



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE KLOFİBRİK ASİT
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Rabia ALTUNTERİM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. İlda VERGİLİ

Haziran, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 22.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Doç. Dr. İlda VERGİLİ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Recep BONCUKÇUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Bülent ARMAĞAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Kurtuluş ÖZCAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Nilgün AYMAN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2016-23028 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen danışmam hocam sayın Doç. Dr. İlda VERGİLİ'ye teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Beril ÖZÇELEP'e ve Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yük. Çev. Müh. Gökhan BALCIOĞLU'na ve Yük. Çev. Müh. İnci KAHRAMAN'a, yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda beni destekleyen sevgili annem Nahide ALTUNTERİM'e, sevgili babam İsmail ALTUNTERİM'e, ablalarıma ve abime teşekkür ederim.

Haziran 2017

Rabia ALTUNTERİM

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | iv |
| İÇİNDEKİLER | v |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | viii |
| TABLO LİSTESİ | xi |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ | xiii |
| ÖZET..... | xvi |
| SUMMARY | xviii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1. MİKROKİRLETİCİLER..... | 3 |
| 2.2. KLOFİBRİK ASİT | 11 |
| 2.3. KLOFİBRİK ASİDİN GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR | 14 |
| 2.4. İYON DEĞİŞİMİ | 17 |
| 2.5. İYON DEĞİŞTİRİCİLER | 17 |
| 2.6. MANYETİK İYON DEĞİŞTİRİCİ (MİEX) REÇİNE | 19 |
| 2.7. MİEX REÇİNE İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR..... | 23 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 30 |
| 3.1. KLOFİBRİK ASİDİN ÖZELLİKLERİ..... | 30 |
| 3.2. MİEX REÇİNENİN ÖZELLİKLERİ..... | 31 |
| 3.3. ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNENİN (AMBERLİTE IRA958) ÖZELLİKLERİ..... | 31 |
| 3.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR | 32 |
| 3.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR..... | 32 |
| 3.6. ANALİZ YÖNTEMLERİ | 33 |
| 3.6.1. pH - Sıcaklık | 33 |
| 3.6.2. Klorür Analizi | 33 |
| 3.6.3. Sülfat Analizi | 33 |
| 3.6.4. Klofibrik Asit Konsantrasyonu Tayini..... | 33 |
| 3.6.5. FTIR Analizi | 35 |

| | |
|--|----|
| 3.6.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi | 35 |
| 3.7. KENDİLİĞİNDEN BOZUNMA (SELF – DECOMPOSITION) DENEYLERİ . | 35 |
| 3.8. KESİKLİ DENEYLER..... | 35 |
| 3.8.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması..... | 36 |
| 3.8.2. Uygun MİEX Reçine Dozunun Bulunması | 36 |
| 3.8.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Etkisi..... | 36 |
| 3.8.4. pH Etkisi | 36 |
| 3.8.5. Suda Bulunabilecek Diğer İyonların Etkisi | 36 |
| 3.8.6. Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar | 37 |
| 3.8.7. İzoterm Çalışmaları..... | 37 |
| 3.8.8. Kinetik Çalışmalar | 37 |
| 3.8.9. Desorpsiyon Deneyleri..... | 38 |
| 3.8.10. Rejenerasyon Deneyleri | 38 |
| 3.9. ÇOKLU YÜKLEME DENEYLERİ..... | 38 |
| 3.10. AMBERLİTE IRA958 REÇİNE İLE YAPILAN DENEMELER | 39 |
| 3.10.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması..... | 39 |
| 3.10.2. Uygun İyon Değiştirici Dozunun Bulunması..... | 39 |
| 3.11. MUSLUK SUYU DENEMELERİ | 39 |
| 3.12. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN HESAPLANMASI..... | 40 |
| 3.13. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İZOTERM MODELLERİ | 41 |
| 3.13.1. Langmuir İzotermi | 42 |
| 3.13.2. Freundlich İzotermi..... | 43 |
| 3.13.3. Temkin İzotermi..... | 44 |
| 3.13.4. Dubinin – Radushkevich İzotermi | 44 |
| 3.13.5. BET İzotermi..... | 45 |
| 3.14. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİNETİK HESAPLAMALAR | 46 |
| 3.14.1. Reaksiyon Esaslı Kinetik Modeller..... | 46 |
| 3.14.1.1. Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik..... | 46 |
| 3.14.1.2. Tip 1 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 47 |
| 3.14.1.3. Tip 2 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 47 |
| 3.14.1.4. Tip 3 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 47 |
| 3.14.1.5. Tip 4 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 47 |
| 3.14.1.6. Tip 5 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 48 |
| 3.14.1.7. Elovich..... | 48 |

| | |
|---|------------|
| 3.14.2. Difüzyon Esaslı Kinetik Modeller | 48 |
| 3.14.2.1. Weber – Morris Partikül İçi Difüzyon..... | 48 |
| 3.14.2.2. Partikül Dışı Difüzyon..... | 49 |
| 3.14.2.3. Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu..... | 49 |
| 3.15. REGRESYON ANALİZLERİ..... | 50 |
| 4. BULGULAR | 51 |
| 4.1. KENDİLİĞİNDEN BOZUNMA (SELF – DECOMPOSITION) DENEYLERİ . | 51 |
| 4.2. KESİKLİ DENEYLER..... | 52 |
| 4.2.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması..... | 52 |
| 4.2.2. Uygun MİEX Reçine Dozunun Bulunması | 53 |
| 4.2.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Etkisi..... | 54 |
| 4.2.4. pH Etkisi | 55 |
| 4.2.5. Suda Bulunabilecek Diğer İyonların Etkisi | 57 |
| 4.2.6. Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Hesaplamalar..... | 58 |
| 4.2.7. İzoterm Çalışmaları..... | 60 |
| 4.2.8. Kinetik Çalışmalar | 65 |
| 4.2.8.1. Reaksiyon Esaslı Kinetik | 65 |
| 4.2.8.2. Difüzyon Esaslı Kinetik | 71 |
| 4.2.9. Desorpsiyon Deneyleri..... | 75 |
| 4.2.10. Rejenerasyon Deneyleri | 76 |
| 4.3. ÇOKLU YÜKLEME DENEYLERİ..... | 78 |
| 4.4. AMBERLİTE IRA958 REÇİNE İLE YAPILAN DENEMELER | 79 |
| 4.4.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması..... | 79 |
| 4.4.2. Uygun İyon Değiştirici Dozunun Bulunması..... | 80 |
| 4.5. MUSLUK SUYU DENEMELERİ | 81 |
| 4.6. İYON DEĞİŞTİRİCİLERE AİT FTIR SPEKTRUMLARI..... | 82 |
| 4.7. İYON DEĞİŞTİRİCİLERE AİT SEM GÖRÜNTÜLERİ | 88 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 93 |
| KAYNAKLAR | 98 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 107 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1: Klofibrik asidin öncüleri ve metabolik ürünü (Schweiger ve diğ., 2015). | 12 |
| Şekil 2.2: Anyon ve katyon değiştiricilerin iyon değiştirme mekanizması | 19 |
| Şekil 2.3: MİEX reçine. | 20 |
| Şekil 3.1: Klofibrik asidin 190 – 1200 nm arasındaki spektrumu. | 34 |
| Şekil 3.2: 1 – 20 mg/L konsantrasyon aralığındaki klofibrik asit çözeltilerinin 226 nm dalga boyundaki absorbansları..... | 34 |
| Şekil 4.1: Birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının ve giderim veriminin zamanla değişimi. | 52 |
| Şekil 4.2: MİEX reçine miktarının bir fonksiyonu olarak birim MİEX reçine başına tutulan klofibrik asit miktarı ve giderim verimi. | 53 |
| Şekil 4.3: Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının zamanla değişimi. | 54 |
| Şekil 4.4: Farklı başlangıç konsantrasyonları için klofibrik asit giderim veriminin zamanla değişimi..... | 55 |
| Şekil 4.5: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ölçülen klorür konsantrasyonları ile MİEX reçinede tutulan klofibrik asit konsantrasyonları arasındaki ilişki. | 55 |
| Şekil 4.6: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine pH etkisi..... | 57 |
| Şekil 4.7: Farklı inorganik anyonların klofibrik asit giderimine etkisi. | 58 |
| Şekil 4.8: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine sıcaklığın etkisi. | 59 |
| Şekil 4.9: Denge sabitlerinin sıcaklık ile değişimi. | 60 |
| Şekil 4.10: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Langmuir (Tip 1) izotermi. | 61 |
| Şekil 4.11: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Langmuir (Tip 2) izotermi. | 61 |
| Şekil 4.12: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Freundlich izotermi. | 62 |
| Şekil 4.13: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Temkin izotermi. | 62 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.14: MİEX reçine ile klofibrık asit giderimine ilişkin Dubinin - Radushkevich izotermi..... | 63 |
| Şekil 4.15: MİEX reçine ile klofibrık asit giderimine ilişkin BET izotermi. | 63 |
| Şekil 4.16: Başlangıç klofibrık asit konsantrasyonunun (50 – 100 mg/L) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece (g) Elovich. | 66 |
| Şekil 4.17: Sıcaklığın (298 – 318 °K) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece (g) Elovich..... | 69 |
| Şekil 4.18: Başlangıç klofibrık asit konsantrasyonunun (50 – 100 mg/L) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Weber – Morris Partikül İçi Difüzyon (b) Partikül Dışı Difüzyon (c) Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu..... | 72 |
| Şekil 4.19: Sıcaklığın (298 – 318 °K) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Weber – Morris Partikül İçi Difüzyon (b) Partikül Dışı Difüzyon (c) Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu. | 74 |
| Şekil 4.20: MİEX reçinenin saf suda klofibrık asit desorpsiyonu. | 76 |
| Şekil 4.21: MİEX reçinenin klofibrık asit gideriminde rejenerasyon sonucu (pH = 4). | 77 |
| Şekil 4.22: MİEX reçinenin klofibrık asit gideriminde rejenerasyon sonucu (pH = 7). | 77 |
| Şekil 4.23: MİEX reçinenin klofibrık asit gideriminde rejenerasyon sonucu (pH = 10). | 78 |
| Şekil 4.24: Klofibrık asit giderimi için MİEX reçinenin çoklu yükleme deneyleri. | 79 |
| Şekil 4.25: Birim Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçine tarafından tutulan klofibrık asit miktarının ve giderim veriminin zamanla değişimi..... | 80 |
| Şekil 4.26: Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçine miktarının bir fonksiyonu olarak birim iyon değiştirici reçine başına tutulan klofibrık asit miktarı ve giderim verimi..... | 81 |
| Şekil 4.27: MİEX reçine ve Amberlite IRA958 reçine klofibrık asit iyon değiştirme kapasiteleri. | 82 |
| Şekil 4.28: İşlem görmüş ve görmemiş MİEX reçineye ait FTIR spektrumları (a) işlem görmemiş (b) 50 mg/L klofibrık asit (c) 100 mg/L klofibrık asit. | 84 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.29: İşlem görmüş ve görmemiş MİEX reçineye ait FTIR spektrumları (a) rejenerasyon sonrası pH 4 (b) rejenerasyon sonrası pH 6 (c) rejenerasyon sonrası pH 10. | 85 |
| Şekil 4.30: İşlem görmüş ve görmemiş MİEX reçineye ait FTIR spektrumları (a) işlem görmemiş (b) musluk suyu + 50 mg/L klofibrık asit (c) musluk suyu + 100 mg/L klofibrık asit. | 86 |
| Şekil 4.31: İşlem görmüş ve görmemiş Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçineye ait FTIR spektrumları (a) işlem görmemiş (b) 100 mg/L klofibrık asit – destile su (c) 100 mg/L klofibrık asit – musluk suyu. | 88 |
| Şekil 4.32: İşlem görmemiş MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 89 |
| Şekil 4.33: İşlem görmüş (C = 50 mg/L) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 89 |
| Şekil 4.34: İşlem görmüş (C = 100 mg/L) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 90 |
| Şekil 4.35: İşlem görmüş (musluk suyu + 50 mg/L klofibrık asit) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 90 |
| Şekil 4.36: İşlem görmüş (musluk suyu + 100 mg/L klofibrık asit) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 90 |
| Şekil 4.37: 6. yükleme sonrası (pH 4) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 91 |
| Şekil 4.38: 6. yükleme sonrası (pH 6) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 91 |
| Şekil 4.39: 6. yükleme sonrası (pH 10) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri. | 91 |
| Şekil 4.40: İşlem görmemiş Amberlite IRA958 reçineye ait SEM görüntüleri. | 92 |
| Şekil 4.41: İşlem görmüş (C = 100 mg/L) Amberlite IRA958 reçineye ait SEM görüntüleri. | 92 |
| Şekil 4.42: İşlem görmüş (musluk suyu + 100 mg/L klofibrık asit) Amberlite IRA958 reçineye ait SEM görüntüleri. | 92 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1: Mikrokirletici örnekleri, kaynakları ve ilgili sorunlar (Schwarzenbach ve diğ., 2006). | 4 |
| Tablo 2.2: Çeşitli su örneklerinde mikrokirleticilerin dağılımı..... | 6 |
| Tablo 2.3: 2013/39/EU Su Politikaları Alanında Öncelikli Maddeler..... | 9 |
| Tablo 2.4: İlk izleme listesi..... | 11 |
| Tablo 2.5: MİEX'in avantaj ve dezavantajları (Neale ve Schafer, 2009). | 22 |
| Tablo 3.1: Klofibrik asidin molekül yapısı ve fizikokimyasal özellikleri..... | 30 |
| Tablo 3.2: MİEX reçineye ait fiziksel ve kimyasal özellikler (IXOM Watercare Inc., 2016). | 31 |
| Tablo 3.3: Amberlite IRA958 reçineye ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Sigma-Aldrich, 2016). | 32 |
| Tablo 3.4: Ham suyun özellikleri..... | 40 |
| Tablo 3.5: R_L değerleri..... | 43 |
| Tablo 4.1: Farklı pH değerleri için klofibrik asit konsantrasyonları..... | 51 |
| Tablo 4.2: Klofibrik asidin farklı sıcaklıklarda MİEX reçine ile gideriminde elde edilen termodinamik parametreler. | 60 |
| Tablo 4.3: İzoterm sabitleri, korelasyon (R^2) katsayıları ve ortalama yüzde hata ($\% \epsilon$) değerleri..... | 64 |
| Tablo 4.4: Farklı başlangıç konsantrasyonları için reaksiyon esaslı kinetik modellere ait parametreler. | 67 |
| Tablo 4.5: Farklı sıcaklıklar için reaksiyon esaslı kinetik modellere ait parametreler. | 70 |
| Tablo 4.6: Farklı başlangıç konsantrasyonları için difüzyon esaslı kinetik modellere ait parametreler. | 73 |
| Tablo 4.7: Farklı sıcaklıklar için difüzyon esaslı kinetik modellere ait parametreler. | 75 |

| | |
|--|----|
| Tablo 4.8: MİEX reçineye ait FTIR bant değerleri..... | 83 |
| Tablo 4.9: Amberlite IRA958 reçineye ait FTIR bant değerleri..... | 87 |



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler | Açıklama |
|------------------------|---|
| A | : Frekans faktörü |
| A_T | : Temkin izoterm sabiti |
| b_T | : sıcaklığa bağlı sabit Temkin izoterm sabiti |
| B_D | : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/kJ^2) |
| B_N | : Biot sayısı |
| C₀ | : başlangıç klofibrinik asit konsantrasyonu (mg/L) |
| C_{ads} | : klofibrinik asidin denge halinde MİEX reçinede tutulan kısmı (mg/g) |
| C_e | : klofibrinik asidin denge halinde çözeltide kalan kısmı (mg/L) |
| C_s | : sorbatın doygunluk konsantrasyonu (mg/L) |
| C_t | : t zamanında çözeltideki madde konsantrasyonu (mg/L) |
| d | : iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (cm) |
| D | : por ve yüzey kütle difüzyonunun toplamı |
| E | : sorpsiyon enerjisi (kJ/mol) |
| E_a | : Aktivasyon enerjisi |
| ΔG° | : Gibbs serbest enerji değişimi |
| h | : başlangıç sorpsiyon hız sabiti (mg/ g dk) |
| ΔH° | : Entalpi |
| k | : spesifik reaksiyon hızı |
| k₁ | : hız sabiti (1/dk) |
| k₂ | : ikinci derece hız sabiti (1/dk) |
| k_i | : partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g dk}^{0.5}$) |
| k_f | : başlangıç partikül dışı kütle transfer katsayısı |
| K_b | : BET sabiti |
| K_c | : Denge sabiti |
| K_f | : Freundlich sabiti |
| K_L | : sorbatın sorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg) |
| n | : Freundlich sabiti |
| N | : analiz sayısı |

| | |
|-----------------------|---|
| Q⁰ | : yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için reçinenin birim ağırlığı başına sorplanan bileşen miktarı (mg/g) |
| Q_D | : maksimum kapasite (mol/g) |
| q_e | : birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarı (mg/g) |
| q_t | : herhangi bir t anında sorplanmış madde miktarı (mg/g) |
| R | : Gaz sabiti |
| R_L | : sorpsiyon elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabiti |
| R² | : Korelasyon katsayısı |
| ΔS^o | : Entropi |
| t | : zaman (dk) |
| T | : Kelvin cinsinden sıcaklık |
| V | : deneyde kullanılan çözelti miktarı (L) |
| W | : deneyde kullanılan MİEX reçine miktarı (g) |
| α | : başlangıç sorpsiyon hız sabiti (mg/g dk) |
| β | : desorpsiyon sabiti (g/mg) |
| δ | : iyon değiştiricinin yoğunluğu (g/cm ³) |
| ε | : polanyi potansiyeli |
| %R | : giderim yüzdesi |

Kısaltmalar

Açıklama

| | |
|-------------|---|
| AB | : Avrupa Birliği |
| BV | : Bed Volume (Yatak Hacmi) |
| CP | : Mikroporöz Aktif Karbon |
| ÇKS | : Çevre Kalite Standardı |
| ÇOK | : Çözünmüş Organik Karbon |
| den | : deneysel |
| dk | : dakika |
| DOM | : Doğal Organik Madde |
| ERD | : Etkin Reçine Dozu |
| FTIR | : Fourier Transform Infrared Spektrometre |
| hes | : hesaplanmış |
| JRC | : Ortak Araştırma Merkezi |
| LECA | : Hafif Ekstrakte Kil Agregaları |
| MİEX | : Manyetik İyon Değiştirici |

