



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AKTİF KARBON ESASLI BİYOKOMPOZİTLERİN FARMASÖTİK
MİKROKİRLETİCİ OLAN NAPROKSEN GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

DOKTORA TEZİ
Nazlı ÖZCAN ÇÖKEN
145307001

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ

ARALIK 2021



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**AKTİF KARBON ESASLI BİYOKOMPOZİTLERİN FARMASÖTİK
MİKROKİRLETİCİ OLAN NAPROKSEN GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Nazlı ÖZCAN ÇÖKEN
145307001**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ

ARALIK 2021

ÖNSÖZ

Akademik eğitim hayatımın yüksek lisans ve doktora gibi büyük bir kısmında engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, zorlu süreçlerde beni motive ederek yardım ve desteğini esirgemeyen, tezimin her aşamasında önerileri ile beni yönlendiren çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ'ye sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Sunulan bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2017/DR/0002 no'lu projeden alınan destekle gerçekleştirilmiştir. Teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımnda deneysel yöntemler konusunda bilgi ve tecrübesiyle bana destek olan Sayın Prof. Dr. Sinan ŞEN'e ve Sayın Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Çalışma hayatım başladığı andan itibaren benden desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve özellikle laboratuvar deneyimiyle desteğini her daim hissettiğim Öğr. Gör. Dr. Sevil EVREN ve Öğr. Gör. Dr. Melik ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Doktora öğrenciliğim sürecinde deneysel tasarım konusunda desteğini esirgemeyen arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Seda KAYAHAN'a teşekkür ederim.

Melek olup uçup gitmiş olsa da benim bu günlere gelmemde çok fazla emeği olan canım babanneme, bizi yetiştirirken hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, ileri görüşlülüğü ile daima kendimi geliştirmeye yönlendiren, kızları olmaktan her zaman gurur duyduğum biricik anne ve babama, paylaşmanın her şeklini, en güzel şekilde tattığım sevgili abi ve ablama teşekkürlerin en büyüğünü sunarım.

Sevgisi, ilgisi ve fedakarlığıyla varlığını her zaman hissettiğim sevgili eşim İbrahim ÇÖKEN'e ve hayatıma geldikleri andan itibaren tüm muhteşemlikleri onlarda tattığım, şükür sebebim ikiz kızlarım Bilge ve Begüm'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2021

Nazlı Özcan Çöken
Kimya Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxxı
ABSTRACT.....	xxxiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Mikro Kirleticiler	3
2.1.2 Endokrin Bozucu Kimyasalların Tespiti ve Analiz Yöntemleri	8
2.1.3 Endokrin Bozucu Kimyasalların Giderim Yöntemleri	10
2.2 Adsorpsiyon	14
2.2.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	18
2.2.1.1 Langmuir izoterm model.....	19
2.2.1.2 Freundlich izoterm model	22
2.2.1.3 Temkin izoterm model	23
2.2.1.4 Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	24
2.2.2 Adsorpsiyon Kinetikleri	25
2.2.2.1 Yalancı birinci dereceden kinetik model.....	25
2.2.2.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model	26
2.2.2.3 Elovich kinetik model	28
2.2.2.4 Weber-Morris partikül içi difüzyon model	28
2.2.2.5 Bangham kinetik model	29
2.2.3 Adsorpsiyon Termodinamiği	30
2.2.4 Adsorpsiyon Proses Değişkenlerinin Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile Optimizasyonu.....	30
2.2.4.1 Box-Behnken tasarımı.....	33

2.2.4.2 Varyans analizi (ANOVA).....	34
2.3 Naproksen Giderimi ile İlgili Literatürde Bulunan Çalışmalar.....	35
3. MATERYAL ve METOT	49
3.1 Materyal	49
3.2 Metot	51
3.2.1 Biyokompozit Malzemelerin Sentezi.....	51
3.2.1.1 Çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol (KTS-PVA) polimerik malzemenin sentezi	51
3.2.1.2 Aktif karbon ile modifiye kitosan-polivinil alkol (AC/KTS-PVA) biyokompozit malzemenin sentezi.....	52
3.2.1.3 Çapraz bağlı aljinat (ALG) boncuklarının sentezi	52
3.2.1.4 Aktif karbon ile modifiye aljinat (AC/ALG) boncuklarının sentezi.....	53
3.2.1.5 Silika aerojel (AEO) sentezi.....	54
3.2.1.6 Aktif karbon ve/veya silika aerojel ile modifiye kitosan (KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC) biyokompozit malzemelerin sentezi	55
3.2.2 Sentezlenen Biyokompozitlerin Sıfır Yük Noktalarının Bulunması.....	55
3.2.3 Sentezlenen Biyokompozitlerin Karakterizasyonu	56
3.2.4 Sentezlenen Biyokompozitler ile Naproksenin Kesikli Adsorpsiyonu.....	56
3.2.5 Desorpsiyon ve Yeniden Kullanılabilirlik	57
3.2.6 Box-Behnken Tasarımı Optimizasyonu ve Amprik Modelleme	58
4. TARTIŞMA Ve SONUÇ	63
4.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi	63
4.1.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	63
4.1.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemelerin Naproksen Adsorpsiyon Uygulaması	71
4.1.2.1 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen adsorpsiyon koşullarının değerlendirilmesi.....	71
4.1.2.2 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izotermi.....	79

4.1.2.3 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetikleri	85
4.1.2.4 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamiği	93
4.1.2.5 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik.....	95
4.1.3 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemeleri ile Naproksen Gideriminde Box-Behnken Tasarım Optimizasyonu	97
4.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi	107
4.2.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	107
4.2.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemelerin Naproksen Adsorpsiyon Uygulaması	114
4.2.2.1 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen adsorpsiyon koşullarının değerlendirilmesi.....	114
4.2.2.2 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izotermi.....	121
4.2.2.3 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetikleri	128
4.2.2.4 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamiği.....	137
4.2.2.5 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik	138
4.2.3 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemeleri ile Naproksen Gideriminde Box-Behnken Tasarım Optimizasyonu	140
4.3 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi	151
4.3.1 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	151
4.3.2 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemelerin Naproksen Adsorpsiyon Uygulaması	157

4.3.2.1 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen adsorpsiyon koşullarının değerlendirilmesi.....	157
4.3.2.2 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izotermi.....	163
4.3.2.3 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetikleri	169
4.3.2.4 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamiği.....	177
4.3.2.5 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik	178
4.3.3 Aktif Karbon Ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemeleri ile Naproksen Gideriminde Box-Behnken Tasarım Optimizasyonu	181
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	191
5.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi İçin Sonuçlar	191
5.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi İçin Sonuçlar	192
5.3 Aktif Karbon ve Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi İçin Sonuçlar	194
5.4 Öneriler	195
KAYNAKLAR	197
ÖZGEÇMİŞ	217

KISALTMALAR

q_e	: Denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g)
q_m	: Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
C_e	: Denge anında çözelti adsorbat konsantrasyonu (mg/g)
C₀	: Çözeltideki başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/g)
V	: Çözelti hacmi (ml)
m	: adsorban miktarı (mg)
K_L	: Yüzey bağlanma enerjisi
R_L	: Ayırma faktörü
K_F	: Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
1/n	: Heterojenite faktörü
A_T	: Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/mg)
B	: Adsorpsiyon ısisına bağlı sabit
Q	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
ε	: Dubinin-Radushkevich sabitini
E	: Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
k₁	: Yalancı birinci dereceden kinetik modelin hız sabiti (min ⁻¹)
k₂	: Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin hız sabiti (g/mgdk)
k_{id}	: Partikül içi hız sabiti (mg/gdk ^{0,5})
k₀	: Bangham sabiti (L/g)
α	: Bangham sabiti
β	: Desorpsiyon sabiti (g/mg)
R²	: Korelasyon katsayısı
ΔH⁰	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS⁰	: Entropi değişimi (J/mol K)
ΔG⁰	: Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol)
A, B, C	: Bağımsız değişken
T	: Sıcaklık (K)
KTS	: Kitosan
AC	: Aktif karbon
PVA	: Polivinil alkol
ALG	: Aljinat
AEO	: Silika arojel
AC/	
KTS-PVA	: Aktif karbon ile modifiye edilmiş kitosan-polivinil alkol
AC/ALG	: Aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat
KTS-AEO-	
AC	: Aktif karbon ve arojel ile modifiye edilmiş kitosan
pH_{pzc}	: Sıfır yük noktası
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
TGA	: Termogravimetrik analiz

DTG : Diferansiyel termogravimetrik analiz
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
UV : Morötesi spektrofotometresi



Çizelge 2.1 Endokrin bozucu kimyasallara örnekler ve maruziyetin meydana gelebileceği potansiyel kullanım alanları	4
Çizelge 2.2 Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	14
Çizelge 2.3 R_L değerleri ve elverişlilik	22
Çizelge 2.4 $1/n$ değerleri ve elverişlilik	23
Çizelge 2.5 Üç faktör ve beş merkez deneyini içeren Box-Behken tasarımı.....	34
Çizelge 3.1 Modifiye kitosan biyokompozitlerin silika aerjel ve aktif karbon oranları	55
Çizelge 3.2 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde açıklayıcı değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri ve deney planı.....	59
Çizelge 3.3 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde açıklayıcı değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri ve deney planı.....	60
Çizelge 3.4 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde açıklayıcı değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri ve deney planı.....	61
Çizelge 4.1 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izoterm model parametreleri.	83
Çizelge 4.2 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetik model parametreleri.	91
Çizelge 4.3 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde termodinamik parametreler.....	94
Çizelge 4.4 AC/KTS-PVA:3 biyokompozit ile naproksen giderim yüzdesi için bağımsız proses değişkenleri ve deneysel tasarım matrisi.	98
Çizelge 4.5 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen giderim yüzdesi için model istatistikleri.	99
Çizelge 4.6 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve R^2 değerleri.	101
Çizelge 4.7 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde optimum standartlar ve optimizasyon değerleri.	106
Çizelge 4.8 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izoterm model parametreleri.....	126
Çizelge 4.9 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetik model parametreleri.....	134

Çizelge 4.10 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde termodinamik parametreler.....	137
Çizelge 4.11 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen giderim yüzdesi için bağımsız proses değişkenleri ve deneysel tasarım matrisi.	141
Çizelge 4.12 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen giderim yüzdesi için model istatistikleri.	142
Çizelge 4.13 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve R^2 değerleri.....	145
Çizelge 4.14 AC/ALG:0,03 biyokompoziti ile naproksen gideriminde optimum standartlar ve optimizasyon değerleri.	150
Çizelge 4.15 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izoterm model parametreleri.	167
Çizelge 4.16 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetik model parametreleri.	175
Çizelge 4.17 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamik parametreler.	177
Çizelge 4.18 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen giderim yüzdesi için bağımsız proses değişkenleri ve deneysel tasarım matrisi.	182
Çizelge 4.19 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen giderim yüzdesi için model istatistikleri.	183
Çizelge 4.20 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve R^2 değerleri.	185
Çizelge 4.21 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde optimum standartlar ve optimizasyon değerleri.	190

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Endokrin bozucu kimyasalların çevredeki dağılımı	7
Şekil 2.2 Bazı endokrin bozucu kimyasalların tespiti ve ölçümü için kullanılan analitik yöntemler	10
Şekil 2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	15
Şekil 2.4 Adsorpsiyon mekanizmalarının sınıflandırılması	20
Şekil 3.1 Kitosanın yapısı.	49
Şekil 3.2 Polivinil alkolün yapısı.	49
Şekil 3.3 Aljinatın kimyasal yapısı.	50
Şekil 3.4 Naproksen sodyumun kimyasal yapısı.	50
Şekil 3.5 Çapraz bağlı KTS-PVA polimerik malzeme için reaksiyon mekanizması. 51	
Şekil 3.6 Çapraz bağlı AC/KTS-PVA biyokompozit malzemeler için reaksiyon mekanizması.	52
Şekil 3.7 Çapraz bağlı ALG boncukları için reaksiyon mekanizması.	53
Şekil 3.8 Aktif karbon ile modifiye aljinat (AC/ALG) boncukları için reaksiyon mekanizması.	54
Şekil 4.1 AC/KTS-PVA biyokompozit malzemelerin FTIR spektrumları.	63
Şekil 4.2 AC/KTS-PVA biyokompozitlerin sıfır yük noktası.	65
Şekil 4.3 AC/KTS-PVA biyokompozit malzemelerin TGA termogramları.	66
Şekil 4.4 AC/KTS-PVA biyokompozit malzemelerin DTG termogramları.	68
Şekil 4.5 (a) KTS-PVA ($\times 1000$); (b) AC/KTS-PVA:1 ($\times 1000$); (c) AC/KTS-PVA:2 ($\times 1000$) ve (d) AC/KTS-PVA:3 ($\times 1000$) biyokompozitlerin yüzey bölgelerinin SEM görüntüleri.	69
Şekil 4.6 AC/KTS-PVA:3 biyokompozitini (a) ($\times 2000$); (b) ($\times 5000$) yüksek büyütmeli SEM görüntüleri.	70
Şekil 4.7 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.	71
Şekil 4.8 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorban miktarının yüzde giderim üzerine etkisi.	72
Şekil 4.9 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde optimum adsorban miktarının (100 mg) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim üzerine etkisi.	73

Şekil 4.10 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.	74
Şekil 4.11 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.	76
Şekil 4.12 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.	78
Şekil 4.13 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Langmuir izoterm model.....	79
Şekil 4.14 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm model.....	80
Şekil 4.15 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Temkin izoterm model.....	81
Şekil 4.16 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Dubinin-Radushkevich izoterm model.	82
Şekil 4.17 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model.	86
Şekil 4.18 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model.	87
Şekil 4.19 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Elovich kinetik model.....	88
Şekil 4.20 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon model.	89
Şekil 4.21 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Bangham kinetik model.....	90
Şekil 4.22 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için desorpsiyon sonuçları.	95
Şekil 4.23 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için yeniden kullanılabilirlik sonuçları	96
Şekil 4.24 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini yüzde giderim değerleri.	100
Şekil 4.25 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-pH (B) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.	103
Şekil 4.26 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.	104

Şekil 4.27 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde pH (B)- kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.	105
Şekil 4.28 AC, ALG, AC/ALG:0,03 boncuklarının FTIR spektrumları.....	107
Şekil 4.29 AC, ALG, AC/ALG boncuklarının sıfır yük noktası.....	109
Şekil 4.30 ALG, AC/ALG boncuklarının TGA termogramları.	110
Şekil 4.31 ALG, AC/ALG boncuklarının DTG termogramları.	112
Şekil 4.32 ALG ve AC/ALG biyokompozitlerin yüzey bölgelerinin SEMgörüntüleri.	113
Şekil 4.33 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.	114
Şekil 4.34 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde adsorban miktarının yüzde giderim üzerine etkisi.	115
Şekil 4.35 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde optimum adsorban miktarının (350 mg) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim üzerine etkisi.	116
Şekil 4.36 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	117
Şekil 4.37 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	119
Şekil 4.38 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	120
Şekil 4.39 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Langmuir izoterm model.	122
Şekil 4.40 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm model.	123
Şekil 4.41 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Temkin izoterm model.	124
Şekil 4.42 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Dubinin Radushkevich izoterm model.....	125
Şekil 4.43 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model.....	129
Şekil 4.44 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	130

Şekil 4.45 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Elovich kinetik model.	131
Şekil 4.46 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon model.....	132
Şekil 4.47 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde Bangham kinetik model.	133
Şekil 4.48 AC/ALG:0,03 boncukları için desorpsiyon sonuçları.	139
Şekil 4.49 AC/ALG:0,03 boncukları için yeniden kullanılabilirlik sonuçları.	140
Şekil 4.50 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini yüzde giderim değerleri.....	144
Şekil 4.51 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-pH (B) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.	147
Şekil 4.52 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.	148
Şekil 4. 53 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen yüzde gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.	149
Şekil 4.54 KTS, AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitinin FTIR spektrumları.....	151
Şekil 4. 55 KTS, AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitinin TGA termogramları.....	153
Şekil 4.56 KTS, AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitinin DTG termogramları.....	155
Şekil 4.57 AEO'nun ((a) $\times 1000$, (b) $\times 5000$ ve (c) $\times 10000$) ve KTS:AEO:AC biyokompozitinin ((d) $\times 1000$, (e) $\times 5000$ ve (f) $\times 10000$) yüzey bölgelerinin SEM görüntüleri.	156
Şekil 4. 58 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.	157
Şekil 4.59 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorban miktarının yüzde giderim üzerine etkisi.	158
Şekil 4.60 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde optimum adsorban miktarının (300 mg) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim üzerine etkisi.	159
Şekil 4.61 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	161
Şekil 4.62 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	162

Şekil 4.63 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Langmuir izoterm modeli.....	163
Şekil 4.64 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm modeli.	164
Şekil 4.65 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Temkin izoterm modeli.	165
Şekil 4.66 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Dubinin Radushkevich izoterm modeli.....	166
Şekil 4.67 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model.	170
Şekil 4.68 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	171
Şekil 4.69 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Elovich kinetik model.	172
Şekil 4.70 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon model.	173
Şekil 4.71 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Bangham kinetik model.	174
Şekil 4.72 KTS:AEO:AC biyokompoziti için desorpsiyon sonuçları.....	179
Şekil 4.73 KTS:AEO:AC biyokompoziti için yeniden kullanılabilirlik sonuçları. .	180
Şekil 4.74 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini yüzde giderim değerleri.	184
Şekil 4.75 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-pH (B) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafığı, b) 2 boyutlu kontur grafığı.	187
Şekil 4.76 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafığı, b) 2 boyutlu kontur grafığı.	188
Şekil 4.77 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde pH (B)- kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafığı, b) 2 boyutlu kontur grafığı.	189

AKTİF KARBON ESASLI BİYOKOMPOZİTLERİN FARMASÖTİK MİKROKİRLETİCİ OLAN NAPROKSEN GİDERİMİNDE KULLANILMASI

ÖZET

Sunulan tez çalışmasında, nonsteoidal antienflamatuar ilaçlardan biri olan naproksenin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiştir. Adsorban olarak kullanılmak üzere aktif karbon ile modifiye edilmiş kitosan-polivinil alkol biyokompozitleri (AC/KTS-PVA), aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat boncukları (AC/ALG), aktif karbon ve silika aerogel ile modifiye edilmiş kitosan biyokompozitleri (KTS:AEO:AC) sentezlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon proses parametreleri adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve zaman açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca proses parametreleri, Box-Behnken yüzey istatistiksel tasarımına dayalı yanıt yüzey metodolojisi ile optimize edilmiştir. 50 mg/L başlangıç naproksen konsantrasyonunda, optimum proses koşullarında AC/KTS-PVA, AC/ALG ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri ve denge naproksen yüzde giderimleri sırasıyla 12,17 mg/g ve % 97; 3,48 mg/g ve % 97 ve 3,8 mg/g ve % 90 olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Ayrıca, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Weber-Morris partikül içi difüzyon, Elovich ve Bangham kinetik modeller ile de naproksen adsorpsiyonunun hız sınırlayıcı adımları belirlenmiştir. Naproksen gideriminde termodinamik parametreler, ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 hesaplanmış ve ΔG^0 ve ΔS^0 değerinin negatif, ΔH^0 değerinin ise pozitif olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak sentezlenen biyokompozitlere naproksen adsorpsiyonunun endotermik, uygulanabilir ve spontan olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen tüm biyokompozitlerin en az dört kez tekrar kullanımında adsorpsiyon kapasitesi açısından önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: aktif karbon; kitosan; aljinat; naproksen; adsorpsiyon; Box-Behnken.

USAGE OF ACTIVATED CARBON BASED BIOCOMPOSITES FOR THE REMOVAL OF PHARMACEUTICAL MICROPOLLUTANT NAPROXEN

ABSTRACT

In the present thesis, removal of the non-steroidal anti-inflammatory drug-naproxen using adsorption method was investigated. Activated carbon embedded chitosan-polyvinyl alcohol biocomposites (AC/KTS-PVA), activated carbon embedded alginate beads (AC/ALG) and activated carbon and silica aerogel embedded chitosan biocomposites (KTS:AEO:AC) were synthesized to be adsorbants. Batch adsorption process parameters were evaluated in terms of adsorbent amount, pH, temperature, and time. In addition, the process parameters were optimized using response surface methodology based on the Box-Behnken surface statistical design. At an initial naproxen concentration of 50 mg/L and optimum processing conditions, the adsorption capacities and equilibrium naproxen removal percentages were determined to be 12.17 mg/g and 97 % for AC/KTS-PVA biocomposites; 3.48 mg/g and 97 % for AC/ALG biocomposites; and 3.8 mg/g and 90 % for KTS:AEO:AC biocomposites, respectively. The mechanism of naproxen adsorption on the synthesized biocomposites was investigated using four isotherm models such as Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherm models. The adsorption rates were determined using pseudo first order, pseudo second order, Weber-Morris intraparticle diffusion, Elovich and Banghamham kinetic models. Thermodynamic parameters such as ΔG° , ΔS° and ΔH° were calculated and it was determined that ΔG° and ΔS° were negative and ΔH° was positive. Based on these results, the adsorption of naproxen onto the synthesized biocomposites was endothermic, feasible and spontaneous. In addition, there was no significant decrease in adsorption capacity in at least four reuses of the synthesized biocomposites.

Keywords: activated carbon; chitosan; alginate; naproxen; adsorption; Box-Behnken.

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetler, dünya çapında su kirliliğinin ana kaynaklarıdır. Bilimsel literatürde 150 milyondan fazla inorganik ve organik kirletici kaydedilmiştir [1]. Mikro kirleticilerin su kütlelerine sürekli girişi, bu mikro kirleticilerin birçoğunun biyolojik olarak parçalanamaz, kalıcı ve biyolojik olarak birikimli olduğu göz önüne alındığında büyüyen bir çevresel sorun olduğu kanıtlanmış bir konudur. Bu kirleticiler çevrede eser miktarlarda tespit edilen mikro kirleticiler olup özel kategorileri kişisel bakım ürünleri, ilaçlar, pestisitler, metalik eser elementler ve endüstriyel kimyasallar olarak sınıflandırılabilir. Bu mikro kirleticiler belediye atıksu arıtma tesisleri tarafından kullanılan geleneksel arıtma teknikleri ile tamamen giderilemediğinden her geçen gün giderek artan şekilde çevresel tehdit unsuru haline dönüşmektedir. Özellikle canlıların endokrin sisteminde olumsuz etkileri nedeniyle deşarj bölgelerinin incelenmesine bağlı olarak mikro kirleticilerin giderimi son zamanlarda önemli araştırma konusu haline gelmiştir [2].

Farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri, ortaya çıkan mikro kirleticilerin önemli bir sınıfını oluşturur. Öte yandan, hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılan ilaçların başında antibiyotikler, ateş düşürücüler ve ağrı kesiciler gelmektedir. Bu ilaçlar yılda tonlarca üretilmekte, tüketilmekte ve sonunda ileri arıtma yöntemleri ile giderilmediğinden çevreye deşarj edilmektedir. Biyobirikimli olan bu kirleticiler ekosistem üzerinde endokrin bozucu etki göstererek canlı hayatı tehdit etmektedir. Tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yer yüzünde mevcut kaynakların verimli kullanımı ve canlıların doğal hayatlarının korunması küresel tedbirler kapsamındadır. Bu nedenle farmasötik mikro kirleticilerin çevreye salımını engelleyici ekonomik giderim yöntemlerinin şehir atık sularını ve hastahane atık sularını arıtmakta kullanılması büyük önem arz etmektedir [3].

Sunulan tez çalışmasında, farmasötik mikro kirleticilerden biri olan naproksenin aktif karbon içeren biyokompozitler üzerine adsorpsiyonu ile giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında adsorpsiyon proses koşullarının optimizasyonu ve adsorpsiyon mekanizmasının detaylı incelenmesi yapılmıştır. Geleneksel yöntemleri ile giderilemeyen naproksenin sentezlenen yeni nesil biyokompozitlerin kullanılmasıyla yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile giderilmesi, diğer dirençli mikro kirleticilerin de atık sulardan arıtılması konusunda umut vadetmektedir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Mikro Kirleticiler

Mikro kirleticiler, insanların ve doğal yaşamın üzerinde olumsuz etki gösteren toksik, kalıcı ve biyobirikimli organik maddelerdir [1, 2]. Bu maddeler şehir şebeke sularında ve atık sularda bulunan çeşitli kimyasal özelliklere sahip büyük bir kirletici grubunu kapsamaktadır. Bu maddelerin suda bulunması, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır [3].

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) endokrin bozucu kimyasalları “homeostaz, üreme, gelişme ve/veya davranışın sürdürülmesinden sorumlu olan, vücuttaki doğal hormonların sentezine, salgılanmasına, taşınmasına, bağlanmasına, eylemine veya ortadan kaldırılmasına müdahale eden ekzojen ajanlar” şeklinde tanımlamaktadır [4].

Endokrin bozucu kimyasallar, aşağıdaki mekanizmaları kullanarak hormonların yapısını ve fonksiyonlarını bozmaktadır [5]:

- Endokrin bozucu kimyasallar hormonları taklit ederek hedef hücre üzerindeki etkisine agonistik ya da antagonistik etki gösterir.
- Doğal hormonları taklit eden bu kimyasallar hormonların sentezine etki ederek doğal hormon miktarının artmasına ya da azalmasına sebep olurlar.
- Endokrin bozucu kimyasallar, hormonların taşınması, metabolizması ve atılması üzerinde artırıcı veya azaltıcı etki gösterirler.
- Endokrin bozucu kimyasallar hipotalamus-hipofiz-endokrin bezi eksenleri arasında haberleşmeye izin vermez.
- Bir hücredeki hormon reseptörünün sayısını değiştirirler.

Endokrin bozucu kimyasallar çok düşük konsantrasyonlarda var olmalarına rağmen, doku ve organ gelişimine ve işlevine müdahale etmekte, bu da farklı hastalık türlerine duyarlılığı artırmaktadır [6-8]. Bu nedenle endokrin bozucu kimyasalların neden olduğu çevre kirliliği sorunu, çözülmesi gereken küresel bir tehdit olarak kabul edilmektedir. Son otuz yılda, bu sorunla mücadele etme çabaları son derece artmıştır. Bu mikro kirleticilerin tanınması, su sistemlerindeki varlıklarının doğru ölçülmesi ve çevreden elimine edilmesi için yöntemlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [9-11].

Endokrin bozucu kimyasallar pestisitleri, herbisitleri, böcek öldürücü kimyasalları, endüstriyel kimyasalları (örn. ısı stabilizatörleri, kimyasal katalizörler, plastik kirleticiler), ilaçları ve kişisel bakım ürünlerini içermektedir. Endokrin bozucu kimyasal olduğu kanıtlanmış veya endokrin bozucu kimyasal olduğundan şüphelenilen çok sayıda madde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin en önemli grupları aşağıdaki Çizelge 2.1’de gösterilmektedir [12].

Çizelge 2.1 : Endokrin bozucu kimyasallara örnekler ve maruziyetin meydana gelebileceği potansiyel kullanım alanları [13].

Endokrin bozucu kimyasalların sınıfları	Uygulama Alanları
<i>Organik solventler</i>	Etilen glikol eterler (EGE'ler), stiren, toluen, ksilen, trikloroetilen (TKE), perkloretilen (PKE) • Boyalar, yapıştırıcılar, incelticiler, vernikler, reçineler gibi ürünlerde kullanılan EGE'ler, tolüen, ksilen • Polistiren plastiklerde kullanılan reçine ve reçine üretimi • Metal yağ giderme ve diğer endüstriyel temizlik işlemlerinde kullanılan TKE ve PKE.
<i>Poliklorlu organik bileşikler</i>	Poliklorlu bifeniller (PKB'ler), dioksinler, furanlar, poliklorlu naftalin • PKB'ler 1970'lere kadar kapasitörler ve elektronik ürünler de dâhil olmak üzere yalıtım ve soğutma sıvıları olarak kullanılmıştır. Eski ekipmanların veya binaların onarımı ve yenilenmesi nedeniyle maruziyet devam edebilir. • Dioksinler, atık yakmanın, karbon ve klor içeren endüstriyel işlemlerin yan ürünleridir.
<i>Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar)</i>	Karbon içeren yakıtların eksik yanmasıyla temas eden meslekler, katran.
<i>Pestisitler</i>	Organoklorinler, karbamatlar, organofosfatlar, tributiltin, piretroidler • Tarım uygulamaları • Haşere tedavisi/uzaklaştırma • Ahşap koruma, kirlenme önleyici uygulamalar
<i>Alkilfenolik bileşikler</i>	Alkilfenolik etoksilatlar (AFE'ler), Alkilfenoller (AF'ler) • AFE'ler, tarımsal, endüstriyel ve tüketici uygulamalarında deterjan, emülgatör, ıslatıcı ve dağıtıcı ajan olarak kullanılan iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir. • AF'ler AFE'lerin maddesidir ve üretim sürecinde kullanılır.

Çizelge 2.1 : Endokrin bozucu kimyasallara örnekler ve maruziyetin meydana gelebileceği potansiyel kullanım alanları (devam) [13].

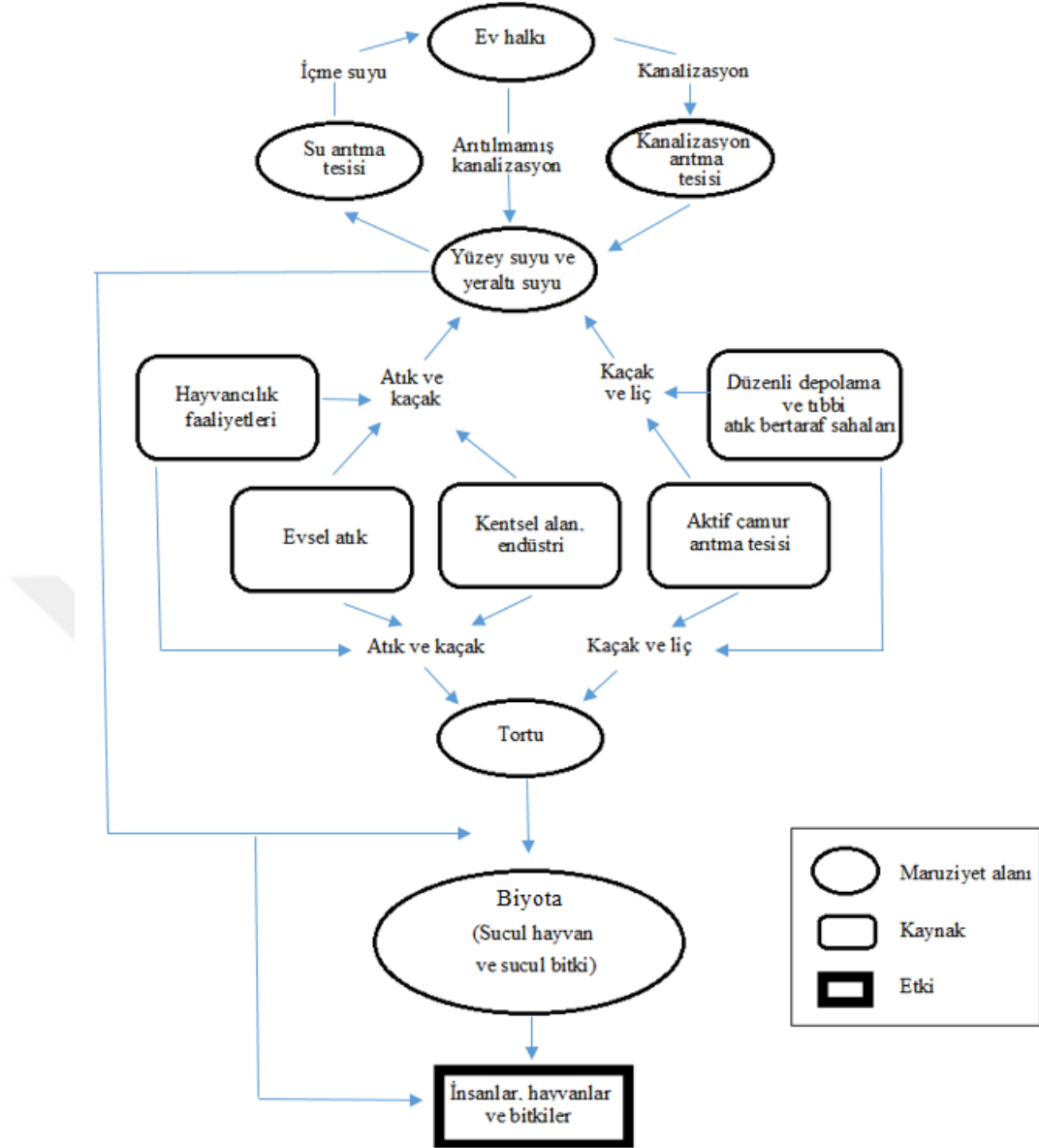
Endokrin bozucu kimyasalların sınıfları	Uygulama Alanları
<i>Bromlu alev geciktiriciler siklodekan (HBCD)</i>	Polikromlu difenil eterler, tetrabromobisfenol A, hekzabromosiklodekan Polimer ve tekstil üretimi, elektronik
<i>Bisfenol A</i>	Polikarbonat plastik ve epoksi reçine üretimi
<i>Farmasötikler</i>	Asetilsalisilik asit, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen, naproksen, parasetamol, klofibrik asit, benzafrat - İnsan ağrıkesici ateş düşürücü, antibiyotik ve kanser ilaçlarının yaygın tüketimi - Hayvan ilaç ve yem katkı maddeleri
<i>Fitalatlar</i>	Di-2-etilheksil fitalat (DEHF), di-izononil fitalat (DIF), di-n-heksil fitalat (DnHF), benzil bütıl fitalat (BBF), dibütıl fitalat (DBF), dietil fitalat (DEF) - Polivinil klorürde esas olarak plastikleştirici olarak kullanılan yüksek moleküler ağırlıklı bileşikler (DEHF, DIF, DnHF) - Kozmetik, yapıştırıcılar, mürekkep, boyalar, plastik ambalajlarda kullanılan düşük molekül ağırlıklı bileşikler (BBF, DBF, DEF).
<i>Benzofenonlar</i>	Benzofenonlar kozmetik ve plastiklerde kullanılan bir UV filtresidir. Baskı endüstrisinde, boyalarda, mobilya ve ahşap kaplamalarda da kullanılır.
<i>Siklik metil siloksanlar</i>	Kozmetikte, kişisel bakım ürünlerinde ve temizlikte kullanılan siloksanlar
<i>Metaller ve metaloidler</i>	Arsenik, kadmiyum, bakır, kurşun, merkür Madencilik, rafınaj, ergitme, böcek ilaçları, elektronik üretimi, inşaat, medikal sanayi.
<i>Parabenler</i>	Parabenler kozmetik ve eczacılıkta koruyucu olarak kullanılır.
<i>Perfloroalkiller</i>	Perflorooktanoik asit, perflorooktan sülfonat Yapışmaz kaplamalarda, leke tutmayan kumaşlarda, izolatörlerde ve tekstilde kullanılır.

Farmasötikler ve alkilfenolik bileşikler, çevresel matrislerde her yerde bulunan endokrin bozucu kimyasal gruplardır. Farmasötik bileşikler, insan tüketimi veya veterinerlik ilaçları olarak amaçlanan yüz binlerce kimyasaldan oluşmaktadır ve bu liste, piyasaya yeni ilaçlar ve formülasyonlar sunulduğunda yıldan yıla büyümektedir. Bu durum, farmasötik bileşiklerin doğadaki izlerinin tespitini daha da zorlu hale getirmektedir [14-16].

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), dünya çapındaki laboratuvarlara yardımcı olmak için 2007 yılında, Method 1694 olarak bilinen ve su, tortu, toprak ve biyo-katı örneklerindeki 74'ün üzerinde hedeflenen farmasötik bileşiklerin konsantrasyonlarını belirleyen kapsamlı bir teknik yöntem yayınlamıştır [17,18]. Bu teknik yöntem, çevresel numunelerin sürekli izlenmesi için güvenilir yöntemler geliştirmede analitik kimyagerlere sunulan faydalı bir kaynaktır.

2.1.1 Endokrin Bozucu Kimyasalların Çevreye Etkileri

Endokrin bozucu bileşikler insanların ve vahşi yaşamın endokrin sistemleri üzerinde olumsuz etkilere yol açma potansiyeline sahip kimyasallardır. Endokrin bozucu kimyasalların atık suda, yüzey sularında, tortularda, yeraltı suyunda ve hatta içme suyunda mevcut olduğu bulunmuştur ve bundan dolayı son birkaç on yılda, bu sorunla mücadele etmek için araştırma çabaları muazzam bir şekilde artmıştır [19-22]. Bu kimyasalların çevredeki dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Endokrin bozucu kimyasalların çevredeki dağılımı [23].

Çevre, çeşitli kaynaklardan ve çeşitli yollardan endokrin bozucu kimyasallardan olan farmasötiklere, östrojenik hormonlara ve alkilfenol bileşiklerine geniş ölçüde maruz kalmaktadır. Şekil 2.1'deki kavramsal diyagramda gösterildiği gibi, bu kirleticilerin ana kaynakları hayvancılık faaliyetleri, evsel atıklar, endüstriyel deşarj, aktif çamur arıtma tesisleri, düzenli depolama sahaları ve tıbbi atık bertaraf sahalarıdır. Bu kirletici maddeler; yüzey suyuna, yeraltı suyuna ve tortuya yukarıda belirtilen maruziyet alanlarından akış, atık ve sızıntı yoluyla karışmakta ve buralarda birikmektedir [24-26]. Ayrıca kanalizasyon arıtma tesislerinden ve atık su arıtma tesislerinden çıkan sulardan farmasötik bileşikler etkili bir biçimde uzaklaştırılmaması durumunda ise çevresel organik kirleticiler olarak doğayı kirletmeye devam etmektedir. Sonuç olarak,

bu kirleticiler, kirlenmiş ortamın yakınında yaşayan su hayvanları veya su bitkileri gibi biyotayı doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla günümüzde endokrin bozucu kimyasalların incelenmesinde atık su arıtma tesisleri önemli bir kaynak olarak yerini almıştır [26-29].

Yüzey sularında farmasötik kalıntıların varlığı ve bu kirleticilerde çeşitliliğin ve konsantrasyonların her geçen gün artması, atık su arıtma tesislerinde içme suyu, atık su ve atık suyun yeniden kullanımını zorlaştıran bir çevre sorunu haline gelmiştir. Farmasötikler hastalara uygulandıktan sonra kimyasal formülasyonu değişmemiş ana bileşik ile birlikte çeşitli metabolitlerin bir parçası olarak kanalizasyona atılmaktadır. Diğer yandan eski veya kullanılmamış ilaçların kanalizasyona veya tuvalete atılması başka bir kirlilik sebebidir. Her iki durumda da önemli miktarda farmasötik kalıntı, atık su arıtma tesislerine doğru yol almaktadır [28].

Ternes, kanalizasyon arıtma tesislerinde ve nehirlerde ilaç oluşumunu izlemek için yapılan bir çalışmada, analiz edilen 32 farmasötik ilacın % 80'den fazlasının kanalizasyon arıtma tesisinin atık suyunda tespit edildiği sonucuna varmıştır [24]. Benzer şekilde, Kolpin ve ark. analiz ettikleri su örneklerinde neredeyse eşit oranda farmasötik, hormon ve organik atık su kirleticileri tespit etmiştir [26]. Ayrıca, Heberer tarafından yapılan bir çalışmada, belediye atık sularında ve belediye kanalizasyon arıtma tesislerinin aşağı akışında bulunan yüzey sularında $\mu\text{g/L}$ seviyesine kadar 80'den fazla farmasötik bileşiğin ve birkaç ilaç metabolitinin tespit edildiğini belirterek yukarıdaki her iki bulguyu da desteklemektedir [30].

Türkiye’de bu mikrokirleyicilerin tespiti, çevre iz konsantrasyonlarının tayini ve bu kirleticilerin bertarafı ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ülkemizdeki mevcut durumun tespiti ve bertaraf çalışmaları, bilim insanlarının ışık tutması gereken öncelikli konular arasında olmalıdır.

2.1.2 Endokrin Bozucu Kimyasalların Tespiti ve Analiz Yöntemleri

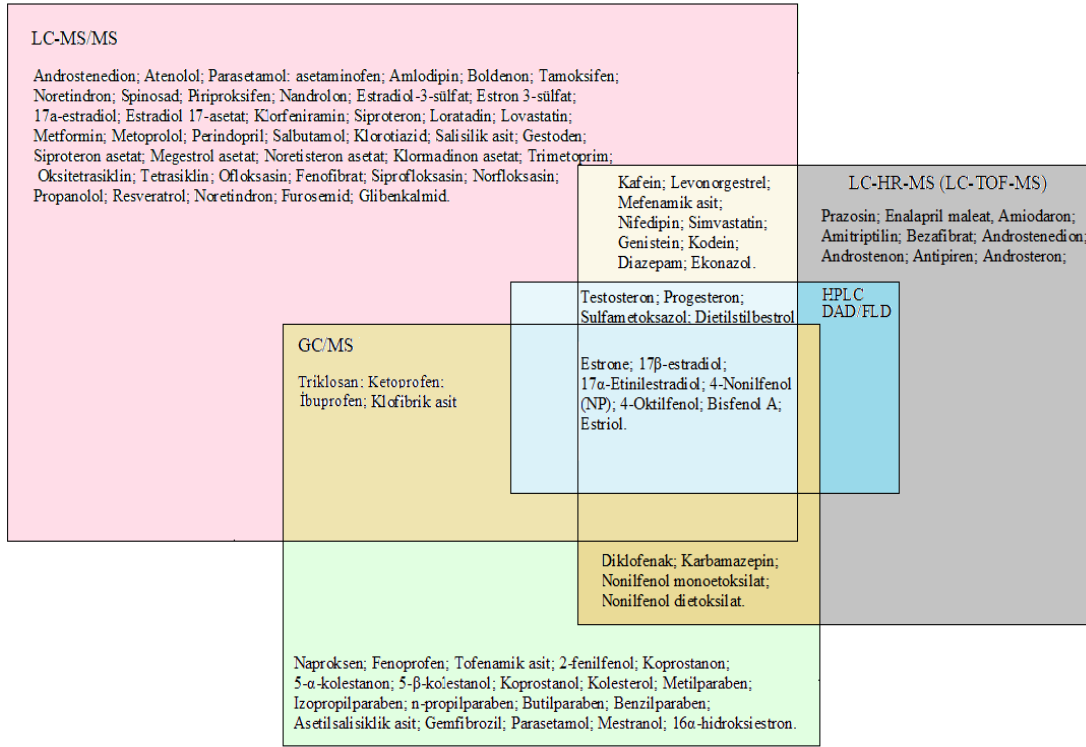
Çevresel matrislerde endokrin bozucu kimyasalları tespit etmek ve ölçmek için kullanılan analitik yöntemler ve teknikler değişiklik göstermektedir. Bu durum, matrislerin karmaşıklığından ve çevresel örneklerde bulunan geniş kirletici yelpazesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca endokrin bozucu kimyasallar maruziyet bölgelerinde son derece düşük konsantrasyonda ($\mu\text{g/L}$ veya mg/L) bulunmaktadır.

Bundan dolayı tespiti ve konsantrasyon tayini için oldukça hassas ölçüm yapan yöntemler gereklidir [31].

Geçtiğimiz 15 yıl boyunca, endokrin bozucu kimyasallar için iz analizi belirleme, gaz kromatografisine (GC) ve sıvı kromatografisine (LC) dayalı iki enstrümantasyon yönteminin hâkimiyetinde gerçekleşmektedir. Her iki yöntemde de farklı dedektör tipleri seçilerek gerekli hassasiyete ve seçiciliğe sahip analizler yapılmaktadır. Gaz kromatografisinde alev iyonizasyon dedektörü (FID), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve kütle spektrometri (MS) kullanılırken [16, 32, 33], sıvı kromatografisinde ise diyot dizi dedektörü (DAD), floresans ve kütle spektrometri kullanılmaktadır [34, 35].

Her enstrümantasyon yönteminin kendisine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Endokrin bozucu kimyasalların tespiti ve ölçümü için kullanılacak yöntem bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğundan, bu enstrümantal teknikler, gerekli hassasiyeti sağlayamama ve bazı durumlarda zayıf seçiciliğe sahip olma gibi bazı sınırlamalar içermektedir. Bu nedenle, araştırmacılar üçlü dört kutuplu MS, iyon tuzaklı MS, uçuş zamanlı MS ve yörünge tuzaklı MS gibi daha karmaşık, hassas ve seçici dedektör sistemleri ile daha ileri düzey analiz yapmaktadır [23].

Bazı farmasötiklerin, östrojenik hormonların ve alkilfenol bileşiklerinin tespiti ve ölçümü için kullanılan analitik yöntemler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Bazı endokrin bozucu kimyasalların tespiti ve ölçümü için kullanılan analitik yöntemler [23].

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi LC-MS/MS ve GC/MS, çevresel matrislerde özellikle farmasötikler, östrojenik hormonlar ve alkilfenol bileşiklerinin belirlenmesi için tercih edilen enstrümantasyon tekniklerdir. LC ve GC'ye dayalı enstrümantal tekniklere ek olarak Goda ve diğerleri tarafından bildirildiği gibi, bir biyoanalitik teknik çevresel uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır [36].

2.1.3 Endokrin Bozucu Kimyasalların Giderim Yöntemleri

Endokrin bozucu kimyasallar, insanlarda ve vahşi yaşamda üreme bozukluğunun bir nedeni olarak görülmektedir [37-40]. Çevrede bu kimyasallara biyotanın maruz kalması, uzun vadeli kötü etkilere sebebiyet veren kritik bir sorundur. Doğal ve sentetik endokrin bozucu kimyasallar insanlar, hayvanlar ve endüstri tarafından çevreye salınmakta, toprak, yüzey suyu, tortu ve yeraltı suyu gibi alıcı ortamlara ulaşarak buralarda birikmekte ve canlıların hayatını tehdit etmektedir [31]. Teorik olarak, bu zararlı mikro kirleticiler çevreye nihai olarak salınmadan önce atık su arıtma tesislerinde kanalizasyondan tamamen uzaklaştırılabilirse, bu kriz kolayca kontrol altına alınabilir. Endokrin bozucu kimyasalların giderim yöntemleri başlıca beş kategoriye ayrılır [41];

1. Koagülasyon/sedimentasyon
2. Ozonlama
3. İleri oksidasyon
4. Biyodegradasyon
5. Adsorpsiyon

Koagülasyon/sedimentasyon prosesi dünya çapında atık su arıtımında filtrasyon için önemli bir ön arıtma olarak kullanılan yöntemdir. Suda bulunan koloidal partikülleri temizleme potansiyeline sahip olan bu yöntem, ya yük nötralizasyonu ya da zincir köprüleme mekanizmaları yoluyla büyük ve hızlı çöken topaklar oluşturmak için partiküllerin agregasyonunu artıran pıhtılaşma türlerinin prosese eklenmesiyle gerçekleşmektedir [42]. Literatürde yer alan birkaç çalışmada mikro kirleticilerin kuagülasyon yoluyla uzaklaştırılması değerlendirilmiştir. Hastahane atık sularından bazı farmasötik maddelerin kuagülasyon yöntemiyle giderimini içeren çalışmada galaksoid ve tonalidin yaklaşık % 80'inin giderildiği, diklofenağın (maksimum % 46), naproksenin (maksimum % 42) ve ibuprofenin (maksimum % 23) nispeten daha az oranda giderildiği tespit edilmiştir [43]. Koagülasyon ve sedimentasyon yöntemi kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise bisfenol A'nın bu yöntemle giderilemediğini, fakat dietilheksilftalat ve nonilfenol için (sırasıyla % 70 ve % 90) yüksek giderim oranlarının sağlandığı bulunmuştur [44]. Mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasında verimi artırmak için diğer giderim mekanizmaları (örneğin, parçacık adsorpsiyonu ve güneş ışığı fotolizi) koagülasyon işlemi sırasında kullanılabilir. Hidrofobik bileşikler, süspansiyon haline getirilmiş parçacıklara adsorbe edilebilmekte ve koagülasyon/sedimentasyon işlemleriyle birlikte giderilebilmektedir [41].

Ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri geleneksel arıtmayı iyileştirmek için umut verici çözümlerdir [45]. Etkili bir dezenfektan ve güçlü bir oksitleyici olan ozon (O_3), doğrudan moleküler O_3 ile veya serbest radikallerin (hidroksil radikali) oluşumu yoluyla reaksiyona girer. Moleküler O_3 , birçok farmasötik maddenin (diklofenak, karbamazepin ve sülfametoksazol) ortak ikame grupları olan çift bağlar, aktive aromatik yapılar veya heteroatomlar (nitrojen ve sülfür) ile kolayca reaksiyona giren seçici bir elektrofildir. Alternatif olarak, reaktif siteleri olmayan farmasötikler (bezafibrat, klofibrat asit ve iyopromür), daha az seçici ve yüksek moleküler oranlarda reaksiyona giren hidroksil radikallerine daha yatkındır [46, 47]. Çoğu su arıtma

uygulamasında, O₃'ten üretilen OH miktarı genellikle düşüktür ve bu nedenle ileri oksidasyon prosesi ile daha fazla kirletici bileşikleri uzaklaştırmak amacıyla OH konsantrasyonunu artırmak için O₃'ün hidrojen peroksit (O₃ / H₂O₂) ile bir kombinasyonunu kullanır [48].

İleri oksidasyon prosesleri, OH radikali gibi reaktif oksidasyon türlerinin üretimi prensibine dayanan mikro kirleticilerin oksidatif olarak parçalanması için geliştirilen etkili bir prosestir. Bu sayede bu güçlü oksitleyiciler tarafından mikro kirleticiler CO₂'e kadar parçalanmaktadır veya oksidasyon-indirgeme tepkimeleri ile diğer bazı metabolit ürünlere dönüşmektedir. Reaktif oksidasyon türleri oldukça yüksek oksidatif ajanlar olup, mikro kirleticileri seçici olmayan bir şekilde okside etmektedir. Bu ajanlar, ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı tepkimeye girdiklerinden dolayı arıtma maliyeti ve sistem boyutu açısından daha avantajlıdır [49, 50].

OH radikali üretiminde çeşitli kimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal teknikler ve biyo-oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır [51-53]. Arıtma verimliliğini arttırmak amacıyla ozon, UV ışınımını veya biyolojik sistemler içeren ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, fenton, foto-fenton, sonokimyasal oksidasyon, fotokataliz prosesi gibi ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu bilinmektedir [54-58].

İleri oksidasyon prosesleri kullanılarak mikro kirletici maddelerin uzaklaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada, UV ışınımlı ileri oksidasyon prosesini takiben 30 farmasötik ürünün (örn., asetaminofen, diklofenak gibi) farklı uzaklaştırma oranları (% 3-100) ile giderildiğini bildirmiştir [59]. Yine H₂O₂/UV ileri oksidasyon prosesi kullanılarak yapılan bir çalışmada, 41 ilaçtan 39'unun %90'nın üzerinde giderim ile etkili bir şekilde arıtma işlemi yapıldığı belirtilmiştir [60]. Farmasötik mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasıyla ilgili ozonlama verimini inceleyen bir çalışmada ise karbamazepin, diklofenak, indometasin ve trimetoprim gibi farmasötiklerin konsantrasyonlarının %95'ten fazla azaldığı gözlemlenmiştir [61].

Organik kirleticilerin biyolojik arıtımı genel olarak heterotrofik mikroorganizmaların bu bileşikleri karbon ve enerji kaynakları olarak kullanmadaki doğal kabiliyetine dayanmaktadır. Böylece biyolojik prosesler, kendi kendini yenileyen ve kendini geliştiren biyokatalizörleri kullanarak esasen tehlikeli organik maddeleri nispeten

güvenli biyo-ürünlere (CO₂ ve biyokütle) dönüştüren işlemlerdir. Biyolojik işlemler, normal sıcaklık ve pH koşulları altında seyreltik sulu çözeltilerde de etkilidir. 1999 gibi erken bir tarihte, aktif çamur prosesi kullanılarak endokrin bozucu kimyasalların uzaklaştırılması prosesi, GC-MS/MS yöntemi ile değerlendirilerek incelenmiştir. Estron, 17 β -estradiol ve 17 α -etinilestradiol için uzaklaştırma verimi sırasıyla % 83, % 99 ve % 78 olarak tespit edilmiştir [19]. Daha yavaş kinetikler, engelleyici koşullara duyarlılık, bazı değişkenliğe duyarlılık (örneğin; sıcaklık ve toksisite), biyokütle üretiminden sonra ayırma ve bertaraf ihtiyacı gibi biyodegradasyon proseslerinin dezavantajları olsa da, çoğu kimyasal arıtma yöntemiyle karşılaştırıldığında genellikle daha yüksek sermaye maliyetlerine neden olan sınırlamalara karşı iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Fakat tehlikeli kirleticilerin biyolojik arıtılmasının fizibilitesinde ciddi sınırlamalar vardır [62].

Çok uzun zamandan beri adsorpsiyon yöntemi; yüksek verimle, kolay ve ekonomik ayırma sağladığından dolayı arıtma işlemlerinin fenomeni olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, gözenekli katı bir ortam ile çok bileşenli sıvı veya gaz karışımları arasında fiziksel veya kimyasal bağların oluşmasıyla adsorpsiyonun meydana geldiği en çok kullanılan ayırma ve saflaştırma işlemlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Katı gözenekli ortam, yüksek mikro gözenek hacmi sağlar; yüksek adsorptif kapasiteye yol açar. Gözenekli katı ortam, adsorbat moleküllerinin mikro gözenek hacmine doğru yollarını bulmaları gereken çok küçük boyutlu gözeneklere sahiptir. Adsorpsiyon işlemi adsorbana bağlı olduğundan, iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ve kinetiğine sahip olmalıdır. Bu yüzden hem adsorbanın hem de adsorbatın denge verileri, adsorpsiyon özelliklerini dikkate alarak adsorpsiyon izoterm modelleri, sabit sıcaklıkta adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim mekanizmaları, zamana ve sıcaklığa bağlı kinetik ve termodinamik parametreler adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla araştırılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi Bölüm 2.2’de detaylı olarak anlatılmıştır [63].

2.2 Adsorpsiyon

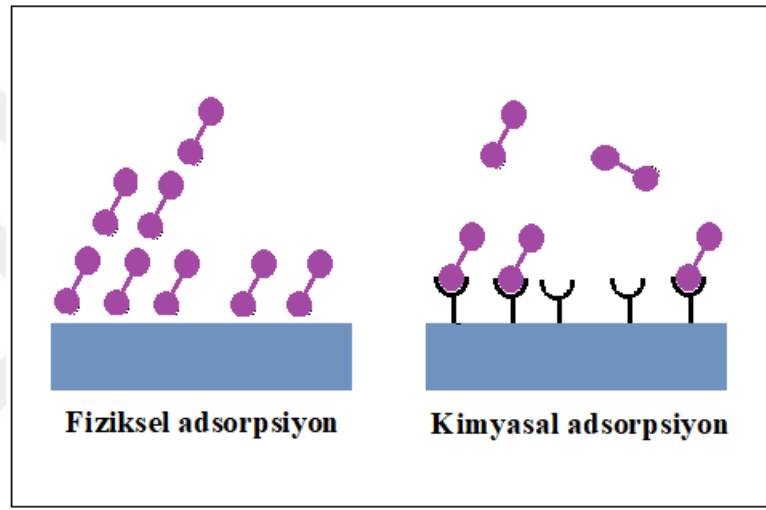
Adsorpsiyon, katı veya sıvı yüzeylere gazların veya çözünen maddelerin tutunması olgusuna dayanan bir kütle transfer işlemidir. Katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, yüzey üzerindeki moleküllerin veya atomların, dengesiz kuvvetler nedeniyle artık yüzey enerjisine sahip olmasından kaynaklanır. Bazı maddeler katı yüzeyle çarpıştığında, bu dengesiz kuvvetlerden etkilenir ve katı yüzeyde tutunur. Tutunma işlemi yüzeyde gerçekleştiğinden dolayı iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ve kinetiğe sahip adsorban adsorpsiyon işlemi verimli kılar. Küçük gözenek boyutu, makul gözeneklilik, yüksek mikro gözenek hacmi ve büyük gözenekli ağa sahip adsorbanlar, moleküllerin adsorbanın iç kısmına ulaşmasına izin verir, adsorbenti başarılı adsorpsiyon prosesi için uygun hale getirir [64-66].

Farklı adsorpsiyon kuvvetlerine göre, adsorpsiyon işlemi iki kategoriye ayrılabilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (Çizelge 2.2). Fiziksel adsorpsiyon, zayıf kuvvetler nedeniyle bantların kolayca kırılabilceği London kuvvetleri, Dipol-dipol kuvvetleri gibi Van der Waals etkileşimleri nedeniyle zayıf elektrostatik etkileşimler oluşur. Bu adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta, yüksek adsorpsiyon hızında ve düşük adsorpsiyon ısısında oluşur ve seçici değildir. Moleküller arası çekim zayıf olduğundan dolayı, adsorbat moleküllerinin yapısı hemen hemen hiç değişmez, adsorpsiyon enerjisi küçüktür ve adsorbe edilen madde tekrar kolayca ayrılır [67].

Çizelge 2.2 : Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [67].

	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
<i>Adsorpsiyon kuvveti</i>	Van der Waals kuvveti, London kuvvetleri ve Dipol-dipol kuvvetleri	Kimyasal bağ kuvveti
<i>Seçicilik</i>	Seçici olmayan adsorpsiyon	Seçici adsorpsiyon
<i>Adsorpsiyon tabakası</i>	Tek veya çok tabakalı	Tek tabakalı
<i>Adsorpsiyon ısısı</i>	Düşük	Yüksek
<i>Adsorpsiyon hızı</i>	Hızlı	Yavaş
<i>Kararlılık</i>	Kararsız	Kararlı

Kimyasal bağların etkisine bağlı adsorpsiyon türü ise kimyasal adsorbsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu ve yıkımını kapsayan bir süreçtir. Adsorpsiyon ısısının emilimi veya salınımı daha büyüktür ve gereken aktivasyon enerjisi de fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha büyüktür. Aslında fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon birbirinden ayrı düşünülemez ve sıklıkla birlikte meydana gelir. Örneğin, atıksu arıtma teknolojisinde, adsorpsiyonun çoğu, birkaç çeşit adsorpsiyon işleminin sonucudur. Adsorbanların, adsorbatların ve diğer faktörlerin etkisi nedeniyle, bir tür adsorpsiyon öncü bir rol oynayabilir [67]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon Şekil 2.3'te şematize edilmiştir.



Şekil 2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.

Adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan malzemelerden biri aktif karbondur. Kömür, odun, meyve kabukları, hindistancevizi kabukları ve ceviz kabukları gibi hemen hemen tüm karbonlu organik malzemelerin pirolizi ile üretilebilir. Bol miktarda mikro gözenekli yapısı, geniş spesifik yüzey alanı, farklı yüzey fonksiyonel grupları ve yüksek hidrofobikliği nedeniyle aktif karbon çoğu kirletici madde için mükemmel adsorpsiyon kapasitesi sergiler [67].

Yaygın olarak kullanılan ve geleneksel bir adsorpsiyon malzemesi olan aktif karbon, atık sudaki yüksek riskli kirleticiler uzaklaştırılması için oldukça fazla kullanılmaktadır. Aynı zamanlarda aktif karbon üretiminin maliyetini azaltmak ve atıkları faydalı bir ürüne dönüştürmek amacıyla aktif karbon üretiminde tarımsal atık kullanımı bir araştırma merkezi haline gelmiştir. Moreno-Piraja'n ve ark. atık sularındaki manganez, demir, nikel ve bakır gibi dört metal iyonunun hindistan cevizi

kabuğundan elde edilmiş aktif karbona adsorpsiyon özelliklerini araştırmıştır. Deneyisel sonuçlara dayanarak, aktif karbon ile ağır metallerin adsorpsiyon prosesinde iyon değişiminin ana mekanizma olabileceğini ileri sürmüşlerdir [68].

Guo ve ark. kanatlı hayvanların çöpünden aktif karbon hazırlamış ve bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için kullanmıştır. Çalışma, kümes çöpünden üretilmiş aktif karbonun, ağır metaller için bitümlü kömür ve hindistan cevizi kabuklarından elde edilen ticari aktif karbondan önemli ölçüde daha yüksek adsorpsiyon afinitesine ve kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur [69].

Aktif karbon ayrıca organik yüksek riskli kirleticilere karşı yüksek bir afiniteye sahiptir. İbuprofen, ketoprofen, naproksen ve diklofenak gibi endokrin bozucu kimyasalların zeytin atık keklerinden hazırlanan düşük maliyetli bir aktif karbon üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Sonuçlar, aktif karbonun bu dört ilacın gideriminde oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini göstermiştir [70].

Salman ve ark. muz sapından ürettikleri aktif karbonu potasyum hidroksit (KOH) ve karbon dioksit (CO₂) ile aktive ederek pestisitlerin adsorpsiyonunda kullanmıştır. Çalışma, muz sapından elde edilen aktif karbonun 2,4-diklorofenoksiasetik asidi (2,4-D) ve bentazonu sulu çözeltilerden etkili bir şekilde çıkarabildiğini ortaya koymuştur [71].

Adsorpsiyon teknolojisi, atık sudaki yüksek riskli kirleticileri arıtmanın etkili bir yoludur. Farklı adsorbanların kullanılması ile özellikle yüksek riskli organik kirleticilerin atık sulardan bertarafı yapılabilir ve zararları azaltılabilir. Fakat adsorpsiyon teknolojisinin mevcut uygulaması söz konusu olduğunda, adsorbanın yüksek maliyeti ve bertarafı zorluk gibi bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalar, adsorbanların kapasitesini ve seçiciliğini arttırmaya maliyetini ise azaltmaya yönelik olmalıdır [67].

Son zamanlarda adsorpsiyon teknolojisinin pratik kullanım avantajlarını daha da arttırmak için, aktif karbonun yerine yeni karbon bazlı adsorbanlar [72], nanoadsorbanlar [73], metal oksitler [74] ve hidroksit esaslı adsorbanlar, reçineler [75], modifiye edilmiş ve kompozit adsorbanlar [76] dâhil olmak üzere çeşitli yeni adsorban materyalleri kullanılmaktadır.

Her ne kadar geleneksel adsorban malzemeler uygulama için büyük potansiyele sahip olsalar da, kullanımı sırasında seçici olmamaları ve geri dönüştürülememeleri nedeniyle bazı dezavantajları barındırmaktadır. Bu adsorban materyallerin uygulama aralığını daha da geliştirmek, avantajlarını güçlendirmek ve dezavantajlarını zayıflatmak için iki ana modifikasyon yöntemi geliştirilmiştir: (1) adsorban yapının geliştirilmesi ve aktif adsorpsiyon sahalarının arttırılması; (2) iki farklı adsorpsiyon materyalinin bileştirilerek bu materyallerin sinerjik etkisinin arttırılması [67].

Adsorbanları modifiye etmenin birçok yolu vardır. Genel olarak, aktif bölgelerin aşılması ve adsorban yapının geliştirilmesi, modifikasyonun ana amacıdır. Spesifik yüksek riskli kirleticiler adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan uzaklaştırılırken, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ve özgünlüğü, karşılık gelen aktif bölgenin aşılmasıyla önemli ölçüde geliştirilebilir. Shi ve ark. hidrotermal yöntemle ürettikleri biyokömürü, yüzeyine başarılı bir şekilde polietilenimin aşıl原因arak modifiye etmiştir. Deneysel sonuçlara göre, sulu çözeltiden krom (VI) ve nikel (II) iyonlarının gideriminde modifiye edilmiş biyokömürün adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde iyileştiği gözlenmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopi analizi ile biyokömüre aşıl原因anan polietilenimin, adsorpsiyon etkisini iyileştirmede önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Polietilenimin moleküllerindeki amino gruplarının, kompleks metalleri ve yükü çekerek ağır metal iyonlarını etkili bir şekilde adsorbe edebildiği belirlenmiştir [76].

Bazı adsorbanların doğal özellikleri uygulamalarını sınırlandırabilir. Örneğin, grafen malzemeleri geniş spesifik yüzey alanına sahip olmasına rağmen, su kütlelerinde birikmeye eğilimlidirler, bu da düşük adsorpsiyon verimi ile sonuçlanır. Bu adsorbanların modifikasyonunda esas olarak yapılarının iyileştirilmesine odaklanmak gerekir [67].

Zhao ve ark. grafen oksiti modifiye ederek sulu çözelti içinde yüksek dispersiyon özelliklerine sahip bir tür sülfonatlanmış grafen (yaklaşık 3 nm kalınlığında) elde etmiştir. Dispersiyonun iyileştirilmesine ek olarak, sülfonatlı grafen yapısında çok sayıda sp^2 karbon atomu da ortaya çıkmış, bu da aromatik ve yüksek riskli organik kirleticileri π - π etkileşimi yoluyla etkili bir şekilde adsorbe edebileceğini düşündürmüştür. Deneyler, naftalin ve 1-naftolun gideriminde hazırlanan

sülfonatlanmış grafenin adsorpsiyon kapasitesinin nanomateriyaller arasında en yüksek kapasite değerine ulaştığı tespit edilmiştir [77].

İki farklı adsorpsiyon materyalini birleştirerek üretilen kompozit malzemeler; özellikler arasındaki sinerjiyi arttırdığından adsorpsiyon işleminde giderek artan bir şekilde ilgi görmektedir. Adsorban geri kazanımının zorluğu her zaman adsorpsiyon teknolojisinin uygulanmasını kısıtlayan ana faktörlerden biri olmuştur. Gerçek su arıtma işleminde, adsorpsiyon materyalleri manyetik ayırma yoluyla kanalizasyondan geri kazanılabilir ve yeniden üretilebilir [67].

Jung ve ark. kübik spinel tip manganerit ($MnFe_2O_4$)/biyokömür kompozit malzemelerini sentezlenmiş ve bu kompozit materyallerin çok iyi manyetik özellikler gösterdiğini, ayrılmasının kolay olduğunu ve aynı zamanda ağır metal iyonları ($Pb(II)$, $Cu(II)$ ve $Cd(II)$) için orijinal biyokömürden daha iyi adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini bulmuştur [78].

2.2.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbanların denge performansını açıklamaktadır. Bu izotermi; adsorban ve adsorbatın cinsine, konsantrasyonuna, pH, iyonik güç ve sıcaklık dahil olmak üzere çözeltinin çeşitli fiziksel özelliklerine bağlıdır [79]. Genel olarak adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorban arasında yeterli süre boyunca temas meydana geldiğinde kurulur; burada ara yüzey konsantrasyonu, çözeltide mevcut adsorbat konsantrasyonu ile dinamik dengede olmalıdır.

Adsorpsiyon izotermi genellikle endüstriyel adsorpsiyon sürecinin tasarımı ve gözenekli katıların karakterizasyonu için kullanılır [80]. Adsorpsiyon sürecini doğru anlamak için en önemli bilgi adsorpsiyon denge bilgisidir. Safılaştırma, kimyasal ayırma, kataliz gibi endüstriyel alanda ihtiyaç duyulan önemli denge bilgilerini tahmin etme özelliğinden dolayı gözenekli malzemelerin adsorpsiyon izotermi büyük öneme sahiptir [64].

Kimyasalların katı faz ile ilişkisi genellikle sorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon arasındaki fark, adsorpsiyonda moleküllerin üç boyutlu bir matrise nüfuz etmesi, adsorpsiyonda ise moleküllerin iki boyutlu bir matrise bağlanmasıdır [81-83]. Adsorpsiyon genellikle adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim gücüne göre kemisorpsiyon veya fizisorpsiyon işlemi olarak değişmektedir [84]. Kimyasal ve

fiziksel adsorpsiyonun bağ oluşumu, adsorban üzerine tabaka sayısı ve adsorpsiyon entalpisi farklılık göstermektedir. Adsorpsiyon izoterm modelleri ise hem denge verilerini hem de adsorpsiyon özelliklerini dikkate alarak adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim mekanizmalarını, adsorpsiyon türünü ve tabaka sayısını tahmin etmekte kullanılır [63].

Son on yıl boyunca, iki temel yaklaşım Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth ve daha birçok izoterm modelin türetilmesine sebep olmuştur. İlk yaklaşım, adsorpsiyon ve desorpsiyon oranlarının eşit olduğu kinetikleri dikkate alır ve adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge durumu olarak tanımlanır. İkinci yaklaşım, farklı formlara sahip çeşitli adsorpsiyon izoterm modellerini türeten bir çerçeve sağlayan termodinamiğe dayanmaktadır. Ayrıca, karakteristik eğriyi üretme fikri üçüncü de yaklaşımla aktarılmaktadır [85].

2.2.1.1 Langmuir izoterm model

Bu adsorpsiyon izoterm modeli başlangıçta aktif karbon gibi katı adsorbanda gaz adsorpsiyonunun tanımlanması için geliştirilmiştir [85]. Langmuir teorisine göre, katı bir yüzeye adsorpsiyon işlemi, yüzeyde adsorbat birikmeden moleküllerin desorpsiyonu veya yüzeyden buharlaşmasına karşılık moleküllerin yüzeye sürekli bir bombardıman işleminin yapıldığı kinetik bir prensibe dayanmaktadır [87]. Başka bir deyişle, adsorpsiyon ve desorpsiyon oranlarının eşit olduğunu varsayar.

Geleneksel olarak, Langmuir izoterm modeli, çeşitli biyosorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için kullanılmıştır [85, 88]. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi katı kimyasalların yüzey kimyası çeşitliliği ve yapısal geometrisi nedeniyle altı farklı ve basit adsorpsiyon mekanizması tespit edilmiş ve sınıflandırılmıştır [89]. Bu sınıflandırmalar [90]:

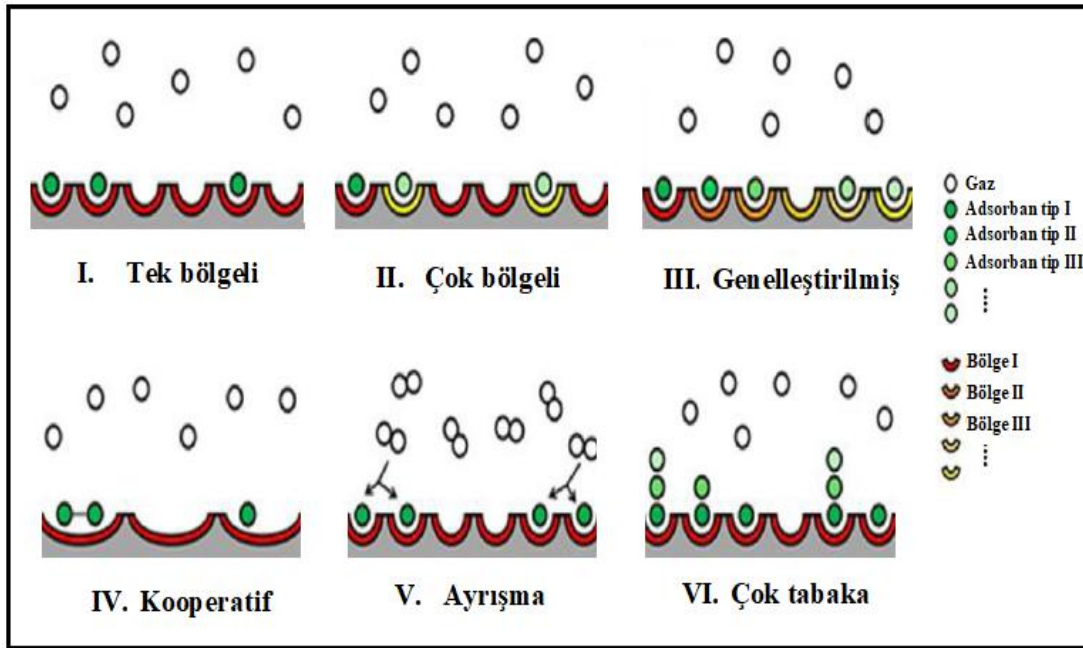
- (i) tek bölgeli Langmuir adsorpsiyonu: yüzeyin tek adsorbe edilmiş molekülü barındırabilen özdeş temel adsorpsiyon bölgelerine sahip olduğu, gaz-katı adsorpsiyonun en basit örneğidir;
- (ii) çok bölgeli Langmuir adsorpsiyonu: yüzeyde birden fazla tip temel adsorpsiyon bölgesinin mevcut olduğu ve her bir siteye tek adsorbe edilmiş molekülün sığabildiği izotermidir (bu durumda bağlanma yerleri bağımsızdır ve adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimler ihmal edilir);

(iii) genelleştirilmiş Langmuir adsorpsiyonu: kullanılan amorf bir malzemenin, çeşitli adsorbat afinitelerine sahip çok sayıda adsorpsiyon bölgesinden oluştuğu varsayılarak geliştirilmiş izotermdir (adsorbat-adsorban etkileşimleri ihmal edilebilir olduğundan, adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon bölgelerinin bağlayıcı enerji dağılımını takip eder);

(iv) kooperatif adsorpsiyonu: bu durumda yüzeydeki bağlanma yeri aynıdır, ancak birden fazla moleküle ev sahipliği yapabilir;

(v) ayrışma adsorpsiyonu, bu durumda adsorpsiyonun iki kat proses olduğu varsayılır: kimyasal bağlanma, moleküler ayrışma ile yüzey adsorpsiyon bölgesinde birikmeye neden olur, daha sonra yüzeydeki iki komşu atom, diatomik moleküle yeniden birleşmesi ve yüzeyi terk etmesi gerektiğinde ise desorpsiyona uğrayacaktır;

(iv) çok tabakalı adsorpsiyon, bu durumda, her adsorpsiyon bölgesinin bağımsız ve özdeş olduğundan ve adsorbe edilen moleküllerin sayısında bir sınır olmadığından moleküllerin üst üste adsorbe edilmesine izin verilir.



Şekil 2.4 Adsorpsiyon mekanizmalarının sınıflandırılması [63].

Langmuir izotermi, adsorpsiyon işleminin aynı ve eşdeğer belirli lokalize bölgelerde meydana geldiğini (tek tabakalı adsorpsiyon) varsayan ampirik bir modeldir. Adsorbe olmuş moleküller arasında, bitişik bölgelerde bile, sterik bir engel ve yanıl etkileşim

olmamalıdır [91]. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen her molekül için sabit adsorpsiyon enerjisine, sabit entalpilere sahip olduğu ve homojen olduğunu varsayar. Bütün bölgeler, yüzey düzleminde adsorbat geçişinin yanı sıra adsorbata karşı eşit bir afiniteye sahip olmalıdır [88]. Langmuir izoterm modelinin doğrusal olmayan matematiksel ifadesi **(Denk. 1)**'deki gibidir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Burada q_e , denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g); K_L , serbest adsorpsiyon enerji sabiti; q_m , maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonudur (mg/L).

Bu denklemin lineerleştirilmiş hali **(Denk. 2)**'deki gibidir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (2)$$

$1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denkleminde q_m ve K_L parametreleri hesaplanmaktadır.

Weber ve Chakravorti tarafından 1974 yılında adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğun belirlenmesinde kullanılan ve boyutsuz bir sabit olan R_L (ayırma faktörü) tanımlanmıştır [93]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Burada C_0 , başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mg/L).

Elverişli yüzey alanının ve adsorbanın gözenekliliğinin bir varyasyonu olan K_L sabiti daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin geniş yüzey alanı ve gözenek hacminden kaynaklanabileceği anlamı taşımaktadır [63].

Çizelge 2.3'deki değer aralıklarına bakılarak adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olup olmadığı belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [65].

Çizelge 2.3 : R_L değerleri ve elverişlilik.

R_L aralıkları	Elverişlilik
$R_L > 1$	Elverişli değil
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.2.1.2 Freundlich izoterm model

Freundlich izoterm modeli, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon işlemini açıklamaktadır. Langmuir izoterm modelinin aksine, adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyonla sınırlı olmadığını, çok tabakalı adsorpsiyonun da bu model ile mümkün olduğunu göstermektedir. Bu izotermde, adsorpsiyon ısısı ve afiniteler heterojen yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dağılmamıştır [95].

Freundlich izoterm modeli ilk olarak hayvan kömürü adsorpsiyonu için geliştirilmiştir. Araştırmalar sonucunda belirli adsorban üzerine tutunmuş adsorbat oranının sabit olmadığı tespit edilmiştir. Bu teoriye göre adsorpsiyon sürecinde ilk olarak, adsorbat daha güçlü bağlanma yerleri işgal etmekte ve daha sonra adsorpsiyon sürecinin tamamlanması üzerine adsorpsiyon enerjisinde üstel bir düşüş meydana gelmektedir [96]. Bu nedenle Freundlich izoterm modeli yüzeyin heterojenliğini tanımladığı gibi aktif bölgelerin ve aktif bölge enerjilerinin de üstel bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.

Organik bileşikler veya aktif karbon üzerinde oldukça etkileşimli türlerin adsorpsiyonu gibi heterojen sistemlerde Freundlich izoterm modeli geniş bir uygulama alanına sahiptir [96].

Freundlich izotermi (**Denk. 4**) ile ifade edilmektedir [63]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/L); q_e , denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g); K_F , bağıl adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (L/g); $1/n$, yüzeyin heterojenite faktörüdür.

Freundlich izoterminin lineerleştirilmiş hali **(Denk. 5)**'daki gibidir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

$\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denkleminde K_F ve $1/n$ parametreleri hesaplanmaktadır.

$1/n$ değeri adsorpsiyon ya da yüzey heterojenliğinin yoğunluğunu göstermektedir. Çizelge 2.4'deki değer aralıklarına bakılarak adsorpsiyonun bu model için uygun olup olmadığı belirlenmektedir [63].

Çizelge 2.4 : $1/n$ değerleri ve elverişlilik.

$1/n$ aralıkları	Elverişlilik
$1/n > 1$	Elverişli değil
$1/n = 1$	Tersinmez
$0 < 1/n < 1$	Elverişli

İzotermin tersinmezliği, adsorbat moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonundan önce basınç veya konsantrasyonun son derece düşük bir değere düşmesi gerçeğine atfedilebilir [65, 97, 98].

2.2.1.3 Temkin izoterm model

Başlangıçta, bir kemisorpsiyon sistemi olarak kabul edilen asidik bir çözeltide bulunan platin elektrotlara hidrojen adsorpsiyonunun tanımlanması için Temkin ampirik izoterm modeli kullanılmıştır. Bu izoterm modeli, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi dikkate alır ve adsorbatın aşırı büyük ve aşırı düşük konsantrasyon değerlerini göz ardı eder. Bu adsorpsiyon izoterm modeli sadece bir ara konsantrasyon aralığı için geçerlidir [99].

