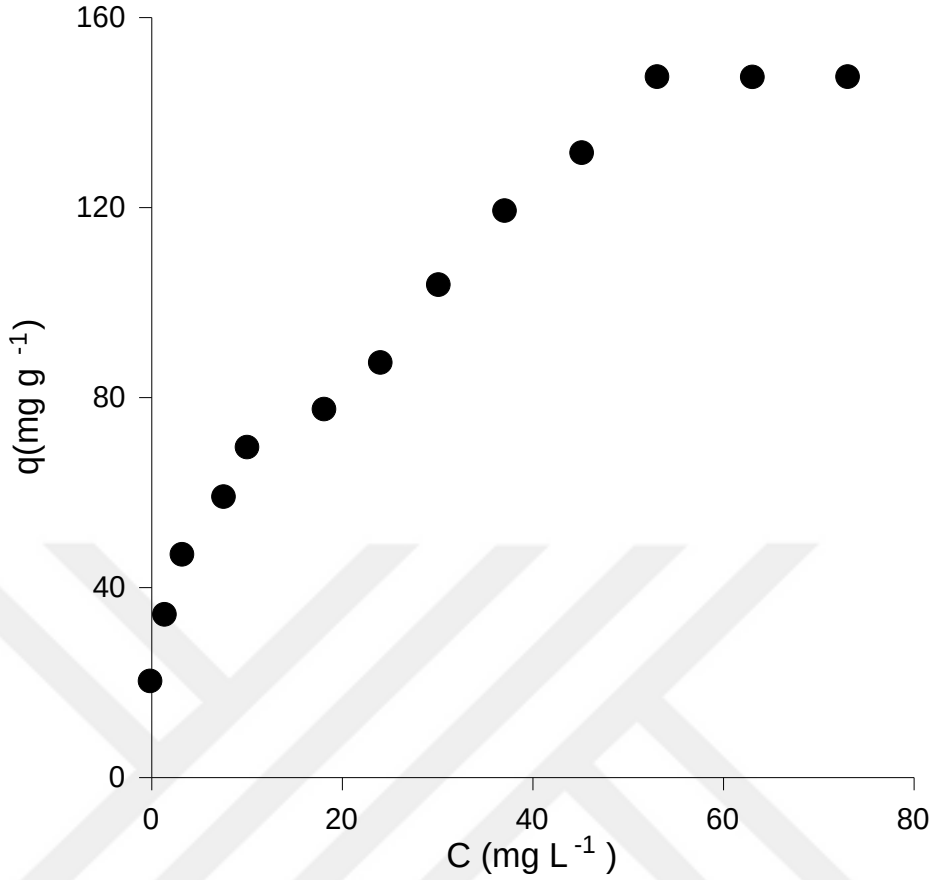
Şekil 4: MAK için tanecik içi difüzyon grafiği