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| NF | : Nanofiltrasyon |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskopisi |
| SRFA | : Suwannee Nehri Fulvik Asit |
| SRHA | : Suwannee Nehri Humik Asit |
| SUVA₂₅₄ | : Spesifik UV Absorbansı |
| TAK | : Toz Aktif Karbon |
| THM | : Trihalometan |
| UF | : Ultrafiltrasyon |
| UV | : Ultraviyole |
| VP | : Mikroporöz + Mezoporöz Karbon |



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE KLOFİBRİK ASİT GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Rabia ALTUNTERİM

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. İlda VERGİLİ

Günümüzde gelişmiş analiz yöntemleri ve sağlık sektöründeki ilerlemeler sayesinde günlük hayatta kullandığımız pek çok maddenin dolaylı veya dolaysız olarak içtiğimiz sulara kadar ulaşabildikleri ve kanser gibi önemli sağlık sorunlarına yol açabilecekleri bilinmektedir. Bazı ilaç aktif maddeleri biyolojik parçalanabilirliklerinin düşük olması, geleneksel arıtma tesislerinde giderilememeleri, insan ve çevre sağlığına etkilerinin tam olarak bilinmemeleri gibi nedenlerden dolayı Avrupa Birliği ve ülkemiz mevzuatında da su kaynaklarının kalitesinin belirlenmesinde izlenen belirli kirleticiler listesine alınmıştır. Klofibrik asit, çeşitli araştırmacılar tarafından doğada dayanıklılığı en yüksek maddeler listesinde yer alan bir ilaç metaboliti olması nedeniyle ülkemiz mevzuatında yer almaktadır. Bu çerçevede sulardan klofibrik asit giderimi ile çalışmalar önem kazanmıştır. Bu çalışmada, manyetik iyon değiştirici (MİEX) reçine ile klofibrik asit giderimi araştırılmış ve giderim mekanizmaları ortaya konmuştur. Temas süresi, reçine dozu, farklı başlangıç konsantrasyonları, pH, suda bulunabilecek diğer iyonlar ve sıcaklık gibi faktörlerin klofibrik asit giderimine etkisini belirlemek için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan kesikli çalışmalarda klofibrik asidin MİEX reçine ile gideriminde pH = 4 – 7 aralığı, t = 240 dakika temas süresi ve m = 26 mL/L reçine miktarı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. İzoterm, kinetik ve termodinamik modeller uygulanarak iyon değişiminin farklı koşullarda işleyişi incelenmiştir. Termodinamik hesaplamalar MİEX- klofibrik asit iyon değişimi prosesinin termodinamik olarak uygulanabilir olduğunu ve spontanlığını göstermiştir. Freundlich izoterm modeli, iyon

değişimi mekanizmasını açıklayan en uygun model olarak belirlenmiştir. Yalancı İkinci Derece kinetik; yüksek R^2 (0.999 – 1), düşük $\% \epsilon$ (1- 3.2) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri nedeniyle en uygun reaksiyon esaslı kinetik model olarak saptanmıştır. Por ve yüzey kütle difüzyonu en uygun difüzyon esaslı kinetik model olarak belirlenmiştir. Rejenerasyon çalışmaları MİEX reçine klofibrık asit iyon değişimi mekanizmasının geri dönüşlü olduğunu göstermiş ve MİEX reçinenin tekrarlı kullanımının mümkün olduğunu ortaya koymuştur. MİEX reçinenin klofibrık asit giderim performansını karşılaştırmak amacıyla konvansiyonel ticari bir anyon değiştirici olan Amberlite IRA958 reçine ile gerçekleştirilen kesikli çalışmalar sonucunda MİEX reçinenin iyon değişimi kapasitesinin Amberlite IRA958 reçinenin iyon değişimi kapasitesinin yaklaşık 1.3 katı olduğu belirlenmiştir. Suda bulunabilecek diğer iyonların etkisi klorür, karbonat ve sülfat varlığında araştırılmış ve tüm anyonların etkisi birbirine yakın bulunmuştur. Musluk suyundan klofibrık asit giderimi çalışmaları sonucunda MİEX reçinenin klofibrık asit iyon değiştirme kapasitesinde %30-50 oranında azalma görülmüştür. MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin klofibrık asit ile etkileşimlerini incelemek ve rejenerasyon sonrası reçinelerde meydana gelebilecek değişimleri görmek üzere FTIR spektrumları ve MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin yüzey ve por yapılarında iyon değişiminden sonra meydana gelebilecek değişimleri görmek için ise SEM çekimlerinden yararlanılmıştır.

Bu tez çalışması, MİEX reçinenin klofibrık asit giderim mekanizmasının iyon değişimi olduğunu ve geri dönüşlü olduğunu ortaya koymuştur. Benzer yapıdaki bir anyon değiştiriciden daha yüksek bir iyon değişimi kapasitesinin olması dünya çapında su arıtma tesislerinde doğal organik madde gideriminde yaygın kullanımı olan MİEX reçinenin klofibrık asit gideriminde de etkili olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak MİEX reçinenin genelde sulardan negatif yüklü mikrokirletici gideriminde özelde de klofibrık asit giderimi için uygun bir alternatif olacağı ortaya konmuştur.

Haziran 2017, 126 sayfa.

Anahtar kelimeler: MİEX, klofibrık asit, izoterm, kinetik, rejenerasyon

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE CLOFIBRIC ACID REMOVAL BY MAGNETIC ION EXCHANGE RESIN

Rabia ALTUNTERİM

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. İlda VERGİLİ

Today, by means of advanced analysis methods and advances in the health sector, it is known that many substances we use in our daily life can reach up to the waters we drink -directly or indirectly- and lead to important health problems such as cancer. Certain pharmaceutical active substances have been included in the list of specific pollutants monitored in the European Union and in the legislation of our country for the determination of the quality of water resources, for reasons such as low biodegradability, inability to remove from conventional treatment plants and precautions for human and environmental health effects. Clofibric acid is a drug metabolite that listed by many researchers as one of the most persistent pharmaceutical active compounds in the environment. In this context, it has become important to study the removal of clofibric acid from aqueous solutions. In this study, removal of clofibric acid with magnetic ion exchange (MIEX) resin was investigated and removal mechanisms were determined. Batch experiments were carried out to determine the effect of factors such as contact time, resin amount, different initial concentrations, pH, coexistent anions and temperature, on removal of clofibric acid. In batch experiments, the optimum conditions were determined as $\text{pH} = 4-7$, $t = 240 \text{ min.}$, $m = 26 \text{ mL/L}$ for the removal of clofibric acid with MIEX resin. Isotherm, kinetic and thermodynamic models were applied to investigate the mechanism of ion exchange. Thermodynamic calculations indicated that the ion exchange process of MIEX-clofibric acid was thermodynamically feasible and was a spontaneous

process. The Freundlich isotherm model was identified as the most appropriate model for describing the ion exchange mechanism. The pseudo second order kinetic was determined as the most suitable reaction based kinetic model due to the high R^2 (0.999 – 1), low %e (1- 3.2) and very close q_{den} and q_{hes} values. Pore and surface mass diffusion were determined as the most suitable diffusion based kinetic model. Regeneration studies were showed that the ion exchange clofibric acid was reversible and it was demonstrated that the repeated use of MIEX resin is possible. The ion exchange capacity of MIEX resin was found about 1.3 times the ion exchange capacity of Amberlite IRA958 resin. The effect of coexistent anions was investigated in the presence of chloride, carbonate and sulfate and the effect of all anions was found to be close to each other. The reduction of ion exchange capacity of MIEX resin by 30 – 50 % was observed as a result of the studies of the removal of clofibric acid from tap water. The FTIR spectra were used to examine the interactions of MIEX resin and Amberlite IRA958 anion-exchange resin with clofibric acid and to see the changes that could occur in the resins after regeneration. SEM images were used to see changes in the surface and porous structures of MIEX resin and Amberlite IRA958 anion-exchange resin after ion exchange.

This thesis study revealed that the mechanism of removal of the clofibric acid by MIEX resin is ion exchange and is reversible. MIEX resin, which has a widespread use in natural organic matter removal in water treatment plants worldwide, has a higher ion exchange capacity than a conventional anion exchanger and is also effective in the removal of clofibric acid. As a result, it has been shown that MIEX resin is generally a suitable alternative for the removal of negatively charged micropollutants, especially for clofibric acid.

June 2017, 126 pages.

Keywords: MIEX, clofibric acid, isotherm, kinetic, regeneration

1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin artması ile birlikte kimyasal maddeler hayatımıza girmiştir. Kimyasal maddelerin endüstrileşmeye ve günlük hayata katkısı tartışılmazdır. Ancak bu kimyasalların çeşitli ortamlarda bulunmasının gelişmiş cihazlarla tespit edilmesi ve pek çok kimyasalın doğada bozunmadan uzun süre kalabildiğinin ortaya konmasının yanı sıra artan kanser hastalıkları ile birlikte kimyasalların insanların soludukları havada, içtikleri suda veya yiyecek yetiştirdikleri toprakta bulunması ile ilgili endişeleri artmıştır. İlaçların hem insanlar tarafından kullanımı hem de veterinerlik hizmetlerinde kullanımı gittikçe artmaktadır. Kullanılan bu ilaçlar üre ve dışkı yoluyla atılırlar. İlaçlar, canlı yapısında biyolojik bir etki yaratmaları için çeşitli özellikler kazandırılmış bileşiklerdir. Dayanıklılırlar ve sıvı fazda hareketlilikleri yüksektir. Bu nedenlerden dolayı konvansiyonel arıtım sistemleri ile uzaklaştırılmaları oldukça zordur. Arıtma tesislerinde giderilemeyen bu ilaç aktif maddeleri / dönüşüm ürünleri sulara ve toprağa kolayca karışabildikleri gibi biyolojik olarak birikebilmekte ve sucul veya karasal ekosistemlerde önemli etkilere sebep olabilmektedirler.

Kolesterol düzenleyici bir ilaç olan klofibrat, tedavi amaçlı olarak insanlar tarafından uzun süreli ve sürekli kullanılmaktadır. Bu nedenle klofibratın metaboliti olan klofibrinik asidin doğaya sürekli girişi söz konusudur. Klofibrinik asit, biyolojik parçalanabilirliğinin oldukça düşük olması nedeniyle geleneksel atıksu arıtma tesislerinde giderilememektedir. Bu maddenin yüzeysel sulara ve yeraltı sularına ulaştığı bilim insanlarınca ortaya konmuştur. İçme suyu kaynaklarından geleneksel su arıtma prosesleri ile elde edilen içme sularında da mevcudiyeti bilinmektedir. Sularda bulunduğu konsantrasyon nedeniyle mikrokirletici olarak tanımladığımız klofibrinik asidin insan ve çevre sağlığı üzerine etkileri ile ilgili çalışmalar henüz yapılmamıştır. Ancak son 25 yılda mikrokirleticilerin sularda bulunmasına yönelik endişeler nedeniyle oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Bu kapsamda pek çok ülke yönetmeliğinde mikrokirleticiler öncelikli kirletici olarak belirlenmiştir. Klofibrinik asit, ülkemiz Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde (2016) yerüstü su kaynaklarının kalitesinin belirlenmesinde izlenen belirli kirleticiler listesinde yer almaktadır ve çevresel kalite standartları belirlenmiştir. Biyolojik parçalanabilirliğinin

düşük olması, geleneksel arıtma tesislerinde giderilememesi, insan ve çevre sağlığına etkilerinin tam olarak bilinmemesi ve ülkemiz mevzuatında yer alması nedeniyle sulardan klofibrık asit giderimi ile çalışmalar önem kazanmıştır.

Bugüne kadar ilaç aktif maddelerin çeşitli metotlarla giderimi araştırılmıştır. Ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri ($O_3 + UV$, $UV + H_2O_2$), elektro-fenton, membran ve adsorpsiyon kullanılan metotlardan bazılarıdır. İleri oksidasyon ve adsorpsiyon prosesleri ilaç aktif maddelerin giderimi için en çok kullanılan metotlardır. MİEX reçine, dünya çapında içme suyunda çözünmüş organik karbon giderimi için geleneksel arıtma tesislerinde kullanılan bir iyon değıştirici reçinedir. Çözünmüş organik karbonu yüksek verim ile gidermesinin yanı sıra inorganik anyonları ve mikrokirleticileri kolaylıkla giderebilmektedir. Manyetikliği nedeniyle sulu karışımdan kolayca ayrılması ve kolaylıkla rejenere edilebilmesi MİEX reçineyi ön plana çıkaran avantajlarındanadır. İlaç aktif maddelerinin ticari ve/veya sentez manyetik iyon değıştiriciler ile giderimi konusunda çalışmalar son zamanlarda ağırlık kazanmakla birlikte sınırlı sayıdadır. Bu çalışmaların bir kısmında giderim mekanizmaları irdelenmesine rağmen bu konuda eksiklikler mevcuttur. Bu tez çalışmasının konusu; MİEX reçine ile klofibrık asit giderimi ve giderim mekanizmalarının ortaya konmasıdır. Çalışma kapsamında yapılan araştırmalar aşağıda verilmiştir:

- (i) işletme koşullarının iyon değışimine etkisi (temas süresi, reçine dozu, pH, başlangıç konsantrasyonu, diğeri iyonların bulunuşu)
- (ii) MİEX reçine klofibrık asit iyon değışimi mekanizması (izoterm, termodinamik ve kinetik modellemeler)
- (iii) MİEX reçinenin tekrar kullanılabilirliği (desorpsiyon ve rejenerasyon)
- (iv) MİEX reçinenin klofibrık asit için iyon değışimi kapasitesinin ticari bir anyon değıştirici ile karşılaştırılması
- (v) MİEX reçinenin klofibrık asit ile etkileşimlerini incelenmesi (FTIR) ve yüzeyde meydana gelen değışimlerin gözlemlenmesi (SEM).

2. GENEL KISIMLAR

2.1. MİKROKİRLETİCİLER

Pek çok kimyasal geçmiş 25 yılda hem endüstrileşmiş bölgelerdeki doğal sularda hem de bu alanlardan uzak çevrelerde izlenmiştir. Bazı kimyasallar bozunmaz (örneğin, ağır metaller) ve bazıları ise çok yavaş bozunur (DDT, lindan ya da poliklorlu bifeniller gibi kalıcı organik kirleticiler). Bu yüzden bu kimyasallar su ya da hava yoluyla kaynaklarından yüzlerce ya da milyonlarca mil uzağa taşınırlar. Daha az kalıcı olan ve uzun mesafelere taşınmayan bileşikler ise, sürekli olarak salınım veya problemlerli biyodönüşüm ürünleri oluşturma durumlarında sorun oluşturabilir (Schwarzenbach ve diğ., 2006).

Mikrokirleticiler, sucul ortamda $\mu\text{g/L}$ – ng/L arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen çevreye ve/veya organizmalara toksik, kalıcı veya biyoakümülatif özellikleri nedeniyle negatif etkileri olan bileşiklerdir. Böcek ilacı, ilaç, kozmetik, alev geciktirici, parfüm, su yalıtım maddesi, püskürtücüler ve izolasyon köpükleri gibi pek çok malzeme mikrokirleticileri içerebilir. En büyük mikrokirletici grupları aşağıdaki gibi verilebilir:

- Metaller, metaloidler, radyoaktif elementler
- Organik mikrokirleticiler
- Hormonlar
- Farmasotik ürünler ve endokrin bozucu kimyasallar.

İlaçlar ve kişisel bakım ürünleri ve endokrin bozucu kimyasallar suda en çok rastlanan antropojenik mikrokirleticiler arasında yer almaktadır (Kim ve Zoh, 2016). Hormonlar, ilaçlar ya da nonilfenol gibi yüzey aktif ürünlerin kalıcı bozunma ürünleri de örnek verilebilir (Schwarzenbach ve diğ., 2006). Tablo 2.1’de mikrokirletici örnekleri, kaynakları ve neden oldukları sorunlar verilmiştir.