Temkin izoterm modelinin lineer olmayan ve lineerleştirilmiş denlemleri **(Denk. 6)**, **(Denk. 7)** ve **(Denk. 8)**'deki gibidir:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (7)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (8)$$

Burada A_T , Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g); b_T , Temkin izoterm sabiti; R , ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K); B , adsorpsiyon ısisına bağlı sabit (J/mol)'tir.

Bu model, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısisının (ΔH_{ads}) (sıcaklık fonksiyonu), yüzey alanı ile logaritmik yerine lineer olarak azalacağını varsaymaktadır [100, 101].

2.2.1.4 Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli genellikle Gauss enerji dağılımına sahip adsorpsiyon mekanizmasının heterojen yüzeylere uygulanmasıyla elde edilen ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Bu model ile adsorpsiyon olayı gözenek doldurma mekanizması ile tarif edilmektedir ve yarı-deneysel bir denklemdir. Fiziksel adsorpsiyon süreçleri için geçerli olan Van Der Waals kuvvetlerini içeren çok tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu varsayar ve mikro gözenekli adsorbanlara gazların ve buharların adsorpsiyonunu niteliksel olarak tanımlayan temel bir denklemdir [102]:

$$q_e = Q e^{(-\beta \epsilon^2)} \quad (9)$$

$$\epsilon = R T \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (11)$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/L); q_e , denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktarını (mg/g); Q , adsorbanın birim kütlesi başına maksimum adsorbat miktarını (mol/g); E , ortalama serbest enerji değerini (kJ/mol); ϵ , Dubinin-Radushkevich sabitini; T , sıcaklık (K); R : ideal gaz sabitini ifade etmektedir.

Dubinin Radushkevich izoterminin lineerleştirilmiş ise hali **(Denk. 12)**'deki gibidir:

$$\ln q_e = \ln Q - \beta \epsilon^2 \quad (12)$$

Dubinin-Radushkevich izoterminin ayırt edici özelliklerinden biri ise sıcaklığa bağlı olmasıdır; dolayısıyla, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri, potansiyel enerjisinin karesine karşı adsorbe edilen miktarın logaritmasının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, tüm uygun veriler elde edilebilir [63].

2.2.2 Adsorpsiyon Kinetikleri

Kinetik, kimyasal işlemlerin hızını ve hızı etkileyen faktörleri anlamak için yapılan çalışmalardır. Kimyasal kinetiklerin çalışmaları, kimyasal reaksiyonun hızını etkileyen ve dolayısıyla makul bir sürede dengeye ulaşmaya yardımcı olan deneysel koşulların dikkatle izlenmesini kapsamaktadır. Bu tür çalışmalar, nihai adsorbat-adsorban kompleksinin oluşumuna giden olası adsorpsiyon mekanizması ve farklı geçiş durumları hakkında bilgi vermektedir ve etkileşimleri açıklamak için uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Reaksiyon hızları ve bağımlı faktörler açık bir şekilde bilindikten sonra, endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere adsorban materyaller geliştirilebilmekte ve adsorpsiyon işleminin karmaşık dinamikleri kolaylıkla anlaşılabilir.

Reaksiyon hızı adsorpsiyon işlemine katılan türlerin konsantrasyonlarına bağlıdır ve geleneksel hız yasası **(Denk.13)** ile gösterilmiştir.

$$R = k A^a B^b \quad (13)$$

Burada k, reaksiyon hız sabitini; A, B vb., reaksiyona giren türleri; a, b vb. ise reaksiyon denkleminde stokiyometrik katsayıları temsil etmektedir. Hız yasasının tam şekli reaksiyon mekanizması hakkında bazı bilgiler vermektedir [108].

2.2.2.1 Yalancı birinci dereceden kinetik model

Lagergren denklemi muhtemelen sıvı faz sistemlerinde adsorpsiyon hızını tanımlayan en eski kinetik modeldir. Bu denklem en çok kullanılan denklemlerden biridir ve **(Denk. 14)** ile gösterilmiştir [109].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (14)$$

$t = 0$, $q_t = 0$ ve $t = t$, $q_t = q_t$ sınır koşulları için **(Denk. 14)**'ün entegre formu **(Denk. 15)** ile gösterilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (15)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla, dengede ve herhangi bir t anında birim adsorban başına adsorplanan miktarı (mg/g); k_1 , yalancı birinci dereceden kinetik modelin hız sabitini (dk^{-1}) temsil etmektedir. k_1 değerleri, t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ doğrusal grafiğinin eğiminden elde edilmektedir.

Deneyisel verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modele uydurulması için q_e değerini bilmek gereklidir. q_e 'nin doğru bir şekilde belirlenmesi zor bir iştir, çünkü birçok adsorbat-adsorban etkileşimlerinde, kemisorpsiyon ilk hızlı reaksiyondan sonra çok yavaşlar ve dengeye ulaşıp ulaşılmadığını tespit etmek zordur. Bu gibi durumlarda, hesaplamalarda bir belirsizlik unsuru ortaya koyan bir yaklaşım yapılmalıdır. Uzun bir etkileşim süresinden sonra bile dengeye eşdeğer olarak alınan miktarın hala gerçek denge miktarından kayda değer ölçüde daha düşük olması mümkündür [110]. Birçok adsorpsiyon prosesi için, yalancı birinci dereceden kinetik modelin sadece ilk 20 ile 30 dakikalık etkileşim için uygun olduğu ve tüm temas süresi aralığına uygun olmadığı bulunmuştur [111]. k_1 değeri, bir sistemden sisteme değişen adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Genellikle, yığın fazdaki başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça azalır [112, 113]. pH ve sıcaklığın k_1 değeri üzerindeki etkisi düşünüldüğünde ise sadece denge verileri kullanarak adsorpsiyon hızının tahmini yapmak mümkün değildir [114].

Yalancı birinci dereceden kinetik modelin geçerliliği, t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiğe geçirilerek hesaplanan q_e değeri ile deneyisel olarak belirlenen q_e değerlerinin karşılaştırılmasıyla belirlenmektedir. Yalancı birinci dereceden kinetik denklemi tüm etkileşim süresi aralığına tam olarak uymuyorsa yani denklem ile hesaplanan q_e değeri ile deneyisel q_e değeri birbirinden farklıysa, açıkçası adsorpsiyon işlemi basit birinci dereceden kinetiklere göre çok daha karmaşık bir mekanizma tarafından yürütülmektedir [111]. Bundan dolayı yüksek dereceli kinetik modeller deneyisel sonuçlara göre test edilmelidir.

2.2.2.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin denklemi (**Denk. 16**)'da gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla, dengede ve herhangi bir t anında birim adsorban başına adsorplanan miktarı (mg/g); k_2 , yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabitidir. Değişkenlerin ayrılması ve ardından sınır koşullarının entegrasyonu ve uygulanması ($t = 0$ 'da $q_t = 0$ ve $t = t$ 'de $q_t = q_t$), denklemin doğrusal ifadesini vermektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

k_2 , genellikle uygulanan çalışma koşullarına yani başlangıç adsorbat konsantrasyonuna, çözeltinin pH'ına, sıcaklığa ve çalkalama hızına bağlıdır [114-116]. Bu denklem ile zamana karşı t/q_t grafiğe geçirilerek denklem parametreleri hesaplanmaktadır [117].

Hem teorik araştırmalar [118, 119] hem de deneysel çalışmalar [116, 120] k_2 değerinin genellikle yığın fazındaki başlangıç adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Hız katsayısı, k_2 , artan başlangıç adsorbat konsantrasyonu azalmaktadır. Bu nedenle, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, dengeye ulaşmak için o kadar uzun süre gerekmektedir [119, 121, 122].

Problemin karmaşıklığı ve çok sayıda farklı faktör nedeniyle, pH ve sıcaklığın k_2 üzerindeki etkisi henüz teorik olarak incelenmemiştir. Hem pH'ın hem de sıcaklığın etkisi, sistemin denge özellikleri ile sınırlı değildir, ancak bu faktörler kinetik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır [123-125].

Adsorpsiyon işleminin hızını kontrol edebilecek tüm faktörler göz önünde bulundurulduğunda, adsorbatın adsorbanın iç kısımlarına taşınması deney sırasında farklı derecelerde mekanik karıştırma kullanılarak değerlendirilmektedir. Daha yüksek çalkalama hızlarında, yüzey altı tabakasının hacmi sabit bir minimum seviyeye ulaşırken, içindeki çözünen madde taşıma hızı sabit bir maksimum değere ulaşır ve genellikle ihmal edilebilir [108].

$t \rightarrow 0$ giderken ikinci dereceden bir işlemin başlangıç adsorpsiyon hızı h , (**Denk. 18**) ile gösterilmektedir.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (18)$$

Başlangıç adsorpsiyon hızı (h), dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve yalancı ikinci derece hız sabiti (k_2) t 'ye karşı t/q_t değerinin grafiğe geçirilmesiyle eğim ve kayımdan deneysel olarak belirlenmektedir.

Yalancı ikinci dereceden denklem aynı zamanda özel bir Langmuir kinetiği olarak yorumlanmaktadır [126]. Bu yorum adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit olduğu ve toplam bağlanma yeri sayısının dengede adsorbe edilen adsorbat miktarına bağlı olduğu varsayımından kaynaklanmaktadır. Yalancı ikinci dereceden denklemin

q_e değerlerini tahmin etmede rastgele deneysel hataların etkisine karşı küçük duyarlılığa sahip olması avantaj sağlamaktadır[108].

2.2.2.3 Elovich kinetik model

Elovich denklemi katı yüzeylerin enerjisel olarak heterojen olduğunu ve adsorbe edilen türler arasında ne desorpsiyonun ne de etkileşimlerin düşük yüzey alanında adsorpsiyon kinetiklerini önemli ölçüde etkileyemeyeceğini varsayar.

Elovich kinetik model (**Denk. 19**) ile gösterilmektedir [127, 128].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (19)$$

α , başlangıç adsorpsiyon hızını (mg/g dk) ve β , desorpsiyon sabitini (g/mg) temsil etmektedir. $\alpha\beta t \gg 1$ olduğu, $t = 0$ anında $q_t = 0$ olduğu ve $t = t'$ 'de $q_t = q_t$ olduğu varsayılırsa denklemin lineer biçimi (**Denk. 20**)'deki gibidir [129].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (20)$$

Elovich katsayıları q_t ve $\ln t$ arasındaki grafiklerden hesaplanmaktadır.

Daha uzun adsorpsiyon süresinde (ör. $t \rightarrow \infty$) Elovich denklemi eşzamanlı olarak meydana gelen desorpsiyon hızının ihmal edilmesinden kaynaklanan fiziksel olmayan davranış sergilediği gözlemlenebilir. Dolayısıyla, pratikte, Elovich denkleminin uygulanabilirliği, sistem nispeten dengeden uzak olduğu zaman yani adsorbat-adsorban etkileşim sürecinin ilk kısmı ile sınırlıdır [119].

2.2.2.4 Weber-Morris partikül içi difüzyon model

Gözenekli adsorbanlarda, adsorbat moleküllerinin veya iyonlarının gözeneklere difüzyonu için uygun bir kinetik modeldir. Bir adsorbatın adsorpsiyon hızı partikül içi difüzyonda (**Denk. 21**) ile ifade edilmektedir [86, 130, 131]:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_c t}{r^2}\right)} \quad (21)$$

Burada q_t/q_e , dengeye fraksiyonel yaklaşım veren oranını; D_c , kristal içi difüziviteyi; r , partikül yarıçapını; t ise reaksiyon süresini göstermektedir. $n = 1$ 'den $n = \alpha$ 'ya kadar toplam işlemi gerçekleştirilmektedir.

(Denk. 21)'in basitleştirilmiş biçimi (Denk. 22) ya da (Denk. 23) ile gösterilebilir.

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \left(\frac{6}{\pi^2}\right) e^{\left(\frac{-\pi^2 D_c}{r^2}\right)t} \quad (22)$$

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \left(\frac{-\pi^2 D_c}{r^2}\right)t + \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) \quad (23)$$

Böylece, t 'ye karşı $\ln(1 - q_t/q_e)$ grafiğe geçirilerek toplam hız sabiti $(-\pi^2 D_c/r^2)$ eğimden hesaplanabilmektedir.

$$k' = \frac{\pi^2 D_c}{r^2} \quad (24)$$

Burada, k' toplam hız sabiti olup, parçacık yarıçapının karesiyle ters orantılıdır.

Weber ve Morris difüzyon hızı sabiti k_i , elde etmek için daha basit bir ifade geliştirmiştir [132]. Bu ifade (Denk. 25) ile gösterilmektedir.

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (25)$$

Bu denklemdeki $t^{0.5}$ 'e karşı q_t grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilmektedir. Hız katsayısı, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$) doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır.

Weber ve Morris partikül içi difüzyon modeli gözenek boyutlarının olası etkilerini dikkate almadan gözenek difüzyon kinetiğini basit bir yaklaşımla temsil etmektedir. Literatür bu yönlerden eksiklikler içermektedir ve gözenek difüzyon işlemlerinin kirleticilerin giderimi üzerindeki etkisinin, özellikle gözenek yarıçapının ve gözenek büyüklüğünün sorpsiyon kinetiği üzerindeki etkilerinin detaylı çalışması oldukça az sayıdadır [108].

2.2.2.5 Bangham kinetik model

Bangham adsorpsiyon kinetik modeli genel olarak (Denk. 26)'daki gibi ifade edilmektedir:

$$\log\left[\log\left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m}\right)\right] = \log\left(\frac{k_0 m}{2.303 V}\right) + a \log(t) \quad (26)$$

Burada k_0 (L g^{-1}) ve a Bangham sabitleridir.

Adsorpsiyon sürecinin sadece gözenek difüzyonu ile kontrol edildiği durumda Bangham modeli kullanılmaktadır[133].

2.2.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimini içeren termodinamik parametreler, adsorpsiyonun termodinamik davranışını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu parametreler (Denk. 27), (Denk. 28) ve (Denk. 29) yardımı ile hesaplanmaktadır [134]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (27)$$

$$\ln K_c = \left(\frac{-\Delta H^0}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad (28)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (29)$$

Burada; ΔG^0 , standart Gibbs serbest enerjisini; ΔH^0 , standart entalpiyi; ΔS^0 , standart entropiyi; q_e , adsorbanın birim kütlesine tutunan miktar (mg/g); C_e , denge anında çözelti ortamında kalan madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

2.2.4 Adsorpsiyon Proses Değişkenlerinin Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile Optimizasyonu

Yanıt yüzey metodu (YYM); karmaşık etkileşimlerin gerçekleştiği proseslerde bağımsız değişkenlerin prosesler üzerindeki önemini değerlendirmek, prosesleri geliştirmek, iyileştirmek ve proses koşullarını optimize etmek için kullanılan matematiksel ve istatistiksel bir algoritmaya sahip deneysel tasarım yöntemidir. Yanıt yüzey metodunun amacı, adsorpsiyon sistemlerinin optimum hazırlama koşullarını ve/veya çalışma koşullarını belirlemektir. Bu nedenle gerçekleştirilen optimizasyon süreci dört temel adımdan oluşmaktadır:

- i. deneysel tasarım
- ii. yanıt yüzeyi modellemesi
- iii. optimizasyon
- iv. doğrulama deneyi

Bir proseste yanıt birden fazla bağımsız değişken ile değişiyorsa, yanıt yüzey metodu kullanılarak yanıt, bu bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu şeklinde yazılmaktadır ve optimizasyon bu fonksiyon üzerinden gerçekleştirilmektedir [135].

$$Y = f(X_1, X_2) + \varepsilon \quad (30)$$

Burada Y, yanıt; X_1 , X_2 , bağımsız değişken; ε , rastgele deneysel hatalardır.

Çoğu yanıt yüzey metodu problemlerinde gerçek yanıt fonksiyonu f bilinmemektedir. Bundan dolayı f için uygun bir yaklaşım geliştirmek amacıyla genellikle küçük bir bölgede düşük dereceli bir polinomla başlanmaktadır. Yanıt, bağımsız değişkenlerin lineer bir fonksiyonu ile tanımlanabiliyorsa, o zaman yaklaşım fonksiyonu birinci dereceden bir model olmaktadır. İki bağımsız değişkenli birinci dereceden bu model **(Denk. 31)** ile ifade edilebilir [136]:

$$Y = +b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \varepsilon \quad (31)$$

Burada Y , yanıt; X_1 , X_2 , bağımsız değişken; b_0 , sabit; b_1 ve b_2 , lineer katsayı; ε , rastgele deneysel hatalardır.

Yanıt yüzeyi lineer değilse, daha yüksek dereceli bir polinom ile analiz edilmektedir. İki bağımsız değişkenli ikinci dereceden modeli ifade etmek için **(Denk. 32)** kullanılmaktadır [136].

$$Y = +b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (32)$$

Burada Y , yanıt; X_1 , X_2 , bağımsız değişken; b_0 , sabit; b_1 ve b_2 , lineer katsayı; b_{11} ve b_{22} , ikinci dereceden katsayı; b_{12} , etkileşim katsayısı; ε , rastgele deneysel hatalardır.

Deneylein istatistiksel tasarımında önemli bir konu olan yanıt yüzey metodu (YYM), adsorpsiyon proseslerinde adsorpsiyon kapasitesinin ya da yüzde giderimin maksimize edilmesiyle optimum proses parametreleri kolaylıkla analiz edebilmektedir. Bu analiz sırasında çoğunlukla ikinci dereceden model kullanılmaktadır. İkinci dereceden modelin çözüme ulaşması için ise en küçük kareler yöntemi kullanılırken çoklu lineer regresyon modelinin katsayıları belirlenmektedir. Deneysel ve hesaplanan yanıt arasındaki farktan kaynaklanan e_i deneysel hata **(Denk. 33)** ile gösterilmektedir [137].

$$e_i = y_i - \bar{y}_i \quad (33)$$

Burada e_i , deneysel hatayı; y_i , deneysel yanıtı; $\bar{y}_i$, hesaplanan yanıtı göstermektedir.

Hatanın kareleri toplamını (HTK) aşağıdaki **(Denk. 34)**'te gösterilmektedir.

$$HKT = \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad (34)$$

Burada e_i , deneysel hatayı; y_i , deneysel yanıtı; $\bar{y}_i$, hesaplanan yanıtı; HTK, hatanın kareleri toplamını göstermektedir.

Hatanın kareleri toplamını en aza indirmek için b_i değeri seçilerek aşağıdaki **(Denk. 35)** ve **(Denk. 36)** elde edilmiştir.

$$e = y - xb \quad (35)$$

$$HKT = e^T e = (y - xb)^T (y - xb) \quad (36)$$

(Denk. 36)'nın b 'ye göre kısmi türevi **(Denk. 37)** gösterilmektedir.

$$\frac{\partial}{\partial b} HKT = -2x^T (y - xb) \quad (37)$$

Bu türev sıfıra eşitlenmesiyle aşağıdaki **(Denk. 38)** elde edilmiştir.

$$xb = y \quad (38)$$

Bu denklem **(Denk. 39)** çözümlenerek regresyon katsayılarını bulmak için kullanılmaktadır.

$$x^T xb = x^T y \quad (39)$$

$$b = (x^T x)^{-1} x^T y = C x^T y \quad (40)$$

C matrisi kare matristir ve **(Denk. 41)**'deki gibidir:

$$C = (x^T x)^{-1} \quad (41)$$

Elde edilen modellemenin doğruluğunun değerlendirilmesi için regresyon katsayısı R^2 'ye ait denklem **(Denk. 42)** gösterilmektedir.

$$R^2 = 1 - \frac{HKT}{TH} \quad (42)$$

Burada R^2 , regresyon katsayısını, HTK , hatanın kareleri toplamını ve TH ise toplam hatayı göstermektedir.

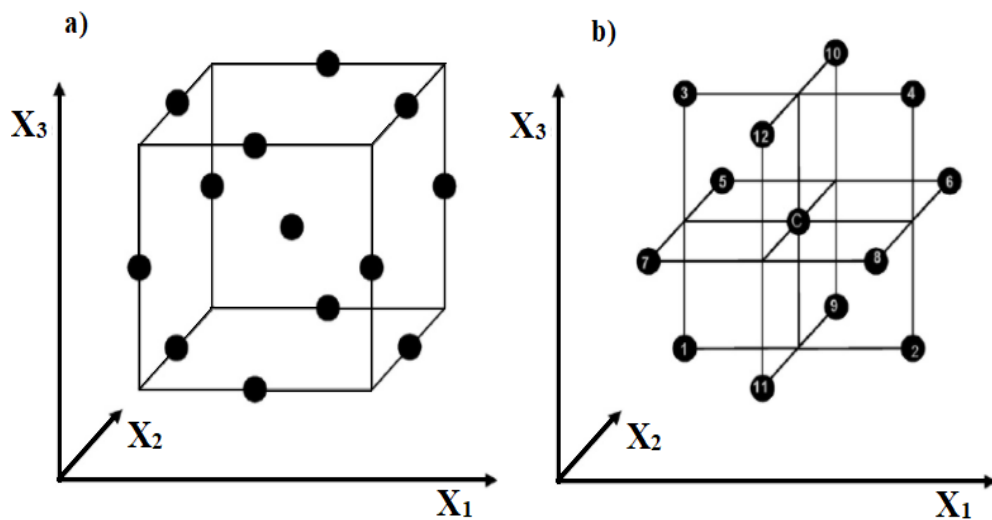
Regresyon katsayısı anlamlı ve anlamsız birçok değişkene sahip olan modelin prosese uygunluğunu belirlemede en etkili kriterlerden biridir. Regresyon katsayısının 1,0'a yaklaşması model ile deneysel sonuçların uygunluğunun artması anlamına gelmektedir [135].

Deneyleri tasarlamak için en yaygın kullanılan yüzey yanıt metodları (YYM) arasında merkezi kompozit tasarım, Box–Behnken tasarımı, Placket–Burman tasarımı veya D-optimal tasarım bulunmaktadır [136].

2.2.4.1 Box-Behnken tasarımı

Matematiksel tekniklerin entegrasyonu sayesinde deneysel sonuçların karmaşıklığını etkileyen çeşitli faktörlerin birbiri ile etkileşiminin değerlendirilmesiyle pek çok problem çözüme kolaylıkla ulaşmaktadır. Deneysel tasarımların özel bir türü olan yüzey yanıt metodu (YYM) sayesinde proses yanıt özelliklerine etki eden bağımsız değişkenler optimize edilerek çalışmalara önemli fayda sağlanmaktadır. Deneysel faktörleri istatistiksel olarak belirleme, tasarlama ve değerlendirme süreci, proses için kayıp zamanı en aza indirerek optimum koşullarda istenilen özellikte sonuç elde edilmesini sağlamaktadır. Diğer yüzey yanıt metodlarına kıyasla daha ekonomik ve uygulanabilir bir tasarım olan Box-Behnken tasarımı üç seviyeli bir tasarım yöntemi olup nicel değişkenleri incelemek için kullanılmaktadır. Prosesi etkileyen bağımsız değişkenlerin etki düzeylerinin belirlenmesinde, ikili etkileşimlerin değerlendirilmesinde ve bağımsız değişkenlerin optimum koşulların belirlenmesinde kullanılan bu yöntem az sayıda değişkenin prosesini etkilediği durumlarda tercih edilmektedir.

Box-Behnken tasarımı kübik modelin kenar ve orta noktalarının incelendiği ikinci dereceden bir modeldir. Küp içerisinde bağımsız değişkenlerin alt ve üst sınırları tarafından oluşturulan bütün noktalar arası uzaklık $2^{0,5}$ kadardır. Box-Behnken tasarımında üç faktör için geliştirilen kübik modelin iki formu Şekil 2.5'te gösterilmektedir [138].



Şekil 2.5 Box-Behnken tasarımında üç faktör için geliştirilen kübik modelin iki formu [138].

Deneyisel tasarım oluştururken her bir bağımsız değişken için merkez noktası bulunmaktadır ve bu nokta 0 ile simgelenmektedir. Merkez noktaya eşit uzaklıkta bulunan alt ve üst sınırlar ise sırasıyla -1 ve 1 ile belirtilmektedir. Kübik tasarım döndürülebilir olması nedeniyle üç veya beş deney tekrarı, merkez deneyleri olarak adlandırılan merkez noktasında gerçekleştirilmektedir Box-Behnken tasarımı ile üç faktör ve beş merkez deneyini içeren deneyisel tasarım Çizelge 2.5'te gösterilmektedir [139].

Çizelge 2.5 : Üç faktör ve beş merkez deneyini içeren Box-Behnken Tasarımı.

Deney sayısı	Faktörler		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	0	0	0
2	0	1	-1
3	0	-1	-1
4	0	0	0
5	1	-1	0
6	1	1	0
7	0	0	0
8	-1	1	0
9	0	0	0
10	0	-1	1
11	-1	0	-1
12	0	1	1
13	-1	0	1
14	-1	-1	0
15	1	0	1
16	1	0	-1
17	0	0	0

Box-Behnken tasarımının geliştirilmesi için gerekli deney sayısı aşağıdaki **(Denk. 43)**'ten hesaplanmaktadır.

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (43)$$

Burada N, deneme noktası sayısı; k, faktör sayısı ve C₀, merkez nokta sayısıdır.

2.2.4.2 Varyans analizi (ANOVA)

Varyans analizi (ANOVA), 1920'li ve 1930'lu yıllarda istatistikçi Ronald Fisher tarafından geliştirilen, iki veya çok yönlü grupların ortalamaları ile değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendirmek için kullanılan istatistiksel modeller koleksiyonu şeklinde tanımlanmaktadır. ANOVA, belirli bir değişkende gözlemlenen varyansın, farklı varyasyon kaynaklarına atfedilebilen bileşenlere bölüldüğü toplam varyans

yasasına dayanmaktadır. En basit biçiminde ANOVA, iki veya daha fazla grupların ortalamasının eşit olup olmadığının istatistiksel bir testini sağlamaktadır [140].

Değişkenler bağımlı ve bağımsız olarak ikiye ayrılmaktadır. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisini araştırmada kullanılan varyans analizi, bağımsız değişkenleri gruplanmış olarak ele alırken bağımlı değişkenleri ise ölçme seviyesinde metrik olarak değerlendirmektedir. Bu sayede serbestlik derecesi, kareler toplamı, kareler ortalaması, p-değeri, Fischer testi, R-kare değeri ve Lack of fit gibi niceliklerin hesaplanması mümkün olmaktadır. Varyans analizi ile incelenen gruplar arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmesi durumunda, bağımsız değişkenlerin ve birbiri arasındaki etkileşimlerinin yanıt değişkeni üzerine etkisi çoklu karşılaştırma testleri yapılarak değerlendirilebilmektedir [136].

Deneysel tasarımlarda varyans analizinin birçok türü kullanılmaktadır. Bu en sık kullanılan türler aşağıda sıralanmaktadır:

- Tek yönlü ANOVA; bağımlı ve bağımsız değişken sayısı bir olan varyans analizidir.
- Faktöriyel ANOVA; her biri ayrı olası seviyelere sahip iki veya daha fazla bağımsız değişkenden oluşan ve deney birimleri bu faktörlerin tümünde bu seviyelerin olası tüm kombinasyonlarını alan varyans analizidir.
- Tekrarlanan ölçüm ANOVA; farklı koşullar altında ya da iki veya daha fazla zaman diliminde aynı veya eşleşen denekler üzerinde aynı değişkenin birden fazla ölçümünü içeren deney tasarımlarına ait varyans analizidir.
- Çok değişkenli varyans analizi (MANOVA); Birden fazla yanıt değişkeni olduğunda kullanılmaktadır [141].

2.3 Naproksen Giderimi ile İlgili Literatürde Bulunan Çalışmalar

Önal ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada; Malatya'daki atık kayısıdan $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu yöntemiyle hazırlanan aktif karbon ($WA11Zn5$) ile naproksen sodyum adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. $WA11Zn5$ 'in atık çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla naproksen sodyum uzaklaştırma kabiliyeti araştırılmıştır. $25^{\circ}C$ 'de 100-500 mg/L arasında değişen konsantrasyonda başlangıç naproksen sodyum konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Deney sonuçlarına göre giderim 100 mg/L naproksen sodyum konsantrasyonunda neredeyse % 100'e ulaştığı ve diğer konsantrasyonda % 42-90 değerlerinde olduğu belirlenmiştir. $25^{\circ}C$,

37°C ve 50°C'de 100 mg/L başlangıç naproksen sodyum konsantrasyonu için WA11Zn5'in adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 49,69 mg/g, 49,75 mg/g ve 49,76 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu adsorpsiyon çalışmasında izoterm, kinetik ve termodinamik deneysel hesaplamalar da yer almaktadır. Lineerleştirilmiş korelasyon katsayıları göz önüne alınarak Langmuir adsorpsiyon izoterminin diğer izoterm modellere göre adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi tanımladığı tespit edilmiştir. Kinetik hesaplamalar ve korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde ise sözde ikinci dereceden kinetik modelinin prosesi tanımladığı belirlenmiştir. ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 gibi termodinamik parametreler de hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işlemi için 298 K, 310 K ve 323 K'de standart Gibbs serbest enerjisi sırasıyla -12,59 kJ/mol, -13,53 kJ/mol ve -14,37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda negatif ΔG^0 değerleri, adsorpsiyon prosesinin spontan olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 'nin negatif değerinin azalması nedeniyle naproksen sodyum adsorpsiyonunun spontan yapısının sıcaklık ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Genellikle, fiziksel adsorpsiyon için serbest enerjideki değişimin mutlak büyüklüğü 0 ile 20 kJ/mol arasında olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon türü fiziksel olarak tespit edilmiştir. Pozitif ΔH değeri, işlemin endotermik yapısını göstermiştir. Dahası, standart entalpi değişiminin 40 kJ/mol değerinden düşük olması adsorpsiyonun fiziksel nitelikte olduğunu göstermiştir. ΔS 'nin pozitif değerleri, adsorban materyalin naproksen sodyuma olan yakınlığını yansıtmaktadır [142].

Hasan ve ark. yapmış oldukları çalışmada; asidik ve bazik gruplarla fonksiyonlandırılmış metal-organik yapı (MIL-101) kullanarak naproksen ve klofibrik asidin giderimi için adsorpsiyon uygulamaları gösterilmektedir. MIL-101, $\text{Cr}_3\text{O}(\text{F}/\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$, kübik ve 2,9-3,4 nm boyutlara sahip çok gözenekli metal organik yapılardan biridir. Bu çalışmada MIL-101, sırasıyla NH_2 ve SO_3H gruplarının kaynağı olarak etilendiamin (ED) ve aminometansülfonik asit (AMSA) ile modifiye edilmiş ve MIL-101 üzerinde asidik ve bazik fonksiyonel gruplar oluşturulmuştur. Modifiye edilen MOF'lar ED-MIL-101 ve AMSA- MIL-101 olarak adlandırılmıştır. Bu materyallerin (MIL-101, ED-MIL-101 ve AMSA- MIL-101) karakterizasyonu ile belirlenen BET yüzey alanları sırasıyla $3014 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $2322 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $2555 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Toplam gözenek hacimleri ise $1,82 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $1,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $1,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Sentezlenen bu adsorbentlerin, istenen konsantrasyonlara sahip olan naproksen ve klofibrik asit çözeltilerinden naproksen ve klofibrik asidin adsorpsiyon yoluyla

uzaklaştırma kabiliyeti araştırılmıştır. 13 ppm başlangıç naproksen konsantrasyonunda dengeye ulaşmış deney için maksimum adsorpsiyon kapasitesi; 120 mg g⁻¹ (ED-MIL-101), 110 mg g⁻¹ (MIL-101) ve 45 mg g⁻¹ (AMSA-MIL-101)'dir. 100 ppm başlangıç klofibrinik asit konsantrasyonunda ise dengeye ulaşmış deney için maksimum adsorpsiyon kapasitesi; 225 mg g⁻¹ (ED-MIL-101), 200 mg g⁻¹ (MIL-101) ve 60 mg g⁻¹ (AMSA-MIL-101)'dir. Hem naproksen hem de klofibrinik asit belirlenen adsorpsiyon kapasitesi ED-MIL-101 > MIL-101 > AMSA-MIL-101 sırasındadır. ED-MIL-101 ile hem adsorpsiyon hızı hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından en yüksek verimi göstermesine rağmen tersine, asidik AMSA-MIL-101'in performansı çok zayıf olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, adsorpsiyon mekanizması mikro kirleticiler ve adsorbanlar arasında bir asit-baz etkileşimi ile açıklanmıştır. Asit-naproksen ile ED-MI-101'in bazik-NH₂ grubu arasındaki etkileşime bağlı olabilen yaklaşık pH 5 civarında yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. Adsorbentlerin tekrar kullanılabilirliği, ticari uygulamalar için dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Metal organik yapıların 4 rejenerasyon sonrasında belirgin bir şekilde değişmediği dolayısıyla bu da ticari adsorpsiyonlarda ED-MIL-101'in potansiyel uygulamalarının elverişli olacağı sonucuna varılmıştır [143].

Vulava ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; naproksen ve ibuprofen'in topraktaki ve sudaki adsorpsiyonu, fotodegradasyonu ve kimyasal transformasyonu değerlendirilmiştir. Organik madde içeriği yüksek, kil ve demir oksit içeriği zengin topraklarda naproksen ve ibuprofen sorpsiyonunun güçlü olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin aromatik fonksiyonel gruplarının topraktaki doğal organik maddenin aromatik fraksiyonlarıyla güçlü bir şekilde etkileşime girdiği sonucuna varılmıştır [144].

Martínez-Hernánde ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada: toprak teması sırasında asetaminofen, karbamazepin, kafein, naproksen ve sülfametoksazolün gideriminde sorpsiyon ve biyodegradasyonun rolü değerlendirilmiştir. Suyun sınırlı bir kaynak olduğu İspanya gibi ülkelerde, atık su arıtma tesislerinden çıkan atıkların yeniden kullanılması, tamamlanmamış kirleticilerin çevreye girişi anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bu çalışma, doğal topraktaki farmasötik bileşikleri (asetaminofen, karbamazepin, kafein, naproksen ve sülfametoksazol) zayıflatmada sorpsiyon ve biyolojik degradasyonun rolünü tespit edilmiştir. Bunun için deneyler esnasında sentetik geri beslenen su (SRW) tercih edilmiş ve toprak Madrid Tersiyer Atık Su

Kümesi'nin bir parçası olan Manzanares-Jarama yeraltı suyu gövdesinin doymamış bölgesindeki ilk üç santimetreden toplanmıştır. Bu amaçla seri kesikli tip deneyler toprak / su oranı 1: 4 ve başlangıç farmasötik konsantrasyonu $100 \mu\text{g L}^{-1}$ değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon+biyodegradasyon deneyleri sonucunda kafein, asetaminofen ve sülfametoksazol giderimi sırasıyla % 97, % 100 ve % 80 iken naproksen ve karbamazepin'in giderimi sırasıyla % 30, % 35 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, toprak özelliklerine bağlı olmakla birlikte, kullanılan toprağa (tüylü kum) daha yakın bir afiniteye sahip olan maddeler için, topraktaki ilk 48 saat boyunca adsorpsiyonun önemli bir rol oynadığı ve daha sonra biyolojik bozunmanın etkinliğini arttırdığı yönündedir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde kafein, asetaminofen ve sülfametoksazol giderimi büyük ölçüde olmasına rağmen, naproksen ve karbamazepin'in giderimi daha sınırlı olduğu görülmüştür [145].

Sarıcı-Ozdemir ve ark. naproksen sodyumun aktif karbon üzerine kütle transferinin önemini araştırmak için çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, Adana'da SASA A.Ş'den alınan polimerik atıklar, aktif karbon üretmek için bir kaynak olarak kullanılmıştır. Poli(etilen tereftalat) atığının % 90'ını oluşturmaktadır. İşlem için kullanılan madde boyaları içeren siyah atık ve boya olmayan beyaz atık olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Hammadde, emprenye oranı 4/1 olacak şekilde KOH kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilerek aktif karbon üretilmiştir. Beyaz polimer atıklardan üretilen aktif karbon BK4 ve siyah polimerik atığın SK4 olarak kodlanmıştır. Üretilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyonu analizi ve BET yüzey alanı analizi gerçekleştirilmiştir. BK4 ve SK4'ün N_2 adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasında mikro gözenekli katıların tip I özellikleri olarak sınıflandırılmıştır. BK4 ve SK4'ün BET yüzey alanının sırasıyla $1775 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $2392 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, SK4'ün boya moleküler yapısındaki değişime bağlı olarak SK4'ün BET yüzey alanı BK4'ün BET yüzey alanından daha yüksek bulunmuştur. Karakterizasyon sonuçlarına göre aktif karbonlar mezo-gözenekli yapıya sahiptir. Naproksen sodyumun aktif karbon ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 298 K'de 200-1000 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmış, 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda SK4 ve BK4 adsorbanlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 98 mg/g ve 97 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin 2 saat içerisinde dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Termodinamik değerlendirmeler ışığında 298'den 323K'ye yükseltilecek sıcaklık, BK4

ve SK4 tarafından naproksen sodyumun adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla, 98,7mg/g'dan 99,9 mg/g'a ve 97,3 mg/g'dan 98,7 mg/g'a yükseltmiştir. Çeşitli adsorpsiyon izotermi incelenildiğinde Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon verilerinin Freundlich modelinden daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarında ise yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile proses tanımlanmıştır. Naproksen sodyumun aktif karbonlara difüzyonundan kimyasal etkileşim, iyonik etkileşim ve diğer fiziksel kuvvetlerin sorumlu olabileceği tartışılmıştır. Naproksen sodyumun BK4 ve SK4 üzerine adsorpsiyon prosesinde bulunan termodinamik parametrelerin değerleri, adsorpsiyon endotermik bir ısı ve adsorpsiyon sürecinin fizibilitesi ve indüksiyon periyodu olmaksızın spontan doğasını göstermektedir [146].

Alvarez-Torrellas ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; nonsteroid antiinflamatuvar ilaçların adsorpsiyonu için çam talaşından (*Onopordum acanthium* L.) hazırlanan yüksek yüzey alanlı karbon adsorbentlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çam talaşından hazırlanan fosforik asit ile kimyasal olarak aktive edilmiş karbon malzemeleri, diklofenak ve naproksen'in sulu çözeltiden uzaklaştırılması için incelenmiştir. Farklı kimyasal aktivasyon ajanları ile (HCl, HNO₃, NaOH, KOH) kullanılarak çeşitli aktif karbonlar elde edilmiştir (C1-HCl, C1-HNO₃, C1-NaOH, C1-KOH1, C1-KOH2 ve C1-KOH3). Üretilen numunelerin (C1, C1-HCl, C1-HNO₃, C1-NaOH, C1-KOH1, C1-KOH2 ve C1-KOH3) BET yüzey alanları sırasıyla 796 m²g⁻¹, 766 m²g⁻¹, 280 m²g⁻¹, 434 m²g⁻¹, 195 m²g⁻¹, 675 m²g⁻¹, 251 m²g⁻¹'dir. Mikro gözenek hacmi yüzdeleri ise; sırasıyla, % 24, % 18, % 31, % 36, % 27, % 41, % 36'dir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sonuçlarına göre nitrik asit ve potasyum hidroksit ajanları ile yapılan kimyasal aktivasyon sonrasında üretilen aktif karbonların özgül yüzey alanının önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. C1 karbonu üzerine diklofenak ve naproksen adsorpsiyon kinetik verileri sözde ikinci dereceden kinetik modeli işaret etmektedir. En yüksek naproksen adsorpsiyon kapasitesi C1 aktif karbondaki, 325 mg/g olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş aktif karbonların diklofenak ve naproksen adsorpsiyonu üzerindeki davranışı, adsorbentlerin dokusal ve yüzey kimyasal özelliklerinden oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Özellikle aktif karbon yüzeyindeki fenolik grupların içeriği arttığında diklofenak ve naproksen adsorpsiyon gideriminde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Bu nedenle, test edilen kimyasal işlemler adsorpsiyon kapasitesini arttırmamış, dolayısıyla sadece C1 karbon

malzemesi, sulu ortamda incelenen antienflamatuvar ilaçların uzaklaştırılması için mükemmel bir adsorbent olarak ortaya çıkmıştır [147].

Rafati ve ark. yapmış olduğu çalışmada; fonksiyonel grup kazandırılmış nano-kil kompozit adsorbanın naproksen gideriminde kullanmak amacıyla adsorpsiyon çalışmaları, kinetik ve denge izoterm modellemesi yer almaktadır. Bu araştırmada, nano kil öncelikle β -siklodekstrin ile modifiye edilmiştir ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için daha fazla yüzey sağlamak adına polivinilpirolidon (PVP) ile polimerize edilmiştir. Naproksen giderimi için yürütülen adsorpsiyon çalışmalarına göre en fazla adsorpsiyon verimliliği % 92,2'ye ulaşmıştır. Deneysel veriler dokuz farklı izoterm modele uygulanarak en çok Freundlich izoterm model ile uyduğu tespit edilmiştir. Bu malzemenin en fazla adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 1,1 mg/g adsorban olarak belirlenmiştir. İlk naproksen konsantrasyonunun artışı ile verimlilik üzerine olumlu etkisinin olduğu Ellovich kinetik modeli ile adsorpsiyon prosesinin uygunluğu kanıtlanmıştır. Genel olarak, bu araştırmadan elde edilen sonuçlara dayanarak bu adsorbanın sulu çözeltilerden naproksen uzaklaştırma konusunda etkili ayırma sağlayabileceği ileri sürülmektedir [148].

Rivera-Jiménez ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; Metal ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ve Cu^{2+}) aşılınmış mezogözenekli silika (SBA-15) kullanılarak naproksenin sudan adsorpsiyonu incelenmiştir ve bu prosese geçiş metallerinin etkisi ile pH koşulları değerlendirilmiştir. Burada, bir amino-organik aşılama yöntemi vasıtasıyla mezo gözenekli SBA-15 yüzeyine Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} eklenmiştir. Fonksiyonelleştirme prosedürü, 3-amino propil trietoksisilanın, SBA-15 yüzeylerinde bulunan OH gruplarıyla reaksiyona girmesini ve bunu takiben istenen metalin bu gruplara bağlanmasını içermektedir. Elde edilen metal modifiye edilmiş malzemeler, BET yüzey alanı analizi ve N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak tam olarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre SBA-15, NH_2 _g_SBA-15, $CoNH_2$ _g_SBA-15, $NiNH_2$ _g_SBA-15, $CuNH_2$ _g_SBA-15'in BET yüzey alanı sırasıyla 870 m²/g, 486 m²/g, 441 m²/g, 383 m²/g, 283 m²/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında ise yüksek pH'da 14 ppm başlangıç konsantrasyonlarında her bir numunenin adsorpsiyon kapasiteleri SBA-15, $CoNH_2$ _g_SBA-15, $NiNH_2$ _g_SBA-15, $CuNH_2$ _g_SBA-15'in sırasına göre 0,70 μ mol/g, 0,35 μ mol/g, 0,62 μ mol/g, 2,84 μ mol/g olarak bulunmuştur. Cu-esaslı materyallerin düşük konsantrasyonda naproksenin alkali şartlarda yüksek giderim

sağlaması bu materyalin iyi bir adsorban olduğunu göstermiştir. Malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri; $\text{CuNH}_2\text{-g-SBA-15} > \text{NiNH}_2\text{-g-SBA-15} > \text{CoNH}_2\text{-g-SBA-15}$ şeklinde azalmaktadır. Genel olarak, adsorpsiyon sonuçları, malzemelerin gözlenen yapısal ve dokusal özellikleri ile değiştiği ve metal amino-organik yüklemenin, aşılama işleminin niteliğine ve metal seçimine oldukça bağımlı olduğunu göstermiştir [149].

Yu ve ark. yapmış oldukları çalışmada; seçilmiş farmasötiklerin ve bir endokrin bozucu bileşiklerin (naproksen, karbamazepin ve nonilfenol) aktif karbon üzerine adsorpsiyon özellikleri değerlendirilmiştir. Farmasötik endokrin bozucu bileşiklerin iki temsilcisi naproksenin ve karbamazepinin ve bir endokrin bozucu bileşik olan nonilfenolün adsorpsiyon yöntemiyle iki ticari aktif karbon (CTIF, F400) kullanılarak bertaraf çalışması yürütülmüştür. Çevreye bağlı konsantrasyon seviyelerinde, bu düşük konsantrasyon aralığında (10-800 mg/L) hedef bileşiklerin uzaklaştırılması gerçekleşmiştir. Nonilfenol (log Kow 5,8) en zayıf şekilde adsorbe edilmişken, karbamazepin (log Kow 2,45) en çok adsorbe edilen maddedir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında naproksen, karbamazepin ve nonilfenol maddelerinin CTIF ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,5 mg/g, 3,2 mg/g, 31,8 mg/g iken; F400 ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,0 mg/g, 1,5 mg/g, 2,4 mg/g'dır. 500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında ise naproksen, karbamazepin ve nonilfenol maddelerinin CTIF ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,2 mg/g, 3,2 mg/g, 31,8 mg/g iken; F400 ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,0 mg/g, 1,5 mg/g, 2,4 mg/g'dır [150].

Kurczewska ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; Polonya'nın Dunino bölgesinden alınan alüminasilikat kil mineralinin poliamidoamin dendrimerine aşılama ile elde edilen hibrit malzeme, sulu çözeltilerden ibuprofen ve naproksen gideriminde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bu hibrit malzeme deneysel olarak belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında (pH 6,0 ve 50 mg adsorban miktarı) ibuprofen ve naproksen gideriminde kullanılmak üzere adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmaların ışığında ibuprofen ve naproksenin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 68,34 mg/g ve 5,96 mg/g olarak belirlenmiştir. Matematiksel modeller adsorpsiyonun sözde ikinci derece kinetik ve Langmuir izotermiyle uyumluluğunu göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler (negatif Gibbs serbest enerji

değişimi ve pozitif entalpi ve entropi değişimi) adsorpsiyon prosesinin spontan ve endotermik doğasını göstermiştir. Elde edilen hibrit malzemenin ucuz oluşu bu prosesi elverişli kılmaktadır [151].

Sun ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; iki tipik anti-inflamatuvar ilaç olan ibuprofen ve naproksenin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi ve adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında iki tür metal organik yapı UiO-66 ve UiO-66-NH₂ kullanılmıştır ve adsorpsiyon mekanizmaları deneylere ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarına dayalı olarak makro ve mikro molekül seviyelerinde ortaya çıkarılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarıyla ortaya koyulduğu üzere, naproksen ile karşılaştırıldığında, adsorbanlarla daha az bağlanma enerjisi nedeniyle ibuprofenin metal organik yapılar üzerine daha fazla adsorbe olduğu gözlenmiştir. Bu teori doğrultusunda adsorpsiyonu bağlanma enerjisi sırasına göre π - π etkileşimi > hidrojen bağı > Lewis asit/baz kompleksi > anyon- π etkileşimi gibi dört mekanizmanın takip ettiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasının pH uygulamalarında her iki farmasötik için de yükselen pH ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri arasında sözde ikinci dereceden kinetik model sistem parametrelerine uygunluk sağlamaktadır. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için uygun görülmüştür[152].

Moed ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; (N-PSPB/SHGL) nanosorbenti, bezelye tohumlarından (Pisum sativum) (N-PSPB) elde edilen nano ölçekli küresel biyokömürün nişasta hidrojel (SHGL) ile kapsüllenmesiyle üretilmiştir. Bu nanosorbentin maksimum şişme kapasitesi 25°C’de 0,1 mol/L HCl rejenerasyonu ile % 500 olarak tespit edilmiştir. Ek olarak bu nanosorbentin yüzey alanını 226,94 m²/g ve gözenek hacmini 9,88 cm³/g BET ölçümü ile karakterize edilmiştir. N-PSPB/SHGL nanosorbenti, naproksen ve Cr (VI) uzaklaştırılmasına yönelik etkinliğini değerlendirmek için adsorpsiyon deneylerine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon kapasite değerleri Cr (VI) ve naproksen için sırasıyla 420,13 mg/g ve 309,82 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci dereceden kinetik model ile uyumludur ve Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon mekanizmasını açıklamıştır. Termodinamik veriler ise adsorpsiyon prosesinin endotermik ve spontan olduğunu göstermiştir [153].

Karami ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; ticari olarak temin edilebilen alüminyum-benzendikarboksilat (Basolite A100, MIL-53 (Al)) metal organik yapı, sulu çözeltiilerden naproksen ve diklofenagin ayrı ayrı ve birlikte adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri tek bileşenli naproksen ve diklofenak ile bunların ikili sulu çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, metal organik yapıların naproksen için % 96 ve diklofenak için % 99 ile kayda değeri giderme etkinliğini gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, ilaçların ikili özeltiilerinden rekabetçi adsorpsiyonu için ise metal organik yapılar diklofenaga karşı daha yüksek seçicilik göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir edinmek için hidrojen bağı ve π - π etkileşimi incelenmiştir. pH etkisi incelendiğinde ise her iki ilaç için pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmalarında Langmuir izoterm modelini ve sözde ikinci dereceden kinetik modeli işaret edilmektedir. İzoterm modeline göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri naproksen ve diklofenak için sırasıyla, 297 mg/g ve 422 mg/g olarak bulunmuştur. Benzer alışmalar maden suyunda da gerçekleştirilmiş ve hem tekli hem de ikili çalışmada da naproksen ve diklofenagin bu adsorbana etkili bir şekilde adsorbe olacağı bulunmuştur [154].

Phasuphan ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; anti-inflamatuvar ilaçların başında gelen ibuprofen, diklofenak ve naproksen'in sulu çözeltiilerden uzaklaştırılması, polimerik kitosanın atık lastik kırıntı kauçuğu üzerine birleştirilmesiyle hazırlanan yeni bir adsorban ile araştırılmıştır. Modifiye edilmiş adsorban, ibuprofen, diklofenak ve naproksen için sırasıyla 70,0 mg/g, 17,7 mg/g ve 2,3 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Bu ilaçların uzaklaştırma verimini etkileyen çeşitli parametreler optimize edilmiştir. pH 6,0 üç ilacın da aynı anda uzaklaştırılması için ideal pH olarak belirlenmiştir. Bu anti-inflamatuvar ilaçların her birinin adsorpsiyon mekanizması Freundlich izoterm modeli ile uygun olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, kitosan ile modifiye edilmiş kauçuğun, bu bileşiklerin sudan uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik bir adsorban olabileceği ileri sürülmüştür [96].

Kurtulbaş ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; üç farklı çeşit stiren-divinilbenzen ticari polimerik reçine (Amberlite XAD-2, XAD-4 ve XAD-16) kullanılarak sulu çözeltiilerden naproksen adsorpsiyonu ve adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır ve Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere tam olarak uyduğu

belirlenmiştir. Naproksen adsorpsiyonunun kinetik analizi için sözde ikinci dereceden kinetik model ve Weber-Morris intrapartikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Sözde ikinci derece model, naproksen adsorpsiyonu için en uygun kinetik model olarak belirlenmiştir. Hız kontrol adımı, partikül içi difüzyon adımı olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar doğrultusunda Amberlite reçineleri üzerindeki naproksen adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu belirlenmiştir. İzoterm parametreleri, ayırma faktörü (R_L) değerleri, kinetik ve termodinamik verilere göre, XAD-4'ün naproksen adsorpsiyonu için en uygun reçine olduğu belirlenmiştir. Amberlite XAD-4, 0,5 g adsorban miktarında maksimum giderim yüzdesi % 99,88' ulaşmıştır. XAD-4'ün naproksen adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izoterm modeline göre 308 K'da 6,52 mg/g'dır [155].

Tomul ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; naproksen adsorpsiyonunda kullanılmak üzere üç farklı yöntem ile (doğrudan, son işlemde geçirilmiş ve ön işlemde geçirilmiş) yer fıstığı (PS) kabuklarından biyokömür (sırasıyla 800-PSB, 800-800-PSB ve 190-800-PSB) üretilmiştir. Yöntemleri birbiri ile kıyaslamak adına biyokömürlerin gözeneklilik ve yüzeysel fonksiyonel grup gibi özellikleri karakterize edilmiştir. Yapılan ön ve son işlemlerin malzeme gözenekliliğini önemli ölçüde değiştirmediği belirlenmesine (yani, 800-PSB için 571 m²/g, 800-800-PSB için 596 m²/g ve 190-800-PSB için 496 m²/g), rağmen adsorpsiyon çalışmalarında kapasiteyi iyi derecede arttırdığı belirlenmiştir. Biyokömürlerin 25°C'de maksimum naproksen adsorpsiyon kapasiteleri 800-800-PSB (324 mg/g), 190-800-PSB (215 mg/g) ve 800 - PSB (105 mg/g) şeklindedir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyonun spontan ve ekzotermik olduğunu gösterdi. Hazırlık sürecine bağlı olarak, her mekanizmanın adsorpsiyon sürecine katkısı farklıydı. Genel adsorpsiyon mekanizması, gözenek doldurma, π - π etkileşimi, hidrojen bağ oluşumları, n- π etkileşimi, van der Waals kuvveti ve elektrostatik çekim olarak kabul edildi. π - π etkileşiminin önemli rolünü tanımlamak için kullanılan iki yöntem burada önerilmiştir. Yüklü biyokömürlerin olası desorpsiyonu ve yeniden kullanımı kimyasal ve termal yöntemlerle araştırılmıştır. Hazırlanan biyokömür numuneleri, naprokseni su ortamından etkili bir şekilde çıkarmak için potansiyel karbonlu gözenekli adsorbanlar olarak hizmet edebilir [156].

Czech ve ark. yapmış olduğu çalışmada; H₂O₂ ve/veya UV ile işleme tabi tutulan modifiye katbon nano tüp MWCNT üzerine atık suyunda bulunan diklofenak ve naproksenin sorpsiyonu değerlendirilmiştir. UV ve/veya H₂O₂ gibi oksidasyon

işlemlerinin uygulanması karbon nanotüplerinin (CNT) fizikokimyasal özelliklerini değiştirecektir. Bu çalışmada UV, H₂O₂ veya UV/H₂O₂ ile işlenmiş CNT üzerine çok yaygın kullanılan farmasötiklerin diklofenak ve naproksen adsorpsiyonu araştırılmıştır. 2,5 mg/L başlangıç naproksen konsantrasyonunda CNT, CNT-UV, CNT-H₂O₂, CNT-UV+H₂O₂ adsorbentleri için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 15 mg/g, 20 mg/g, 16 mg/g, 16 mg/g'dır. 2,5 mg/L başlangıç diklofenak konsantrasyonunda CNT, CNT-UV, CNT-H₂O₂, CNT-UV+H₂O₂ adsorbentleri için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 9 mg/g, 24 mg/g, 29 mg/g, 28 mg/g'dır. H₂O₂ ve/veya UV ile işleme tabi tutulan MWCNT'lerin adsorpsiyon kapasitelerinin geliştiği açıkça görülmektedir. Dört farklı adsorpsiyon modeli (Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich) test edilmiştir. Freundlich ve Langmuir modeli için deney verilerin iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Tek tabaka homojen adsorpsiyon mekanizması ile bilinen Langmuir modeli ile çok tabaka heterojen adsorpsiyon mekanizmasını temsil eden Freundlich modellerinin birlikte uygunluk göstermesi, sorpsiyon sürecinin karmaşıklığı ile açıklanmıştır. Belirli bir modelin uygulanmasının adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna da bağlı olduğu belirtilmiştir. Diklofenak ve naproksen adsorpsiyonunun, kemisorpsiyon sınırlayıcı adımını belirten yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir [157].

Im ve ark. yapmış olduğu çalışmada; aktif karbon ve biyolojik adsorbentlerin varlığında asetaminofen ve naproksenin gelişmiş ultrasonik degradasyonu araştırılmıştır. Bu çalışmada, ultrasonik (US) koşullar altında asetaminofen ve naproksenin bozunuma davranışı değerlendirilmiştir. 28, 580 ve 1000 kHz frekanslar uygulandığında hidrojen peroksit (H₂O₂) üretim oranına dayalı en verimli frekansın 580 kHz olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, 580 kHz'de farmasötiklerin bozunması, US güç yoğunluğunu ve çözelti sıcaklığını arttırarak iyileştirilebilir olduğu tespit edilmiştir. Bozunmanın belirgin aktivasyon enerjisi Arrhenius kanunuyla asetaminofen ve naproksen için sırasıyla 10,3 ve 11,2 kJ mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Burada en uygun bozunma pH'ının asidik koşullar olduğu tespit edilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı hesaplamalar sonucunda naproksen bozulmasının asetaminofene kıyasla daha hızlı bulunmuştur. Bu yöntemin diğer katalitik endüstriyel proseslere kıyasla bozunan farmasötiklere karşı iyi bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [158].

Eslami ve ark. yapmış olduğu çalışmada; azot ve kükürt katkılı TiO_2 basit çökeltme yöntemi polikarbonat film üzerine ile kaplanmıştır. Kaplanmış filmlerin fotokatalitik aktivitesi, görünür bölge ışıması altında ibuprofen ve naproksenin degradasyonunu gerçekleştirmek üzere değerlendirilmiştir. Fotodegradasyon sonuçları, ibuprofen ve naproksen için sırasıyla % 83 ve % 100'lük maksimum bozunma verimliliklerine ulaşıldığını göstermiştir. Ek olarak, olası fotodegradasyon ara ürünleri sıvı kromatografi-kütle spektrometresi ile tanımlanmıştır. Bu çalışma, üretilen filmlerin mikro kirleticilerin fotodegradasyonu sırasında mükemmel stabiliteye sahip olduğunu ve çevresel iyileştirme için pratik uygulamalara sahip olacağını ileri sürmektedir [159].

Chul Jung ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; fotodegradasyon yönteminde kullanılan geleneksel TiO_2 fotokatalizörlerinin sistem sınırlamalarını iyileştirmek amacıyla mikrodalga ve bir mikrodalga deşarjlı elektrotsuz lambayı (MDEL) birleştiren bir hibrit sistem geliştirilmiştir. Bu sistem ile naproksenin bozunma verimliliği ve mekanizması değerlendirilmiştir. Mikrodalga ışıması ile birlikte hidrojen peroksit ilave edilerek optimal bozunma kabiliyeti elde edilmiştir. Önerilen fotokatalitik bozunma yolundaki yedi ara ürün, hidroksil radikalleri tarafından demetilasyon ve hidroksilasyon ile üretildiği tespit edilmiştir. Bu çalışma düşük maliyetli, yüksek verimli fotokatalitik sistemlerin tasarımına ışık tutmaktadır [160].

Ahmadpour ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; naproksenin bozunması, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nanokompozit aracılığıyla sürekli ve büyük ölçekli bir sistemde güneş ışığı ve UV ışığı altında fotokatalitik bir yöntem kullanılarak incelenmiştir. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nanokompozit Solvothermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Fotodegradasyon koşullarını optimize etmek için pH, katalizör konsantrasyonu, havalandırma, naproksen başlangıç konsantrasyonu ve akış hızı incelenmiştir. Sonuçlar, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nanokompozitlerinin $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ve ZnFe_2O_4 nanokompozitlere göre daha iyi fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nanokompozitinin, güneş ışığı altında % 80,73 naproksen giderimi sağladığı tespit edilmiştir. Katalizörün 5 döngü kullanılmasıdan sonra % 72,31 giderme oranı sağlamasıyla yüksek stabilite ve geri dönüştürülebilirlik özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Artan akış hızlarıyla (yani 5 mL/dk'dan 15 mL/dk'ya), naproksen bozunmasının azaldığı belirlenmiştir [161].

Li ve ark. yapmış olduğu çalışmada; steril olmayan koşullar altında *Phanerochaete chrysosporium* immobilize edilmiş yeni bir zıt akımlı sızıntı biyoreaktörü kullanarak atık sulardan naproksen ve karbamazepinin uzaklaştırılması araştırılmıştır. *Phanerochaete chrysosporium* immobilize edilmiş ters akımlı bir sızıntı biyoreaktörü, 165 gün süreyle naproksen ve karbamazepin (her biri 1000 µg/L) ile çalışan bir sentetik atık suyu arıtmak için steril olmayan koşullar altında sürekli olarak çalıştırılmıştır. Operasyonel dönemde hiçbir ciddi bakteri kontaminasyonu oluşmamıştır. Deneysel koşullara bakılmaksızın, her zaman saptanamayan seviyeye kadar giderilen naproksenin ve inatçı farmasötik aktif bileşik olarak iyi bilinen karbamazepinin ortalama uzaklaştırma verimi yaklaşık % 80'e ulaşmıştır [162].

Coria ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; naproksenin fenton bazlı elektrokimyasal proseslerle bozunması üzerine anot maddesinin etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma, en çok satan anti-inflamatuvar ilaçlardan biri olan naprokseninin elektrokimyasal bozunumu için anot maddesinin rolü üzerine odaklanmaktadır. pH 3,0'da 0,050 M NaClO₄ içerisinde 40 mg/L naproksen içeren sulu çözeltiler, elektrojenlenmiş H₂O₂ (EO-H₂O₂), elektro-fenton (EF) ve UVA fotoelektro-fenon (PEF) gibi elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak karşılaştırmalı olarak giderim prosesleri uygulanmıştır. 50 mA cm²'de, elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin oksidasyon gücü, kullanılan anottan bağımsız olarak EO-H₂O₂ <EF <PEF sırasına uygun tespit edilmiştir. Naproksen konsantrasyonundaki azalma çalışmanın her adımı için sözde birinci dereceden kinetiğe uygun olduğu tespit edilmiştir [163].

Karaca ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; montmorillonit(MMT) üzerinde sentezlenmiş çinko oksit nanoparçacıklarının, naproksen ilacının sonokatalitik olarak uzaklaştırılmasında kullanılması araştırılmıştır. Sonokatalizör olarak ZnO/MMT nanokompozit, montmorillonit yüzeyine ZnO'nin immobilizasyonu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitin özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi (HR-TEM) ve X-ışını kırınım (XRD) teknikleriyle incelenmiştir. Sentezlenen numuneler, naproksenin sonokatalitik bozunması için bir katalizör olarak kullanılmıştır. ZnO/MMT katalizörü, naproksen sonokatalizasyonu sırasında saf ZnO nanopartiküllerine ve MMT parçacıklarına kıyasla daha etkili olmuştur. ZnO/MMT mevcudiyetinde bozunma verimindeki artışın daha fazla hidroksil radikal oluşumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki ilaç konsantrasyonu, sonokatalist dozu, çözelti pH'sı, ultrasonik güç ve organik ve

inorganik atıkların varlığı dahil olmak üzere naproksenin sonokatalitik bozunumu üzerindeki farklı operasyonel parametrelerin etkisi değerlendirilmiştir. Temizleyicilerin varlığının sonokatalitik bozunma verimliliğini baskıladığı bulunmuştur. Nanokompozitin tekrar kullanılabilirliği birkaç ardışık çalışmada incelenmiştir ve bozunma veriminin, 5 tekrarlanan çalışma sonrasında sadece % 2 azaldığı tespit edilmiştir [164].

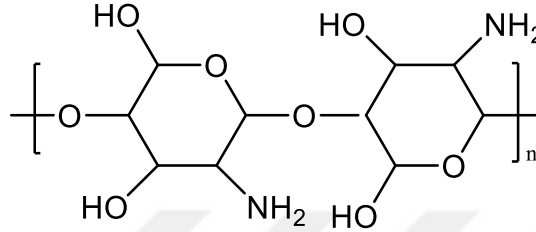
Madikizela ve ark. yapmış olduğu çalışmada; naproksen, ibuprofen ve diklofenagin gideriminde moleküler baskılanma tekniği ile üretilmiş polimerin adsorpsiyon ve seçicilik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı doğrultusunda sulu numunelerden naproksen, ibuprofen ve diklofenagin seçici ekstraksiyonunu çoklu şablon moleküler baskılı polimer (MIP) kullanarak gerçekleştirilmiştir. Çok şablonlu MIP, bir yığın polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sulu çözeltilerde MIP'nin performansı, birkaç adsorpsiyon parametresinin optimizasyonu ile değerlendirilmiştir. Optimize edilen adsorpsiyon koşulları, 50 mg MIP, 10 dakika ekstraksiyon zamanı ve 4,6 numune pH'dır. Naproksen, ibuprofen ve diklofenak için elde edilen seçicilik faktörleri sırasıyla 1,25, 1,42 ve 2,01 dir, Bu faktörler, diklofenak>ibuprofen>naproksen seçicilik sırasına karşılık gelmektedir. Dahası, sentezlenen MIP, gemfibrozil ve fenoprofen varlığında hedef bileşikler için büyük seçicilik göstermiştir. Veriler, ilaçların MIP partikülleri üzerine kimyasal olarak absorbe edilmesini ima eden yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumludur. R² değerlerine dayanarak, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile ifade edilebileceği saptanmıştır; bu, bağlanmanın homojen bölgeler üzerinde olduğu anlamına gelmektedir. Naproksen, ibuprofen ve diklofenak için atık su akışındaki geri kazanım sırasıyla sırasıyla % 38, % 69 ve % 87 olarak saptanmıştır [165].

Lei ve ark. yapmış olduğu çalışmada; naproksenin enantiyoselektif ayrımı ve moleküler baskılama kullanarak afinite kromatografi modelinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Naproksen'in enantioselektif ayrılması için sabit bir faz, akrilamid (fonksiyonel monomer) ve etilen glikol dimetakrilatın naproksen varlığında kopolimerleştirilmesiyle moleküler imprinting kompleks sentezlenmiştir. Mobil fazdaki asetik asit konsantrasyonunun ve moleküler baskılama ile afinite kromatografi modelinin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, afinite kromatografi mekanizmasının bu sistemdeki tutulmayı kontrol ettiğini önermiştir [166].

3. MATERYAL ve METOT

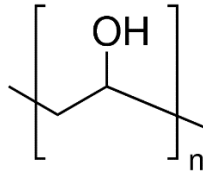
3.1 Materyal

Sunulan tez çalışmasında biyokompozitlerin sentezinde kullanılan kitosan (KTS), Acros Organics firmasından temin edilmiş olup $C_{56}H_{103}N_9O_{39}$ kimyasal formülüne ve 100000-300000 Da molekül ağırlığına sahiptir. Kitosanın kimyasal formülü Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Kitosanın yapısı.

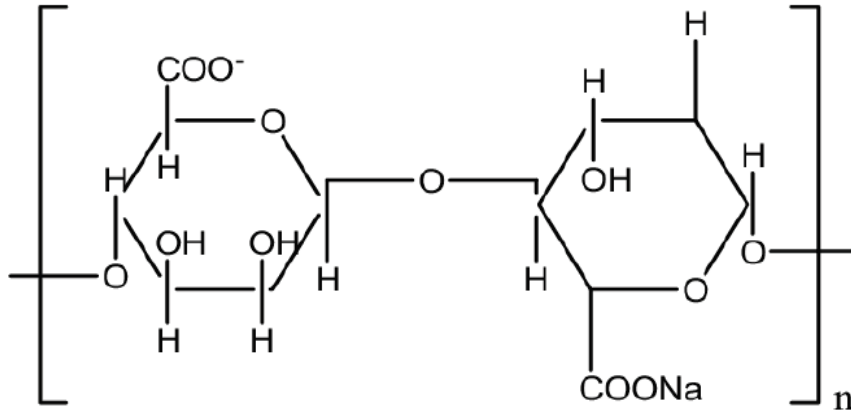
Biyokompozitlerin sentezinde kullanılan polivinil alkol (PVA) 146000-186000 Da molekül ağırlığına ve % 99 hidrolize derecesine sahip olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Polivinil alkolün kimyasal formülü Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Polivinil alkolün yapısı.

Kitosan çözeltisi hazırlamada kullanılan asetik asit, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. CH_3COOH kimyasal formülüne sahiptir, % 100 saflık derecesindedir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan glutaraldehit, % 50 saflık derecesinde olup Merck firmasından temin edilmiştir.

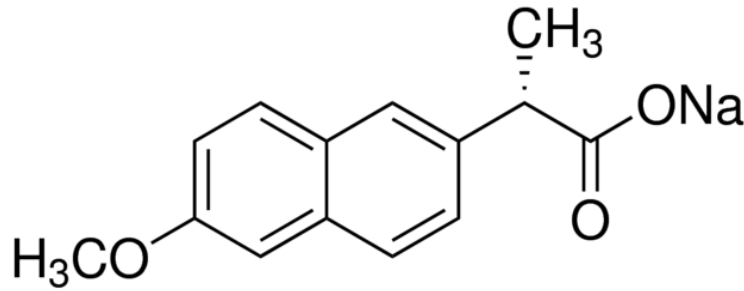
Aljinik asidin sodyum tuzu şeklinde satılan aljinat (ALG), Acros Organics firmasından temin edilmiş olup biyokompozitlerin sentezinde kullanılmıştır. $(C_6H_7O_7)_nNa$ kimyasal formülüne ve 216,12 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Aljinatın kimyasal yapısı Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Aljinatın kimyasal yapısı.

Biyokompozitlerin modifikasyonunda kullanılan aktif karbon (AC), Zag Kimya markasından temin edilmiş olup 12,01 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. BET yüzey alanı 850 cm²/g ve mikroporlar hacim dağılımı 0,22 cm³/g'dır. Mezoporların mikroporlara oranı ise (mezoporlar/mikroporlar) 0,44 cm³/g'dır.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan naproksen sodyum, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup C₁₄H₁₃NaO₃ kimyasal formülüne ve % 98 -102 saflık derecesine sahiptir. Moleküler ağırlığı 252,24 g/mol'dür. Naproksen sodyumun kimyasal yapısı Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Naproksen sodyumun kimyasal yapısı.

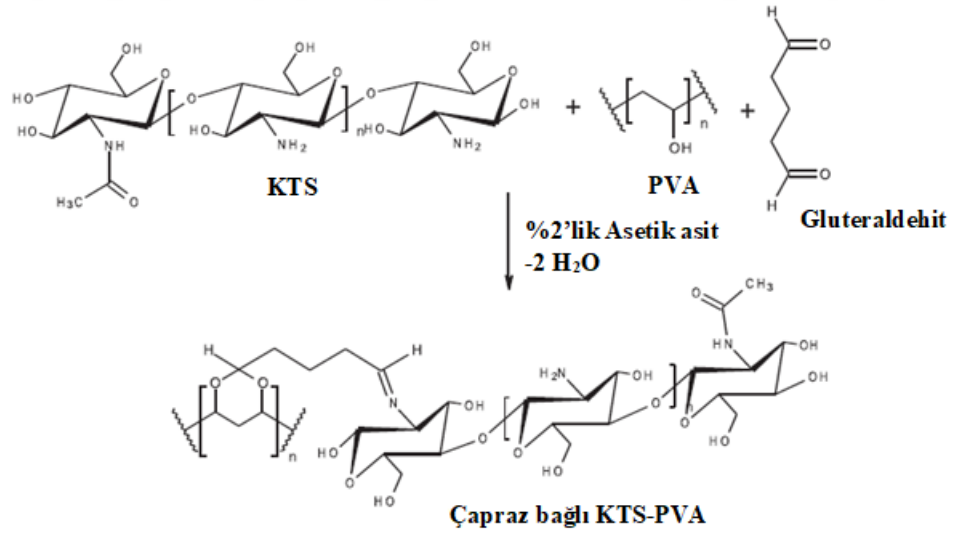
Sodyum silikat, hegzan, trimetilklorosilan ve etanol Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasallar ise (CaCl₂, NaOH, HCl, NaCl gibi) VWR'dan temin edilmiştir.

3.2 Metot

3.2.1 Biyokompozit Malzemelerin Sentezi

3.2.1.1 Çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol (KTS-PVA) polimerik malzemenin sentezi

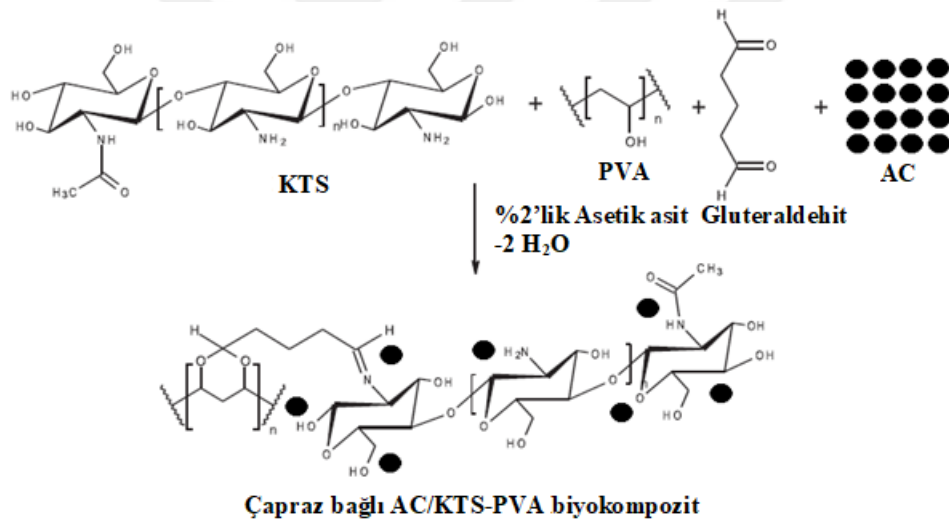
% 1'lik (ağırlık/hacim) polivinil alkol çözeltisi 80 °c'de deiyonize su ile 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Kitosanın % 5'lik (ağırlık/hacim) çözeltisi ise oda sıcaklığında % 2'lik seyreltik asetik asit çözeltisi ile 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen bu iki çözelti birleştirilerek kitosan-polivinil alkol (KTS-PVA) karışımı elde edilmiştir. Glutaraldehit kitosan molar oranı 1:6 olacak şekilde % 1'lik glutaraldehit çözeltisi, KTS-PVA karışımına ilave edilerek çözelti viskoz hale gelene kadar oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Çapraz bağlı KTS-PVA polimerik malzeme bir petri kabı içine dökülerek sentez aşaması tamamlanmıştır. 24 saat dondurularak kurutulmak suretiyle çapraz bağlı KTS-PVA polimerik malzemenin sentezi tamamlanmıştır. Çapraz bağlı KTS-PVA polimerik malzeme için reaksiyon mekanizması Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Çapraz bağlı KTS-PVA polimerik malzeme için reaksiyon mekanizması [65].

3.2.1.2 Aktif karbon ile modifiye kitosan-polivinil alkol (AC/KTS-PVA) biyokompozit malzemenin sentezi

KTS/PVA karışımını elde etmek için uygulanan prosedür Bölüm 3.2.1.1 ile aynıdır. Ticari olarak temin edilen aktif karbonun değişen miktarları, KTS/PVA karışımı ile dispers edilerek AC/KTS-PVA elde edilmiştir. Homojen görüntü elde edilene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Glutaraldehit kitosan molar oranı 1:6 olacak şekilde % 1'lik glutaraldehit çözeltisi, AC/KTS-PVA karışımına damla damla ilave edilerek karışım viskoz hale gelene kadar oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Çapraz bağlı AC/KTS-PVA biyokompozit malzemeler bir petri kabı içine dökülerek freeze-dryer'da kurutulmak üzere dondurulmuştur. Her bir biyokompozit 24 saat dondurularak kurutulmuş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak için öğütülerek toz haline getirilmiştir. Çapraz bağlı AC/KTS-PVA biyokompozit malzemeler için reaksiyon mekanizması Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.6 Çapraz bağlı AC/KTS-PVA biyokompozit malzemeler için reaksiyon mekanizması [65].

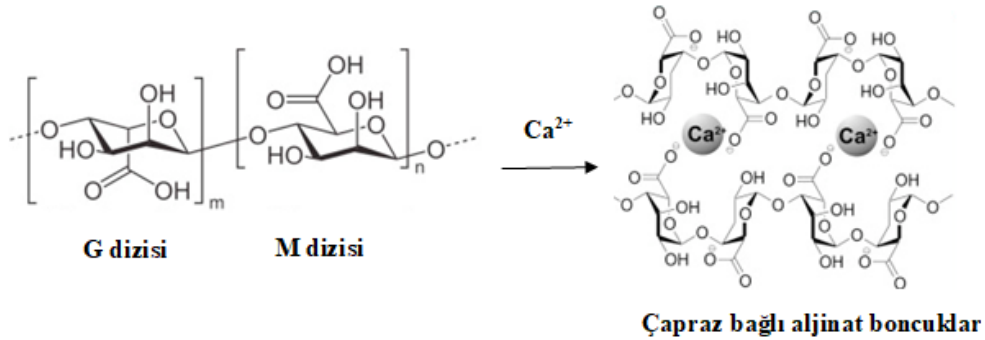
3.2.1.3 Çapraz Bağlı Aljinat (ALG) Boncuklarının Sentezi

Sodyum aljinat, 1 → 4 glikosidik bağlarla bağlanmış β-D-mannuronik asit (M) ve α-L-guluronik asitten (G) oluşan, doğrusal dallanmamış, amorf bir kopolimerdir. Aljinatlardaki M ve G birimleri, heterojen veya homojen sekanslar olarak rasgele veya rasgele olmayan şekilde organize edilebilmektedir. Ticari olarak temin edilebilen sodyum aljinat genellikle çeşitli deniz yosunlarından ekstrakte edilir. Sodyum aljinatın

kimyasal bileşimi ve dizi dağılımı, ekstraksiyon için kullanılan deniz yosununun türlerine ve kısımlarına bağlıdır [167].

Sodyum aljinatın kalsiyum katyonları ile iyonotropik jelleşmesi, geleneksel olarak, kalsiyum katyonlarının, aljinat moleküler zincirlerin G dizilerinin eşleştirilmesiyle oluşturulan boşluklarda guluronik asit monomerleriyle etkileşime girdiği "yumurta kutusu" modeli ile tanımlanmıştır. Kalsiyum aljinat jel oluşumu üzerine yapılan son çalışmalar, kalsiyum konsantrasyonunun artmasıyla aljinata kalsiyum bağlanmasının üç farklı ve ardışık aşamasını ortaya koymaktadır: kalsiyumun tek bir G monomeriyle etkileşimi; yumurta kutusu dimerlerinin oluşumu ve multimerleri oluşturmak için dimerlerin yanal birleşimi [167].

Sodyum aljinatın (ALG) % 2 (ağırlık/hacim)'lik çözeltisi, 0,1 M 100 mL NaCl çözeltisi kullanılarak 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Elde edilen ALG çözeltisi, manyetik karıştırıcı ile hareketlendirilmiş 0,1 M, 250 ml CaCl_2 çözeltisi içerisine 1 ml'lik enjektör yardımıyla damla damla eklenmiştir. ALG boncukları aynı 0,1 M CaCl_2 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır ve sonra deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından 60 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutma işlemi yapılmıştır. ALG boncukları için reaksiyon mekanizması Şekil 3.7'deki gibidir [64].