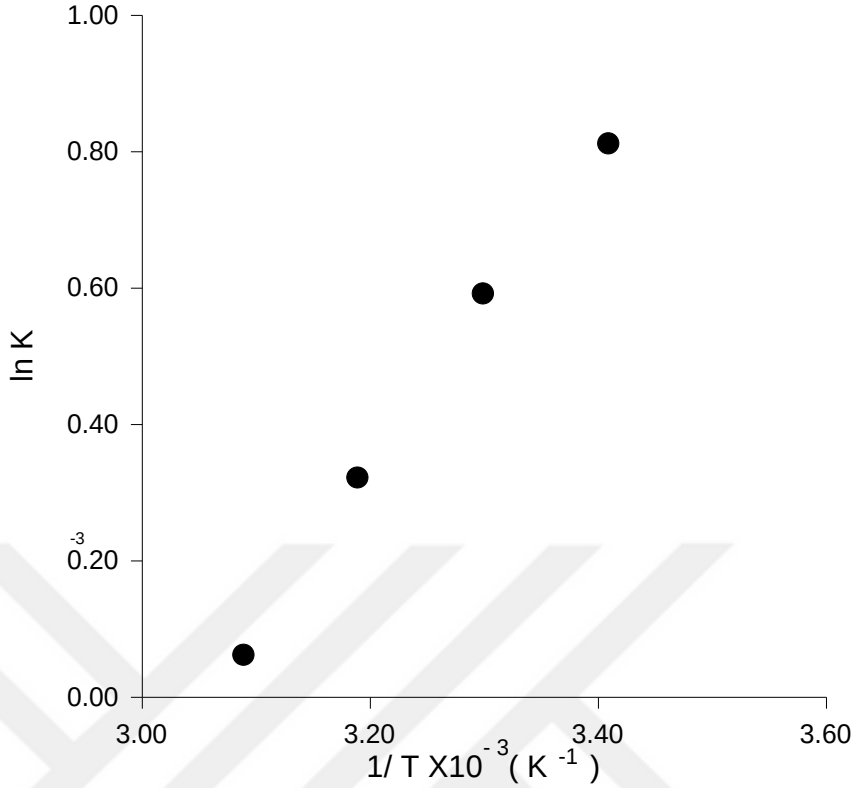
Şekil 5: MAK için Langmuir grafiği



Şekil 6: MAK için Freundlich grafiği

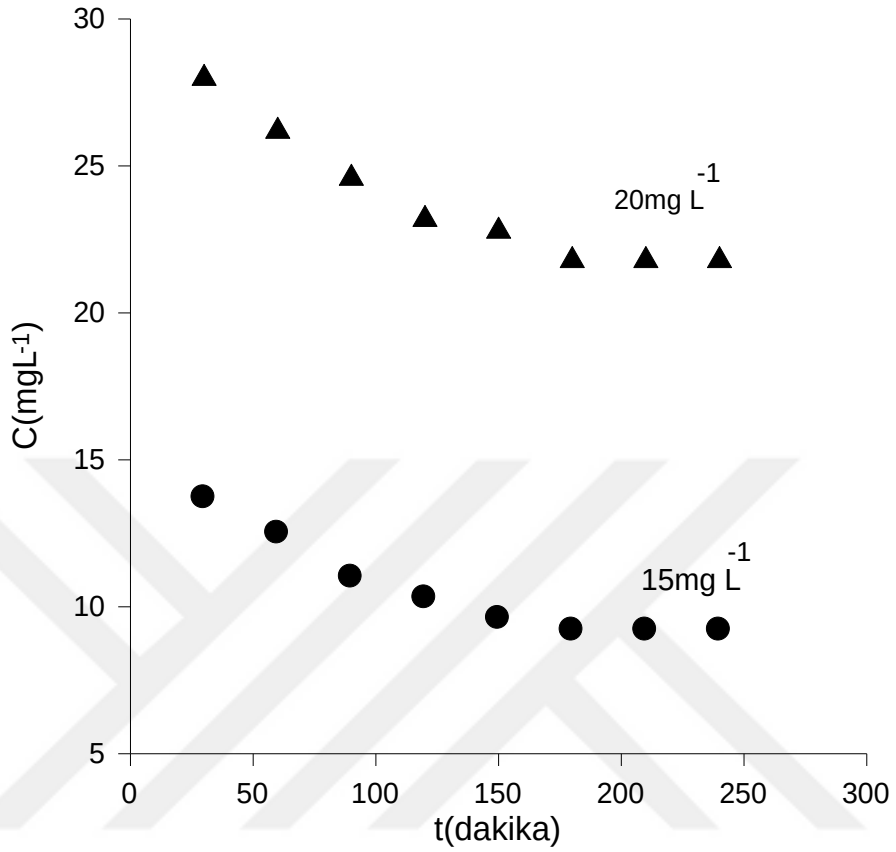


Şekil 7: MAK için Giles İzotermi

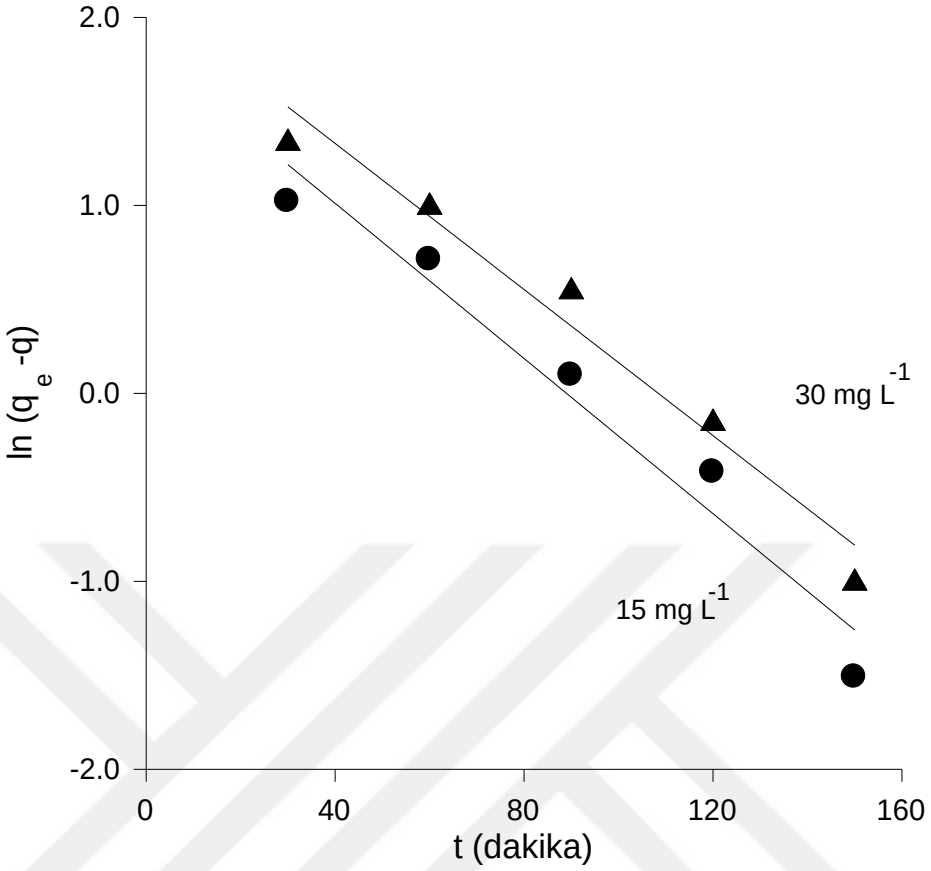


Şekil 8: MAK için Termodinamik parametreler

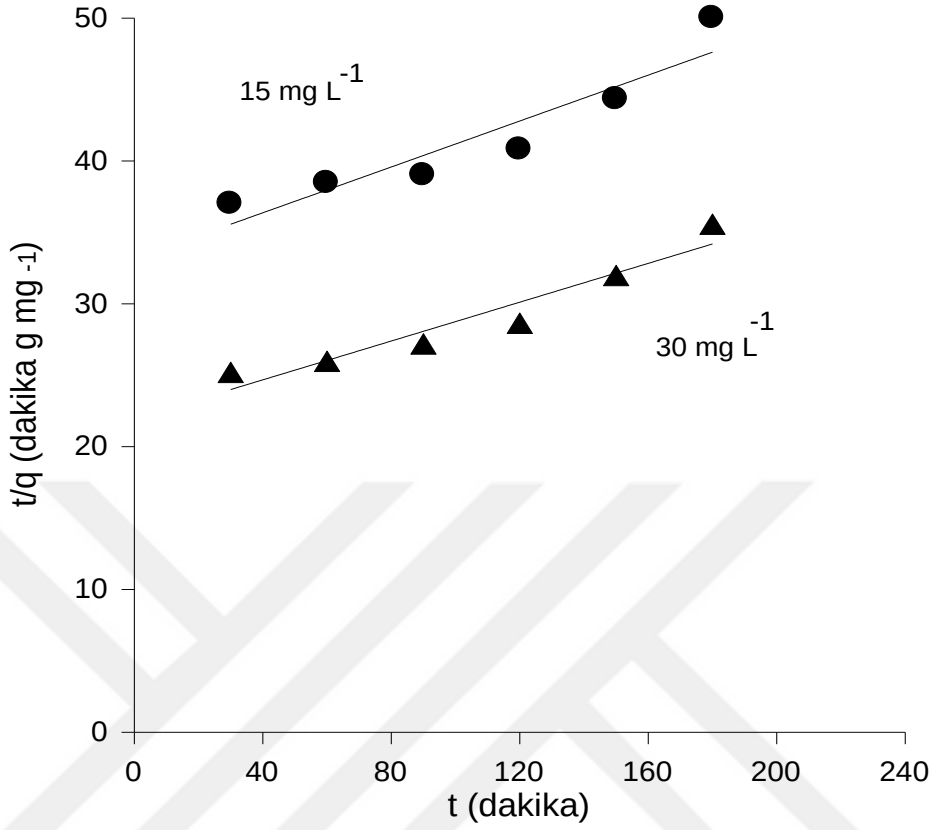
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorpbentler için grafikler;



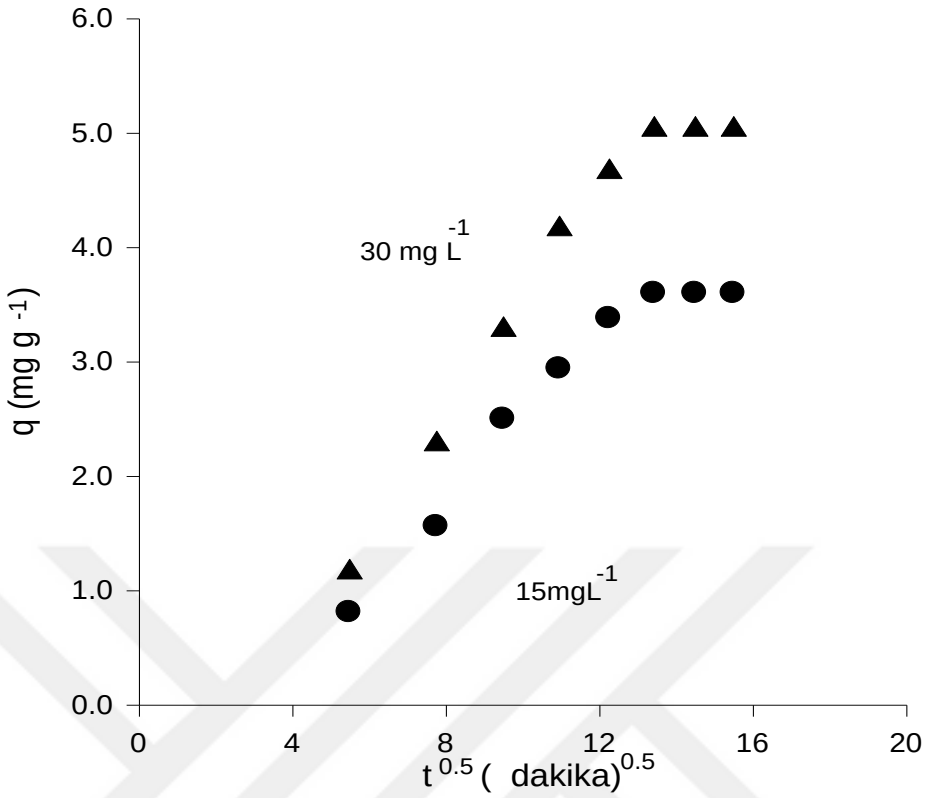
Şekil 9: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için dengeye gelme süresi grafiği