Tablo 2.1: Mikrokirletici örnekleri, kaynakları ve ilgili sorunlar (Schwarzenbach ve diğ., 2006).

| Kaynak/Kullanım | Sınıf | Örnek | İlgili Sorunlar |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------|---|
| Endüstriyel Kimyasallar | Çözücüler | Tetraklorometan | İçme Suyu Kirliliği |
| | Ara Ürünler | Metil- <i>t</i> -bütileter | |
| | Petrokimyasallar | BTEX (benzen, toluen, ksilen) | |
| Endüstriyel Ürünler | Katkı Maddeleri | Ftalatlar | |
| | Yağlar | PCBs (poliklorlubifeniller) | Biyoakümülyasyon, uzun mesafeli taşınma |
| | Alev Geciktiriciler | Polibromürlü difenileterler | |
| Tüketici Ürünleri | Deterjanlar | Nonilfenol etoksiller | Endokrin bozucu kimyasal açığa çıkarma (nonilfenol) |
| | İlaçlar | Antibiyotikler | Bakteriyel direnç, hedeflenmeyen etki |
| | Hormonlar | Etinil estradiol | Cinsiyetsiz balıklar |
| | Kişisel Bakım Ürünleri | Ultraviyole filtreler | Çok sayıda etki (kısmen bilinmeyen) |
| Biyositler | Pestisitler | DDT | Toksik etkiler ve kalıcı metabolitler |
| | | Atrazin | Birincil üreticilere etki |

Tablo 2.1 (devam):

| | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|---|--|
| Biyositler | Tarımsal Olmayan Biyositler | Tribütülin | Endokrin etkiler |
| | | Triklosan | Hedeflenmeyen etki, sürekli bozunma ürünleri (metil triklosan) |
| Jeojenik / Doğal Kimyasallar | Ağır metaller | Kurşun, kadmiyum, cıva | |
| | İnorganikler | Arsenik, selenyum, florür, uranyum | İnsan sağlığı riskleri |
| | Tat ve koku | Geosmin, metilisoborneol | İçme suyu kalite problemleri |
| | Siyanotoksinler | Mikrosistinler | |
| | İnsan hormonları | Estradiol | Cinsiyetsiz balıklar |
| Dezenfeksiyon / Oksidasyon | Dezenfeksiyon ürünleri | Trihalometanlar, haloasetik asitler, bromat | İçme suyu kalitesi ve insan sağlığı problemleri |
| Dönüşüm Ürünleri | Metabolitler | Perflorlu bileşiklerin metabolitleri | Düşük hidrofobikliğe rağmen biyoakümülyasyon |
| | | Kloroasetanilid herbisit metabolitleri | İçme suyu kalite problemleri |

Mikrokirlleticiler çevreye esas olarak evsel ve endüstriyel atıksular, tarım, sağlık kuruluşları, ulaşım ve araçlar, doğrudan emisyonlar ve atmosferik serpinti ile ulaşırlar ve çevrede yaygın olarak bulunurlar. Sucul çevrede bu maddelerin kontrol edilmesi oldukça zordur. Yapılan araştırmalar sonucunda yüzey sularında, yeraltı sularında, içme sularında ve atıksuda önemli miktarlarda mikrokirlleticiler bulunmuştur (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: Çeşitli su örneklerinde mikrokirleticilerin dağılımı.

| Bileşik | Su Örneği | Konsantrasyon (ng/L) | Referans |
|-----------------|--------------|----------------------|------------------------|
| Karbamazepin | yüzev suyu | 4.5 – 61 | Kim ve diğ., 2007 |
| | EATT çıkışı | 73 – 729 | |
| Atrazin | yeraltı suyu | 1 – 179 | Morasch ve diğ., 2010 |
| | EATT girişi | 52 – 59 | |
| | ATT çıkışı | 25 – 34 | |
| Parasetamol | yüzev suyu | 5 – 127 | Choi ve diğ., 2008 |
| | EATT girişi | 13406 – 56944 | |
| | EATT çıkışı | 5 – 9 | |
| Kafein | yüzev suyu | 65 – 6798 | Loos ve diğ., 2010a |
| | yeraltı suyu | 189 | |
| Nonilfenol | EATT girişi | 500 – 1100 | Nakada ve diğ., 2006 |
| | EATT çıkışı | 100 – 900 | |
| 2,4-D | yeraltı suyu | < 12 | Loos ve diğ., 2010b |
| Bisfenol-A | yüzev suyu | 81 | Klecka ve diğ., 2009 |
| Sülfametoksazol | yüzev suyu | < 300 | Brown ve diğ., 2006 |
| | EATT girişi | < 1000 | |
| | EATT çıkışı | 310 | |
| Metoprolol | yüzev suyu | 24.8 | Yu ve diğ., 2011 |
| | ATT çıkışı | 274 | |
| Klofibril Asit | ATT çıkışı | 5.3 | Loos ve diğ., 2013 |
| | yeraltı suyu | 4000 | Heberer ve Stan, 1997 |
| | yüzev suyu | 50 | Heberer ve diğ., 2001 |
| İbuprofen | yüzev suyu | 60 – 152 | Hernando ve diğ., 2006 |
| | EATT girişi | 37 – 860 | |
| Triklosan | yüzev suyu | 8.8 – 75 | Kumar ve diğ., 2010 |

EATT: Evsel Atıksu Arıtma Tesisi

ATT: Atıksu Arıtma Tesisi

Atıksu arıtma tesisleri mikrokirleticileri gidermek için tasarlanmamışlardır ve mikrokirleticiler çok düşük konsantrasyonlarda olduklarından arıtılmaları zordur. Dahası mikrokirleticiler, atıksu arıtma tesislerinde davranışlarını ve akıbetlerini etkileyen ana özelliklerinde büyük farklılıklar gösteren çözünürlük, uçuculuk, adsorplanabilirlik, absorplanabilirlik, biyolojik parçalanabilirlik, polarite ve kararlılık gibi geniş bir bileşik yelpazesine sahiptirler (Verlicchi ve diğ., 2010). Bundan dolayı atıksu arıtma tesisi çıkış sularında bulunabilirler (Tablo 2.2). Sonuç olarak sucul çevreye karışarak insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilerler. Atıksu arıtma tesisi çıkış suları doğrudan nehirlere, göllere karışır ve hidrolojik etki nedeniyle başka yerlere taşınabilir.

Yüzey suları içme suyu kaynağı olarak kullanılabilirler. Bu yüzden yüzey sularındaki birçok mikrokirletici su arıtma tesislerine girer. Yapılan araştırmalarda içme sularında mikrokirleticilere rastlanmıştır. Berlin de musluk suyunda yüksek konsantrasyonlarda (> 165 ng/L) klofibrinik asit bulunmuştur (Heberer ve diğ., 1998). İnsanlar musluk sularını içmek için veya yemek yapmada kullandıklarında bu mikrokirleticilere maruz kalırlar. Bu nedenle su arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin tamamen giderilmesi önemlidir. Musluk sularında mikrokirletici varlığı geleneksel su arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin tamamen giderilemeyeceğini göstermektedir.

Mikrokirleticiler arasında bulunan ilaçlar nedeniyle insanların ve ekosistemin maruz kaldığı istenmeyen etkiler hakkındaki endişeler artmıştır. Besin zinciri göz önüne alındığında bu maruz kalmalar ekosistemde kalıcı biyoakümülyasyona neden olabilir. İnsan vücuduna kronik maruz kalma, potansiyel olarak bilinmeyen sağlık etkilerine neden olabilir. Mikrokirleticilerin sağlık üzerindeki etkileri net değildir, ancak bu insanların musluk suyuna yönelik olumsuz tutumlarını artırabilir (Kim ve Zoh, 2016).

Mikrokirletici türlerinin tümünü giderebilmek için özel bir giderim yöntemi yoktur. Koagülyasyon, çöktürme, klorlama, adsorpsiyon, ozonlama, ileri oksidasyon ve membran sistemleri ile mikrokirleticiler giderilebilir. Suarez ve diğ. (2009), koagülyasyon yöntemi ile bazı mikrokirleticilerin (ibuprofen %12.0 ± 4.8, diklofenak %21.6 ± 19.4, naproksen %21.8 ± 10.2, karbamazepin %6.3 ± 15.9, sülfametoksazol %6.0 ± 9.5, trimetoprim %32.1 ± 51.1, galaksolid %79.2 ± 9.9) giderimini araştırmışlardır. Asakura ve Matsuto (2009), bazı mikrokirleticilerin (bisfenol-A %20, dietilhekzilftalat %70, nonilfenol %90) koagülyasyon yöntemi ile giderimini araştırmışlardır. Grover ve diğ. (2011), diklofenak

(% >98), karbamazepin (%23), propranolol (%17), estron (%64), 17 β -estradiol (% >43), 17 α -etinilestradiol (% >43) gibi mikrokirleticilerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimini incelemişlerdir. Hernandez-Leal ve diğ. (2011), bazı mikrokirleticilerin (bisfenol-A %66, nonilfenol %84, triklosan %95) adsorpsiyon yöntemi ile giderimini araştırmışlardır. Sui ve diğ. (2010), ozonlama yöntemi ile bazı mikrokirleticilerin (karbamazepin % >90, diklofenak % >90, metoprolol % 80-90, bezafibrat % 0-50, trimetoprim % >90, DEET % 50-80) giderimini incelemişlerdir. Gerrity ve diğ. (2011), ibuprofen (%83), sülfametoksazol (%98), triklosan (% >99), bisfenol-A (% >78), estradiol (% >83), estron (% >98), atrazin (%69) gibi mikrokirleticilerin giderimini ozonlama yöntemi ile araştırmışlardır. De la Cruz ve diğ. (2012), ileri oksidasyon yöntemi ile ibuprofen (%34), diklofenak (%100), karbamazepin (%23), sülfametoksazol (%51), atrazin (%69) gibi mikrokirleticilerin giderimini incelemişlerdir. Jermann ve diğ. (2009), membran prosesleri ile bazı mikrokirleticilerin (ibuprofen %7, estradiol % >80) giderimini araştırmışlardır.

Bugüne kadar, bazı ülkelerde ve bölgelerde çok az sayıda mikrokirletici mevzuatlara dahil edilmiştir. Ancak atıksu arıtma tesisleri mikrokirletici deşarjı konusunda emisyon yönergeleri ve standartlarına tabi değildir (Kim ve Zoh, 2016). Az sayıda mikrokirletici (örneğin; nonilfenol) için çevresel kalite standartları (ÇKS) Avrupa Parlamentosu tarafından 2008/105/EC direktifi ile düzenlenmiştir. Direktifte 33 öncelikli madde ve madde grupları için içsular (nehir ve göller) ve diğer yerüstü suları için ÇKS'ler verilmiştir. İlaçlar ve kişisel bakım ürünleri ve steroid hormonları gibi diğer mikrokirleticiler düzenlenmiş maddeler listesinde yer almamaktadır. 13.09.2013 tarihinde kabul edilen 2013/39/EU sayılı Direktif ile ÇKS verilen öncelikli madde sayısı 33'ten 12 yeni madde ilavesi ile 45'e çıkarılmıştır (Tablo 2.3.). Direktif kapsamında; su ve toprağın farmasotik kirleticilerle kirlenmesi ile ilgili bir çevresel kaygı olduğu ve bu nedenle ilaç sektörü kaynaklı kirliliğin dikkate alınması ve çevresel etki risklerinin incelenmesi gerektiği belirtilmiştir. Aynı zamanda çevre ve insan sağlığına etkilerinin kontrol altına alınması, mevcut mevzuat çerçevesinin uygunluğunun ve etkinliğinin değerlendirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Direktifin kabul edildiği tarihten itibaren (13 Eylül 2013) 2 yıl içinde Komisyon farmasotik maddelerden kaynaklı su kirliliği ile ilgili stratejik bir yaklaşım geliştirmelidir. Komisyon, bu yaklaşım çerçevesinde, bu tür maddelerin sucül çevreye deşarj, emisyon ve kayıplarını azaltmak amacıyla 14 Eylül

2017 yılına kadar AB ve üye ülke seviyesinde alınması gereken tedbirleri fayda maliyet analizi dikkate alınarak önermeli ve bu maddelerin olası çevresel etkilerini ele almalıdır. İlk izleme listesi ise AB Komisyonu ve Ortak Araştırma Merkezi (JRC) işbirliğinde oluşturulmuştur ve 10 madde / madde grubunu içermektedir (Tablo 2.4).

Tablo 2.3: 2013/39/EU Su Politikaları Alanında Öncelikli Maddeler.

| No | CAS ¹ Numarası | AB Numarası ² | Öncelikli Madde Adı | Öncelikli Tehlikeli Madde |
|------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| (1) | 15972-60-8 | 240-110-8 | Alaklor | |
| (2) | 120-12-7 | 204-371-1 | Antrasen | X |
| (3) | 1912-24-9 | 217-617-8 | Atrazin | |
| (4) | 71-43-2 | 200-753-7 | Benzen | |
| (5) | - | - | Bromlu difenil eter | X |
| (6) | 7440-43-9 | 231-152-8 | Kadmiyum ve bileşikleri | X |
| (7) | 85535-84-8 | 287-476-5 | Kloroalkanlar, C10-13 | X |
| (8) | 470-90-6 | 207-432-0 | Chlorfenvinphos | |
| (9) | 2921-88-2 | 220-864-4 | Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-etil) | |
| (10) | 107-06-2 | 203-458-1 | 1,2-dikloroetan | |
| (11) | 75-09-2 | 200-838-9 | Diklorometan | |
| (12) | 117-81-7 | 204-211-0 | Di(2-etilhekzil)ftalat (DEHP) | X |
| (13) | 330-54-1 | 206-354-4 | Diuron | |
| (14) | 115-29-7 | 204-079-4 | Endosulfan | X |
| (15) | 206-44-0 | 205-912-4 | Floranten ¹ | |
| (16) | 118-74-1 | 204-273-9 | Hekzaklorobenzen | X |
| (17) | 87-68-3 | 201-765-5 | Hekzaklorobutadien | X |
| (18) | 608-73-1 | 210-168-9 | Hekzaklorosikloheksan | X |
| (19) | 34123-59-6 | 251-835-4 | Isoproturon | |
| (20) | 7439-92-1 | 231-100-4 | Kurşun ve bileşikleri | |
| (21) | 7439-97-6 | 231-106-7 | Civa ve bileşikleri | X |
| (22) | 91-20-3 | 202-049-5 | Naftalin | |

Tablo 2.3 (devam)

| | | | | |
|------|-----------------------|-------------------------|---|---|
| (23) | 7440-02-0 | 231-111-14 | Nikel ve bileşikleri | |
| (24) | - | - | Nonilfenol | X |
| (25) | - | - | Oktil fenol | |
| (26) | 608-93-5 | 210-172-5 | Pentaklorobenzen | X |
| (27) | 87-86-5 | 231-152-8 | Pentaklorofenol | |
| (28) | - | - | Poliaromatik hidrokarbonlar PAH) | X |
| (29) | 122-34-9 | 204-535-2 | Simazin | |
| (30) | - | - | Tributikalay bileşikleri | X |
| (31) | 12002-48-1 | 234-413-4 | Triklorobenzenler | |
| (32) | 67-66-3 | 200-663-8 | Trikloromethane (chloroform) | |
| (33) | 1582-09-8 | 216-428-8 | Trifluralin | X |
| (34) | 115-32-2 | 204-082-0 | Dikofol | X |
| (35) | 1763-23-1 | 217—179-8 | Perflorooktan sülfonik asit ve türevleri (PFOS) | X |
| (36) | 124495-18-7 | - | Kinoksifen | X |
| (37) | - | - | Dioksinler ve dioksin benzeri bileşikler | X |
| (38) | 74070-46-5 | 277-704-1 | Aklonifen | |
| (39) | 42576-02-3 | 255-894-7 | Bifenoks | |
| (40) | 28159-98-0 | 248-872-3 | Sibutrin | |
| (41) | 52315-07-8 | 257-842-9 | Sipermetrin | |
| (42) | 62-73-7 | 200-547-7 | Diklorvos | |
| (43) | - | - | Hekzabromosiklododekan (HBCDD) | X |
| (44) | 76-44-8/ 1024-57-3 | 200-962-3/ 213-831-0 | Heptaklor ve heptaklor epoksit | X |
| (45) | 886-50-0 | 212-950-5 | Terbutrin | |

1: CAS: Kimyasal abstrakt servis.

2: AB Numarası: Avrupa Mevcut Ticari Maddeler Envanteri (EİNECS) veya Avrupa Kimyasal Maddeler Listesi.

30.11.2012 tarihinde yürürlüğe giren ülkemiz Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde 10.08.2016 tarihinde değişiklik yapılmış ve yerüstü su kaynakları için belirli kirleticiler ve ÇKS belirlenmiştir. 250 madde ve madde grubu belirli kirletici olarak belirlenmiş ve 45 tanesi öncelikli madde olarak ele alınmıştır. Bu maddeler arasında, ilaç aktif maddeler (klofibrinik asit, diklofenak, sülfametoksazol vb.), metaller (alüminyum, çinko, demir vb.), organik kirleticiler (DDT, lindan, poliklorlu bifeniller vb.), hormonlar (17-alfa-etinilestradiyol, 17-beta-estradiyol vb.) bulunmaktadır. Yerüstü su kaynaklarında belirli kirleticiler ve öncelikli maddeler için verilen ÇKS'ler 31/12/2019 tarihine kadar sağlanmalıdır.

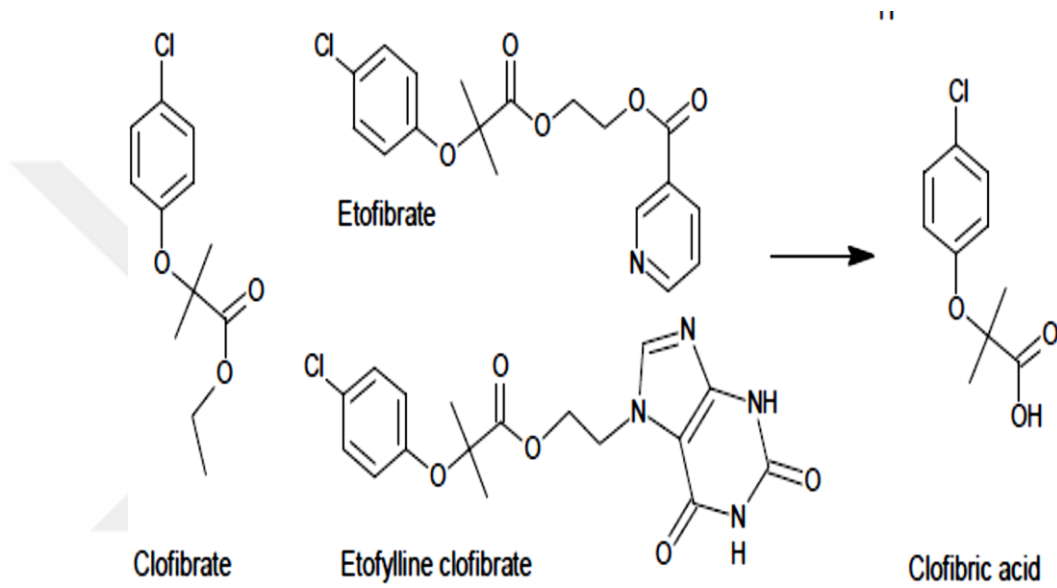
Tablo 2.4: İlk izleme listesi.

| Madde | CAS Numarası | Önerilen İzleme Matrisi |
|--|---------------------|--------------------------------|
| Diklofenak | 15307-79-6 | Su |
| 17-Beta-estradiol, Estron | 50-28-2, 53-16-7 | Su |
| 17-Alfa-etinilestradiol | 57-63-6 | Su |
| Okzadiazon | 19666-30-9 | Su |
| Metiyokarb | 2032-65-7 | Su |
| 2,6-ditert-bütül-4-metilfenol | 128-37-0 | Sediman |
| Tri-allate | 2303-17-5 | Sediman |
| Imidacloprid, Thiacloprid, Thiametokzam, Clothianidin, Acetamiprid | - | Su |
| Eritromisin Klaritromisin, Azitromisin | - | Su |
| 2-etilhekzil 4-metoksisinamat | 5466-77-3 | Sediman |

2.2. KLOFİBRİK ASİT

Klofibrinik asit, kan lipid düzenleyicileri olan klofibrat, etofilinklofibrat ve etofibratın aktif metabolitidir (Şekil 2.1). Klofibrinik asit ve türevleri, plazma lipidlerini ve özellikle trigliserid seviyelerini düşürmek için kullanılırlar. İnsanlarda fibratlar ile tedavi, trigliserid ve kolesterol düzeylerinde azalmaya yol açan çok düşük yoğunluklu lipoprotein düzeylerini düşürür. Fibratlar günümüzde çoğunlukla hipertrigliseridemi

hastalarında kullanılmaktadır ve hiperkolesterolemiyi tedavi etmek için statinler ile kombinasyon halinde kullanılmaktadır (LiverTox, 2017). Klofibrat veya klofibrinik asidin orijinal dozunun yaklaşık %2'sinin 24 saat sonra bile vücutta değişmeden kaldığı tespit edilmiştir (Schweiger ve diğ., 2015). Kolesterol sentezini engellediğinden potansiyel bir endokrin bozucu olarak da düşünülebilir (Mestre ve diğ., 2016).