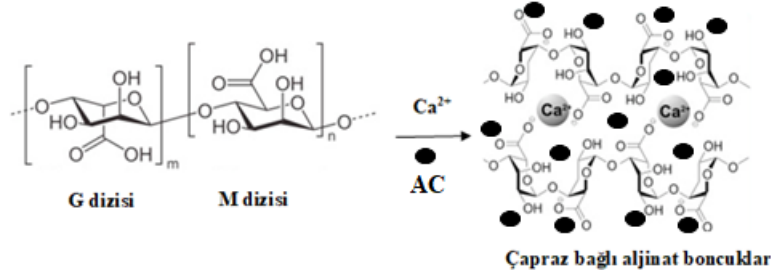


Şekil 3.7 Çapraz bağlı ALG boncukları için reaksiyon mekanizması [168].

3.2.1.4 Aktif karbon ile modifiye aljinat (AC/ALG) boncuklarının sentezi

% 1 (ağırlık/hacim)'lik çözeltisi sodyum aljinat (ALG), 0,1 M 100 mL NaCl çözeltisi kullanılarak 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Aktif karbonun değişen miktarları (% 1- 3 (ağırlık/hacim)) ALG çözeltisine ilave edilerek karışım dispers edilmiştir. Elde edilen AC/ALG çözeltisi, manyetik karıştırıcı ile hareketlendirilmiş 0,1 M, 250 ml CaCl_2 çözeltisi içerisine 1ml'lik enjektör yardımıyla

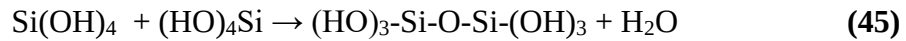
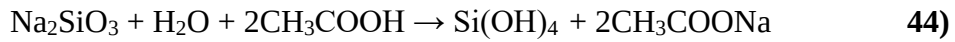
damla damla eklenmiştir. AC/ALG boncukları aynı 0,1 M CaCl₂ çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır ve sonra deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından 60 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutma işlemi yapılmıştır. AC/ALG boncukları için reaksiyon mekanizması Şekil 3.8'deki gibidir [64].



Şekil 3.8 Aktif karbon ile modifiye aljinat (AC/ALG) boncukları için reaksiyon mekanizması [66].

3.2.1.5 Silika aerogel (AEO) sentezi

Silika aerogel sol-jel yöntemi kullanılarak üç aşamada sentezlenmiştir. İlk olarak sodyum silikat çözeltisi Na⁺ reçinesinden geçirilmiştir ve 0,4 molar oranında (Na₂SiO₃/H₂O mol oranı) deiyonize su ile seyreltilmiştir. Daha sonra 30 °C'de sodyum silikat çözeltisine damla damla 1 M asetik asit katalizörü eklenmiştir ve jelleşme noktasına gelene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Jelleşme sonrası ıslak jellere yapısını güçlendirmek amacıyla 40 °C bir fırında 1 saat yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Hidrofilik jel oluşum reaksiyonları (**Denk. 44**) ve (**Denk. 45**)'deki gibidir.



Silika aerogel sentezinin ikinci aşaması çözücü değişimi ve jellerin yüzey modifikasyonundan (sililasyon) oluşmaktadır. Bu aşamada hazırlanan hidrofilik jel oda sıcaklığında etanol/n-hekzan (1/1 hacim/hacim) çözeltisine daldırılmıştır ve 24 saat içinde 3 kez çözelti değiştirilmiştir. Daha sonra çözücü değişimi gerçekleştirilmiş jeller oda sıcaklığında 24 saat boyunca hekzan içinde % 6'lık (hacim/hacim) trimetilklorosilan sililleyici ajan içinde bekletilmiştir ve jellerin yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona girmemiş sililasyon ajanını gidermek için ıslak silika

jeller 1 saat boyunca heksan içine daldırılmıştır ve daha sonra heksan dökülerek uzaklaştırılmıştır.

Silika aerjel üretiminin son aşaması kurutma işlemidir. Sentezlenmiş olan ıslak hidrofobik silika aerjeller etüvde önce 50 °C'de 1 saat ve sonra 225 °C'de 1 saat olmak üzere iki saat boyunca kurutulmuştur.

3.2.1.6 Aktif karbon ve/veya silika aerjel ile modifiye kitosan (KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC) biyokompozit malzemelerin sentezi

Kitosanın % 5'lik (ağırlık/hacim) çözeltisi, oda sıcaklığında % 3'lik seyreltik asetik asit çözeltisinde 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen silika aerjel ve ticari olarak temin edilen aktif karbonun Çizelge 3.1 de belirtilen miktarları kitosan çözeltisine ilave edilerek 30 dakika ultrasonik banyoda dispers edilmiştir. Homojen görüntü elde edildikten sonra sentezlenen biyokompozitler petri kabına dökülerek etüvde 45°C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak için öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Çizelge 3.1 : Modifiye kitosan biyokompozitlerin silika aerjel ve aktif karbon oranları.

	Silika aerjel/kitosan (ağırlık/ağırlık)	Aktif karbon/kitosan (ağırlık/ağırlık)
<i>KTS</i>	-	-
<i>KTS:AEO</i>	0,6	-
<i>KTS:AEO:AC</i>	0,6	0,1

3.2.2 Sentezlenen Biyokompozitlerin Sıfır Yük Noktalarının Bulunması

Sentezlenen biyokompozitlerin sıfır yük noktalarının (pH_{pzc}) belirlenmesi için 50 ml 0,01 M NaCl çözeltisi kapalı bir erlenmeyer şişesine yerleştirilmiştir. Bu çözeltilerin pH değerleri ($pH_{başlangıç}$), 0,1M HCl veya 0,1M NaOH çözeltileri ilave edilerek 2 ile 12 arasında değerlere ayarlanmıştır. Daha sonra, her biyokompozitten 100 mg ilave edilmiştir ve nihai pH (pH_{son}), oda sıcaklığında çalkalama altında 48 saat sonra ölçülmüştür. Sentezlenen biyokompozitlerin sıfır yük noktaları (pH_{pzc}), $pH_{başlangıç}$ 'a karşı pH_{son} grafiğe geçirilerek $pH_{başlangıç}$ 'ın pH_{son} 'a eşit olduğu nokta olarak belirlenmiştir [66].

3.2.3 Sentezlenen Biyokompozitlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen biyokompozitlerin kimyasal yapılarını ve fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometresi) (Perkin Elmer, Spectrum 100) kullanılmıştır. Tüm spektrumlar $600-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında incelenmiştir [64].

Sentezlenen bütün biyokompozitlerin ısı analizi TGA (Termogravimetrik Analiz) (Seiko, TG/DTA 6300) ile yapılmıştır. Biyokompozitlerin kütlelerindeki değişim kontrollü atmosfer altında sıcaklık ve zamana bağlı olarak ölçülmüştür. TGA analizi; 200 ml/dk akış hızındaki azot gazı ortamında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile maksimum 800°C 'ye kadar olacak şekilde ve tek adımda gerçekleştirilmiştir [65].

Sentezlenen biyokompozitlerin yüzey morfolojileri SEM (Taramalı elektron mikroskobu) (FEI Inc., Inspect S50) ile incelenmiştir. Biyokompozit malzemelerin gözenek yapısı ve boyutu değerlendirilmiştir [65,66].

3.2.4 Sentezlenen Biyokompozitler ile Naproksenin Kesikli Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden naproksen gideriminde kullanılmak üzere, naproksenin 1000 mg/L stok çözeltisi % 99,8'lik metanol ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan naproksen çözeltileri, stok çözeltinin deiyonize su ile 50 mg/L konsantrasyonuna kadar seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Naproksen konsantrasyonları ise UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV1800) ile 240 nm dalga boyunda analiz edilmiştir ve 1 mg/L ile 50 mg/L konsantrasyon aralığında naproksenin sulu çözeltileri için bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde sıcaklığı ve çalkalama hızını kontrol etmek için çalkalamalı su banyosu (Thermomac, WBS30) kullanılmıştır. Sentezlenen tüm biyokompozit malzemeler için adsorban miktarının, pH'ın, sıcaklığın ve zamanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir ve deneysel sonuçlara dayanarak adsorpsiyon izoterm, adsorpsiyon kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır.

Tüm adsorpsiyon deneyleri, 50 mg/L başlangıç naproksen konsantrasyonunda, 140 rpm çalkalama hızında ve 25 ml'lik hacimler halinde gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla sentezlenen numunelerin değişen adsorban miktarları (KTS-PVA, AC/KTS-PVA için 20-200 mg; ALG, AC/ALG için 100-500 mg ve KTS, KTS:AEO:AC için 50-350 mg) kullanılmıştır. pH çalışmalarında 50

mg/L başlangıç naproksen çözeltileri, pH değerleri 3,0-11,0 arasında olacak şekilde 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. Termodinamik çalışmalarda ise ortam sıcaklığı 25°C, 35°C, 40°C, 45°C ve 55°C olacak şekilde ayarlanmış çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonunda naproksen konsantrasyonları, UV-vis spektrofotometre ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak tespit edilmiştir. Denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktarın (q_e) hesaplanabilmesi için (**Denk. 46**) kullanılmaktadır [142].

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (46)$$

Burada C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/L); q_e , denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g); C_0 , adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L); V , çözelti hacmi (L); m , adsorban ağırlığı (g)'dir.

Denge durumunda yüzde giderim (**Denk. 47**) ile hesaplanmaktadır [142].

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (47)$$

Burada % R, denge durumunda çözelti ortamından adsorbat yüzde giderimi; C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/L); C_0 , adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)'dur.

3.2.5 Desorpsiyon ve Yeniden Kullanılabilirlik

Desorpsiyon çalışmaları naproksen yüklü AC/KTS-PVA, KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin deiyonize su ve etanol; AC/ALG biyokompozitlerinin ise deiyonize su, etanol ve metanol içinde süspanse edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak 50 mg/L naproksen çözeltilerine, 100 mg AC/KTS-PVA, 350 mg AC/ALG ve 300 mg KTS:AEO:AC ilave edilerek naproksen yüklü biyokompozitler elde edilmiştir. Sonra naproksen yüklü biyokompozitler damıtılmış su ve diğer çözeltiler ile 140 rpm'de beş saat boyunca 25°C'de çalkalanmıştır. Kalıntı naproksen konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Desorpsiyon etkinliği, desorbe edilen miktarın adsorbe edilen naproksen miktarına oranının yüzdesi cinsinden hesaplanmıştır.

AC/KTS-PVA, AC/ALG ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin yeniden kullanılabilirliğini analiz etmek için etanol içinde 6-11 arasında adsorpsiyon-desorpsiyon döngü çalışması gerçekleştirilmiştir. Biyokompozitler 50 mg/L naproksen

Çizelge 3.2 : AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde açıklayıcı değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri ve deney planı.

Bağımsız değişkenler	Sembol	Seviyeler		
		-1	0	1
<i>Madde miktarı (mg)</i>	A	20	60	100
<i>pH</i>	B	3	7	11
<i>Kalma süresi (dk)</i>	C	10	245	480

Kodlanmış değerler				Gerçek Değerler		
Run	A	B	C	Madde Miktarı (mg), A	pH, B	Kalma Zamanı (dk), C
1	0	0	0	60	7	245
2	0	1	-1	60	7	245
3	0	-1	-1	20	7	480
4	0	0	0	60	7	245
5	1	-1	0	60	3	10
6	1	1	0	60	7	245
7	0	0	0	20	7	10
8	-1	1	0	100	3	245
9	0	0	0	100	7	10
10	0	-1	1	100	11	245
11	-1	0	-1	60	11	480
12	0	1	1	60	11	10
13	-1	0	1	60	7	245
14	-1	-1	0	60	3	480
15	1	0	1	100	7	480
16	1	0	-1	20	11	245
17	0	0	0	20	3	245

Box-Behnken tasarımı kullanılarak AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde kullanılan parametreler, bu parametrelerin kodlanmış ve gerçek seviyeleri ile gerçekleştirilen ayrıntılı deney planı Çizelge 3.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 : AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde açıklayıcı değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri ve deney planı.

Bağımsız değişkenler	Sembol	Seviyeler		
		-1	0	1
<i>Madde miktarı (mg)</i>	A	50	200	350
<i>pH</i>	B	3	7	11
<i>Kalma süresi (dk)</i>	C	10	245	480

Kodlanmış değerler				Gerçek Değerler		
Run	A	B	C	Madde Miktarı (mg), A	pH, B	Kalma Zamanı (dk), C
1	0	0	0	200	7	245
2	0	1	-1	350	11	245
3	0	-1	-1	200	11	10
4	0	0	0	200	7	245
5	1	-1	0	200	7	245
6	1	1	0	200	7	245
7	0	0	0	200	3	10
8	-1	1	0	50	7	10
9	0	0	0	50	3	245
10	0	-1	1	350	7	480
11	-1	0	-1	50	11	245
12	0	1	1	200	11	480
13	-1	0	1	200	3	480
14	-1	-1	0	350	3	245
15	1	0	1	50	7	480
16	1	0	-1	200	7	245
17	0	0	0	350	7	10

KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde Box-Behnken tasarımı için kullanılan parametreler, bu parametrelerin kodlanmış ve gerçek seviyeleri ve naproksen adsorpsiyonu için deney planının ayrıntıları Çizelge 3.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.4 : KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde açıklayıcı değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri ve deney planı.

Bağımsız değişkenler	Sembol	Seviyeler		
		-1	0	1
<i>Madde miktarı (mg)</i>	A	100	200	300
<i>Sıcaklık (°C)</i>	B	25	35	45
<i>Kalma süresi (dk)</i>	C	10	245	480

Kodlanmış değerler				Gerçek Değerler		
Run	A	B	C	Madde Miktarı (mg), A	Sıcaklık (°C), B	Kalma Zamanı (dk), C
1	0	0	0	200	35	245
2	0	1	-1	200	45	10
3	0	-1	-1	200	25	10
4	0	0	0	200	35	245
5	1	-1	0	300	25	245
6	1	1	0	300	45	245
7	0	0	0	200	35	245
8	-1	1	0	100	45	245
9	0	0	0	200	35	245
10	0	-1	1	200	25	480
11	-1	0	-1	100	35	10
12	0	1	1	200	45	480
13	-1	0	1	100	35	480
14	-1	-1	0	100	25	245
15	1	0	1	300	35	480
16	1	0	-1	300	35	10
17	0	0	0	200	35	245

Optimizasyon sürecinde yanıt, doğrusal veya ikinci dereceden modellerle seçilen değişkenlerle ilişkilendirilebilmektedir. Box-Behnken tasarımında kullanılan ikinci dereceden bir denklem modeli (**Denk. 48**)’de gösterilmektedir.

$$Y = +b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 \sum \sum b_{ij} X_i X_j \quad (48)$$

Burada Y, yanıt; b₀, sabit; b_i, lineer katsayı; b_{ii}, ikinci dereceden katsayı; b_{ij}, etkileşim katsayısı ve X_i ve X_j kodlanmış değişken düzeyi iken i veya j bağımsız değişkenlerin sayısıdır.

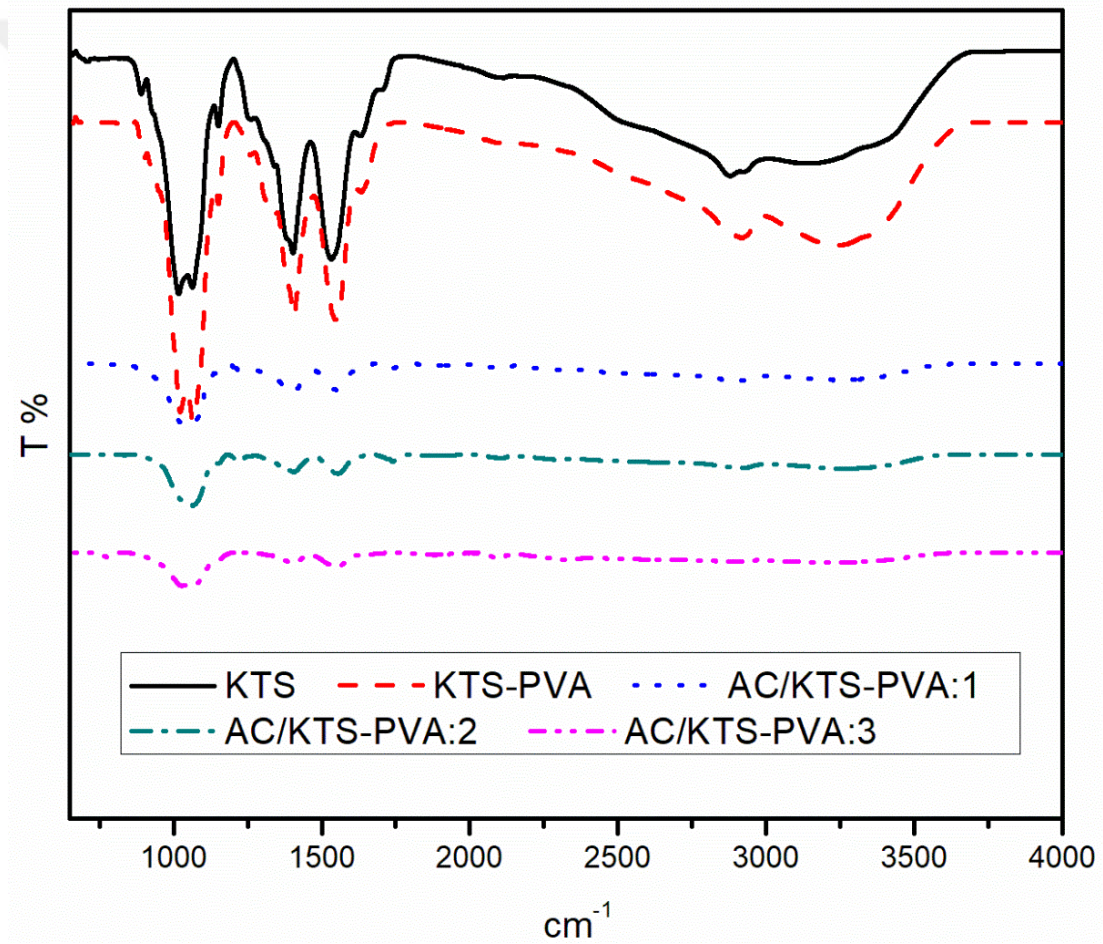


4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi

4.1.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Kitosan (KTS), polivinil alkol (PVA) ve aktif karbonun (AC) birbiri arasındaki iletişimini ve sentezlenen numunelerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla numunelere 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR analizleri yapılmıştır ve FTIR spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 AC/KTS-PVA biyokompozit malzemelerin FTIR spektrumları.

Saf KTS polimerinin spektrumunda, 3440 cm^{-1} civarındaki maksimum kuvvete sahip geniş bant, N-H ve O-H gruplarının gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon pikini ve 2880 cm^{-1} 'deki bant ise kitosanın C-H bağlarının asimetrik gerilmesine ait absorpsiyon pikini göstermektedir. 1650 cm^{-1} 'deki pik çapraz bağlayıcı olan

gluteraldehitin aldehit grubunun C=O bağına, 1550 cm^{-1} 'deki pik ise gluteraldehitin kitosanın amino grubuyla reaksiyonu sonucu C=N bağı oluşumuna atfedilebilir. 1080 cm^{-1} 'deki pik ise, C–O gerilme titreşimini ifade etmektedir [65].

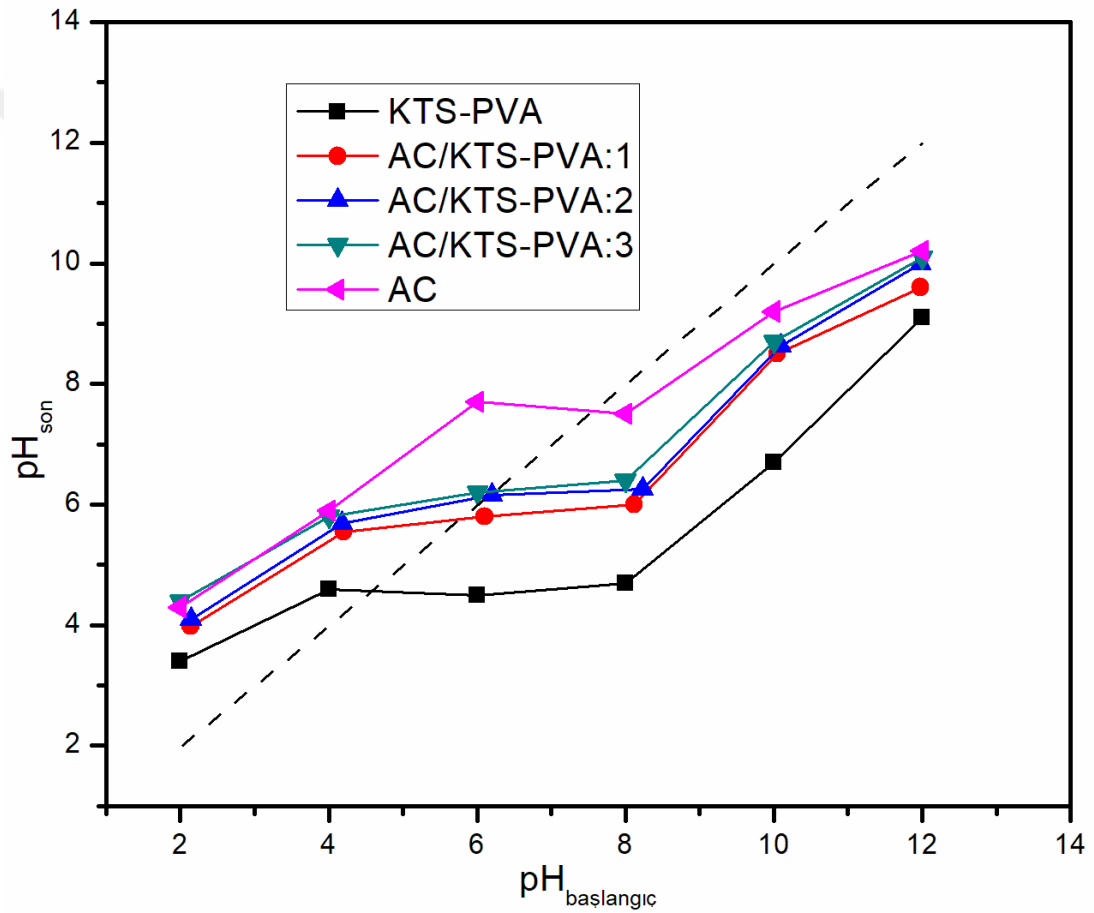
KTS-PVA kompozit malzemenin spektrumunda, O-H grupları için 3440 cm^{-1} 'deki kitosan bandının 3270 cm^{-1} 'e kaydığı ve KTS-PVA kompoziti için yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu durum, KTS içindeki hidroksil, karbonil grupları ile PVA'da hem hidroksil hem de C-H grupları arasında oluşan hidrojen bağına atfedilebilir [65].

Bununla beraber, AC/KTS-PVA biyokompozitlerin FTIR spektrumları diğer polimerler ile karşılaştırıldığında ise birkaç büyük farklılık ortaya çıkmaktadır. Saf KTS ve KTS-PVA polimerlerinde O-H ve N-H fonksiyonel gruplarını gösteren 3280 cm^{-1} 'deki bantın, tüm AC/KTS-PVA kompozit malzemeler için oluşmadığı görülmektedir. Bu kompozitlere ait 3280 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} 'deki adsorpsiyon piklerinin şiddetinde AC ilavesi ile aşırı derecede zayıflama olduğu tespit edilmiştir. Bu durum AC'nin, KTS-PVA matrisinin O-H, C–H ve N–H gruplarına büyük ölçüde etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca 1000 cm^{-1} ile 1700 cm^{-1} arasında bulunan bantlarda da gözlenen zayıflık nedeniyle C=O ve C=N gruplarında da deformasyon olduğu tespit edilmiştir. AC ilavesinin KTS-PVA matrisinde çapraz bağlanmayı etkilediği sonucuna varılabilir [65].

Wahid ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada; gluteraldehit ile çapraz bağlı kitosan hidrojelinin FTIR spektrumları incelenmiştir. Bu çalışmada yer alan FTIR sonuçları, bizim çalışmamız ile uyumluluk göstermektedir. Bu çalışmaya göre; saf kitosan hidrojelinin FTIR spektrumunda, 3420 cm^{-1} 'de O-H ve N-H bağlarının gerilme titreşimleri, 1705 cm^{-1} 'de gluteraldehitin aldehit grubunun C=O bağı ve 1558 cm^{-1} 'de ise kitosanın amino grubu ile reaksiyona giren C=N bağı gözlenmiştir [169].

Bilgin Şimşek ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada ise, sentezlenen kompozitlerde kitosan, polivinil alkol ve karbon fiber etkileşimini saptamak amacıyla FTIR spektrumları incelenmiştir. Bu çalışmaya göre kitosan ve polivinil alkol ile sentezlenen kompozit için 3400 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} 'de gözlenen adsorpsiyon piklerinin, karbon fiber ile modifiye edilmiş biyokompozit malzemede kaybolduğu belirlenmiştir. Böylece karbon fiberin kompozit matriste hidroksil, simetrik C–H ve N–H gruplarına bağlandığı ileri sürülmüştür [170].

Bir adsorbanın sıfır yük noktasındaki pH'ı (pH_{pzc}), yani izoelektrik noktadaki pH, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadır. pH'ın pH_{pzc} 'den büyük olduğu koşullar altında, katyonik malzemelerin adsorban üzerine adsorbe etmesi daha kolaydır. Anyonik türlerin adsorban üzerinde adsorpsiyonu, pH'ın pH_{pzc} 'den daha küçük olduğu koşullar altında daha kolaydır. Çünkü pH_{pzc} 'nin altındaki pH değerlerinde adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir. pH_{pzc} , pH_{son} ile $pH_{başlangıç}$ arasındaki $pH_{başlangıç}=pH_{son}$ çizgisinden geçen eğriden hesaplanmaktadır [146]. AC/KTS-PVA biyokompozitleri için sıfır yük noktası Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



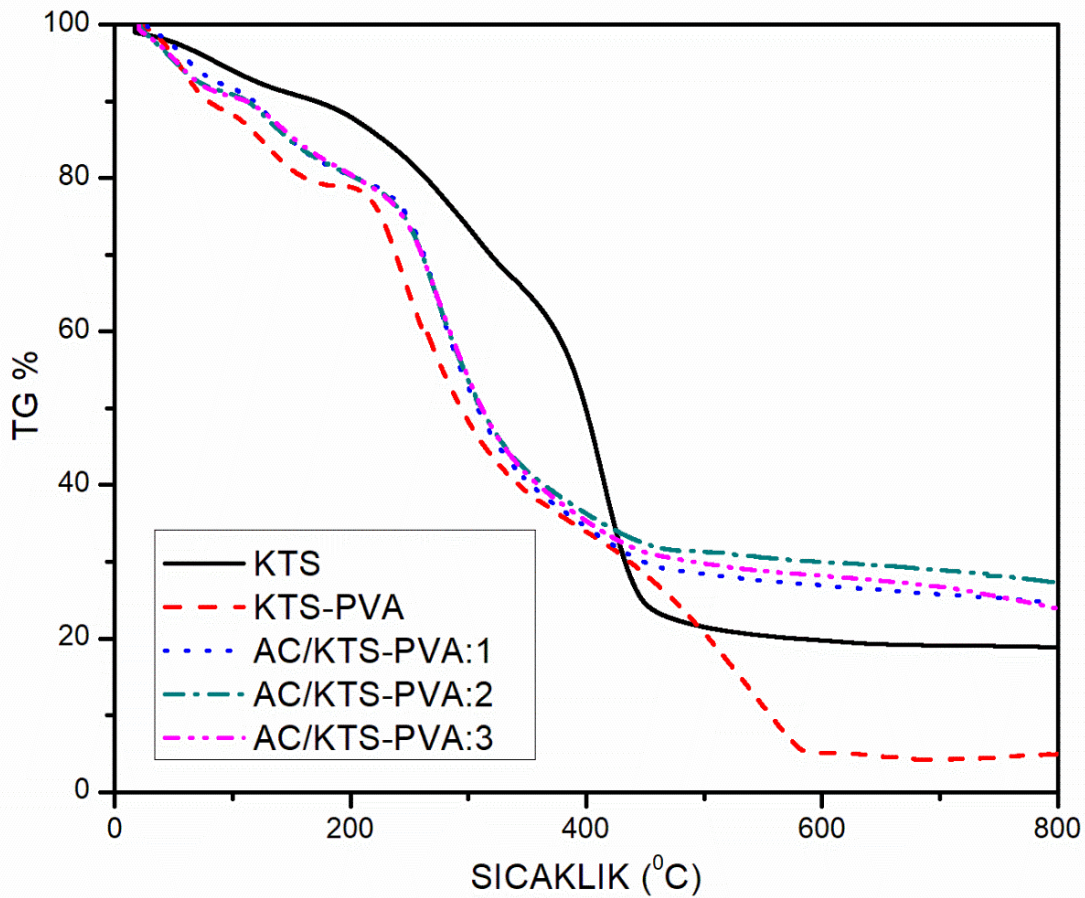
Şekil 4.2 AC/KTS-PVA biyokompozitlerin sıfır yük noktası.

Şekil 4.2 incelendiğinde, AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,3, 4,5, 5,6, 6,0, 6,1 olarak bulunmuştur. KTS-PVA'ya AC eklenmesi ile AC'un KTS-PVA matrisinin O-H ve N-H gruplarına büyük ölçüde bağlandığı FTIR analizi ile bilinmektedir (Şekil 4.1). Biyokompozitlerin yüzey yapılarında gerçekleşen bu değişiklik O-H ve N-H

gruplarında deprotonizasyona sebep olmuştur ve AC/KTS-PVA(1-3)'ün sıfır yük noktası artmıştır.

Tüm biyokompozitler sıfır yük noktalarının üzerinde negatif yüklenmektedir. Katyonik bir mikro kirletici olan naproksenin adsorpsiyonunda biyokompozitlerin sıfır yük noktası üzerinde olan çözelti pH'ı adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olduğundan dolayı avantaj sağlayacaktır.

KTS, KTS-PVA ve AC/KTS-PVA(1-3) kompozit malzemelerin ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25°C-800 °C arasında ağırlık kayıplarının türev eğrilerini gösteren TGA termogramları Şekil 4.3'te yer almaktadır.



Şekil 4.3 AC/KTS-PVA biyokompozit malzemelerin TGA termogramları.

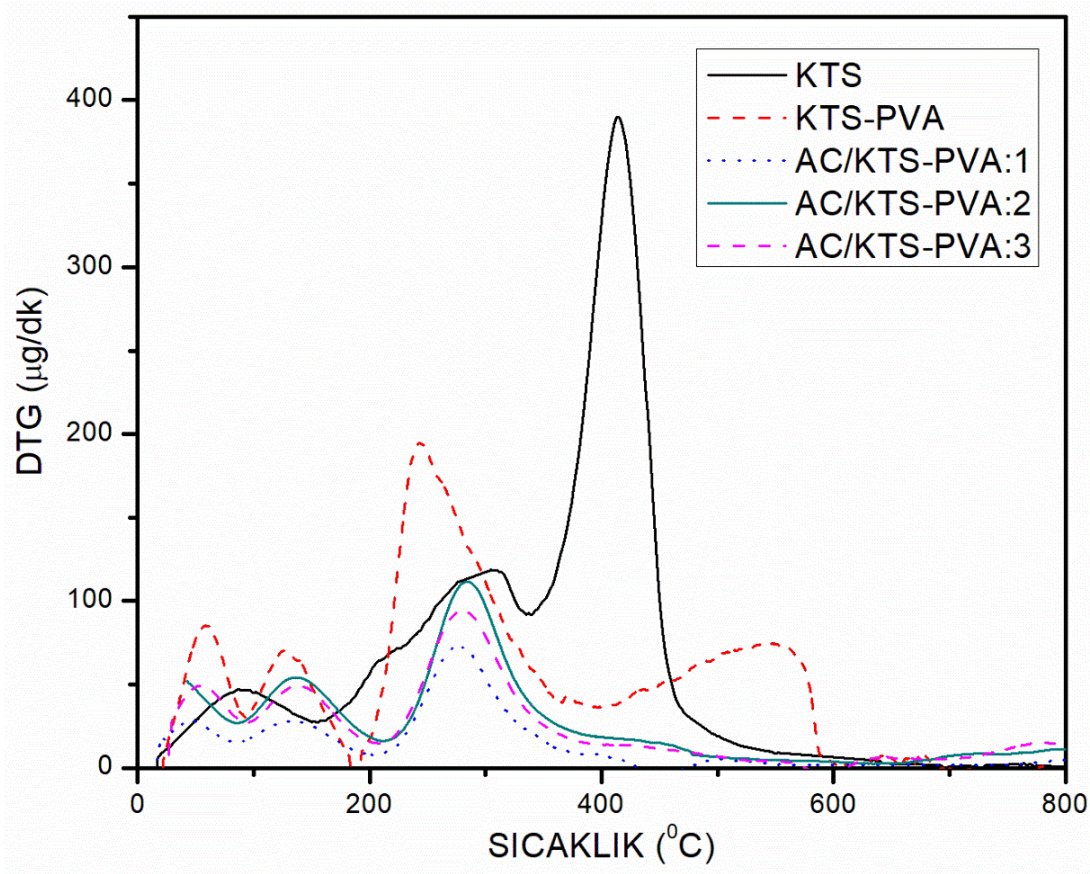
Şekil 4.3'teki TGA termogramları incelendiğinde, tüm kompozitlerin ısı bozunmaya 50 °C'nin üzerinde başladığı görülmektedir. Su kaybı olayından ayrı olarak çapraz bağlı KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2 ve AC/KTS-PVA:3 kompozit malzemelerin zincirlerinde özellikle uç gruplarında sırasıyla 72°C, 84°C, 80°C ve 79°C'de hızlı bozunma başlamasına rağmen saf KTS polimerinde bu hızlı bozunma

sıcaklığı 150 °C'dir. Termogramlardaki bu ayrışma PVA ve AC'nun komplekse dâhil edilmesinin kristaliniteyi düşürmesinden ve bunun da bozunma sıcaklığını düşürmesinden kaynaklanıyor olabilir [171].

Aktif karbon ile modifiye edilmiş biyokompozitlerin (AC/KTS-PVA) ısıl bozunma hızlarının KTS ve KTS-PVA polimerlerine kıyasla çok daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttığında KTS-PVA termal olarak stabil olmamasına ve % 95'inin 600°C'den önce parçalanmasına rağmen, 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda aktif karbon içeren kompozitlerin % 30'undan fazlasının korunduğu saptanmıştır. Ayrıca 600°C'de AC/KTS-PVA:1 kompozit malzemenin % 48'inin bozunmuş olmasına rağmen AC/KTS-PVA:3 kompozit malzemenin sadece % 33'ü bozunmuştur. Bu sonuç sentezlenen kompozitlerde aktif karbon oranındaki artışın malzemenin ısıl bozunmasını yavaşlattığını ve aynı zamanda termal stabilitesini arttırdığını göstermektedir [65].

Li ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, Cu^{2+} gideriminde kullanılmak üzere sentezlenen manyetik aktif karbon gömülü kitosan kompozit malzemenin (CsFeAC) ve saf kitosan polimerinin termogravimetrik analizi yer almaktadır. Burada saf kitosan ile manyetik aktif karbon ile modifiye edilmiş kitosan karşılaştırıldığında, ana zincirin hızlı bozunmaya başladığı sıcaklıklar sırasıyla 260°C ve 185°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık farkı kitosana gömülen manyetik aktif karbonun kristaliniteyi engellediğinden dolayı bozunma sıcaklığının düştüğüne atfedilmiştir. Ayrıca saf kitosan ve manyetik aktif karbon ile modifiye edilmiş kitosan kompozitinin 600°C'den sonra nihayi kütle kayıpları sırasıyla % 100 ve % 60'tır. Bundan dolayı manyetik aktif karbon ile modifikasyonun termal stabiliteyi arttırdığı ileri sürülmüştür [172].

KTS, KTS-PVA ve AC/KTS-PVA(1-3) kompozit malzemelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25°C-800 °C arasında sıcaklık, zaman ile ağırlık değişim hızını ve zirvesini karakterize eden DTG termogramları Şekil 4.4'te yer almaktadır



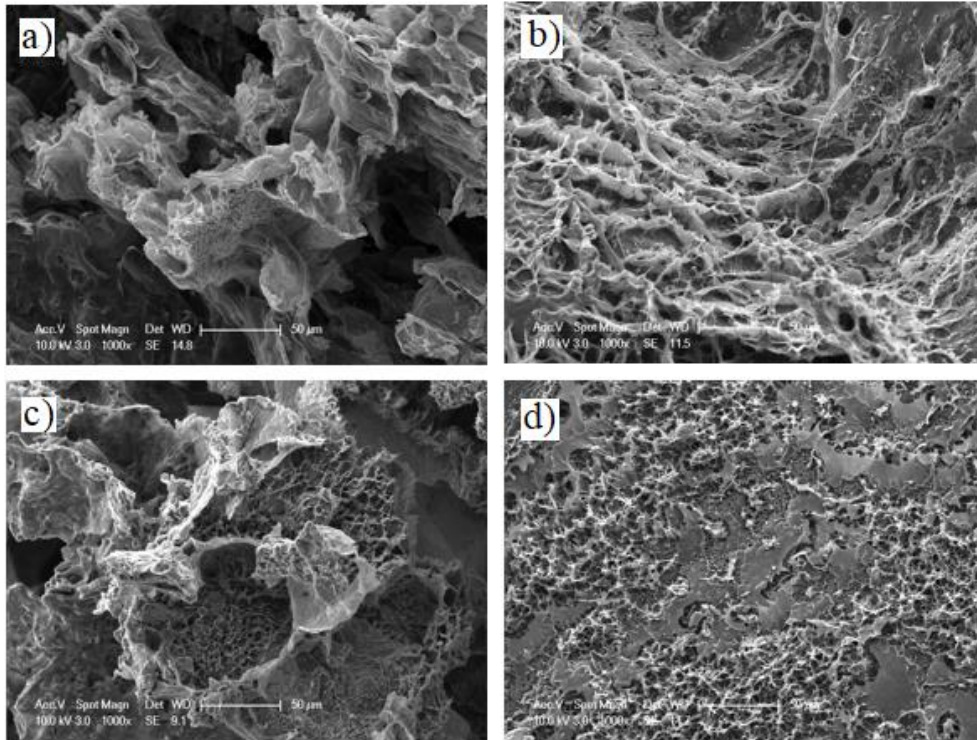
Şekil 4.4 AC/KTS-PVA biyokompozit malzemelerin DTG termogramları.

Şekil 4.4 incelendiğinde 25°C-800 °C arasında KTS'in KTS-PVA biyokompoziti ile tüm AC/KTS-PVA biyokompozitlerine kıyasla çok daha hızlı bozunduğu görülmektedir. KTS-PVA biyokompoziti 58 °C, 130 °C, 243 °C ve 561 °C'de olmak üzere 4 bozunma aşamasına sahiptir. Bu ağırlık kaybı biyokompozitin yapısında bulunan suyun uzaklaştırılmasına ve biyokompozitin uç zincir gruplarının bozunmasına atfedilebilir [65].

Aktif karbon ile modifikasyon sonrasında elde edilen AC/KTS-PVA:(1-3) biyokompozitlerinin DTG termogramları incelendiğinde ise 27-87 °C, 87-211 °C ve 211-402 °C arasında değişen üç bozunma bölgesi tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak modifikasyon sonrasında aktif karbon ile KTS-PVA moleküllerinin etkileşiminin artması ve kısıtlı moleküler hareket dolayısıyla biyokompozitlerde de termal kararlılığın artmasına atfedilebilir [65].

Soni ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada kitosan ve TEMPO oksidize selüloz nanofiber biyonanokompozit malzemenin termal zellikleri TGA ve DTG analizi ile değerlendirilmiştir. Sentezlenen biyonanokompozitin saf kitosana göre daha yavaş bir şekilde bozunmasıyla termal stabilitesinin arttığı tespit edilmiştir [173].

KTS-PVA ve AC/KTS-PVA(1-3) biyokompozit malzemelerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları şekil 4.5'te gösterilmiştir.



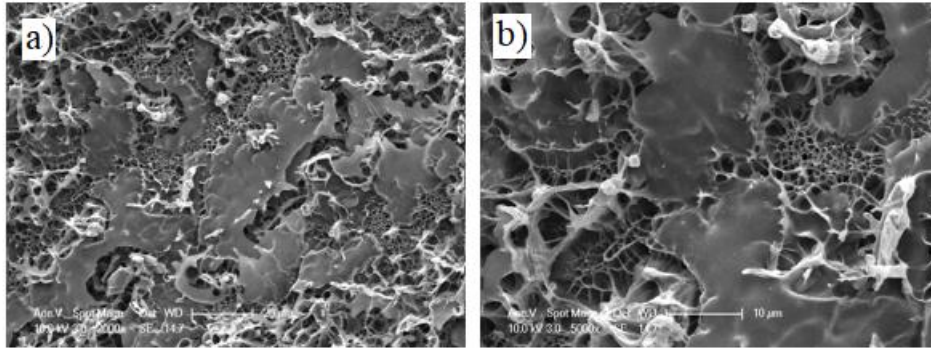
şekil 4.5 (a) KTS-PVA ($\times 1000$); (b) AC/KTS-PVA:1 ($\times 1000$); (c) AC/KTS-PVA:2 ($\times 1000$) ve (d) AC/KTS-PVA:3 ($\times 1000$) biyokompozitlerin yüzey bölgelerinin SEM görüntüleri.

şekil 4.5.a incelendiğinde KTS-PVA biyokompozitinin 20 μm boyutunda küçük açık gözenekler ile 200-250 μm boyutunda büyük açık gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. KTS-PVA biyokompozitinin bu morfolojisi, AC'nun bu kompozite tutunmasını destekleyen bir temel oluşturmaktadır. şekil 4.5.b ve şekil 4.5.c'de yer alan yüzey görüntülerinde ise KTS-PVA biyokompozitinin AC ile modifikasyonu sonucunda yüzeyin belirgin bir şekilde değiştiği saptanmıştır. Artan AC içeriği ile gözenek boyutları 30 μm 'den yaklaşık 0,5 μm 'ye düştüğü belirlenmiştir. AC/KTS-PVA:1 ve AC/KTS-PVA:2 biyokompozitler için 5-30 μm aralığında değişen homojen

olmayan gözenekler ile benzer bir polimerik yüzey varlığı görülmektedir. Böylece gözenek boyutunda azalma ve gözenek sayısında artış ile yüzey alanında belirgin bir artış saptanmıştır [65].

Şekil 4.5.d’de bulunan SEM görüntüsünde ise AC/KTS-PVA:3’ün diğer AC/KTS-PVA:(1-2) biyokompozitlerden tamamen farklı yapısı yer almaktadır. AC/KTS-PVA:3, 0,5-10 μm aralığında değişen küçük gözenekler ile homojen bir ağ yapısına sahiptir. AC/KTS-PVA:3’ün AC/KTS-PVA:1 ve AC/KTS-PVA:2 biyokompozitlerinin aksine daha düzenli bir içyapısı bulunmaktadır.

AC/KTS-PVA:3’ün yüksek büyütme ($\times 2000$ ve $\times 5000$) SEM görüntüleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 AC/KTS-PVA:3 biyokompozitini (a) ($\times 2000$); (b) ($\times 5000$) yüksek büyütme SEM görüntüleri.

AC/KTS-PVA:3 zayıf büyütme (Şekli 4.5.d) SEM görüntüsünde az miktarda gözenekli bir yapı fark edilmesine rağmen yüksek büyütme (Şekil 4.6.b) SEM görüntüsünde yaklaşık 1 μm boyutunda çok küçük alt gözenekli yapılar göze çarpmaktadır. Öte yandan AC/KTS-PVA:3’ün yüzey alanına odaklanıldığında düzenli küçük odalar ve gözeneklerin iç kısmında bulunan alt gözeneklerin sayesinde de yüzey alanının oldukça arttığı düşünülmektedir. Ayrıca AC’nun ilavesiyle tüm yüzeyi kaplayan ve düzgün bir alan sağlayan alt ağların oluşumu ile birlikte mikrokırıklarda önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir.

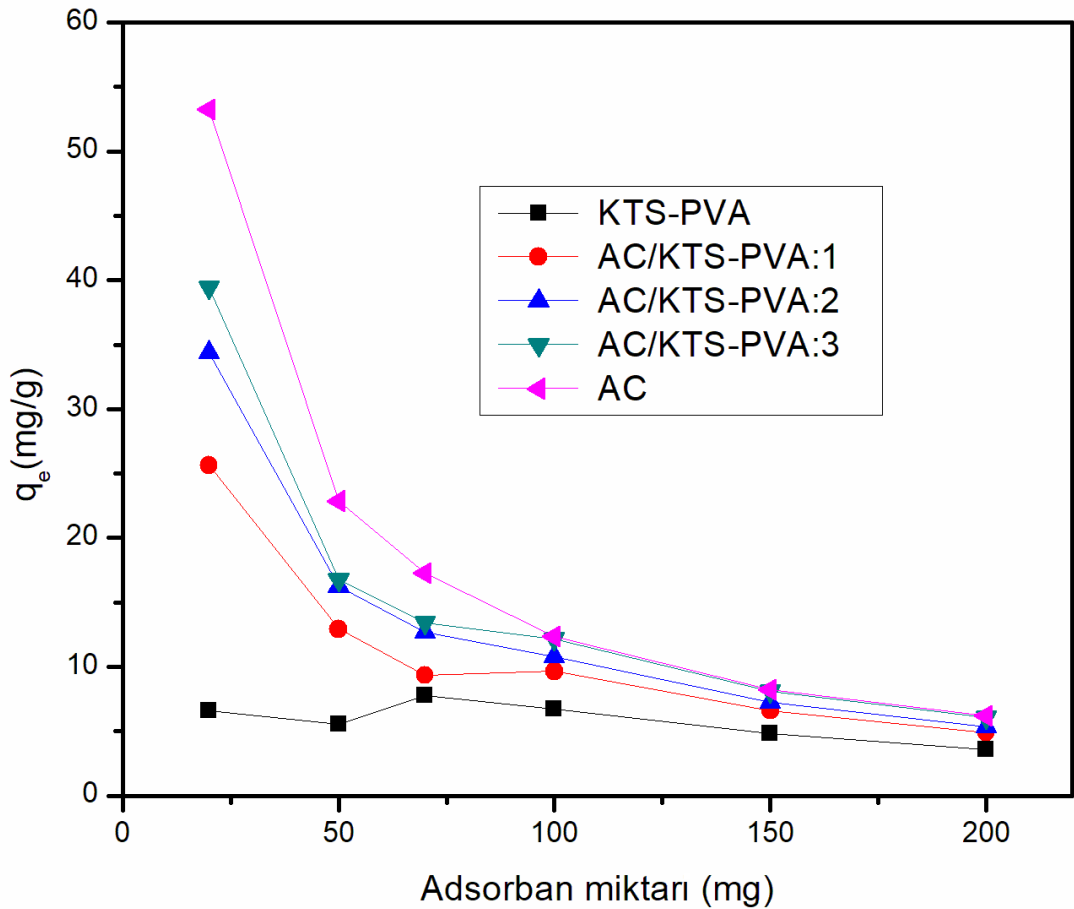
Bilgin Şimşek ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, karbon nanofiber (CF) ile modifiye edilmiş kitosan-polivinil alkol (CHT-PVA/CF) biyosorbentinin SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM mikrograflarında, CHT-PVA’nın yüzeyinin CF yerleştirmesinden sonra değiştiği ve CHT-PVA’nın pürüzsüz yüzeyinde hem

genişlemiş lümenler hem de fiber uçlarının distorsiyonu ile birlikte pürüzlü yüzeye dönüştüğü yer almaktadır [170].

4.1.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemelerin Naproksen Adsorpsiyon Uygulaması

4.1.2.1 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen adsorpsiyon koşullarının değerlendirilmesi

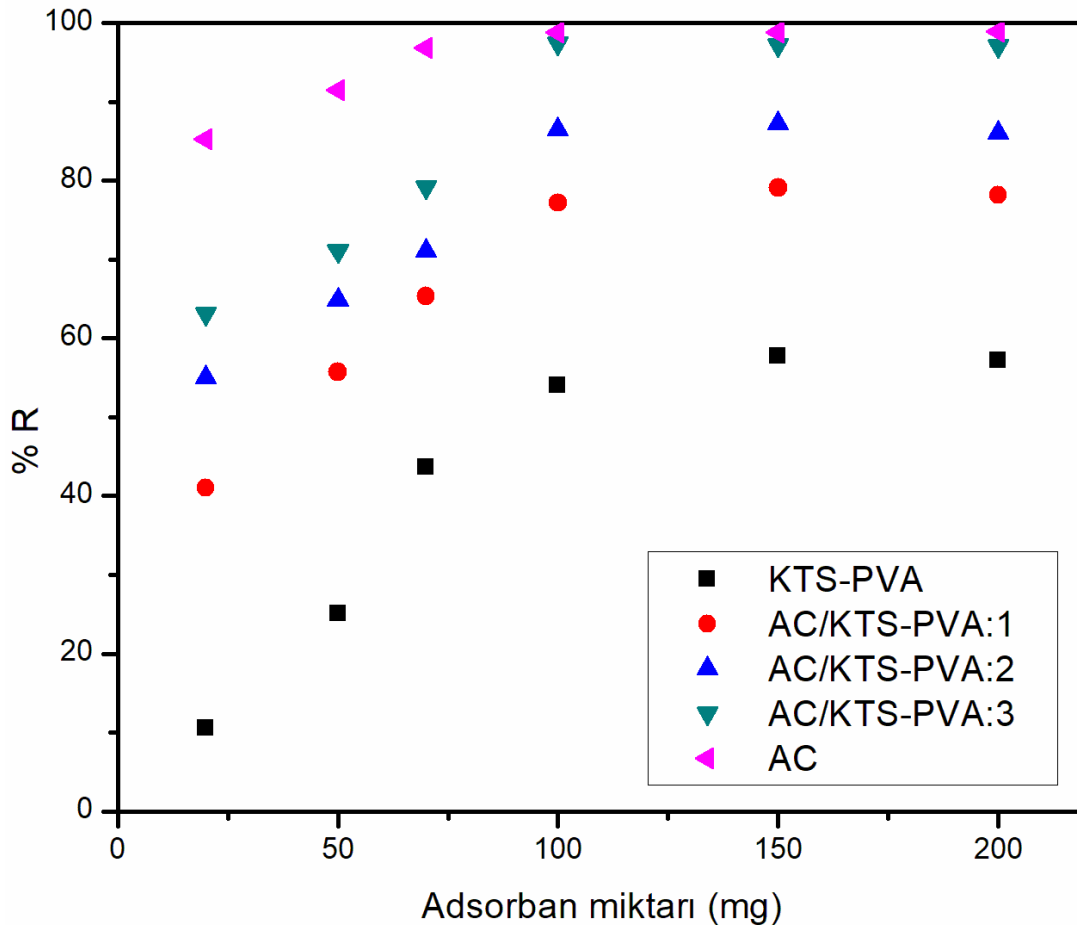
Adsorban miktarının naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler farklı miktarlarda AC, KTS-PVA ve AC/KTS-PVA:(1-3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 20-200 mg arası, pH değeri 6,84, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. Kullanılan adsorban miktarlarına karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.7'ye göre AC, KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2 ve AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin 20 mg'ı ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla; 53,2 mg/g, 6,6 mg/g, 25,0 mg/g, 34,4 mg/g ve 39,4 mg/g'dır. Benzer şekilde aynı biyokompozitlerin 100 mg'ı ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla; 12,3 mg/g, 6,8 mg/g, 9,7 mg/g, 10,8 mg/g ve 12,17 mg/g olarak hesaplanmıştır. 20 mg'dan 100 mg'a yükseltile adsorban miktarı adsorpsiyon kapasitelerinde sırasıyla; 4,3, 0,97, 2,6, 3,2 ve 3,20 kat azalmaya sebep olmuştur. Tüm numuneler için 100 mg adsorban miktarından sonraki değerlerde adsorpsiyon kapasiteleri neredeyse aynı değerleri göstermektedir.

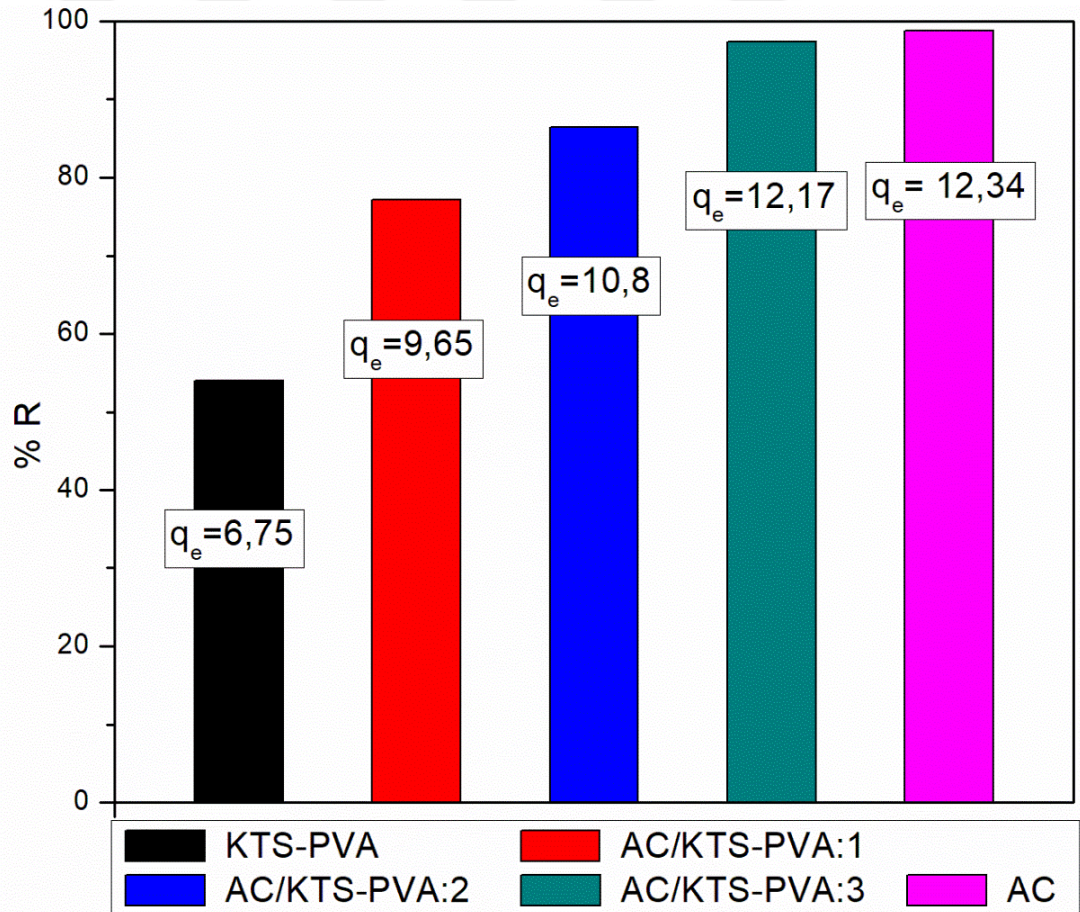
AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:(1-3) biyokompozitlerinin, pH değeri 6,84, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat deney koşullarında adsorban miktarına karşı yüzde giderim değerleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorban miktarının yüzde giderim üzerine etkisi.

Şekil 4.8 incelendiğinde 20 mg adsorban dozajında naproksen yüzde giderim miktarları (% R) saf AC için % 85, KTS-PVA için % 10, AC/KTS-PVA:1 için % 41, AC/KTS-PVA:2 için % 55 ve AC/KTS-PVA:3 için % 63 iken; 100 mg adsorban dozajında naproksen yüzde giderim miktarları (% R) sırasıyla % 98, % 54, % 77, % 86 ve % 97'dir. 20 mg'dan 100 mg'a yükseltile adsorban miktarı, AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerin naproksen giderim yüzdelerinde sırasıyla 9,8, 1,3, 1,8, 1,6 ve 1,5 kat artışa sebep olmuştur. Üstelik bu biyokompozitlerin 100 mg'ında naproksen giderim yüzdesi maksimuma ulaştığı, sonraki değerlerde ise sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlardan dolayı her bir numune için optimum adsorban miktarı 100 mg olarak belirlenmiştir.

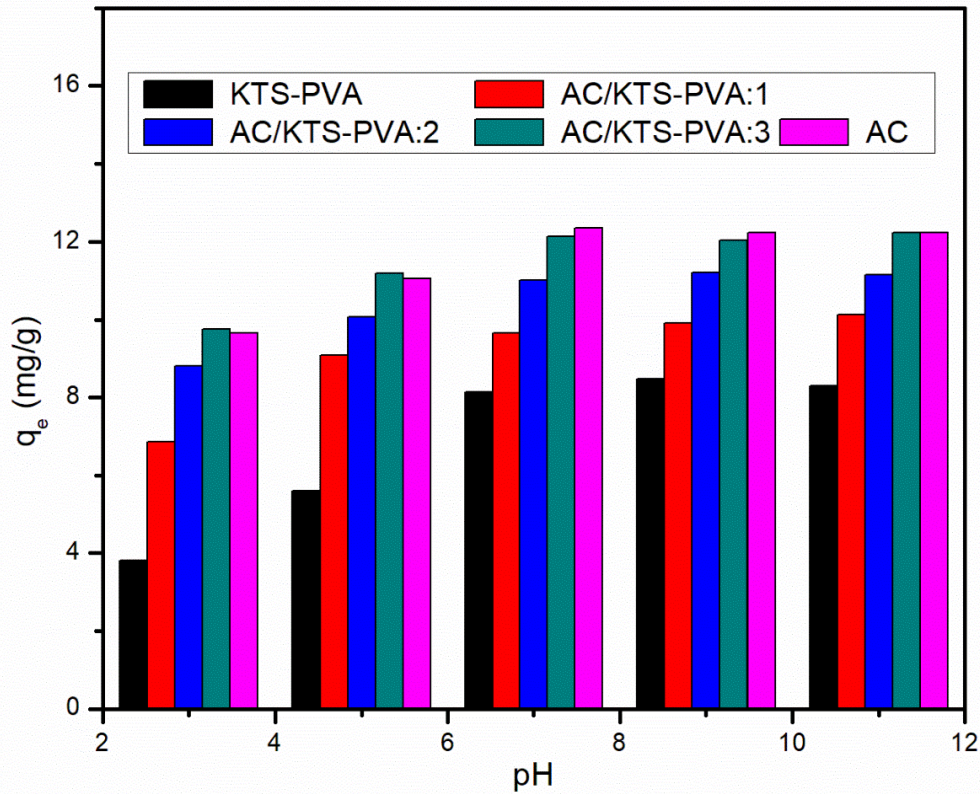
Sentezlenen biyokompozitlerin optimum adsorban miktarına karşılık naproksen giderim yüzdesi (% R) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde optimum adsorban miktarının (100 mg) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim üzerine etkisi.

Şekil 4.9 incelendiğinde 100 mg adsorban miktarı ile AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin naproksen giderim yüzdeleri (% R) sırasıyla, % 98, % 54, % 77, % 86 ve % 97 iken adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 12,34 mg/g, 6,75 mg/g, 9,65 mg/g, 10,80 mg/g ve 12,17 mg/g'dır. Modifikasyon sonrasında biyokompozitlerde artan AC oranı ile naproksen giderim yüzdelerinde ve adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir artış olduğu açıkça görülmektedir.

Karbonlu adsorbanlar ile adsorpsiyonda, çözelti pH'ında yapılacak değişiklikler adsorban yüzeyinin farkı şekilde yüklenmesine sebep olduğundan dolayı, ortamın pH'ının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli rolü bulunmaktadır. pH'ın naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler değişen pH değerlerinde (3,0, 5,0, 7,0, 9,0 ve 11,0) gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 100 mg, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. Değişen pH değerlerine karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (q_e) Şekil 4.10'de gösterilmektedir.



Şekil 4.10 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

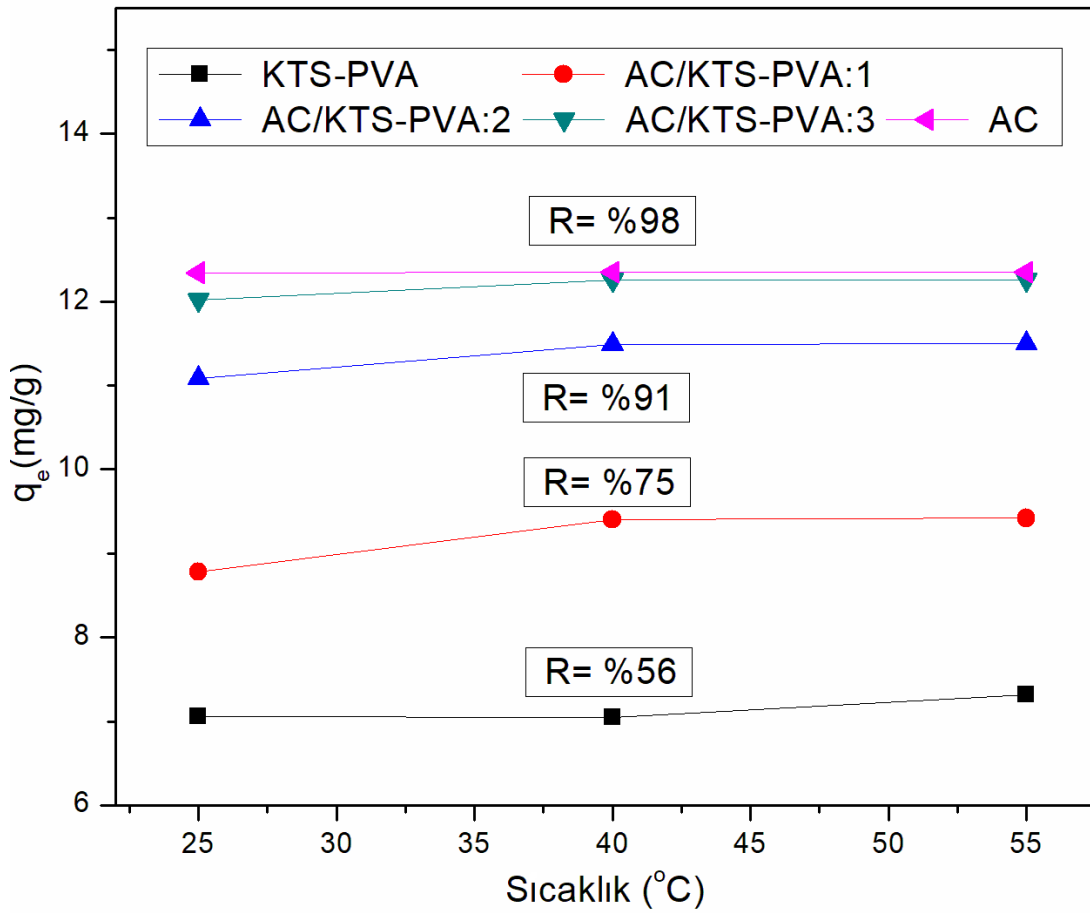
Şekil 4.10 incelendiğinde pH 3,0'te AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin q_e adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 9,65 mg/g, 3,82 mg/g, 6,85 mg/g, 8,79 mg/g ve 9,74 mg/g iken aynı biyokompozitlerin pH 7'de q_e adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 12,34 mg/g, 8,13 mg/g, 9,65 mg/g, 11,01 mg/g ve 12,14 mg/g'dır. 7,0'den 3,0'e düşen çözelti pH'ı ile adsorpsiyon kapasitelerinde sırasıyla, 0,78, 0,46, 0,71, 0,79 ve 0,80 kat azalış göstermiştir. Ayrıca bu biyokompozitlerin pH_{pzc} sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,3, 4,5, 5,6, 6,0 ve 6,1 olduğu bilinmektedir (Şekil 4.2). Asidik ve nötr çözelti pH değerine karşı farklı çıkan adsorpsiyon kapasiteleri (q_e), biyokompozitlerin izoelektrik noktalarının altındaki pH değerlerinde pozitif yüklü olması ile katyonik bir mikro kirletici olan naproksen arasındaki çekim gücünün zayıflamasına atfedilebilir.

Sıfır yük noktasının üzerindeki pH değerlerinde ise adsorpsiyon kapasiteleri en yüksek değere ulaşmıştır. Bu durum benzer şekilde çözelti pH 7,0, 9,0, 11,0 değerlerinde biyokompozitlerin negatif yüklü olması ve dolayısıyla adsorban ile adsorbat arasındaki ilginin artması ile açıklanabilir. Sonuç olarak AC/KTS-PVA biyokompozitleri ile naproksen gideriminde asidik pH değerleri düşük giderim sağlarken nötr ve bazik çözelti pH değerlerinde maksimum giderim gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Phasuphan ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, polimerik kitosanın atık lastik kırıntı kauçuğu üzerine birleştirilmesiyle hazırlanan yeni bir adsorban ile naproksen gideriminde değişen pH koşulları değerlendirilmiştir. Bu çalışmaya göre adsorbanın pH_{pzc} sıfır yük noktası 6,1'dir. $pH < pH_{pzc}$ koşulları altında, adsorban yüzey pozitif olarak yüklendiği belirtilmiştir. Kuvvetli asidik koşullar altında (pH 2,0), kitosan yapısındaki amino grupları protonlanmış ve pozitif yüklü iken, naproksen üzerindeki karboksil grupları protonlanmış ve yüklü olmadığı için adsorpsiyon işlemi elverişsiz olarak değerlendirilmiştir. pH 3,0-6,0 aralığında ise, ilaçlardaki karboksil grupları nötr protonlu formlardan negatif yüklü protonsuz formlara geçiş yaptığı belirtilmiştir. Bu pH aralığında daha temel çözeltilere doğru hareket edildiğinde, karboksilat gruplarının negatif yükleri, yüzeye bağlı kitosan polimerlerinin pozitif yüklü amino grupları ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiğinden dolayı naproksen için adsorpsiyonun arttığı belirtilmiştir. Bu nedenle, kitosan ve ilaçlar arasındaki elektrostatik etkileşim, anti-inflamatuar ilaçların çözeltilerden uzaklaştırılmasını arttırdığı ileri sürülmüştür. Bu çalışmada yer alan sonuçlar ile bizim tez çalışmamız asidik koşullar için önemli

benzerlikler içermektedir. Fakat ilgili çalışmada bizim tez çalışmamızın aksine bazık koşullarda adsorpsiyonun azaldığı belirtilmiştir [96].

Sıcaklığın naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler değişen sıcaklıklarda (25°C, 40°C, 55°C) gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 100 mg, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, pH değeri 6,84, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin sıcaklıkğa karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.11’de gösterilmektedir.



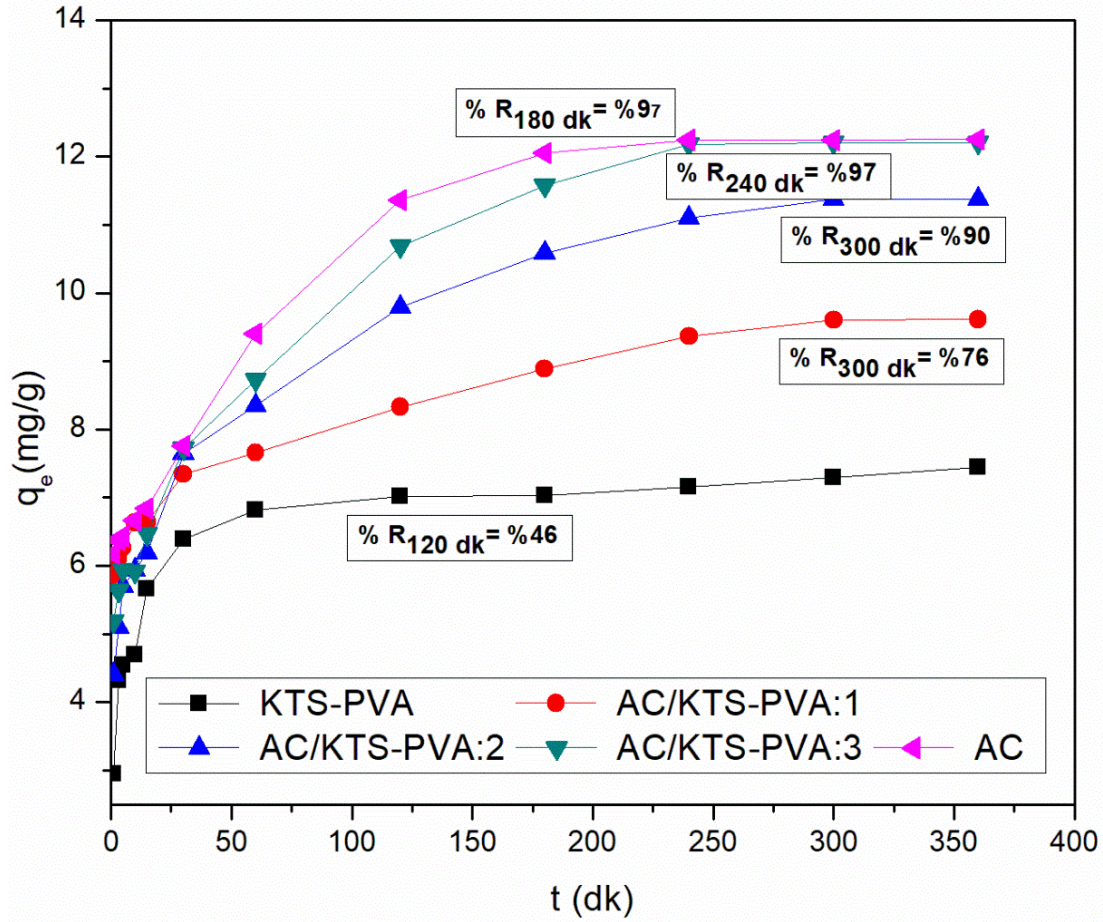
Şekil 4.11 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.11 incelendiğinde 25 °C’de AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 12,35 mg/g, 7,05 mg/g, 8,78 mg/g, 11,08 mg/g ve 12,02 mg/g iken aynı biyokompozitlerin 55 °C’de adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 12,35 mg/g, 7,32

mg/g, 9,41 mg/g, 11,50 mg/g ve 12,26 mg/g'dır. 25°C'den 55°C'ye yükseltilen sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse değişmediği tespit edilmiştir. Bu durum, sıcaklık artışı ile enerji içeriğinin arttığı, biyokompozitlerin çözeltide kalabilmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğu ve dolayısıyla adsorpsiyon dengesini doğrudan etkilediği ile açıklanabilir. Bu sonuçlara dayanarak AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir.

Önal ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada; Malatya'daki atık kayısından $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu yöntemiyle hazırlanan aktif karbon (WA11Zn5) ile naproksen sodyum adsorpsiyonunda sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi değerlendirilmiştir. 25 °C, 37 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen deneyler neticesinde denge adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile az miktarda arttığı belirlenmiştir ve bizim çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar ile benzerlik taşımaktadır [142].

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyonunun zamanla ilişkisini belirlemek amacıyla 0-360 dk aralığında, 100 mg adsorban miktarı ile 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonda 6,84 pH değeri ve 140 rpm karıştırma hızı koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



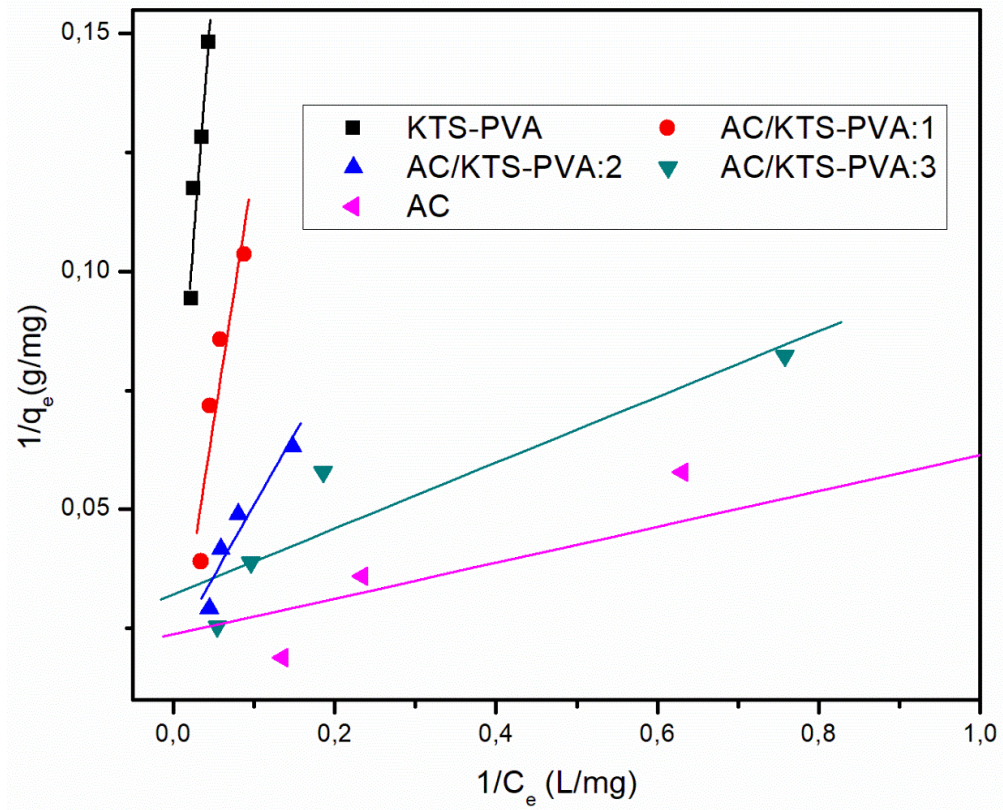
Şekil 4.12 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.12 incelendiğinde AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin denge anında adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 12,05 mg/g, 6,81 mg/g, 9,60 mg/g, 11,36 mg/g ve 12,17 mg/g iken aynı biyokompozitlerin dengeye ulaşma süreleri sırasıyla 180 dk, 120 dk, 300 dk, 300 dk ve 240 dk'dır. KTS-PVA biyokompoziti 120 dk içerisinde dengeye ulaşmasına rağmen bu sürede sadece % 46 giderim ile en düşük naproksen yüzde giderim değerine sahiptir. Ayrıca AC, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerin belirtilen denge sürelerinde (180 dk, 300 dk, 300 dk ve 240 dk) naproksen yüzde giderimleri sırasıyla, % 97, % 76, % 90 ve % 97'dir. Bu sonuçlar, kompozitlerde artan AC oranı ile adsorpsiyonun hızlandığını böylece AC/KTS-PVA:3 biyokompozitinin modifikasyonunun fazlasıyla elverişli olduğunu göstermektedir.

Bilgin-Şimşek ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada kitosan-polivinil alkol ile hazırlanan biyokompozitler değişen oranlarda karbon nanofiber ile modifiye edilerek bisfenol A gideriminde kullanılmıştır. Bu çalışmada biyokompozitlerin karbon nanofiber oranının altı kat arttırılması ile dengeye ulaşma hızının 5 saatten 2 saate düştüğü ileri sürülmüştür [170].

4.1.2.2 Aktif karbon esashı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izotermeleri

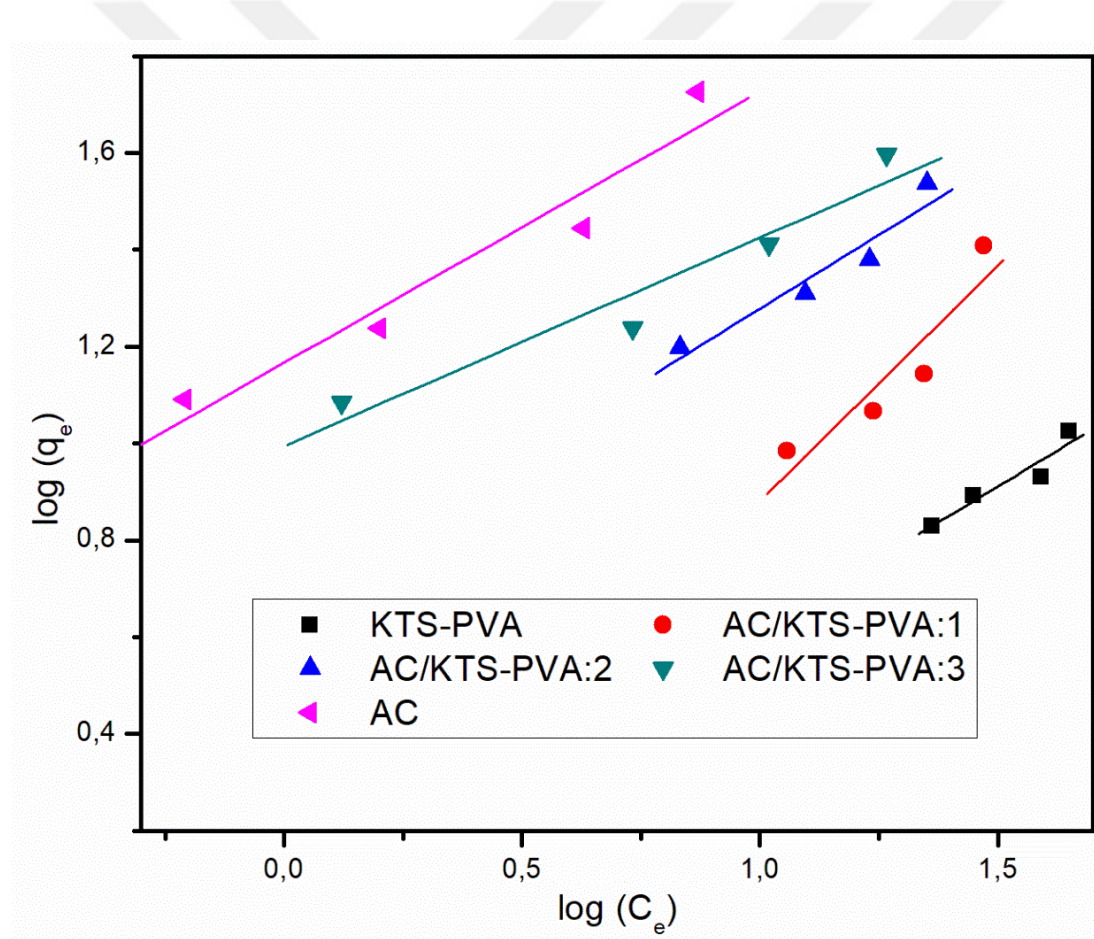
Tez çalışmasının bu bölümünde, AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri üzerine naproksen adsorpsiyon mekanizmasını karakterize etmek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeller incelenmiştir. Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen Langmuir izoterm modeli Şekil 4.13'te gösterilmektedir.