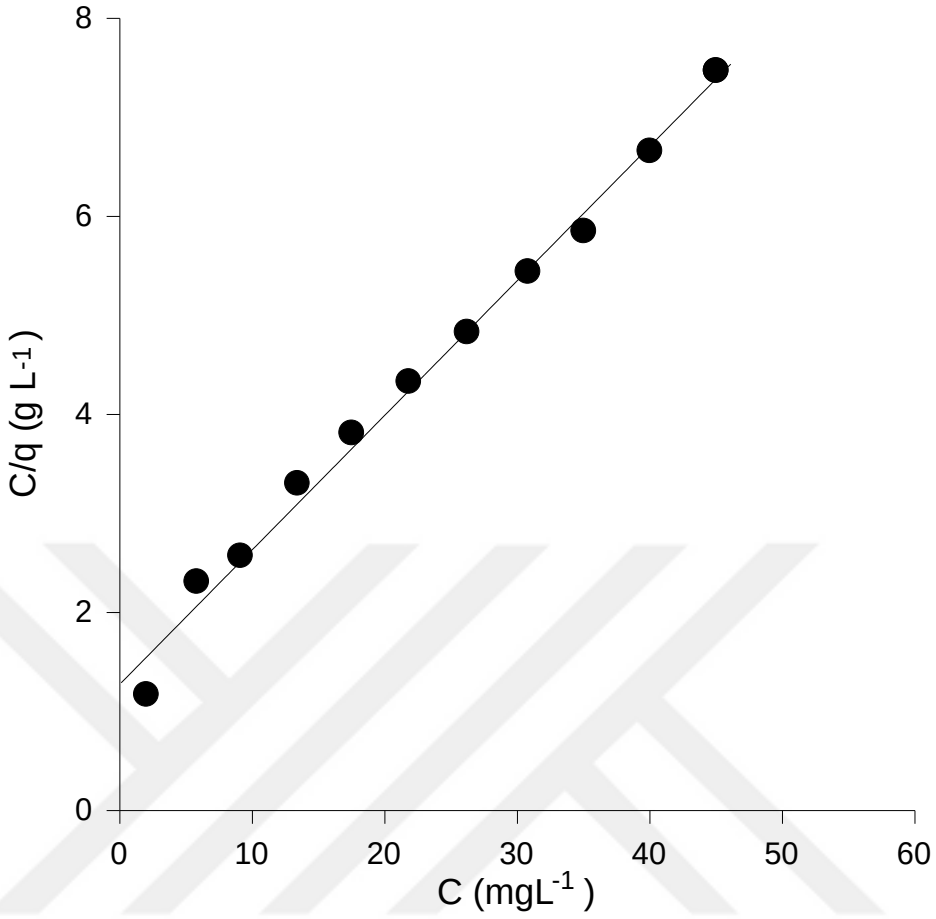
Şekil 10 Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için birinci dereceden adsorpsiyon grafiği



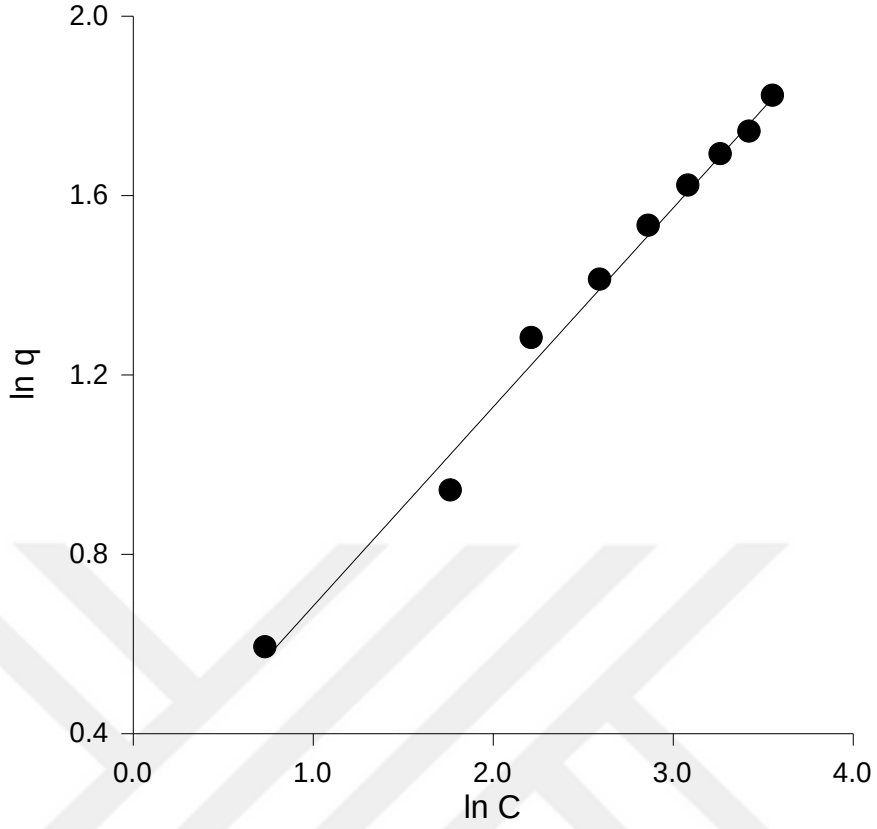
Şekil 11: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için ikinci mertebeden adsorpsiyon grafiği