Şekil 2.1: Klofibrinik asidin öncüleri ve metabolik ürünü (Schweiger ve diğ., 2015).

Doğada ilaçların varlığı, dünya çapında önemi artan bir konu olmaya başlamıştır. Bu konu ile ilgili yapılan araştırmalarda doğada tespit edilen ilk reçeteli ilaç klofibrinik asittir (Heberer ve Stan, 1997) ve çalışmalarda en sık bildirilen ilaç aktif maddelerden biri olmaya devam etmektedir. Son 30 yılda yeraltı sularında, yüzey sularında, atıksularda ve musluk sularında ng/L seviyelerine kadar yüksek konsantrasyonlarda klofibrinik asit miktarı belirlenmiştir (Heberer ve diğ., 1998). Polar karakteri nedeni ile toprak altında adsorbe edilmesi zordur ve yüzey suyu ve yeraltı suyuna kolayca karışabilir (Manassero ve diğ., 2016). Klofibrinik asidin bozunmadan doğada kalma süresi 21 yıldır. Klofibrinik asit aynı zamanda sucul çevrede tespit edilmiş en dayanıklı ilaç aktif maddesidir (Mestre ve diğ., 2016).

Klofibrik asidin konvansiyonel ve ileri su arıtma sistemleriyle giderilmesi oldukça zordur. Sürekli tüketilmesi (uzun periyotlarda 1 – 2 g/gün ve yıllık binlerce ton tüketim) ve bozunmaya karşı yüksek direnç özelliği bu metabolitin atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak bulunmasını ve sucul ortamlarda saptanan en kalıcı ilaç kalıntılarında biri olmasına yol açmaktadır (Mestre ve diğ., 2016). Buser ve Müller (1998), yaptıkları araştırma sonucunda sucul ortama klofibrik asit girdi miktarını yıllık 50 – 100 ton aralığında belirlemişlerdir.

Buser ve Müller (1998), çeşitli İsviçre göllerinde ve Kuzey Denizi'nde ng/L konsantrasyonunda klofibrik asit saptamışlardır. İsviçre göllerinde 1 – 9 ng/L aralığında klofibrik asit konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bu ilaç İsviçre'de üretilmediği için çevreye girme yolu tıbbi kullanım ve atılım olarak tahmin edilmiştir. Buser ve Müller, durağan haldeki bir gölde klofibrik asit miktarını 19 kg olarak hesaplamışlardır. Kuzey Denizi'ndeki klofibrik asit konsantrasyonu 0.5 – 7.8 ng/L aralığında bulunmuştur. Veriler su ortamında klofibrik asidin yüksek hareketlilik kabiliyeti olduğunu göstermektedir. Çalışmada Kuzey Denizi'ndeki ve göllerdeki klofibrik asit ve mecoprop konsantrasyonları karşılaştırılmış ve klofibrik asidin mecoproptan daha kalıcı olduğu belirlenmiştir.

Tixier ve diğ. (2003), 6 ilaç aktif maddenin (karbamazepin, klofibrik asit, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen ve naproksen), üç atıksu arıtma tesisi çıkışında, iki nehirde ve Greifensee Gölü'nün su sütunlarında bulunuşunu üç aylık bir dönem boyunca izlemişlerdir. Atıksu arıtma tesisi çıkışında konsantrasyonları karbamazepin için 0.95 µg/L, klofibrik asit için 0.06 µg/L, diklofenak için 0.99 µg/L, ibuprofen için 1.3 µg/L, ketoprofen için 0.18 µg/L ve naproksen için 2.6 µg/L olarak belirlemişlerdir. Yükler açısından en önemli ilaç aktif madde olarak karbamazepin belirlenmiştir. Karbamazepini diklofenak, naproksen, ibuprofen, klofibrik asit ve ketoprofen izlemiştir. Tüm bu ilaç aktif maddelerin genel giderim hızını alan koşulları ve modelleme kullanılarak yüzey sularında tahmin etmişlerdir. Karbamazepin ve klofibrik asit en dayanıklı ilaç aktif maddeler olarak belirlenmişlerdir.

2.3. KLOFİBRİK ASİDİN GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Klofibrik asidin ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri ($O_3 + UV$, $UV + H_2O_2$), elektro-fenton, membran ve adsorpsiyon sistemleri ile arıtımına yönelik çalışmalar mevcuttur (Dordio ve diğ., 2009; Gao ve Deshusses, 2011; Gözmen ve diğ., 2003; Li ve diğ., 2010; Mestre ve diğ., 2016; Sadmani ve diğ., 2014; Salgado ve diğ., 2012).

Gözmen ve diğ. (2003), klofibrik asidin elektro-fenton yöntemi ile giderimini incelemişlerdir. Oksijen geçirilen asidik sulu ortamda grafit keçeğe -0.55 V/DKE katodik potansiyel uygulanarak üretilen hidrojen peroksitin ortamdaki Fe^{2+} katyonları ile tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikalleri (elektro-fenton), aynı ortamdaki klofibrik asidin ardışık tepkimeler sonucu bozunmasına yol açmıştır. Çıplak grafit elektrod ile Fe^{2+} yerine TiO_2 veya Cu^{2+} kullanılarak denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Cu^{2+} varlığında Fe^{2+} varlığına göre daha fazla klofibrik asit giderildiğini ve TiO_2 'in etkin olmadığını göstermiştir. $[Cu^{2+}]/[klofibrik\ asit]$ oranı dört iken bir saatlik elektrokimyasal işlem sonucu klofibrik asit tamamen bozunurken, % 60'luk mineralizasyon gerçekleşmiştir. Grafit keçe üzerine % 2 ve % 5 oranlarında paladyum yüklendiğinde aynı $[Cu^{2+}]/[klofibrik\ asit]$ oranında hidrojen peroksit ve dolayısıyla hidroksil radikallerinin üretiminin arttığı ve % 5'lik durumda, ilk 30 dakikalık elektrokimyasal işlem sonucunda klofibrik asidin ve HPLC/UV ile saptanabilen tüm bozunma ürünlerinin ortadan kalktığı, mineralizasyonun da % 65 düzeylerinde gerçekleştiği saptanmıştır. Paladyum yüklü grafit keçe elektrod kullanarak Fe^{2+} varlığında gerçekleştirilen deneylerde ise ilk otuz dakika içinde klofibrik asit ve UV absorpsiyonu yapan tüm ürünler, aynı Cu^{2+} kullanıldığı durumdaki gibi ortadan kalkarken, çok daha etkin (Cu^{2+} 'li durumun iki katı) mineralizasyon gerçekleşmiştir. Elektro-Fenton uygulamasının ilk otuz dakikalık sürecinde ortamdaki klofibrik asit derişiminin azalma hızı ile klorür iyonu oluşma hızı yaklaşık aynı gerçekleşmiştir.

Dordio ve diğ. (2009), hafif ekstrakte kil agregaların (LECA) sudan ve atıksudan ibuprofen, karbamazepin ve klofibrik asit giderimlerini araştırmışlardır. Karbamazepin (%60.1 – 95.1) ve ibuprofen (%54.5 – 92.5) için yüksek giderim verimleri elde edilirken klofibrik asit (%30.6 – 58.1) için daha düşük bir performans gözlenmiştir. Sudaki üç bileşikten oluşan karışımda tekli çözeltilere kıyasla sorpsiyon miktarlarında gözlenen düşük miktardaki azalma rekabetli sorpsiyona atfedilmiştir. LECA'ların bu bileşikler için

giderim kapasitesi sıralaması şu şekildedir: karbamazepin > ibuprofen > klofibrik asit. Bozunurluğu daha düşük olan klofibrik asit ile sepiolit ve vermikülit ile de sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuç olarak klofibrik asit için Vermikülit ile LECA'ya kıyasla daha yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir.

Li ve diğ. (2010), klofibrik asidin üç farklı sıcaklık aralığı altında (T1 (9.0–11.5 °C), T2 (19.0–21.0 °C) ve T3 (29.0–30.0 °C)) UV₂₅₄/H₂O₂ prosesiyle bozunumunu araştırmışlardır. NO₃⁻ ve HCO₃⁻ anyonları ve humik asit içeren çözelti bileşenlerinin klofibrik asit bozunumuna etkilerini değerlendirmişlerdir. Klofibrik asit bozunumu davranışlarını yalancı birinci dereceden kinetik model ile incelemişler ve belirgin hız sabiti (k_{ap}) ve yarı ömrü (t_{1/2}) hesaplamışlardır. Sonuç daha yüksek sıcaklığın klofibrik asit bozunumunda etkili olacağını ve klofibrik asit bozunumunun UV₂₅₄/H₂O₂ prosesinde çoğunlukla •OH radikallerinin oluşumu yoluyla dolaylı oksidasyon ile gerçekleştiğini göstermiştir. Buna ek olarak hem iki seçilen konsantrasyonda (1.0 × 10⁻³ ve 0.1 mol L⁻¹) NO₃⁻ ve HCO₃⁻ anyonlarının hem de humik asidin (20 mg L⁻¹) klofibrik asit bozunumuna etkisi araştırmışlardır. Sonuçlar humik asidin klofibrik asit bozunumu üzerine olumsuz bir etkisi olduğunu göstermiştir. Humik asidin bozunuma etkisi düşük sıcaklık koşullarında daha belirgin bulunmuştur. Çalışmada bikarbonatın hem düşük hem de daha yüksek konsantrasyonlarında klofibrik asit bozunumu üzerindeki inhibisyon etkisi de araştırılmıştır. Yüksek bikarbonat konsantrasyonu ve düşük sıcaklık koşullarında inhibisyon etkisi çok daha belirgin görülmüştür. Yüksek nitrat konsantrasyonunda üç sıcaklık aralığında klofibrik asit bozunumu üzerindeki inhibisyon etkisi gözlemlenirken sıcaklık artışı ile bu negatif etki zayıflamıştır. Bununla birlikte, düşük nitrat konsantrasyonunda T2 ve T3 koşullarında klofibrik asit bozunumu üzerinde hafif pozitif bir etki tespit edilmiştir. Ayrıca, gerçek bir atıksu arıtma tesisinde 30°C sıcaklıkta 15 dakikalık sürede klofibrik asidin %99 giderildiği görülmüştür. Bu sonuç yüksek sıcaklık koşulları altında klofibrik asit bozunumunun önemli olduğunu düşündürmüştür. Bu nedenle araştırmayı yürüten bilim insanları sıcaklığın UV/H₂O₂ prosesinde klofibrik asit bozunumunda önemli bir rol oynadığı sonucuna varmıştır.

Gao ve Deshusses (2011), iki asidik ilaç aktif maddenin (klofibrik asit ve ketoprofen) toz aktif karbon üzerine (TAK) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Doğal organik madde (DOM) olarak Suwannee Nehri'nden elde edilen humik asit (SRHA) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon izotermleri ve adsorpsiyon kinetikleri klofibrik asit adsorpsiyonunda 5 mg/L konsantrasyonda SRHA'nın varlığının önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 70 – 140 mg/g olarak gözlenmiştir ve 48 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Ketoprofen adsorpsiyonunda ise SRHA varlığında önemli derecede azalma olmuştur. Ketoprofen ve klofibrik asit adsorpsiyonunda farklılık gözlemlenmesinin nedeni klofibrik asidin başlangıçta daha yüksek konsantrasyona sahip olmasıdır. Bu durum, klofibrik aside göre hidrofobitesi daha yüksek olan ketoprofen moleküllerinin, humik asit varlığında TAK için daha az afiniteye sahip olması ile açıklanabilir. Çalışmada, klofibrik asit ve ketoprofenin TAK'a adsorpsiyonunda elektrostatik kuvvetlerin, elektron verici-alıcı etkileşiminin, hidrojen bağının ve London kuvvetlerinin önemi vurgulanmıştır.

Salgado ve diğ. (2012), karışık mikrobiyal kültürlerle sahip aerobik ardışık kesikli reaktörlerde klofibrik asidin biyotransformasyonunu ve metabolitlerin üretimini incelemişlerdir. Aerobik sistemlerde elde edilen yüksek giderim, adsorpsiyon ve abiyotik giderme mekanizmalarının önemsiz olması şeklinde yorumlanmıştır (%51 biyolojik bozunum). Testler, klofibrik asit biyolojik bozunumunun esasen heterotrofik bakteriler tarafından yapıldığını göstermiştir. Bu çalışmada klofibrik asidin biyolojik bozunumu için bir metabolik yol önerilmiştir.

Sadmani ve diğ. (2014), nanofiltrasyon (NF) yolu ile seçilmiş ilaç aktif maddelerin ve endokrin bozucu bileşiklerin giderimi üzerine kaynak suyu humik maddelerin etkisini farklı humik madde konsantrasyonlarına sahip iki kaynak suyunu (Ontario Gölü ve Otonabee Nehri, Ontario, Kanada) kullanarak araştırmışlardır. Klofibrik asit, NF ile saf sudan % 89.2 ± 0.94, Ontario Gölü'nden alınan numunelerden % 89.6 ± 3.0 oranında ve Otonabee Nehri'nden alınan numunelerden ise % 90.9 ± 0.50 oranında giderilmiştir. Ultrafiltrasyon ile ön arıtım yapılmış Ontario Gölü su numunesinden % 91.1 ± 1.9 ve Otonabee Nehri su numunesinden % 91.8 ± 1.6 oranlarında klofibrik asit giderimleri elde edilmiştir.

Mestre ve diğ. (2016), klofibrik asidin ticari aktif karbonlara adsorpsiyonunda çözelti pH ve su sertliğinin etkisini incelemişlerdir. Kinetik ve denge deneyleri pH 3'te en yüksek klofibrik asit giderim verimliliğine (>%70) ulaşıldığını ve pH 8'de su sertliği derecesinin adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynadığını ortaya çıkarmıştır. Sert suda pH 8'de

karbon numunesine bağlı olarak giderim verimi değerleri %22 - %46 artmıştır. Mikroporöz aktif karbon (CP) için su sertliğinin artması kinetik ve denge verilerinde büyük bir etkiye sahip olmuştur. Mikroporöz+mezoporöz karbon (VP) için su sertliğinin değişimi daha az değişikliklere neden olmuştur. pH 3'te su sertliğinin artması, klofibrin asidin CP tipi karbon üzerine adsorpsiyon mekanizmasında değişimlere yol açmıştır. İzoterm tipi S tipinden L tipine dönüşmüştür. pH 8'de deiyonize sudan sert suya geçiş, örnek CP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesini iki katına çıkarmıştır.

2.4. İYON DEğİşİMİ

İyon değişimi; etrafındaki sıvıdan belirli iyonları alan bir katı maddenin buna karşılık olarak eşit miktarda diğer iyonları sıvıya vermesi esasına dayanan bir fizikokimyasal olaydır. Diğer bir deyişle, sıvı içindeki çözünmüş iyonların, iyon değiştirici üzerindeki aynı değerlikli iyonlarla yer değiştirmesidir. Sıvı içindeki iyonlar katı üzerindeki iyonları serbest hale getirerek kendilerini iyon değiştirici maddelere bağlarlar. İyon değişimi esnasında iyon değiştirici maddenin yapısında bir değişim meydana gelmez. Değişim, aynı değerlikli iyonlar arasında geri dönüşlü olarak (reversible) gerçekleşir ve böylece reaksiyonun tam tersi gerçekleştirilerek bağlı bulunan iyonlar tekrar çözeltiye alınrlar.

2.5. İYON DEğİşTİRİCİLER

İyon değiştiriciler moleküler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren çözünmez granüler maddelerdir. İyon değiştirici maddeler fiziksel görünümünde hiçbir değişim meydana gelmeden bu gruplardaki negatif ve pozitif yüklü iyonları temas ettiği çözeltilerdeki aynı yükteki iyonlar ile değiştirebilirler. Çapları 0.04 ve 1.5 mm arasında olan iyon değiştirici kürecikleri tek tek ele aldığımızda, her bir küreciği oldukça küçültölmüş bir sünger olarak düşünebiliriz. Sünger iskeleti (matriks) dev bir moleküldür ve içinde çok sayıda yük taşıyıcı gruplar bulunur. Bu grupların yükleri karşı iyonlarca dengelenmiştir. Yani kürecik elektriksel olarak nötraldir. İşte bu "karşı iyonlar" aynı yüke sahip başka iyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Bir iyon değiştiricinin anyon veya katyon değiştiriciliğini yük taşıyıcı grubun cinsi belirler. Eğer matriks $-SO_3H$ ve $-COOH$ gibi asidik gruplar taşıyorsa bir katyon değiştirici söz konusudur. Eğer bir iyon değiştirici

-NH₂ gibi bazik gruplara sahipse bir anyon değiştiricidir. İyon değiştiriciler başka metotların başarılı olamadığı “mikrogram” seviyesinde dahi oldukça olumlu sonuçlar verir. Bu nedenle genellikle şehir suyu, işletme suyu ve içme suyu hazırlanmasında geniş ölçüde uygulanırlar. İyon değiştiriciler genel olarak yumuşatma (su, sodyum iyonlarıyla yüklü bir kuvvetli asidik katyon değiştiriciden geçirilerek yumuşatılır), demineralizasyon (suda çözünmüş bütün tuzların giderilmesi işlemidir), dealkalizasyon (karbonat sertliğinin yani suda çözünmüş kalsiyum ve magnezyumun bikarbonat tuzlarının giderilmesidir), değerli metallerin geri kazanımı ve kısıtlı miktarda mikrokirletici giderimi için kullanılırlar. 2000 mg/L’den daha büyük kirletici konsantrasyonuna sahip çözeltilerin iyon değiştiricilerden geçirilerek “değerli” kirleticilerin geri kazanılması ise ekonomik değildir. Bu seviyedeki kirletici konsantrasyonlarında uygulanacak en uygun metotlar çöktürme, flokülasyon ve adsorpsiyondur (Vergili, 2000).