Şekil 4.13 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Langmuir izoterm model.

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için Langmuir izoterm parametreleri Şekil 4.13'te elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. Eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan q_m tek tabaka kapasiteleri ve eğim değerinden ise K_L yüzey bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca Langmuir izoterm modelinin elverişliliğinin bir ölçüsü olan R_L ayırma faktörü (**Denk. 3**) ile belirlenmiştir. Hesaplanan Langmuir model parametreleri Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için Freundlich izoterm model denklemini kullanarak $\log (C_e)$ 'ye karşı $\log (q_e)$ grafiğe geçirilmiştir. Freundlich izoterm modeli Şekil 4.14'te gösterilmektedir.

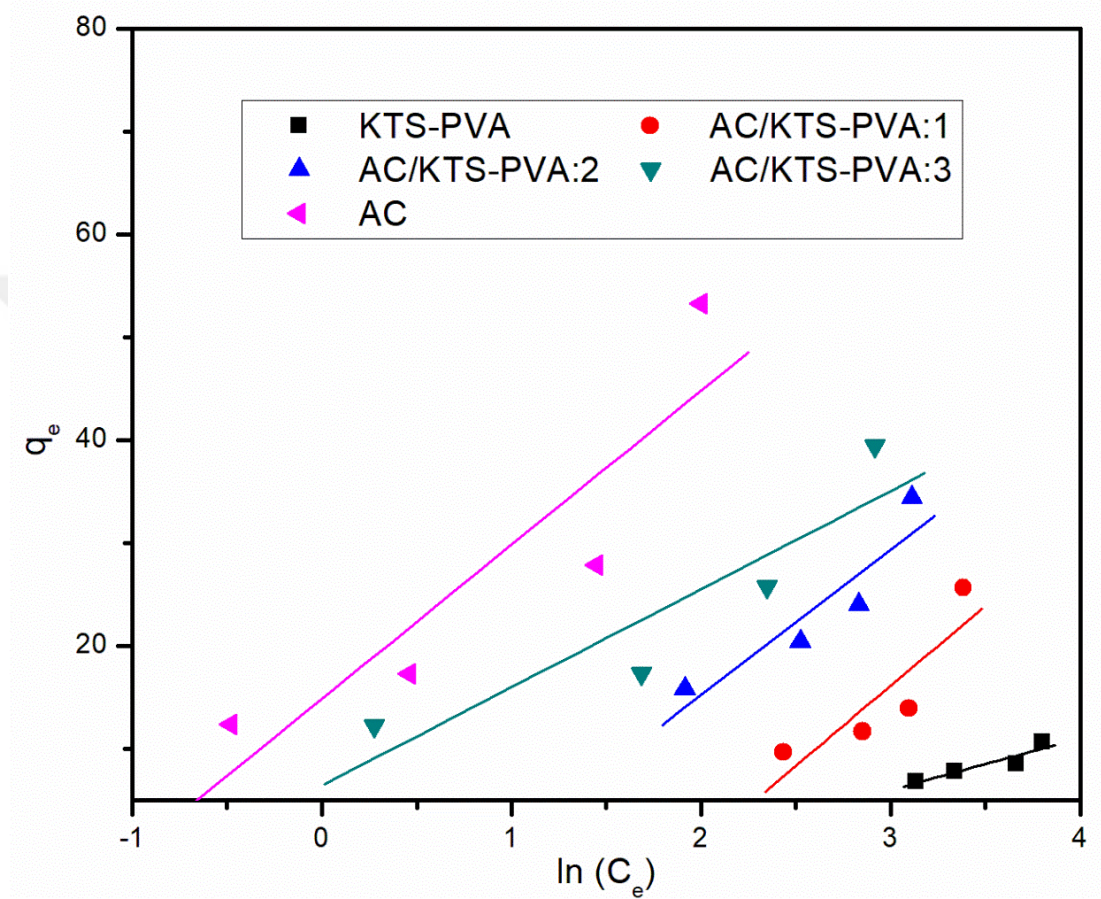


Şekil 4.14 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm model.

Freundlich izoterm model parametreleri; K_F model adsorpsiyon kapasitesi ve $1/n$ heterojenlik faktörü, sırasıyla Şekil 4.14'te yer alan doğruların ordinatı kestiği

noktadan ve doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Sentezlenen biyokompozitlere ait model parametreleri Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

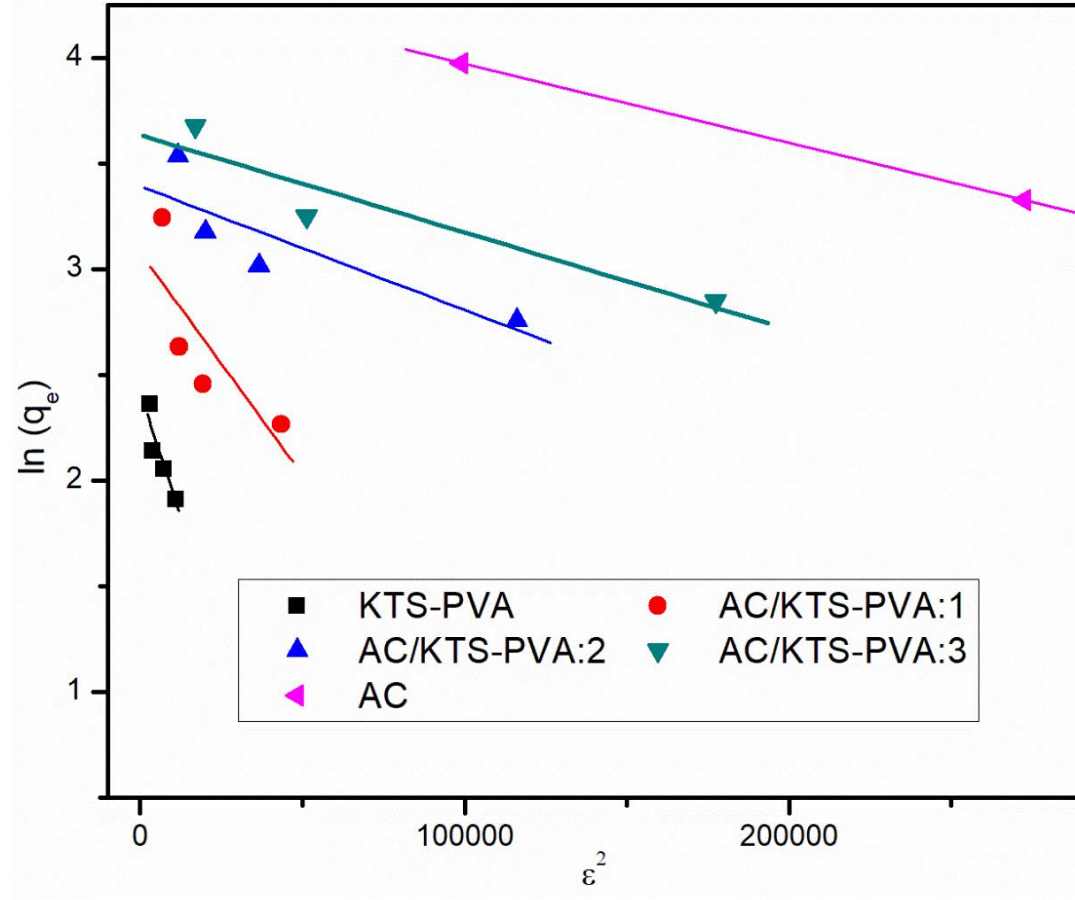
Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda deneysel veriler $\ln(C_e)$ ’ye karşı q_e grafiğe geçirilerek Temkin izoterm modeline uygulanmıştır ve Şekil 4.15’te gösterilmektedir.



Şekil 4.15 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Temkin izoterm model.

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için Temkin izoterm parametreleri Şekil 4.15’te elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. Eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan A_t Temkin izoterm denge bağlanma sabiti ve eğim değerinden ise B adsorpsiyon ısısına bağlı sabit hesaplanmıştır. Hesaplanan Temkin model parametreleri Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Naproksen adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izoterm modelini de değerlendirmek için ε^2 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4. 16 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Dubinin-Radushkevich izoterm model.

Dubinin-Radushkevich izoterm model parametreleri; Q maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve β Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti, sırasıyla Şekil 4.16'da yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan ve doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. E ortalama serbest enerjisi, **(Denk. 11)** kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen biyokompozitlere ait Dubinin-Radushkevich izoterm model parametreleri Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 : AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izoterm model parametreleri.

	AC	KTS-PVA	AC/KTS-PVA:1	AC/KTS-PVA:2	AC/KTS-PVA:3
Langmuir					
q_m (mg/g)	42,190	1,9493	71,151	47,610	31,152
K_L	0,6287	0,2305	0,0129	0,0703	0,4639
R_L	0,030	0,079	0,607	0,221	0,041
R^2	0,89	0,97	0,98	0,98	0,84
Freundlich					
K_F (mg/g)	0,560	0,5929	0,971	0,6081	0,4303
$1/n$	14,679	1,053	0,127	4,685	9,883
R^2	0,93	0,90	0,85	0,92	0,92
Temkin					
A_t (L/mg)	2,6960	0,1644	0,1313	0,3972	1,9611
B	14,977	5,015	15,016	14,139	9,541
R^2	0,81	0,87	0,76	0,84	0,82
Dubinin Radushkevich					
Q (mol/g)	34,47	11,22	21,74	29,74	27,21
β	2E-07	5E-05	2E-05	6E-06	4E-07
E (kJ/mol)	1,581	0,100	0,158	0,288	1,118
R^2	0,66	0,85	0,64	0,73	0,62

Langmuir izoterm modeli homojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklamaktadır. Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge bulunduğunu ve aktivasyon enerjisi sabit olduğu varsayımlarına dayanır ve adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur. Ayrıca R_L ayırma faktörü değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında elverişli olduğu bilinmektedir [142,170]. Çizelge 4.1 incelendiğinde AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için R_L ayırma faktörleri sırasıyla 0,030, 0,079, 0,607, 0,221 ve 0,04'tür. İncelenen tüm adsorbanların R_L ayırma faktörleri $0 < R_L < 1$ aralığında olduğundan dolayı Langmuir izoterm modelinin, sentezlenen biyokompozitler ile naproksen gideriminde elverişli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Langmuir izoterm modeli ile belirlenen q_m tek tabaka kapasiteleri sırasıyla 42,19 mg/g, 1,94 mg/g, 71,15 mg/g, 47,61 mg/g ve 31,15 mg/g iken K_L yüzey bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla; 0,6287, 0,2305, 0,0129, 0,0703 ve 0,4639 olarak bulunmuştur. Model korelasyon katsayıları (R^2) ise sırasıyla, 0,89, 0,97, 0,98, 0,98, 0,84 şeklindedir. R^2 korelasyon katsayılarına dayanarak Langmuir izoterm modelinin sentezlenen biyokompozit malzemeler ile naproksen gideriminde iyi bir uyum sağladığı düşünülmektedir.

Freundlich izoterm modeli, heterojen bir yüzeyde görünen adsorpsiyon için uygundur ve adsorbanların aktif saha dağılımını beyan etmektedir. Model parametresi olan $1/n$ heterojenite faktörü adsorban yüzeyinin heterojenliği, adsorban/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Pek çok durumda $0 < 1/n < 1$ değeri elverişli adsorpsiyon aralığını göstermektedir [63]. Çizelge 4.1'e göre; AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için $1/n$ heterojenite faktörleri sırasıyla 14,679, 1,053, 0,127, 4,685 ve 9,883 olarak hesaplanmıştır. Elverişli adsorpsiyon aralığının çok dışında olan bu heterojenite faktörleri nedeniyle Freundlich izoterm modeli sentezlenen biyokompozitlere naproksen adsorpsiyonunu açıklamakta uygun değildir. Ayrıca AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için K_F model adsorpsiyon kapasitesi ve R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla 0,560 mg/g, 0,93; 0,5929 mg/g, 0,90; 0,971 mg/g, 0,85; 0,6081 mg/g, 0,92 ve 0,4303 mg/g, 0,92'dir. 0,85-0,92 arasında değişen korelasyon katsayıları Freundlich izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon mekanizmasını daha az açıkladığını kanıtlar niteliktedir.

Temkin izoterm modeli katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (ΔH_{ads}), yüzey alanı ile logaritmik yerine lineer olarak azalacağını varsaymaktadır [99]. Çizelge 4.1 incelendiğinde AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için A_t Temkin izoterm denge bağlanma sabiti ve B adsorpsiyon ısısına bağlı sabit sırasıyla, 2,696 L/mg, 14,977; 0,1644 L/mg, 5,015; 0,1313 L/mg, 15,016; 0,3972 L/mg, 14,139 ve 1,9611 L/mg, 9,541 olarak belirlenmiştir. Ayrıca R^2 korelasyon katsayıları 0,76-0,87 arasında değişmektedir. Langmuir izoterm modeline nazaran fazlasıyla düşük olan korelasyon katsayıları Temkin modelini adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için elverişsiz yapmaktadır.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R), heterojen bir yüzey üzerine çok katmanlı bir fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını varsayar. Modele göre E, adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi, $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyonu; 8 kJ/mol $< E < 16$ kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir [102]. Dubinin-Radushkevich izoterm model parametreleri sonuçlarına göre, AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için E ortalama serbest enerjileri sırasıyla, 1,581 kJ/mol, 0,100 kJ/mol, 0,158 kJ/mol, 0,288 kJ/mol ve 1,118 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar 8 kJ/mol'ün altında olduğundan dolayı

sentezlenen biyokompozitlere naproksen adsorpsiyonunun fiziksel olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 0,62-0,85 arasında değişen korelasyon katsayıları Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ile adsorpsiyon mekanizmasını açıklamanın güvensiz olduğunu göstermektedir.

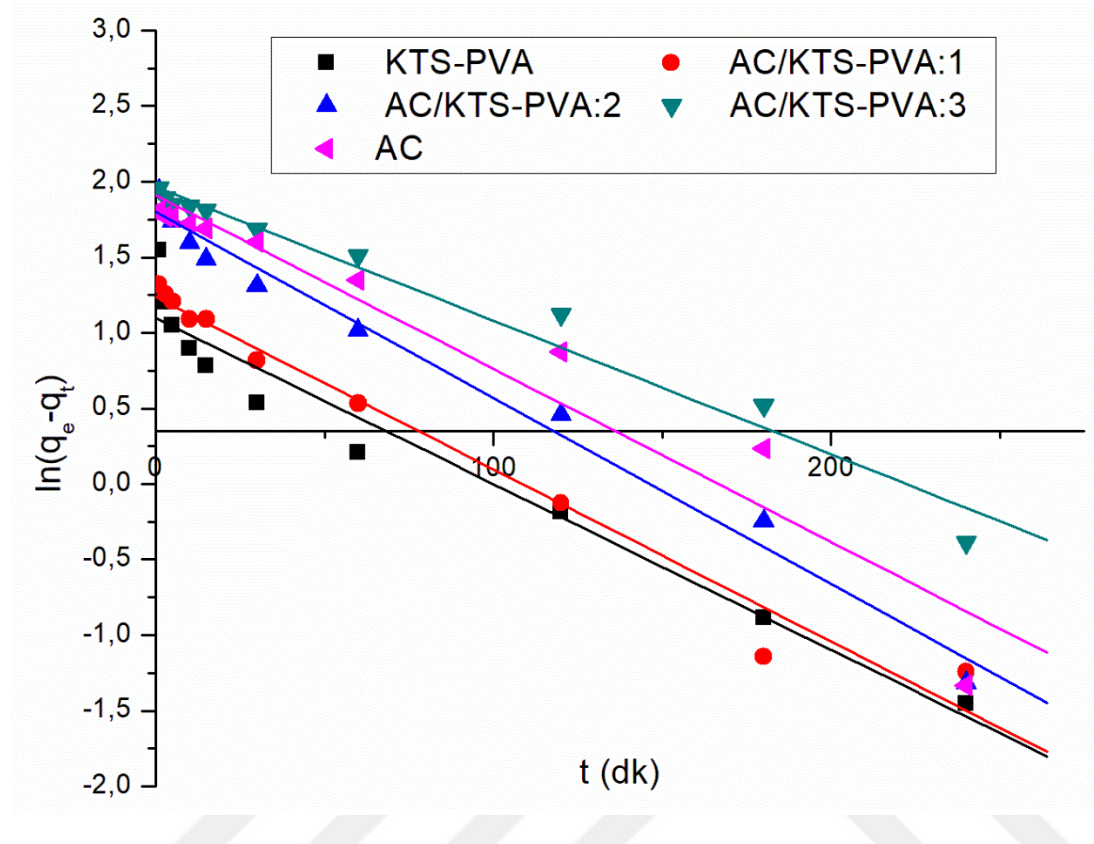
Tez çalışmasının bu bölümünde AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için değerlendirilen Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine nazaran Langmuir izoterm modelinin prosese daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Sonuçlara dayanarak, naproksen adsorpsiyonunun tek tabakalı ve fiziksel bir adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyonun düzgün olmayan bir yüzey üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Ramírez ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, saf ve Fe_3O_4 ile modifiye edilerek hazırlanan FeBTC metal organik çerçeve diklofenak ve naproksen gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich izoterm model parametreleri bulunmaktadır. Çalışmaya göre, diklofenak gideriminde Langmuir izoterm modeli diğer modellere nazaran adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi açıkladığı belirlenmiştir. Bu modelin varsayımına dayanarak adsorbanların adsorpsiyon işlemi sırasında enerji olarak homojen bir yüzey varlığına atfedilmiştir. Diklofenak molekülleri arasındaki minimum etkileşim ile adsorpsiyonun tek tabakada oluştuğu ileri sürülmüştür. Aynı adsorbanlarla naproksen adsorpsiyonu mekanizması ise Freundlich ve Temkin izoterm modeller ile daha iyi açıklandığı belirtilmiştir. Saf ve Fe_3O_4 ile modifiye edilerek hazırlanan FeBTC metal organik çerçeve üzerine naproksen adsorpsiyonu sırasında heterojen yüzeyde adsorpsiyon enerjisi azalırken naproksen adsorpsiyonunda artışın olduğu belirtilmiştir [174].

4.1.2.3 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetikleri

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri üzerine naproksen adsorpsiyonunun zamanla olan ilişkisini değerlendirmek için yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, Weber-Morris partikül içi difüzyon model, Elovich kinetik model ve Bangham kinetik model incelenmiştir. Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen

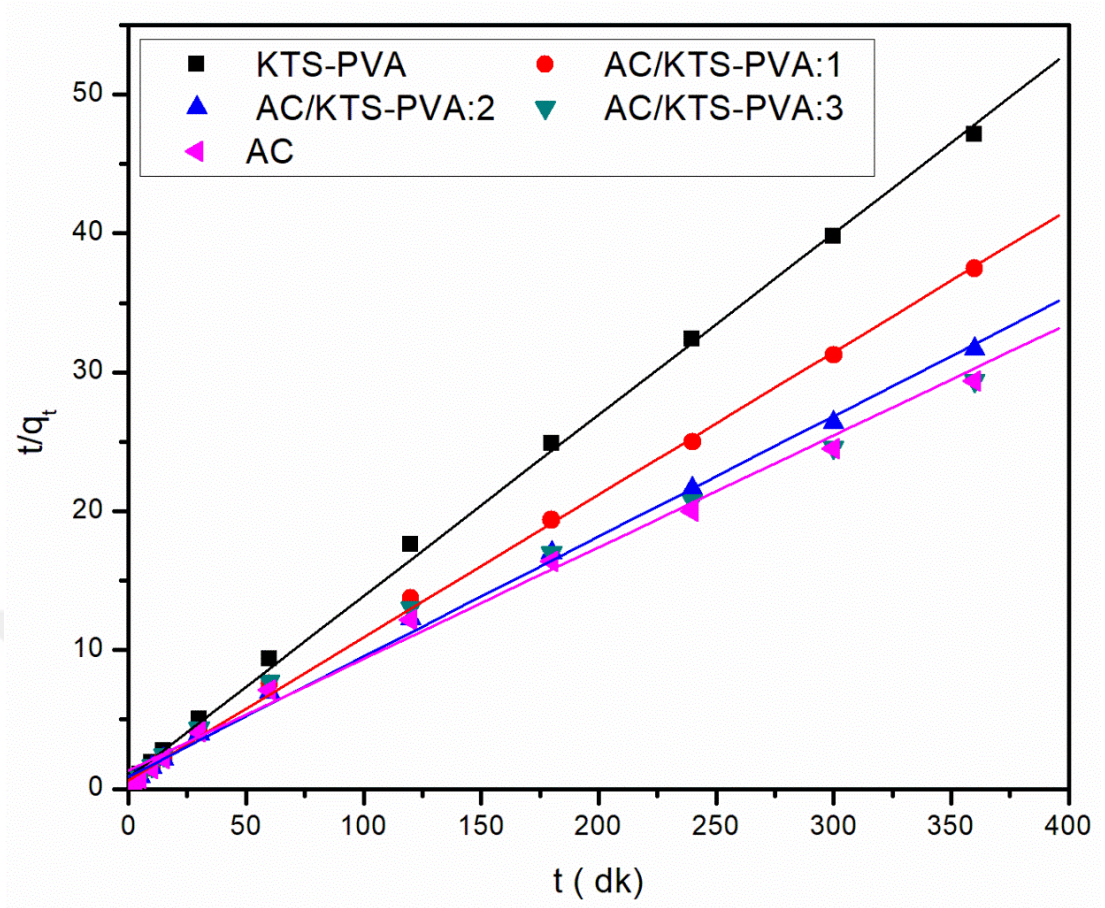
adsorpsiyonunda t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiğe geçirilerek elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik modeli Şekil 4.17'de gösterilmektedir.



Şekil 4.17 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model.

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için yalancı birinci dereceden kinetik model parametreleri Şekil 4.17'de elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. Eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri ve eğim değerinden ise k_1 model hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yalancı birinci dereceden kinetik model parametreleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

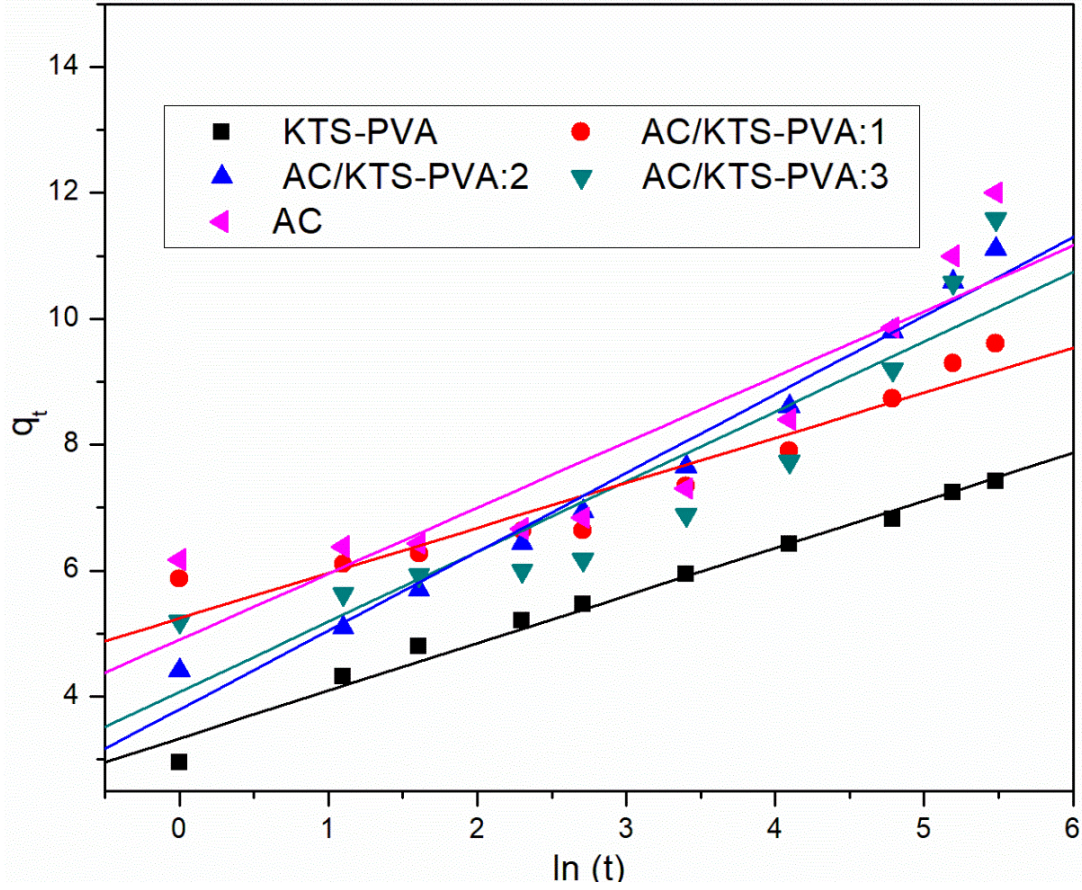
AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi kullanılarak t 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Şekil 4.18'de gösterilmektedir.



Şekil 4.18 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri; k_2 model sabiti ve $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla Şekil 4.18’de yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan ve doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Ayrıca h model hız sabitleri **(Denk. 18)** kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen biyokompozitlere ait model parametreleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

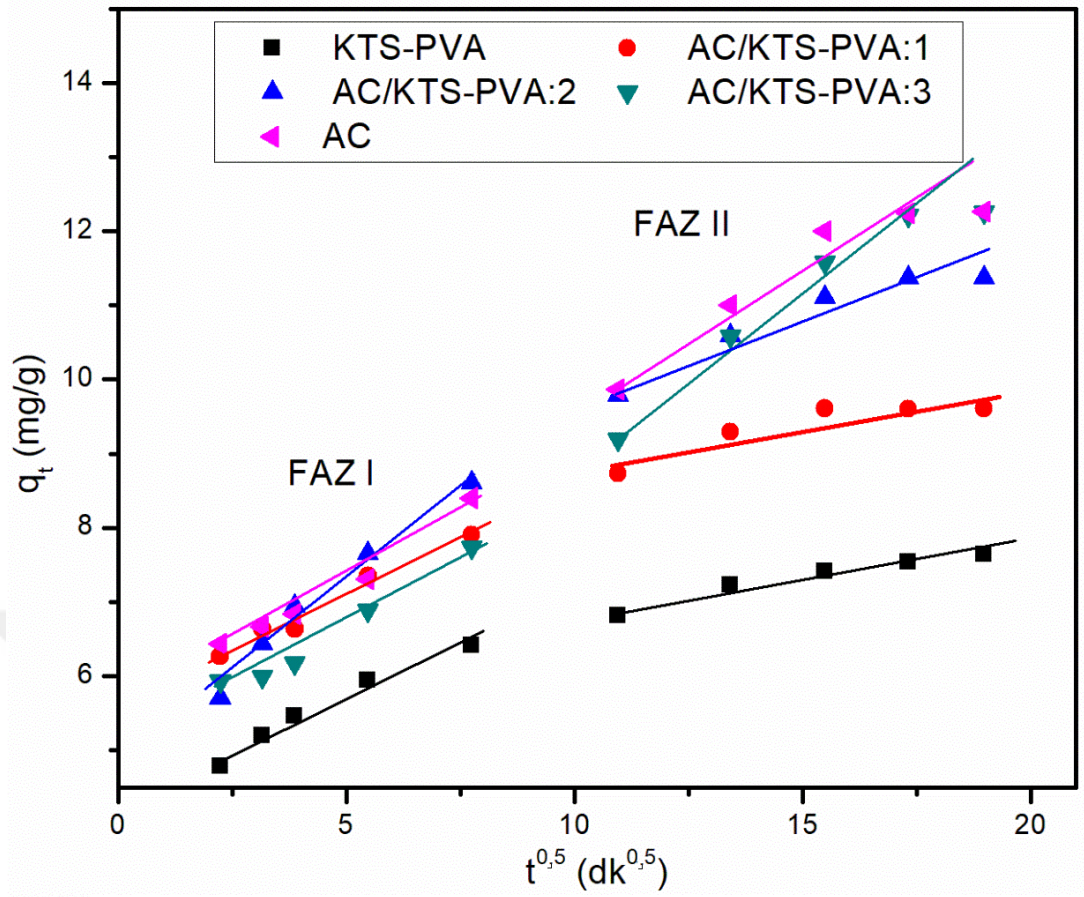
Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda deneysel veriler, $\ln(t)$ ’ye karşı q_t grafiğe geçirilerek Elovich kinetik modeline uygulanmıştır ve Şekil 4.19’de gösterilmektedir.



Şekil 4.19 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Elovich kinetik model.

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için Elovich kinetik model parametreleri Şekil 4.19’da elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. Eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan α $t=0$ ’da adsorpsiyon hızı ve eğim değerinden ise β desorpsiyon sabiti hesaplanmıştır. Hesaplanan Elovich kinetik model parametreleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

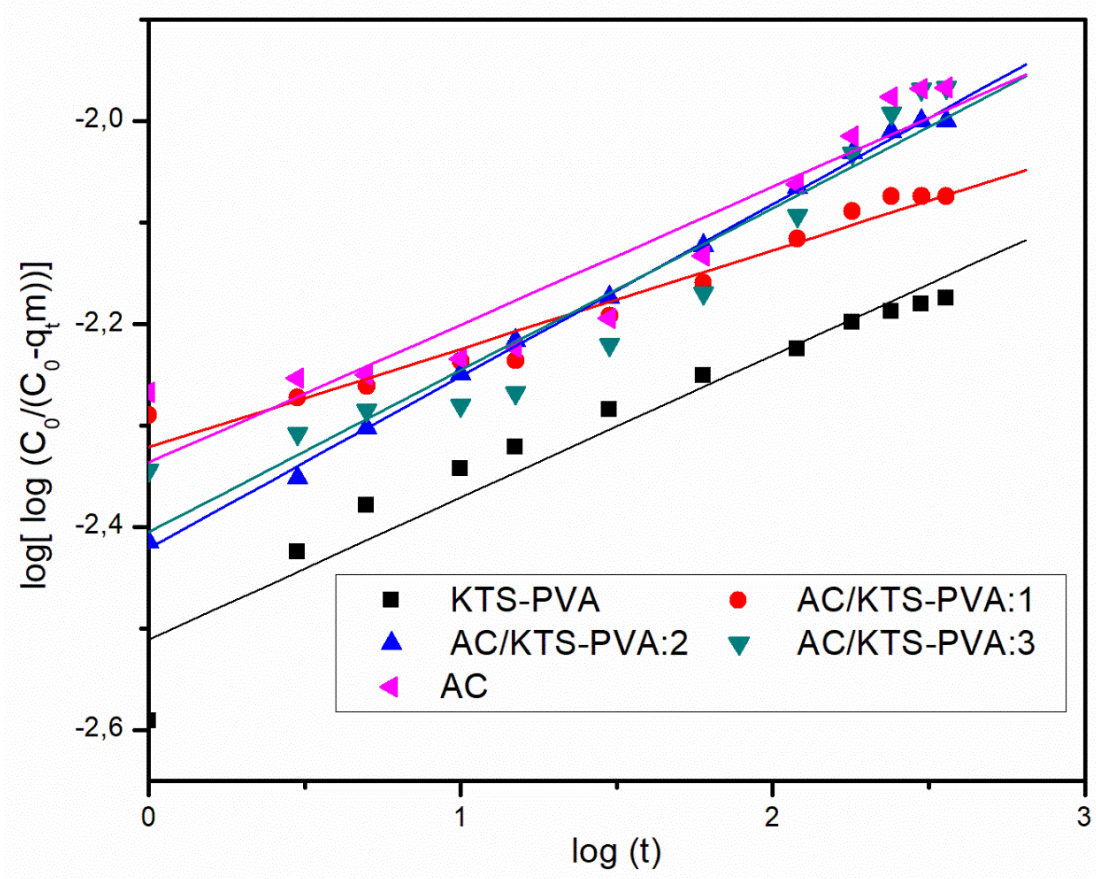
Naproksen adsorpsiyonunda Weber-Morris partikül içi difüzyon modelini değerlendirmek için $t^{0.5}$ ’e karşı q_t grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.20’de gösterilmektedir.



Şekil 4.20 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon model.

Weber-Morris partikül içi difüzyon model parametresi k_{id} partikül içi hız sabiti, doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Sentezlenen biyokompozitlere ait Weber-Morris partikül içi difüzyon model parametreleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyonunda $\log(t)$ ’ye karşı $\log[\log(C_0/(C_0-q_{tm}))]$ grafiğe geçirilerek elde edilen Bangham kinetik modeli Şekil 4.21’de gösterilmektedir.



Şekil 4.21 AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde Bangham kinetik model.

Bangham kinetik modeli ile elde edilen doğruların ordinatı kestiği nokta ile eğimlerinden sırasıyla, k_0 ve α model sabitleri belirlenmiştir. Model parametreleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 : AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetik model parametreleri.

	AC	KTS-PVA	AC/KTS-PVA:1	AC/KTS-PVA:2	AC/KTS-PVA:3
q_e (mg/g)	12,263	7,6450	9,6064	11,372	12,256
Yalancı birinci mertebeden kinetik modeli					
q_e (mg/g)	66,665	13,740	19,151	59,238	84,080
k_1 (dk ⁻¹)	0,0196	0,0264	0,0300	0,0260	0,0173
R^2	0,99	0,92	0,99	0,98	0,99
Yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli					
q_e (mg/g)	12,658	7,6628	9,7371	11,560	12,500
k_2 (g/mgdk)	0,0109	0,0202	0,0163	0,0118	0,0107
h (mg/gdk)	1,7495	1,1852	1,1549	1,5762	1,6767
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Elovich					
β (g/mg)	0,8474	1,3463	1,3548	0,7783	0,7738
α (mg/gdk)	60,41	67,97	84,96	50,99	49,69
R^2	0,86	0,98	0,94	0,98	0,87
Weber-Morris partikül içi difüzyon					
k_{id-1} (mg/gdk ^{0,5})	0,3194	0,4411	0,3049	0,6100	0,3558
R^2	0,96	0,81	0,98	0,95	0,98
k_{id-2} (mg/gdk ^{0,5})	0,3106	0,1004	0,1079	0,2028	0,3965
R^2	0,89	0,95	0,79	0,91	0,94
Bangham					
k_0 (L/g)	5,68E-03	1,76E-03	2,74E-03	3,46E-03	4,20E-03
α	0,1596	0,1001	0,0972	0,1295	0,1359
R^2	0,92	0,93	0,96	0,99	0,90

Çizelge 4.2 incelendiğinde; denge anında AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için deneysel olarak belirlenen q_e denge adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 12,263 mg/g, 7,6450 mg/g, 9,6064 mg/g, 11,372 mg/g ve 12,256 mg/g iken; yalancı birinci derece kinetik model ile hesaplanan $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 66,665 mg/g, 13,740 mg/g, 19,151 mg/g, 59,238 mg/g ve 84,080 mg/g'dır. Bu sonuçlara göre model ile hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri, deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitelerinden oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. 0,92-0,99 arasında değişen yüksek R^2 korelasyon katsayılarına rağmen birbiri ile uyuşmayan deneysel ve model adsorpsiyon kapasiteleri, bu modelin adsorpsiyon hızını ve parametrelerini açıklamada yetersiz olduğu açıkça göstermektedir.

Çizelge 4.2'ye göre AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için yalancı ikinci dereceden kinetik model ile belirlenen $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri ile deneysel olarak belirlenen q_e adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 12,658 mg/g, 12,263 mg/g; 7,662 mg/g, 7,6450 mg/g; 9,737 mg/g, 9,6064 mg/g; 11,560 mg/g, 11,372 mg/g ve 12,500 mg/g, 12,256 mg/g'dır. Modelin yansıtıldığı $q_{e(model)}$ değerleri ile deneysel q_e adsorpsiyon kapasitelerinin önemli derecede örtüştüğü açıkça görülmektedir. k_2 model hız sabitleri ve h başlangıç adsorpsiyon hızı ise sırasıyla 0,0109 g/mgdk, 1,17495 mg/gdk; 0,0202 g/mgdk, 1,1852 mg/gdk; 0,0163 g/mgdk, 1,1549 mg/gdk; 0,0118 g/mgdk, 1,5762 mg/gdk ve 0,0107 g/mgdk, 1,6767 mg/gdk olarak hesaplanmıştır. Biyokompozitlerin AC ile modifikasyonu sonrasında AC oranındaki artış ile model hız sabitinin arttığı da belirlenmiştir. Ayrıca model için hesaplanan R^2 korelasyon katsayısı tüm adsorbanlar için 0,99'dur. Bu sonuçlara dayanarak AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyonun zamanla ilişkisini tanımlamakta yalancı ikinci dereceden kinetik model elverişli olmaktadır. Bu modelin varsayımına göre adsorpsiyonun hız belirleme adımı kimyasal reaksiyondur [170].

Elovich kinetik modeli, katı yüzeylerin enerjik olarak heterojen olduğunu ve ne desorpsiyonun ne de adsorbat türleri arasındaki etkileşimlerin düşük yüzey alanında adsorpsiyon kinetiğini önemli ölçüde etkileyemeyeceğini varsayar [128]. Çizelge 4.2 incelendiğinde AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla, 0,86, 0,98, 0,94, 0,98 ve 0,87 iken, α başlangıç adsorpsiyon hızı sırasıyla, 60,41 mg/gdk, 67,97 mg/gdk, 84,96 mg/gdk, 50,99 mg/gdk ve 49,69 mg/gdk'dır. R^2 model korelasyon katsayılarına rağmen AC/KTS-PVA:3'ün başlangıç adsorpsiyon hızının AC/KTS-PVA:1'in başlangıç adsorpsiyon hızından düşük olması Elovich kinetik modelini elverişsiz yapmaktadır.

Weber-Morris partikül içi difüzyon, gözenekli adsorbanlarda adsorbat moleküllerinin veya iyonlarının gözeneklere difüzyonu ile açıklanan çoklu doğrusallık korelasyonuna sahip kinetik bir modeldir [130]. Şekil 4.20'e göre, sentezlenen biyokompozitler ve naproksen molekülleri farklı kütle transfer mekanizmalarını ifade eden iki ayrı doğrusal faz belirlenmiştir. İlk 60 dakikada hızlı dış yüzey emilimi meydana gelirken, ikinci fazda (60 dakika sonra) ise yavaş partikül içi difüzyon ve kademeli kütle transferi gerçekleştiği düşünülmektedir. Çizelge 4.2 incelendiğinde AC ve KTS-

PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için birinci faz k_{id-1} partikül içi hız sabitleri ve ikinci faz k_{id-2} partikül içi hız sabitleri sırasıyla, 0,3194 mg/gdk^{0,5}, 0,3106 mg/gdk^{0,5}; 0,4411 mg/gdk^{0,5}, 0,1004 mg/gdk^{0,5}; 0,3049 mg/gdk^{0,5}, 0,1079 mg/gdk^{0,5}; 0,6100 mg/gdk^{0,5}, 0,2028 mg/gdk^{0,5}; 0,3558 mg/gdk^{0,5}, 0,3965 mg/gdk^{0,5}'tir.

Sonuçlara değerlendirildiğinde AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için sınır tabaka kütle aktarım hızları partikül içi difüzyon hızlarından sırasıyla 1,02, 4,39, 2,82, 3,01 ve 0,90 kat daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Ayrıca birinci faz R^2 korelasyon katsayıları 0,81-0,98 arasında iken ikinci faz için R^2 korelasyon katsayıları 0,79-0,95 arasında değişmektedir.

Bangham kinetik modeli, gözenek difüzyonunun adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisini belirlemek için kullanılmaktadır [133]. Çizelge 4.2'ye göre; AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için R^2 model korelasyon katsayıları sırasıyla 0,92, 0,93, 0,96, 0,99 ve 0,90'dır. Sentezlenen biyokompozitlerin yüksek korelasyon katsayılarından dolayı naproksen adsorpsiyonu sırasında gözenek difüzyonu rol oynamaktadır.

Baccar ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, zeytin atığı keklerinden laboratuvar ölçeğinde hazırlanmış düşük maliyetli aktif karbon üzerine ibuprofen, ketoprofen, naproksen ve diklofenak adsorpsiyon kinetiği yer almaktadır. Burada yalancı ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayıları, yalancı birinci dereceden ve Elovich kinetik modellerine nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı adsorpsiyon hız belirleyici adımın kemisorpsiyon olduğu ileri sürülmüştür [70].

4.1.2.4 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyonla ilişkili enerji değişiklikleri hakkında derinlemesine bilgi sağlamaktadır. AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin naproksen iyonlarını içeren pH 6,84'te yürütülen adsorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon termodinamik parametreler Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.3 : AC/KTS-PVA biyokompozitler ile naproksen gideriminde termodinamik parametreler.

Adsorban	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	ΔG^0 (kJ/mol)		
			298 K	313K	328K
AC	16,620	91,620	-10,482	-11,952	-13,224
KTS-PVA	2,312	9,777	-0,639	-0,663	-0,941
AC/KTS-PVA:1	7,083	31,220	-2,129	-2,887	-3,046
AC/KTS-PVA:2	10,508	52,838	-5,103	-6,322	-6,660
AC/KTS-PVA:3	19,446	92,884	-7,976	-10,192	-10,709

Çizelge 4.3 incelendiğinde, AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitlerinin ΔH^0 entalpi değerleri sırasıyla 16,62 kJ/mol, 2,312 kJ/mol, 7,083 kJ/mol, 10,508 kJ/mol ve 19,446 kJ/mol'dür. Pozitif olan entalpi değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

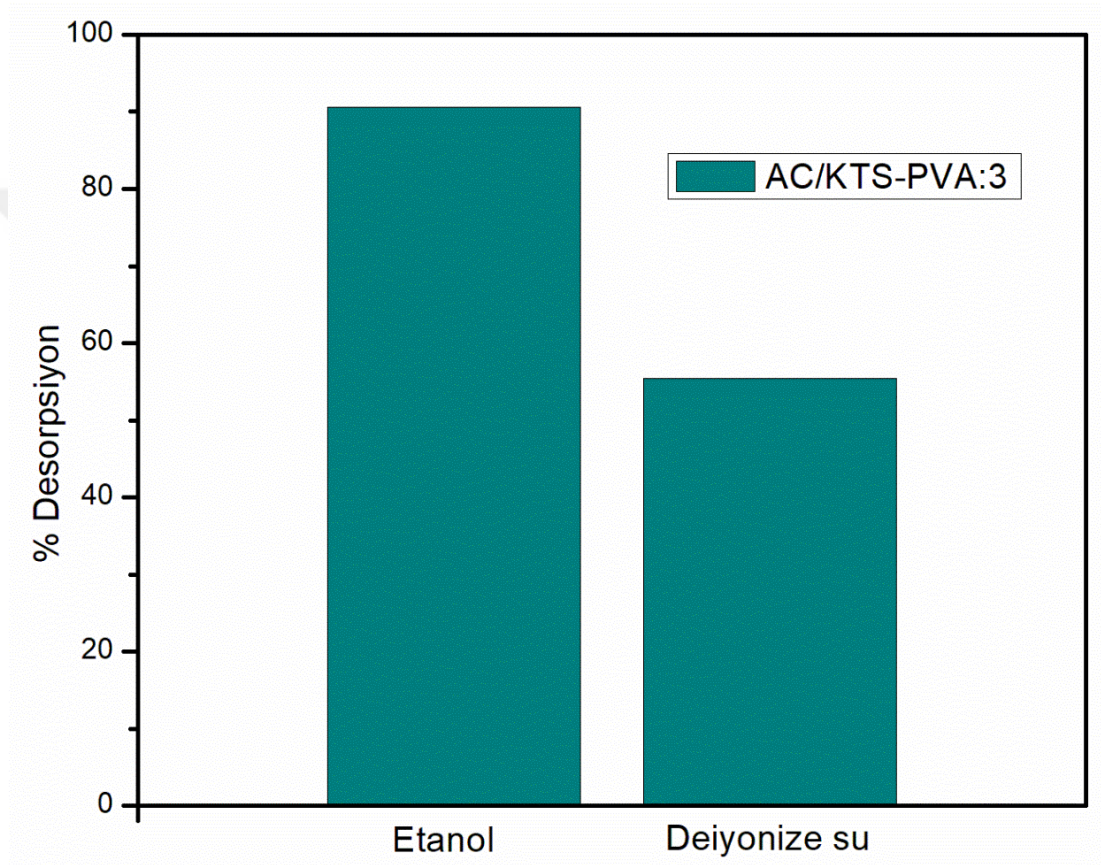
Çizelge 4.3'te bulunan AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için 298 K, 313 K ve 328 K sıcaklıklarında ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi değerleri sırasıyla, -7,976 kJ/mol, -10,192 kJ/mol ve -10,709 kJ/mol iken benzer şekilde diğer bütün adsorbanlar için de sıcaklık artışı ile daha büyük bir itici gücü yansıtan daha negatif olma durumu gözlenmiştir. ΔG^0 değerlerinin tüm adsorbanlar için negatif bulunması, naproksen adsorpsiyonunun uygulanabilir, spontan olduğunu ve prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.3'e göre AC ve KTS-PVA, AC/KTS-PVA:1, AC/KTS-PVA:2, AC/KTS-PVA:3 biyokompozitleri için serbest entropi ΔS^0 değişimleri ise sırasıyla, 91,620 J/mol K, 9,777 J/mol K, 31,220 J/mol K, 52,838 J/mol K ve 92,884 J/mol K olarak bulunmuştur. Pozitif işaretli olan bu ΔS^0 entropi değerleri, naproksen adsorpsiyonu esnasında katı ile çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelmektedir. Ayrıca biyokompozitlerdeki AC oranının artışı ile benzer artış gösteren ΔS^0 entropi değerleri katı yüzeyinde adsorpsiyonun artmasından kaynaklanan düzensizlik artışına işaret etmektedir.

Önal ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, kayısı atıklarından elde edilen aktif karbon ile naproksen gideriminde termodinamik analiz yer almaktadır. Bu çalışmaya göre, 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere sunucunda tüm Gibbs serbest enerjisi değerleri negatif olarak hesaplanmıştır. Bu durumda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Ayrıca ΔH^0 'nin pozitif değerleri, sürecin endotermik yapısını gösterdiği ve ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise adsorban malzemenin naproksen sodyuma afinitesini yansıttığı belirtilmiştir [142].

4.1.2.5 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı kitosan-polivinil alkol biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik

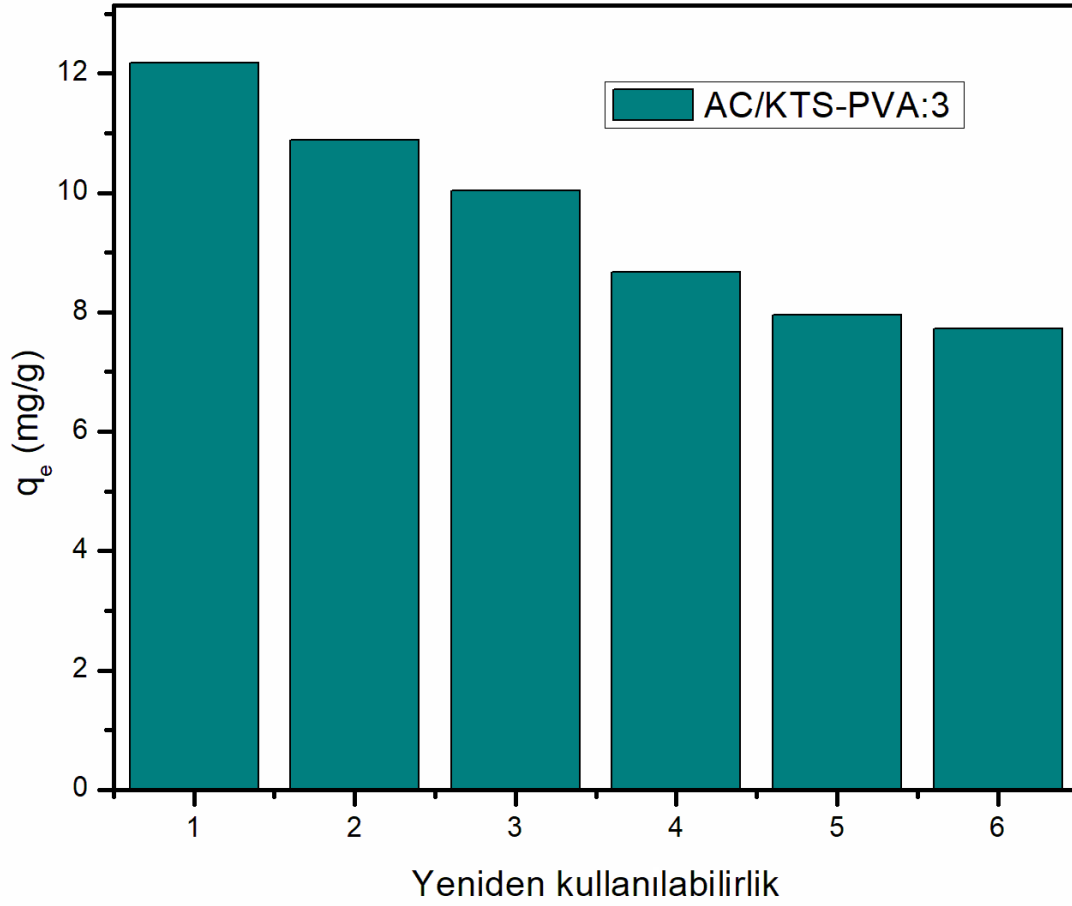
Adsorbanların yeniden kullanılabilirliği, ticari uygulamalar için dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Naproksen yüklü AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti deiyonize su ve etanol ile yaklaşık 4 saat denge çözelti konsantrasyonuna ulaşana kadar 140 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmektedir.



Şekil 4.22 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için desorpsiyon sonuçları.

Şekil 4.22 incelendiğinde AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için etanolde % 90 desorpsiyon gerçekleşirken deiyonize suda ise bu değer % 55’tir. Bu sonuç naproksenin etanolde çözünürlüğünün suya nazaran daha yüksek oluşuna atfedilebilir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile yeniden kullanılabilirlik deneyleri için en uygun desorpsiyon ajanı olarak etanol seçilmiştir ve altı ardışık döngü için yeniden kullanılabilirlik gerçekleştirilmiştir. Her döngüye karşılık naproksen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.23’te gösterilmektedir.



Şekil 4.23 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için yeniden kullanılabilirlik sonuçları.

Şekil 4.23 incelendiğinde AC/KTS-PVA:3 biyokompozitinin birinci döngüde adsorpsiyon kapasitesi 12,17 mg/g olarak bulunurken bu değer dördüncü döngüde 8,68 mg/g olarak hesaplanmıştır. Dördüncü döngüden sonra kapasitede önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlar AC/KTS-PVA:3 biyokompozitinin naproksen adsorpsiyonunda yüksek tekrarlanabilirliğini göstermektedir.

Hasan ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, metal organik çerçevelerden biri olan saf ve modifiye MIL-101 kullanılarak naproksen ve klofibril asit giderimi yer almaktadır. Bu çalışmada saf ve modifiye MIL-101'in naproksen ve klofibril asit gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik çalışması yer almaktadır. Çalışmaya göre rejenerasyon için su ve etanol kullanılmıştır ve naproksenin etanol içerisindeki çözünürlüğünün daha fazla olduğuna bağlanarak desorpsiyonun etanolde en iyi sonuç verdiği ileri sürülmüştür. Ayrıca yeniden kullanılabilirlik sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasitesinin dört döngü sayısı ile istikrarlı bir şekilde azalmasına rağmen

adsorbe edilen miktarlar rejenerasyondan sonra önemli ölçüde değişmediği gösterilmektedir [143].

4.1.3 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemeleri ile Naproksen Gideriminde Box-Behnken Tasarım Optimizasyonu

Proses değişkenlerinin modellenmesi ve optimizasyonu ile deney sayısını en aza indirerek maliyetin ve zamanın etkin bir şekilde değerlendirilmesini sağlayan Box-Behnken tasarımı yaygın olarak kullanılmaktadır [175]. Tez çalışmasının bu bölümünde Box-Behnken tasarımı ile AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti üzerine naproksen giderimi incelenmiştir. Box-Behnken Tasarımında bağımsız değişkenler adsorban miktarı (A) (20-100 mg), pH (B) (3,0-11,0) ve kalma zamanı (C) (10-480 dakika) olarak incelenirken yanıt ise yüzde giderim olarak değerlendirilmiştir. Deneysel tasarım, toplam 17 çalışma için üç seviyeli ve beş merkezi noktalı üç bağımsız değişken dizisinden oluşmaktadır. Box-Behnken Tasarımında merkezi nokta koşulları, adsorban miktarı için 60 mg, pH için 7,0 ve kalma zamanı için 245 dakika şeklindedir. AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için kodlanmış ve gerçek proses değişkenleri ile yanıt için deneysel ve tahmini yüzde giderim değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 : AC/KTS-PVA:3 biyokompozit ile naproksen giderim yüzdesi için bağımsız proses değişkenleri (kodlanmış ve gerçek) ve deneysel tasarım matrisi.

	Kodlanmış değerler			Gerçek Değerler			Yanıt	
	A	B	C	Adsorban miktarı (mg), A	pH, B	Kalma zamanı (dk), C	Deneysel % giderim	Tahmini % giderim
1	0	0	0	60	7	245	72,14	72,58
2	0	0	0	60	7	245	72,99	72,58
3	-1	0	1	20	7	480	59,08	58,41
4	0	0	0	60	7	245	72,32	72,58
5	0	-1	-1	60	3	10	32,30	31,42
6	0	0	0	60	7	245	72,47	72,58
7	-1	0	-1	20	7	10	33,65	34,41
8	1	-1	0	100	3	245	71,80	72,01
9	1	0	-1	100	7	10	53,33	54,01
10	1	1	0	100	11	245	93,31	93,18
11	0	1	1	60	11	480	80,63	81,51
12	0	1	-1	60	11	10	43,08	42,53
13	0	0	0	60	7	245	71,96	72,58
14	0	-1	1	60	3	480	58,15	58,70
15	1	0	1	100	7	480	97,01	96,26
16	-1	1	0	20	11	245	60,45	60,24
17	-1	-1	0	20	3	245	47,35	47,48

Çizelge 4.4 incelendiğinde, AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksenin çözeltiden giderim yüzdesi adsorpsiyon koşullarına bağlı olarak yaklaşık % 32-97 arasında değişmektedir. % 97,01 ile en yüksek naproksen yüzde giderimine 100 mg adsorban miktarı 7,0 pH değeri ve 480 dakika koşullarında ulaşılırken, bu koşullarda Box-Behnken Tasarımı ile tahmin edilen yüzde giderim % 96,26'dır. Bu sonuçlara göre AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen giderimi oldukça etkili bir şekilde gerçekleşmektedir.

Bağımsız değişkenler (adsorban miktarı (A), pH (B) ve kalma zamanı (C)) ile yanıt arasındaki ilişkiyi tanımlamak amacıyla regresyon analizi gerçekleştirilmiştir ve regresyon analizinde lineer, 2F, kuadratik, kübik modelleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Regresyon analizi neticesinde incelenen modeller için uygunluk testi Çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 : AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen giderim yüzdesi için model istatistikleri.

Kaynak	Sıralı p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	
% Giderim					
<i>Lineer</i>	< 0,0001	< 0,0001	0,7624	0,6565	
<i>2FI</i>	0,6981	< 0,0001	0,7306	0,3866	
<i>Kuadratik</i>	< 0,0001	0,0567	0,9978	0,9871	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,0567		0,9993		

Çizelge 4.5 incelendiğinde AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde kuadratik model en uygun model olarak belirlenmiştir. Kuadratik model istatistiklerine göre düzeltilmiş R² değeri 0,9978 iken tahmini R² değeri 0,9878 olarak belirlenmiştir. Açıkça görüldüğü gibi düzeltilmiş ve tahmini R² değerleri 1,0'a oldukça yakındır. Ayrıca düzeltilmiş ve tahmini R² değerleri arasındaki fark, 0,2'den küçük ve makul yakınlık derecesindedir. Kuadratik model için uyumsuzluk p-değeri (lack of fit) incelendiğinde ise 0,05'ten büyük ve uyumsuz olduğu görülmektedir. Tüm bu istatistiklere dayanarak lineer, 2F ve kübik modellerine kıyasla kuadratik modelin AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen giderimine fazlasıyla uygun olduğu saptanmıştır.

Bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi değerlendirmeye ve yanıtı tahmin etmeye yarayan kuadratik modele ait kodlanmış faktör ve gerçek faktör değerleri kullanılarak elde edilen regresyon denklemi (**Denk. 49**)'da gösterilmektedir.

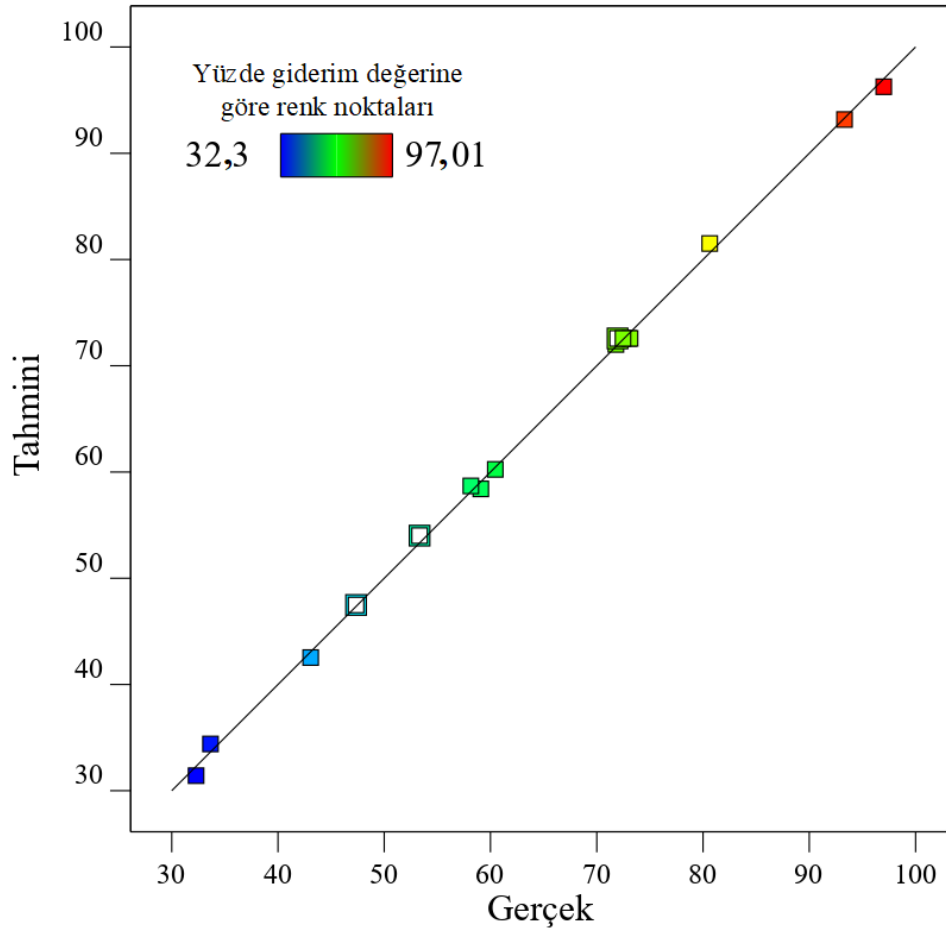
$$\begin{aligned} \% \text{ Giderim} = & +72,58 + 14,36 A + 8,48 B + 16,56 C + 2,10 AB + 4,56 AC \\ & + 2,92 BC + 1,44 A^2 - 5,76 B^2 - 13,25 C^2 \end{aligned} \quad (49)$$

Burada, A, adsorban miktarını (mg); B, pH'ı; C, kalma zamanını (dk); AB, adsorban miktarı ile pH'ın etkileşimini; AC, adsorban miktarı ile kalma zamanının etkileşimini; BC, pH ile kalma zamanının etkileşimini ve A², B² ve C², değişkenlerin karelerini sembolize etmektedir.

Parametre katsayılarının işaretleri değişkenlerin, değişken etkileşimlerinin ya da değişken karelerinin yanıt üzerindeki etkisini göstermektedir. Negatif parametre katsayıları değişkende yapılan artış ile yanıtın azaldığını gösterirken, pozitif parametre katsayıları değişken artışı ile yanıtta artış olacağını ifade etmektedir [176]. (**Denk. 49**) incelendiğinde değişken parametreleri arasında en yüksek pozitif değere sahip olan kalma zamanının (C), AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen giderimi üzerinde en fazla etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak naproksenin etkili bir şekilde

uzaklaştırılması için adsorban miktarının (A) ve pH'ın (B) etkisi de göz ardı edilmemelidir. Pozitif parametre katsayısına sahip bu iki değişken, adsorban miktarı (A) ve pH (B), arttıkça naproksen gideriminde yüzdesi artmaktadır. Dolayısıyla yüksek değerlere sahip bu değişken parametreleri, deneysel sistemin modellenmesi için anlamlı model terimleri olarak kullanılabilir. Kuadratik modelde adsorban miktarı ile kalma zamanının etkileşimi (AC), diğer ikili etkileşimler arasında en yüksek parametre katsayısına sahiptir. Bu nedenle naproksen gideriminde adsorban miktarı ile kalma zamanı etkileşiminin en fazla olduğu düşünülmektedir. Ayrıca negatif parametre katsayıları ile B^2 ve C^2 , değişkenlerin kareleri naproksen giderimde etkili olmadığı sonucunu göstermektedir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde gerçek ve model tarafından tahmin edilen yüzde giderim değerleri Çizelge 4.4 ve Şekil 4.24'te sunulmaktadır.



Şekil 4.24 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini yüzde giderim değerleri.

Şekil 4.24 incelendiğinde, AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini giderim yüzdelерinin düz çizgiye yakın bir yerde iyi bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç yüzde giderimin deneysel ve tahmin edilen değеrleri arasında mükemmel bir ilişki olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5'te yer alan düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2 arasındaki sadece 0,0107 değеrindeki fark ile gözlenen makul uyum, bu sonucu kanıtlar niteliktedir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonunda maksimum giderimi optimum proses koşullarında gerçekleştirmek için en etkili değışkenleri belirlemede kullanılan ANOVA varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, % 95 güven seviyesi ile regresyon modelinin uygunluğunun anlaşılması ve deneysel sonuçların ortalamasının önemli ölçüde farklı olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır [177]. Sentezlenen biyokompozit ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve kuadratik modele ait R^2 değеrleri Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 : AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve R^2 değеrleri.

Açıklayıcı değışken	Kareler toplamı	df	Ortalama Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	
Model	5473,79	9	608,20	808,51	< 0,0001	Önemli
<i>A-Adsorban miktarı</i>	1650,71	1	1650,71	2194,38	< 0,0001	
<i>B-pH</i>	575,79	1	575,79	765,43	< 0,0001	
<i>C-Kalma zamanı</i>	2195,00	1	2195,00	2917,93	< 0,0001	
<i>AB</i>	17,68	1	17,68	23,51	0,0019	
<i>AC</i>	83,23	1	83,23	110,64	< 0,0001	
<i>BC</i>	34,22	1	34,22	45,49	0,0003	
<i>A²</i>	8,73	1	8,73	11,61	0,0113	
<i>B²</i>	141,08	1	141,08	187,55	< 0,0001	
<i>C²</i>	738,93	1	738,93	982,30	< 0,0001	
Kalıntı	5,27	7	0,7522			
<i>Uyumsuzluk (Lack of Fit)</i>	4,32	3	1,44	6,09	0,0567	Önemli değil
<i>Saf Hata</i>	0,9457	4	0,2364			
Toplam	5479,06	16				
R²		Düzeltilmiş R²		Tahmini R²		
0,9990		0,9978		0,9871		

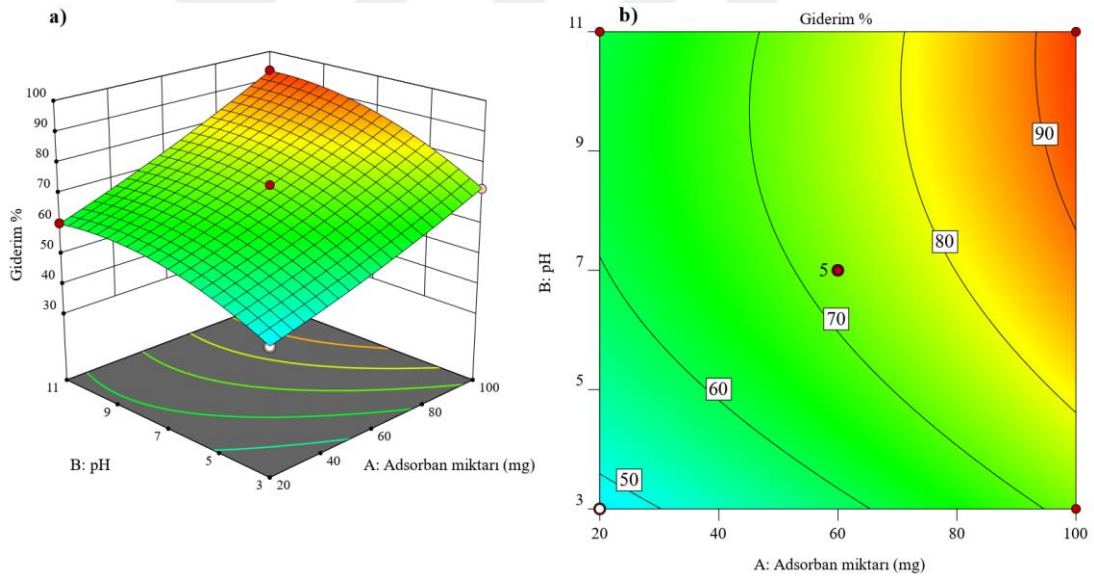
Anova analizi ile deneysel verilerin olasılık değeri (p-değeri), Fischer testi (F-değeri), R^2 değeri ve uyumsuzluk (Lack of fit) testleri incelenerek sonuçların güvenilirliği değerlendirilmektedir. Bu analize göre olasılık değeri (p-değeri)'nin 0,05'ten küçük olması istatistiksel olarak uygulanan modelin ve katsayı terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca uygulanan modelin anlamlı olabilmesi için ise F-değerinin nispeten yüksek olması gerekmektedir. İlaveten uyumsuzluk yani lack of fit'in p değeri, modelin deneysel veriler ile yeterince uyum sağlayıp sağlamadığını gösteren önemli bir parametre olup mutlaka önemsiz olmalıdır [178]. Çizelge 4.6'e göre kuadratik model için F-değeri 808,51 iken p-değeri $<0,0001$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Çizelge 4.6'da belirtilen R^2 değerinin 0,999 olduğu görülmektedir. 0,0001'den küçük p-değeri, oldukça yüksek F-değeri ve R^2 değeri, AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonunda kuadratik modelin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenler ile yanıt arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Bağımsız değişkenlerin (A, adsorban miktarı; B, pH; C, kalma zamanı), değişken etkileşimlerinin (AB, adsorban miktarı-pH; AC, adsorban miktarı-kalma zamanı; BC, pH-kalma zamanı) ve değişken karelerinin (A^2 , B^2 ve C^2) yanıt üzerindeki etkisi ANOVA analizi yardımıyla değerlendirilebilmektedir. Çizelge 4.6'ya göre A, B ve C'nin F-değeri sırasıyla 2194,38, 765,43 ve 2917,93 olarak hesaplanmıştır. A, adsorban miktarı, en yüksek F-değeri ile en etkili bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarına (A) çok yakın F-değerine sahip bir bağımsız değişken olan kalma zamanı (C) da oldukça yüksek etkiye sahiptir. Kuadratik model terimleri için F-değerleri göz önünde bulundurulduğunda naproksen yüzde gideriminde değişkenlerin etki sıralamasının $A > C > C^2 > B > B^2 > AC > BC > AB > A^2$ ($2194,38 > 2117,93 > 982,30 > 765,43 > 187,55 > 110,67 > 45,49 > 23,51 > 11,61$) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonunda kuadratik model için yapılan ANOVA analizinde p-değerleri incelendiğinde, tüm bağımsız değişkenlerin, değişken etkileşimlerinin ve değişken karelerinin 0,05'ten küçük olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.6'dan de açıkça görüleceği gibi, A, B, C, AC, B^2 , C^2 , BC, AB, A^2 ($<0,0001$, $<0,0001$, $<0,0001$, $<0,0001$, $<0,0001$, $<0,0001$, 0,0003, 0,0019, 0,0113) model terimleri anlamlı p-değerlerine sahiptir.

Tez çalışmasının bu bölümünde prosesin tekrar edilebilirliğini değerlendirmek amacıyla uyumsuzluk (Lack of fit) değeri de belirlenmiştir. Çizelge 4.6'ya göre AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde kuadratik model için uyumsuzluk (Lack of fit) değeri 0,0567 olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın incelenen bağımsız değişkenler ve çalışma aralıklarında anlamlı olabilmesi için uyumsuzluğun anlamsız yani 0,05'ten büyük olması gerekmektedir [175]. 0,05'ten büyük uyumsuzluk değerine dayanarak AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde belirlenen bağımsız değişken koşullarında kuadratik modelin tekrar edilebilir ve anlamlı olduğu güvenle ifade edilebilir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonda bağımsız değişkenlerin (adsorban miktarı, pH ve kalma zamanı) yanıt (naproksen yüzde giderim) üzerine etkisi 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri ile değerlendirilmiştir. Madde miktarı (A)-pH (B) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.25'te gösterilmektedir.

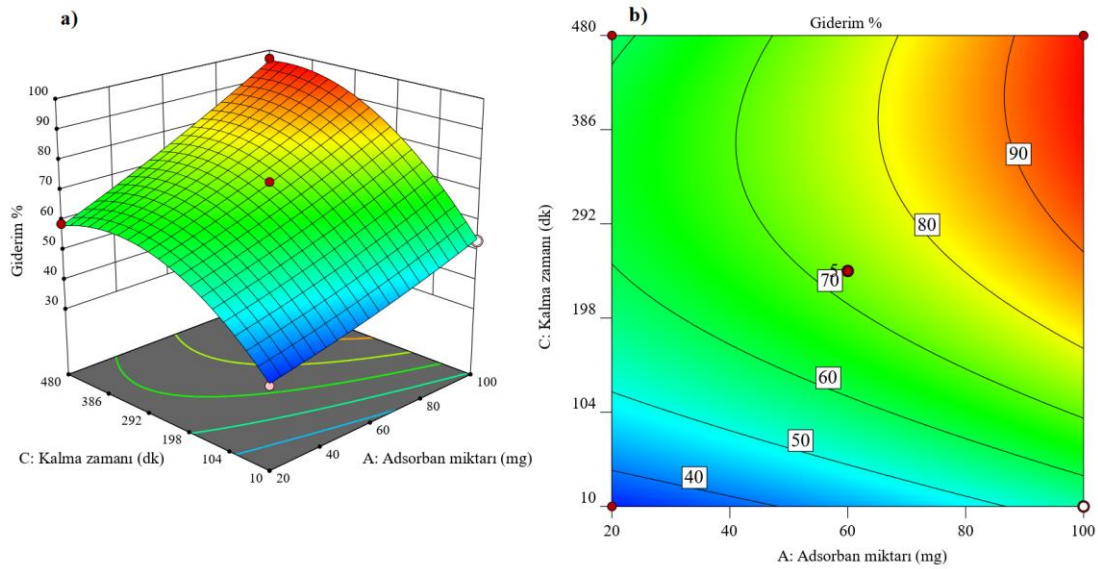


Şekil 4.25 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-pH (B) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.25 incelendiğinde 245 dk sabit kalma zamanı ile 20 mg adsorban miktarında ve 3,0 pH değerinde naproksen yüzde giderimi % 47,35 iken 100 mg adsorban miktarında ve 11,0 pH değerinde yüzde giderim % 93,31 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak adsorban miktarında ve pH'da gerçekleştirilen artış ile naproksen

yüzde gideriminin arttığı güvenle söylenebilmektedir. Ayrıca ikili parametre etkilerinin belirlendiği ANOVA analizine göre (Çizelge 4.6) de pH'a nazaran madde miktarının naproksen yüzde giderimi üzerinde daha etkili olduğu ifade edilebilir.

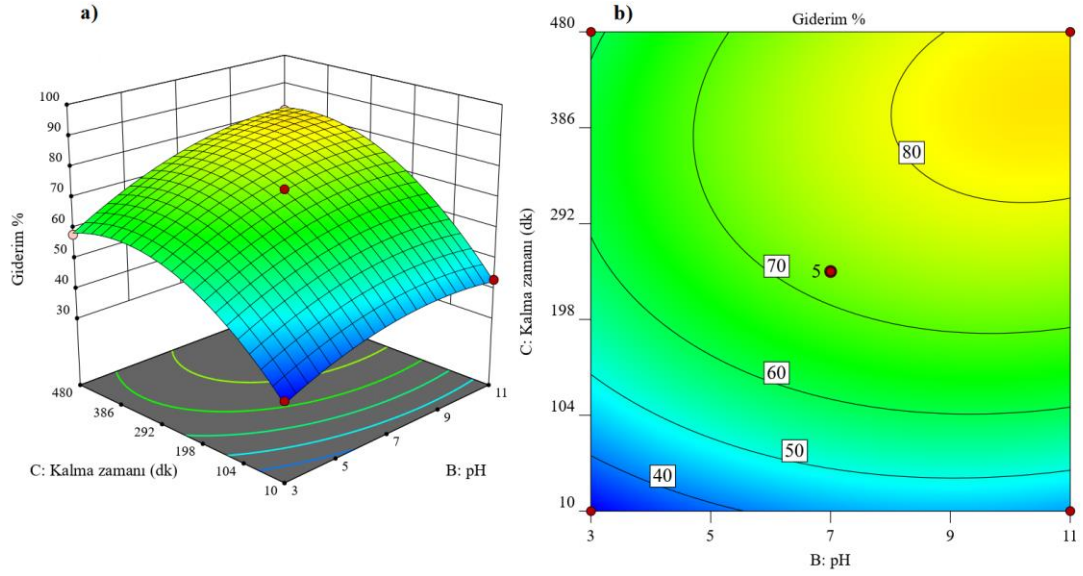
AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde madde miktarı (A)-kalma zamanı (C) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.26'de gösterilmektedir.



Şekil 4.26 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.26'da AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde bağımsız değişkenlerden pH, 7,0'da sabit tutularak madde miktarı ile kalma zamanı etkileşimi incelenmiştir. 20 mg adsorban miktarı ve 10 dk kalma süresi koşullarında naproksen yüzde giderimi % 33,65 iken, 100 mg adsorban miktarı ve 480 dk kalma süresi koşullarında bu değer % 97,01'e ulaşmıştır. Yüzde giderimde gözlenen bu artış, naproksen gideriminin adsorban miktarı ile kalma süresindeki artıştan pozitif etkilendiğinin kanıtıdır. Ayrıca Çizelge 4.6'da bulunan ANOVA analizine göre de her iki değişkenin de oldukça etkili birer parametre olduğu belirlenmiştir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.27'de gösterilmektedir.



Şekil 4.27 AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonunda pH ve kalma zamanı ikili parametresinin yüzde giderim üzerine etkisi Şekil 4.27’de incelenmiştir. 60 mg sabit adsorban miktarında 3,0 pH ve 10 dk kalma zamanı koşullarında naproksen yüzde giderim % 32,3 iken, 11,0 pH ve 480 dk kalma zamanı koşullarında naproksen yüzde giderimi % 80,63’tür. pH ve kalma zamanındaki artış ile naproksen yüzde gideriminin arttığı açıkça görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.6’da bulunan ANOVA analizine göre de kalma zamanını pH’a nazaran daha etkili bir parametre olduğu bilinmektedir.

AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonunu daha detaylı incelemek için kullanılan, Design Expert 12 yazılımı ile gerçekleştirilen yanıt yüzey yöntemi olan Box-Behnken tasarımı ile maksimum yüzde giderime karşılık bağımsız değişkenlerin optimizasyon sonuçları Çizelge 4.7’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.7 : AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde optimum standartlar ve optimizasyon değerleri.

Optimizasyon standardı					
		Hedef	Alt sınır	Üst sınır	
A:Adsorban miktarı		aralık	20	100	
B:pH		aralık	3	11	
C:Kalma zamanı		aralık	10	480	
% Giderim		maksimize	32,3	100	
Optimum değerler					
Sayı	Adsorban miktarı (mg)	pH	Kalma zamanı (dk)	% Giderim	Arzu edilebilirlik
1	100	7,95	433,56	99,57	1,0

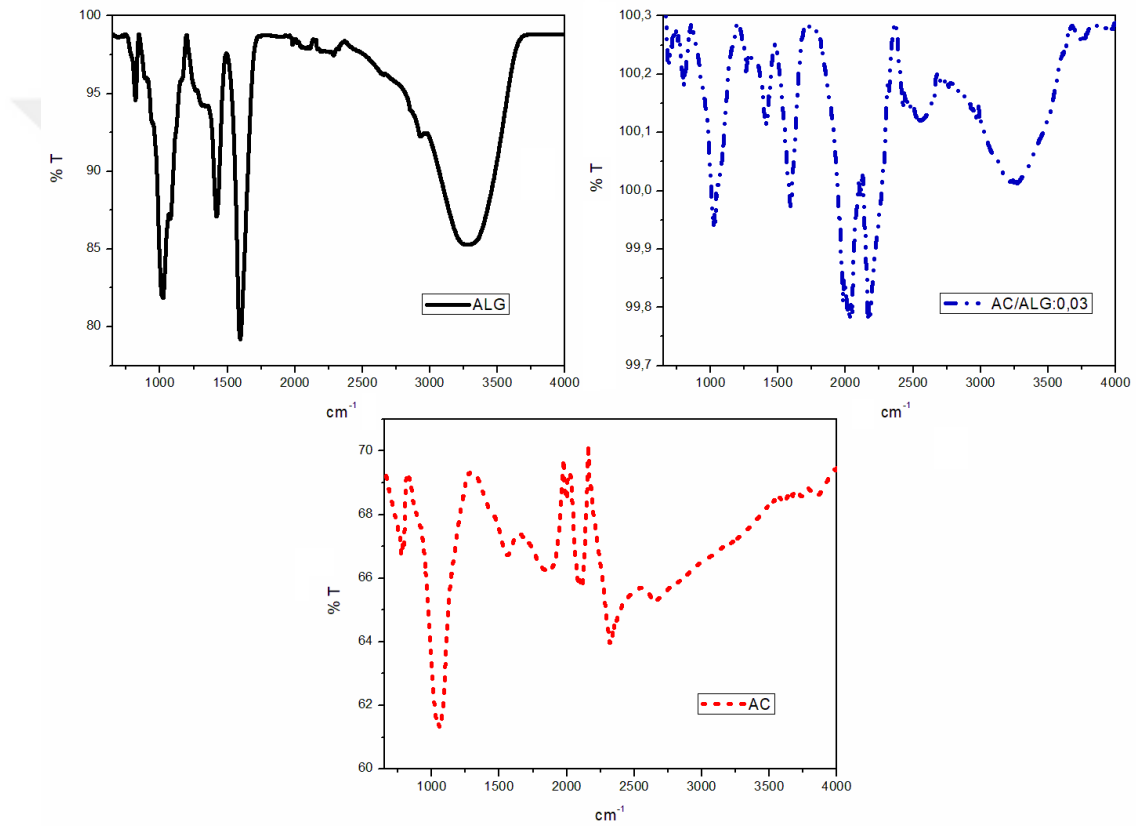
Çizelge 4.7’ye görüldüğü gibi optimum proses değişkenleri adsorban miktarı, pH ve kalma zamanı için sırasıyla 100 mg, 7,95 ve 433,56 dk olarak belirlenmiştir. Bu proses koşullarında naproksen giderimi % 99,57’dir ve Box-Behnken tasarımı için Design Expert 12 tarafından hesaplanan arzu edilebilirlik 1’dir.