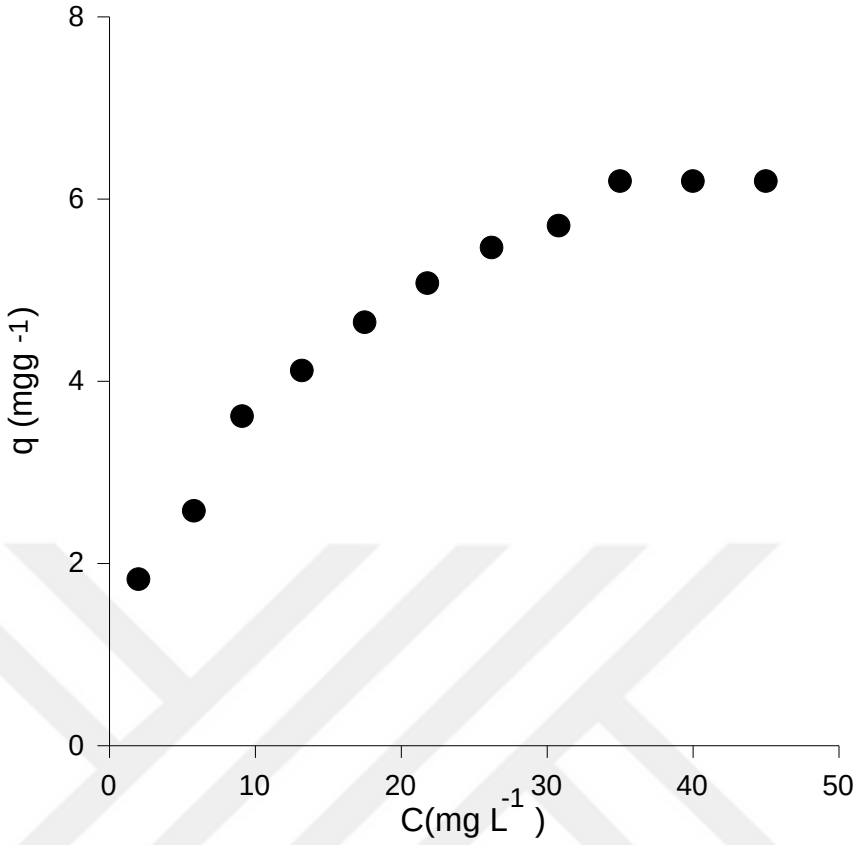
Şekil 12 Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Tanecik içi difüzyon grafiği



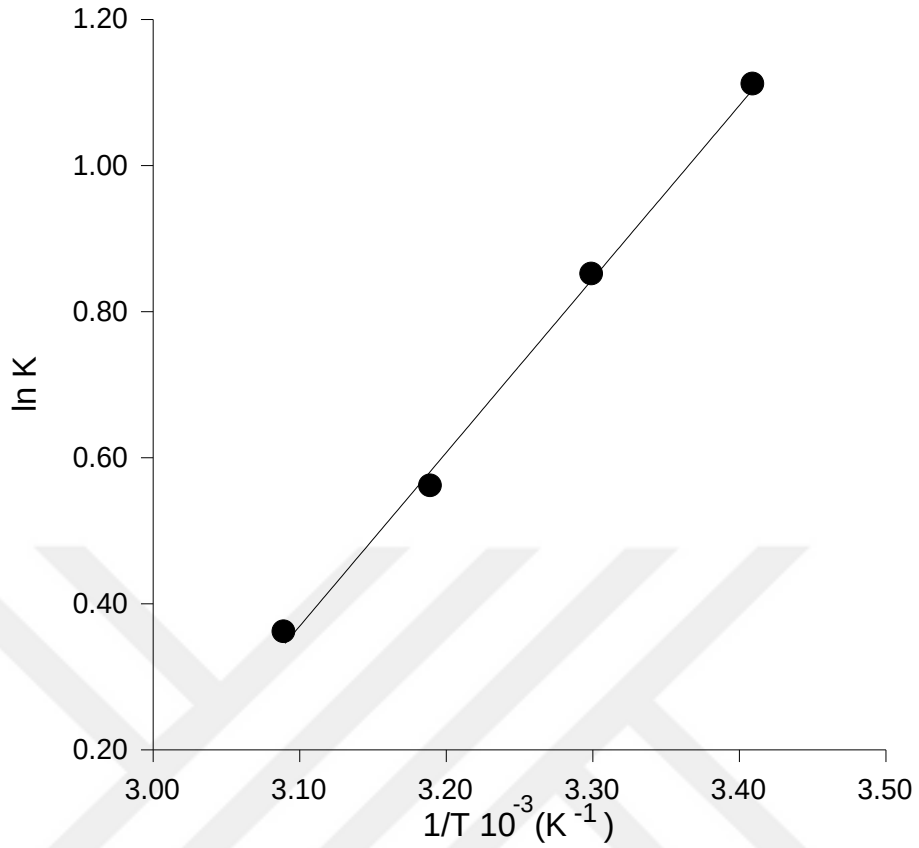
Şekil 13: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Langmuir grafiği



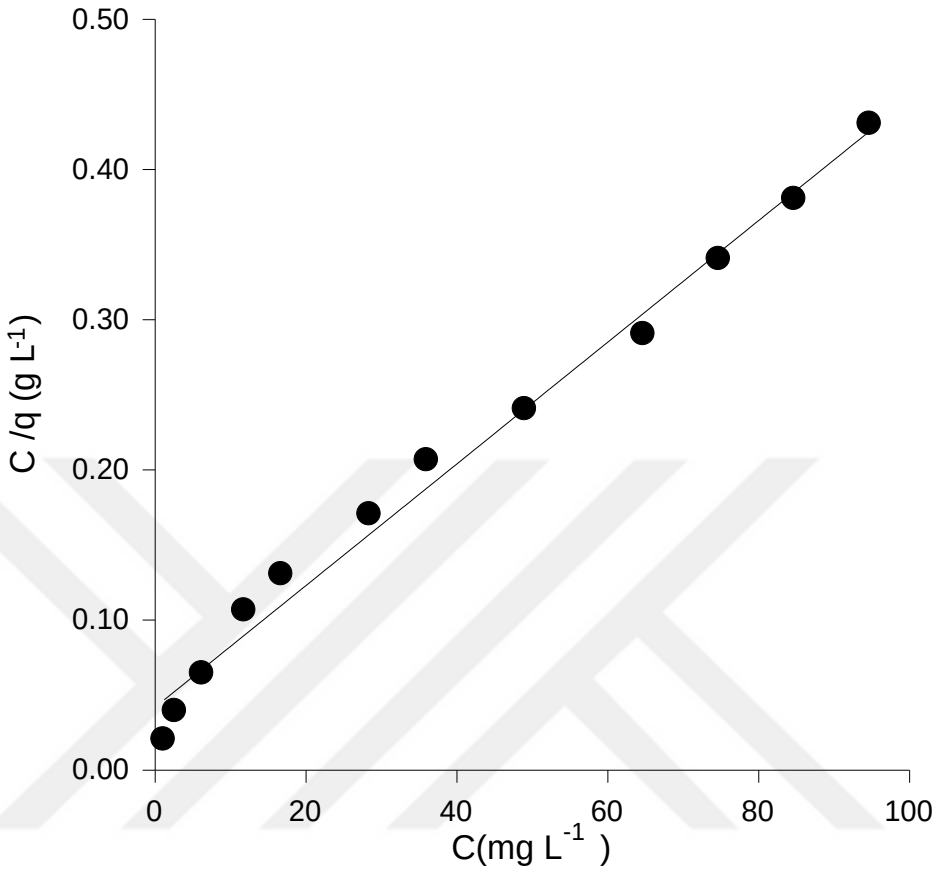
Şekil 14: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Freundlich grafiği