İyon değiştiriciler fonksiyonel gruplarına bağlı olarak dört sınıfa ayrılırlar:

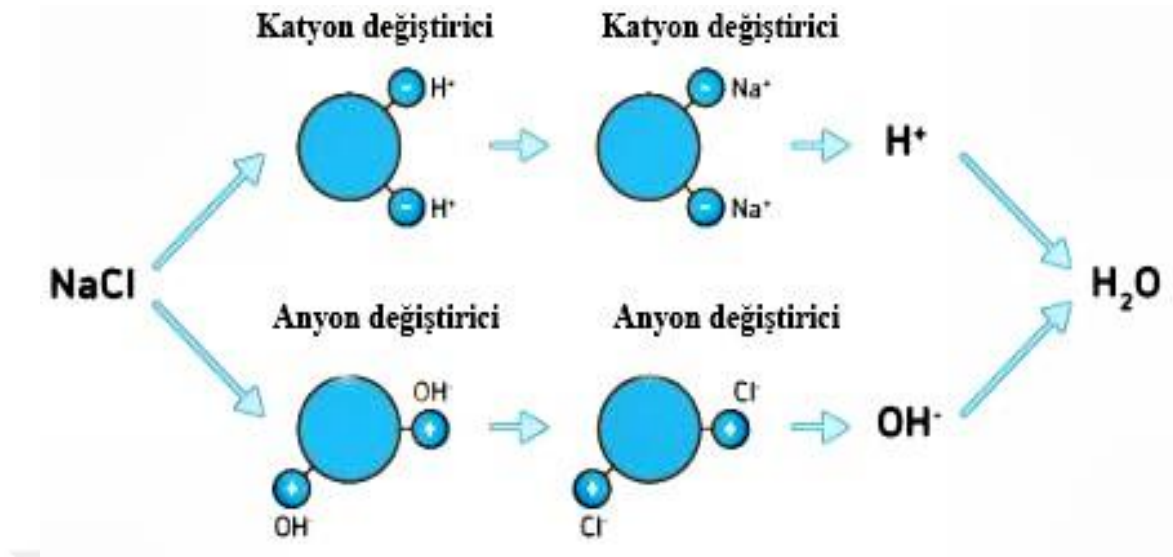
Kuvvetli Asidik İyon Değiştirici :Sulfonik Asit Grupları

Zayıf Asidik İyon Değiştirici :Karboksil Grupları

Kuvvetli Bazik İyon Değiştirici :Kuaterner Amonyum Bileşikleri

Zayıf Bazik İyon Değiştirici :Primer, Sekonder ve Tersiyer Amonyum Bileşikleri

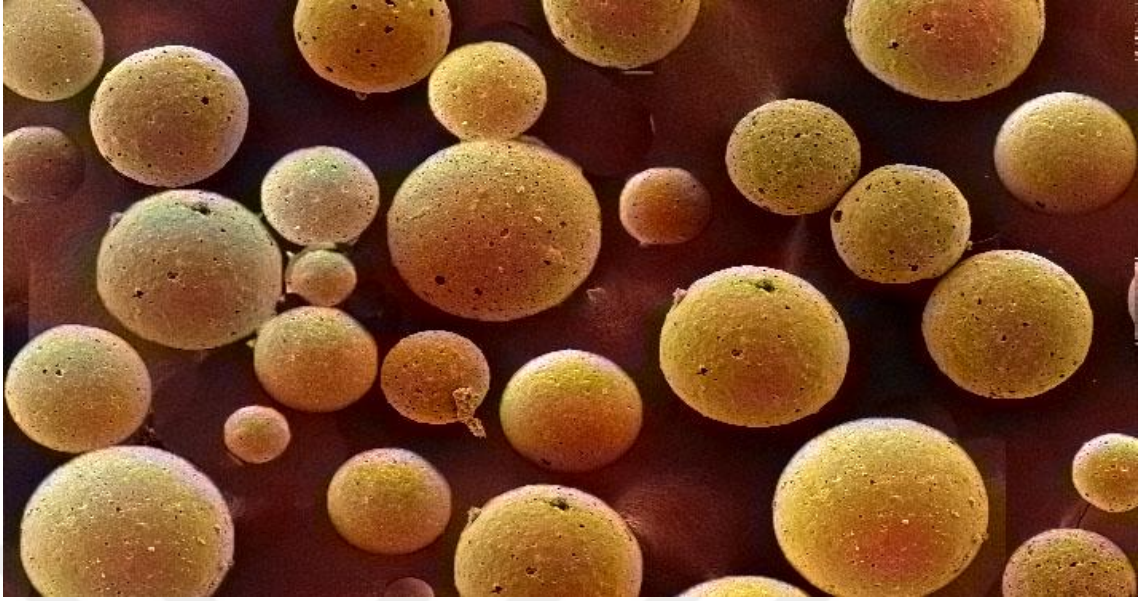
Anyon ve katyon değiştiricilerin iyon değiştirme mekanizmasına ait grafiksel gösterim Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Anyon ve katyon değiştiricilerin iyon değiştirme mekanizması.

2.6. MANYETİK İYON DEĞİŞTİRİCİ (MİEX) REÇİNE

Manyetik iyon değiştirici (MİEX) reçine Orica Watercare, Commonwealth Scientific Industrial Research Organization ve South Australian Water Corporation tarafından doğal sulardan çözünmüş organik karbonu (ÇOK) gidermek için özel olarak tasarlanmıştır (Boyer ve Singer, 2006). MİEX; makroporöz, poliakrilik yapıya sahip kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinedir ve genel olarak değiştirilebilir iyon olarak klorür (Cl⁻) kullanılır. MİEX reçinenin ortalama çapı 150 – 180 µm arasındadır ve diğer anyon değiştirici reçinelerle karşılaştırıldığında 2 – 5 kat daha küçüktür. Şekil 2.3’de MİEX reçineye ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.3: MİEX reçine.

MİEX reçine geleneksel anyon değiştirici reçinelerle karşılaştırıldığında iki spesifik özelliğe sahiptir. Birincisi, MİEX reçinenin polimer matrisine manyetik demir oksitler bağlanmışır. Bu da her bir reçine taneciğinin mıkknatis gibi davranmasına neden olur. Bu manyetik özellik aglomerasyona yardımcı olur ve küçük partikül boyutuyla yüksek yerleşim oranına izin verir. Ayrıca küçük partikül boyutu hızlı sorpsiyon kinetiği sağlayan ve %99.9'dan daha yüksek bir geri kazanım oranına izin veren çok daha geniş dış yüzey alanı sağlar. İkincisi, reçine suya ve atıksuya sulu karışım şeklinde uygulanır ve karıştırılarak sorbat ile iyice karışması sağlanır ve böylece sıvı faz kütle transferine direnci azaltılır (Ding ve diğ., 2012b).

MİEX reçine, su ve atıksudan çözünmüş organik maddeleri gidermek için kullanıldığı gibi bromür, sülfat, nitrat, arsenik, krom gibi kirleticileri gidermek için, mikrokirleticileri gidermek için ve membran filtrasyonunda kirliliğin kontrol edilmesi için kullanılabilir (Neale ve diğ., 2010). MİEX reçine sulardan DOM'un çözünmüş fraksiyonlarını gidermek amacıyla geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda MİEX reçine kullanılarak ÇOK'un genel olarak %80 oranında giderildiğini göstermiştir (Fearing ve diğ., 2004). MİEX reçine sulardan inorganik anyonları giderim potansiyeline sahiptir. Yapılan araştırmalar inorganik anyonların etkin bir şekilde giderildiğini göstermiştir (Boyer ve Singer, 2006; Ding ve diğ., 2012a; Hans ve diğ., 2016). Mikrokirleticiler konvansiyonel

arıtım metotlarıyla etkili bir şekilde giderilemediğinden MİEX reçine alternatif olarak düşünülmüştür. Yapılan araştırmalar MİEX reçinenin mikrokirletici giderimi için uygulanabilirliğini göstermiştir (Jiang ve diğ., 2015; Lu ve diğ., 2016; Neale ve diğ., 2010; Wang ve diğ., 2017). MİEX reçine ile giderim verimi, sıcaklık, pH ve diğer anyonların varlığından etkilenebilir.

MİEX reçinenin, geleneksel arıtma teknikleri ile kombinasyonu yapılabilir ve ön arıtım işlemi olarak kullanıldığında çözünmüş organik madde, fosfor ve sertliğin giderilmesinde koagülasyon etkinliğini önemli ölçüde arttırabilir (Xu ve diğ., 2016). Kabsch-Korbutowicz ve diğ. (2008), MİEX reçine ile ultrafiltrasyondan oluşan hibrit proses ile DOM giderimini incelemişler ve bu kombinasyonun DOM giderimi için çok etkili olduğunu belirlemişlerdir.

MİEX reçine, ÇOK adsorbe edebildiği gibi nitrat, sülfat, bromür, krom ve bazı pestisitleri içeren diğer anyonları adsorbe edebilme kabiliyetine sahiptir. Bu bileşikler yüzeydeki aktif bölgelerde bulunan klorür iyonları ile iyon değişimi yoluyla reçineye adsorbe edilir. Kuaterner amonyum kısımları iyon değişim bölgeleri gibi davranır (Wert ve diğ., 2005). Bu bileşiklerin giderim verimi, değişim bölgeleri için anyon rekabetine bağlıdır (Neale ve Schafer, 2009). MİEX reçine, sorpsiyon prosesinin tersi olan desorpsiyon yoluyla kolaylıkla rejenere edilebilir. Rejenerasyon işlemi için NaCl çözeltisi kullanılabilir. İyon değiştirme prosesinin tersi bir yol ile kuaterner amonyum kısmına sorblanan bu bileşikler klorür iyonları ile yer değiştirir ve bu bileşikler rejenerant çözeltisine girer. Konvansiyonel iyon değiştirici reçineler organik madde ile kirlenir ve bu nedenle etkin şekilde tekrar kullanılamazlar (Neale ve Schafer, 2009). MİEX reçinenin kolay rejenerasyon yeteneği avantajlarından biridir. MİEX reçine uygulamalarının diğer avantajları ve bir takım dezavantajları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5: MİEX'in avantaj ve dezavantajları (Neale ve Schafer, 2009).

| Avantajlar | Dezavantajlar |
|---|--|
| ÇOK (%80'e kadar) ve dolayısıyla dezenfeksiyon yan ürünlerinin öncülleri etkin bir şekilde giderilmektedir. | Dezenfeksiyon etkisi yoktur, bu nedenle mikrobiyolojik kirleticilerin önemli olduğu uluslararası kalkınma uygulamaları için tek başına kullanılamaz. |
| Klor ihtiyacını azaltmakta ve böylece dezenfeksiyon maliyetlerini azaltmaktadır. | Bulanıklık veya partikül madde gidermez, bu nedenle bulanık ham su için ön işlem (filtrasyon veya koagülasyon) gerekir. |
| Nitrat ve sülfat gibi inorganik anyonları ve iyonik pestisitleri, farmasotikler ve hormonlar gibi mikrokirleticileri önemli oranda gidermektedir. | Proseste herhangi bir reçine taşınması arıtılmış suyun bulanıklığını artırabilir. |
| MİEX dezenfeksiyon, koagülasyon ve membran filtrasyon gibi diğer su arıtma sistemleriyle birleştirilme potansiyeli vardır. | ÇOK konsantrasyonundaki mevsimsel dalgalanmalar, farklı MİEX dozları veya temas süreleri gerektirebilir, bu nedenle süreç izlemeyi gerektirir. |
| Atık rejenerant, solar evaporasyon yapılarak düşük maliyet ve çevresel etkiyle bertaraf edilebilir. | Atık rejenerant için arıtım ve bertaraf gereklidir. |
| Bulanıklık ve partikül madde varlığı MİEX ile ÇOK giderimini etkilemez. | |

2.7. MİEX REÇİNE İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Fearing ve diğ. (2004), MİEX ile DOM giderimini araştırmışlardır. Sonuçlar, ham suda ÇOK'un %80'inden fazlasının ve bulk ham suda UV absorbansının %85'inden fazlasının tek başına MİEX kullanılarak giderilebileceğini göstermiştir. MİEX kullanımının zor ayrıştırılabilir izole fraksiyonların giderilmesini de arttırdığı görülmüştür. MİEX önemli ölçüde azaltılmış koagülant dozu ile kombine edildiğinde, toplam ÇOK ve UV giderme üzerinde hafif bir gelişme gözlenirken, nihai sudaki trihalometan (THM) oluşum potansiyeli miktarında belirgin bir azalma görülmüştür.

Boyer ve Singer (2006), MİEX reçine kullanarak farklı ham sulardan farklı işletme koşullarında DOM ve bromürün giderimini incelemişlerdir. En önemli işletme değişkeni, kontaktördeki kararlı haldeki reçine konsantrasyonunun bir ürünü olan etkin reçine dozu (ERD) ve reaktörün rejenerasyon oranıdır. Bu çalışmada kullanılan ham suda ultraviyole (UV) – absorbe eden maddeler, ÇOK, bulanıklık, alkalinite ve anyonik inorganik maddeler izlenmiştir. Sürekli çalışan pilot tesis testleri ile kesikli denge çalışmaları arasında tutarlı sonuçlar gözlemlenmiştir.

Kitiş ve diğ. (2007), İstanbul ilinin seçilmiş içme suyu kaynaklarından DOM giderilmesinde MİEX prosesinin etkinliğini değerlendirmişlerdir. Beş içme suyu arıtma tesisinden (Elmalı, B.Çekmece, Ömerli, İkitelli ve Kağıthane) alınan ham su numuneleri toplanmış ve laboratuvarda jar testler yapılmıştır. Değişik MİEX dozlarında ve temas sürelerinde DOM giderim kinetiği, çoklu yükleme deneylerinde reçine doygunluğunun derecesi ve koagülasyon öncesi MİEX ön arıtımının koagülant ihtiyacı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 5 – 10 mL/L reçine dozu ve 10 – 20 dk temas süresinden sonra ÇOK konsantrasyonu ve spesifik UV absorbansı (SUVA₂₅₄) değerleri bütün sular için sırasıyla <1.5 mg/L ve <2 L/mg ÇOK-m bulunmuştur. Ek olarak bütün sularda %17 – 42 nitrat ve %9 – 24 sülfat giderimi 10 mL/L reçine dozu ve 10 dk temas süresinde görülmüştür. UV₂₅₄ absorbansında %96'dan fazla azalma gözlemlenmiştir. MİEX dozunun artırılması SUVA₂₅₄ değerlerini genellikle düşürmüştür. Bu sonuç MİEX reçinesinin tercihen DOM'un UV absorbe eden fraksiyonlarını giderdiğini göstermiştir. Koagülasyon işlemlerinde ön arıtım olarak MİEX kullanılması koagülant ihtiyacını azaltmıştır. Laboratuvar deneylerinin sonucunda düşük doz ve kısa temas sürelerinde bile MİEX

reçine kullanımı ile etkili bir şekilde bütün sulardan DOM giderilmiş ve koagülant ihtiyacı azalmıştır.

Mergen ve diğ. (2008), MİEX reçine ile arıtımda su tipi ve reçine kullanımının etkilerini araştırmışlardır. Farklı DOM karakterine sahip üç ham su laboratuvar ölçekli sürekli sistemde MİEX reçine ile arıtılmıştır. Ardışık reçine kullanımları üzerine yapılan incelemede, reçine ilk kullanımından sonra %65 oranında ÇOK gidermiştir, bu da reçinenin yüksek afiniteye sahip olduğunu göstermiştir. 15 ardışık reçine kullanımından sonra ÇOK giderim oranı %25'e düşmüştür. Daha hidrofilik sular için, her reçine kullanıldıktan sonra DOM giderimi tutarlı kalmıştır. Hidrofilik asitlerin büyük bir kısmını içeren hidrofilik DOM yaklaşık %60 oranında giderilmiştir. Aljojenik türevli DOM içeren su MİEX reçine ile az giderilmiştir.

Boyer ve Singer (2008), MİEX reçine de dahil olmak üzere beş anyon değiştirici reçineyi bikarbonat ve klorür varlığında Suwannee Nehri Fulvik Asit (SRFA) giderimi için değerlendirmişlerdir. Hem polimerik anyon değiştirici reçineler hem de MİEX reçine ile giderim değerlendirilmiştir. Konvansiyonel polimerik reçineler ile filtrelenmiş suyun arıtımında sabit yatak kullanılırken, MİEX reçinesi ile ham suyun arıtımı için tam karışımli bir reaktör kullanılmıştır. Anyon değiştirici reçinelerin yapısı reaksiyonun stokiometrisini etkilememektedir. Ancak denemeler SRFA'nın poliakrilik reçineler ile polistiren reçinelerden daha fazla giderildiğini göstermiştir. Poliakrilik yapıya sahip olan MİEX reçinenin SRFA için daha büyük bir afiniteye sahip olduğu ortaya konmuştur. MİEX reçine SRFA-klorür ayırma faktörü bikarbonat-klorür ayırma faktöründen 8 kat daha büyüktür.

Kabsch-Korbutowicz ve diğ. (2008), ÇOK gideriminde MİEX reçine ve ultrafiltrasyon (UF) arıtım etkinliklerini karşılaştırmış ve ayrıca MİEX reçine ile ön arıtımın UF membranlarının performansı üzerine olan etkisini araştırmışlardır. MİEX reçine dozu ve membran geçiriminin ÇOK giderim verimi üzerine etkisi analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak MİEX reçinenin doğal sulardan DOM giderilmesinde çok etkili olduğu belirtilmiştir. UF öncesi işlem olarak MİEX reçine kullanımı süzüntü kalitesini arttırmıştır. Çok düşük MİEX dozları dahi nihai su kalitesini önemli ölçüde geliştirmiştir.