Azizi ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, perlit ile modifiye edilmiş toprak üzerinde mantar ilacının (fungisit, Vapam) adsorpsiyonu için yanıt yüzey metodolojisine dayanan Box-Behnken tasarımı ile farklı çalışma koşullarının sorpsiyon üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Fungisit başlancık konsantrasyonu 1,6 mg/L olacak şekilde, pH (2, 5, 8), sıcaklık (15°C, 25°C ve 35°C), çalkalama süresi (2 Sa, 13 Sa, 24 Sa) ve modifiye edilmiş perlit yüzdesi (% 0, % 2 ve % 4) koşullarında dört faktörlü üç seviyeli Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Box-Behnken tasarımı sonuçlarına göre en uygun modelin kuadratik olduğu belirlenmiştir. Modelin uyumsuzluk (lack of fit değeri) 0,756 olarak tespit edilmesi ile modelin tekrar edilebilirliğinin iyi olduğu belirtilmiştir. Kuadratik model ile optimum proses koşulları 3,57 pH, 15°C sıcaklık, 3,5 saat çalkalama süresi ve modifiye edilmiş toprakta % 4 perlit olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında kuadratik model ile hesaplanan Vapam adsorpsiyon kapasitesi 12,88 µg/g iken deneysel olarak belirlenen kapasite 13,14 µg/g’dır. Birbirine çok yakın belirlenen adsorpsiyon kapasitelerine dayanarak Box-Behnken tasarımı ile uyumlu bir çalışma yapılabileceği ileri sürülmüştür [178].

4.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi

4.2.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Aljinat (ALG) ve aktif karbonun (AC) birbiri arasındaki iletişimini ve sentezlenen numunelerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla numunelere 650-3650 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR analizleri yapılmıştır ve FTIR spektrumları Şekil 4.28’de gösterilmiştir.



Şekil 4.28 AC, ALG, AC/ALG:0,03 boncuklarının FTIR spektrumları.

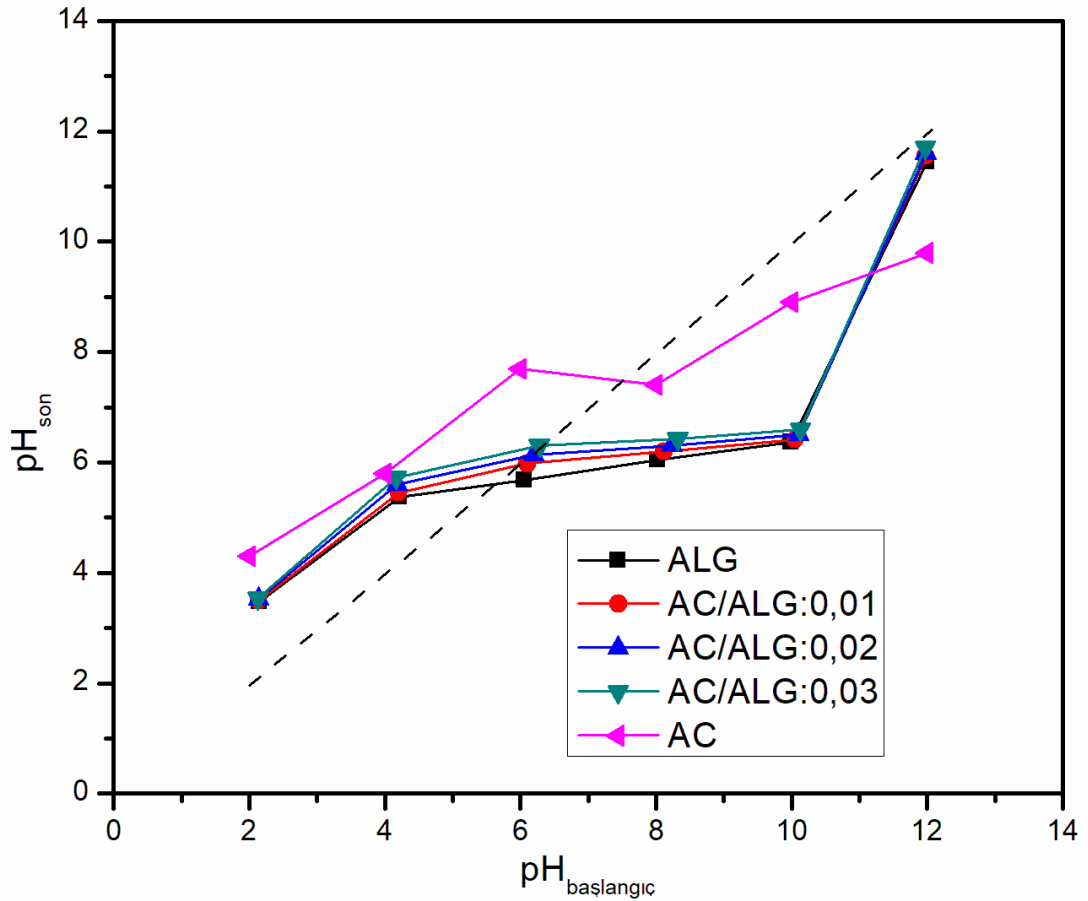
Şekil 4.28’e göre AC’un FTIR spektrumunda 2850 cm^{-1} ’de görülen pik CH_2 grubundan kaynaklanan asimetrik ve simetrik C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. 2300 cm^{-1} ’de görülen keskin pik ile 2100 cm^{-1} ’de görülen nispeten daha geniş pik ise sırasıyla C-O bağlarını ve C=C=C alken grubunu temsil etmektedir. 1700 cm^{-1} ’deki bant karboksil grubuna ait C=O gerilmesi ile açıklanırken, 1000 cm^{-1} ’deki pik ise oksitlenmiş bantlarını ve karboksilli asitlerdeki C=O gerilmeleri ile tanımlanmaktadır [179].

Şekil 4.28 incelendiğinde, ALG boncuklarına ait FTIR spekturumunda, yaklaşık olarak 3300 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarının --OH gerilme titreşimlerine ait bir absorpsiyon piki ile 2950 cm^{-1} 'de alifatik C--H gerilmesine ait pik görülmektedir. 1610 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler, sırasıyla karboksil gruplarından kaynaklanan asimetrik ve simetrik C=O bağlarına aittir. 1095 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} ve 1035 cm^{-1} civarındaki ana bantlar aljinat tanelerinin C-O bandının titreşimini, C-C germe titreşimini ve C-C bükülmesini temsil etmektedir [64, 66].

AC/ALG:0,03 boncukların FTIR spektrumları incelendiğinde ise, AC ve ALG boncuklarına kıyasla anlamlı farklar belirlenmiştir. AC/ALG taneciklerinde O-H bağlarının (3300 cm^{-1}) ve asimetrik ve simetrik C=O bağlarının (1610 ve 1450 cm^{-1} 'de) gerilme titreşiminin adsorpsiyon bölgesi, ALG boncuklarınıninkine kıyasla önemli ölçüde daha düşük yoğunlukta görülmüştür. Bu farklılıklar AC'nin --OH ve COO-- alginat gruplarına katılımından kaynaklanmaktadır. Bantlardaki değişim, AC ve ALG arasındaki etkileşimin bir kanıtıdır ve AC-ALG boncuklarının başarılı bir şekilde sentezlendiği güvenle belirtilebilir [64, 66].

Larosa ve ark. yaptığı bir çalışmada, kalsiyum aljinat boncuklarına ait FTIR analizi bulunmaktadır. Bu analize göre aljinatın $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında O-H bağlarını gösteren bir adsorpsiyon piki bulunurken $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H bağlarının gerilme titreşimlerini ifade eden pik yer almaktadır. 1649 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} 'da bulunan keskin pikler ise sırasıyla karboksilat iyonlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 1107 cm^{-1} , 935 cm^{-1} civarındaki ana bantlar ise aljinat tanelerinin C-O bandının titreşimini, C-C germe titreşimini göstermiştir. Larosa ve ark. yapmış olduğu çalışma ile tez çalışmamızın bu bölümünde bulunan sonuçlar güçlü benzerlik taşımaktadır [180].

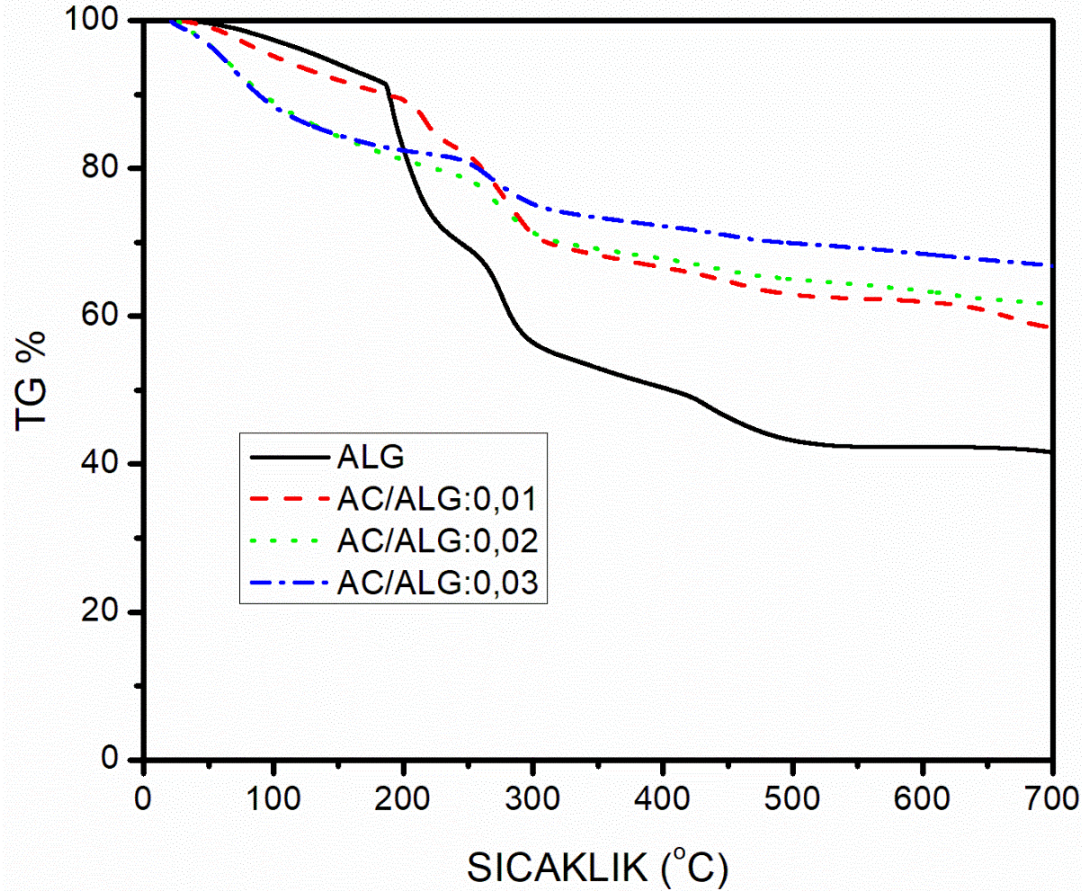
Adsorbanın yüzey özelliklerini belirlemede önemli bir analiz olan pH_{pzc} sıfır yük noktası, AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için pH_{son} ile $\text{pH}_{\text{başlangıç}}$ arasındaki $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = \text{pH}_{\text{son}}$ çizgisinden geçen eğri ile belirlenmiştir ve Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



Şekil 4.29 AC, ALG, AC/ALG boncuklarının sıfır yük noktası.

Adsorpsiyon kapasitelerinin pH ile değişimini anlamak için, mikro kirleticinin pKa asit ayrışma sabitinin logaritması ile adsorbanın sıfır yük sabiti arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Ayrıca bir adsorbanın çözelti pH'ına bağlı yüzey yükleri, sıfır yük noktasının üzerinde negatif değer aldığı bilinmektedir [181]. Şekil 4.29 incelendiğinde, AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının pH_{pzc} sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,3, 5,6, 5,9, 6,2 ve 6,35 olarak bulunmuştur ve sıfır yük noktaları üzerindeki tüm çözelti pH'larında adsorbanlar negatif olduğu sonucuna varılmıştır. ALG boncuklarına AC eklenmesi ile AC'un ALG matrisinin O-H, COO- gruplarına büyük ölçüde bağlandığı FTIR analizi ile bilinmektedir (Şekil 4.28). Boncukların yüzey yapılarında gerçekleşen bu değişiklik O-H ve COO- gruplarında deprotonizasyona sebep olmuştur ve AC/ALG (0,01-0,03)'ün sıfır yük noktası artmıştır [64].

ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25°C-700 °C arasında ağırlık kayıplarının türev eğrilerini gösteren TGA termogramları Şekil 4.30’da yer almaktadır.



Şekil 4.30 ALG, AC/ALG boncuklarının TGA termogramları.

Şekil 4.30’daki TGA termogramları incelendiğinde, tüm kompozitlerin ısı bozunmaya 50 °C’nin üzerinde başladığı görülmektedir. Su kaybı olayından ayrı olarak AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 biyokompozit malzemelerin ana zincirlerinde sırasıyla 82 °C, 76°C ve 75°C’de hızlı bozunma başlamasına rağmen ALG boncuklarında bu sıcaklık 196 °C ‘dir. Termogramlardaki bu ayrışma AC’nun boncuklara dâhil edilmesiyle polimer yapısındaki kristallenmenin azalmasına ve dolayısıyla bozunma sıcaklığını düşürmesine atfedilebilir [64, 66, 171].

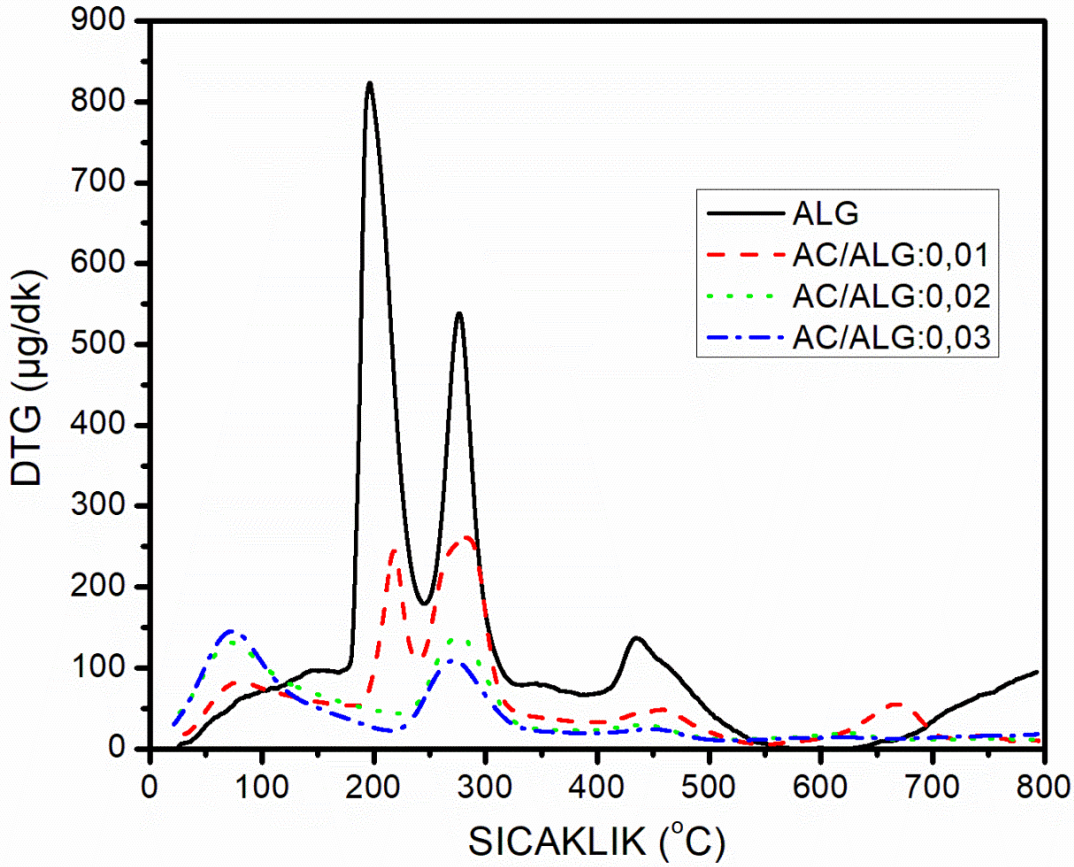
Şekile 4.30’e göre ALG boncukları 410 °C’de ağırlığının % 50’sini kaybetmesine rağmen aynı sıcaklıkta AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 biyokompozitleri sırasıyla ağırlığının % 34, % 33 ve % 28’ini kaybetmiştir. Sıcaklık daha fazla arttığında ise ALG boncukları ile AC içeren AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02

ve AC/ALG:0,03 boncukları arasında ağırlık kaybı farkının giderek arttığı tespit edilmiştir. 600 °C’de ALG boncukları termal olarak stabil olmamasına ve % 60’ının parçalanmasına rağmen, 600°C’den daha yüksek sıcaklıklarda aktif karbon içeren AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının ağırlığının sırasıyla % 62, % 64 ve % 69’unun korunduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre AC ile modifikasyon sonrasında ALG boncuklarının ısı bozunma hızlarının yavaşladığı ve termal stabilitesinin arttığı belirlenmiştir [64, 66].

Li ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, sodyum aljinat (SA) ve lantan (III) iyonları ile sodyum alginat (La-SA) hidrojenleri yer almaktadır. Sentezlenen sodyum aljinat hidrojenleri su kaybı haricinde polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık 190 °C olarak tespit edilmiştir. Ayrıca 300 °C-600 °C arasında polimer ağırlığının yaklaşık % 40’ı korunurken bu tez çalışması ile benzer sonuçlar içermektedir [182].

Alsohaimi ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, verimli bir 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) uzaklaştırma sorbenti olarak kullanılmak üzere, sodyum aljinat (Alg), p-siklodekstrin (p-CD), jelatin (GP) ve aktif karbon (AC) ile hazırlanan polimerik boncuklar yer almaktadır. Bu çalışmada üretilen (Alg*β-CD/GP) boncuklara AC katılımının etkisi, termal gravimetrik analiz ile incelenmiştir. 100 °C’nin altında boncukların ağırlıklarında gözlenen kayıp, neme ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş suya atfedilirken, üretilen boncuklara AC katılımının termal stabilitesi üzerinde olumsuz bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu davranış, gözeneklilik artışına ve dolayısıyla imal edilen boncukların sertliğinde bir azalmaya atfedilirken termal kararlılığı artırmak için AC kullanımının uygun olmadığı ileri sürülmüştür. Literatürde yer alan bu çalışmada ileri sürülen termal stabilite sonuçları, mevcut tez çalışmamızda yer alan sonuçlardan oldukça farklıdır [183].

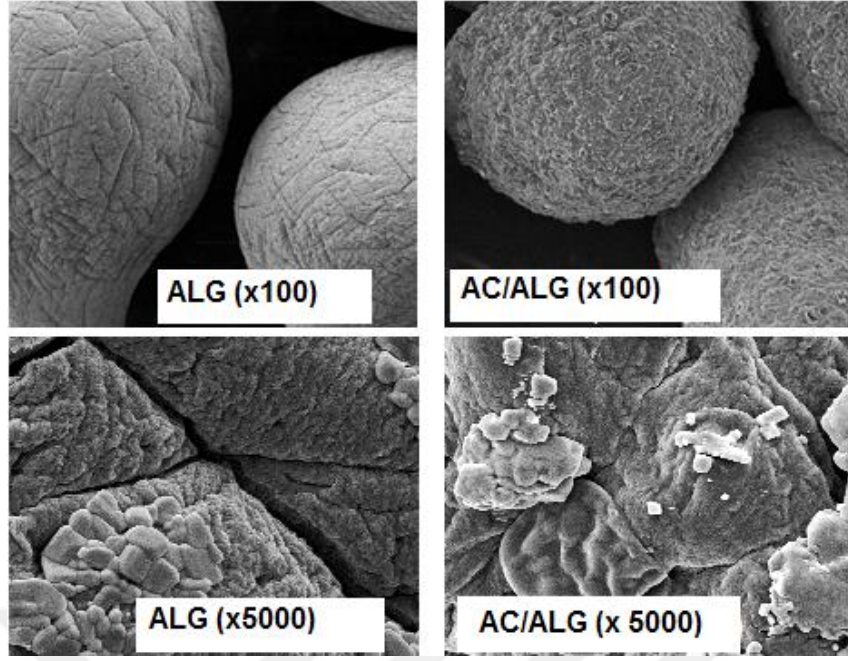
ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 biyokompozit malzemelerin ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25 °C-800 °C arasında sıcaklık, zaman ile ağırlık değişim hızını ve zirvesini karakterize eden DTG termogramları Şekil 4.31’de yer almaktadır.



Şekil 4.31 ALG, AC/ALG boncuklarının DTG termogramları.

Şekil 4.31 incelendiğinde 25 °C-800 °C arasında ALG boncuklarının bozunma hızlarının tüm AC/ALG:(0,01-0,03) boncuklarına kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. ALG boncukları 200°C, 260 °C ve 430°C’de suyun uzaklaştırılması ve polimerin uç zincir gruplarının bozunmasına işaret eden üç bozunma aşamasına sahiptir. Aktif karbon ile modifikasyon sonrasında AC/ALG:0,01 boncukları 238 °C, 256 °C, 456 °C ve 672 °C ‘de olmak üzere dört bozunma bölgesine sahip iken AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları sırasıyla 71 °C, 278 °C, 442 °C’de ve 72 °C, 268 °C, 456 °C’de üç bozunma bölgesine sahiptir. ALG boncuklarına AC eklenmesi sonrasında termogramların şiddetinde gözlenen azalma ile bozunma hızlarında ciddi bir düşüş tespit edilmiştir. Böylece modifikasyonun termal stabiliteyi arttırdığı söylenebilir [64, 66].

ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 biyokompozit malzemelerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.32’te gösterilmiştir.



Şekil 4.32 ALG ve AC/ALG biyokompozitlerin yüzey bölgelerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.32 incelendiğinde, ALG boncuklarının yüzeyinin uzun mikro çatlaklarla doludur. Açıkça görüldüğü gibi, tek biçimli bir alan sağlayan ve tamamen polimerin yüzeyini kaplayacak şekilde yüzey üzerinde sayısız mikro çatlak (yaklaşık 500 μm) tespit edilmiştir. Bu morfoloji ALG boncuklarının mikro yapısına AC'nu yerleştirmek için yapının çok uygun olduğunu göstermektedir.

AC/ALG taneciklerinin yüzeyine odaklanıldığında ise, AC yapısının ALG boncuklarının yüzeyinde toplandığı ve uniform bir alan sağladığı görülmektedir. Bu yapı AC ve ALG moleküler yapısı arasındaki etkileşimin bir kanıtıdır. Ayrıca, AC/ALG boncukları üzerindeki AC'nun varlığı, çok sayıda potansiyel aktif bölge ve alıcı bölgeler oluşmasına neden olmuş ve bu nedenle naproksen adsorpsiyonunun artmasına zemin hazırlamıştır. ALG ve AC/ALG boncuklarının SEM görüntüleri arasındaki karşılaştırmaya dayanarak, AC/ALG üzerine yerleştirilen AC tarafından oluşturulan yeni yüzey morfolojisinin kompozit yüzeyini naproksen adsorpsiyonu için çekici hale getirdiği güvenle ifade edilebilir [64, 66].

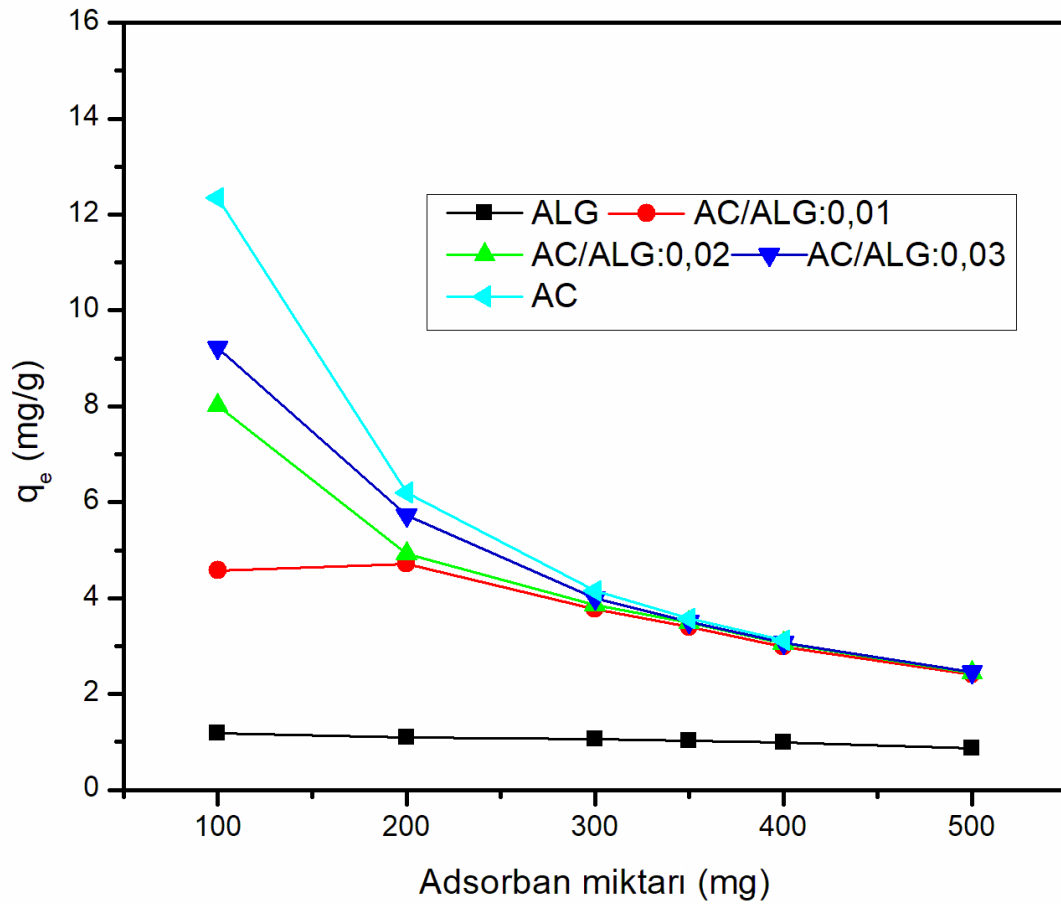
Saloglu ve Sahin'in yapmış olduğu bir çalışmada, spirulina biyokütlesi (SP) ile hazırlanmış aljinat boncuklarının SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM mikrograflarında aljinat boncuklarının gözenekli yapı değil de sayısız mikro çatlaklı bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. İlaveten % 1 spirulina ile modifikasyon

sonrasında aljinat boncuklarında benzer çatlakların varlığı ile birlikte daha kısa mikro kırıkların varlığı tespit edilmiştir [184].

4.2.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemelerin Naproksen Adsorpsiyon Uygulaması

4.2.2.1 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen adsorpsiyon koşullarının değerlendirilmesi

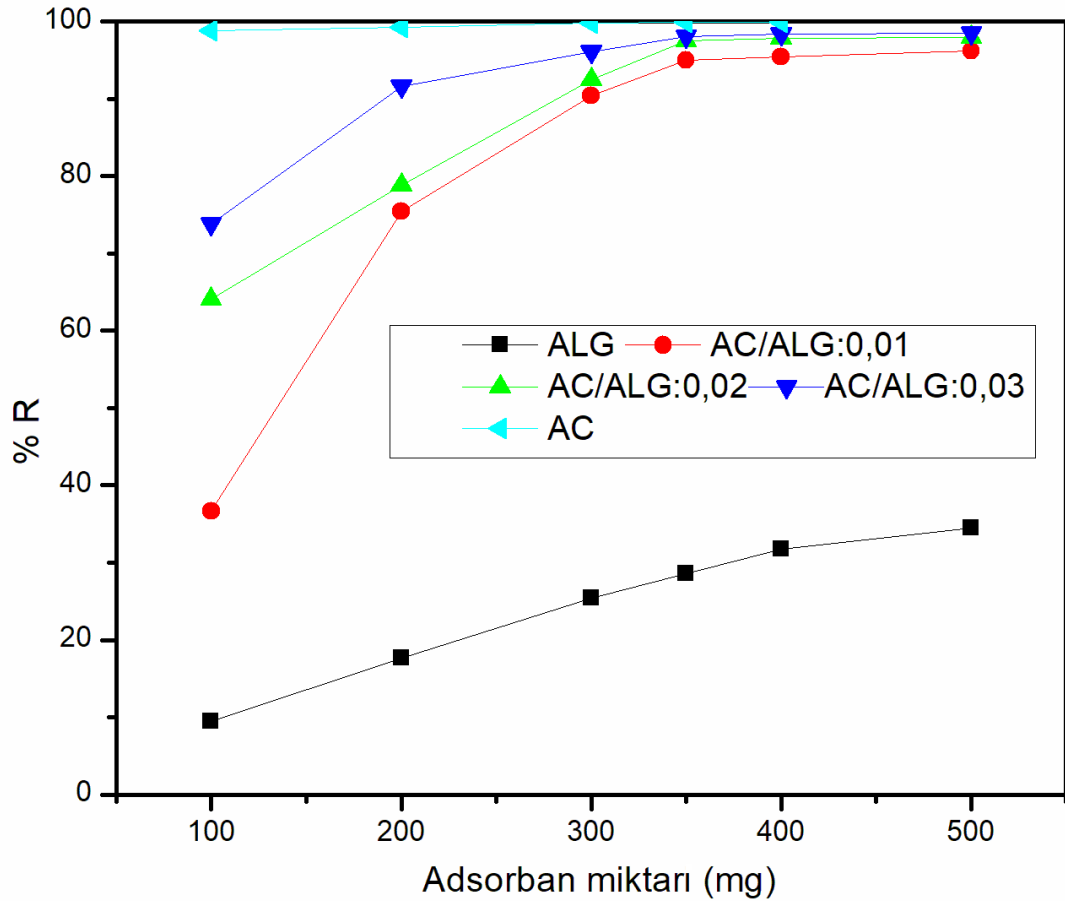
Adsorban miktarının naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler farklı miktarlarda AC, ALG ve AC/ALG:(0,01-0,03) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 100-500 mg arası, pH değeri 5,03, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. Kullanılan adsorban miktarlarına karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.33'te gösterilmektedir.



Şekil 4.33 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.33'e göre AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının 100 mg'ı ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla; 12,3 mg/g, 1,2 mg/g, 4,6 mg/g, 8,0 mg/g ve 9,2 mg/g'dır. Benzer şekilde aynı boncukların 350 mg'ı ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla; 3,6 mg/g, 1,0 mg/g, 3,4 mg/g, 3,48 mg/g ve 3,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. 100 mg'dan 350 mg'a yükseltilen adsorban miktarı adsorpsiyon kapasitelerinde sırasıyla; 2,9, 1,2, 1,4, 3,3 ve 2,6 kat azalmaya sebep olmuştur. Tüm numuneler için 350 mg adsorban miktarından sonraki değerlerde adsorpsiyon kapasiteleri neredeyse aynı değerleri göstermektedir.

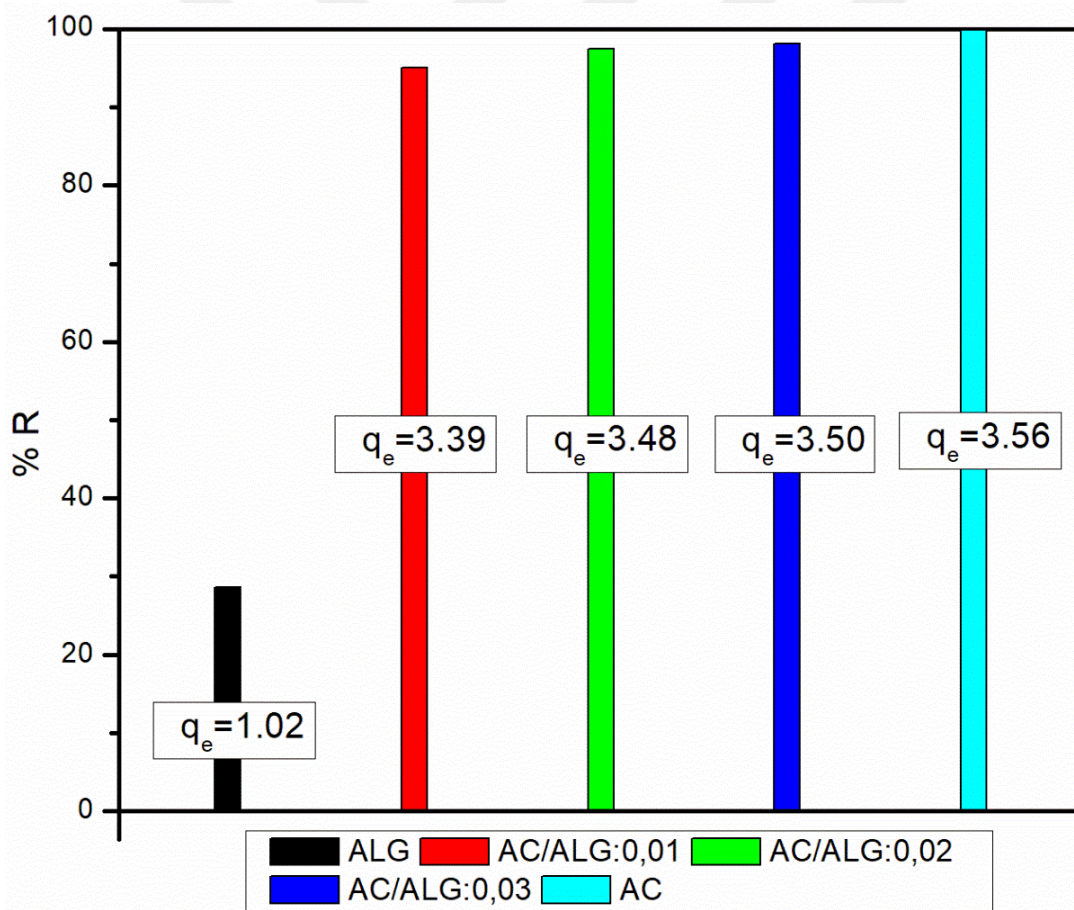
AC ve ALG, AC/ALG:(0,01-0,03) boncuklarının pH değeri 5,03, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat deney koşullarında adsorban miktarına karşı yüzde giderim değerleri Şekil 4.34'te gösterilmektedir.



Şekil 4.34 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde adsorban miktarının yüzde giderim üzerine etkisi.

Şekil 4.34 incelendiğinde 100 mg adsorban dozajında naproksen yüzde giderim miktarları (% R), AC için % 98, ALG için % 9,5, AC/ALG:0,01 için % 37, AC/ALG:0,02 için % 64 ve AC/ALG:0,03 için % 74 iken; 350 mg adsorban dozajında naproksen yüzde giderim miktarları (% R) sırasıyla % 99, % 29, % 95, % 97 ve % 98'dir. 100 mg'dan 350 mg'a yükseltilen adsorban miktarı, AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının naproksen giderim yüzdelerinde sırasıyla 1,01, 3,1, 2,6, 1,5 ve 1,3 kat artışa sebep olmuştur. Üstelik biyokompozitlerin 350 mg'ında naproksen giderim yüzdesi maksimuma ulaştığı, sonraki değerlerde ise sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlardan dolayı her bir numune için optimum adsorban miktarı 350 mg olarak belirlenmiştir.

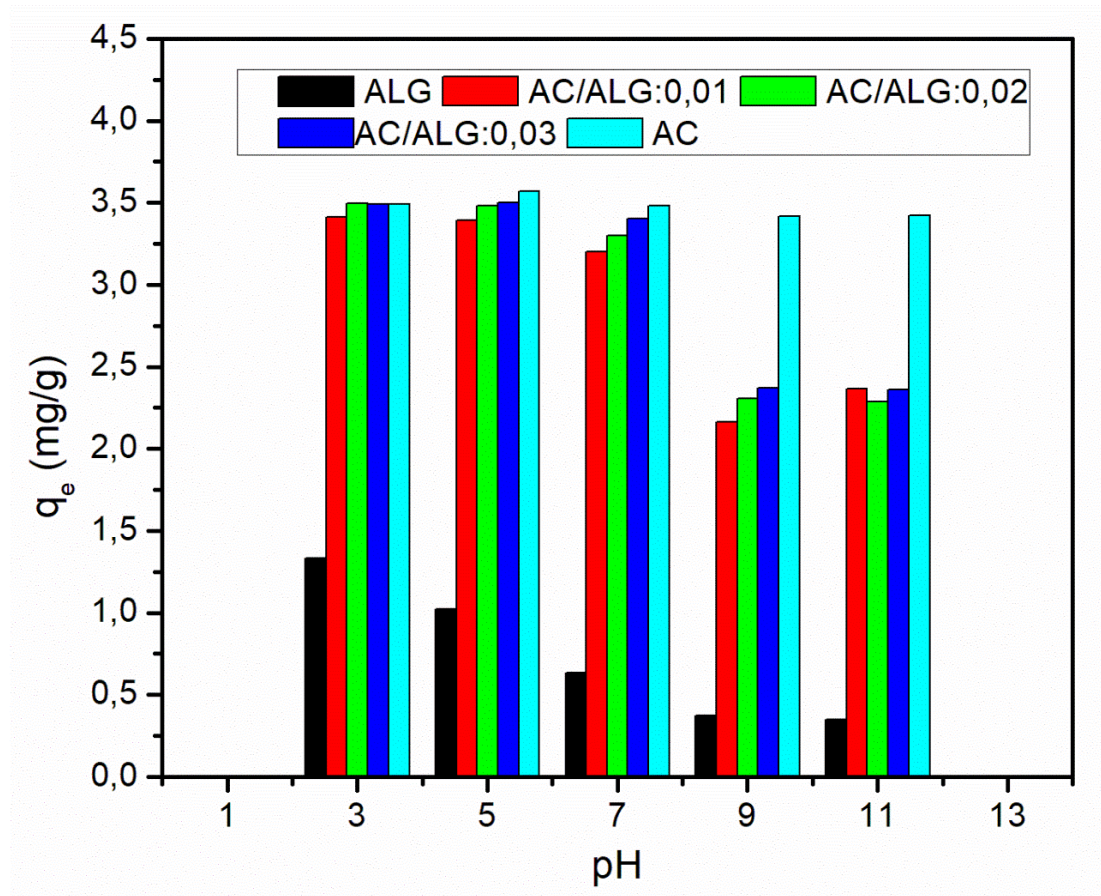
Sentezlenen boncukların optimum adsorban miktarına karşılık naproksen giderim yüzdesi (% R) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Şekil 4.35'te gösterilmektedir.



Şekil 4.35 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde optimum adsorban miktarının (350 mg) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim üzerine etkisi.

Şekil 4.35 incelendiğinde 350 mg adsorban miktarı ile AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının naproksen giderim yüzdeleri (% R) sırasıyla, % 99, % 29, % 95, % 97 ve % 98 iken adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 3,56 mg/g, 1,02 mg/g, 3,39 mg/g, 3,48 mg/g ve 3,50 mg/g'dır. Modifikasyon sonrasında boncuklarda artan AC oranı ile naproksen giderim yüzdelerinde ve adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir artış olduğu açıkça görülmektedir.

pH'ın naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler değişen pH değerlerinde (3,0, 5,0, 7,0, 9,0 ve 11,0) gerçekleştirilmiştir. AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde pH'ın etkisini incelerken gerçekleştirilen deney koşulları adsorban miktarı 350 mg, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. Değişen pH değerlerine karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (q_e) Şekil 4.36'da gösterilmektedir.

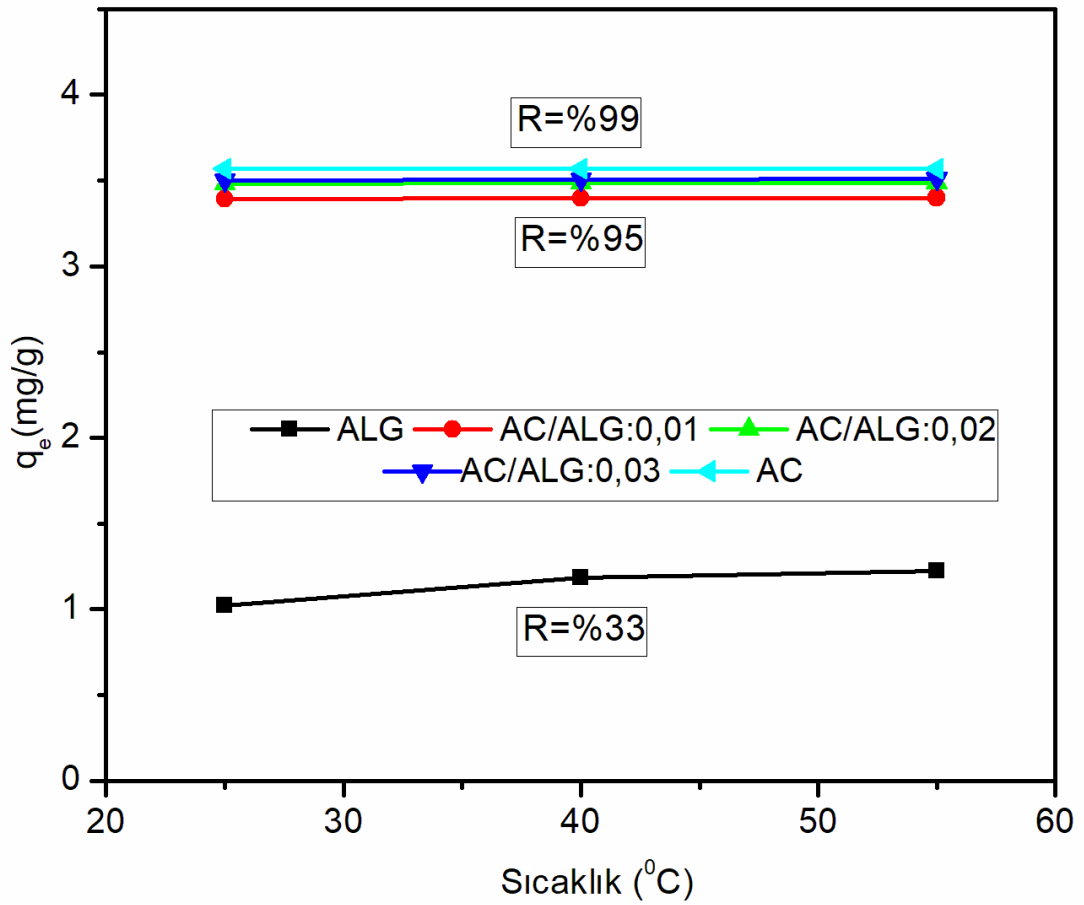


Şekil 4.36 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.36 incelendiğinde pH 11,0'de AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının q_e adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 3,42 mg/g, 0,35 mg/g, 2,36 mg/g, 2,28 mg/g ve 2,36 mg/g iken aynı boncukların pH 7'de q_e adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 3,48 mg/g, 0,63 mg/g, 3,21 mg/g, 3,30 mg/g ve 3,40 mg/g'dır. 11,0'den 7,0'e düşen çözelti pH'ı ile adsorpsiyon kapasitelerinde sırasıyla, 1,01, 1,8, 1,36, 1,44 ve 1,44 kat artış göstermiştir. Tüm biyokompozitler için pH 3,0-7,0 arasında ise adsorpsiyon kapasiteleri neredeyse aynı kalmıştır. Tespit edilen q_e değerleri, bazik pH'lardan ziyade asidik ve nötr çözelti pH'larında çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların boncukların çeşitli pH değerlerinde OH, C-O ve C=O grupları ile naproksen molekülünün etkileşimi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının pH_{pzc} sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,3, 5,6, 5,9, 6,2 ve 6,35 olduğu ve biyokompozitlerin sıfır yük noktalarının üzerinde negatif olduğu bilinmektedir (Şekil 4.29). Naproksen bileşiğinin pK_a değeri ise 4,15'tir [142]. Bu nedenle, pH 3,0-6,0 aralığında, naproksendeki karboksil grupları nötr protonlu formlardan negatif yüklü protosuz formlara geçer. Bu nedenle bazik pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitelerindeki azalma adsorban ile aynı negatif yüke sahip naproksen moleküllerinin birbirini itmesi ile açıklanmaktadır. pH, 9,0 ve 11,0'a yükseltildiğinde, çözeltideki çok sayıda O-H grubunun boncukların aktif bölgelerine ulaşmak için negatif naproksen gruplarıyla rekabet etmekte ve dolayla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Özetlemek gerekirse, pH 3,0 ile 7,0 arasında olduğunda, tüm boncukların yüzeyleri pozitif olarak yüklenmektedir ve bu da adsorbandaki O-H grupları ile naproksen arasında hidrojen bağları ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, nötr pH'ların altında belirlendiğinden dolayı pH 5,03 naproksen adsorpsiyonu için optimum pH değeri olarak seçilmiştir [64, 66].

Moed ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, naproksen gideriminde kullanılmak üzere Pisum sativum podlarından (N-PSPB) elde edilen nano ölçekli küresel biyokömürün nişasta hidrojel (SHGL) ile kapsüllenmesiyle (N-PSPB/SHGL) nanosorbent sentezlenmiş ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Bu çalışmada N-PSPB/SHGL nanosorbentin pH_{pzc} sıfır yük noktası 4,0 ve naproksenin pK_a değerinin 4,6 olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada nanosorbent ile naproksen arasında elektrostatik çekim nedeniyle naproksen adsorpsiyonunun asidik koşullarda en fazla, bazik koşullarda ise en az olduğu bulunmuştur [153].

Sıcaklığın naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler değişen sıcaklıklarda (25°C, 40°C, 55°C) gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 350 mg, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, pH değeri 5,03, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının sıcaklıkğa karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.37’de gösterilmektedir.



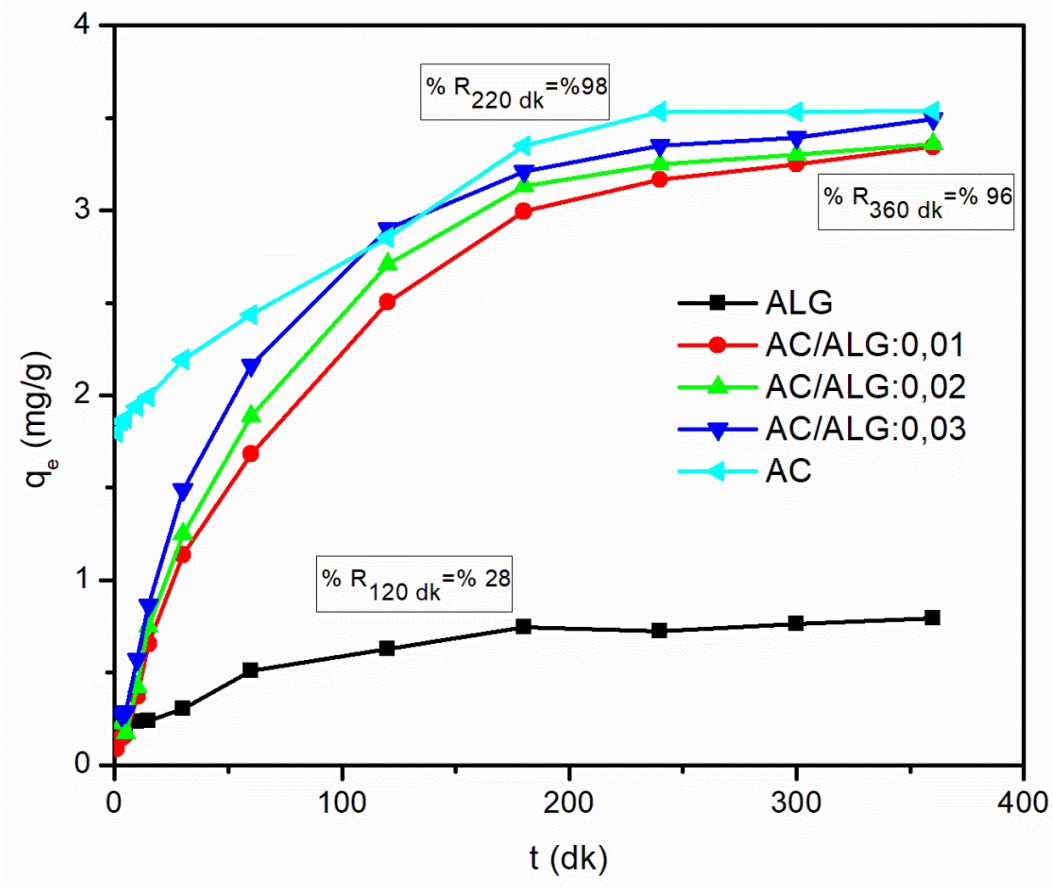
Şekil 4.37 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.37 incelendiğinde 25 °C’de AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 3,56 mg/g, 1,02 mg/g, 3,39 mg/g, 3,48 mg/g ve 3,50 mg/g iken aynı boncukların 55 °C’de adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 3,56 mg/g, 1,22 mg/g, 3,40 mg/g, 3,49 mg/g ve 3,51 mg/g’dir. 25°C’den 55°C’ye yükseltile sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse değişmediği tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile enerji içeriğinin artması boncukların çözeltide kalabilmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğunu

göstermektedir. Bu sonuçlara dayanarak AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir.

Önal ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, iki tür beyaz polimerik atıktan elde edilen BK4 ve siyah polimerik atıktan elde edilen SK4 aktif karbon sentezlenerek sıcaklığın naproksen giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmaya göre 25 °C'den 50 °C'ye yükseltile sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitelerinde yaklaşık yüzde bir artış sağlandığı belirlenmiştir. Bizim tez çalışmamızdaki sonuçlar ile oldukça bezerlik taşımaktadır [142].

AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonunun zamanla ilişkisini belirlemek amacıyla 0-360 dk aralığında, 350 mg adsorban miktarı ile 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonda 5,03 pH değeri ve 140 rpm karıştırma hızı koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.38'de gösterilmektedir.



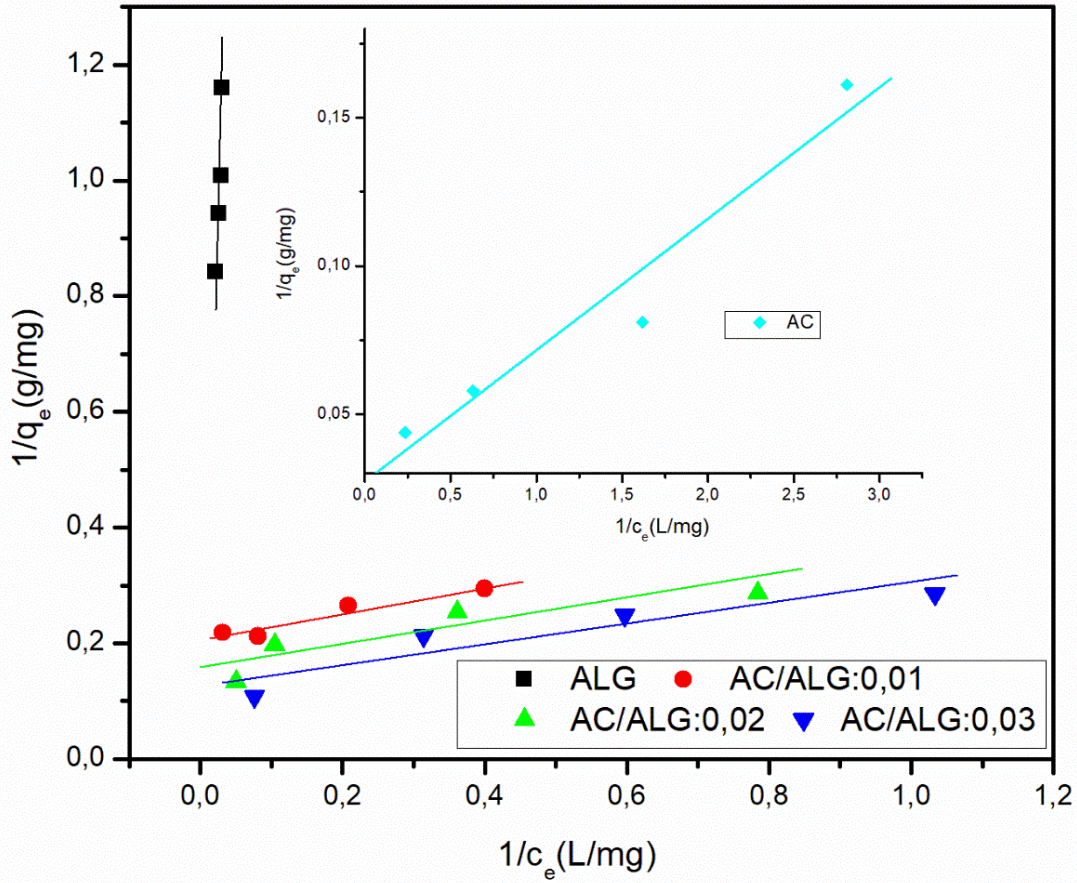
Şekil 4.38 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.38 incelendiğinde AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının denge anında adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 3,53 mg/g, 0,79 mg/g, 3,34 mg/g, 3,36 mg/g ve 3,49 mg/g iken aynı biyokompozitlerin dengeye ulaşma süreleri sırasıyla 220 dk, 120 dk, 360 dk, 240 dk ve 240 dk'dır. ALG biyokompoziti 120 dk içerisinde dengeye ulaşmasına rağmen bu sürede sadece % 28 giderim ile en düşük naproksen yüzde giderim değerine sahiptir. Ayrıca AC, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının belirtilen denge sürelerinde (220 dk, 360 dk, 240 dk ve 240 dk) naproksen yüzde giderimleri sırasıyla, %98, % 93, % 94 ve % 97'dir. Bu sonuçlar, kompozitlerde artan AC oranı ile adsorpsiyonun hızlandığını böylece AC/ALG:0,03 biyokompozitinin modifikasyonunun fazlasıyla elverişli olduğunu göstermektedir.

Ramírez ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, FeBTC metal organik çerçeve saf ve Fe_3O_4 ile modifiye edilerek naproksen gideriminde kullanılmıştır. Bu çalışmaya göre modifikasyon sonrasında adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık iki kat arttığı ve dolayısıyla Fe_3O_4 ile modifiye FeBTC'nin modifiye edilmemiş FeBTC'nin maksimum kapasitesine 5 katı daha az sürede ulaştığı belirtilmiştir [174].

4.2.2.2 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izotermi

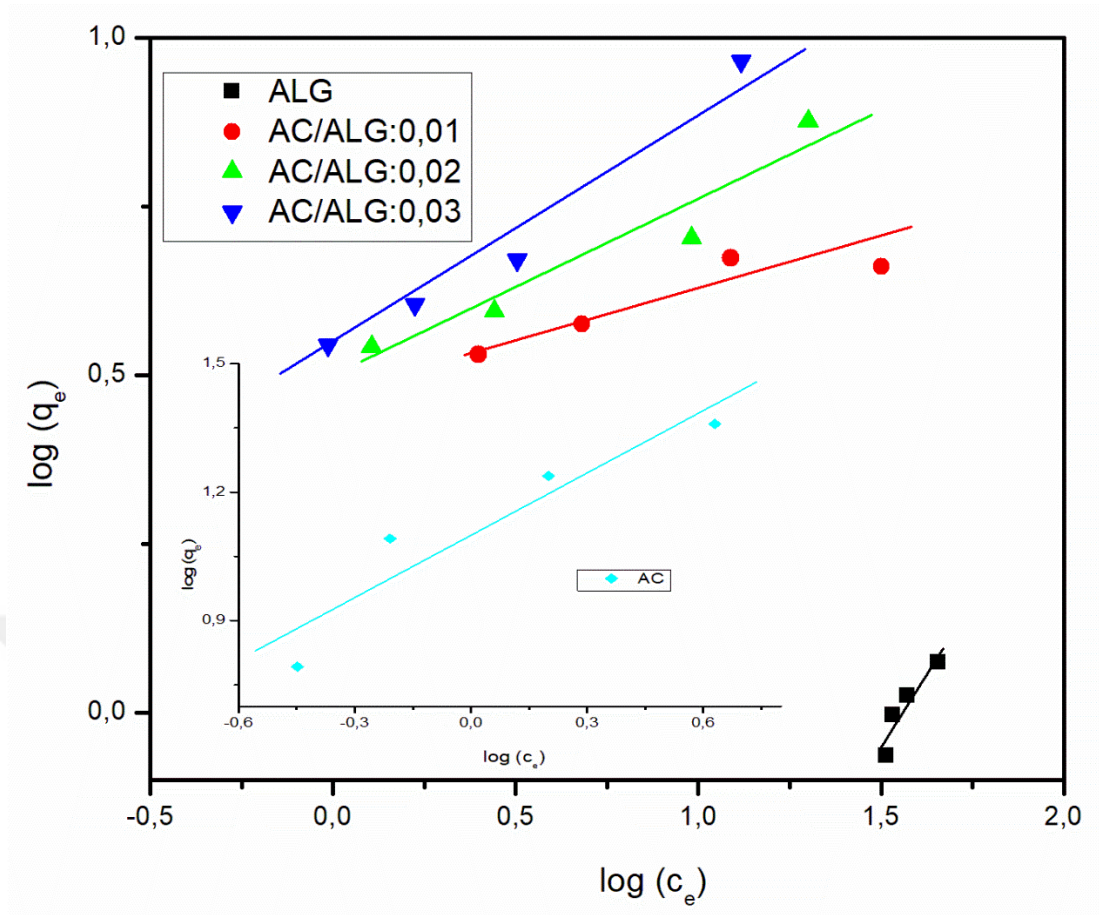
Tez çalışmasının bu bölümünde, AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyon mekanizmasını karakterize etmek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri incelenmiştir. Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda $1/c_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen Langmuir izoterm modeli Şekil 4.39'da gösterilmektedir.



Şekil 4.39 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Langmuir izoterm model.

AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Langmuir izoterm parametreleri Şekil 4.40'ta elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. Eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan q_m tek tabaka kapasiteleri, eğim değerinden ise K_L yüzey bağlanma enerjileri ve **(Denk. 3)**'ten ise Langmuir izoterm modelinin elverişliliğinin bir ölçüsü olan R_L ayırma faktörü hesaplanmıştır. Langmuir model parametreleri Çizelge 4.8'de gösterilmektedir.

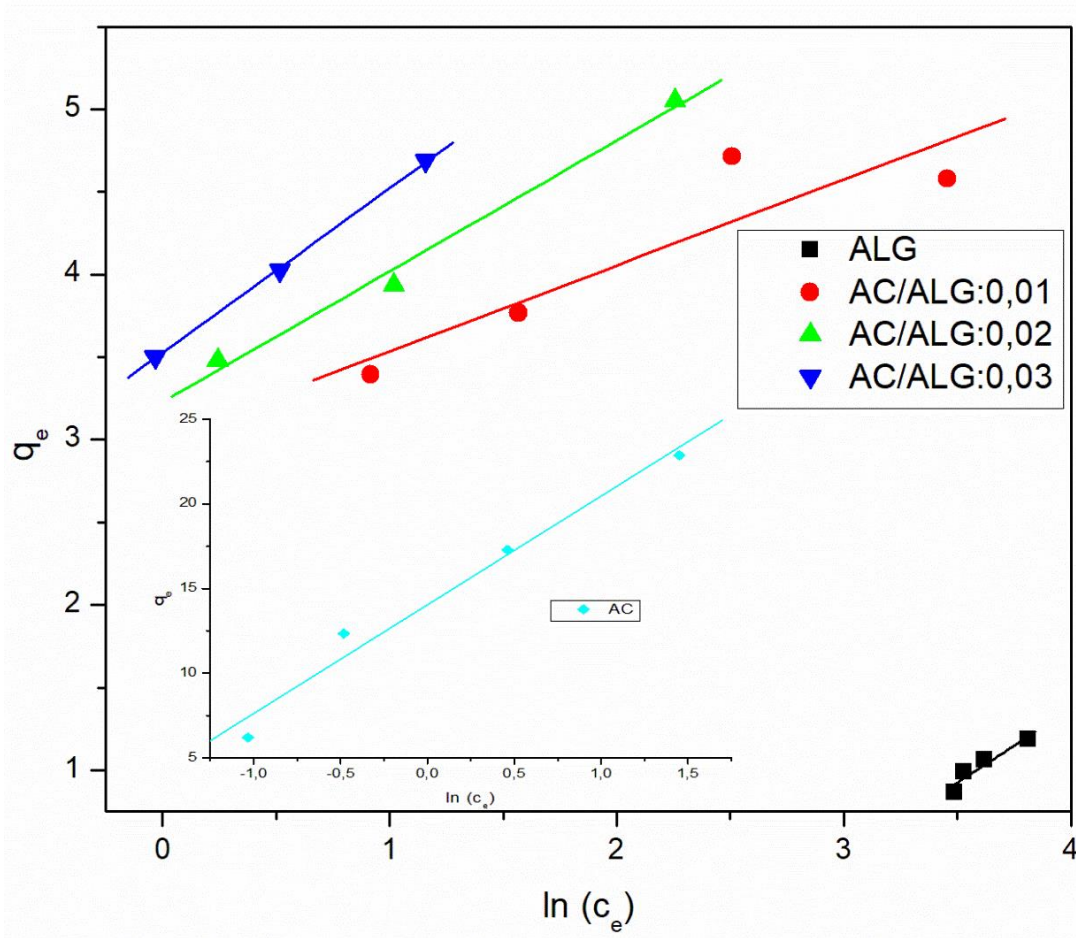
AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Freundlich izoterm model denklemi kullanılarak $\log(c_e)$ 'ye karşı $\log(q_e)$ grafiğe geçirilmiştir. Freundlich izoterm modeli Şekil 4.40'de gösterilmektedir.



Şekil 4.40 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm model.

AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Freundlich izoterm model parametreleri; K_F model adsorpsiyon kapasitesi ve $1/n$ heterojenlik faktörü, sırasıyla Şekil 4.40'de yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan ve doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Freundlich model parametreleri Çizelge 4.8'de gösterilmektedir.

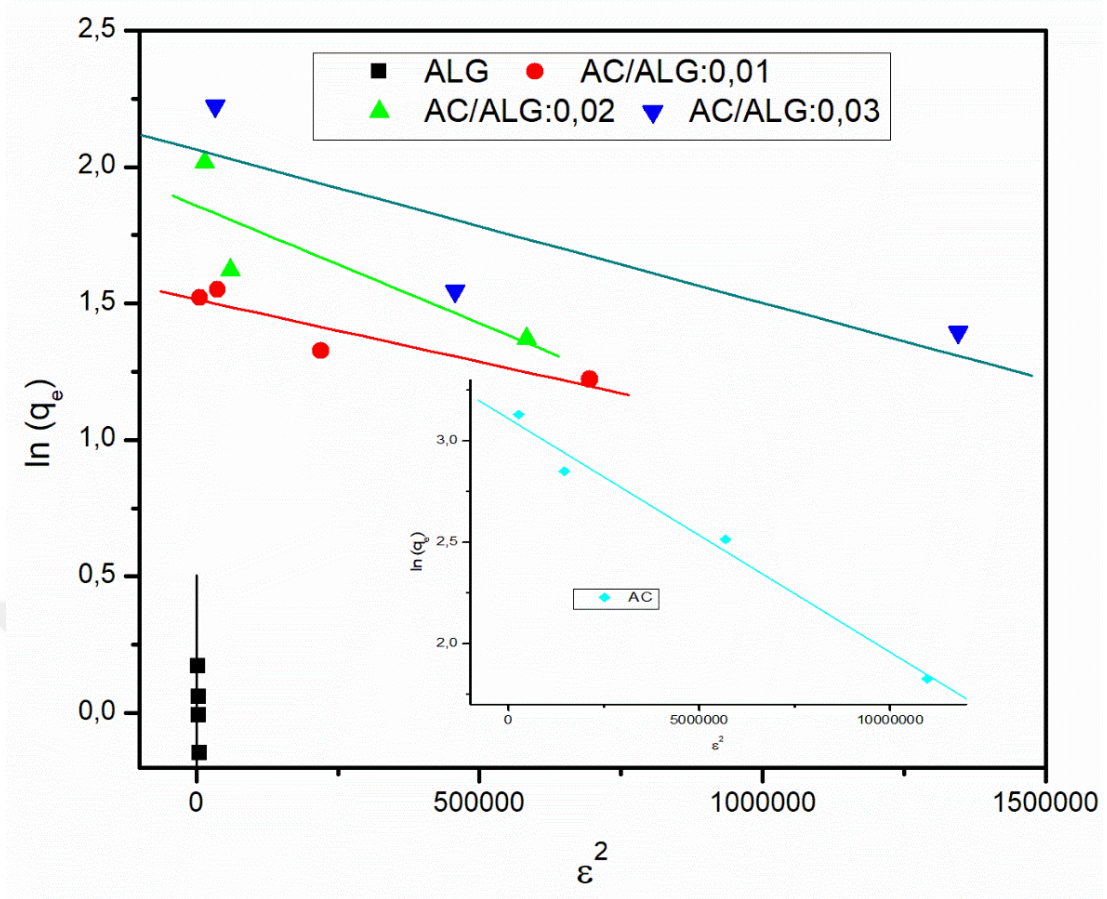
AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonunda deneysel veriler $\ln(c_e)$ 'ye karşı q_e grafiğe geçirilerek Temkin izoterm modeline uygulanmıştır ve Şekil 4.41'de gösterilmektedir.



Şekil 4.41 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Temkin izoterm model.

Sentezlenen boncuklar için Temkin izoterm parametreleri Şekil 4.41’de elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. A_t Temkin izoterm denge bağlanma sabiti ve B adsorpsiyon ısisına bağlı sabit, sırasıyla eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan ve eğimden hesaplanmıştır. AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için hesaplanan Temkin model parametreleri Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izoterm modelini de değerlendirmek için ε^2 ’ye karşı $\ln(q_e)$ grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.42’de gösterilmektedir.



Şekil 4.42 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Dubinin Radushkevich izoterm model.

AC ve ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Şekil 4.42’de yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan Q maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve doğruların eğimlerinden ise β Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti hesaplanmıştır. E ortalama serbest enerjisi, **(Denk. 11)** kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen biyokompozitlere ait Dubinin-Radushkevich izoterm model parametreleri Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.8 : AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izoterm model parametreleri.

	AC	ALG	AC/ALG: 0,01	AC/ALG: 0,02	AC/ALG: 0,03
Langmuir					
q_m (mg/g)	36,76	2,706	4,822	6,277	7,813
K_L	0,613	0,017	0,966	0,880	0,753
R_L	0,032	0,541	0,020	0,022	0,026
R^2	0,94	0,93	0,90	0,80	0,84
Freundlich					
K_F (mg/g)	12,57	8,247	3,102	3,097	3,341
$1/n$	0,485	0,597	0,129	0,491	0,524
R^2	0,88	0,90	0,82	0,93	0,97
Temkin					
A_t (L/mg)	8,889	0,132	5,803	4,076	3,545
B	6,423	0,659	0,520	0,792	0,995
R^2	0,97	0,97	0,81	0,98	0,99
Dubinin Radushkevich					
Q (mol/g)	22,41	1,488	4,548	6,412	7,870
β	E-07	8E-5	5E-07	9E-07	6E-07
E (kJ/mol)	3,313	0,069	0,833	1,435	1,758
R^2	0,985	0,964	0,849	0,700	0,725

Langmuir izoterm modeli, sabit sayıda aktif bölge ile sabit aktivasyon enerjisi varsayımına dayanan homojen ve tek tabaka adsorpsiyonunu açıklayan bir izoterm modelidir. Bu model için en önemli parametrelerden biri R_L ayırma faktörüdür ve $0 < R_L < 1$ aralığında elverişli olduğu varsayılır [170]. Çizelge 4.8 incelendiğinde AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için q_m tek tabaka kapasiteleri sırasıyla 36,76 mg/g, 2,706 mg/g, 4,822 mg/g, 6,277 mg/g ve 7,813 mg/g iken K_L yüzey bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla; 0,613, 0,017, 0,966, 0,880 ve 0,753 olarak bulunmuştur. R_L ayırma faktörleri ise sırasıyla 0,032, 0,541, 0,020, 0,022 ve 0,026'dır. İncelenen tüm adsorbanların R_L ayırma faktörleri $0 < R_L < 1$ aralığında olduğundan dolayı Langmuir izoterm modeline elverişli olduğu belirlenmiştir. Fakat model korelasyon katsayıları (R^2), 0,80-0,94 arasında düşük uyum aralığındadır. Bu verilere dayanarak sentezlenen boncuklar üzerine naproksen adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada Langmuir izoterm modelin uygun olmadığı belirlenmiştir [66].

Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzey dağılımına sahip adsorbanlarda çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakta kullanılan bir izoterm modelidir. $1/n$ heterojenite faktörü adsorban yüzeyinin heterojenliğini gösterir ve $0 < 1/n < 1$ değeri elverişli

adsorpsiyon aralığıdır [63]. Çizelgeye 4.8'e göre, AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının $1/n$ heterojenite faktörleri sırasıyla, 0,482, 0,597, 0,129, 0,491, 0,524'tür. Hesaplanan heterojenite faktörlerinin hepsi $0 < 1/n < 1$ elverişli aralığındadır. Ayrıca sentezlenen boncuklar için K_F model adsorpsiyon kapasitesi ve R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla 12,57 mg/g, 0,88; 8,247 mg/g, 0,90; 3,102 mg/g, 0,82; 3,097 mg/g, 0,93 ve 3,341 mg/g, 0,97'dir. 0,82-0,97 arasında değişen korelasyon katsayıları Freundlich izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada daha uygun olduğunu göstermektedir.

Temkin izoterm modeli, adsorbanın aktif bölgeleri adsorbat molekülleri tarafından çevrelenirken adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığını varsayarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklar [99]. Çizelge 4.8 incelendiğinde AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için A_t Temkin izoterm denge bağlanma sabiti ve B adsorpsiyon ısisına bağlı sabit sırasıyla, 8,889 L/mg, 6,423; 0,132 L/mg, 0,659; 5,803 L/mg, 0,520; 4,076 L/mg, 0,792 ve 3,545 L/mg, 0,995 olarak belirlenmiştir. Ayrıca aynı adsorbanların R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla, 0,97, 0,97, 0,81, 0,98, 0,99'dur. Oldukça yüksek korelasyon katsayıları, AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarına naproksen adsorpsiyon mekanizmasını açıklarken Temkin izoterm modelinin uygunluğunu kanıtlamaktadır.

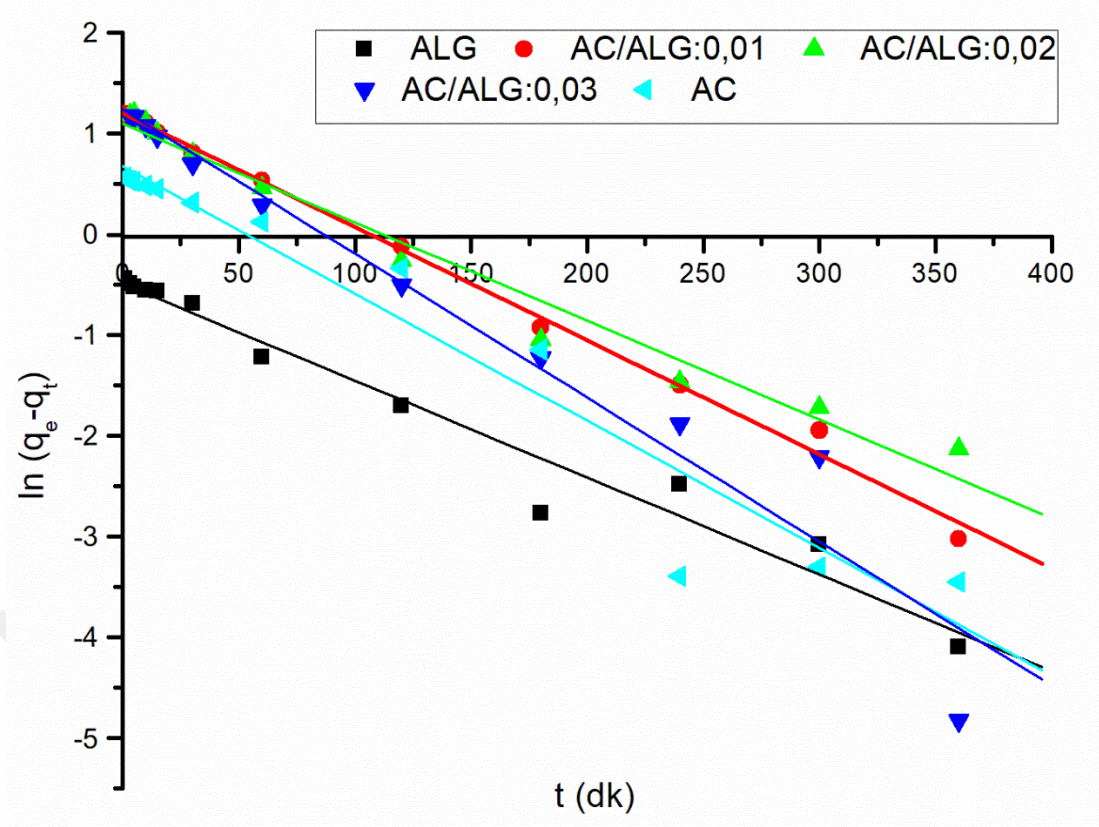
Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R), çok katmanlı heterojen yüzeye fiziksel adsorpsiyonu varsayan bir izoterm modeldir. Modele göre E, adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi, $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyonu; $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. [102]. AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Dubinin-Radushkevich izoterm model parametreleri sonuçlarına göre E ortalama serbest enerjileri sırasıyla, 3,313 kJ/mol, 0,069 kJ/mol, 0,833 kJ/mol, 1,435 kJ/mol ve 1,758 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar 8 kJ/mol'ün altında olduğundan dolayı sentezlenen biyokompozitlere naproksen adsorpsiyonunun fiziksel olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 0,70-0,98 arasında değişen ve Freundlich izoterm modeline göre geneli düşük oranına sahip korelasyon katsayıları Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ile adsorpsiyon mekanizmasını açıklamanın güvensiz olduğunu göstermektedir.

Korelasyon katsayılarına (R^2) ve model parametrelerinin elverişlilik aralıklarına dayanarak, Freundlich, Temkin ve D-R izoterm modellerinin naproksen naproksen adsorpsiyonunu açıklamak için Langmuir izoterm modeline nazaran daha uygun olduğu belirlenmiştir. Tüm bu modellerin incelenmesinin sonucuna göre, naproksen adsorpsiyonunun çok katmanlı heterojen boncuk yüzeylerinde oluştuğu söylenebilir. Boncukların aktif bölgeleri, elde edilen çok katmanlı adsorpsiyon ve heterojen gözenek dağılımı nedeniyle adsorpsiyon işlemi sırasında logaritmik olarak arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, boncukların aktif bölgeleri tamamen naproksen molekülleri ile kaplanırken adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmış ve adsorpsiyon tek tip bir bağlanma enerjisi ile gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Ciğeroğlu ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, grafen oksit nano tozları ile naproksen adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey ve D-R izoterm modeller değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre sentezlenen grafen oksit nano tozları üzerine naproksen adsorpsiyonu için uygun izoterm modeller Freundlich, Temkin ve D-R olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması ise Freundlich izoterm modeline uygun olduğu için heterojen yüzeyde çok katmanlı adsorpsiyon olduğu, Temkin izoterm modeline uygun olduğu için grafen oksit nano tozlarının yüzeyi naproksen ile kaplandığında adsorpsiyon sıcaklığı düştüğü ve $E < 8$ kJ/mol'den daha düşük ortalama serbest enerjisi için ise adsorpsiyonun fiziksel olduğu şeklinde açıklanmaktadır [185].