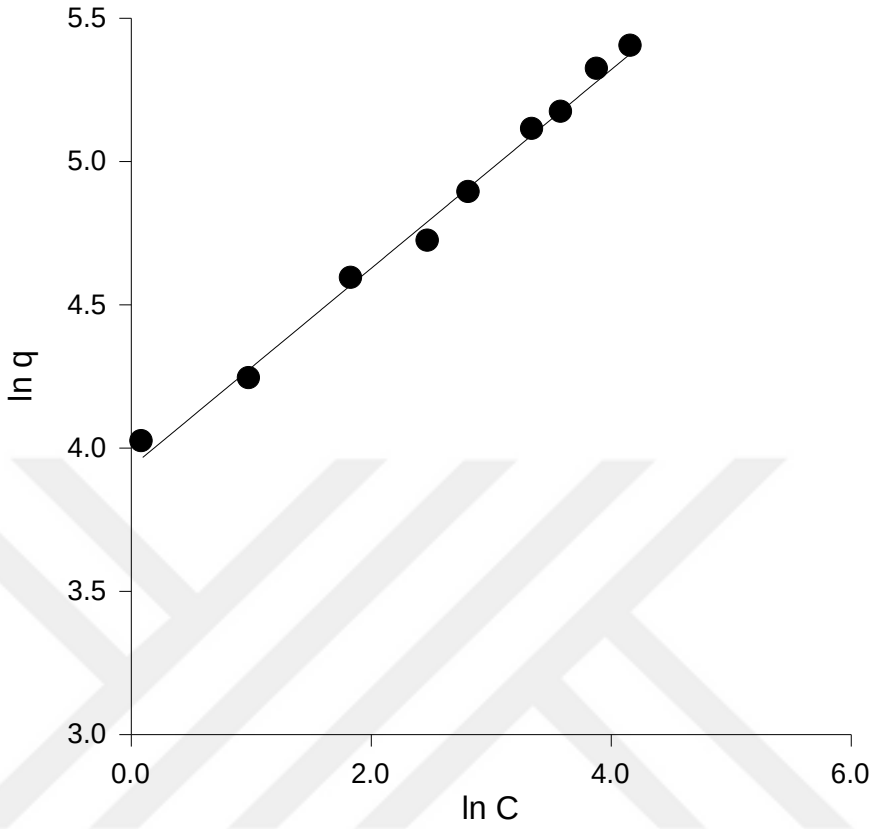
Şekil 15: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için Giles izotermi



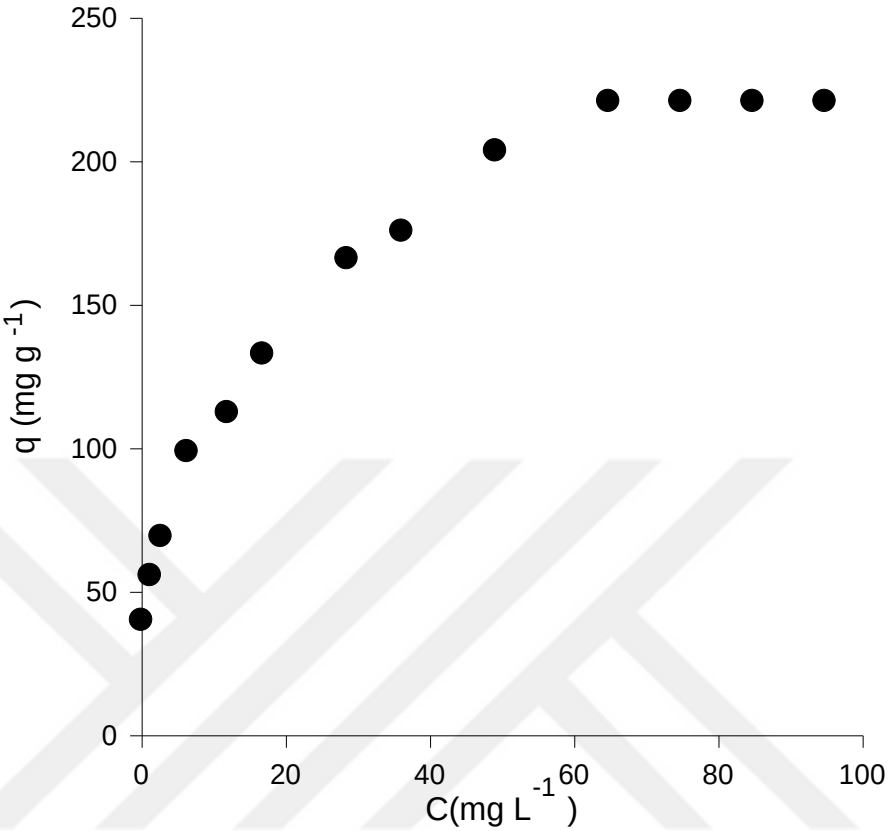
Şekil 16: Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için termodinamik parametreler



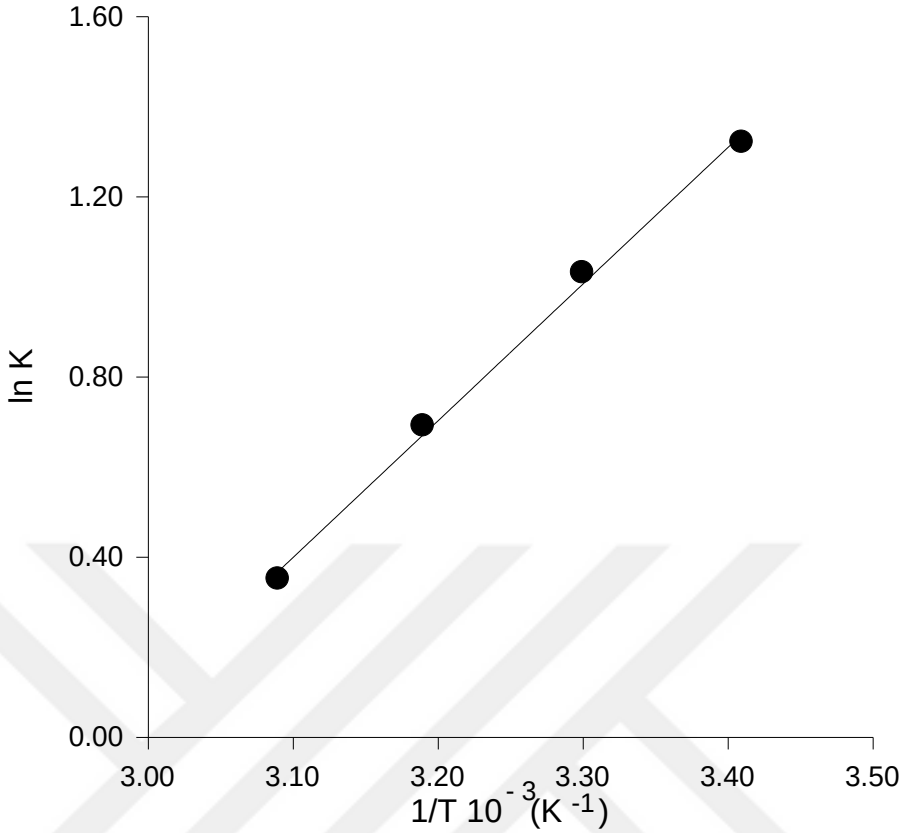
Şekil 17: Aktif Karbon için Langmuir grafiği



Şekil 18: Aktif karbon için Freundlich izotermi



Şekil 19: Aktif karbon için Giles Grafiği



Şekil 20: Aktif karbon için termodinamik parametreler

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilmiş adsorbent için dengeye gelme zamanı 180 dk'dır(şekil 9). Bu değer mağnetik aktif karbon için 500 dk olarak hesaplanmıştır(şekil 1). Görüldüğü gibi kullanılmış ağartma toprağından elde edilmiş adsorbent için dengeye gelme zamanı, mağnetik aktif karbon için dengeye gelme zamanından kısadır. Bunun nedeni Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent'in parasetamolü daha az adsorbe etmesi ve mağnetik aktif karbonun daha gelişmiş gözenek yapısına sahip olmasıdır. Başka bir aktif karbon üzerine yapılan bir çalışmada (Liado ve diğerleri) dengeye gelme süresi 2000 dakika civarında bulunmuştur. Diğer bir çalışmada ise altı saat bulunmuştur(Marques ve diğerleri) . Buradaki farklılıkların nedeni Çalışılan konsantrasyon aralığı ve çalkalama hızıdır. Ayrıca kullanılan kabın geometrisi de dengeye gelme süresine etki etmektedir.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilmiş adsorbent için Lagergren hız denkleminin grafiği(şekil:10) çizilmiş ve hız katsayısı; 15 mg/L için 0.026 dk^{-1} (r^2=0,97) ve 30 mg/L için 0,019 dk^{-1} dir (r^2=096) sonuçları bulunmuştur.