Neale ve diğ. (2010), MİEX reçine ile estron giderimini araştırmışlardır. Estronun sorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarını aydınlatmak için pH, sıcaklık, DOM konsantrasyonu, sülfat konsantrasyonu ve iyonik kuvvetin etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar, yüksek pH koşullarında (>10.4) negatif yük kazanan estronun yaklaşık %70 oranında giderildiğini göstermiştir. Bununla birlikte pH 10.4'ün altında estrojen nötr olduğunda hidrojen bağına bağlı olarak yaklaşık %40 oranında estron giderilmeye devam eder. Anyon değişim yerleri için rekabet nedeniyle doğal organik madde de dahil olmak üzere diğer anyonların varlığı estron giderimini azaltırken, estron sorpsiyonu için optimum sıcaklık 15 - 35 °C aralığında bulunmuştur. Estronun negatif yüklü olduğu durumlarda estronun desorpsiyonu 2 M NaCl rejenerasyon çözeltisi ile etkili bir şekilde olmuştur (%98 desorpsiyon). Ama estron nötr olduğunda 1 M ve 2 M arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Bu çalışmada sunulan sonuçlar, polar iyonik olmayan mikrokirleticilerin reçine polimerine sorpsiyonu nedeniyle MİEX reçine ile giderildiğini göstermektedir.

Hsu ve Singer (2010), çeşitli su nitelikleri, proses konfigürasyonları ve reçine özellikleri için anyon değişimi ile bromür giderimini araştırmışlardır. Farklı miktarlarda DOM, bikarbonat, klorür ve bromür içeren doğal sulardan MİEX reçine ile bromür giderim verimliliği değerlendirilmiştir. Alkalinite, ÇOK ve klorürün varlığının 100 ve 300 µg/L bromür konsantrasyonu içeren sularda bromür giderimine girişim yaptığı belirlenmiştir. MİEX reçinenin etkinliği iki polistiren reçine (Ionac A – 641 ve Amberlite IRA910) ile karşılaştırılmıştır. İki polistiren reçine bromür gideriminde daha etkiliyken MİEX reçine ÇOK gideriminde etkilidir.

Liu ve diğ. (2011), sulardan bentazon gidermek için MİEX reçine kullanımını incelemişlerdir. Bentazon giderim verimliliği üzerine temas süresi, reçine miktarı ve başlangıç konsantrasyonu gibi proses parametrelerinin etkilerini değerlendirmek için kesikli deneyler yapılmıştır. Sonuçlar bentazonun 30 dakika içinde verimli bir şekilde giderildiğini göstermiştir. Bentazon sorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uyum göstermiştir. MİEX reçine bentazon sorpsiyonun kinetik prosesi yalancı ikinci dereceden model ve partikül içi difüzyon model ile en iyi şekilde tanımlanmıştır. MİEX reçinesi kullanılarak bentazon gideriminin esas olarak iyon değişimi yoluyla oluştuğu gösterilmiştir.

Nguyen ve diğ. (2011), MİEX reçine ile atıksudan organik madde giderimini araştırmışlardır. MİEX reçine, biyolojik olarak arıtılmış atıksulardan organik karbon gidermede etkili bulunmuştur. 10 mL/L MİEX konsantrasyonu kullanılan kesikli deneylerde sentetik atıksulardan %77 ÇOK giderimi elde edilmiştir. ÇOK-MİEX adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiği geçerli bulunmuştur. Rejenere edilmiş MİEX reçinesinin organik madde giderim kapasitesinde önemli bir azalma meydana gelmemiştir.

Ding ve diğ. (2012a), bromürün MİEX reçine giderimini kesikli çalışmalar ile araştırmışlardır. Başlangıç bromür konsantrasyonunun, temas süresinin, MİEX reçine dozunun, çözelti pH'ının ve suda mevcut diğer anyonların bromür giderimine önemli etkileri olduğunu belirlemişlerdir. MİEX reçine-bromür denge verilerine 5 izoterm modelinin (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson) uygunluğunu incelemişlerdir. Sonuçlar adsorpsiyonun Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uygun olduğunu göstermiştir. MİEX reçine - bromür adsorpsiyonunun kimyasal sorpsiyon olduğu belirlenmiştir. Partikül içi difüzyon modeli adsorpsiyon prosesi boyunca bromür difüzyon mekanizmasını anlamak için kullanılmıştır. Sonuçlar partikül içi difüzyon modelinin tek hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermiştir. Negatif ΔG° değerleri MİEX reçine - bromür adsorpsiyonunun termodinamik olarak mümkün ve doğal bir süreç olduğunu göstermiştir. Negatif ΔH° ve ΔS° değerleri, MİEX reçine - bromür adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olduğunu göstermiştir.

Ding ve diğ. (2012b), MİEX reçine ile fosfat giderimini araştırmışlardır. Başlangıç fosfat konsantrasyonu, MİEX reçine dozu, çözelti pH'ı ve anyonların fosfat giderimini etkilediğini gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon denge verilerinin 288 °K'de Freundlich ve Koble-Corrigan izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk saptanmıştır. Difüzyon kinetiği çalışmaları, partikül içi difüzyonun tek hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermiştir ve difüzyon prosesinin film difüzyon tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Sonuçlar fosfat gideriminde MİEX reçine kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

Tang ve diğ. (2013), MİEX reçine ile perklorat giderimini kesikli deneyler ile incelemişlerdir. Temas süresinin, çalkalama hızının, pH'ın, anyonların ve organik

maddelerin giderime etkisini belirlemişlerdir. Kinetik veriler perklorat adsorpsiyon prosesinin 30 dakika içinde dengeye ulaştığını göstermiştir. pH 4-9 arasında perklorat gideriminin yaklaşık %98 oranında olduğunu belirlemişlerdir. Anyonların şu sıra ile perklorat adsorpsiyonunu azalttığını belirlemişlerdir: $SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > NO_3^-$. Ama humik asidin perklorat giderimine etkisi açıkça gözlenmemiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin perklorat adsorpsiyon dengesine uygunluğunu incelemişlerdir. Sonuçlar adsorpsiyon dengesinde Langmuir izotermine en uygun olduğunu göstermiştir. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerin MİEX reçine üzerine perkloratın adsorpsiyonun kinetik proseslere uygunluğunu incelemişlerdir. Sonuçlar yalancı ikinci dereceden modelin adsorpsiyon kinetikleri ile ilişkili olduğunu göstermiştir. MİEX reçine - perklorat adsorpsiyonunun kimyasal sorpsiyon olduğu belirlenmiştir. Negatif ΔG° değerleri MİEX reçine - perklorat adsorpsiyonunun termodinamik olarak mümkün ve doğal bir süreç olduğunu göstermiştir. ΔH° ve ΔS° değerleri adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olduğunu göstermiştir.

Zhang ve diğ. (2014), MİEX kullanarak ham sudan 2,4-diklorfenoksiasetikasit (2,4-D) giderimini incelemişlerdir. Tepki yüzeyi metodolojisini 2,4-D giderim verimini etkileyecek başlıca parametreleri bulmak için kullanmışlardır. Bu parametrelerin optimal değerleri ve aralarındaki etkileşimler araştırılmıştır (pH, MİEX reçine dozu ve reaksiyon süresi). Değişkenlerin deneysel verileri ikinci derece polinom modeliyle yüksek korelasyon (R^2) göstermiştir (0.9945). Optimum pH, adsorbent dozu ve reaksiyon süresi sırası ile 6.06, 1.0 mL/L ve 52.33 dk bulunmuştur. 2,4-D'nin en yüksek giderimi (%97.02) bu şartlar altında belirlenmiştir. Proses optimizasyonundan sonra MİEX arıtımının 2,4-D'nin giderimi için iyi bir seçenek olduğu ortaya konmuştur.

Jiang ve diğ. (2015), iki manyetik iyon değiştirici reçine ile üç ilaç aktif maddenin (ibuprofen, diklofenak ve sülfadiazin) giderimini incelemişlerdir. MİEX reçine ve sentetik olarak hazırlanmış başka bir reçine kullanılmıştır. Tümü için adsorpsiyon kinetikleri yalancı ikinci dereceden kinetik olarak belirlenmiştir. İki reçinenin farklı por yapılarına rağmen, diklofenak ve sülfadiazin benzer adsorpsiyon davranışı göstermiştir. Adsorpsiyon, spesifik yüzey alan büyüklüğüne ve reçinenin fonksiyonel grubuna bağlıdır. Adsorpsiyon izotermeleri üç ilaç aktif maddenin iki manyetik iyon değiştirici reçine üzerine davranışlarında farklılıkları doğrulamıştır. Langmuir ve Freundlich

modelleri sonuçları desteklemiştir. Cl^- ve SO_4 varlığı farklı adsorbatlar için farklı girişim oranlarında adsorpsiyon miktarını azaltmıştır.

Hans ve diğ. (2016), MİEX reçine ile kesikli reaktörde farklı MİEX reçine dozları, pH değerleri, sıcaklıklar ve başlangıç konsantrasyonları ile çözeltilerden Cr(VI) giderimini test etmişlerdir. MİEX reçinesi ile Cr (VI) iyonlarının giderimi 60 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Sorpsiyon prosesi çözeltinin başlangıç pH değerine bağlı olup pH 4-6'da maksimumdur. Cr(VI) sorpsiyonu Langmuir izotermine uygun gerçekleşmiştir.

Lu ve diğ. (2016), klofibrik asit ve diklofenak giderimi için MİEX reçine kullanımını incelemiştir. Klofibrik asit ve diklofenak MİEX adsorpsiyon performansını tek bileşenli ya da iki bileşenli adsorpsiyon sistemlerinde kesikli deneylerle araştırmışlardır. Başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, MİEX reçine dozu, pH, çalkalama hızı, DOM ve anyonlar çalışılmıştır. Tek bileşenli sistemde klofibrik asit adsorpsiyonunu en iyi Langmuir modeli tanımlarken iki bileşenli sistemde en iyi Freundlich modeli tanımlamıştır. Diklofenak adsorpsiyonunu her iki sistemde de Freundlich modeli tanımlamıştır. Termodinamik analizler klofibrik asit ve diklofenak adsorpsiyonunun endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) ve entropiye dayalı ($\Delta S^\circ > 0$) olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerji değeri ($\Delta G^\circ < 0$) diklofenak adsorpsiyonunun kendiliğinden ancak klofibrik asit adsorpsiyonunun kendiliğinden olmadığını ($\Delta G^\circ > 0$) göstermiştir. Kinetik veriler iki sistemde de klofibrik asit ve diklofenak adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden modele uyduğunu ve partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermiştir.

Wang ve diğ. (2017), MİEX reçine ile sulardan üç antibiyotik (sülfametoksazol, tetrasiklin, amoksisilin) giderimini araştırmışlardır. Kesikli deneyler sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sülfametoksazol için 789.32 $\mu\text{g/mL}$, tetrasiklin için 443.18 $\mu\text{g/mL}$ ve amoksisilin için 155.15 $\mu\text{g/mL}$ bulunmuştur. MİEX reçine ile antibiyotik giderimini tanımlayan en iyi kinetik model yalancı ikinci dereceden model ve izoterm modeli olarak Langmuir modeli olarak bulunmuştur. Çözelti pH'sı adsorpsiyon işlemi üzerinde belirgin bir etki sergilemiş ve test edilen antibiyotiklerin adsorbe edilen konsantrasyonları nötr pH çevresinde elde edilmiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon oranı ve tekrar kullanılabilirlik MİEX reçinesini antibiyotiklerin sudan giderilmesine yönelik uygulamada bir alternatif olarak ortaya koymuştur.

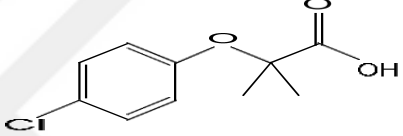
Son 25 yılda mikrokirleticilerin sularda bulunmasına yönelik endişeler nedeniyle pek çok ilaç aktif maddesinin sularda bulunuşu ve giderimi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Sürekli tüketim (uzun periyotlarda 1 – 2 g/gün ve yıllık binlerce ton tüketim) ve bozunmaya karşı yüksek direnç özelliği (21 yıl) nedeniyle klofibrık asit sucul ortamlarda saptanan en kalıcı ilaç kalıntılarında biridir. MİEX reçine, içme suyunda çözünmüş organik karbon giderimi için geleneksel arıtma tesislerinde dünya çapında kullanılan bir iyon değiştirici reçinedir. Çözünmüş organik karbonu yüksek verim ile gidermesinin yanı sıra inorganik anyonları ve mikrokirleticileri kolaylıkla giderebilmektedir. Manyetikliği nedeniyle sulu karışımdan kolayca ayrılması ve kolaylıkla rejenere edilebilmesi MİEX reçineyi ön plana çıkaran avantajlarındanır. İlaç aktif maddelerinin ticari ve/veya sentez manyetik iyon değiştiriciler ile giderimi konusunda çalışmalar son zamanlarda ağırlık kazanmakla birlikte sınırlı sayıdadır. Bu çalışmaların bir kısmında giderim mekanizmaları irdelenmesine rağmen bu konuda eksiklikler mevcuttur. MİEX reçinenin avantajları ve klofibrık asidin çevresel açıdan önemi göz önüne alınarak bu tez çalışmasında MİEX reçine ile klofibrık asit gideriminin uygulanabilirliği ve giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Çalışma kapsamında çeşitli işletme koşullarının iyon değişimine etkisi (temas süresi, reçine dozu, pH, başlangıç konsantrasyonu, diğer iyonların bulunuşu), MİEX reçine klofibrık asit iyon değişimi mekanizması (izoterm, termodinamik ve kinetik modellemeler), MİEX reçinenin tekrar kullanılabilirliği (desorpsiyon ve rejenerasyon), MİEX reçinenin klofibrık asit için iyon değişimi kapasitesinin ticari bir anyon değiştirici ile karşılaştırılması ve MİEX reçinenin klofibrık asit ile etkileşimleri (FTIR) ve yüzeyde meydana gelen değişimler (SEM) araştırılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KLOFİBRİK ASİDİN ÖZELLİKLERİ

Deneyleerde kullanılan klofibrık asit (2-(p-klorofenoksi)-2-metilpropiyonik asit) %97 saflıkta olup Sigma - Aldrich markadır. Klofibrık asidin moleköl yapıısı ve fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Klofibrık asidin moleköl yapıısı ve fizikokimyasal özellikleri.

| | | |
|--------------------|----------------------|---|
| Molekül Yapısı | |  |
| Kimyasal Formülü | | $C_{10}H_{11}ClO_3$ |
| Moleküler Ağırlık | g/mol | 214.65 |
| Suda Çözünürlük | mg/L | 582.5 (25°C) ^a |
| pKa | | 3.35 ^b |
| LogK _{ow} | | 2.57 ^b |
| Molar Hacim | cm ³ /mol | 155 ^c |
| Molekül Boyu | nm | 0.95 ^c |
| Molekül Genişliği | nm | 0.66 ^c |
| Molekül Derinliği | nm | 0.41 ^c |
| Molekül Çapı | nm | 0.274 ^d |
| Dipol Moment | Debye | 0.79 ^c |

a. Dordio ve diğ.,2009 b. Verliefe ve diğ., 2009 c. Yangali-Quintanilla, 2010 d. Sato, 2004

3.2. MİEX REÇİNENİN ÖZELLİKLERİ

MİEX reçine, IXOM Watercare Inc. (Colorado, ABD) firmasından temin edilmiştir. MİEX reçinenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: MİEX reçineye ait fiziksel ve kimyasal özellikler (IXOM Watercare Inc., 2016).

| | | |
|--------------------|------|--|
| İyonik Form | | Cl ⁻ |
| Fiziksel Görünüm | | Su ile tamamen karışık koyu kahverengi |
| Matris | | Poliakrilik |
| Yapı | | Makroporöz |
| Fonksiyonel Grup | | Kuaterner Amonyum |
| Tanecik Büyüklüğü | µm | 150-180 ^a |
| pH Çalışma Aralığı | | 4-7 |
| Yoğunluk | g/mL | 0.84 ^b |
| Su içeriği | % | 65 ^a |
| Değişim kapasitesi | ek/L | 0.44 ^c – 0.52 ^{a, d} |

a. Hsu ve Singer, 2010 b. Phetrak ve diğ., 2016 c. Apell ve Boyer, 2010 d. Boyer ve Singer, 2008

3.3. ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNENİN (AMBERLİTE IRA958) ÖZELLİKLERİ

MİEX reçine ile benzer özelliklere sahip anyon değiştirici reçine (Amberlite IRA958) Sigma-Aldrich’den temin edilmiştir. Amberlite IRA958 reçinenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Amberlite IRA958 reçineye ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Sigma-Aldrich, 2016).

| | | |
|--------------------|------|--------------------|
| İyonik Form | | Cl ⁻ |
| Fiziksel Yapı | | Katı |
| Fiziksel Görünüm | | Beyaz opak küresel |
| Matris | | Akrilik Kopolimer |
| Yapı | | Makroporöz |
| Fonksiyonel Grup | | Kuaterner Amonyum |
| Tanecik Büyüklüğü | mesh | 13-45 |
| pH Çalışma Aralığı | | 0-14 |
| Yoğunluk | g/mL | 0.72 |
| Su içeriği | % | 66-72 |
| Değişim kapasitesi | ek/L | >0.8 |

3.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

Çözelti hazırlama ve deneyler için kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıktadır. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları şu şekildedir: Klofibrik asit (Aldrich), Na₂SO₄ (Merck), NaCl (Merck), CaCl₂.2H₂O (Merck), %37 HCl (Merck), NaOH (Aldrich), Na₂CO₃ (Merck).

3.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR

Deney koşullarının sağlanması ve parametrelerin ölçümünde kullanılan cihaz ve araçlar şu şekildedir: T60UV – Visible Spektrofotometre (PG Instruments Ltd.), pH ölçüm cihazı (Thermo Electron Corporation Orion 5Star), süzme seti, manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica), terazi (Shimadzu), çalkalayıcı inkübatör (Zhicheng ZHWY - 211B), Fourier

Transform Infrared Spektrometre (FTIR) Cihazı (Perkin Elmer Precisely Spectrum One), Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) cihazı (Philips XL series, XL 30 ESEM-FEG/EDAX).

3.6. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.6.1. pH - Sıcaklık

Numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri için Thermo Electron Corporation Orion 5Star marka pH ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.6.2. Klorür Analizi

Klorür analizleri Standart Metot 4500 Cl⁻ B Arjantometrik metodu kullanılarak yapılmıştır (APHA, AWWA, WEF, 1998).

Yöntemin Esası ve Prensibi: Nötral veya hafif alkali çözeltilerde potasyum kromat, klorürün gümüş nitrat titrasyonunun son noktasında belirleyici rol oynar. Kırmızı gümüş kromat oluşmadan önce gümüş klorür çöker.