4.2.2.3 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetikleri

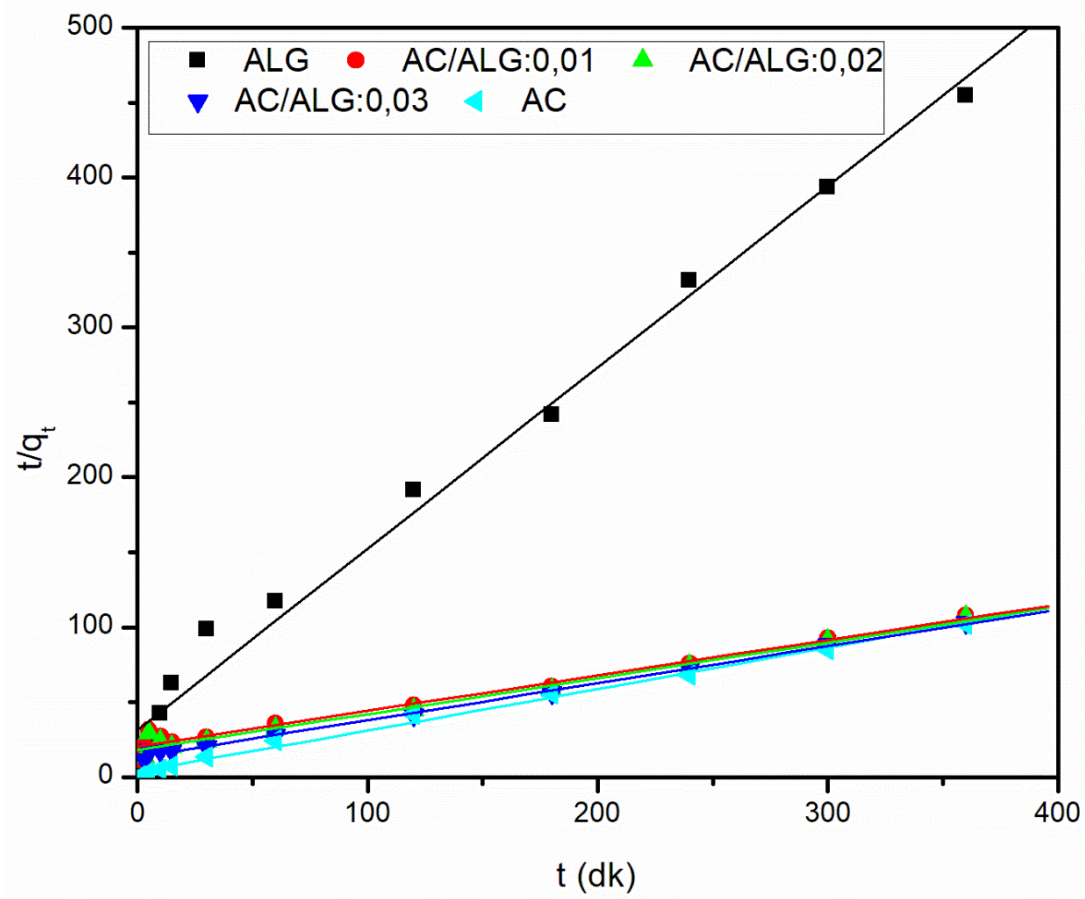
AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, Weber-Morris partikül içi difüzyon model, Elovich kinetik model ve Bangham kinetik model kullanılmıştır. Sentezlenen boncuklar ile naproksen gideriminde t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiğe geçirilerek elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik modeli Şekil 4.43'te gösterilmektedir.



Şekil 4.43 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model.

AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için yalancı birinci dereceden kinetik model parametreleri Şekil 4.43'te elde edilen eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri ve eğim değerinden ise k_1 model hız sabitleri hesaplanmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik modele ait parametreler Çizelge 4.9'da gösterilmektedir.

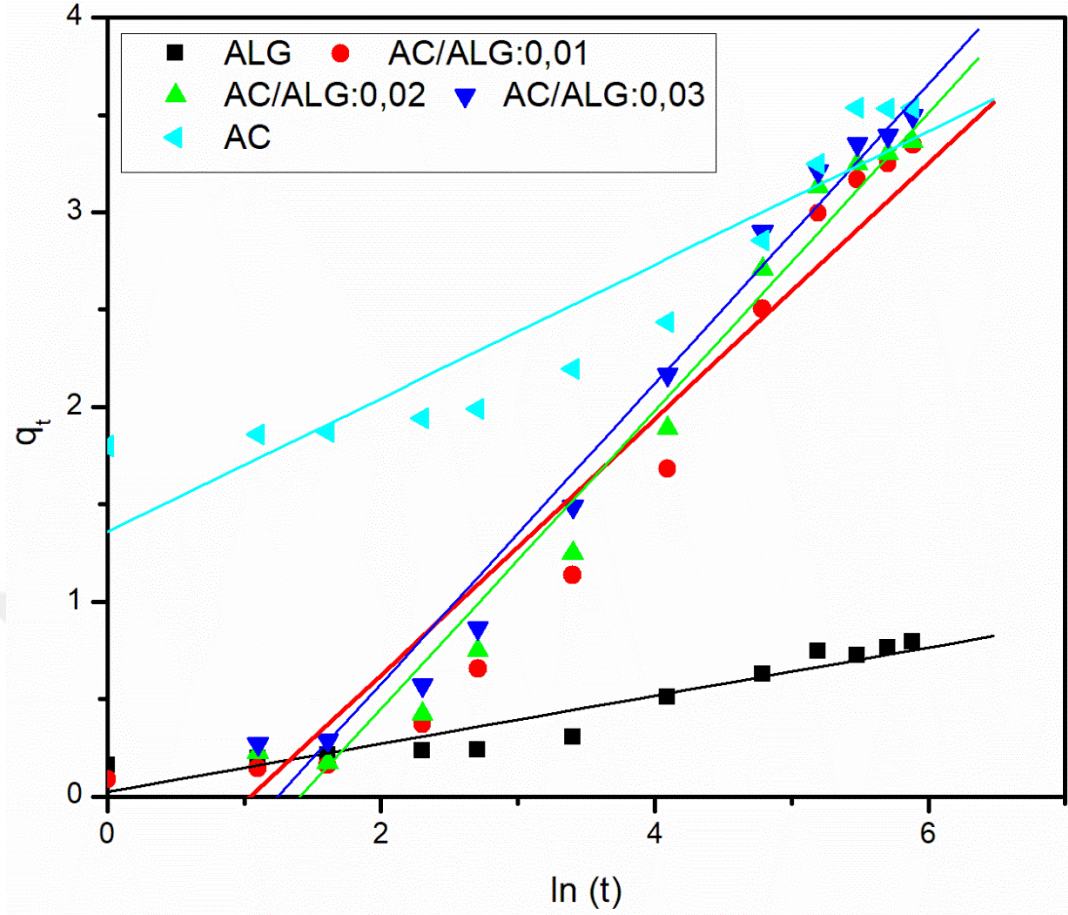
Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi kullanılarak sentezlenen boncuklar için deneysel veriler t 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirmiştir ve Şekil 4.44'te gösterilmektedir.



Şekil 4.44 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri; k_2 model sabiti ve $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla Şekil 4.44'te yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan ve doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Ayrıca h model hız sabitleri (**Denk. 18**) kullanılarak hesaplanmıştır. AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklara ait model parametreleri Çizelge 4.9'da gösterilmektedir.

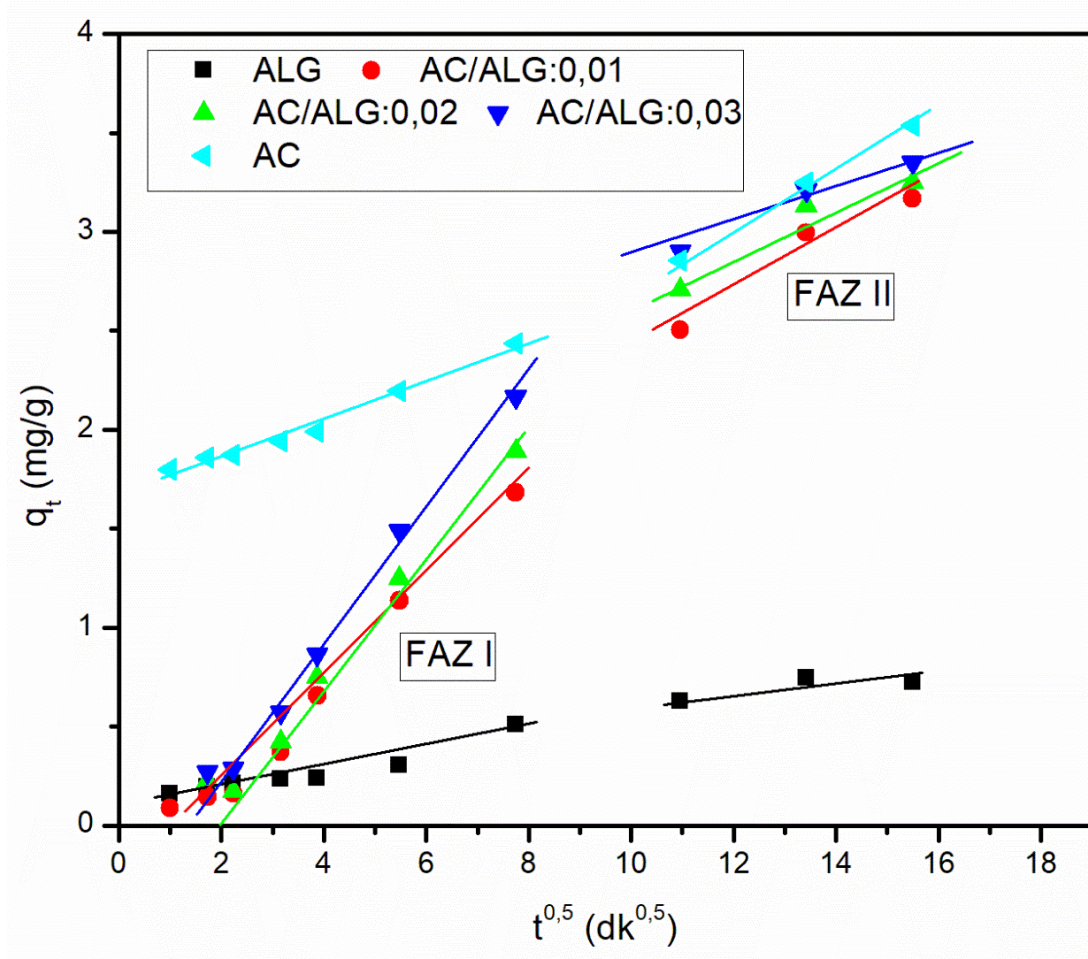
AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklar ile naproksen adsorpsiyonunda Elovich kinetik model uygulanasını gerçekleştirmek için deneysel veriler $\ln(t)$ 'ye karşı q_t grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.45'da gösterilmektedir.



Şekil 4.45 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Elovich kinetik model.

AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Elovich kinetik model parametreleri Şekil 4.45'te elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. α $t=0$ 'da adsorpsiyon hızı ve β desorpsiyon sabiti sırasıyla, eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan ve eğim değerinden hesaplanmıştır. Elovich kinetik modeline ait parametreler Çizelge 4.9'da gösterilmektedir.

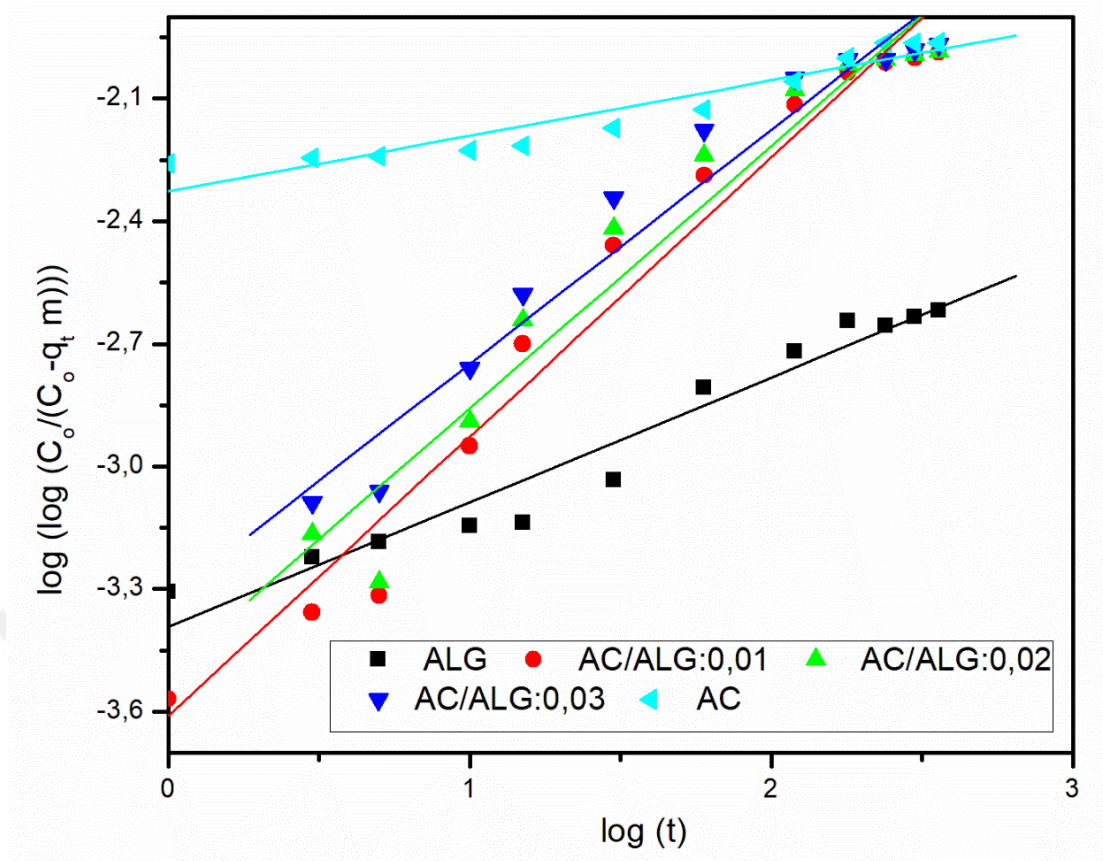
Sentezlenen boncuklar üzerine naproksen adsorpsiyonunda, Weber-Morris partikül içi difüzyon modelini değerlendirmek için $t^{0,5}$ 'e karşı q_t grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.46'da gösterilmektedir.



Şekil 4.46 AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon model.

Weber-Morris partikül içi difüzyon model doğrularının eğiminde k_{id} partikül içi hız sabiti hesaplanmıştır ve Çizelge 4.9’da gösterilmektedir.

AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonunda $\log(t)$ ’ye karşı $\log[\log(C_0/(C_0-q_{tm}))]$ grafiğe geçirilerek elde edilen Bangham kinetik modeli Şekil 4.47’de gösterilmektedir.



Şekil 4.47 AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde Bangham kinetik model.

Sentezlenen boncuklar için Bangham kinetik modeli değerlendirilirken, Şekil 4.47’de elde edilen doğruların ordinatı kestiği nokta ve doğruların eğimlerinden sırasıyla, k_0 ve α model sabitleri belirlenmiştir. Bu model parametreleri Çizelge 4.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9 : AC/ALG boncuklar ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetik model parametreleri.

	AC	ALG	AC/ALG :0,01	AC/ALG :0,02	AC/ALG :0,03
q_e (mg/g)	3,569	1,020	3,393	3,480	3,502
Yalancı birinci mertebeden kinetik modeli					
q_e (mg/g)	4,764	0,324	16,00	12,60	17,38
k_1 (dk ⁻¹)	0,029	0,022	0,026	0,023	0,032
R^2	0,94	0,96	0,99	0,97	0,95
Yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli					
q_e (mg/g)	3,619	0,827	4,225	4,184	4,050
k_2 (g/mgdk)	0,022	4E-08	0,0027	0,0032	0,0046
h (mg/gdk)	0,288	3E-08	0,048	0,055	0,075
R^2	0,99	0,98	0,97	0,98	0,99
Elovich					
β (g/mg)	2,917	8,1037	1,522	1,307	1,299
α (mg/gdk)	18,05	0,1509	0,230	1,199	0,221
R^2	0,87	0,90	0,92	0,96	0,97
Weber Morris partikül içi difüzyon					
k_{id-1} (mg/gdk ^{0,5})	0,095	0,047	0,254	0,297	0,333
R^2	0,98	0,90	0,97	0,98	0,99
k_{id-2} (mg/gdk ^{0,5})	0,086	0,018	0,100	0,077	0,070
R^2	0,82	0,80	0,89	0,85	0,92
Bangham					
k_0 (L/g)	7,75E-04	6,65E-05	4,03E-05	5,20E-05	7,85E-05
α	0,136	0,3055	0,682	0,641	0,573
R^2	0,90	0,95	0,97	0,94	0,95

AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde adsorpsiyonun zamanla ilişkisini değerlendirmek için gerçekleştirilen deneylerde elde edilen q_e denge adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 3,569 mg/g, 1,00 mg/g, 3,393 mg/g, 3,480 mg/g ve 3,502 mg/g olarak belirlenmiştir. Yalancı birinci derece kinetik model ile hesaplanan $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla, 4,764 mg/g, 0,324 mg/g, 16,00 mg/g, 12,60 mg/g ve 17,38 mg/g'dır. Bu sonuçlara göre deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri ile yalancı birinci derece kinetik modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri, birbirinden oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. 0,94-0,99 arasında değişen yüksek R^2 korelasyon katsayılarına rağmen birbiri ile uyuşmayan deneysel ve model adsorpsiyon kapasiteleri, bu modelin adsorpsiyon hızını ve parametrelerini açıklamada yetersiz olduğu açıkça göstermektedir [66].

Çizelge 4.9'a göre AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için deneysel olarak belirlenen q_e adsorpsiyon kapasiteleri ile yalancı ikinci dereceden kinetik model ile belirlenen $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 3,569 mg/g, 3,619 mg/g; 1,020 mg/g, 0,827 mg/g; 3,393 mg/g, 4,225 mg/g; 3,480 mg/g, 4,184 mg/g ve 3,502 mg/g, 4,050 mg/g'dır. Modelin yansıtıldığı $q_{e(model)}$ değerleri ile deneysel q_e adsorpsiyon kapasitelerinin önemli derecede örtüştüğü açıkça görülmektedir. k_2 model hız sabiti ve h başlangıç adsorpsiyon hızı ise sırasıyla 0,022 g/mgdk, 0,288 mg/gdk; 4E-08 g/mgdk, 3E-08mg/gdk; 0,0027 g/mgdk, 0,048 mg/gdk; 0,0032 g/mgdk, 0,055 mg/gdk ve 0,0046 g/mgdk, 0,075 mg/gdk olarak hesaplanmıştır [66].

ALG boncuklardaki AC oranının artışı ile model hız sabitinin de arttığı belirlenmiştir. İlaveten AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının yalancı ikinci dereceden kinetik model R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla, 0,94, 0,96, 0,99, 0,97 ve 0,95'tir. Bu sonuçlara dayanarak AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde adsorpsiyonun hız belirleme adımının kimyasal reaksiyon olduğunu varsayan yalancı ikinci dereceden kinetik model elverişli olmaktadır [170].

Elovich kinetik modeli, adsorbanın enerjik olarak heterojen olduğunu varsayan bir kinetik modeldir [128]. Çizelge 4.9 incelendiğinde AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için R^2 korelasyon katsayıları ve α başlangıç adsorpsiyon hızları sırasıyla, 0,87, 18,05 mg/gdk; 0,90, 0,1509 mg/gdk; 0,92, 0,230 mg/gdk; 0,96, 1,199 mg/gdk ve 0,97, 0,221 mg/gdk'dır. Modifikasyon sonrasında ALG boncuklarına kıyasla AC/ALG:0,03 boncuklarının başlangıç adsorpsiyon hızı yaklaşık 1,4 attığı belirlenmiştir. Yüksek korelasyon katsayılarına dayanarak Elovich kinetik model varsayımına göre AC/ALG boncuklarının enerji dağılımı açısından heterojen olduğu sonucuna varılmaktadır [66].

Weber-Morris partikül içi difüzyon, gözenekli adsorbanlarda sınır tabaka kütle aktarımı ve gözenek içi difüzyonu gibi çoklu lineer fazlarını tanımlayan bir kinetik modeldir [130]. Şekil 4.46 incelendiğinde, AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları ve naproksen molekülleri arasında farklı kütle transfer mekanizmalarını ifade eden iki ayrı doğrusal faz belirlenmiştir. Adsorbanlara naproksenin adsorpsiyon hız mekanizmasının ilk 60 dakikasında hızlı dış yüzey

emiliminin olduğu, ikinci yavaş fazda ise (60 dakika sonra) partikül içi difüzyon ve kademeli kütle transferinin gerçekleştiği düşünülmektedir. Çizelge 4.9 incelendiğinde AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için birinci faz k_{id-1} partikül içi hız sabitleri ve ikinci faz k_{id-2} partikül içi hız sabitleri sırasıyla, 0,095 mg/gdk^{0,5}, 0,086 mg/gdk^{0,5}; 0,047 mg/gdk^{0,5}, 0,0018 mg/gdk^{0,5}; 0,254 mg/gdk^{0,5}, 0,100 mg/gdk^{0,5}; 0,297 mg/gdk^{0,5}, 0,077 mg/gdk^{0,5}; 0,333 mg/gdk^{0,5}, 0,070 mg/gdk^{0,5}'tir. Sonuçlara değerlendirildiğinde AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için sınır tabaka kütle aktarım hızları partikül içi difüzyon hızlarından sırasıyla 1,1, 2,6, 2,54, 3,85 ve 4,76 kat daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Ayrıca birinci faz R^2 korelasyon katsayıları 0,90-0,99 arasında iken ikinci faz için R^2 korelasyon katsayıları 0,80-0,92 arasında değişmektedir. Weber-Morris partikül içi difüzyon kinetik varsayımına göre sentezlenen adsorbanlar için sınır tabaka kütle aktarımının gözenek aktarımından daha hızlı olduğu belirlenmiştir [66].

Bangham kinetik modeli, adsorbanlar üzerindeki gözenek difüzyonunun değerlendirmek için kullanılmaktadır [133]. Çizelge 4.9'a göre; AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için Bangham kinetik model R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla 0,90, 0,95, 0,976, 0,94 ve 0,95'tir. Sentezlenen boncukların yüksek korelasyon katsayılarından dolayı naproksen adsorpsiyonu sırasında gözenek difüzyonunun önemli rol oynadığı belirlenmiştir [66].

Rafati ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, β -siklodekstrin ile modifiye edildikten sonra daha yüksek yüzey alanı sağlamak için polivinilpirolidon (PVP) ile polimerize edilmiş nano-kil naproksen gideriminde kullanılmıştır. Bu çalışmada, yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, partikül içi difüzyon model ve Elovich kinetik model kullanılarak adsorpsiyonun zamanla olan ilişkisini değerlendirmek için kullanılmıştır. Kinetik uygulama sonuçlarına göre, 0,99 korelasyon katsayısı ile Elovich kinetik model en uygun kinetik model olarak belirlenmiştir. Ancak, Yalancı ikinci dereceden kinetik model de 0,97 gibi yüksek korelasyon katsayısına sahiptir [148].

4.2.2.4 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon prosesinde gözlenen değişiklikler hakkında bilgi vermektedir. AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının naproksen iyonlarını içeren pH 5,03'te yürütülen adsorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon termodinamik parametreler Çizelge 4.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.10 : AC/ALG boncukları ile naproksen gideriminde termodinamik parametreler.

Adsorbent	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	ΔG^0 (kJ/mol)		
			298 K	313K	328K
AC	2,770	70,73	-17,82	-19,36	-20,42
ALG	5,768	13,95	1,612	1,403	1,194
ALG/AC:0,01	1,087	28,14	-7,295	-7,728	-8,138
ALG/AC:0,02	1,692	35,99	-9,026	-9,591	-10,10
ALG/AC:0,03	3,257	43,54	-9,724	-10,35	-20,41

Çizelge 4.10'a göre, AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncuklarının ΔH^0 entalpi değerleri sırasıyla 2,770 kJ/mol, 5,768 kJ/mol, 1,087 kJ/mol, 1,692 kJ/mol ve 3,257 kJ/mol'dür. Pozitif olan entalpi değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir [66].

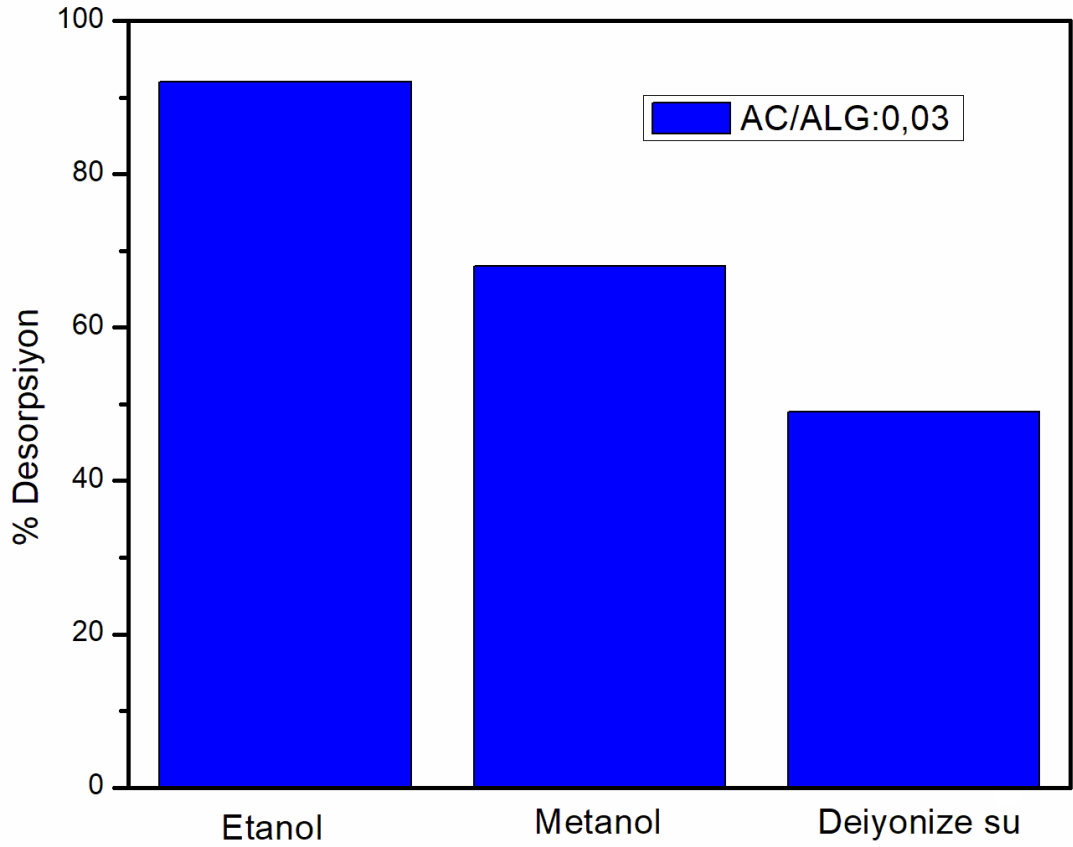
Çizelge 4.10 incelendiğinde, ALG boncuklarının ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi değerleri beklenenin aksine tüm sıcaklıklarda pozitif değere sahiptir. Bu durum ALG boncuklarına naproksen adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. Ancak diğer adsorbanlar için durum beklenen şekilde sonuçlanmıştır. AC/ALG:0,03 boncuklarının 298 K, 313 K ve 328 K sıcaklıklarında ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi değerleri sırasıyla, -9,724 kJ/mol, -10,35 kJ/mol ve -20,41 kJ/mol iken ALG boncukları hariç diğer tüm adsorbanlar için de sıcaklık artışı ile daha büyük bir itici gücü yansıtan daha negatif olma durumu gözlenmiştir. ΔG^0 değerlerinin tüm adsorbanlar için negatif bulunması, naproksen adsorpsiyonunun uygulanabilir, spontan olduğunu ve prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir [66].

Çizelge 4.10'a göre AC, ALG, AC/ALG:0,01, AC/ALG:0,02 ve AC/ALG:0,03 boncukları için serbest entropi ΔS^0 değişimleri sırasıyla, 70,73 J/mol K, 13,95 J/mol K, 28,14 J/mol K, 35,99 J/mol K ve 43,54 J/mol K olarak bulunmuştur. ΔS^0 entropi değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon esnasında boncukların ara yüzeyi üzerinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İlâveten boncukların AC içeriğindeki artış ile daha yüksek düzensizlikten kaynaklanan ΔS^0 entropi artışı gözlenmektedir [66].

Asadi ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, aljinat bazlı hidrojel boncukları ile metil violet giderimi için termodinamik uygulama yer almaktadır. Bu çalışmaya göre, 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere sunucunda tüm Gibbs serbest enerjisi değerleri negatif olarak hesaplanmıştır ve dolayısıyla adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür. İlâveten pozitif ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla, prosesin endotermik olduğunu ve düzensizliğin arttığını yansıtmaktadır [186].

4.2.2.5 Aktif karbon esaslı çapraz bağlı aljinat biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik

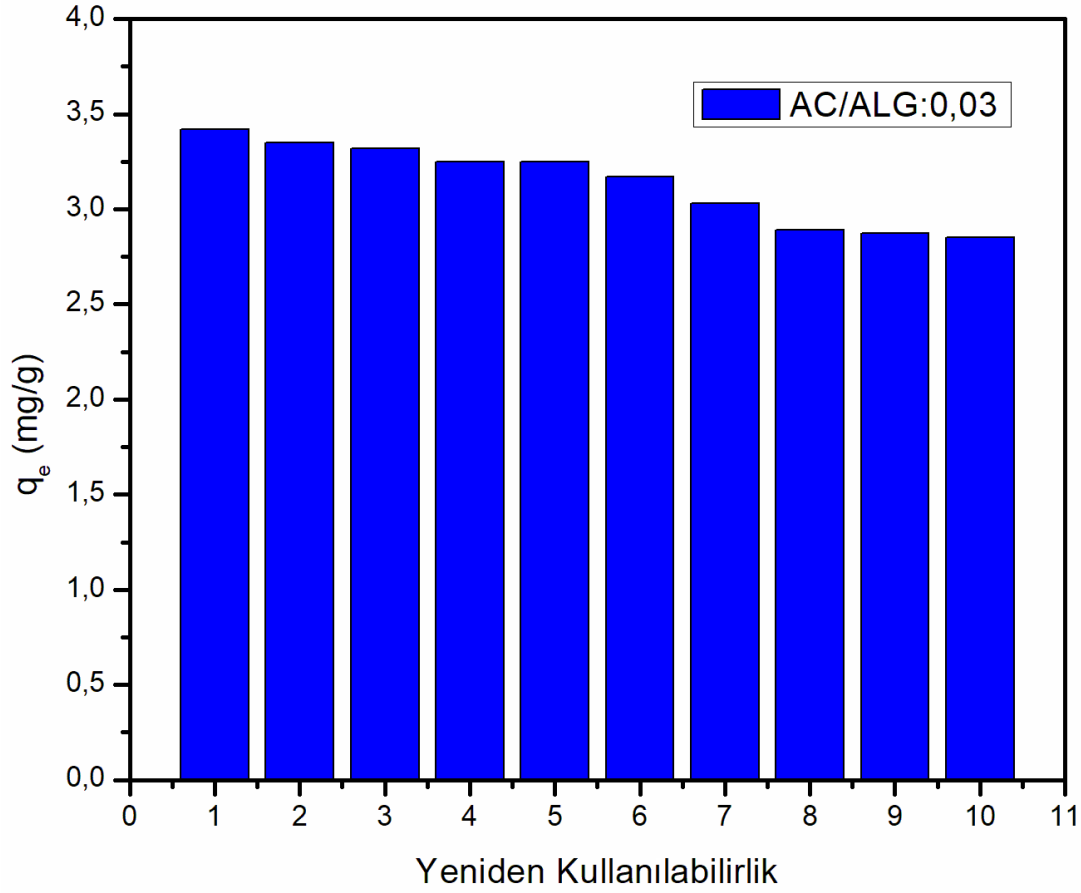
Adsorbanların yeniden kullanılabilirliği, ticari uygulamalarda ekonomik açıdan oldukça öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında, kullanılmış AC/ALG:0,03 boncuklar deiyonize su, metanol ve etanol ile yaklaşık 5 saat denge çözelti konsantrasyonuna ulaşana kadar 140 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır ve deney sonuçları Şekil 4.48'de gösterilmektedir.



Şekil 4.48 AC/ALG:0,03 boncukları için desorpsiyon sonuçları.

Şekil 4.48 incelendiğinde AC/ALG:0,03 boncukları için etanolde % 92 desorpsiyon gerçekleşirken metanol ve deiyonize suda bu değer sırasıyla, % 68 ve % 49'dur. Bu sonuç naproksenin etanolde çözünürlüğünün metanole ve suya kıyasla daha yüksek olduğundan kaynaklanmaktadır.

AC/ALG:0,03 boncuklarının yeniden kullanılabilirliği en yüksek desorpsiyon oranına sahip olduğundan dolayı etanol ile gerçekleştirilmiştir. On ardışık döngü için yeniden kullanılabilirlik değerlendirilmiştir ve her döngüye karşılık naproksen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.49'da gösterilmiştir.



Şekil 4.49 AC/ALG:0,03 boncukları için yeniden kullanılabilirlik sonuçları.

Şekil 4.49 incelendiğinde AC/ALG:0,03 boncuklarının üçüncü döngüde adsorpsiyon kapasitesi 3,32 mg/g iken yedinci döngüde adsorpsiyon kapasitesi 3,03 mg/g olarak hesaplanmıştır. Naproksen giderimi esnasında adsorpsiyon kapasitesi yedi döngü boyunca neredeyse sabit kalmış ve adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri sırasında boncuklar için yüksek kapasite elde edilmiştir. Yedinci döngüden sonra boncukların adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir farklılık olmadığı güvenle ifade edilebilir.

4.2.3 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemeleri ile Naproksen Gideriminde Box-Behnken Tasarım Optimizasyonu

Box-Behnken tasarımı deneysel parametrelerin birbiri ile etkileşimini çok kolay ve hızlı bir şekilde değerlendirmeyi sağlayan, böylece az deney sayısı ile istenilen yanıt ulaşmak için optimum koşulları belirleyen bir yüzey yanıt yöntemidir [176]. Tez çalışmasının bu bölümünde Box-Behnken tasarımı ile AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda bazı deneysel parametrelerin giderim üzerine etkisi incelenmiştir. Box-Behnken tasarımında bağımsız değişkenler adsorban miktarı

(A) (50-350 mg), pH (B) (3,0-11,0) ve kalma zamanı (C) (10-480 dakika) olarak incelenirken yanıt ise naproksen yüzde giderimi olarak değerlendirilmiştir. Deneysel tasarım üç seviyeli ve beş merkezi noktalı üç bağımsız değişken dizisinden oluşurken toplam 17 deney koşulları belirlenmiştir. Merkezi nokta koşulları ise 200 mg adsorban miktarı, 7,0 çözelti pH'ı ve 245 dk kalma zamanı şeklindedir. AC/ALG:0,03 boncukları için kodlanmış ve gerçek proses değişkenleri ile yanıt için deneysel ve tahmini yüzde giderim değerleri Çizelge 4.11'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.11 : AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen giderim yüzdesi için bağımsız proses değişkenleri (kodlanmış ve gerçek) ve deneysel tasarım matrisi.

	Kodlanmış değerler			Gerçek Değerler			Cevap	
	A	B	C	Madde miktarı (mg), A	pH, B	Kalma zamanı (dk), C	Deneysel % giderim	Tahmini % giderim
1	0	0	0	200	7	245	83,95	83,39
2	1	1	0	350	11	245	62,91	62,22
3	0	1	-1	200	11	10	10,23	11,37
4	0	0	0	200	7	245	82,10	83,39
5	0	0	0	200	7	245	85,04	83,39
6	0	0	0	200	7	245	84,65	83,39
7	0	-1	-1	200	3	10	14,65	16,25
8	-1	0	-1	50	7	10	4,980	2,696
9	-1	-1	0	50	3	245	39,44	40,13
10	1	0	1	350	7	480	97,08	99,36
11	-1	1	0	50	11	245	37,09	38,23
12	0	1	1	200	11	480	60,30	58,70
13	0	-1	1	200	3	480	87,08	55,94
14	1	-1	0	350	3	245	93,59	92,44
15	-1	0	1	50	7	480	37,55	38,00
16	0	0	0	200	7	245	83,46	83,39
17	1	0	-1	350	7	10	18,10	17,64

Çizelge 4.11 incelendiğinde, AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda değişen adsorpsiyon koşullarına bağlı olarak giderim yüzdesi yaklaşık % 5-97 arasında değişmektedir. % 97,08 ile en yüksek naproksen yüzde giderimine 350 mg adsorban miktarı 7,0 pH değeri ve 480 dakika koşullarında ulaşılrken, bu koşullarda Box-Behnken tasarımı ile tahmin edilen yüzde giderim % 99,36'dır. Bu sonuçlara dayanarak AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminin oldukça etkili olduğu söylenebilir. Böylece Box-Behnken tasarımı ile

bazı bağımsız değişkenlerin naproksen yüzde giderimi üzerine etkisi değerlendirilerek en etkili proses koşulları belirlenebilir ve zaman ve maliyetten tasarruf gerçekleştirilebilir.

AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda adsorban miktarı (A), pH (B) ve kalma zamanı (C) ile naproksen yüzde giderim arasındaki ilişkiyi tanımlamak amacıyla regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Regresyon analizinde lineer, 2F, kuadratik, kübik modelleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir ve incelenen modeller için uygunluk testi Çizelge 4.12’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.12 : AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen giderim yüzdesi için model istatistikleri.

Kaynak	Sıralı p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	
% Giderim					
<i>Lineer</i>	0,0052	< 0,0001	0,5230	0,3843	
<i>2FI</i>	0,6837	< 0,0001	0,4624	0,0865	
<i>Kuadratik</i>	< 0,0001	0,0653	0,9963	0,9784	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,0653		0,9987		

AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen giderimi için Çizelge 4.12 incelendiğinde kuadratik model istatistikleri göze çarpmaktadır. Kuadratik model istatistiklerine göre düzeltilmiş R² değeri 0,9963 olarak hesaplanırken tahmini R² değeri 0,9784 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre düzeltilmiş ve tahmini R² değerleri 1,0’a oldukça yakındır ve arasındaki fark, 0,2’den küçük ve makul yakınlık derecesindedir. Ayrıca kuadratik model için uyumsuzluk p-değeri (lack of fit) 0,0653 olarak tespit edilmiştir. 0,05’ten büyük ve uyumsuz olarak belirlenen uyumsuzluk p-değeri (lack of fit) AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde kuadratik modeli diğer modellere nazaran fazlasıyla uygun yapmaktadır.

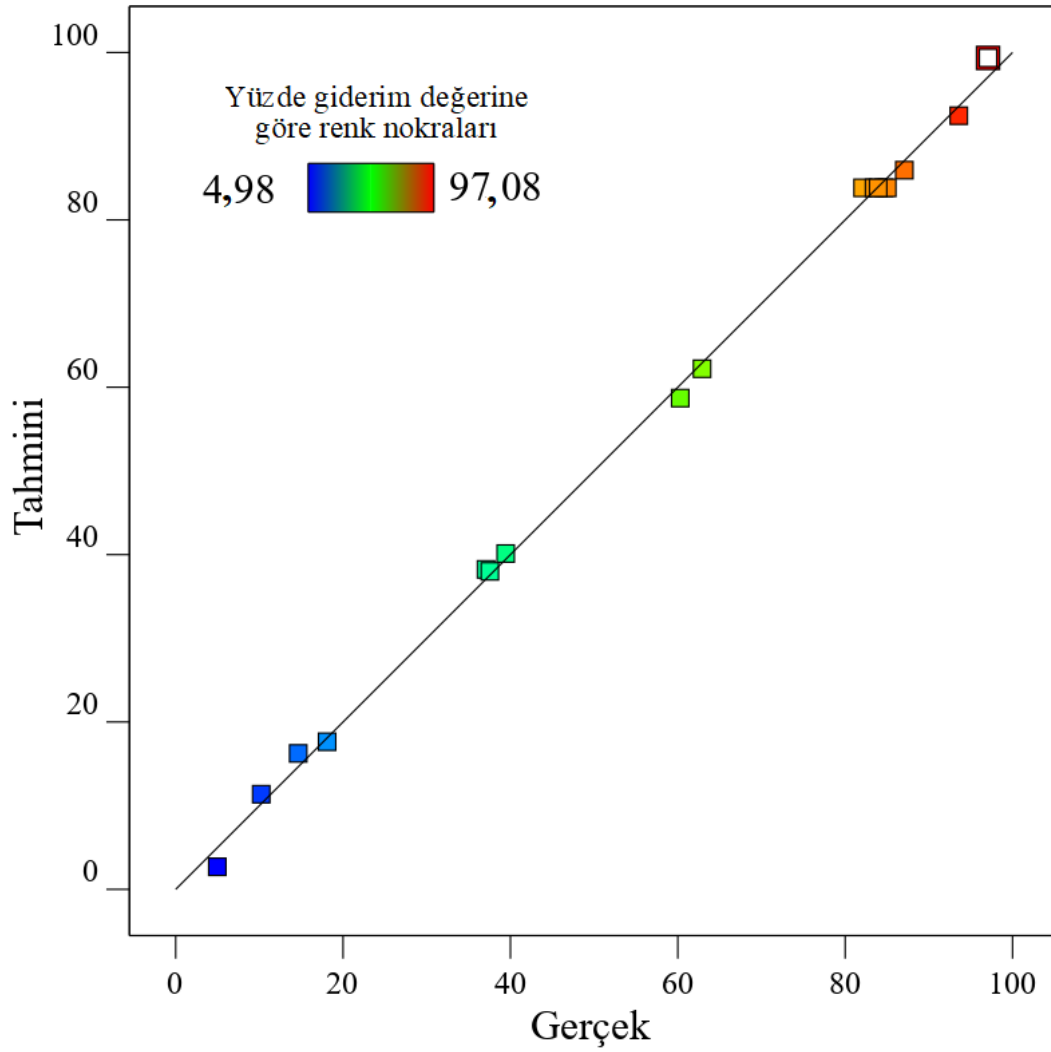
(Denk. 50)’de gösterilen kuadratik modele ait kodlanmış faktör ve gerçek faktör değerleri kullanılarak elde edilen regresyon denklemleri, bağımsız değişkenler (adsorban miktarı (A), pH (B) ve kalma zamanı (C) ile yanıt (naproksen yüzde giderim (%)) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek ve yanıtı tahmin etmek için kullanılabilir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Giderim} = & +83,84 + 19,08 A - 8,03 B + 29,23 C - 7,08 AB + 11,60 AC \\ & - 5,59 BC - 14,61 A^2 - 10,97 B^2 - 29,80 C^2 \end{aligned} \quad (50)$$

Burada, A, adsorban miktarını (mg); B, pH'ı; C, kalma zamanını (dk); AB, adsorban miktarı ile pH'ın etkileşimini; AC, adsorban miktarı ile kalma zamanının etkileşimini; BC, pH ile kalma zamanının etkileşimini ve A^2 , B^2 ve C^2 , değişkenlerin karelerini sembolize etmektedir.

Parametre katsayılarının negatif işareti değişkende yapılan artış ile yanıtın azaldığını gösterirken, pozitif işareti ise değişken artışı ile yanıtta artış olacağını göstermektedir [177]. **(Denk. 50)** incelendiğinde pozitif katsayıların en büyüğüne sahip olan kalma zamanının (C), naproksen gideriminde en önemli etkiye sahip değişken olduğu belirlenmiştir. Kalma zamanından (C) sonra adsorban miktarı(A) da pozitif katsayıya sahip etkili bir parametredir. Pozitif parametre katsayısına sahip bu iki değişken, adsorban miktarı (A) ve kalma zamanı (C), arttıkça naproksen giderimin yüzdesi artmaktadır. Ancak pH (B), negatif katsayıya sahiptir ve adsorpsiyon prosesinde pH'ın artırılması giderim yüzdesini azaltmaktadır. Ayrıca kuadratik modele ait denklemde ikili etkileşim parametreler incelendiğinde en yüksek parametre katsayısına sahip değişkenin adsorban miktarı ile kalma zamanının etkileşimi (AC) olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle naproksen gideriminde adsorban miktarı ile kalma zamanı etkileşiminin en fazla olduğu düşünülmektedir. İlaveten negatif parametre katsayılarına sahip olan A^2 , B^2 ve C^2 , değişkenlerin karelerinin naproksen gideriminde önemli etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir.

AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda gerçek ve model tarafından tahmin edilen yüzde giderim değerleri Çizelge 4.11 ve Şekil 4.50'de gösterilmektedir.



Şekil 4.50 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini yüzde giderim değerleri.

AC/ALG:0,03 boncuklarına ait Şekil 4.50 üzerinde gerçek ve tahmini giderim yüzdelerinin doğru boyunca toplandığı ve mükemmel bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Kuadratik model ile belirlenen değerlerin deneysel değerlerle mükemmel örtüştüğü bu değerler modelin etkinliğini kanıtlar niteliktedir. Ayrıca Çizelge 4.12’de bulunan düzeltilmiş ve tahmini R^2 değerleri arasındaki 0,0179’luk fark deneysel-model veri uyumunu desteklemektedir.

AC/ALG:0,03 boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda ANOVA varyans analizi ile % 95 güven seviyesinde maksimum giderim yüzdesini gerçekleştirmek için bağımsız değişkenlerin optimum koşulları analiz edilmiştir [177].

Sentezlenen boncuklar ile naproksen giderimine ait AVOVA analizi ve R^2 değerleri Çizelge 4.13’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.13 : AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve R^2 değerleri.

Açıklayıcı değişken	Kareler toplamı	df	Ortalama Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	
Model	16748,72	9	1860,97	475,42	< 0,0001	Önemli
<i>A-Adsorban miktarı</i>	2911,61	1	2911,61	743,83	< 0,0001	
<i>B-Sıcaklık</i>	515,70	1	515,70	131,75	< 0,0001	
<i>C-Kalma zamanı</i>	6847,48	1	6847,48	1749,33	< 0,0001	
<i>AB</i>	200,63	1	200,63	51,26	0,0002	
<i>AC</i>	538,54	1	538,54	137,58	< 0,0001	
<i>BC</i>	124,99	1	124,99	31,93	0,0008	
<i>A²</i>	898,75	1	898,75	229,60	< 0,0001	
<i>B²</i>	506,86	1	506,86	129,49	< 0,0001	
<i>C²</i>	3739,68	1	3739,68	955,38	< 0,0001	
Kalıntı	27,40	7	3,91			
<i>Uyumsuzluk (Lack of Fit)</i>	22,11	3	7,37	5,57	0,0653	Önemli değil
<i>Saf Hata</i>	5,29	4	1,32			
Toplam	16776,12	16				
R^2	Düzeltilmiş R^2		Tahmini R^2			
0,9984	0,9963		0,9784			

Sonuçların güvenilirliğini analiz etmek için deneysel verilerin olasılık değeri (p-değeri), Fischer testi (F-değeri), R^2 değeri ve uyumsuzluk (Lack of fit) testleri incelenerek Anova analizi gerçekleştirilmektedir. 0,05’ten küçük olasılık değeri (p-değeri) istatistiksel olarak kullanılan modelin katsayı değişkenlerinin anlamlı olduğunu gösterirken, F-değerinin nispeten yüksek olması istenmektedir. Ayrıca uyumsuzluk yani lack of fit’in p değeri, modelin uygunluk kriteridir ve modelin deneysel verilere uygun olabilmesi için önemsiz olması gerekmektedir [178]. Çizelge 4.13’e göre kuadratik model için p-değeri, F-değeri ve R^2 değeri sırasıyla <0,0001, 475,42 ve 0,9984 olarak hesaplanmıştır. 0,05’ten küçük olasılık değeri (p-değeri) ile nispeten yüksek F-değeri ve oldukça yüksek R^2 değeri AC/ALG:0,03 boncukları ile

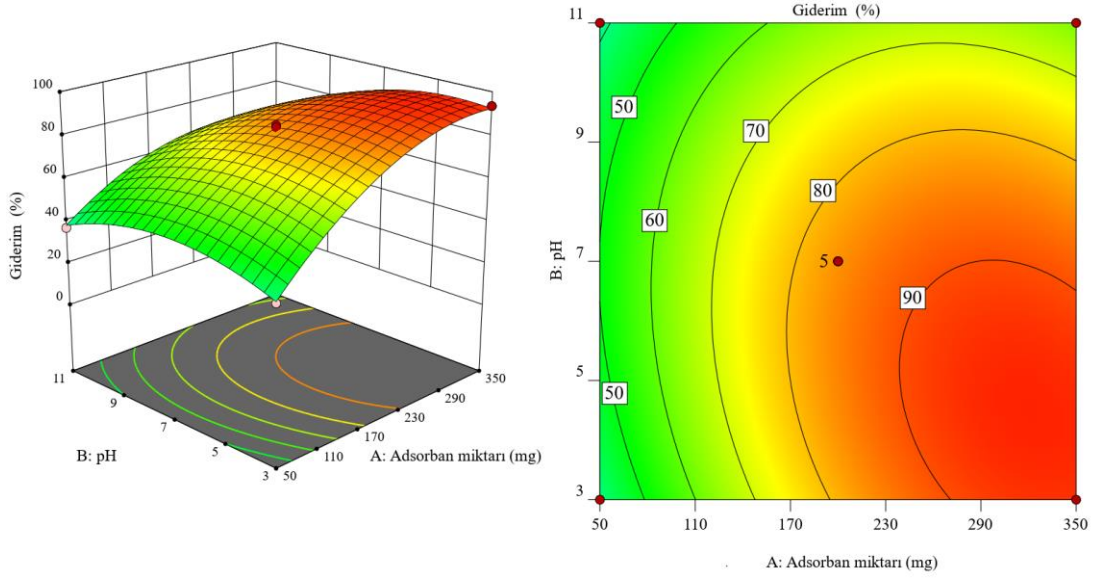
naproksen adsorpsiyonunda kuadratik modelin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenler ile yanıt arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir.

AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde bağımsız değişkenlerin (A, B ve C), değişken etkileşimlerinin (AB, AC ve BC) ve değişken karelerinin (A^2 , B^2 ve C^2) yanıt üzerindeki etkisi Çizelge 4.13'te gösterilmektedir. ANOVA analizine göre A, B ve C bağımsız değişkenlerin F-değerleri sırasıyla, 743,83, 131,75 ve 1749,33 olarak hesaplanmıştır. C, kalma zamanı, en yüksek F-değeri ile en etkili bağımsız değişken olarak bulunmuştur. Ayrıca ANOVA analizinde kuadratik model için incelenen tüm değişkenlerin, ikili etkilerin ve değişken karelerinin naproksen giderimi üzerine etki sıralaması $C > C^2 > A > A^2 > AC > B > B^2 > AB > BC$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.13 incelendiğinde AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonda kuadratik model için A, B, C, AB, AC, BC, A^2 , B^2 , C^2 değişkenlerinin olasılık p-değerleri sırasıyla $<0,0001$, $<0,0001$, $<0,0001$, 0,0002, $<0,0001$, 0,0008, $<0,0001$, $<0,0001$, $<0,0001$ olarak hesaplanmıştır. Tüm bağımsız değişkenlerin, değişken etkileşimlerinin ve değişken karelerinin olasılık değerleri 0,05'ten küçük olduğu için değişkenlerin anlamlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.13 incelendiğinde, AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonda ANOVA varyans analizi ile kuadratik model için uyumsuzluk (Lack of fit) değeri 0,0653 olarak hesaplanmıştır. 0,05'ten büyük uyumsuzluk (lack of fit) değeri bağımsız değişkenler ve çalışma aralığının anlamlılığını ifade ettiğinden dolayı sentezlenen boncuklar ile naproksen gideriminin tekrarlanabilir olduğu sonucuna varılmıştır [175].

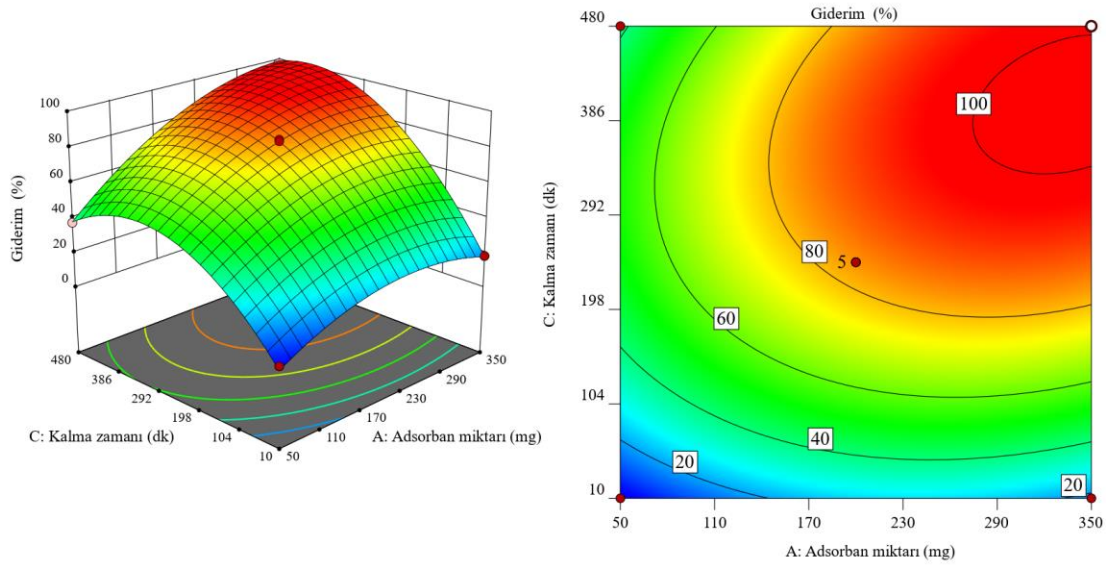
AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen adsorpsiyonda bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki etkileşim 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri ile değerlendirilmiştir. Madde miktarı (A)-pH (B) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.51'de gösterilmektedir.



Şekil 4.51 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-pH (B) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.51 incelendiğinde 245 dk sabit kalma zamanı ile 50 mg adsorban miktarında ve 3,0 pH değerinde naproksen yüzde giderimi % 39,44 iken 350 mg adsorban miktarında ve 11,0 pH değerinde yüzde giderim % 62,91 olarak belirlenmiştir. 50 mg adsorban miktarı ve 3,0 pH koşullarından 350 mg adsorban miktarı ve 11,0 pH koşullarına geçildiğinde 1,60 kat artış yaşanmasına rağmen grafikte yer alan pH-giderim çizgileri negatif eğime sahiptir. Yani, madde miktarındaki artış ile naproksen yüzde giderimi artarken tam tersi olarak pH’da bazik bölgelere doğru gidildikçe yüzde giderimin azaldığı sonucuna varılabilir. Ayrıca Çizelge 4.13’te belirtilen ikili parametre etkilerinin belirlendiği ANOVA analizine göre pH’a nazaran madde miktarının naproksen yüzde giderimi üzerinde çok daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir.

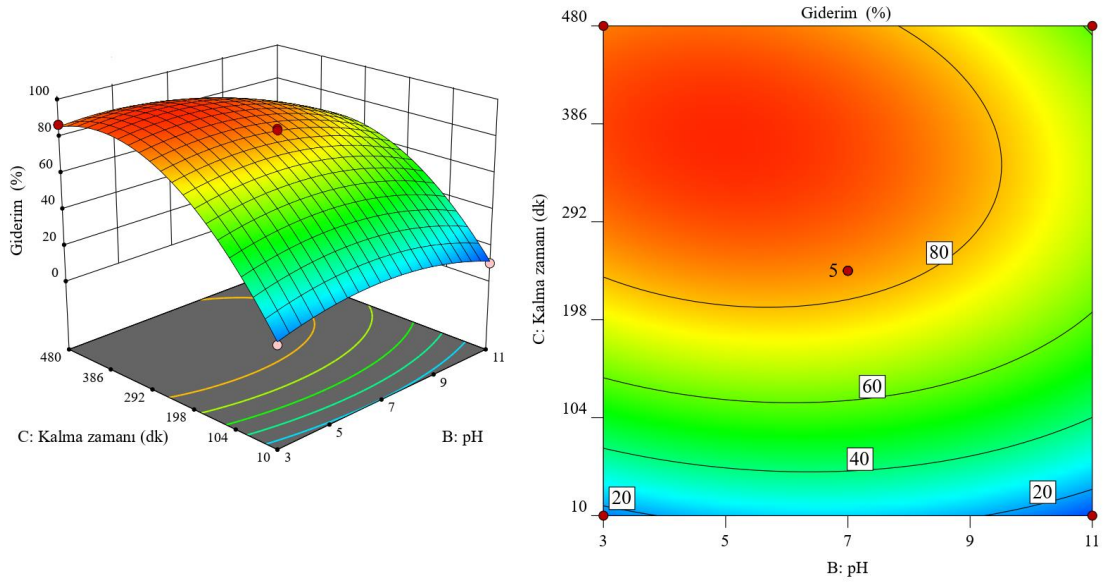
AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde madde miktarı (A)-kalma zamanı (C) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.52’de gösterilmektedir.



Şekil 4.52 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.52’de AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde bağımsız değişkenlerden pH, 7,0’da sabit tutularak madde miktarı ile kalma zamanı etkileşimi incelenmiştir. 50 mg adsorban miktarı ve 10 dk kalma süresi koşullarında naproksen yüzde giderimi % 4,98 iken, 350 mg adsorban miktarı ve 480 dk kalma süresi koşullarında bu değer %97,08’e ulaşmıştır. Adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilirken belirlenen sınır koşullarında her iki değişken değerlerindeki artış ile naproksen yüzde giderimin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.13’te bulunan ANOVA analizi ile önce kalma zamanının sonra da madde miktarının yüzde giderim üzerinde fazlasıyla etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

AC/ALG:0,03 biyokompoziti ile naproksen gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.53’te gösterilmektedir.



Şekil 4.53 AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen yüzde gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.53 incelendiğinde AC/ALG:0,03 boncukları ile naproksen gideriminde 200 mg sabit adsorban miktarına karşılık 3,0 pH ve 10 dk kalma zamanı koşullarında yüzde giderim % 14,65 iken, 11,0 pH ve 480 dk kalma zamanı koşullarında naproksen yüzde giderimi % 60,30 olarak belirlenmiştir. **(Denk. 50)**'de gösterilen kuadratik modele ait kodlanmış faktör ve gerçek faktör değerleri kullanılarak elde edilen regresyon denklemleri göz önüne alındığında negatif katsayıya sahip pH, asidik ortamdan bazik ortama gidildikçe naproksen yüzde giderimin azaldığına işaret etmektedir. Bu sonuçlara dayanarak adsorpsiyon prosesinin gerçekleştirildiği sınır koşullarında kalma zamanında gözlenen artış ile naproksen yüzde gideriminin arttığı, pH artışıyla ise azaldığı söylenebilir.

Sentezlenen boncuklar için Design Expert 12 yazılımı ile gerçekleştirilen ve yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken tasarımı ile maksimum naproksen yüzde giderime karşılık bağımsız değişkenlerin optimizasyon sonuçları Çizelge 4.14'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.14 : AC/ALG:0,03 biyokompoziti ile naproksen gideriminde optimum standartlar ve optimizasyon değerleri.

Optimizasyon standardı					
		Hedef	Alt sınır	Üst sınır	
A:Adsorban miktarı		aralık	50	350	
B:pH		aralık	3	11	
C:Kalma zamanı		aralık	10	480	
% Giderim		maksimize	4,98	100	
Optimum değerler					
Sayı	Adsorban miktarı (mg)	pH	Kalma zamanı (dk)	% Giderim	Arzu edilebilirlik
1	255,75	4,44	446,60	100	1,000

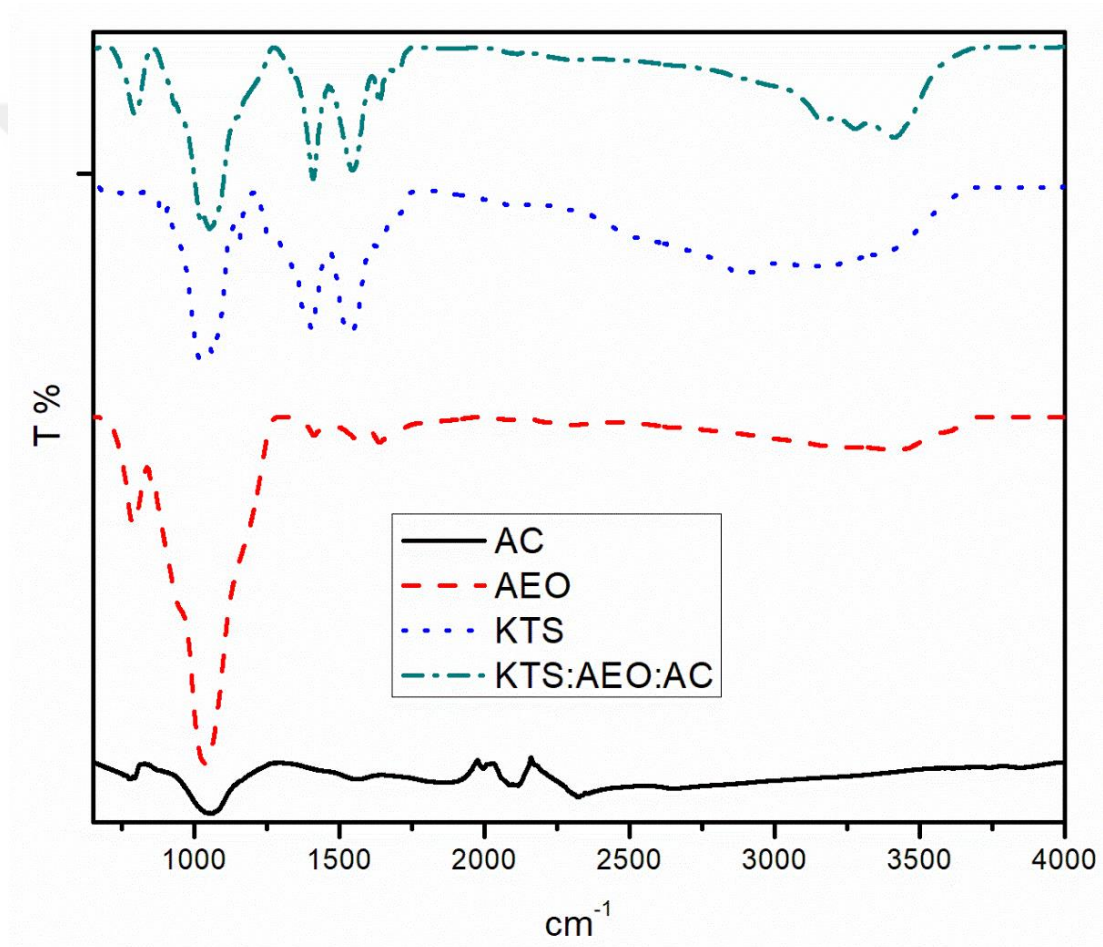
Çizelge 4.14 incelendiğinde AC/ALG:0,03 boncukları ile maksimum naproksen giderimine ulaşmak için optimum bağımsız değişken koşulları 255,75 mg adsorban miktarı, 4,44 pH ve 446,60 dk kalma zamanı olarak belirlenmiştir. Bu proses koşullarında naproksen giderimi % 100 ve Box-Behnken tasarımı için Design Expert 12 tarafından hesaplanan arzu edilebilirlik 1,000 olarak hesaplanmıştır.

Ince ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, astragalus bitkisi ile Cu^{+2} iyonlarının giderimi için Box-Behnken tasarım optimizasyonu bulunmaktadır. Cu^{+2} giderimini maksimum düzeyde gerçekleştirmek için Box-Behnken tasarım optimizasyonu ile 3 parametre ve 3 seviyeli bir deney tasarımı için 17 deney sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Üç bağımsız değişken pH 2,0-8,0 arasında, temas süresi 10-180 dk ve adsorban miktarı 0,1-1 g arasında incelenmiştir. Deneyler neticesinde giderimi en uygun şekilde tarif eden kuadratik modeldir ve ANOVA analizi ile uyumsuzluk (lack of fit) değeri 0,1712 olarak tespit edilmiştir. Optimizasyon koşulları 5,0 pH değeri, 92,5 dk ve 0,25 g adsorban dosajı ile %100'lük giderim önerilmiştir [177].

4.3 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi

4.3.1 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Kitosan (KTS), silika aerojel (AEO) ve aktif karbonun (AC) birbiri arasındaki iletişimini ve sentezlenen numunelerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla numunelere 650-3650 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR analizleri yapılmıştır ve FTIR spektrumları Şekil 4.54'te gösterilmiştir.



Şekil 4.54 KTS, AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitinin FTIR spektrumları.

Şekil 4.54 incelendiğinde AC'un FTIR spektrumu Bölüm 4.2.1'de tartışıldığı gibi 2850 cm^{-1} 'de görülen pik CH_2 grubundan kaynaklanan asimetrik ve simetrik C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. 2300 cm^{-1} 'de görülen keskin pik C-O bağlarını ve

2100 cm^{-1} 'de görülen nispeten daha geniş pik ise $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ alken grubunu göstermektedir. 1700 cm^{-1} 'deki bant karboksil grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi ile açıklanırken, 1000 cm^{-1} 'deki pik ise oksitlenmiş bantlarını ve karboksilli asitlerdeki $\text{C}=\text{O}$ gerileri ile tanımlanmaktadır [179].

Şekile 4.54'e göre AEO için FTIR spektrumları incelendiğinde; 800 cm^{-1} civarında adsorpsiyon piki, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bağlarının simetrik gerilme titreşimlerini tanımken; 1022 cm^{-1} 'e yakın pik ise, serbest SiOH gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1647 cm^{-1} ve 1392 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla, $-\text{OH}$ ve $\text{Si}-\text{OH}$ 'ye ait gerilme titreşimini göstermektedir. 3450 cm^{-1} merkezli geniş absorpsiyon piki, hidrojen bağlı su moleküllerinin ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) $\text{O}-\text{H}$ germe bandını temsil etmektedir [187].

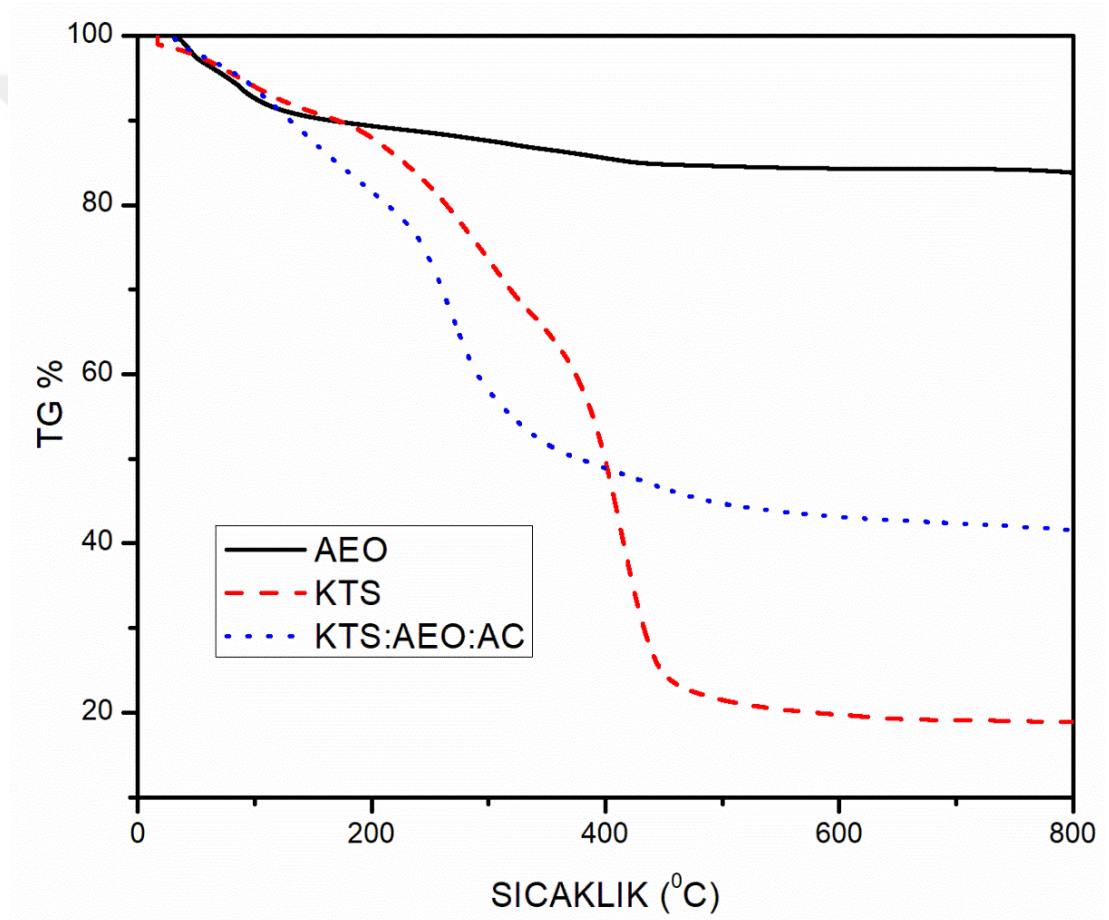
KTS'in FTIR spektrumunda, 3440 cm^{-1} 'deki ve 2880 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikileri sırasıyla, $\text{N}-\text{H}$ ve $\text{O}-\text{H}$ gruplarının gerilme titreşimlerine ve $\text{C}-\text{H}$ bağlarının asimetrik gerilmesine atfedilebilir. 1650 cm^{-1} 'deki pik çapraz bağlayıcı olan gluteraldehitin aldehit grubunun $\text{C}=\text{O}$ bağına, 1550 cm^{-1} 'deki pik ise gluteraldehitin kitosanın amino grubuyla reaksiyonu sonucu $\text{C}=\text{N}$ bağ oluşumunu göstermektedir. 1080 cm^{-1} 'deki pik ise, $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimini temsil etmektedir [188].

Ayrıca KTS:AEO:AC FTIR spektrumu incelendiğinde, KTS, AC ve AEO'in karakteristik piklerinin hepsini içerdiği tespit edilmiştir. 800 cm^{-1} 'de $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ simetrik germe titreşimini gösteren adsorpsiyon piki açıkça görülmektedir. 1362 cm^{-1} 'deki bandın yoğunluğu $\text{Si}-\text{OH}$ 'nin varlığından dolayı artmıştır. Ayrıca, 3200-3600 cm^{-1} arasındaki keskin tepe noktası, KTS için $-\text{NH}_2$ ve $-\text{OH}$ grupları içeren hidrojen bağları ile karakterize edilmiş olmasına rağmen AEO kompozite dahil edildiğinde $\text{Si}-\text{OH}$ gruplarının katılımı ile bu bölgedeki pik daha da genişlemiştir. Bu sonuçlar, başarılı bir sentez olduğunu göstermektedir.

Wang ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, kitosan ve silika arojelden değişik oranlarda birleştirilerek bir seri biyokompozit sentezi bulunmaktadır. Bu biyokompozitlerin fonksiyonel grupları FTIR analizi ile belirlenmiştir. Bu analize göre, kitosan arojel (C_5S_0) için, 1652 ve 1599 cm^{-1} 'deki pikler, kitosan iskeleti üzerindeki kalıntı amidlerin sırasıyla I ve II tiplerine atfedilmiştir. Saf SiO_2 arojel (C_0S_5) için 470 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'deki karakteristik absorpsiyon pikleri ise sırasıyla $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bağlarının asimetrik ve simetrik germe titreşimlerinden kaynaklandığı

belirtilmiştir. 955 cm^{-1} 'deki pik serbest Si–OH gruplarının gerilme titreşiminden ve 1636 cm^{-1} pik ise numunede emilen H_2O 'nun bükülme titreşiminden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Öte yandan silika aerojel ve kitosan içeren üç numunede hem kitosanın hem de SiO_2 'den gelen karakteristik piklerin bir arada bulunduğu belirtilmiş ve bu durum, her iki bileşenin başarılı kombinasyonunun gerçekleştiğine bağlanmıştır [189].

KTS, AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25°C - 700°C arasında ağırlık kayıplarının türev eğrilerini gösteren TGA termogramları Şekil 4.55'te yer almaktadır.



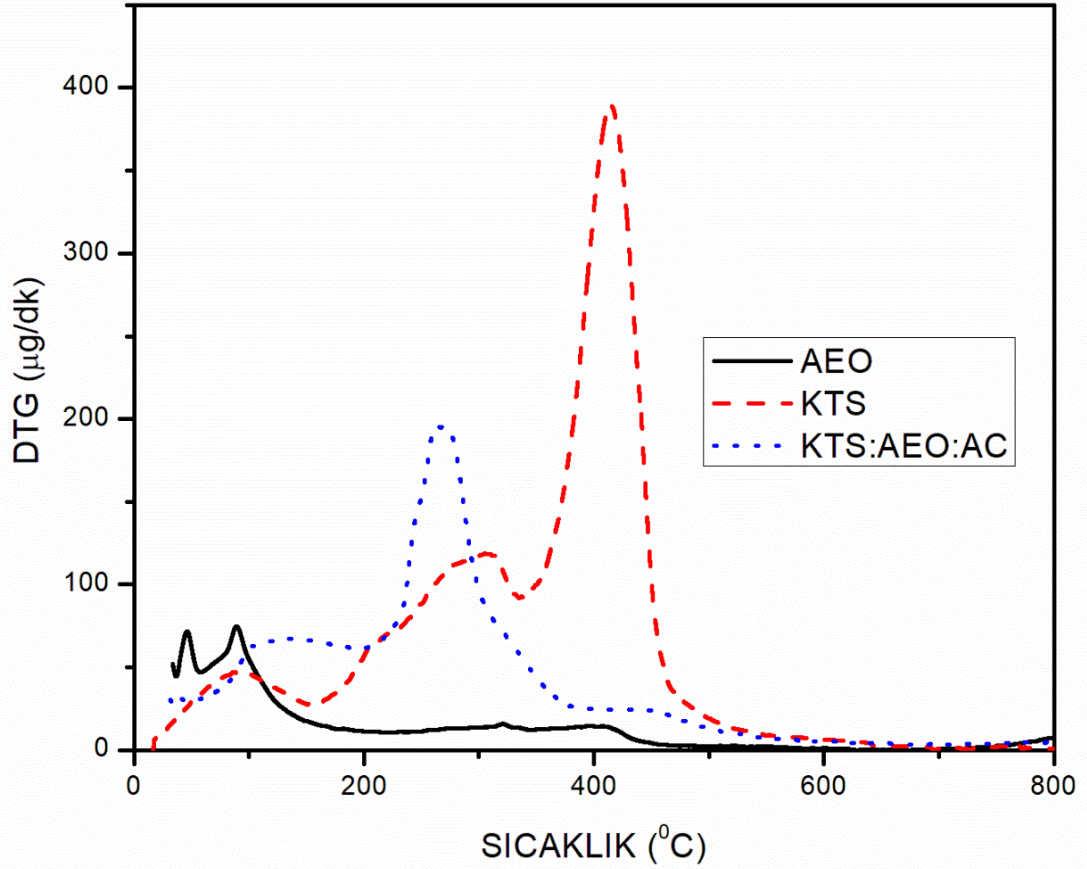
Şekil 4.55 KTS, AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitinin TGA termogramları.

Şekil 4.55 incelendiğinde, TGA izinden de görülebileceği gibi, su kaybı dışında tüm numuneler 100°C 'nin üzerinde bozulmaya başlamıştır. 25°C ile 800°C sıcaklık aralığında KTS ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri silika aerojelerine göre çok daha hızlı bozulduğu gözlemlenmektedir. Öte yandan, KTS:AEO:AC biyokompozitin char veriminin KTS'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. AEO, sıcaklık 800°C 'ye

yükseltildiğinde termal olarak kararlı olmasına rağmen, KTS'ın yaklaşık % 50'si 25-400 °C arasında; % 80'i de 600°C'de bozunmuştur. KTS:AEO:AC biyokompoziti ise KTS'dan daha yüksek termal stabilite göstermektedir. KTS:AEO:AC biyokompoziti 250 °C'ye kadar ağırlığının % 70'ini ve 600 °C'ye kadar ise ağırlığının % 40'ını korumuştur. Biyokompozitin gösterdiği yüksek termal kararlılık AEO, AC ve KTS arasındaki etkileşime atfedilebilir. Bunun nedeni, polimer zincirlerinin moleküler esnekliğini azaltan KTS'a AEO ve AC eklenmesidir.

Wang ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, silika aerogel, kitosan ve bu bileşenlerin değişik kombinasyonlarıyla elde edilen örneklerin termal stabilitesi TGA analizi ile araştırılmıştır. Bu çalışmada silika aerogelin, kitosan ve biyokompozitlere nazaran en yüksek termal kararlılık gösteren örnek olduğu belirtilmiştir. Ayrıca biyokompozitlerdeki silika aerogel oranındaki artışı ile char veriminin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum silika aerogel eklenmesiyle kitosan çapraz bağlarında azalmaya atfedilmiştir [189].

KTS, AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25 °C-800 °C arasında sıcaklık, zaman ile ağırlık değişim hızını ve zirvesini karakterize eden DTG termogramları Şekil 4.56'da yer almaktadır.



Şekil 4.56 KTS, AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitinin DTG termogramları.

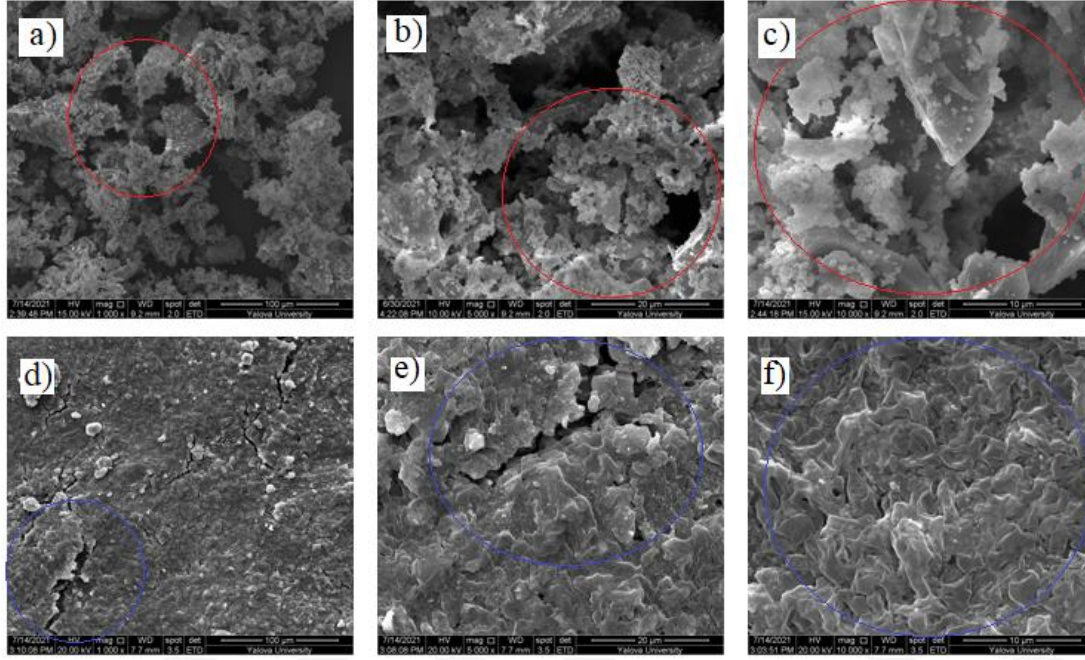
Şekil 4.56 incelendiğinde 25 °C-800 °C arasında KTS'in bozunma hızlarının AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. KTS, 88 °C, 307 °C ve 415 °C'de olmak üzere yapısında bulunan su ve biyokompozitin uç zincir gruplarının bozunmasından kaynaklanan üç bozunma aşamasına sahiptir. AEO'nun termogramı incelendiğinde ise 44 °C ve 88 °C'de olmak üzere diğer iki örneğe kıyasla oldukça düşük şiddette iki bozunma aşaması tespit edilmiştir.