MAK içinse çizilen grafikten (şekil:2) Lagergren hız katsayısı 20 mg/L için 0,061 dk^{-1} ve 40 mg/L için 0,0070 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilmiş adsorbent için 2. Mertebeden hız denklemi grafiği çizilmiş(şekil:11).15 mg/ Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için $1{,}93x10^{-4}$ $dk^{-1}mg^{-1}g$ ve 30 mg/L için Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için de $2{,}32x10^{-4}$ $dk^{-1}mg^{-1}g$ hız sabiti değerleri elde edilmiştir.

MAK için aynı grafik çizilip (şekil: 4) aynı eşitlik kullanılarak; 20 mg/L için $1.55x10^{-5}$ $dk^{-1}mg^{-1}g$ ve 40 mg/L için de $1.52x10^{-5}$ $dk^{-1}mg^{-1}g$ hız sabiti değerleri bulunmuştur.

Mestre ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada(Ana S. Mestre ve diğerleri, 2011) aktif karbon üzerine ibufren ve parasetomol adsorpsiyonu incelenmiştir. Parasetomol için adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebeden hız denklemi ile değerlendirilmiş ve kinetik verilerin ikinci mertebeden hız denklemine uyduğu gösterilmiştir. Sisal atıklarının azot ortamında değişik oranlarda K_2CO_3 ile muamelesi ile belirli bir sıcaklık aralığında elde edilen

adsorbentler ve referans ticari adsorbentler ile yapılan çalışmalarda, çalışmada elde edilen iki adsorbent için hız sabiti değerleri ,k, $2.1x10^{-3}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$ ve $1.9x10^{-3}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$ bulunmuştur.

Yine Mestre(Ana S. Mestre ve diğerleri, 2014) ve diğerleri tarafından yapılan bir diğer çalışmada parasetemol dahil olmak üzere çeşitli organik maddelerin , çalışmada ürettikleri aktif karbon ve referans olarak kullandıkları ticari aktif karbonlar üzerinde yapılan adsorpsiyon deneyleri sonunda adsorpsiyon kinetiği verilerinin yalancı ikinci mertebeden hız denklemine uyduğunu gösteril mişdir. Çalışmada elde edilen aktif karbon için hız sabiti 0.335 g saat $^{-1}mg^{-1}$ olarak bulunmuştur..

Mphahlele (Keletso Mphahlelea, 2015) ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada hazırlanan nanokompozitler üzerine aspirin ve parasetemol adsorpsiyonu incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen kinetik verilerin Elovich denklemine daha uygun olduğu görülmüştür

Tortet(Laurence Tortet ve diğerleri, 2017) ve diğerleri diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada fizyolojik çözeltilerden parasetemol adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada kinetik değerler değerlendirilmiş ve sayısal değerlerin yalancı ikinci mertebeden hız denklemine , birinci mertebe hız denkleminden daha iyi uyduğu bulunmuştur.

Rad (Leila Roshanfekr Rad ve diğerleri, 2017)ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada fenol ve parasetomolün sulu çözeltilerden uzaklaşturılması adsorpsiyon ve foto-Fenton prosesi kullanılarak incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği verilerinin parasetemol için birinci mertebeden hız eşitliğine r^2 =0.990, ikinci mertebeden hız eşitliğine r^2 =0.993 olacak şekle uyduğu görülmüştür.

Marques (Susana C.R. Marques ve diğerleri, 2017)ve diğerleri değişik farmasötiklerin değişik morfolojiye sahip aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonu üzerine çalışmış ve parasetemol için adsorpsiyon kinetiği verilerinin yalancı ikinci mertebeden hız eşitliğine uyduğunu ve kullanılan dört değişik aktif karbon için k değerlerini sırasıyla

$26x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$, 40 $x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$, 40 $x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$, 1.0 $x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$ olarak bulmuştur.

Lladó(Jordi Lladó ve diğerleri, 2015) ve diğerleri üç değişik aktif karbon üzerinde atrazin ve parasetemol adsorpsiyonu çalışmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı ikinci mertebeden hız denklemine uymuş ve üç değişik karbon için k değerleri sırasıyla $1.52x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$, $2.16\ x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$, $3.70x10^{-4}$ g $dk^{-1}mg^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için tanecik içi difüzyon grafiği çizilip(şekil: 12) difüzyon katsayıları hesaplanmıştır; 15 mg/L için k = 0.38 mgg^{-1} $dk^{-0.5}$ 30 mg/L için k= 0.52 mgg^{-1} $dk^{-0.5}$ değerleri bulunmuştur.

MAK için tanecik içi difüzyon grafiği çizilmiş (şekil: 12) ve grafikten 20 mg/L için k=3.26 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ 40 mg/L için k = 5.11 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ değerleri bulunmuştur.

Her iki adsorbent içinde grafikteki doğrusal kısım orjinden geçmemektedir. Bu durum tanrecikiçi difuzyonun tek mekanizma olmadığını göstermektedir.

Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için çizilen Langmuir grafiğinin (şekil: 13) eğiminden Langmuir izoterm sabiti Q_0=7,45 $mg.g^{-1}$ ve b = 0,11 L mg^{-1} bulunmuştur.

MAK için Langmuir grafiğinden (şekil: 5) ise izoterm sabiti; Q_0=169.5 $mg.g^{-1}$ ve b = 0,09 mg L^{-1} bulunmuştur.

Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için çizilen Freundlich izoterm grafiğinde ki (şekil: 14) eğim ve kesimden izoterm sabiti n = 0,44 k= 1.27

MAK için çizilen Freundlich izoterm grafiğinden (şekil: 6) izoterm sabiti n = 0,41 ve k = 29.1 değerleri bulunmuştur.

Aktif karbon için çizilen Langmuir grafiğinden Q_0= 247 $mg.g^{-1}$ ve b = 0.097 mgL^{-1} bulunmuştur.

AC için çizilen Freundlich izoterm grafiğinden izoterm sabiti n = 0.35 ve k = 50.96 değerleri bulunmuştur (şekil: 18).

Burada yüzey alanının önemli rol oynadığı görülmektedir. Yüzey alanı en büyük olan aktif karbona iki izoterminde adsorpsiyon kapasitesini gösteren katsayıları en büyüktür. Sonra sırasıyla mağnetik aktif karbon ve asitle muamele edilmiş kullanılmış ağartma toprağı

gelmektedir. Mağnetik aktif karbonda demir oksitleri gözenekleri tıkaması nedeniyle adsorpsiyon azalmıştır.