3.6.3. Sülfat Analizi

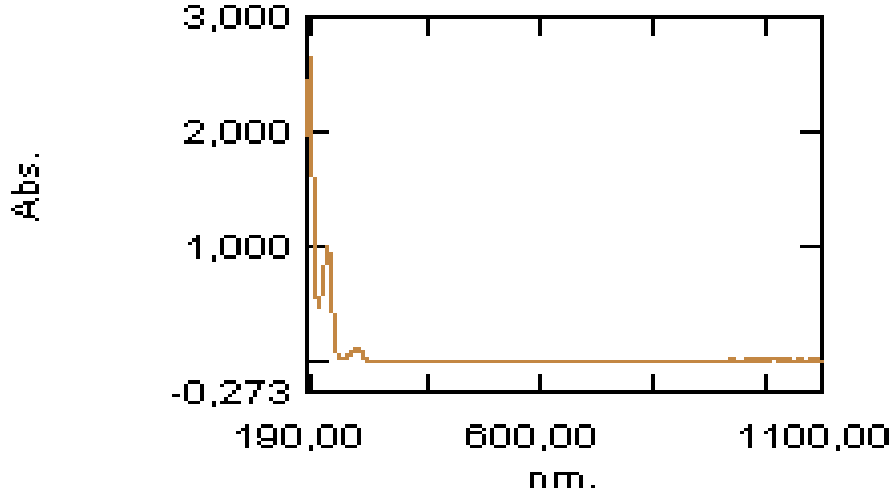
Sülfat analizleri Standart Metot 4500 SO₄²⁻ E Türbidimetrik metodu kullanılarak yapılmıştır (APHA, AWWA, WEF, 1998). Analizlerde 420 nm dalga boyuna ayarlanmış T60UV-Visible Spektrofotometre kullanılmıştır.

Yöntemin Esası ve Prensibi: Sülfat iyonları asidik ortamda BaCl₂ ile BaSO₄ oluşturacak şekilde kompleksleştirilir. Spektrofotometre ile 420 nm'de ölçülen absorbans değerinden yararlanılarak sülfat miktarı tayin edilir.

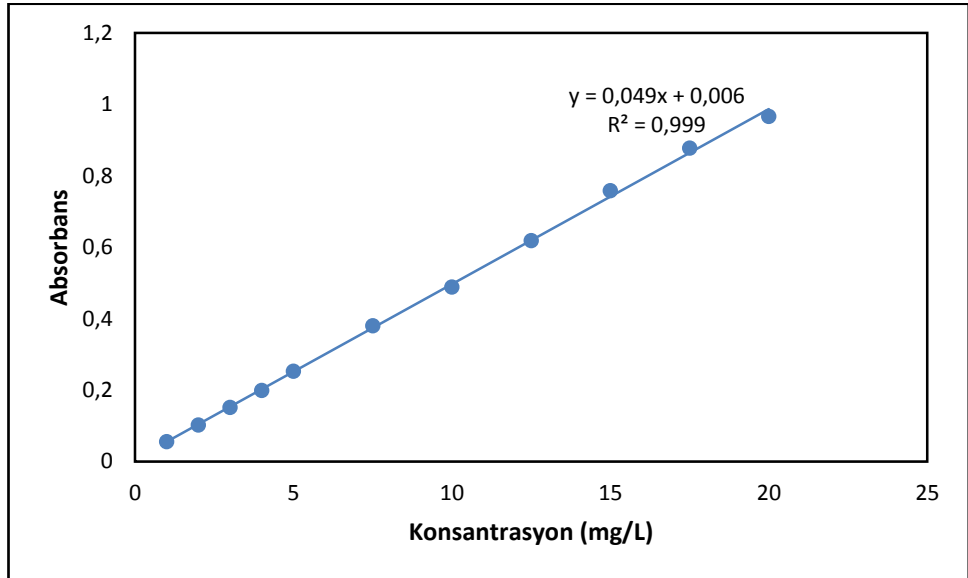
3.6.4. Klofibrik Asit Konsantrasyonu Tayini

Klofibrik asit konsantrasyonunun ölçülmesinde spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu çalışmada klofibrik asidin 20 mg/L çözeltisinin 190 – 1200 nm dalga boyunda spektrumu Varian Cary 1 E UV-Visible spektrofotometrede alınmış ve 226 nm absorpsiyon maksimumu olarak belirlenmiştir (Şekil 3.1). 1 – 20 mg/L konsantrasyon aralığında klofibrik asit çözeltileri hazırlanarak 226 nm dalga boyundaki absorbansları T60UV-Visible Spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar

konsantrasyon – absorbans grafiğine geçirilmiş (Şekil 3.2) ve bu grafikten elde edilen formül ile deneylerde klofibrinik asit konsantrasyonu belirlenmiştir.



Şekil 3.1: Klofibrinik asidin 190 – 1200 nm arasındaki spektrumu.



Şekil 3.2: 1 – 20 mg/L konsantrasyon aralığındaki klofibrinik asit çözeltilerinin 226 nm dalga boyundaki absorbanları.

3.6.5. FTIR Analizi

FTIR karakterizasyonu, MİEX reçinenin ve anyon değiştirici reçinenin klofibrık asit ile etkileşimlerini incelemek ve rejenerasyon sonrası her iki reçinede meydana gelebilecek değişimleri gormek için yapılmıştır. FTIR analizleri, İstanbul Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (MERLAB) yaptırılmıştır. Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrum Cihazı ile yapılan analizlerde ATR (attenuated total reflectance) tekniği kullanılmıştır. Analiz sonuçları, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000 – 650 cm⁻¹ aralığında verilmiştir.

3.6.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi

Çalışmada kullanılan MİEX reçinenin ve anyon değiştirici reçinenin deney öncesi ve sonrası yüzey ve por yapılarını, yüzey ve por yapılarında meydana gelen değişimleri görebilmek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Boğaziçi Üniversitesi - İleri Teknolojiler ARGE Merkez Laboratuvarları tarafından alınmıştır. SEM görüntüleri Philips XL series, XL 30 ESEM-FEG/EDAX marka cihaz ile alınmıştır.

3.7. KENDİLİĞİNDEN BOZUNMA (SELF – DECOMPOSITION) DENEYLERİ

Kendiliğinden bozunma deneylerinde farklı pH değerlerine ayarlanmış (pH = 4 - 10) 20 mg/L klofibrık asit çozeltileri, 25°C sıcaklıkta 7 gun boyunca 150 rpm devir hızı ile çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmıştır. Klofibrık asit konsantrasyonu her gun ölçulerek değişimler izlenmiştir.

3.8. KESİKLİ DENEYLER

Kesikli deneylerde kullanılan çozeltiler 100 / 200 mg/L klofibrık asit stok çozeltisinden istenilen konsantrasyonlara seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. MİEX reçine, deneylerde kullanılmadan önce safsızlıkları gidermek için ultra saf su ile tekrar tekrar yıkanmıştır. 30 dakikalık bekletme süresinden sonra istenen miktarda MİEX reçine pipet ile alınmıştır. alkalama işlemi Zhicheng marka ZHWY – 211B model çalkalayıcı inkübatör kullanılarak 150 rpm devir hızında yapılmıştır.

3.8.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

100 mL hacminde 50 mg/L klofibrik asit konsantrasyonundaki çözeltiler (pH = 4.0) 5 mL/L reçine dozu ile farklı temas sürelerinde (5 – 420 dk) 25°C sıcaklıkta ile çalkalanmıştır. Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra klofibrik asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.8.2. Uygun MİEX Reçine Dozunun Bulunması

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki klofibrik asit çözeltileri farklı reçine dozlarıyla (1 – 40 mL/L) 25°C sıcaklıkta deneysel olarak belirlenmiş uygun temas süresinde (240 dk) çalkalanmışlardır. Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra klofibrik asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.8.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarının iyon değişimine etkisini belirlemek için 3 değişik konsantrasyonda (50 – 75 – 100 mg/L) klofibrik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler, deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ile farklı temas sürelerinde (5 – 360 dk), 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra klofibrik asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.8.4. pH Etkisi

İyon değişimine pH'ın etkisini incelemek için, 100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki klofibrik asit çözeltilerinin pH değerleri 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH ile pH 2-3-4-5-6-7-9-10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltiler, deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ile 25°C sıcaklıkta ve 150 rpm devir hızı ile deneysel olarak belirlenmiş uygun temas süresinde (240 dk) boyunca çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzölen numunelerin pH ve klofibrik asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.8.5. Suda Bulunabilecek Diğer İyonların Etkisi

Suda bulunabilecek diğer inorganik anyonların iyon değişimine etkisini belirlemek için, farklı konsantrasyonlarda (25 – 50 – 75 – 150 – 300 mg/L) CaCl₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃ içeren 50 mg/L konsantrasyonunda klofibrik asit çözeltileri hazırlanmıştır. 100 mL hacmindeki çözeltiler deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ve temas

süresinde (240 dk) 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Numuneler 0.45µm membran filtreden süzöldükten sonra pH, klorür, sülfat, karbonat ve klofibrık asit tayinleri yapılmıştır.

3.8.6. Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar

100 mL hacminde, 50 mg/L klofibrık asit konsantrasyonundaki çözeltiler 26 mL/L MİEX reçine dozu ile farklı sıcaklıklarda (25 – 35 – 45 °C) 150 rpm devir hızı ile dengeye ulaşma süresinde (240 dk) çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir. Analiz sonuçlarından farklı sıcaklıklarda (298 – 318 °K) Gibbs serbest enerji değışimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) deki değışimler hesaplanmıştır. Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır.

3.8.7. İzoterm Çalışmaları

İzoterm modellemelerini yapabilmek için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (50 – 75 – 100 – 125 – 150 – 200 mg/L) 100 mL hacmindeki klofibrık asit çözeltileri deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ve temas süresinde (240 dk) 25 °C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra pH, klorür ve klofibrık asit tayinleri yapılmıştır.

İyon değışimi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich ve BET izoterm modellerine göre incelenmiştir.

3.8.8. Kinetik Çalışmalar

Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (50 – 75 – 100 mg/L) 100 mL hacmindeki çözeltiler 26 mL/L MİEX reçine dozu ile 298 °K, 308 °K, 318 °K sıcaklıklarda farklı temas sürelerinde (5 – 360 dk) çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzölen numunelerin klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

İyon değışimi kinetiği; reaksiyon esaslı kinetik modeller (Lagergren Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece Tip 1-5 ve Elovich) ve difüzyon esaslı modeller (Weber-Morris partikül içi difüzyon, partikül dışı difüzyon, por ve kütle difüzyonu) kullanılarak incelenmiştir.

3.8.9. Desorpsiyon Deneyleri

İyon değişimi mekanizmasını anlamak ve iyon değişiminin geri dđnüşlü olup olmadığını değerlendirmek amacıyla ultra saf su ile desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Desorpsiyon çalışmaları için, 100 mL hacminde 50 mg/L klofibrık asit konsantrasyonundaki çözeltiler 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH ile pH 4 - 10 aralığına ayarlanmıştır. Çözeltiler, deneysel olarak belirlenmiş uygun şartlarda (MİEX dozu: 26 mL/L, temas süresi: 240 dk) ile 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. 0.45 µm membran filtre kullanılarak MİEX reçineler sıvı fazdan ayrılmıştır. Sıvı fazda klofibrık asit konsantrasyonu ölçülmüştür. Klofibrık asit çözeltileri ile temas ettirilmif bu reçineler 100 mL ultra saf su ile 25°C sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile 240 dk boyunca çalkalanmıştır. 0.45 µm membran filtreden süzülen numunelerin pH ve klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.8.10. Rejenerasyon Deneyleri

100 mL hacminde 50 mg/L klofibrık asit konsantrasyonundaki çözeltiler 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH ile pH 4-7-10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltiler deneysel olarak belirlenmiş uygun şartlarda (MİEX dozu: 26 mL/L, temas süresi: 240 dk) ile 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzülerek MİEX reçine çözeltilerden ayrılmıştır. Ayrılan yüklü reçineler 100 mL hacmindeki 2 M NaCl ile 25°C sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile 240 dk boyunca çalkalanarak rejenere edilmiştir. Rejenerasyon işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Her bir rejenerasyon ve yükleme işleminden sonra numunelerin klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.9. ÇOKLU YÜKLEME DENEYLERİ

Çoklu yükleme deneyleri için 100 – 200 – 300 – 400 – 500 – 600 yatak hacimlerinde (BV) çalışılmıştır. 100 BV sağlamak için 2600 mL hacminde 50 mg/L klofibrık asit konsantrasyonundaki çözeltiler deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ve temas süresinde (240 dk) 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Sıvı faz, toplama kabına alınırken MİEX reçinesi beherde bırakılmıştır. Sıvı fazdan alınan numunede pH ve klofibrık asit konsantrasyonu ölçülmüştür. 200 BV sağlamak için MİEX reçinenin bulunduğu behere 2600 mL hacminde 50 mg/L klofibrık asit eklenerek aynı koşullarda çalkalanmıştır. Sıvı faz, toplama kabına alınırken MİEX reçinesi beherde bırakılmıştır. Sıvı fazdan alınan numunede pH ve klofibrık asit konsantrasyonu ölçülmüştür. Kompozit

numune oluşturmak için sıvı faz toplama kabına aktarılmıştır. Kompozit numune 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra pH ve klofibrık asit tayinleri yapılmıştır. Diğer yatak hacimlerini sağlamak için aynı işlemler tekrar edilmiştir.

3.10. AMBERLİTE IRA958 REÇİNE İLE YAPILAN DENEMELER

MİEX reçine ile aynı malzemedden üretilmiş ve benzer özelliklere sahip olan Amberlite IRA958 ticari anyon değiştirici reçine ile kesikli denemeler yapılarak MİEX reçine ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda yapılan denemelere ait koşullar aşağıda verilmiştir.

3.10.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

50 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacmindeki klofibrık asit çözeltileri, 0.5 g Amberlite IRA958 ile farklı temas sürelerinde (10 – 1440 dk), 25°C sıcaklıkta 150 rpm devir hızı ile çalkalanmıştır. Numunelerin 0.45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.10.2. Uygun İyon Değiştirici Dozunun Bulunması

100 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacmindeki klofibrık asit çözeltileri, 0.1 – 0.5 – 1 – 1.5 – 2 – 2.5 – 3 – 3.5 – 4 – 5 – 6 - 7 g Amberlite IRA958 ile uygun temas süresinde (180 dk) 25°C sıcaklıkta 150 rpm devir hızı ile çalkalanmıştır. Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.11. MUSLUK SUYU DENEMELERİ

MİEX reçine ve Amberlite IRA958 reçinenin musluk suyundan klofibrık asit giderim verimlerini bulmak amacıyla İ. Ü. Mühendislik Fakültesi'nin musluk suyu kullanılmıştır. Bu su, Büyükçekmece İçme Suyu Arıtma Tesisinden sağlanmakta olup, özellikleri Tablo 3.4' de verilmiştir. Reçinelerin klofibrık asit giderim verimlerini araştırmak üzere musluk suyuna 50 - 100 mg/L konsantrasyonunda klofibrık asit içecek şekilde klofibrık asit eklenmiştir. 100 mL hacmindeki numuneler her bir reçine için deneysel olarak belirlenmiş uygun koşullarda 25°C ve 150 rpm devir hızı ile çalkalanmıştır. Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzöldükten sonra klofibrık asit konsantrasyonları belirlenmiştir.

Tablo 3.4: Ham suyun özellikleri.

| PARAMETRE | BİRİM | SONUÇ |
|-------------------|------------------------|-------|
| pH | | 7.2 |
| Toplam Sertlik | mgCaCO ₃ /L | 200 |
| Ca Sertliği | mgCaCO ₃ /L | 120 |
| Mg Sertliği | mgCaCO ₃ /L | 80 |
| UV ₂₅₄ | cm ⁻¹ | 0.023 |
| Klofibrik Asit | mg/L | 1.5 |
| Ca | mg/L | 48.1 |
| Mg | mg/L | 19.5 |
| Na | mg/L | 35.6 |
| Klorür | mg/L | 26 |
| Sülfat | mg/L | 35 |
| Alkalinite | mgCaCO ₃ /L | 100 |

3.12. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN HESAPLANMASI

Maddenin fiziksel ve kimyasal değişimleri esnasında oluşan enerjideki değişimleri inceleyen bilim dalına “termodinamik” denir. Verilen şartlar altında, kimyasal reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini kimyasal termodinamik ile tahmin etmek mümkündür. Termodinamik parametreler bir prosesin fizibilitesini ve karakterini belirler (Özcanlı, 2012).

Termodinamik parametreler; entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Smith, 1970):

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \quad (3.1)$$

Burada R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve K_c denge sabitidir. K_c (3.2) nolu denklemden hesaplanır. C_{ads} , klofibrik asidin denge halinde MİEX reçinede tutulan kısmı (mg/g) ve C_e çözültide kalan kısmıdır (mg/L).

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (3.2)$$

Standart entalpi ve entropi değerleri Van't Hoff denklemi (3.3) ile tahmin edilebilir. $1/T - \ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden entalpi (ΔH°); doğrunun kestiği noktadan entropi (ΔS°) bulunur (Lu ve diğ., 2016).

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.3)$$

Aktivasyon enerjisi (E_a), Arrhenius denklemi (3.4) kullanılarak hesaplanabilir (Fogler, 1999).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

Burada k spesifik reaksiyon hızı, A frekans faktörü, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve R gaz sabitidir.

3.13. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İZOTERM MODELLERİ

İzoterm, iyon değiştirici tarafından tutulan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılmaktadır. İzoterm, deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametreliler geliştirilmiştir.

Kesikli sistemde (batch) MİEX reçine ile klofibrilik asit çözeltisinin belirli bir süre çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmasından sonra MİEX reçine tarafından değiştirilen iyon miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (3.5)$$

Burada q_e birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrilik asit miktarını (mg/g), C_0 başlangıç klofibrilik asit konsantrasyonunu (mg/L), C_e klofibrilik asit denge konsantrasyonunu (mg/L), V deneyde kullanılan çözelti miktarını (L), W deneyde kullanılan MİEX reçine miktarını (g) ifade etmektedir.