Aktif karbon ve silika aerojel ile modifikasyon sonrasında elde edilen KTS:AEO:AC biyokompozitinin DTG termogramları incelendiğinde ise 60-200 °C ve 200-322 °C arasında değişen iki bozunma bölgesi tespit edilmiştir. Üstelik bu bozunma bölgeleri KTS'in bozunma bölgelerine kıyasla daha düşük hızlara kaymıştır ve pikleri şiddeti zayıflamıştır.

Wang ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, kitosan ve silika aerojel içeren biyokompozitlerin DTG izleri gösterilmektedir. Bu çalışmada yer alan sonuçlara göre, hem ilk bozunmanın hem de maksimum bozunma hızının karakteristik sıcaklıklarının

silika aerogel eklenmesi nedeniyle bir miktar ertelendiği ve kitosanın termostabilizasyonu üzerinde olumlu etki gösterdiği belirtilmiştir [189].

AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozit malzemenin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.57’de gösterilmiştir.



Şekil 4.57 AEO’nin ((a) $\times 1000$, (b) $\times 5000$ ve (c) $\times 10000$) ve KTS:AEO:AC biyokompozitinin ((d) $\times 1000$, (e) $\times 5000$ ve (f) $\times 10000$) yüzey bölgelerinin SEM görüntüleri.

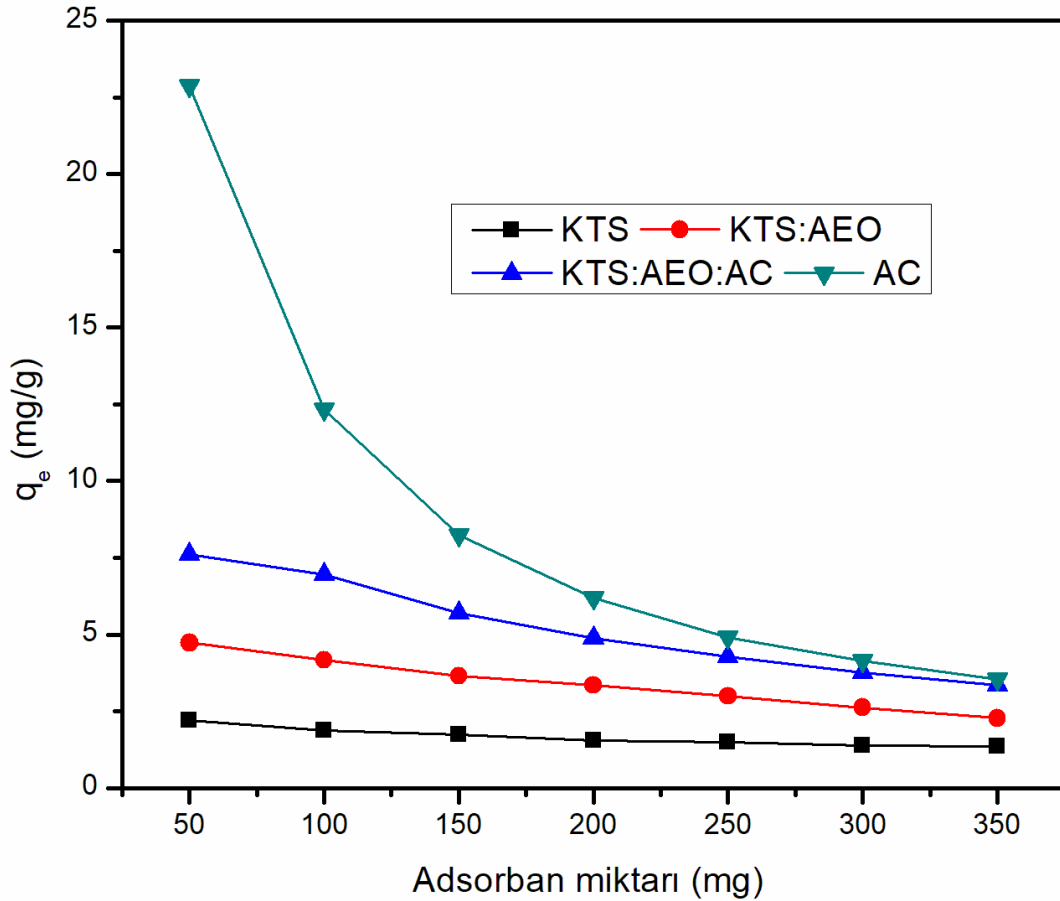
Şekil 4.57 incelendiğinde AEO’nun SEM görüntüleri incelendiğinde, boyutları yaklaşık 100-150 μm arasında değişen çok sayıda büyük açık gözenekler ile 0,5-10 μm arasında değişen sayısız küçük gözenekler sergilemiştir. Ayrıca tüm yüzeyi kaplayan ve homojen bir alan sağlayan gözeneklerde çok sayıda 0,5-0,1 μm boyutunda alt ağların oluşumu söz konusudur. AEO’nun bu yapısı kitosan ile modifikasyonu olumlu yönde etkileyecek bir alt yapı sağlamaktadır.

Şekil 4.57’den görülebileceği gibi KTS:AEO:AC biyokompozitinin polimer yüzeyinde çok sayıda yaklaşık 5-50 μm boyutlarında çatlaklar bulunmaktadır. Bu çatlaklar, gözeneklerden ziyade biyokompozitlerin yüzeyindeki mikro kırık olarak tanımlanabilir. Yüzeyde gerçekleşen bu değişiklik biyokompozit oluşumunu desteklemektedir.

4.3.2 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemelerin Naproksen Adsorpsiyon Uygulaması

4.3.2.1 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen adsorpsiyon koşullarının değerlendirilmesi

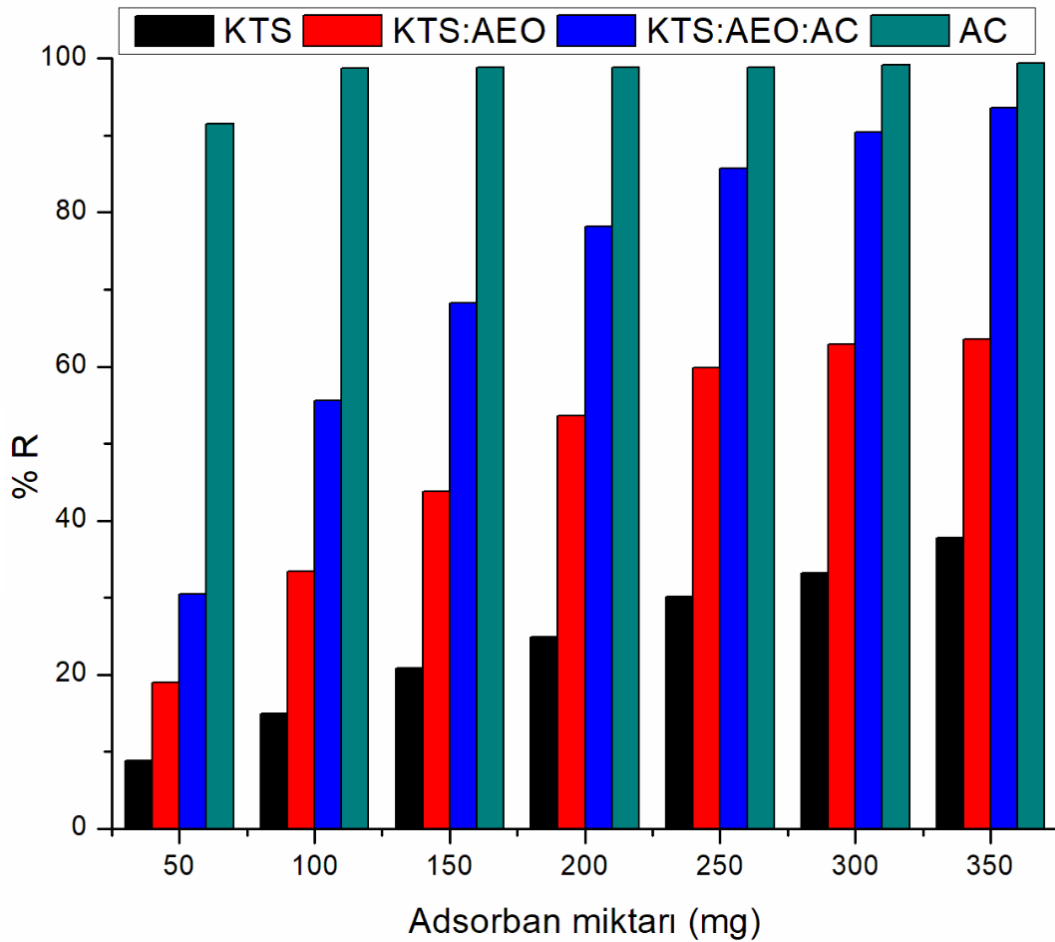
Adsorban miktarının naproksen giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler farklı miktarlarda AC, KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 50-350 mg arası, pH değeri 5,03, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. Kullanılan adsorban miktarlarına karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.58’de gösterilmektedir.



Şekil 4.58 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.58'e göre AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin 50 mg'ı ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla; 22,9 mg/g, 2,2 mg/g, 4,7 mg/g, 7,6 mg/g'dır. Benzer şekilde aynı boncukların 300 mg'ı ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla; 4,1 mg/g, 1,4 mg/g, 2,6 mg/g ve 3,8 mg/g olarak hesaplanmıştır. 50 mg'dan 300 mg'a yükseltile adsorban miktarı ile adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla; 5,6, 1,6, 1,8 ve 2,0 kat azaldığı tespit edilmiştir. Tüm numuneler için 300 mg adsorban miktarından sonraki değerlerde adsorpsiyon kapasiteleri neredeyse aynı kaldığı belirlenmiştir.

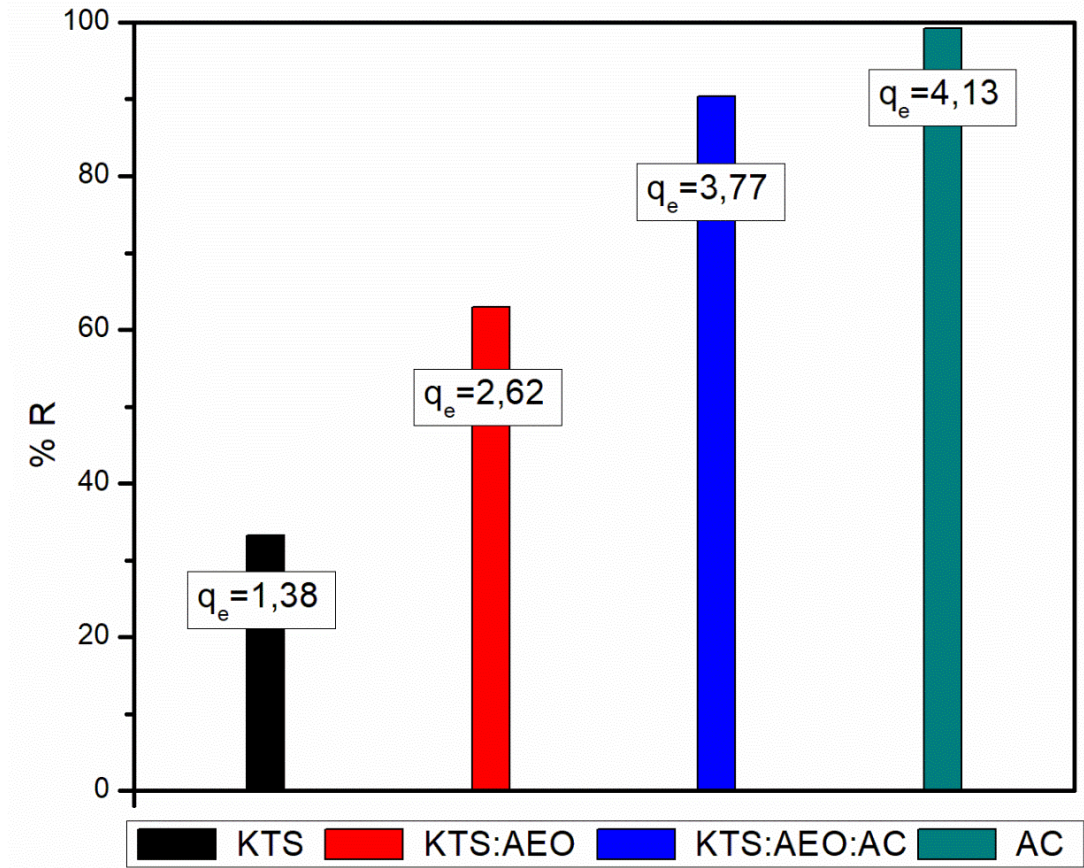
AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin, pH değeri 5,03, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat deney koşullarında adsorban miktarına karşı yüzde giderim değerleri Şekil 4.59'da gösterilmektedir.



Şekil 4.59 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorban miktarının yüzde giderim üzerine etkisi.

Şekil 4.59 incelendiğinde 50 mg adsorban dozajında naproksen yüzde giderim miktarları (% R) AC için % 91, KTS için % 9, KTS:AEO için % 19 ve KTS:AEO:AC için % 30 iken; 300 mg adsorban dozajında naproksen yüzde giderim miktarları (% R) sırasıyla % 99, % 33, % 63 ve % 90'dır. 50 mg'dan 300 mg'a yükseltile adsorban miktarı, AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin naproksen giderim yüzdelerinde sırasıyla 1,1, 3,7, 2,1 ve 3,0 kat artışa sebep olmuştur. Üstelik bu biyokompozitlerin 300 mg'ında naproksen giderim yüzdesi maksimuma ulaştığı, sonraki değerlerde ise sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlardan dolayı her bir numune için optimum adsorban miktarı 300 mg olarak belirlenmiştir.

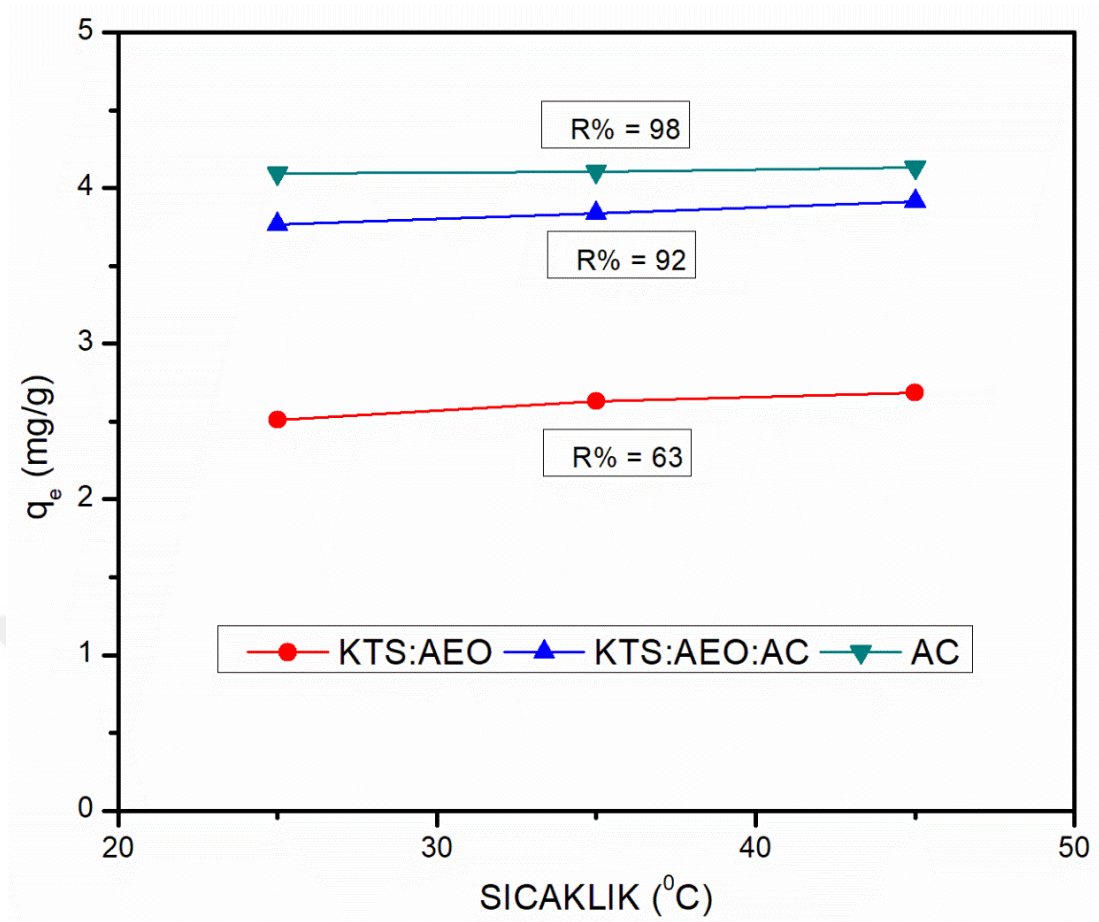
AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerin optimum adsorban miktarına karşılık naproksen giderim yüzdesi (% R) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Şekil 4.60'da gösterilmektedir.



Şekil 4.60 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde optimum adsorban miktarının (300 mg) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim üzerine etkisi.

Şekil 4.60 incelendiğinde 300 mg adsorban miktarı ile AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin naproksen giderim yüzdeleri (% R) sırasıyla, % 99, % 33, % 63 ve % 90 iken adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 4,13 mg/g, 1,38 mg/g, 2,62 mg/g ve 3,77 mg/g olarak belirlenmiştir. Optimum miktarda adsorbanların performanslarına bakıldığında, KTS'a AEO eklenmesiyle yüzde giderimin 1,9 kat, AEO ve AC eklenmesiyle de yüzde giderimin 2,7 kat arttığı belirlenmiştir. Bu belirgin artış modifikasyonun başarılı oluşuna atfedilebilir.

AC, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonu incelenirken sıcaklığın giderim üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler değişen sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C) gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları adsorban miktarı 300 mg, naproksen başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, pH değeri 5,03, karıştırma hızı 140 rpm ve karıştırma süresi 24 saat şeklindedir. Sentezlenen biyokompozitler için sıcaklıkğa karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.61'de gösterilmektedir.

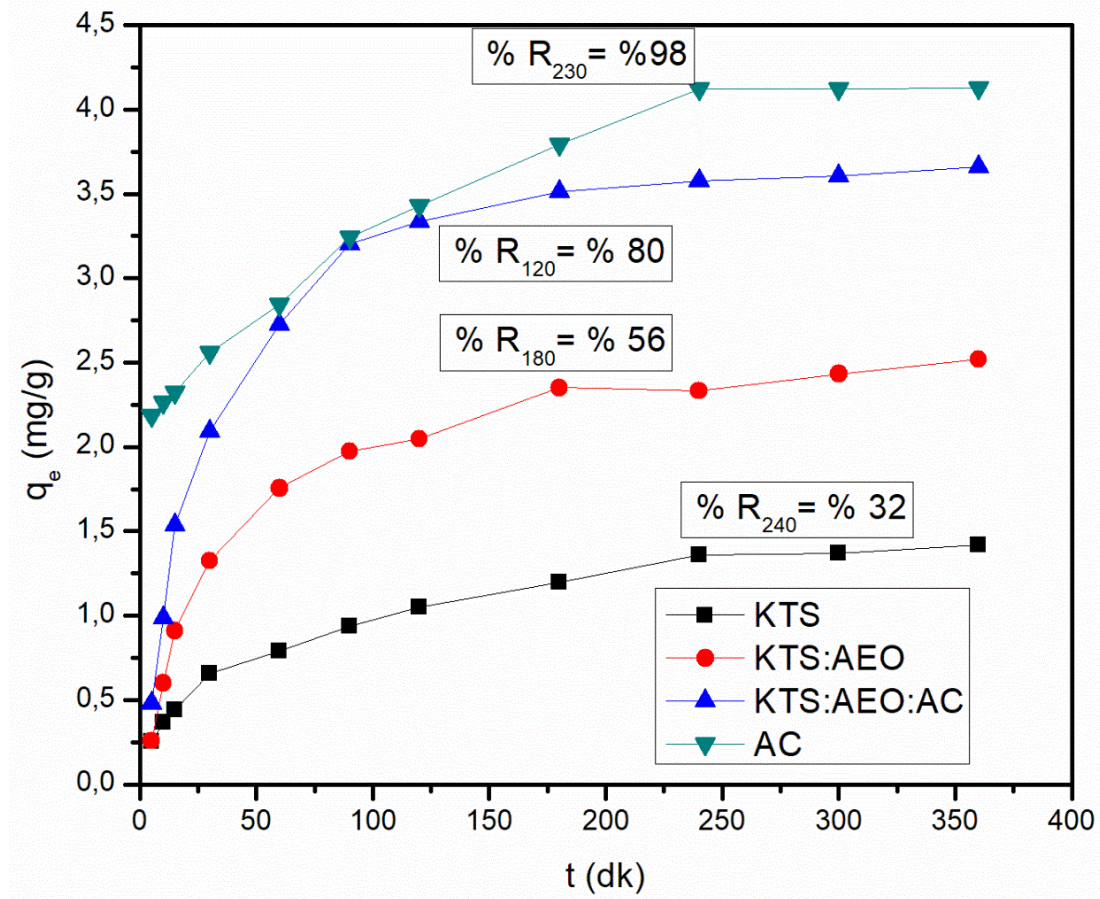


Şekil 4.61 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.61 incelendiğinde 25 °C’de AC, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 4,09 mg/g, 2,50 mg/g ve 3,77 mg/g iken aynı adsorbanların 45 °C’de adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 4,13 mg/g, 2,68 mg/g ve 3,91 mg/g’dir. 20 °C sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok az değişikliğe sebep olduğu saptanmıştır. Sıcaklık artışı ile enerji içeriğinin artması adsorbanların çözeltide kalabilmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara dayanarak AC, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen gideriminde optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

Khazri ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, doğal kil ile ibuprofen, naproksen ve karbamazefin gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi yer almaktadır. Bu çalışmada bizim tez çalışmamızın aksine sıcaklık artışı ile üç mikro kirleticinin adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüş olduğu ileri sürülmüştür [190] .

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen gideriminde denge ve zamanla ilişkisini belirlemek amacıyla 0-360 dk aralığında, 300 mg adsorban miktarı ile 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonda 5,03 pH değeri ve 140 rpm karıştırma hızı koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar q_e (mg/g) Şekil 4.62’de gösterilmektedir.



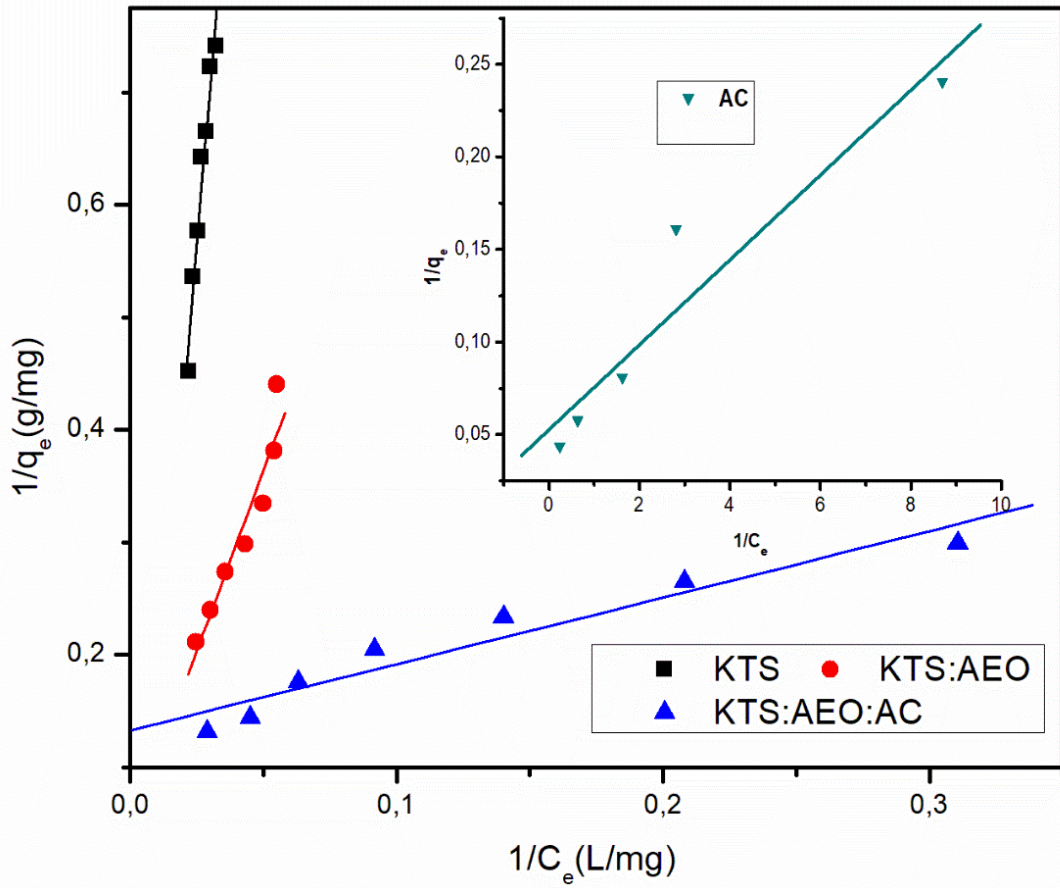
Şekil 4.62 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Şekil 4.62 incelendiğinde AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri denge anında adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla, 4,17 mg/g, 1,41 mg/g, 2,25 mg/g ve 3,66 mg/g iken aynı biyokompozitlerin dengeye ulaşma süreleri sırasıyla 230 dk, 240 dk, 180 dk ve 120 dk’dır. KTS biyokompoziti 240 dk içerisinde dengeye ulaşmıştır ve bu sürede sadece % 32 giderim ile en düşük naproksen yüzde giderim değerine sahiptir. Ayrıca AC, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri belirtilen denge sürelerinde (230 dk, 180 dk ve 120 dk) naproksen yüzde giderimleri sırasıyla, % 98, % 56 ve % 80’dir. Kitosana AEO’in eklenmesiyle yüzde giderim 1,75 kat artarak

dengeye gelme süresi 1 saat azalırken, kitosana hem AEO hep de AC eklenmesiyle yüzde giderim 2,5 kat artarak dengeye gelme süresi 2 saat iyileşmiştir. Bu sonuçlar mükemmel bir modifikasyonun açık kanıtıdır.

4.3.2.2 Aktif karbon ve silika aerjel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izotermi

Bu bölümünde, AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen gideriminde için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeller incelenerek adsorpsiyon mekanizmasını karakterize edilmektedir. Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen Langmuir izoterm modeli Şekil 4.63'te gösterilmektedir.

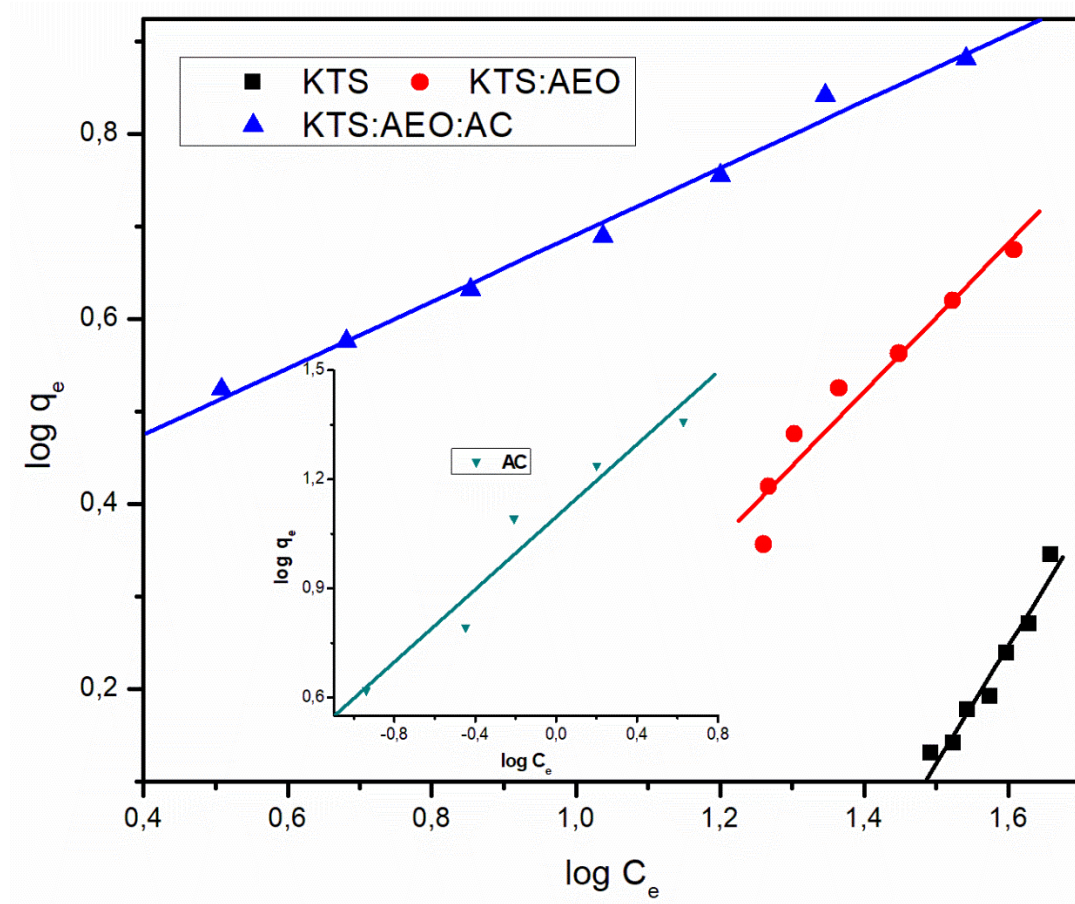


Şekil 4.63 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Langmuir izoterm modeli.

AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri için Langmuir izoterm parametreleri Şekil 4.63'te elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. Eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan q_m tek tabaka kapasiteleri, eğim değerinden ise K_L yüzey

bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modelinin elverişliliğinin bir ölçüsü olan R_L ayırma faktörü (**Denk. 3**) kullanılarak belirlenmiştir. Langmuir model parametreleri Çizelge 4.15'te gösterilmektedir.

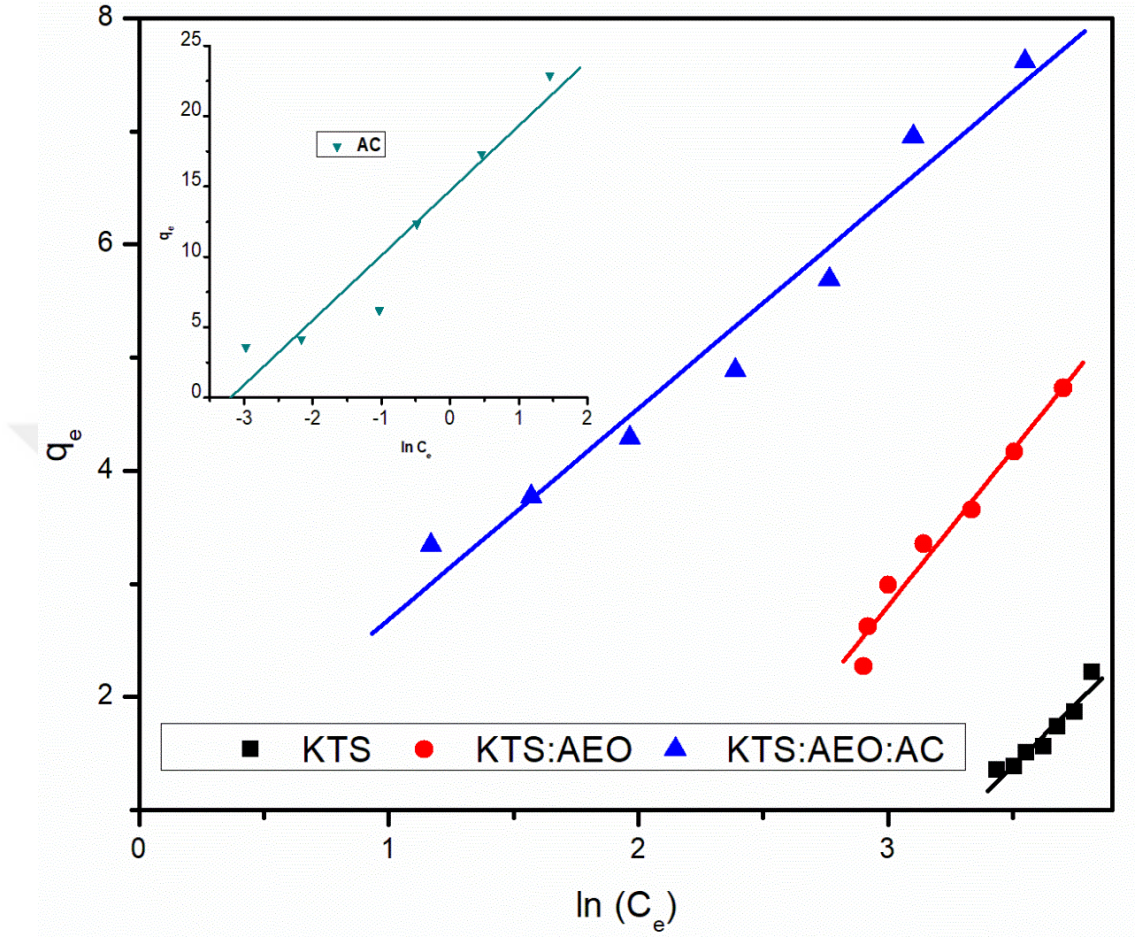
AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm modeli, (**Denk. 5**)'te yer alan $\log (C_e)$ 'ye karşı $\log (q_e)$ ifadeleri grafiğe geçirilerek değerlendirilmiştir. Freundlich izoterm modeli Şekil 4.64'te gösterilmektedir.



Şekil 4.64 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Freundlich izoterm modeli.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için Freundlich izoterm model parametreleri; K_F model adsorpsiyon kapasitesi, Şekil 4.64'te yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan ve $1/n$ heterojenlik faktörü doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Freundlich model parametreleri Çizelge 4.15'te gösterilmektedir.

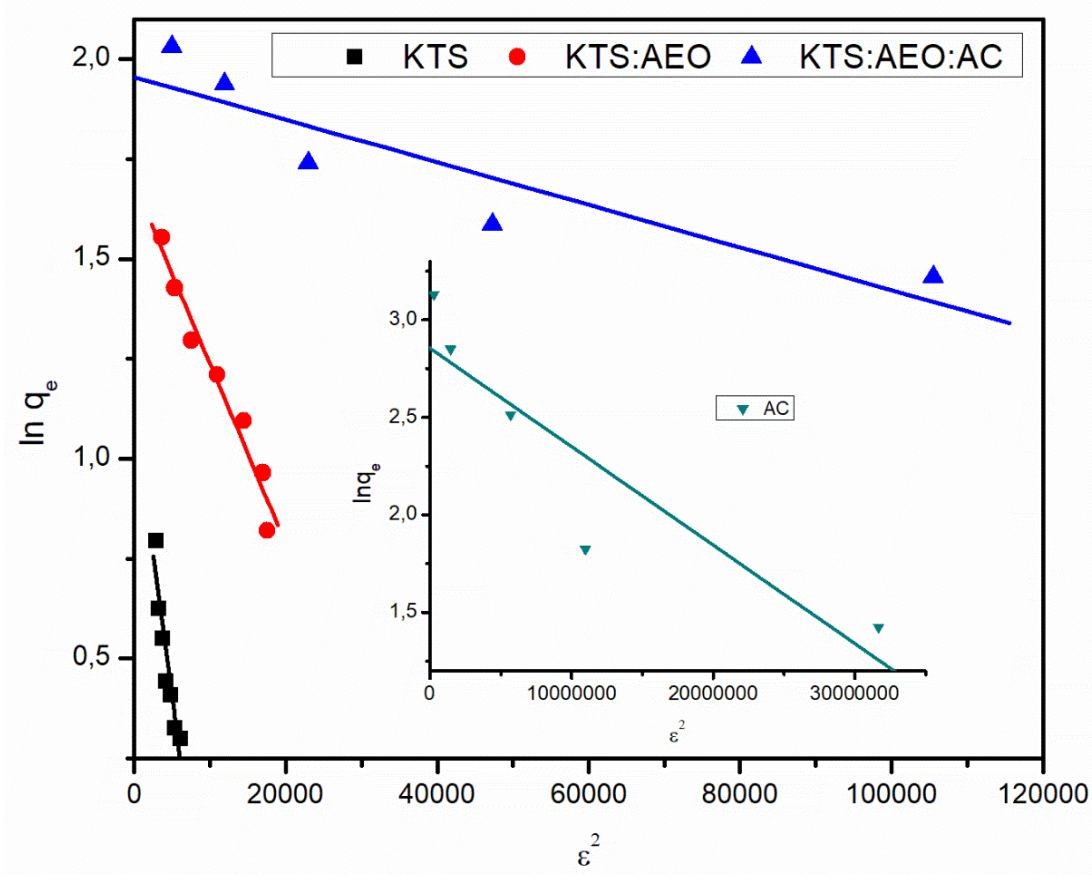
AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyonunda deneysel veriler $\ln(C_e)$ 'ye karşı q_e grafiğe geçirilerek Temkin izoterm modeline uygulanmıştır ve Şekil 4.65'de gösterilmektedir.



Şekil 4.65 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Temkin izoterm modeli.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için A_t Temkin izoterm denge bağlanma sabiti ve B adsorpsiyon ısısına bağlı sabit, sırasıyla Şekil 4.65'teki eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan ve eğimden hesaplanmıştır. Sentezlenen biyokompozitler için hesaplanan Temkin model parametreleri Çizelge 4.15'de gösterilmektedir.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ε^2 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiğe geçirilerek değerlendirilmiştir ve Şekil 4.66'de gösterilmektedir.



Şekil 4.66 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Dubinin Radushkevich izoterm modeli.

AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri için Dubinin Radushkevich izoterm model parametreleri Q maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve β Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti sırasıyla, Şekil 4.66'deki doğruların ordinatı kestiği noktadan ve doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. E ortalama serbest enerjisi, (**Denk. 11**) kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen biyokompozitlere ait Dubinin-Radushkevich izoterm model parametreleri Çizelge 4.15'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.15 : AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon izoterm model parametreleri.

	AC	KTS	KTS:AEO	KTS:AEO:AC
Langmuir				
q_m (mg/g)	18,97	-7,380	23,04	7,530
K_L	2,301	-4,8E-03	6,8E-03	0,225
R_L	0,009	1,317	0,748	0,082
R^2	0,911	0,955	0,911	0,930
Freundlich				
K_F (mg/g)	12,48	0,016	0,249	2,140
$1/n$	0,499	0,787	0,804	0,360
R^2	0,94	0,95	0,93	0,99
Temkin				
A_t (L/mg)	24,37	0,060	0,138	1,569
B	4,607	2,167	2,751	1,865
R^2	0,92	0,92	0,97	0,96
Dubinin Radushkevich				
Q (mol/g)	17,35	1,127	5,402	6,104
β	5E-08	E-03	5E-05	2E-06
E (kJ/mol)	3,162	0,070	0,100	0,500
R^2	0,82	0,90	0,96	0,71

Homojen yüzeylerdeki tek tabaka adsorpsiyonu açıklamakta kullanılan Langmuir izoterm modeli AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen giderim mekanizmasını değerlendirmek için kullanılmıştır. Langmuir izoterm modelinin uygunluğu hakkında bilgi veren R_L ayırma faktörünün $0 < R_L < 1$ aralığında elverişli olduğu ifade edilmektedir [142]. Çizelge 4.15 incelendiğinde AC, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin R_L ayırma faktörü değerleri sırasıyla 0,009, 0,748 ve 0,082 iken KTS numunesinin R_L ayırma faktörü değeri 1,317 olarak belirlenmiştir. KTS adsorbantı elverişlilik aralığının dışında olduğundan Langmuir izoterm modeli bu numune için uygun olmadığı tespit edilmiştir.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için Langmuir izoterm modeli ile belirlenen korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla, 0,91, 0,95, 0,91, 0,93 iken; q_m tek tabaka kapasiteleri sırasıyla 18,97 mg/g, -7,380 mg/g, 23,04 mg/g, ve 7,530 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca K_L yüzey bağlanma enerjisi değerleri ise sırasıyla; 2,301, -0,0048, 0,0068 ve 0,225'tir. Yüksek korelasyon katsayısına rağmen KTS numunesinin negatif tek tabaka adsorpsiyon kapasite değeri Langmuir izotermine uygun olmadığını desteklemektedir. Bu sonuçlar biyokompozitlere naproksen adsorpsiyon mekanizmasını açıklamakta Langmuir modelini elverişsiz yapmaktadır.

Freundlich izoterm modeli, heterojen bir yüzeyde görünen adsorpsiyonu açıklamakta kullanılır. Bu model parametrelerinden biri olan $1/n$ heterojenite faktörü ise adsorbent/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Pek çok durumda $0 < 1/n < 1$ değeri elverişli adsorpsiyon aralığını göstermektedir [63]. Çizelge 4.15'e göre Freundlich izoterm modeli ile AC ve KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin hesaplanan K_F model adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 12,48 mg/g, 0,016 mg/g, 0,249 mg/g ve 2,140 mg/g'dır. Benzer şekilde aynı adsorbanlar için $1/n$ heterojenite faktörleri sırasıyla; 0,499, 0,787, 0,804, 0,360 olarak bulunmuştur. Tüm adsorbanların heterojenite faktörleri 1,0'dan düşük olduğu için Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada uygundur. Ayrıca 0,93-0,99 arasında değişen korelasyon katsayıları R^2 modelin uygunluğunu kanıtlar niteliktedir.

Temkin izoterm modeli katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (ΔH_{ads}), yüzey alanı ile logaritmik yerine lineer olarak azalacağını varsaymaktadır [99]. Çizelge 4.15 incelendiğinde, AC ve KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin hesaplanan A_t değerleri sırasıyla; 24,37 L/mg, 0,060 L/mg, 0,138 L/mg, 1,569 L/mg'dır. Ayrıca B adsorpsiyon ısısına bağlı sabit değerleri sırasıyla; 4,607, 2,167, 2,751, 1,865 olarak bulunmuştur. Temkin izotermin R^2 korelasyon katsayılarına bakıldığında ise 0,92-0,97 arasında değiştiği görülmektedir. Korelasyon katsayısının 1,0'e yakın olması naproksen gideriminde Temkin adsorpsiyon modelini elverişli yapmaktadır.

Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modeli, çok katmanlı bir fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla heterojen bir yüzey üzerine Gauss enerji dağılımına sahip bir adsorpsiyon mekanizmasını varsaymaktadır. E, adsorpsiyon ortalama serbest enerjini ifade etmektedir ve $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon olduğunu; $8 \text{ kJ/mol} < E < 16$ kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir [102]. AC ve KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin Dubinin Radushkevich izoterm modeli ile hesaplanan E adsorpsiyon ortalama serbest enerjileri sırasıyla 3,162 kJ/mol, 0,070 kJ/mol, 0,100 kJ/mol, 0,500 kJ/mol'dür. 8 kJ/mol'den düşük olan bu değerler adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu göstermektedir. Ayrıca AC ve KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitleri için hesaplanan R^2 korelasyon

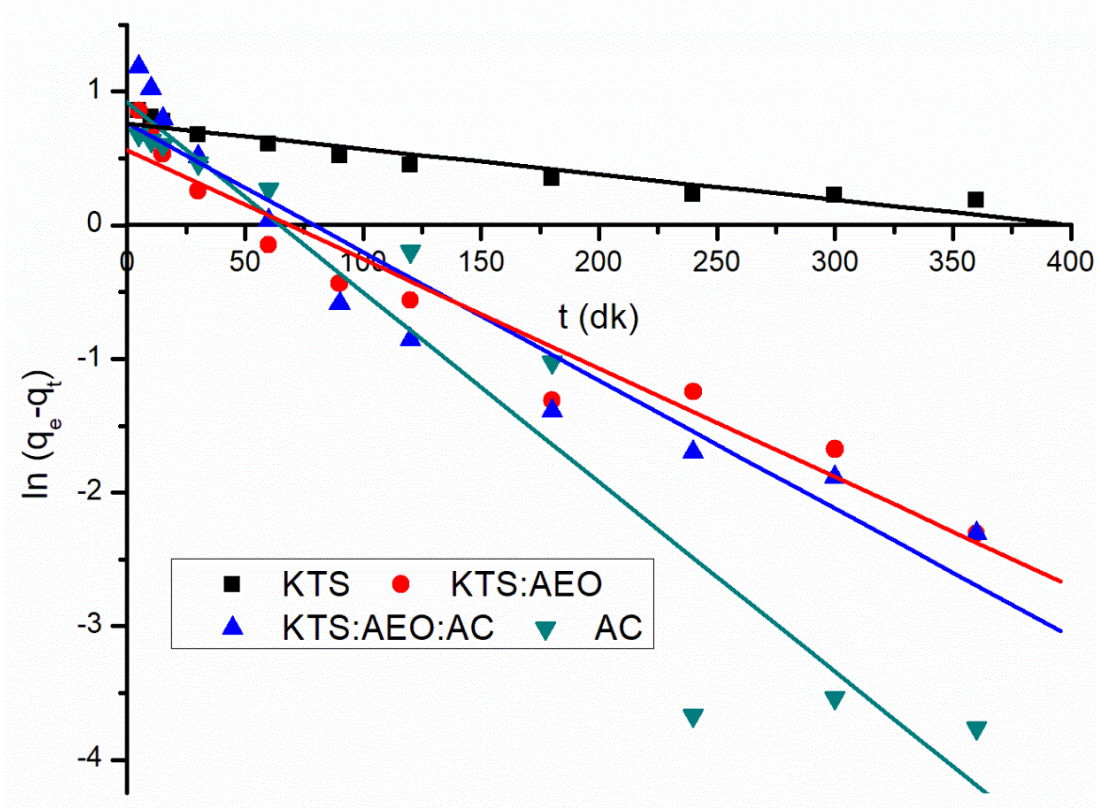
katsayıları sırasıyla, 0,82, 0,90, 0,96 ve 0,71'dir. D-R izoterm modelinin korrelasyon katsayıları Freundlich model ile kıyaslandığında daha zayıf bir durumu işaret etmektedir.

Korelasyon katsayılarına (R^2) ve model elverişlilik parametrelerine dayanarak, Freundlich, Temkin ve D-R modellerinin parametreleri, naproksen adsorpsiyonuna Langmuir modelinden daha açıkladığı tespit edilmiştir. Tüm bu modellerin değerlendirme sonucuna göre, çok katmanlı ve heterojen adsorpsiyon mekanizması nedeniyle biyokompozitlerin aktif bölgeleri adsorpsiyon prosesi boyunca logaritmik olarak artmıştır. Ayrıca adsorpsiyon homojen bir bağlanma enerjisiyle gerçekleşirken adsorpsiyon ısısı doğrusal olarak azalmıştır ve biyokompozitlerin aktif bölgeleri naproksen ile tamamen kaplanmıştır.

Lach ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, üç tane ticari aktif karbon (WG-12, F-300 ve ROW 08 Supra) üzerine naproksen adsorpsiyonunun izoterm davranışları yer almaktadır. Çalışmaya göre deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. R^2 korelasyon sayılarına ve model elverişlilik parametrelerine dayanarak Freundlich ve Temkin izoterm modelin Langmuir izoterm modele kıyasla adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi açıkladığı belirlenmiştir. Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin varsayımına dayanarak WG-12, F-300 ve ROW 08 Supra ticari aktif karbonlar üzerine naproksen adsorpsiyonunun heterojen yüzey üzerinde gerçekleştiği savunulmaktadır. Ayrıca çalışmada ticari aktif karbonlar için $1/n$ heterojenite faktörleri değerlendirilmiştir ve 0-1 aralığında bulunan bu değerler aktif karbonlardaki aktif bölgelerinin çeşitliliğini kanıtlar niteliktedir [191].

4.3.2.3 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetikleri

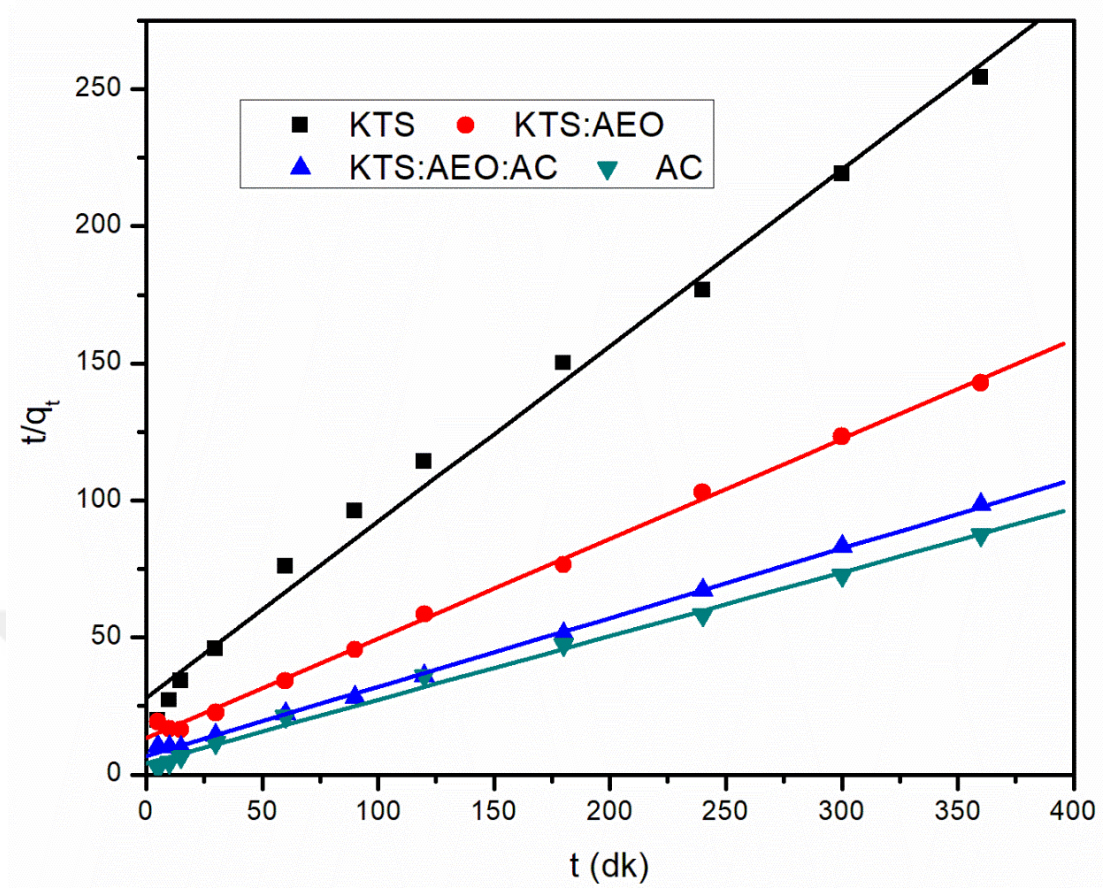
AC ve KTS, KTS:AEO, KTS:AEO:AC biyokompozitleri üzerine naproksen adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, Weber-Morris partikül içi difüzyon model, Elovich kinetik model ve Bangham kinetik model kullanılmıştır. AC ve AEO içeren KTS biyokompozitler ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiğe geçirilerek incelenmiştir ve Şekil 4.67'de gösterilmektedir.



Şekil 4.67 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde yalancı birinci dereceden kinetik model.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için yalancı birinci dereceden kinetik model parametrelerinden olan $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasitesi ve k_1 model hız sabit, sırasıyla eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan ve eğimden hesaplanmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik modele ait parametreler Çizelge 4.16’da gösterilmektedir.

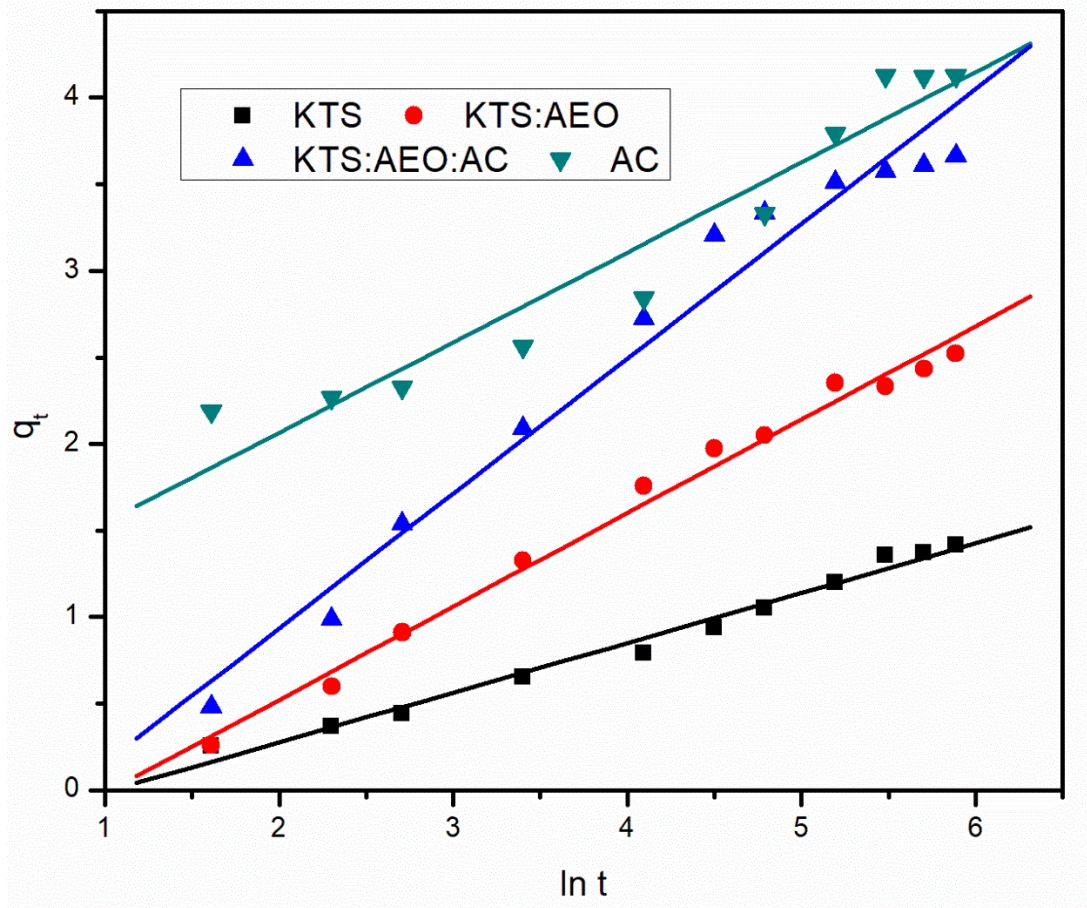
Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi kullanılarak AC ve AEO içeren biyokompozitler için deneysel veriler t ’ye karşı t/q_t grafiğe geçirmiştir ve Şekil 4.68’te gösterilmektedir.



Şekil 4.68 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri; Şekil 4.68’de yer alan doğruların ordinatı kestiği noktadan k_2 model sabitleri ve doğruların eğimlerinden ise $q_{e(model)}$ model adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca h model hız sabitleri **(Denk. 18)** kullanılarak hesaplanmıştır. AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlere ait model parametreleri Çizelge 4.16’da gösterilmektedir.

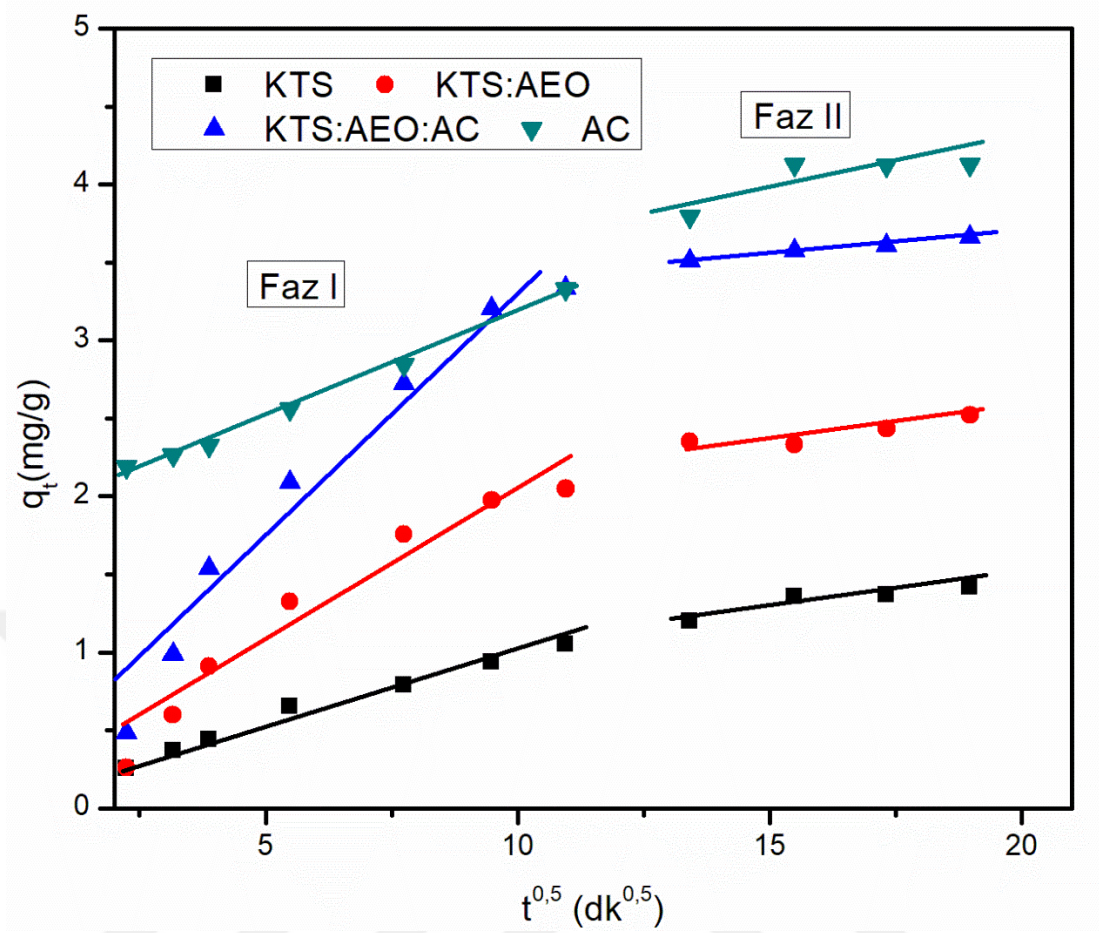
AC ve AEO içeren KTS biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda Elovich kinetik model deneysel veriler $\ln(t)$ ’ye karşı q_t grafiğe geçirilerek değerlendirilmiştir. Elovich kinetik model Şekil 4.69’da gösterilmektedir.



Şekil 4.69 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Elovich kinetik model.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlere için Elovich kinetik model parametreleri Şekil 4.69'da elde edilen eğim doğruları kullanılarak incelenmiştir. α $t=0$ 'da adsorpsiyon hızı ve β desorpsiyon sabiti sırasıyla, eğim doğrularının ordinatı kestiği noktadan ve eğim değerinden hesaplanmıştır. Elovich kinetik modeline ait parametreler Çizelge 4.16'da gösterilmektedir.

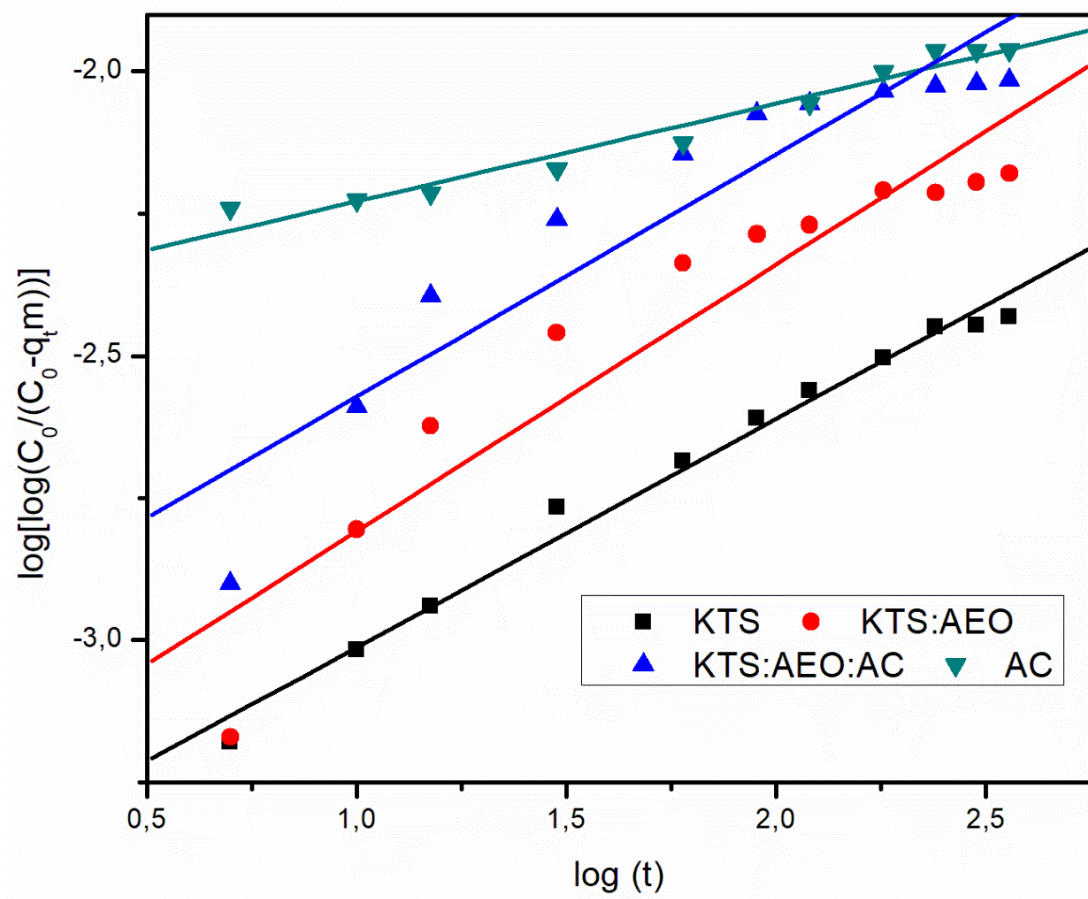
Sentezlenen biyokompozitler ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli $t^{0.5}$ 'e karşı q_t grafiğe geçirilerek elde edilmiştir ve Şekil 4.70'de gösterilmektedir.



Şekil 4.70 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Weber-Morris partikül içi difüzyon model.

AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitler için Weber-Morris partikül içi difüzyon model değerlendirilirken, Şekilde yer alan doğruların eğiminden k_{id} partikül içi hız sabiti hesaplanmıştır ve Çizelge 4.16’da gösterilmektedir.

AC ve AEO içeren KTS biyokompozitler ile naproksen adsorpsiyonunda $\log(t)$ ’ye karşı $\log[\log(C_0/(C_0-q_m))]$ grafiğe geçirilerek elde edilen Bangham kinetik modeli Şekil 4.71’de gösterilmektedir.



Şekil 4.71 AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde Bangham kinetik model.

Bangham kinetik modeli için k_0 ve α model sabitleri sırasıyla, Şekil 4.71’de yer alan doğruların ordinatı kestiği nokta ve doğru eğimlerinden hesaplanmıştır. Model parametreleri Çizelge 4.16’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.16 : AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon kinetik model parametreleri.

	AC	KTS	KTS:AEO	KTS:AEO:AC
q_e (mg/g)	4,157	1,032	2,570	3,766
Yalancı birinci mertebeden kinetik modeli				
q_e (mg/g)	8,316	5,762	3,638	5,772
k_1 (dk ⁻¹)	0,033	0,004	0,018	0,022
R^2	0,92	0,91	0,95	0,92
Yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli				
q_e (mg/g)	4,301	1,558	2,751	3,967
k_2 (g/mgdk)	0,013	0,015	0,010	0,009
h (mg/gdk)	0,245	0,036	0,075	0,147
R^2	0,99	0,99	0,999	0,999
Elovich				
β (g/mg)	1,921	3,476	1,853	1,284
α (mg/gdk)	3,724	0,101	0,192	0,350
R^2	0,94	0,98	0,99	0,97
Weber Morris partikül içi difüzyon				
k_{id-1} (mg/gdk ^{0,5})	0,123	0,093	0,231	0,363
R^2	0,992	0,982	0,963	0,968
k_{id-2} (mg/gdk ^{0,5})	0,100	0,046	0,052	0,038
R^2	0,82	0,93	0,87	0,93
Bangham				
k_0 (L/g)	7E-04	7E-05	1E-04	2E-04
α	0,172	0,402	0,469	0,428
R^2	0,96	0,98	0,89	0,88

Yalancı birinci dereceden kinetik model katı-sıvı faz sistemlerinde adsorpsiyon hızını tanımlayan uygunluğunu tartışabilmek için q_e değerini bilmek gereklidir. Çizelge 4.16'ya göre, AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için deneysel yolla belirlenen q_e değerleri sırasıyla, 4,157 mg/g, 1,032 mg/g, 2,570 mg/g, 3,766 mg/g'dır. Yalancı birinci derece kinetik model ile hesaplanan q_e değerleri ise sırasıyla 8,316 mg/g, 5,762 mg/g, 3,638 mg/g, ve 5,772 mg/g şeklindedir. Yalancı birinci derece kinetik model ile hesaplanan q_e değerleri deneysel olarak belirlenen değerlerden çok farklı olduğu tespit edilmiştir. 0,91-0,95 arasında değişen yüksek korelasyon katsayılarına (R^2) rağmen modelin yansıtıldığı deneysel değerlerden önemli derecede farklı olan yalancı birinci dereceden model q_e değerleri, naproksen adsorpsiyonunu tanımlamak için uygun değildir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız belirleyici adım olarak kimyasal adsorpsiyonu kabul etmektedir. Bu kinetik model, adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit olduğunu ve toplam bağlanma yeri sayısının dengede adsorbe edilen adsorbat miktarına bağlı olduğunu varsaymaktadır [170]. Çizelge 4.16 incelendiğinde AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için deneysel q_e ile model kullanılarak hesaplanan q_e değerleri sırasıyla; 4,157 mg/g, 4,301 mg/g; 1,032 mg/g, 1,558 mg/g; 2,570 mg/g, 2,751; 3,766 mg/g, 3,967 mg/g'dır. Aynı zamanda her adsorban için R^2 korelasyon katsayıları 0,99'dur. Modelin yansıtıldığı q_e değerleri ile deneysel değerler önemli derecede örtüştüğü ve R^2 değerlerinin 1'e çok yakın olduğu göz önünde bulundurulduğunda yalancı ikinci dereceden kinetik model naproksen adsorpsiyonunu tanımlamak için en uygun model olarak belirlenmiştir.

Elovich kinetik modeli katı yüzeylerin enerjisel olarak heterojen olduğunu ve kemisorpsiyonun hız belirleyici adım olduğunu varsaymaktadır [128]. Çizelge 4.16'ya göre, Elovich kinetik modeli ile hesaplanan başlangıç adsorpsiyon hızı (α) değerleri sırasıyla 3,724 mg/gdk, 0,101 mg/gdk, 0,192 mg/gdk, 0,350 mg/gdk'dır. Burada sentez sırasında kitosana eklenen her yeni malzemeyle birlikte (AEO ve AEO:AC) başlangıç adsorpsiyon hızının arttığı görülmektedir. Benzer şekilde hesaplanan R^2 korelasyon katsayıları ise sırasıyla, 0,94, 0,98, 0,99 ve 0,97'dir. Hesaplanan yüksek R^2 korelasyon değerleri bu modeli naproksen adsorpsiyonunu açıklamada uygun yapmaktadır.

Weber ve Morris partikül içi difüzyon modeli gözenekli adsorbanlarda çoklu lineer fazları tanımlayan bir modeldir [130]. Şekil 4.70'de AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için modelin kabul edilen yaklaşımına göre biyokompozitler ve naproksen molekülleri arasında meydana gelen iki farklı kütle transfer mekanizmalarını içeren bölge tespit edilmiştir. İlk 90 dakikada, daha hızlı kesit dış yüzey emme oranını ortaya çıkarken ikinci faz naproksen moleküllerinin yüzey alanından kompozitin iç gözeneklerine yavaş taşınmasını göstermektedir. Çizelge 4.16 incelendiğinde, AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için k_{id1} değerleri sırasıyla 0,123 mg/gdk^{0,5}, 0,093 mg/gdk^{0,5}, 0,231 mg/gdk^{0,5}, 0,363 mg/gdk^{0,5} iken k_{id2} değerleri 0,100 mg/gdk^{0,5}, 0,046 mg/gdk^{0,5}, 0,052 mg/gdk^{0,5} ve 0,038 mg/gdk^{0,5}'tir. Bu sonuçlara göre adsorbanlara naproksen adsorpsiyonu sırasında sınır tabaka kütle transfer hızlarının partikül içi difüzyon hızlarından sırasıyla 1,23, 2,02, 4,44 ve 9,55 kat daha yüksek olduğunu görülmektedir.

Modelin ilk faz R^2 korelasyon katsayıları 0,96-0,99 arasında iken ikinci faz için R^2 korelasyon katsayıları 0,82-0,92 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.16'ya göre AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için Bangham modeli R^2 korelasyon katsayıları sırasıyla, 0,96, 0,98, 0,89 ve 0,88'dir. 1'den uzaklaşan R^2 değerleri modelin güvenilirliğini azalttığından dolayı Bangham modelinin tarif ettiği gözenek difüzyonunun KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerine naproksen adsorpsiyonunda etkisinin oldukça az olduğu tespit edilmiştir.

Lach ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, üç tane ticari aktif karbon (WG-12, F-300 ve ROW 08 Supra) ile naproksen gideriminde zamanın etkisi kinetik açıdan incelenmiştir. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve Weber-morris partikül içi kinetik model parametreleri değerlendirilmiştir. Çalışmaya göre, WG-12 ve F-300 aktif karbonlar ile naproksen gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model hakim iken ROW 08 Supra aktif karbonu için ise Elovich kinetik model naproksen adsorpsiyonuna uygundur. Ayrıca ticari aktif karbonlar için Elovich kinetik model ile hesaplanan başlangıç adsorpsiyon hızı (α) değerleri F-300> ROW08>WG-12 şeklinde kıyaslanarak aktif karbonların adsorpsiyon kinetik performansları değerlendirilmiştir [191].

4.3.2.4 Aktif karbon ve silika aerojel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri üzerine naproksen adsorpsiyonunda ilişkili enerji değişiklikleri hakkında detaylı bilgi sunmaktadır [134]. AC, KTS, KTS:AEO ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin naproksen iyonlarını içeren pH 5,03'te yürütülen adsorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon termodinamik Çizelge 4.17'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17 : AC ve AEO içeren KTS biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon termodinamik parametreler.

Adsorbent	$\Delta H^0(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0(\text{J/mol K})$	$\Delta G^0(\text{kJ/mol})$		
			298 K	308K	318K
AC	28,92	130,0	-10,018	-10,699	-12,645
KTS	7,035	27,14	-1,0293	-1,3760	-1,5688
KTS:AEO:AC	19,79	84,92	-5,5638	-6,2673	-7,2688

Çizelge 4.17 incelendiğinde KTS:AEO:AC biyokompozitinin 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi değerleri sırasıyla, -5,5638 kJ/mol, -6,2673 kJ/mol ve -7,2688 kJ/mol iken aynı sıcaklıklarda KTS için ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi değerleri sırasıyla, -1,0293 kJ/mol, -1,3760 kJ/mol ve -1,5688 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki adsorban için de sıcaklık artışı ile daha büyük bir itici gücü yansıtan daha negatif olma durumu gözlenmiştir. Ayrıca AC ve AEO ile modifikasyon sonrasında biyokompozitin negatif olma durumu da artış göstermiştir. ΔG^0 değerlerinin negatif olması tüm adsorbanlar için naproksen adsorpsiyonunun uygulanabilir, spontan olduğunu ve prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

$\Delta H^0 > 35,00$ kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyon, $\Delta H^0 < 35,00$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon olduğu bilinmektedir [134]. AC, KTS ve KTS:AEO:AC biyokompozitlerinin adsorpsiyon entalpileri ΔH^0 sırasıyla; 28,92 kJ/mol, 7,035 kJ/mol ve 19,79 kJ/mol'dür. Entalpi değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, tüm adsorbanlar için gözlenen $\Delta H^0 < 35,00$ kJ/mol değeri ise naproksen adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir.

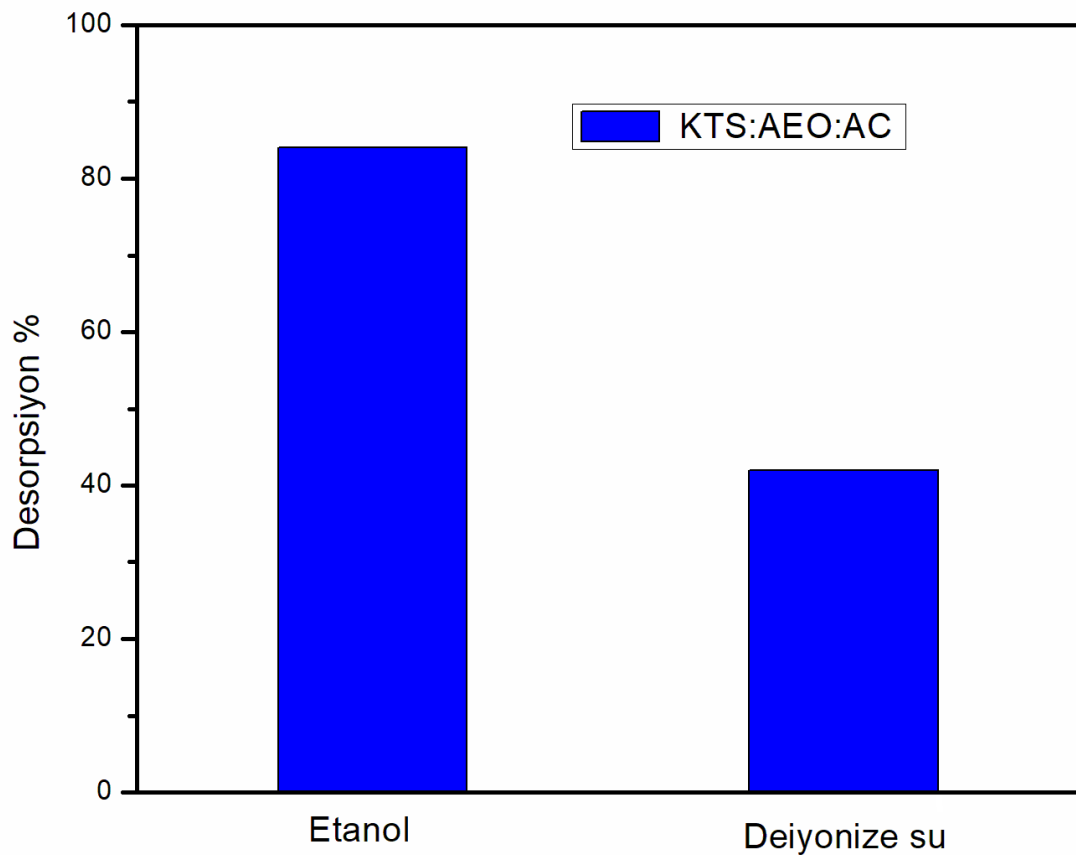
AC, KTS ve KTS:AEO:AC biyokompozitleri için serbest entropi ΔS^0 değişimi sırasıyla, 130,0 J/mol K, 27,14 J/mol K, 84,92 J/mol K'dir. Serbest entropi ΔS^0 değişiminin pozitif işaretli olması, naproksen adsorpsiyonu esnasında katı ile çözelti arayüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelmektedir.

Antunes ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, Isabel üzümü (*Vitis labrusca*×*Vitis vinifera*) küspesi ile diklofenak gideriminde termodinamik analiz yer almaktadır. 22 °C, 30 °C, 42 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen deneyler neticesinde ΔG^0 Gibbs serbest enerjisi negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri ise negatif olarak tespit edilmiştir. Bu verilere dayanarak adsorpsiyonun endotermik, uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenirken düzensizliğin de arttığı ileri sürülmüştür [192].

4.3.2.5 Aktif karbon ve silika aerogel esaslı kitosan biyokompozit malzemeleri ile naproksen gideriminde desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik

Ticari açıdan büyük öneme sahip olan adsorbanların yeniden kullanılabilirliği tez çalışmasının bu bölümünde yer almaktadır. Desorpsiyon deneyleri kullanılmış KTS:AEO:AC biyokompozitinin deiyonize su ve etanol ile yaklaşık 4 saat denge

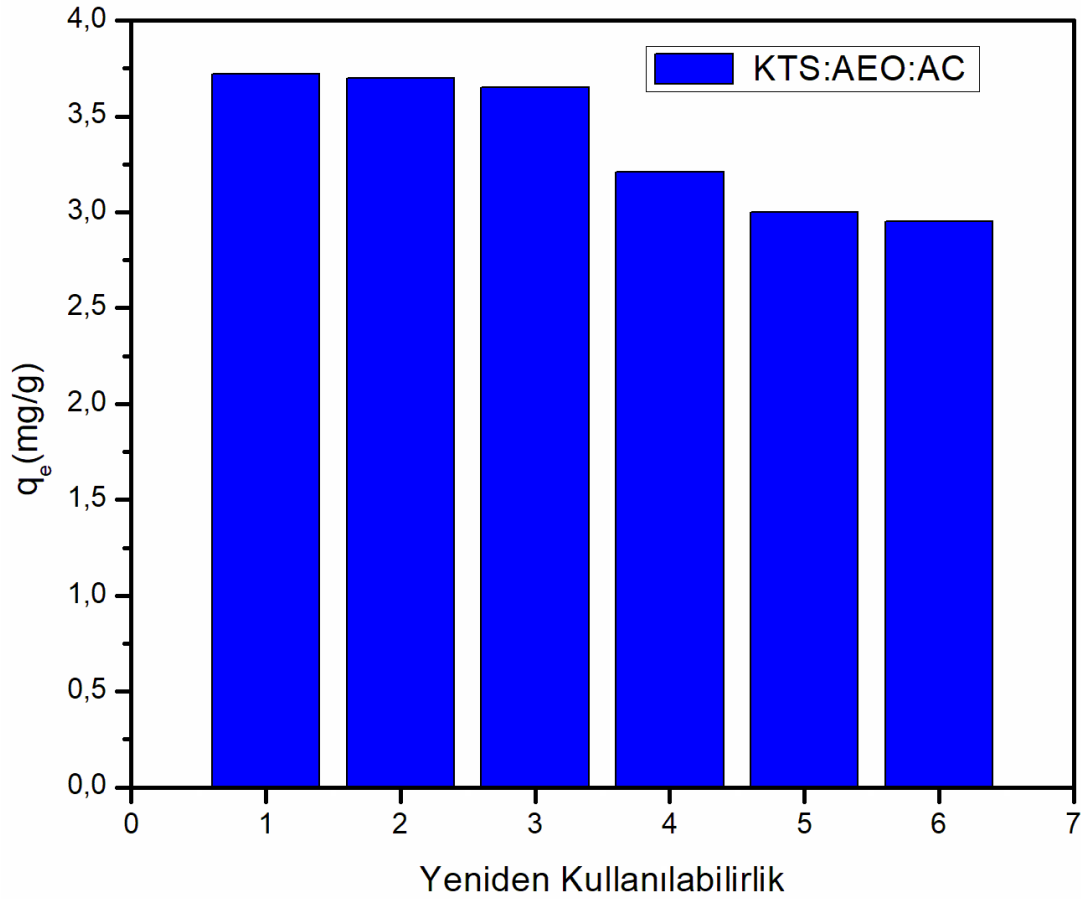
çözelti konsantrasyonuna ulaşana kadar 140 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon sonuçları Şekil 4.72'deki gibidir.