Mphahlele ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada hazırlanan nanokompozitler üzerine aspirin ve parasetemol adsorpsiyonu incelenmiştir.

Elde edilen adsorbentlerden biri için Q_0 değeri 293 K de 41 $mg.g^{-1}$, diğer adsorbent için ise yine 293 K de 75.18 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Marques ve diğerleri değişik farmasötiklerin değişik morfolojiye sahip aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonu üzerine yaptıklar çalışmada parasetemol için Q_0 değerleri sırasıyla 322.6 $mg.g^{-1}$,267.7 $mg.g^{-1}$, 169.5 $mg.g^{-1}$, 250.0 $mg.g^{-1}$ olarak , Freundlich izoterminin k sabiti ise sırasıyla 80.9 $mg^{1-1/n}$ $(L)^{1/n}$ g^{-1} , 56.4 $mg^{1-1/n}$ $(L)^{1/n}$ g^{-1}, 46.0 $mg^{1-1/n}$ $(L)^{1/n}$ g^{-1}, 49.4 $mg^{1-1/n}$ $(L)^{1/n}$ g^{-1} olarak bulunmuştur.

Lladó ve diğerlerinin üç değişik aktif karbon üzerinde yaptıkları parasetemol adsorpsiyonu çalışmasında Langmuir izotermi sabiti Q_0 değeri sırasıyla 261.04 $mg.g^{-1}$, 150.08 $mg.g^{-1}$, 53.75 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Yine aynı çalışmada Freundlich izotermi sabiti olan k değeri ise sırasıyla üç değişik adsorbent için 157.07$mg.g^{-1}$, 28.79 $mg.g^{-1}$, 19.04 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için çizilen Giles grafiği (şekil: 7) Giles izoterminin L tipine uymaktadır. Burada çözücü ile kuvvetli bir rekabet yoktur v eadsorbe olan molekül yatay şekilde adsorbe olmuştur.

MAK ve AK için çizilen Giles grafiklerinde (şekil: 15-19) ise H tipine uymaktadır. H tipi izotermler yüksek afiniteyi gösterir ve L eğrisinin özel bir halini gösterir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek afinite nedeniyle çözeltideki maddenin tümü adsorbe olmuş olur. Bu nedenle burada da eğrinin ilk kısmında yalnız y ekseni değeri görülmektedir.

Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için çizilen grafikten (şekil:16) sıcaklık ile dağılım katsayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Bu grafikten ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri bulunmuştur. Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbent için bu grafiğin kesiminden ΔS^0 = -58.2 J/mol.K ve ΔH^0 = -19787 J/mol

Bu sonuçlardan sistemin entropisinin azaldığı ve adsorpsiyonun egzotermik olduğu anlaşılmaktadır.

ΔG^0 değerleri;

20^0C için; -2734,4 J/mol

30^0C için; -2152,4 J/mol

40^0C için; -1570,4 J/mol

50^0C için; -988,4 J/mol bulunmuştur.

MAK için sıcaklık ile dağılım arasındaki grafik çizilmiş (şekil:8) ve ΔS^0 = -59,78 $Jmol^{-1}K^{-1}$ ve ΔH^0 = -19538 $Jmol^{-1}$ değerleri bulunmuştur. Bu sonuçlardan diğer sistem gibi sistemin entropisinin azaldığı ve adsorpsiyonun egzotermik olduğu anlaşılmaktadır.

ΔG^0; $20\ ^0$C için; -2022 $Jmol^{-1}$

30^0C için; -1425 $Jmol^{-1}$

40^0C için; -827 $Jmol^{-1}$

50^0C için; - 229 $Jmol^{-1}$ bulunmuştur.

Bu değerlerden yine yukardaki adsorbent gibi adsorpsiyonun spontane olduğu ama bu spontaneliğin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

AK için sıcaklık ile dağılım arasındaki grafik çizilmiş ve ΔS^0 = -74,90 $Jmol^{-1}K^{-1}$ ve ΔH^0= -25191 $Jmol^{-1}$ bulunmuştur(Şekil 20). Bu sonuçlardan diğer iki adsorbente olduğu gibi sistemin entropisinin azaldığı ve adsorpsiyonun egzotermik olduğu anlaşılmaktadır.

ΔG^0 değerleri

20^0C için; -3245 $Jmol^{-1}$

30^0C için; -2496 $Jmol^{-1}$

40^0C için; -1747 $Jmol^{-1}$

50^0C için; - 998 $Jmol^{-1}$ bulunmuştur.

Bu değerlerden yine yukardaki adsorbentler gibi adsorpsiyonun spontane olduğu ama bu spontaneliğin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

Biyokütleden elde edilen aktif karbon üzerine parasetomol adsorpsiyonu çalışmasında entropi değişimi pozitif bulunmuştur(Spessato ve diğerleri). Bu durum disosyasyon mekanizması ile açıklanmıştır. Yine aynı çalışmada adsorpsiyon ısısı sıfırdan küçük bulunmuştur. Bu durumda proses dışarı ısı yaymıştır. Adı geçen çalışmada adsorpsiyon ısısı -48820 J/mol olarak verilmiştir. Nümerik olarak 40000 J/mol değerinden daha düşük olan değerler için adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Çalışmamızda kullanılan adsorbentler için bulunan değerlerden adsorpsiyonun fiziksel olduğu anlaşılmaktadır.

Mphahlele ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada hazırlanan nanokompozitler üzerine parasetemol adsorpsiyonu değişik sıcaklıklarda(298 K, 308 K, 318 K) incelenmiştir.

Kullanılan adsorbentler için ΔH^0 değeri 4560 $Jmol^{-1}$, -6710 $Jmol^{-1}$ ve ΔS^0 -10.76 $Jmol^{-1}K^{-1}$, -17.98 $Jmol^{-1}K^{-1}$ bulunmuştur. ΔG^0 değerleri her iki adsorbent için negatif bulunmuş ve bu değerin mutlak değeri çalışmamızda olduğu gibi sıcaklıkla azalmıştır.