Şekil 4.72 KTS:AEO:AC biyokompoziti için desorpsiyon sonuçları.

Şekil 4.72 incelendiğinde KTS:AEO:AC biyokompoziti için etanolde % 84 desopsiyon gerçekleşirken deiyonize suda bu değer % 42'dir. Bu sonuç naproksenin etanolde çözünürlüğünün suya kıyasla daha yüksek olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

KTS:AEO:AC biyokompozitinin yeniden kullanılabilirlik analizi etanol ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek desorpsiyon oranına sahip olan etanol ile ardışık altı döngü test edilmiştir ve her döngüye karşılık naproksen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.73'te gösterilmektedir.



Şekil 4.73 KTS:AEO:AC biyokompoziti için yeniden kullanılabilirlik sonuçları.

Şekil 4.73 incelendiğinde KTS:AEO:AC boncuklarının birinci döngüde adsorpsiyon kapasitesi 3,72 mg/g iken üçüncü döngüde adsorpsiyon kapasitesi 3,65 mg/g olarak hesaplanmıştır. Naproksen giderimi esnasında adsorpsiyon kapasitesi üç döngü boyunca neredeyse sabit kalmış ve adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri sırasında boncuklar için yüksek kapasite elde edilmiştir. Dördüncü döngüden sonra adsorpsiyon kapasitesi bir miktar düşüş göstermiş ve 3,21 mg/g olarak kaydedilmiştir. Dördüncü döngüden sonra biyokompozitin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir.

Jia ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, farmasötik içeren kanalizasyon atık suyunun arıtılması için nişasta-kitosan-UiO-66-COOH (UiO-66-COOH-tipi karboksilik zirkonyum metal organik çerçeve) kompozitinin giderim performansı ve yeniden kullanılabilirlik analizi yer almaktadır. Nişasta-kitosan-UiO-66-COOH kompozitinin yeniden kullanım performansı hidroklorik asit- etanol sürekli adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri şeklinde gerçekleştirilmiştir. Nişasta-kitosan-UiO-66-COOH kompoziti dört döngü için yeniden kullanımdan sonra 30,24 mg/g adsorpsiyon kapasitesini

koruduğu ve sũlfanilamidin uzaklaştırılması için yeniden kullanılabilirliğinin iyi olduğu ileri sũrũlmektedir. Bu bulgular sonunda su arıtımı ve ilaç geri dũnũřũmũnde potansiyel kullanım için gũzenekli bir yapı içeren metal organik ereve kompozitinin etkili bir adsorban olduğu savunulmaktadır [193].

4.3.3 Aktif Karbon ve Silika Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemeleri ile Naproksen Gideriminde Box-Behnken Tasarım Optimizasyonu

Tez çalışmasının bu bũlũmũnde KTS:AEO:AC biyokompoziti için adsorban miktarı (A) (100-300 mg), sıcaklık (B) (25-45°C) ve kalma zamanı (C) (10-480 dakika) bağımsız değişkenlerinin naproksen yũzde giderimine yani yanıt etkisi yũzey yanıt yũntemlerinden biri olan Box-Behnken tasarımı ile değerlendirilmiştir. Deneysel tasarım ũ seviyeli ve beş merkezi noktalı ũ bağımsız değişken dizisinden oluşurken toplam 17 deney koşulları belirlenmiştir. Merkezi nokta koşulları ise 200 mg adsorban miktarı, 7,0 ozelti pH'ı ve 245 dk kalma zamanı şeklindedir. KTS:AEO:AC biyokompoziti için kodlanmış ve gerçek proses değişkenleri ile yanıt için deneysel ve tahmini yũzde giderim değerleri izelge 4.18'de gũsterilmektedir.

Çizelge 4.18 : KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen giderim yüzdesi için bağımsız proses değişkenleri (kodlanmış ve gerçek) ve deneysel tasarım matrisi.

Kodlanmış değerler				Gerçek Değerler			Cevap	
A	B	C		Madde miktarı (mg), A	Sıcaklık (°C), B	Kalma zamanı (dk), C	Deneysel % giderim	Tahmini % giderim
1	0	0	0	200	35	245	67,61	67,82
2	0	1	-1	200	45	10	18,13	16,34
3	0	-1	-1	200	25	10	17,42	15,12
4	0	0	0	200	35	245	65,33	67,82
5	1	-1	0	300	25	245	84,64	83,82
6	1	1	0	300	45	245	88,56	87,24
7	0	0	0	200	35	245	68,69	67,82
8	-1	1	0	100	45	245	58,91	59,74
9	0	0	0	200	35	245	69,05	67,82
10	0	-1	1	200	25	480	67,77	69,57
11	-1	0	-1	100	35	10	7,237	8,21
12	0	1	1	200	45	480	69,49	71,79
13	-1	0	1	100	35	480	59,41	56,30
14	-1	-1	0	100	25	245	58,40	59,73
15	1	0	1	300	35	480	89,92	88,95
16	1	0	-1	300	35	10	24,02	27,14
17	0	0	0	200	35	245	68,40	67,82

Çizelge 4.18 incelendiğinde, KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonunda incelenen bağımsız değişken koşullarına bağlı olarak giderim yüzdesi yaklaşık % 7-90 arasında değişmektedir. 350 mg KTS:AEO:AC biyokompozit miktarı, 7,0 pH değeri ve 480 dakika koşullarında % 89,92’luk en yüksek naproksen yüzde giderimine ulaşılırken bu koşullarda Box-Behnken tasarımı ile tahmin edilen yüzde giderim % 88,95’tir. Bu sonuçlara dayanarak KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen etkileşiminin oldukça yüksek olduğu ve giderim çalışmaları için KTS:AEO:AC biyokompozitinin diğer adsorbanlara iyi bir rakip olabileceği söylenebilir.

KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi tanımlamak amacıyla regresyon analizi gerçekleştirilmiştir ve regresyon analizinde lineer, 2F, kuadratik, kübik modelleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. İncelenen modeller için uygunluk testi Çizelge 4.19’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.19 : KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen giderim yüzdesi için model istatistikleri.

Kaynak	Sıralı p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	
% Giderim					
<i>Lineer</i>	0,0008	0,0001	0,6462	0,4455	
<i>2FI</i>	0,9810	< 0.0001	0,5478	-0,2554	
<i>Kuadratik</i>	< 0,0001	0,0511	0,9885	0,9319	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,0511		0,9966		

Çizelgeye 4.19'a göre kuadratik model için düzeltilmiş ve tahmini R² değerleri sırasıyla 0,9885 ve 0,9319 olarak hesaplanmıştır. 1,0'a çok yakın olan ve aralarında 0,2'den çok küçük fark bulunan bu R² değerleri kuadratik modelin uygunluğunu ifade etmek için mükemmel bir kanıttır. Ayrıca kuadratik model için uyumsuzluk p-değeri (lack of fit) 0,0511 olarak tespit edilmiştir. 0,05'ten büyük olan uyumsuzluk p-değeri (lack of fit) KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen gideriminde kuadratik modelin anlamlı olduğunu göstermektedir.

KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen gideriminde kuadratik modele ait kodlanmış faktör ve gerçek faktör değerleri kullanılarak elde edilen regresyon denklemi (**Denk. 51**)'de gösterilmektedir.

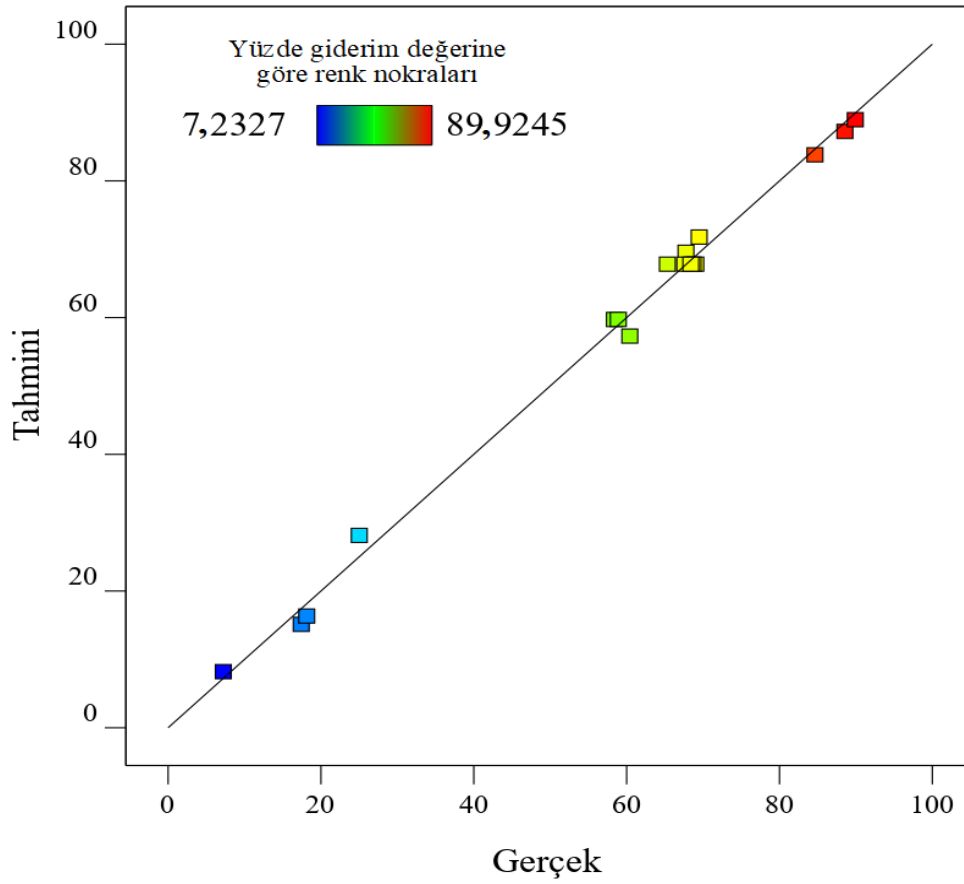
$$\begin{aligned} \% \text{ Giderim} = & +76,82 + 12,90 A + 0,8601 B + 27,47 C + 0,8522 AB + 3,43 AC \\ & + 0,2516 BC + 3,38 A^2 + 1,44 B^2 - 26,05 C^2 \end{aligned} \quad (51)$$

Burada, A, adsorban miktarını (mg); B, pH'ı; C, kalma zamanını (dk); AB, adsorban miktarı ile pH'ın etkileşimini; AC, adsorban miktarı ile kalma zamanının etkileşimini; BC, pH ile kalma zamanının etkileşimini ve A², B² ve C², değişkenlerin karelerini sembolize etmektedir.

Regresyon denklemlerinde parametre katsayılarının işaretleri bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki etkileşimi belirlemek için sıklıkla kullanılmaktadır. Negatif parametre katsayıları değişken miktarındaki artış ile yanıtın azaldığını, tersi gibi pozitif parametre katsayıları ise değişken miktarındaki artış ile yanıtın arttığını ifade etmektedir [176]. (**Denk. 51**) incelendiğinde en yüksek pozitif parametre katsayısına sahip bağımsız değişkenin kalma zamanı (C) olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı naproksen gideriminde en etkili değişkenin kalma zamanı olduğu belirlenmiştir.

İlaveten kalma zamanından (C) sonra adsorban miktarının (A) da pozitif katsayıya sahip etkili bir parametre olduğu ve proses sınır koşullarında miktarındaki artış ile naproksen gideriminde artışı sebep olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ikili değişken ve değişken kareleri incelenecek olursa C^2 'nin katsayısı dışında tüm parametre katsayıları pozitiftir. Bu sonuçlardan da açıkça anlaşılacağı gibi naproksen gideriminde sadece bağımsız değişkenlerin değil ikili değişken ve değişken karelerinin de etkisi fazladır.

KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde kuadratik model için gerçek ve model tarafından tahmin edilen yüzde giderim değerleri Çizelge 4.18'de ve Şekil 4.74'da sunulmaktadır.



Şekil 4.74 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde gerçek ve tahmini yüzde giderim değerleri.

Şekil 4.74 incelendiğinde KTS:AEO:AC biyokompoziti için deneysel olarak belirlenen naproksen yüzde giderim değerleri ile kuadratik modelin tahmin ettiği giderim yüzdelerinin doğru boyunca sıralandığı ve iyi bir dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç yüzde giderimin deneysel ve tahmin edilen değerleri arasında

mükemmel bir ilişki olduğunu göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.19’de bulunan düzeltilmiş ve tahmini R^2 arasında sadece 0,0566 kadar bir farkın bulunması modelin uyumlu olduğunu kanıtlamaktadır.

KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonunda maksimum giderim yüzdesine optimum bağımsız değişken koşullarında ulaşabilmek için ANOVA varyans analizi % 95 güven seviyesinde gerçekleştirilmektedir [177]. KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen giderimine ait ANOVA analizi ve R^2 değerleri Çizelge 4.20’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.20 : KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde ANOVA analizi ve R^2 değerleri.

Açıklayıcı değişken	Kareler toplamı	df	Ortalama Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	
Model	10299,44	9	1144,38	153,84	< 0,0001	önemli
<i>A-Adsorban miktarı</i>	1330,99	1	1330,99	178,93	< 0,0001	
<i>B-Sıcaklık</i>	5,92	1	5,92	0,7955	0,4020	
<i>C-Kalma zamanı</i>	6038,59	1	6038,59	811,79	< 0,0001	
<i>AB</i>	2,90	1	2,90	0,3905	0,5518	
<i>AC</i>	47,04	1	47,04	6,32	0,0401	
<i>BC</i>	0,2532	1	0,2532	0,0340	0,8589	
<i>A²</i>	48,03	1	48,03	6,46	0,0386	
<i>B²</i>	8,68	1	8,68	1,17	0,3159	
<i>C²</i>	2856,62	1	2856,62	384,03	< 0,0001	
Kalıntı	52,07	7	7,44			
<i>Uyumsuzluk (Lack of Fit)</i>	43,21	3	14,40	6,51	0,0511	Önemli değil
<i>Saf Hata</i>	8,86	4	2,21			
Toplam	10351,51	16				
R^2	Düzeltilmiş R^2		Tahmini R^2			
0,9950	0,9885		0,9319			

KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonunda kuadratik model ile belirlenen sonuçların güvenilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla deneysel verilerin olasılık değeri (p-değeri), Fischer testi (F-değeri), R^2 değeri ve uyumsuzluk (Lack of fit) testleri yapılmaktadır. Bu analizlere göre olasılık değeri (p-değeri)’nin 0,05’ten küçük olması, F-değeri ve R^2 değerlerinin ise nispeten yüksek olması istatistiksel

olarak uygulanan modelin ve katsayı terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca uyumsuzluk (Lack of fit) p değeri, modelin deneysel veriler ile uyumlu olup olmadığını gösteren bir parametredir ve daima 0,05'ten büyük olması istenir [175].

Çizelge 4.20 incelendiğinde kuadratik model için F-değeri ve p-değeri sırasıyla 153,84 ve <0,0001 iken R^2 değeri sırasıyla, ve 0,9984 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre olasılık değerinin (p-değeri) 0,05'ten küçük, F-değerinin nispeten yüksek ve R^2 değerinin ise makul uyum derecesinde olduğu açıkça görülmektedir. Bundan dolayı KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonunda kuadratik modelin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenler ile yanıt arasında ise iyi bir ilişki olduğunu düşünülmektedir.

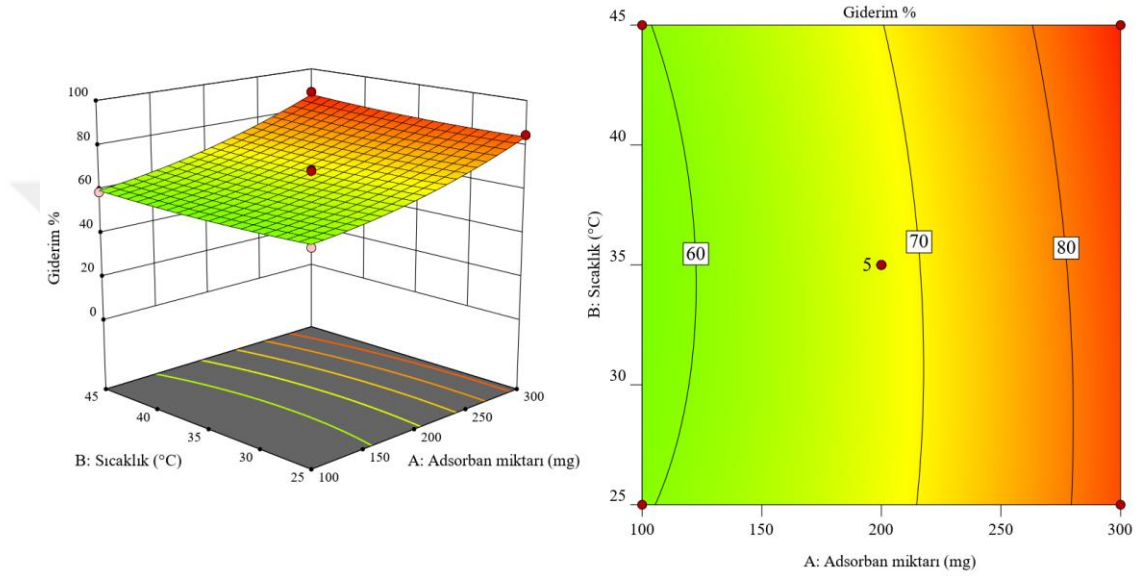
KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde bağımsız değişkenlerin (A, B ve C), değişken etkileşimlerinin (AB, AC ve BC) ve değişken karelerinin (A^2 , B^2 ve C^2) yanıt üzerindeki etkisi ANOVA analizi yardımıyla değerlendirilmiştir. Çizelge 4.20 incelendiğinde A, B ve C'nin Fischer testi (F-değerleri) sırasıyla, 178,93, 0,7955 ve 811,79 olarak hesaplanmıştır. C, kalma zamanı, en yüksek F-değeri ile en etkili değişken olarak tespit edilirken sıcaklık (B) en düşük F-değerinden dolayı naproksen gideriminde en az etkili bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. ANOVA analizinde bağımsız değişkenlerin yanında bu değişkenlerin ikili etkileri ile değişken kareleri de değerlendirilebilmektedir.

Çizelge 4.20'e göre 0,05'den küçük olasılık p-değerine sahip model terimlerinin A, C, AC, A^2 ve C^2 olduğu tespit edilmiştir ve bu sonuç anlamlı model parametrelerini ifade etmektedir. Ancak B, AB, BC ve B^2 terimlerinin olasılık p-değerleri sırasıyla 0,4020, 0,5518, 0,8589 ve 0,3159 olması yani 0,05'ten büyük olması nedeniyle adsorpsiyon prosesi dâhilinde anlamsız parametrelerin de varlığının olduğu belirlenmiştir. Anlamlı model terimleri için F- değerlerine dayanarak naproksen yüzde gideriminde en etkili değişkenler sırasıyla $C > C^2 > A > A^2 > AC$ (811,79 > 384,03 > 178,93 > 6,46 > 6,32) olarak tespit edilmiştir.

ANOVA analizlerinde çalışmanın tekrar edilebilirliğini değerlendirmek amacıyla uyumsuzluk (Lack of fit) testi yapılmaktadır ve bağımsız değişkenlerin ve çalışma aralığının anlamlı olabilmesi için bu değer 0,05'ten büyük yani önemsiz olması gerekmektedir [175]. Çizelge 4.19 incelendiğinde, KTS:AEO:AC biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyonda kuadratik model için uyumsuzluk (Lack of fit) değeri 0,0511

olarak hesaplanmıştır. 0,05'ten büyük uyumsuzluk (lack of fit) değeri ile bağımsız değişkenler ve çalışma aralığının anlamlı olduğu, sentezlenen biyokompozitler ile naproksen gideriminin ise tekrarlanabilir olduğu tespit edilmiştir.

KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen adsorpsiyonda bağımsız değişkenlerin yanıt üzerine etkisi 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri ile değerlendirilmiştir. Madde miktarı (A)-pH (B) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.75'de gösterilmektedir.

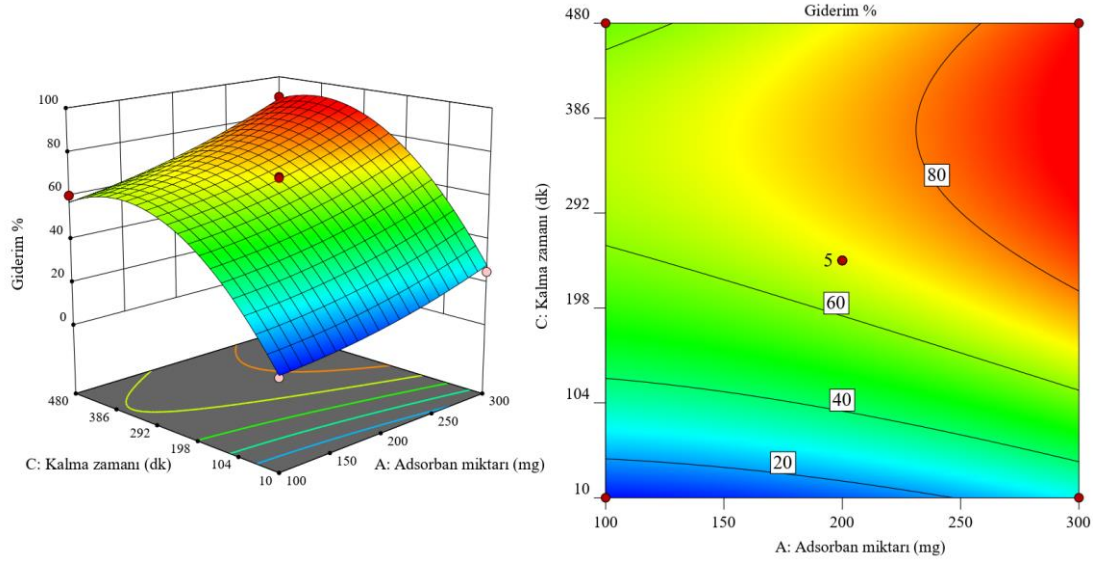


Şekil 4.75 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-pH (B) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.75 incelendiğinde 245 dk sabit kalma zamanı ile 100 mg adsorban miktarında ve 25°C sıcaklığında naproksen yüzde giderimi % 58,40 iken 300 mg adsorban miktarında ve 45°C sıcaklığında yüzde giderim % 88,60 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak adsorban miktarında ve sıcaklıkta gerçekleştirilen artış ile naproksen yüzde gideriminin arttığı söylenebilir. Ancak sıcaklık artışının naproksen giderimi üzerine etkisi, adsorban miktarının etkisine nazaran oldukça azdır. Şekil 4,75'de sıcaklığa karşı giderim incelendiğinde 25°C'den 45°C'ye en fazla 1,04'lük artış gözlemlenmiştir. Ayrıca ikili parametre etkilerinin belirlendiği ANOVA analizine göre (Çizelge 4.20) de sıcaklığa kıyasla madde miktarının naproksen yüzde giderimi üzerinde çok daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç KTS:AEO:AC biyokompoziti

ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiğini desteklemektedir.

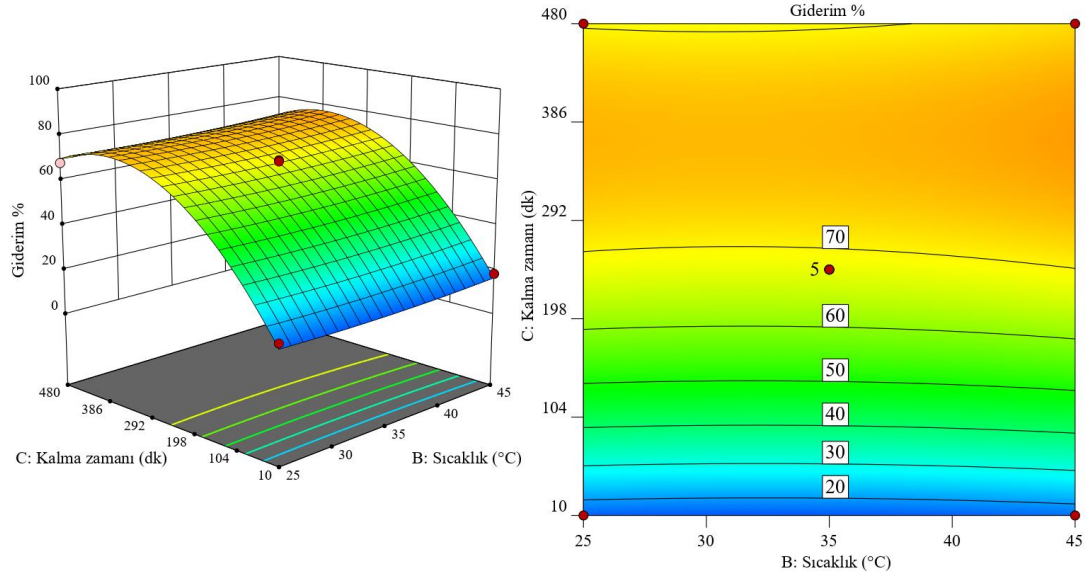
KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde madde miktarı (A)-kalma zamanı (C) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.76’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.76 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde madde miktarı (A, mg)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

Şekil 4.76’da KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonunda sıcaklık 35°C’de sabit tutularak bağımsız değişkenlerden madde miktarının ve kalma zamanının giderim yüzdesi üzerine etkisi 3 boyutlu olarak incelenmiştir. 100 mg adsorban miktarı ve 10 dk kalma süresi koşullarında naproksen yüzde giderimi % 7,23 iken, 300 mg adsorban miktarı ve 480 dk kalma süresi koşullarında bu değer % 89,92’e ulaşmıştır. Yüzde giderimde gözlenen bu artış, hem kalma zamanının hem de adsorban miktarının yanıt üzerine yansımalarıdır. Ayrıca Çizelge 4.20’de bulunan ANOVA analizine göre de kalma zamanının adsorban miktarına nazaran daha etkili bir bağımsız değişken olduğunun tespiti 3 boyutlu grafik sonuçlarını ayrıntılı açıklamada destek olmaktadır.

KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C) etkileşimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve 2 boyutlu kontur grafiği Şekil 4.77’da gösterilmektedir.



Şekil 4.77 KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen yüzde gideriminde pH (B)-kalma zamanı (C, dk) etkileşimini gösteren a) 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği, b) 2 boyutlu kontur grafiği.

KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonunda pH ve kalma zamanı ikili parametresinin yüzde giderim üzerine etkisi Şekil 4.77’de incelenmiştir. Şekile 4.77 göre, 200 mg sabit adsorban miktarında 25°C sıcaklık ve 10 dk kalma zamanı koşullarında naproksen yüzde giderim % 17,42 iken, 45°C sıcaklık ve 480 dk kalma zamanı koşullarında naproksen yüzde giderimi % 69,49 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık ve kalma zamanındaki artış ile naproksen yüzde gideriminin arttığı açıkça görülmektedir. Ancak bu artışın büyük çoğunluğu kalma zamanındaki artıştan kaynaklanmaktadır. 25°C’den 45°C’ye yükseltilen sıcaklık yüzde giderimde en fazla 1,04 kat artışa sebep olmuştur. Öte yandan Çizelge 4.20’de bulunan ANOVA analizine incelendiğinde de kalma zamanının sıcaklığa göre çok daha fazla etkili parametre olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç 3 boyutlu yanıt yüzey grafiğini desteklemektedir.

Yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken tasarımı ile KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksenin kesikli adsorpsiyonunda maksimum yüzde giderime karşılık bağımsız değişkenlerin optimizasyon sonuçları belirlenmiştir ve Çizelge 4.21’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.21 : KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde optimum standartlar ve optimizasyon değerleri.

Optimizasyon standardı					
		Hedef	Alt sınır	Üst sınır	
<i>A:Adsorban miktarı</i>		aralık	20	100	
<i>B:Sıcaklık</i>		aralık	25	45	
<i>C:Kalma zamanı</i>		aralık	10	480	
<i>% Giderim</i>		maksimize	7,23	100	
Optimum değerler					
Sayı	Adsorban miktarı (mg)	Sıcaklık (°C)	Kalma zamanı (dk)	% Giderim	Arzu edilebilirlik
1	288,94	29,64	372,79	90,29	1,000

Çizelge 4.21 incelendiğinde maksimum naproksen yüzde giderimine karşılık optimum proses değişkenleri adsorban miktarı, sıcaklık ve kalma zamanı için sırasıyla 288,94 mg, 29,64°C ve 372,79 dk olarak belirlenmiştir. Bu proses koşullarında naproksen giderimi % 90,29’dur ve Box-Behnken tasarımı için Design Expert 12 tarafından hesaplanan arzu edilebilirlik 1,000’dır.

Kutluay ve ark. yapmış olduğu bir çalışmada, formaldehit ile modifiye edilmiş fıstık kabukları ile metilen mavisinin adsorpsiyonu için Box-Behnken tasarımına adsorpsiyon süresi (30-150 dk), başlangıç konsantrasyonu (50-200 ppm) ve ortam sıcaklığı (25-40°C) bağımsız değişkenlerin optimizasyonu bulunmaktadır. Optimum proses koşulları 92,25 dk adsorpsiyon süresi, 191,87 ppm başlangıç konsantrasyonu, 39,70°C adsorpsiyon sıcaklığı şeklinde tespit edilirken bu koşullarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43,84 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca Box-Behnken tasarımı ile kuadratik model, metilen mavisinin adsorpsiyonunu tanımlamak için en uygun model olarak belirlenmiştir [194].

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Kitosan-Polivinil Alkol Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi İçin Sonuçlar

- FTIR spektrumlarında, , saf KTS ve KTS-PVA polimerlerinde O-H, C-H ve N-H fonksiyonel gruplarını gösteren piklere nazaran AC/KTS-PVA biyokompozitlerinin piklerinde gözlenen azalma ile AC'nun KTS-PVA matrisinin O-H ve N-H gruplarına büyük ölçüde bağlandığı tespit edilmiştir.
- AC ile modifikasyon sonrasında biyokompozitlerin yüzey yapılarında gerçekleşen bu değişikliğin O-H ve N-H gruplarında deprotonizasyona sebep olduğu ve AC/KTS-PVA(1-3)'ün sıfır yük noktalarının arttığı belirlenmiştir.
- TGA ve DTG analizinde AC ile modifikasyon sonrasında sentezlenen biyokompozitlerin ısıl bozunmalarının yavaşladığı ve aynı zamanda termal stabilitesinin de arttığı saptanmıştır.
- SEM analizinde, AC oranının artırılması ile AC/KTS-PVA biyokompozitlerinin gözenek boyutunda azalma fakat gözenek sayısında büyük bir artış olduğu belirlenmiştir. Böylece biyokompozitlerin yüzey alanında belirgin bir artış saptanmıştır.
- 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonu için % 97 en yüksek naproksen giderimine, 100 mg AC/KTS-PVA:3 adsorban miktarı, 25°C sıcaklık, 140 rpm karıştırma hızı ve 6,84 pH değeri koşullarında ulaşılmıştır. Ayrıca AC/ALG boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunun 4 saatte dengeye ulaştığı belirlenmiştir.
- AC/KTS-PVA biyokompozitleri ile naproksen gideriminde adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için değerlendirilen Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine nazaran Langmuir izoterm modelinin prosese daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, naproksen adsorpsiyonunun tek tabakalı ve fiziksel bir adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyonun düzgün olmayan bir yüzey üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

- Adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçlarına göre AC/KTS-PVA biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu belirlenmiştir. Böylece adsorpsiyonun hız belirleme adımı kimyasal reaksiyondur.
- AC/KTS-PVA biyokompozitleri ile naproksen adsorpsiyon termodinamiği sonuçlarına göre; ΔH° 'nin pozitif değerleri sürecin endotermik olduğunu, ΔG° 'nin negatif değeri adsorpsiyonun uygulanabilir, spontan ve kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise adsorban malzemenin naproksen sodyuma afinitesini yansıtmaktadır.
- Desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında; naproksen yüklü AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti için etanolde % 90 desorpsiyon gerçekleştiği ve bu biyokompozitin dört döngüye kadar adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir.
- AC/KTS-PVA:3 biyokompoziti ile naproksen gideriminde Box-Behnken tasarım optimizasyonu sonuçlarına göre, regresyon analizi neticesinde kuadratik modelin en uygun model olduğu belirlenmiştir. Elde edilen regresyon denklemlerinden kalma zamanının ve adsorban miktarının naproksen gideriminde fazlasıyla etkili iki parametre olduğu belirlenmiştir. 0,999 R^2 değeri ile deneysel ve model sonuçları arasında mükemmel bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Adsorban miktarı, pH ve kalma zamanı için optimum proses değişkenleri sırasıyla 100 mg, 7,95 ve 433,56 dk olarak belirlenmiş ve bu koşullarda naproksen gideriminin % 99,57 olabileceği tahmin edilmiştir.

5.2 Aktif Karbon Esaslı Çapraz Bağlı Aljinat Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi İçin Sonuçlar

- FTIR spektrumlarında, saf ALG boncuklarına kıyasla O-H, C=O fonksiyonel gruplarını gösteren piklere kıyasla AC/ALG boncuklarının aynı dalga boyunda bulunan pikleri daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bantlardaki farklılık AC ve ALG arasındaki etkileşimin bir kanıtı olarak belirlenmiştir.
- AC/ALG boncuklarının AC ile modifikasyonu sonrasında yüzey yapılarında gerçekleşen değişiklik, O-H ve COOH gruplarında deprotonizasyona sebep

olduğundan dolayı modifiye boncukların sıfır yük noktalarının arttığı belirlenmiştir.

- TGA ve DTG analizinde AC ile modifikasyon sonrasında AC/ALG boncuklarının ısı bozunmalarının yavaşladığı ve aynı zamanda termal stabilitesinin arttığı saptanmıştır.
- AC ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş ALG boncukların SEM görüntüleri arasındaki karşılaştırmaya dayanarak boncuklar üzerinde AC'nun varlığı, çok sayıda yeni potansiyel aktif bölge ve alıcı bölgeler oluşmasına neden olmuş ve bu nedenle naproksen adsorpsiyonunun artmasına zemin hazırladığı belirlenmiştir.
- 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonu için % 97 en yüksek naproksen giderimine, 350 mg AC/ALG:0,03 adsorban miktarı, 25°C sıcaklık, 140 rpm karıştırma hızı ve 5,03 pH değeri koşullarında ulaşılmıştır. Ayrıca AC/ALG boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunun 4 saatte dengeye ulaştığı belirlenmiştir.
- İzoterm çalışmasına dayanarak Freundlich, Temkin ve D-R izoterm modellerinin naproksen adsorpsiyonunu açıklamak için Langmuir izoterm modeline nazaran daha uygun olduğu belirlenmiştir. Böylece boncukların aktif bölgeleri, elde edilen çok katmanlı adsorpsiyon ve heterojen gözenek dağılımı nedeniyle adsorpsiyon işlemi sırasında logaritmik olarak arttığı belirlenmiştir.
- AC/ALG boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunda kinetik çalışması sonuçlarına göre en uyumlu modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu belirlenmiştir. Böylece naproksen adsorpsiyonunun hız belirleme adımının kimyasal reaksiyon olduğu söylenebilir.
- AC/ALG boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonu termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, prosesin endotermik, uygulanabilir, spontan ve kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- Naproksen yüklü AC/ALG:0,03 boncukları % 92 desorpsiyon oranı ile en yüksek değere etanol ile ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca yeniden kullanılabilirlik deneyleri neticesinde yedi döngü boyunca adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse sabit kaldığı ve yüksek kapasite elde edildiği belirlenmiştir.

- Box-Behnken tasarım optimizasyonu sonuçlarına göre, AC/ALG boncukları üzerine naproksen adsorpsiyonunun kuadratik modele uygun olduğu belirlenmiştir. Regresyon denkleminde adsorpsiyon değişkenlerinden kalma zamanı ve adsorban miktarının pozitif katsayıya, pH'ın ise negatif katsayıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kuadratik model ile belirlenen yüzde giderim değerlerinin deneysel değerler ile mükemmel örtüştüğü ve R^2 'nin 0,998 olduğu belirlenmiştir. Adsorban miktarı, pH ve kalma zamanı için optimum proses değişkenleri sırasıyla 350 mg, 4,44 ve 446,60 dk olarak belirlenmiş ve bu koşullarda naproksen gideriminin % 100 olabileceği tahmin edilmiştir.

5.3 Aktif Karbon ve Aerojel Esaslı Kitosan Biyokompozit Malzemeler ile Naproksen Giderimi İçin Sonuçlar

- KTS:AEO:AC biyokompozitinin FTIR spektrumu incelendiğinde, KTS, AC ve AEO'nin karakteristik piklerinin hepsini içerdiği tespit edilmiştir. Bu spektrumda Si-O-Si simetrik germe titreşimini gösteren adsorpsiyon piki, $-NH_2$, $-OH$ ve Si-OH gruplarına ait gerilme titreşim piki belirlenmiştir. Bu sonuçlar, başarılı bir sentez olduğunu göstermektedir.
- Aktif karbon ve aerojel ile modifiye edilmiş kitosan biyokompozitinin TGA ve DTG analizleri incelendiğinde, kitosana kıyasla char veriminin daha yüksek olduğu ve daha yüksek termal kararlılık gösterdiği belirlenmiştir.
- SEM görüntülerine göre, KTS:AEO:AC biyokompozitinin polimer yüzeyinde çok sayıda yaklaşık 5-50 μm boyutlarında çatlaklar bulunduğu ve bu çatlakların adsorpsiyon için potansiyel aktif bölge oluşturduğu belirlenmiştir.
- 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonu için % 90 en yüksek naproksen giderimine, 300 mg KTS:AEO:AC adsorban miktarı, 25°C sıcaklık, 140 rpm karıştırma hızı ve 5,03 pH değeri koşullarında ulaşılmıştır. Ayrıca bu biyokompozit ile naproksen adsorpsiyonunun 4 saatte dengeye ulaştığı belirlenmiştir.
- Aktif karbon ve aerojel ile modifiye edilmiş kitosan biyokompozitler ile naproksen gideriminde adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için gerçekleştirilen izoterm çalışmalarına göre Freundlich, Temkin ve D-R modellerinin naproksen adsorpsiyonunu iyi açıkladığı tespit edilmiştir. Bu

sonuçlara göre, adsorpsiyonun çok katmanlı heterojen yüzey üzerinde olduğu ve homojen bir bağlanma enerjisine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

- KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonunda kinetik çalışması sonuçlarına göre en uyumlu modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu belirlenmiştir. Böylece naproksen adsorpsiyonunun hız belirleme adımının kimyasal reaksiyon olduğu söylenebilir.
- KTS:AEO:AC biyokompoziti üzerine naproksen adsorpsiyonu termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, prosesin endotermik, uygulanabilir, spontan ve kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- KTS:AEO:AC biyokompoziti ile naproksen gideriminde regresyon analizi ile kuadratik modelin en uygun model olduğu belirlenmiştir. ANOVA analizi ile kalma zamanının ve adsorban miktarının naproksen gideriminde fazlasıyla etkili iki parametre olduğu fakat sıcaklığın naproksen giderimi üzerine etkisinin oldukça az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca R^2 değerinin 0,995 olduğu tespit edilmiştir. Adsorban miktarı, sıcaklık ve kalma zamanı için optimum proses değişkenleri sırasıyla 288,94 mg, 29,64°C ve 372,79 dk olarak belirlenmiş ve bu koşullarda naproksen gideriminin % 90,29 olabileceği tahmin edilmiştir.

5.4 Öneriler

Bu çalışmada aktif karbon ile modifiye edilmiş biyokompozit malzemeler (AC/KTS-PVA, AC/ALG ve KTS:AEO:AC) üretilmiş ve farmasötik mikrokirleticilerden olan naproksenin gideriminde kullanılmıştır. Aktif karbon ile modifikasyon sonrasında sentezlenen biyokompozitlerin FTIR spektrumlarında önemli değişiklikler tespit edilerek modifikasyonun başarılı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tüm biyokompozitler için aktif karbon ile modifikasyon sonrasında char veriminin arttığı tespit edilmiştir. Biyokompozitlere modifiye edilen aktif karbon oranının artışı ile naproksen yüzde giderimin 3 katından fazla arttığı (maksimum % 90-99) belirlenmiştir. Bu sonuç aktif karbon ile kitosan ve alginat gibi doğal polimerlerin modifikasyonu sonucunda adsorpsiyon uygulamaları için, mikrokirletici ile adsorban sinerjisini artırdığını göstermektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının, naproksen ve aktif karbon ile modifiye edilmiş biyokompozitler arasındaki π - π etkileşimlerine ve hidrojen bağına dayandığı düşünülmektedir. Ayrıca sentezlenen tüm biyokompozitler için en az 4 tekrarlanabilirlik neticesinde adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse hiç değişmediği

tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar sentezlenen yeni nesil biyokompozitlerin adsorpsiyon uygulamalarında fazlasıyla başarılı olduğunu ve diğer mikrokirleticilerin gideriminde de büyük umut vadettiğini göstermektedir.

Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi:

Sunulan bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2017/DR/0002 no'lu projeden alınan destekle gerçekleştirilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] T.B. Ivetić, M.R. Dimitrievska, N.L. Finčur, Lj.R. Đačanin, I.O. Gúth, B.F. Abramović, S.R. Lukić-Petrović, Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation. *Ceram. Int.* 40 (2014) 1545-1552.
- [2] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, O.O. Babajide, L.F. Petrik, Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: A review, *Environ. Chem. Lett.* 14 (2015) 27-49.
- [3] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, L.F. Petrik, A review of pharmaceuticals and endocrine-Disrupting compounds: Sources, effects, removal, and detections, *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013) 1-29.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. <https://archive.epa.gov/raf/web/pdf/endocrine.pdf>, 1997.
- [5] O.O. Olujimi, O. Fatoki, J.P. Odendaal, J.O. Okonkwo, Endocrine disrupting chemicals (phenol and phthalates) in the South African environment: a need for more monitoring, *Water SA*, 36 (2010) 671-682.
- [6] J. Ashby, E. Houthoff, S.J. Kennedy, J. Stevens, R. Bars, F.W. Jekat, P. Campbell, J. Van Miller, F.M. Carpanini, G.L. Randall, The challenge posed by endocrine-disrupting chemicals, *Environ. Health Perspect.* 105 (1997) 164-169.
- [7] A. Bergman, J. Heindel, S. Jobling, K.A. Kidd, R.T. Zoeller, State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals – 2012, IOMC - Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, 2013.
- [8] C. Bögi, J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, C. Steineck, F. Sinowatz, W. Kalbfus, R.D. Negele, I. Lutz, W. Kloas, Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria*, *Environ. Res.* 93 (2003) 195-201.
- [9] C. Pelekani, V.L. Snoeyink, Kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 39 (2001) 25-37.

- [10] P.A. Quinlivan, L. Li, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, *Water Res.* 39 (2005) 1663-1673.
- [11] Q. Li, V.L. Snoeyink, B.J. Mariñas, C. Campos, Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight, *Water Res.* 37 (2003) 4863-4872.
- [12] B. Phillips, P. Harrison, Overview of the endocrine disrupters issue. *Issues Environ. Sci. Technol.* 12 (1999) 1-26.
- [13] M. Van Tongeren, M.J. Nieuwenhuijsen, K. Gardiner, B. Armstrong, M. Vrijheid, H. Dolk, B. Botting, A Job–Exposure matrix for potential Endocrine-disrupting Chemicals developed for a study into the association between maternal occupational exposure and Hypospadias, *Ann. Occup. Hyg.* 46 (2002) 465-77.
- [14] A.Wenzel, W. Bohmer, J. Muller, H. Rudel, C. Schroter-Kermani, Retrospective monitoring of alkylphenols and alkylphenol monoethoxylates in aquatic biota from 1985 to 2001: results from the German environmental specimen bank, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1654-1661.
- [15] N.M. Al-Odaini, M.P. Zakaria, M.I. Yaziz, S. Surif, Multi-residue analytical method for human pharmaceuticals and synthetic hormones in river water and sewage effluents by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 6791-6806.
- [16] K.K. Selvaraj, G. Shanmugam, S. Sampath, D.G. Joakim Larsson, B.R. Ramaswamy, GC-MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their toxicological risk assessment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 99 (2014) 13-20.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency, Method 1694: Pharmaceuticals and personal care products in water, soil, sediment, and biosolids by HPLC/MS/MS, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 2007.
- [18] I. Ferrer, J.A. Zweigenbaum, E.M. Thurman, Analysis of 70 Environmental Protection Agency priority pharmaceuticals in water by EPA Method 1694, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 5674-5686.

- [19] T.A. Ternes, M. Stumpf, J. Mueller, K. Harberer, R.D. Wilken, M. Serso, Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-I Investigations in Germany, Canada and Brazil, *Sci. Total Environ.* 225 (1999) 81-90.
- [20] E. Bufenati, D. Barcelo, I. Johnson, S. Galassi, K. Levsen, Emerging organic contaminants in leachates from industrial waste landfills and industrial effluent, *Trac-Trend. Ana. Chem.* 22 (2003) 757-767.
- [21] E.J. Durhan, C.S. Lambricht, E.A. Marknen, J. Lazorchak, P.C. Hartig, V.S. Wison, Identification of metabolites of trenbolone acetate in androgenic runoff from a beef feedlot. *Environ. Health. Perspect.* 114 (2006) 65-68.
- [22] S.A. Snyder, P. Westerhoff, Y. Yoon, D.L. Sedlak, Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry, *Environ. Eng. Sci.* 20 (2003) 449-469.
- [23] T.F.T Omar, A. Ahmad, A.Z. Aris, F.M. Yusoff, Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds, *Trends Anal. Chem.* 85 (2016) 241-259.
- [24] T.A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plant and rivers, *Water Res.* 32 (1998) 3245-3260.
- [25] P.M. Buszka, D.J. Yeskis, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, Waste-indicator and pharmaceutical compounds in landfill-leachate-affected ground water near Elkhart, Indiana, 2000-2002, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82 (2009) 653-659.
- [26] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202-1211.
- [27] J. Legler, L.M. Zeinstra, F. Schuitemaker, P.H. Lanser, J. Bogerd, J. Brouwer, A.D. Vethaak, P. De Voogt, A.J. Murk, B. Van der Burg, Comparison of in vivo and in vitro reporter gene assays for short-term screening of estrogenic activity, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4410-4415.

- [28] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada, Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.* 40 (2006) 3297-3303.
- [29] B.L. Tan, D.W. Harker, J.F. Muller, F.D. Leusch, L.A. Tremblay, H.F. Chapman, Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South east Queensland, Australia, *Chemosphere* 69 (2007) 644-654.
- [30] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5-17.
- [31] I. Flemming, H.S. Bent, Evaluation of analytical chemical methods for detection of estrogens in the environment, Denmark, 44 (2003) 1-69.
- [32] S.B. Hawthorne, C.B. Grabanski, E. Martin, D.J. Miller, Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix, *J. Chromatogr. A* 892 (2000) 421-433.
- [33] A. Ene, O. Bogdevich, A. Sion, Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania, *Sci. Total Environ.* 439 (2012) 76-86.
- [34] C. Ribeiro, M.E. Tiritan, E. Rocha, M.J. Rocha, Development and validation of a HPLC-DAD method for determination of several endocrine disrupting compounds in estuarine water, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 30 (2007) 2729-2746.
- [35] M. Villar-Navarro, M. Ramos-Payan, R. Fernandez-Torres, M. Callejon-Mochon, M. Angel Bello-Lopez, A novel application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the HPLC determination of two endocrine disrupting compounds (EDCs), n-octylphenol and n-nonylphenol, in environmental waters, *Sci. Total Environ.* 443 (2013) 1– 6.

- [36] Y. Goda, A. Kobayashi, S. Fujimoto, Y. Toyoda, K.I. Miyagawa, M. Ike, M. Fujita, Development of enzyme-linked immunosorbent assay for detection of alkylphenol polyethoxylates and their biodegradation products, *Water Res.* 38 (2004) 4323–4330.
- [37] T.B. Hayes, K. Haston, M. Tsui, A. Hoang, C. Haeffele, A. Vonk, Feminization of male frogs in the wild: water-borne herbicide threatens amphibian populations in parts of the United States, *Nature* 2002;419:895–6.
- [38] J.L. Oak, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.D. Watson, C.U. Meteyer, B.R. Rideout, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M.J.I. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A.A. Khan, Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature* 427 (2004) 630–633.
- [39] K.K. Samir, B. Xie, M.L. Thompson, S.W. Sung, S.K. Ong, J.V. Leeuwent, Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6537–6546.
- [40] C.G. Campbell, S.E. Borglin, F.B. Green, A. Grason, E. Wozzi, W.T. Stringfellow, Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review, *Chemosphere* 65 (2006) 1265-1280.
- [41] S. Arıman, A.C. Kara, Endokrin Bozucu Kirleticilerin Giderim Yöntemleri, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management, 2018, Denizli, Türkiye.
- [42] O. Flamant, A. Cockx, V. Guimet, Z. Doquang, Experimental analysis and simulation of settling process, *Process Saf. Environ. Prot.* 82 (2004) 312-318.
- [43] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2138-2146.
- [44] H. Asakura, T. Matsuto, Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency, *Waste Manage.* 29 (2009) 1852-1859

- [45] J.L. Acero, K. Stemmler, U. von Gunten, Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 591-597.
- [46] D.C. McDowell, M.M. Huber, M. Wagner, U. von Gunten, T.A. Ternes, Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8014-8022.
- [47] C. Zwiener, Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1159-1162.
- [48] S.A. Snyder, E.C. Wert, D.J. Rexing, R.E. Zegers, D.D. Drury, Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater, *Ozone Sci. Eng.* 28 (2006) 445-460.
- [49] C. Sichel, C. Garcia, K. Andre, Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants, *Water Res.* 45 (2011) 6371-6380.
- [50] B. Wols, C. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815-2827.
- [51] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Env. Sci. Tech.* 36 (2006) 1-84.
- [52] E. Marco-Urrea, J. Radjenović, G. Caminal, M. Petrović, T. Vicent, D. Barceló, Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibric acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor*, *Water Res.* 44 (2010) 521-532.
- [53] D. Wei, C.J. Houtman, A.N. Kapich, C.G. Hunt, D. Cullen, K.E. Mel, Laccase and its role in production of extracellular reactive oxygen species during wood decay by the Brown rot basidiomycete *Postia placenta*, *Appl. Environ. Microbiol.* 76 (2010) 2091-2097.

- [54] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [55] H. Zhou, D.W. Smith, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.* 1 (2002) 247-264.
- [56] Ulusal Tez Merkezi, Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması. file:///C:/Users/nazli/Downloads/168276.pdf, 2005.
- [57] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501-551.
- [58] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553-597.
- [59] I. Kim, and H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ. Int.* 35 (2009) 793-802.
- [60] I. Kim, N. Yamashita, and H. Tanaka, Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1134-1140.
- [61] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Q. Fan, Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, *Water Res.* 44 (2010) 417-426.
- [62] B. Guieysse, Z.N. Norvill, Sequential chemical–biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 142– 152.
- [63] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122383.
- [64] F. Korkut, D. Saloglu, Synthesis, characterization, and tetracycline adsorption behavior of activated carbon doped alginate beads: isotherms, kinetics, thermodynamic, and adsorption mechanism, *Desalin. Water Treat.* 206 (2020) 315–330.

- [65] D. Saloglu, N. Ozcan, Activated carbon embedded chitosan/polyvinyl alcohol biocomposites for adsorption of nonsteroidal anti-inflammatory drug - naproxen from wastewater, *Desal. Water Treat.* 107 (2018) 1–13.
- [66] N. Ozcan, D. Saloglu, Activated carbon embedded alginate beads for removing nonsteroidal anti-inflammatory drug naproxen from wastewater: equilibrium, kinetics, thermodynamics, desorption, and reusability, *Water Sci. Technol.* 81 (2020) 1432–1444.
- [67] Dokumen Pub, High-Risk Pollutants in Wastewater. <https://dokumen.pub/high-risk-pollutants-in-wastewater-1nbsped-0128164484-9780128164488.html>, 2019.
- [68] J.C. Moreno-Piraján, V.S. Garcia-Cuello, L. Giraldo, The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells, *Adsorption* 17 (2010) 505-514.
- [69] M. Guo, G. Qiu, W. Song, Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water, *Waste Manag.* 30 (2010) 308-315.
- [70] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M.Feki, P.Blánquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 310-317.
- [71] J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. eed, Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 41-48.
- [72] A.A. Abdelhafez, J. Li, Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61 (2016) 367-375.
- [73] M. Yong, Y. Zhang, S. Sun, W. Liu, Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: hydrophilicity and antifouling, *J. Membr. Sci.* 575 (2019) 50-59.
- [74] Y. Jeong, M. Fan, S. Singh, C.L. Chuang, B. Saha, J. Hans van Leeuwen, Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 1030-1039.

- [75] U.G. Beker, F.S. Guner, M. Dizman, A.T. Erciyes, Heavy metal removal by ion exchanger based on hydroxyethyl cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 3501-3506.
- [76] Y. Shi, T. Zhang, H. Ren, A. Kruse, R. Cui, Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 247 (2017) 370-379.
- [77] P. Zhao, B.Y. Gao, Q.Y. Yue, S.C. Liu, H.K. Shon, The performance of forward osmosis in treating high-salinity wastewater containing heavy metal Ni_2^{2+} , *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 569-576.
- [78] K.W. Jung, S.Y. Lee, Y.J. Lee, Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spineltype manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 261 (2018) 1-9.
- [79] X. Yan, X. Fan, Q. Wang, Y. Shen, An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon, *Therm. Sci.* 21 (2017) 48-48.
- [80] Springer, Gas Adsorption Equilibria. <https://www.springer.com/gp/book/9780387235974>, 2005.
- [81] Y. Qi, J. Zhu, Q. Fu, H. Hu, Q. Huang, Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and presence of clay minerals, *J. Environ. Manage.* 200 (2017) 304-311.
- [82] R. Prasad, S. Srivastava, Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 90-97.
- [83] L. Nouri, I. Ghodbane, O. daoui, M. Chiha, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 115-125.
- [84] R. Sims, S. Harmer, J. Quinton, The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide, *Polymers* 11 (2019) 410.
- [85] K. Foo, B. eed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.

- [86] AIChE The Global Home of Chemical Engineers, Principles of adsorption and adsorption processes.
<https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690310335>, 1985.
- [87] I. Langmuir, The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I, Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [88] S. Kundu, A. Gupta, Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 93–106.
- [89] H. Swenson, N. Stadie, Langmuir's theory of adsorption: a centennial review, *Langmuir* 35 (2019) 5409–5426.
- [90] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, Mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [91] K. Vijayarachavan, T. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 304–308.
- [92] Ç. Sarıcı-Ozdemir, Y. Onal, Study to investigate the importance of mass transfer of naproxen sodium onto activated carbon, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 1058–1065.
- [93] T.W. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, *J. Am. Inst. Chem. Eng. J.* 20 (1974) 228–238.
- [94] A. Adamson, A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth ed., J. Wiley and Sons, New York, 1997.
- [95] J. Zeldowitsch, Adsorption site energy distribution, *Acta Physico-Chimica* (1934) 961–973.
- [96] W. Phasuphan, N. Praphairaksit, A. Imyim, Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber, *J. Mol. Liq.* 294 (2019) 111554.
- [97] X. Chen, Modeling of experimental adsorption isotherm data, *Information* 6 (2015) 14–22.

- [98] D. Do, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Ser. Chem. Eng. 2 (1998) 1–916.
- [99] O. Çelebi, Ç. Üzümlü, T. Shahwan, H. Erten, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, J. Hazard. Mater. 148 (2007) 761-767.
- [100] C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—theoretical models, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases 73 (1977) 456-464.
- [101] M. Vadi, A. Mansoorabadi, M. Momadi, N. Rostami, Investigation of Langmuir, Freundlich and temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube, Asian J. Chem. 25 (2013) 5467-5469.
- [102] H. Shahbeig, A. Hallajisani, N. Bagheri, S. Ghorbanian, S. Poorkarimi, A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon, World J. Modell. Simul. 9 (2013) 243–254.
- [103] N. Ayawei, A.T. Ekubo, D. Wankasi, E.D. Dikio, Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, Orient. J. Chem. 31(2015) 1307-1318.
- [104] T. M. Elmorsi, Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent, J. Environ. Prot. 2 (2011) 817-827.
- [105] S.K. Knaebel, Adsorbent selection, <https://userpages.umbc.edu/~dfrey1/ench445/AdsorbentSel1B.pdf>, 2004.
- [106] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, Korean J. Chem. Eng. 32 (2015) 787-799.
- [107] M. Gubernak, W. Zapała, K. Kaczmarek, Analysis of amylbenzene adsorption equilibria on an RP-18e chromatographic column, Acta Chromatogr. 42 (2004) 457-463.
- [108] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, Adv. Colloid Interface Sci. 162 (2011) 39-58.

- [109] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. 24 (1898) 1-39.
- [110] M. Ungarish, C. Aharoni, Kinetics of chemisorption. Deducing kinetic laws from experimental data, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 77 (1981) 975-985.
- [111] G. McKay, Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, Biosorption of copper from waste waters: a review, *Sep. Purif. Methods* 28 (1999) 87-125.
- [112] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 101-109.
- [113] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 616-645.
- [114] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (2009) 2-13.
- [115] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Trans. I. Chem. E.* 76 (1998) 183-191.
- [116] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (2000) 735-742.
- [117] W. Rudzinski, W. Plazinski, On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory, *Adsorption* 15 (2009) 181-192.
- [118] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid Interface Sci.* 276 (2004) 47-52.
- [119] W. Rudzinski, W. Plazinski, Reply to comment on kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 16514-16525.

- [120] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead(II) sorption on to peat, *Ads. Sci. Technol.* 16 (1998) 243-255.
- [121] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 589-598.
- [122] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [123] L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, G. Sekaran, K. Kayalvizhi, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 134-143.
- [124] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Micro. Meso. Mater.* 101 (2007) 388-396.
- [125] O. daoui, F. Saoudi, M. Chiha, E. Naffrechoux, Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 73-84.
- [126] C.I. Lin, L.H. Wang, Rate equations and isotherms for two adsorption models, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 39 (2008) 579-585.
- [127] Y.S. Ho, G. McKay, Application of kinetic models to the sorption of Copper(II) on to peat, *Ads. Sci. Technol.* 20 (2002) 797-815.
- [128] W. Rudzinski, T. Panczyk, The Langmuirian adsorption kinetics revised: a farewell to the XXth century theories, *Adsorption* 8 (2002) 23-34.
- [129] S. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265-268.
- [130] K. Banerjee, P.N. Cheremisinoff, S.L. Cheng, Adsorption kinetics of *o*-xylene by flyash, *Water Res.* 31 (1997) 249-261.
- [131] G.N. Manju, K. Anoop Krishnan, V.P. Vinod, T.S. Anirudhan, An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide, *J. Hazard. Mater.* 91 (2002) 221-238.

- [132] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, J. Sanit. Eng. Div. 89 (1963) 31-60.
- [133] C. Chakrapani, C. Suresh Babu, K.N.K. Vani, K. Somasekhara Rao, Adsorption kinetics for the removal of fluoride from aqueous solution by activated carbon adsorbents derived from the peels of selected citrus fruits, J. Chem. 7 (2010) S419-S427.
- [134] K. Li, X. Wang, Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, Bioresour. Technol. 100 (2009) 2810-2815.
- [135] L.A. Sarabia, M.C. Ortiz, 1.12 - Response surface methodology, Comprehensive Chemometrics 1 (2009) 345-390.
- [136] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1995, 700p.
- [137] K. Ravikumar, S. Ramalingam, S. Krishnan, K. Balu, Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent, Dyes and Pigm. 72 (2007) 66-74.
- [138] G.V. Vittal, R. Deveswaran, S. Bharath, B. Basavaraj, V. Madhavan, Formulation and characterization of ketoprofen liquisolid compacts by Box-Behnken design, Int. J. Pharm. Investig. 2 (2012) 150-156.
- [139] A.S. Zidan, O.A. Sammour, M.A. Mad, N.A. Megrab, M.J. Habib, M.A. Khan, Quality by design: understanding the formulation variables of a cyclosporine A self-nanoemulsified drug delivery systems by Box-Behnken design and desirability function, Int. J. Pharm. 332 (2007) 55-63.
- [140] A. Field, Discovering Statistics using SPSS, SAGE, London, 2013, 818p.
- [141] Wikipedia The Free Encyclopedia, Analysis of variance https://en.wikipedia.org/wiki/Analysis_of_variance, 2021.
- [142] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic,

- equilibrium and thermodynamic characterization, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 727-734.
- [143] Z. Hasan, E.J. Choi, S.H. Jhung, Adsorption of naproxen and clofibric acid over a metal-organic framework MIL-101 functionalized with acidic and basic groups, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 537-544.
- [144] V.M. Vulava, W.C. Cory, V.L. Murphey, C.Z. Ulmer, Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water, *Sci. Total Environ.* 565 (2016) 1063-1070.
- [145] V. Martínez-Hernández, R. Meffe, S.H. López, I. De Bustamante, The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: A kinetics study, *Sci. Total Environ.* 559 (2016) 232-241.
- [146] Ç. Sarıcı-Özdemir, Y. Önal, Study to investigate the importance of mass transfer of naproxen sodium onto activated carbon, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 1058-1065.
- [147] S. Álvarez-Torrellas, M. Muñoz, J.A. Zazo, J.A. Casas, J. García, Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption, *J. Environ. Manage.* 183 (2016) 294-305.
- [148] L. Rafati, M.H. Ehrampoush, A.A. Rafati, M. Mokhtari, A.H. Mahvi, Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent, *J. Mol. Liq.* 224 (2016) 832-841.
- [149] S.M. Rivera-Jiménez, S. Méndez-González, A. Hernández-Maldonado, Metal ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+} , and Cu^{2+}) grafted mesoporous SBA-15: Effect of transition metal incorporation and pH conditions on the adsorption of Naproxen from water, *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 470-479.
- [150] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon, *Water Res.* 42 (2008) 2873-2882.

- [151] J. Kurczewska, M. Cegłowski, G. Schroeder, PAMAM-halloysite Dunino hybrid as an effective adsorbent of ibuprofen and naproxen from aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.* 190 (2020) 105603.
- [152] W. Sun, H. Li, H. Li, S. Li, X. Ca, Adsorption mechanisms of ibuprofen and naproxen to UiO-66 and UiO-66- NH₂: Batch experiment and DFT calculation, *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 645-653.
- [153] A.K. Moed, M.E. Mahmoud, Nanoscale Pisum sativum pods biochar encapsulated starch hydrogel: A novel nanosorbent for efficient chromium (VI) ions and naproxen drug removal, *Bioresour. Technol.* 308 (2020) 123263.
- [154] A. Karami, R. Sabouni, M. Ghommam, Experimental investigation of competitive co-adsorption of naproxen and diclofenac from water by an aluminum-based metalorganic framework, *J. Mol. Liq.* 305 (2020) 112808.
- [155] E. Kurtulbaş, M. Bilgin, S. Şahin, Ş.S. Bayazit, Comparison of different polymeric resins for naproxen removal from wastewater, *J. Mol. Liq.* 241 (2017) 633–637.
- [156] F. Tomul, Y. Arslan, B. Kabak, D. Trak, E. Kendüzler, E.C. Lima, H.N. Tran, Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water, *Sci. Total Environ.* 726 (2020) 137828.
- [157] B. Czech, P. Oleszczuk, Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H₂O₂ and/or UV, *Chemosphere* 149 (2016) 272-278.
- [158] J.K. Im, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, N. Her, K.D. Zoh, A. Son, Y. Yoon, Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 123 (2014) 96–105.
- [159] A. Eslami, M.M. Amini, A. Asad, A.A. Safari, N. Daglioglu, Photocatalytic degradation of ibuprofen and naproxen in water over NS-TiO₂ coating on polycarbonate: process modeling and intermediates identification, *Inorg. Chem. Commun.* 115 (2020) 107888.

- [160] S.C. Jung, H.J. Bang, H. Lee, H. Kim, H.H. Ha, Y.H. Yu, Y.K. Park, Degradation behaviors of naproxen by a hybrid TiO₂ photocatalyst system with process components, *Sci. Total Environ.* 708 (2020) 135216.
- [161] N. Ahmadpour, M. Hossein, S. Sobhani, M. Hajiani, A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄ @ TiO₂/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution, *J. Clean. Prod.* 268 (2020) 122023.
- [162] X. Li, J. Xu, R.A. De Toledo, H. Shim, Enhanced removal of naproxen and carbamazepine from wastewater using a novel countercurrent seepage bioreactor immobilized with *Phanerochaete chrysosporium* under non-sterile conditions, *Bioresour. Technol.* 197 (2015) 465-474.
- [163] G. Coria, I. Sirés, E. Brillas, J.L. Nava, Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 817-825.
- [164] M. Karaca, M. Kiranşan, S. Karaca, A. Khataee, A. Karimi, Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 250-256.
- [165] L.M. Madikizela, L. Chimuka, Synthesis, adsorption and selectivity studies of a polymer imprinted with naproxen, ibuprofen and diclofenac, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4029-4037.
- [166] [J.D. Lei, T.W. Tan, Enantioselective separation of naproxen and investigation of affinity chromatography model using molecular imprinting, *Biochem. Eng. J.* 11 (2002) 175-179.
- [167] S. Fu, A. Thacker, D.M. Sperger, R.L. Boni, I.S. Buckner, S. Velankar, E.J. Munson, L.H. Block, Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 12 (2011) 453-460.
- [168] M.J. Costa, A.M. Marques, L.M. Pastrana, J.A. Teixeira, S.M. Sillankorva, M.A. Cerqueira, Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio, *Food Hydrocoll.* 81 (2018) 442-448.

- [169] F. Wahid, X.h. Hu, L.O. Chu, S.R. Jia, Y.Y. Xie, C. Zhong, Development of bacterial cellulose/chitosan based semi-interpenetrating hydrogels with improved mechanical and antibacterial properties, *Int. J. Biol. Macromol.* 122 (2019) 380-387.
- [170] E.B. Simsek, D. Saloglu, N. Ozcan, I. Novak, D. Berek, Carbon fiber embedded chitosan/PVA composites for decontamination of endocrine disruptor bisphenol-A from water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 291–301.
- [171] D.H.K. Reddy, S.M. Lee, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 201–202 (2013) 68-93.
- [172] J. Li, B. Jiang, Y. Liu, C. Qiu, J. Hu, G. Qian, W. Guo, H.H. Ngo, Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for Cu^{2+} removal, *J. Clean. Prod.* 158 (2017) 51-58.
- [173] B. Soni, E.B. Hassana, M.W. Schilling, B. Mahmoud, Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties, *Carbohydr. Polym.* 151 (2016) 779-789.
- [174] A.A.C. Ramírez, E.R. García, R.L. Medina, J.L.C. Larios, R.S. Parra, A.M.M. Franco, Selective adsorption of aqueous diclofenac sodium, naproxen sodium, and ibuprofen using a stable Fe_3O_4 -FeBTC metal organic framework, *Preprints* (2021) 2021020399.
- [175] M. Büyükada, Hindi işleme tesisi atık sularından ozonlama ile renk, KOİ ve bulanıklık giderimi: Box-Behnken yaklaşımı ve Monte Carlo simülasyonu, *Pamukkale Univ. Muh. Bilim Derg.* 26 (2020) 1282-1290.
- [176] W. Boumya, M. Khnifira, A. Machrouhi, M. Abdennouri, M. Achak, S. Qourzal, H. Tounsadi, N. Barka, Box–Behnken design for understanding of adsorption behaviors of cationic and anionic dyes by activated carbon, *Desalin. Water Treat.* 212 (2021) 204–211.
- [177] M. Ince, O. Kaplan Ince, Box-Behnken design approach for optimizing removal of copper from wastewater using a novel and green adsorbent, *At. Spectrosc.* 38 (2017) 200-207.

- [178] S.N. Azizi, N. Asemi, A Box-Behnken design for determining the optimum experimental condition of the fungicide (Vapam) sorption onto soil modified with perlite, *J. Environ. Sci. Health B.* 47 (2012) 692–699.
- [179] A.P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Colloids. Surf. A. Physicochem Eng. Asp.* 177 (2001) 23-45.
- [180] C. Larosa, M. Salerno, J.S. Lima, R.M. Meri, M.F. Silva, L.B. Carvalho, A. Converti, Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses, *Int. J. Biol. Macromol.* 115 (2018) 900-906.
- [181] X. Feng, B. Qiu, Y. Dang, D. Sun, Enhanced adsorption of naproxen from aquatic environments by β -cyclodextrin-immobilized reduced graphene oxide, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 128710.
- [182] B. Li, H. Yin, Excellent biosorption performance of novel alginate-based hydrogel beads crosslinked by lanthanum(III) for anionic azo-dyes from water, *J. Dispers Sci. Technol.* 42 (2021) 1830–1842.
- [183] I.H. Alsohaimi, M.R. El-Aassar, A.A. Elzain, M.S. Alsmari, A.S.M. Ali, Development of activated carbon-impregnated alginate* β -cyclodextrin/gelatin beads for highly performance sorption of 2,4-dichlorophenol from wastewater, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 5144-5153.
- [184] D. Saloglu, O.I. Sahin, Removal of azo dyes-tartrazine, carmoisine, and Allura Red-from wastewater using Spirulina biomass-immobilized alginate beads: equilibrium, kinetics, thermodynamics, desorption, and reusability, *Desalin. Water Treat.* 220 (2021) 431–445.
- [185] Z. Ciğeroğlu, O.K. Özdemir, S. Şahin, A. Haşimoğlu, Naproxen adsorption onto graphene oxide nanopowders: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Water Air Soil Pollut.* 231 (2020) 101.

- [186] S. Asadi, S. Eris, S. Azizian, Alginate-based hydrogel beads as a biocompatible and efficient adsorbent for dye removal from aqueous solutions, *ACS Omega* 3 (2018) 15140–15148.
- [187] M.V. Khedkar, S.B. Somvanshi, A.V. Humbe, K.M. Jadhav, Surface modified sodium silicate based superhydrophobic silica aerogels prepared via ambient pressure drying process, *J. Non Cryst. Solids* 511 (2019) 140-146.
- [188] P. Akay, D. Omay, Synthesis and characterization of chitosan & amino acid superabsorbent hydrogels, *Int. Polym. Process.* 29 (2014) 287-294.
- [189] J. Wang, Q. Zhou, D. Song, B. Qi, Y. Zhang, Y. Shao, Z. Shao, Chitosan–silica composite aerogels: preparation, characterization and Congo red adsorption, *J. Solgel Sci. Technol.* 76 (2015) 501–509.
- [190] H. Khazri, I. Ghorbel-Abid, R. Kalfat, M. Trabelsi-Ayadi, Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study, *Appl. Water Sci.* 7 (2016) 3031–3040.
- [191] J. Lach, A. Szymonik, Adsorption of Naproxen Sodium from Aqueous Solutions on Commercial Activated Carbons, *Ecol. Eng.* 20 (2019) 241–251.
- [192] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guégan, J. S.Crespo, A.N. Fernandes, M. Giovanela, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng. Sci.* 192 (2012) 114-121.
- [193] X. Jia, B. Zhang, C. Chen, X. Fu, Q. Huang, Immobilization of chitosan grafted carboxylic Zr-MOF to porous starch for sulfanilamide adsorption, *Carbohydr. Polym.* 253 (2021) 117305.
- [194] S. Kutluay O. Baytar, Ö. Şahin, A. Arran, Optimization of process conditions for adsorption of methylene blue on formaldehyde-modified peanut shells using box-behnken experimental design and response surface methodology, *Eur. J. Tech.* 10 (2020) 131 – 142.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nazlı ÖZCAN ÇÖKEN

Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2012.

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ve Süreç Mühendisliği ABD, 2014.

Mesleki Deneyim ve Ödüller: On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Yeşilyurt Demir Çelik MYO’nda 2017 yılından beri Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

Yayın ve Patent Listesi:

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

- [1] N. Ozcan, D.Saloglu, Swelling kinetics and diffusion coefficients of polyacrylamide hydrogels via different drying methods, J. Chem. Eng. Res. 2 (2015) 51-56.
- [2] D. Saloglu, N. Ozcan, G. Temel, Poly (acrylamide) hydrogels with improved thermal, morphological properties and swelling behaviour: Influence of lipase immobilization onto hydrogel, J. Eng. Sci. 6 (2017) 70-78.
- [3] E. Bilgin Simsek, D. Saloglu, N. Ozcan, I. Novak, D. Berek, Carbon fiber embedded chitosan/PVA composites for decontamination of endocrine disruptor bisphenol-A from water, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 70 (2017) 291–301.

Projeler

- [4] D. Omay, N. Özcan, Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamid hidrojjellerinin şişme aktivite ve salım davranışlarının incelenmesi, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Destekleme Projesi, 2013-2015. (Proje No: 2013/YL/30).
- [5] D. Saloğlu, N. Özcan, E. Bilgin Şimşek, Endüstriyel atık sulardan toksik maddelerin giderimi amacıyla kitosan bazlı biyokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon uygulamaları, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Destekleme Projesi, 2016-2017. (Proje No: 2015/AP/131).

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- [6] N. Ozcan, D. Omay, Swelling and immobilization properties of poly(acrylamide)-lipase hydrogels, European Polymer Congress, 2013, Pisa, ITALY.
- [7] P. Akay, N. Ozcan, D. Omay, Immobilization of lipase onto photocrosslinked polymer network: characterization and polymerization applications, International Union of Pure and Applied Chemistry, 44th World Chemistry Congress, 2013, İstanbul, TURKEY.
- [8] B. Kilic, N. Ozcan, P. Akay, D. Omay, ZnO nanostructures onto chitosan hydrogels, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 2013, Sevilla, SPAIN.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- [9] N. Özcan, P. Akay, D. Omay, Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamid hidrojenlerinin aktivite, Şişme ve Salın Davranışlarının İncelenmesi, 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 2013, Ankara, TÜRKİYE.
- [10] N. Özcan, B. Kılıç, D. Omay, Bir boyutlu (1D) nanoyarıletken tabanlı fotovoltaiik hücrelerin üretilmesi, 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 2013, Ankara, TÜRKİYE.
- [11] N. Özcan, D. Omay, Lipaz&poliakrilamid süper adsorban hidrojenlerinin şişme kinetik modeli ve difüzyon katsayısı, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, 2014, Denizli, TÜRKİYE.
- [12] D. Saloğlu, N. Özcan, E. Bilgin Şimşek, Endüstriyel atık sulardan bisfenol A giderimi amacıyla biyokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve kullanımı, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2016, İzmir, TÜRKİYE.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

- [13] D. Saloglu, N. Ozcan, Activated carbon embedded chitosan/polyvinyl alcohol biocomposites for adsorption of nonsteroidal anti - inflammatory drug - naproxen from wastewater, Desal. Water Treat. 107 (2018) 1 – 13.
- [14] N. Ozcan, D. Saloglu, Activated carbon embedded alginate beads for removing nonsteroidal anti-inflammatory drug naproxen from wastewater:

Equilibrium, kinetics, thermodynamics, desorption, and reusability, Water Sci. Technol. 81 (2020) 1432–1444.

- [15] N. Ozcan, B. Saygı, D. Saloglu, Removal of naproksen from wastewater using synthesized activated carbon-chitosan-aerogel biyocomposites: Theory, equilibrium, kinetics, thermodynamics, and proses optimization, Water Environ. Res., İnceleme altında.

Projeler:

- [16] N. Özcan, D. Saloğlu ‘Aktif karbon esaslı polimer kompozitlerin farmasötik mikro kirleticilerin gideriminde kullanılması’ isimli Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Destekleme Birimi, Doktora Projesi, 2017- devam. (Proje No: 2016/DR/0002).

Kitapta Bölüm:

- [17] N. Ozcan, D. Saloglu, Mikrokirleticilerin Çevresel Etkileri, in: S.E. Rüsen (Eds.), Scientific Developments for Natural and Engineering Sciences, Duvar Yayınları, İzmir, 2017, pp. 95-104

Bildiri:

- [18] N. Ozcan, D. Saloglu, Sulu çözeltiilerden naproksen gideriminde mikroporoz aktif karbon (ac) ve spiruluna (spi) içeren kitosan(cht)-polivinil alkol(pva)kompozitleri, XV. Uluslararası Katılımlı Ulusal Spektroskopi Kongresi, 2017, Yalova, Türkiye.
- [19] N. Ozcan, D. Saloglu, Sulu çözeltiilerden naproksen gideriminde aktif karbon içeren aljinat kompozitleri, 4th International Symposium on Innovative Approaches in Engineering and Natural Sciences, 2019, Samsun, Türkiye.
- [20] N. Ozcan, B. Saygı, D. Saloglu, Nonsteroid anti-inflamatuar ilaç olan naproksenin aktif karbon ve aerogel içeren kitosan biyokompozitler ile adsorpsiyonu: Box Behnken tasarım optimizasyonu, May 1 International Congress on Social Policies and Inter Disciplinary Scientific Researches-II, 2021, Samsun, Türkiye.

- [21] N. Ozcan, D. Saloglu, Makro ve mikro kirletici kaynağı olarak hastahane atık suları ve türkiye’de su kirliliği kontrolü yönetmeliğindeki yeri, 3. Uluslararası Tarım ve Gıda Etiği Kongresi, 2021, Ankara, Türkiye.