Bu değerlerden adsorpsiyonun spontane olduğu ama bu spontaneliğin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

Elde edilen sonuçlardan mağnetik aktif karbonun parasetomolu sulardan uzaklaştırma tesislerinde kullanılabileceği ve kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentin ise ön arıtmada kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Mağnetik aktif karbon özellikle adsorpsiyon sonunda ortamdan oluşturulan mağnetik alan ile uzaklaştırıldığından ve bu maddeyi

adsorplama kapasitesi yüksek olduğundan özellikle arıtma tesislerinde kullanılabileceği anlaşılmaktadır

KAYNAKLAR

Ana S. Mestre, 2011, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K2CO3: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresource Technology 102 (2011) 8253–8260*

Ana S. Mestre, 2014, Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharMAKeutical compounds removal, *Chemical Engineering Journal 253 (2014) 408–417*

Keletso Mphahlelea, 2015, Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b-cyclodextrin nanocomopsites synthesized via a benign microwave assisted method, *Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 2619–2630*

Laurence Tortet, 2017, Adsorptive elimination of paracetamol from physiological solutions: Interaction with MFI-type zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials 252 (2017) 188-196*

D. Cecconet, 2017, Biological combination processes for efficient removal of pharMAKeutically active compounds from wastewater: A review and future perspectives, *Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 3590–3603*

Leila Roshanfekr Rad, 2015, Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 136 (2015) 423–428*

M. Espinosa Bosch, 2006, Determination of paracetamol: Historical evolution,, *Journal of PharMAKeutical and Biomedical Analysis 42 (2006) 291–321*

Olga Mutera, 2017, Distinguishing the roles of carrier and biofilm infiltering media for the removal of pharMAKeuticalcompounds from wastewater, *Process Safety and Environmental Protection 1 1 1 (2 0 1 7) 462–474*

E. Katsou, 2016, Effects of selected pharMAKeuticals on nitrogen and phosphorus removal Bioprocesses, *Chemical Engineering Journal 295 (2016) 509–517*

M.R. Carrasco-Díaz, 2016, Efficient removal of paracetamol using LaCu1xMxO3 (M = Mn, Ti)perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts, *Chemical Engineering Journal 304 (2016) 408–418*

Thi Xuan Huong Le, 2016, Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System, *Electrochimica Acta 188 (2016) 378–384*

Girish L Gupte,,Management of paracetamol overdose, *PAEDIATRICS AND CHILD HEALTH 26:10*

Isabel Villaescusa, 2011, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π–π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination 270 (2011) 135–142*

C. Escapa, R.N, 2015, Paracetamol and salicylic acid removal from contaminated water by microalgae, *Journal of Environmental Management 203 (2017) 799-806*

Ezio Ranieri, 2011, Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands, *Journal of Hydrology 404 (2011) 130–135*

Susana C.R. Marques, 2017, PharMAKeuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration, *Chemical Engineering Journal 321 (2017) 233–244*

Edgar Moctezumaa,2012, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials 243 (2012) 130– 138*

Carmalin Sophia A.2018, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicology and Environmental Safety 150 (2018) 1–17*

Yolanta Gruchlik, 2017, Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review, *Journal of Environmental Management 206 (2018) 202-214*

Yong Zho, 2015, Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, *Journal of Molecular Liquids 212 (2015) 739–762*

F.J. García-Mateos, 2015, Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments, *Chemical Engineering Journal 279 (2015) 18–30*

Olga Muter,2017, Removal of pharMAKeuticals from municipal wastewaters at laboratory scale by treatment with activated sludge and biostimulation, *Science of the Total Environment 584–585 (2017) 402–413*

Mohammad Irani,2014, Optimization of the combined adsorption/photo-Fenton method for the simultaneous removal of phenol and paracetamol in a binary system, *Microporous and Mesoporous Materials 206 (2015) 1–7*

Jordi Lladóa, 2015, Role of activated carbon properties in atrazine andparacetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Safety and Environmental Protection 9 5 (2 0 1 5) 51–59*

Bruno Nunes, 2014, Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators, *Ecotoxicology and Environmental Safety107(2014)178–18*

Mahramanlıoğlu M., Güçlü K., 2004, Equilibrium, kinetic and mass transfer studies and column operations fort he removal of arsenic (III) from aqueous solutions using acid treated spent bleaching earth, 25, 1067-1076.

Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ., Biçer I.Ö., Adsorption of flouride from aqueous solution bu acid treated spent bleaching earth, *Journal of Fluorine Chemistry,* 115 (2002), 41-47.

Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ., Biçer I.Ö., 2003, Removal of MCPA from aqueous solutions by acid-activated spent bleaching earth, *Journal of enviromental science and healthty part-B pesticides food contaminants and agricultural wastes,* 38(6), 813-827.

Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ., Biçer I.Ö., Tunçay M., 2000, Removal of 2,4-D from aqueous solution by the adsorbents from spent bleaching earth, *Journal of Environmental Science and Health,* Part B, 35(2), 187-200.

Mahramanlıoğlu M., Onnar Ö.Ö., 2013, Adsorption of carbamazepine on the adsorbent produced from spent bleaching earth, *Asian Journal Of Chemistry,* 25(2), 1033-1035.

Yunjie Liu, 2019, Preparing a magnetic activated carbon with expired beverage as carbon source and KOH as activator, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Volume 96, March 2019, Pages 575-587*

Congjin Chen, 2019, ORCID logo *ab Shuai Mi,b Dongmei Lao,b Panpan Shi,b Zhangfa Tong, ORCID logo a Zhixia Lib and Huayu Hub

Shengli Zhang, 2018, Magnetic Activated Carbon for Efficient Removal of Pb(II) from Aqueous Solution, *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE Volume 35, Number 2, 2018*

J Hazard Mater. 2015 Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes, *Mar 2;284:1-9.*

Chin.J.Geochem.(2014), A new preparation process of coal-based magnetically activated carbon

Boyang Jia ADSORPTION PROPERTIES OF NICKEL-BASED MAGNETIC ACTIVATED CARBON PREPARED BY PD-FREE ELECTROLESS PLATING, *BioResources 70-80*

Soh Kheang Loha, (2013), Enhancement of palm oil refinery waste – Spent bleaching earth (KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ELDE EDİLEN ADSORBENT)into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth, *Industrial Crops and Products 49 (2013) 775– 781*

Abdelhamid Beshara, (2013), Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics, Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, United Kingdom, *Industrial Crops and Products 49 (2013) 775– 781*

(Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of the Sanitary Engineering Division,Volume 89 Issue 2 - April 1,1963, Walter J. Weber Jr. , AM.ASCE ; and J. Carrell Morris

Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K2CO3: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution Ana S. Mestre , Ana S. Bexiga , Margarida Proença , Marta Andrade , Moisés L. Pinto , Inês Matos ,Isabel M. Fonseca ⇑, Ana P. Carvalho , Bioresource Technology *102 (2011) 8253–8260*

Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal Ana S. Mestre ,, Ricardo A. Pires , Ivo Aroso , Emanuel M. Fernandes , Moisés L. Pinto , Rui L. Reis , Marta A. Andrade , João Pires , Susana P. Silva e, Ana P. Carvalho, Chemical Engineering Journal *253 (2014) 408–417*

Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b-cyclodextrin nanocomopsites synthesized via a benign microwave assisted method Keletso Mphahlelea,, Maurice S. Onyangoa, Sabelo D. Mhlangac, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 *(2015) 2619–2630*

Adsorptive elimination of paracetamol from physiological solutions: Interaction with MFI-type zeolite Laurence Tortet , Emanuelle Ligner , William Blanluet , Pierre Noguez ,Claire Marichal , Oliver Schaf , Jean-Louis Paillaud Microporous and Mesoporous Materials *252 (2017) 188-196*

Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems Leila Roshanfekr Rad , Ismaeil Haririan , Faten Divsar Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy *136 (2015) 423–428*

Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration Susana C.R. Marques , Jossano M. Marcuzzo , Mauricio R. Baldan , Ana S. Mestre , Ana P. Carvalho Chemical Engineering Journal *321 (2017) 233–244*

Role of activated carbon properties in atrazine andparacetamol adsorption equilibrium and kineticsJordi Lladóa, Conxita Lao-Luquea, B. Ruizb, E. Fuenteb,Montserrat Solé-Sardansa, Antonio David Dorado Process Safety and Environmental Protection

9 5 (2 0 1 5) 51–59