Giderim yüzdesi, R ise aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$R = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] 100 \quad (3.6)$$

3.13.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi iki parametrelili bir modeldir ve bu modele göre yüzeyde sabit sayıda aktif sorpsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve sorblanan bileşenler reçine yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Bu izoterm üç temel kabul üzerine kurulmuştur. Bunlar;

- 1) Sorpsiyon yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlıdır.
- 2) Sorplanan maddeler katı yüzeyinde hareket etmez.
- 3) Sorpsiyon entalpisi bütün moleküller için aynıdır.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.7)$$

K_L = Sorbatın sorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg)

Q^0 = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, reçinenin birim ağırlığı başına sorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla iki denklem elde edilebilir. Eşitlik 3.8 ile Langmuir Tip 1 modeli ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (3.8)$$

Elde edilen (3.8) eşitliği aracılığıyla C_e/q_e e karşı C_e grafiği çizilerek Langmuir Tip 1 izotermi elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi $1/Q^0$ 'ı verir.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması sorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.9)$$

Tablo 3.5: R_L değerleri.

| R_L Değerleri | İzoterm Tipi |
|-----------------------------------|---------------------|
| $R_L > 1$ | Elverişli Olmayan |
| $R_L = 1$ | Lineer |
| $0 < R_L < 1$ | Elverişli |
| $R_L = 0$ | Tersinmez |

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3.10)$$

Elde edilen (3.10) eşitliği aracılığıyla $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ grafiği çizilerek Langmuir Tip 2 izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$ 'ı, eğimi $1/K_L Q^0$ 'ı verir.

3.13.2. Freundlich İzotermi

Freundlich Modeli, sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygun olan iki parametrelili bir modeldir. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (3.11)$$

q_e = Birim reçine üzerine sorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Dengede, sorplanmadan çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_f = Freundlich sabiti

n = Freundlich sabiti

Bu eşitliğin doğrusallaştırılması ile elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir. Grafiğin y ekseninin kesim noktası K_f 'i, eğimi ise n 'i

verir. K_f , sıcaklığa, reçineye ve sorplanan bileşiğe bağlı olarak sorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sorpsiyon sabitidir. n , reçinenin yüzeyinin heterojenlik derecesini ve sorpsiyon prosesinin ne kadar uygun olduğunu gösteren sorpsiyon sabitidir. $0 < n < 1$ ise sorpsiyon elverişlidir; $n = 1$ ise sorpsiyon homojendir; $n > 1$ ise sorpsiyon elverişsizdir.

3.13.3. Temkin İzotermi

Temkin modeli, aşırı seyreltik ve yüksek konsantrasyonlar için uygun değildir ve iki parametrelili bir modeldir. Tabakadaki tüm moleküllerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sorpsiyon ısısının kaplanmayla lineer olarak azaldığını kabul eder. Bu modelin geçerli olduğu sistemlerde sorpsiyon ısısındaki düşüş logaritmik değil lineerdir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(A_T C_e) \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.12)$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.13)$$

A_T = Temkin izoterm sabiti

b_T = sıcaklığa bağlı sabit

q_e ye karşı $\ln C_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından A_T ve b_T sabitleri elde edilir.

3.13.4. Dubinin – Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich iki parametrelili bir model olup heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımı ile sorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılan sıcaklığa bağlı bir modeldir. Karakteristik sorpsiyon eğrisinin reçinenin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için uygundur. Model, maddelerin kimyasal ve fiziksel sorpsiyonunu ayırt etmek için Polanyi potansiyelini (ϵ) ve sorpsiyon enerjisini (E) (Eşitlik 3.17 ve 3.18) kullanır (Dubinin, 1960). $\ln q_e$ değerinin, $RT \ln(1+1/C_e)$ (veya ϵ^2) değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla sabitlerinin değerini verecektir.

$$q_e = Q_D \exp(B_D \epsilon^2) \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.14)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_D - B_D \epsilon^2 \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.15)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_D - 2B_D RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.16)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.17)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3.18)$$

Q_D = Maksimum kapasite (mol/g)

B_D = İzoterm sabiti (mol²/kJ²)

ε = Polanyi potansiyeli

E = Sorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

R = Gaz sabiti (8.314 J/molK)

T = Mutlak sıcaklık (K)

3.13.5. BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T. izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinin gelişmişidir. Langmuir izotermi tek tabakalı sorpsiyon için, B.E.T. izotermi ise çok tabakalı sorpsiyon için kullanılır. Model, yüzeyde çok sayıda sorbat molekülü tabakasının oluştuğunu ve Langmuir eşitliğinin tabakalardan her birine uygun olduğunu kabul eder. Bu izotermde;

- 1) sorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri,
- 2) belli bir tabakada tüm moleküllerin sorpsiyon entalpisinin aynı olduğu,
- 3) birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin sorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu,
- 4) başka bir tabakanın başlaması için önceki tabakanın tamamlanmış olması gerekmediği varsayılmaktadır.

BET izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_b \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (K_b - 1) \cdot (C_e / C_s)]} \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.19)$$

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{K_b Q^0} + \frac{K_b - 1}{K_b Q^0} \cdot \frac{C_e}{C_s} \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.20)$$

K_b = BET sabiti

C_s = sorbatın doyum konsantrasyonu

(Sontheimer ve diğ., 1985, Tien, 1994, McKay, 1996, Akgün, 1999, Demircan, 2001, Ho ve diğ., 2002, Kayacan, 2007, Foo ve Hameed, 2010, Ding ve diğ., 2012a).

3.14. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİNETİK HESAPLAMALAR

3.14.1. Reaksiyon Esaslı Kinetik Modeller

Reaksiyon esaslı kinetik modeller katı/sıvı karışımlarında meydana gelen prosesleri açıklamak için kullanılmıştır. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden (Tip 1 – 5) kinetik model ve Elovich modelinin uygunluğu araştırılmıştır.

3.14.1.1. Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik

Lagergren (1898) tarafından geliştirilen kinetik modeldir. Bu model, sorplanan çözeltinin zamanla değişim oranının denge sorpsiyon kapasitesi ve sorplanan miktar arasındaki fark ile orantılı olduğu varsayımına dayanır (Han ve diğ., 2011; Ding ve diğ., 2012b). Zamana karşı, $\log(q_e - q_t)$ değerindeki değişimlerin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi k_1 ; kesim noktası ise q_e değerini vermektedir.

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3.21)$$

k_1 = hız sabiti (1/dk)

q_e = dengedeki sorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_t = herhangi bir t anında sorplanmış madde miktarı (mg/g)

t = zaman (dk)

3.14.1.2. Tip 1 Yalancı İkinci Derece Kinetik

Yalancı ikinci derece kinetik model, sorpsiyon hızının kimyasal sorpsiyon ile kontrol edildiğini ve sorpsiyon kapasitesinin sorbent üzerindeki aktif alanların sayısı ile orantılı olduğunu varsaymaktadır (Ho ve McKay, 1999; Liu ve diğ., 2011).

t/q_t 'ye karşı t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırası ile q_e ve k_2 değerleri bulunmaktadır.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.22)$$

Burada k_2 (1/dk); ikinci derece hız sabitidir ve başlangıç sorpsiyon hız sabitini, h (mg/g dk), elde etmek için kullanılır.

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (3.23)$$

3.14.1.3. Tip 2 Yalancı İkinci Derece Kinetik

$1/q_t$ değerinin, $1/t$ e karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi k_2 değerini ve kesim noktası q_e değerini vermektedir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) \left(\frac{1}{t} \right) \quad (3.24)$$

3.14.1.4. Tip 3 Yalancı İkinci Derece Kinetik

$1/t$ değerinin, $1/q_t$ e karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi k_2 değerini ve kesim noktası q_e değerini vermektedir.

$$\frac{1}{t} = \frac{k_2 q_e^2}{q_t} - \frac{k_2 q_e^2}{q_e} \quad (3.25)$$

3.14.1.5. Tip 4 Yalancı İkinci Derece Kinetik

q_t/t değerinin, q_t e karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi k_2 değerini ve kesim noktası q_e değerini vermektedir.

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - \frac{k_2 q_e^2}{q_e} (q_t) \quad (3.26)$$

3.14.1.6. Tip 5 Yalancı İkinci Derece Kinetik

Zamana karşı, $1/(q_e - q_t)$ değerinin değişimlerin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi k_2 değerini ve kesim noktası q_e değerini vermektedir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2(t) \quad (3.27)$$

3.14.1.7. Elovich

Elovich denklemi yüksek heterojenlikte sorbanlar üzerinde ağırlıklı olarak kimyasal sorpsiyonu tanımlamak için kullanılır (Ho ve McKay, 1998b; Aksakal ve Uçun, 2010). Elovich kinetik model aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.28)$$

α = başlangıç sorpsiyon hız sabiti (mg/g dk)

β = desorpsiyon sabiti (g/mg)

Eşitliğe göre q_t değerinin $\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanabilir.

3.14.2. Difüzyon Esaslı Kinetik Modeller

Difüzyon esaslı kinetik modeller (Weber-Morris partikül içi difüzyon, partikül dışı difüzyon ve por ve yüzey kütle difüzyonu) iyon değiştirme proseslerinde reaksiyonun hızını belirlemek için kullanılmıştır.

3.14.2.1. Weber – Morris Partikül İçi Difüzyon

Weber-Morris modeli genel olarak partikül içi difüzyonun sorpsiyon kinetiğine olan etkisini analiz etmek için kullanılır. Hız sabitleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenebilmektedir (Wang ve diğ., 2015). Weber – Morris modeline göre $t^{1/2} - q$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde orjinden geçen bir doğru elde edilirse öncelikli olarak partikül içi difüzyon gerçekleşiyor demektir ve partikül içi difüzyon hız belirleyici

basamaktır, aksi takdirde hem dış yüzey sorpsiyonu hem de partikül içi difüzyon tarafından kontrol ediliyor demektir (Tao ve diğ., 2010).

$$q_t = k_i (t)^{1/2} \quad (3.29)$$

k_i = partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{0.5}$)

3.14.2.2. Partikül Dışı Difüzyon

Partikül dışı difüzyon modeli, sorban yüzeyindeki konsantrasyonun sıfır eğilim gösterdiğini ve partikül içi difüzyonun prosesin başlangıcında ihmal edilebilir olduğunu varsaymaktadır (Dizge ve diğ., 2008) Zamana karşı $\ln C_t/C_0$ değerinin grafiğe dökülmesiyle partikül dışı difüzyon katsayısı k_f elde edilmektedir.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f \frac{A}{V} (t) \quad (3.30)$$

$$\frac{A}{V} = 3 \frac{m}{\delta d} \quad (3.31)$$

C_t = t zamanında çözeltideki madde konsantrasyonu

k_f = başlangıç partikül dışı kütle transfer katsayısı

A = toplam tanecik alanı (cm^2)

V = toplam çözelti hacmi (L)

d = iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (cm)

δ = iyon değiştiricinin yoğunluğu (g/cm^3)

3.14.2.3. Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu

Por ve yüzey kütle difüzyonu, Fick kanunu ve partikül içi difüzyon ile yönetilir. Eşitlik 3.31 kullanılarak $-\log(1-(q_t/q_e)^2)$ değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirilerek por ve yüzey difüzyonunun toplamı (D) elde edilebilir. İyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (d) por ve yüzey difüzyonunda önemli bir rol oynar (Urano ve Tachikawa, 1991; Dizge ve diğ., 2008).

$$-\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} (t) \quad (3.32)$$

Partikül içi ve partikül dışı difüzyon katsayıları hesaplandıktan sonra Biot Sayısı (B_N) aşağıdaki gibi hesaplanacaktır:

$$B_N = k_f \frac{d}{D} \quad (3.33)$$

Biot Sayısı, yüzey difüzyonunun dış difüzyona olan etkisi hakkında bilgi verir. Biot sayısı 100 den büyük olursa proste partikül içi difüzyon mekanizmasının baskın olduğu kabul edilir (Guibal ve diğ., 1998)

3.15. REGRESYON ANALİZLERİ

Tüm izoterm ve kinetik modellerinin kıyaslanmasında Microsoft Excel yazılımı ile hesaplanan korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata ($\% \varepsilon$) değerleri kullanılmıştır. Ortalama yüzde hata değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Aksu ve Kabasakal, 2004):

$$\% \varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|q_{e,i,den} - q_{e,i,hes}|}{q_{e,i,den}}}{N} \cdot 100 \quad (3.34)$$

N = Analiz sayısı

$q_{e,i,den}$ = deneysel q_e değeri

$q_{e,i,hes}$ = hesaplanmış q_e değeri

4. BULGULAR

4.1. KENDİLİĞİNDEN BOZUNMA (SELF – DECOMPOSITION) DENEYLERİ

Farklı pH değerlerine ayarlanmış ($\text{pH} = 4 - 10$) 20 mg/L klofibrinik asit çözeltileri 25°C sıcaklıkta 7 gün boyunca çalkalanarak kendiliğinden bozunma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1’de farklı pH değerleri için 7 gün boyunca ölçülen klofibrinik asit konsantrasyonları verilmiştir. Tablo 4.1 den görüldüğü üzere ilk gün ölçülen klofibrinik asit konsantrasyonu esas alındığında (C_0) klofibrinik asit konsantrasyonlarında 7 gün içerisinde maksimum %5 değişiklik olduğu görülmüştür. 7 gün boyunca birbirine yakın konsantrasyonların ölçülmesi klofibrinik asidin bozunmasının yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Bozunmanın yavaş gerçekleşmesi klofibrinik asidin dayanıklı bir ilaç aktif madde olduğunu ve alıcı ortamlarda uzun süre bozunmadan kalabileceğini göstermektedir. Buser ve ark. (1998) tarafından yapılan araştırmada da klofibrinik asidin çevrede 20 yıldan daha uzun süre bozunmadan kalabildiği ortaya konmuştur.

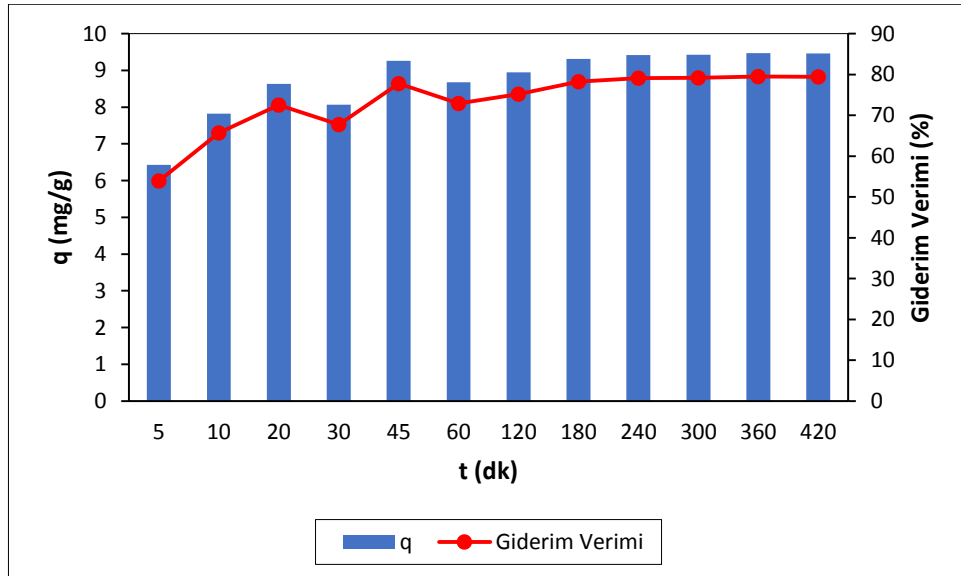
Tablo 4.1: Farklı pH değerleri için klofibrinik asit konsantrasyonları.

| pH | C_0 | C_1 | C_4 | C_5 | C_6 | C_7 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 4 | 19.5 | 18.7 | 19.2 | 20.2 | 18.5 | 19.2 |
| 5 | 19.6 | 18.6 | 19.3 | 20.0 | 18.9 | 19.0 |
| 6 | 21.2 | 20.1 | 21.1 | 21.4 | 21.1 | 21.0 |
| 7 | 19.6 | 18.9 | 19.6 | 19.7 | 19.3 | 18.8 |
| 9 | 19.2 | 18.6 | 19.4 | 19.6 | 19.2 | 18.9 |
| 10 | 20.2 | 19.4 | 20.1 | 20.1 | 19.9 | 19.8 |

4.2. KESİKLİ DENEYLER

4.2.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

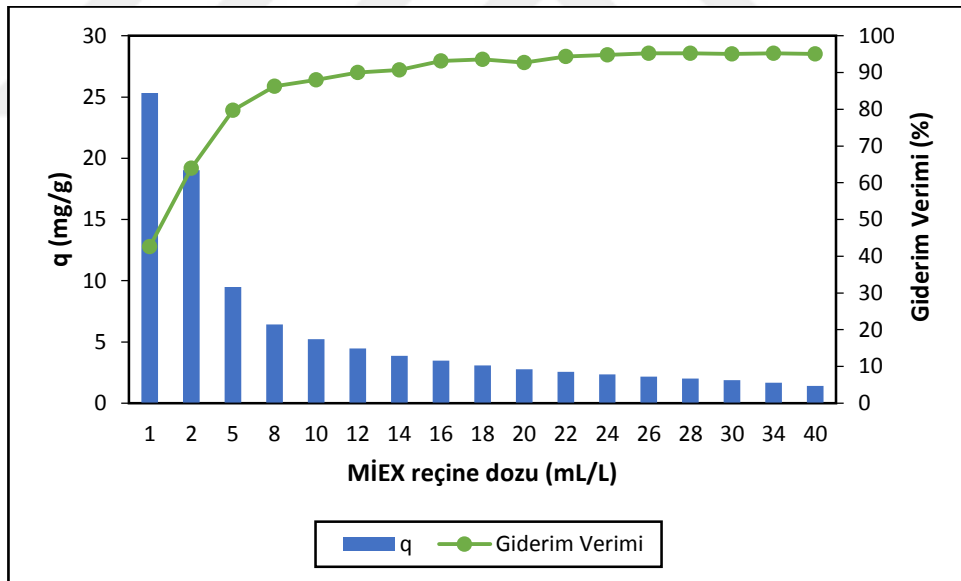
Uygun temas süresini belirlemek için 50 mg/L klofibrik asit konsantrasyonundaki çözeltiler, çözelti pH sında ($\text{pH} = 4$), 5 mL/L reçine dozu ile farklı temas sürelerinde ve 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Şekil 4.1’de birim manyetik iyon değiştirici (MİEX) reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının (q) zamanla değişimi ve giderim verimi verilmiştir. İyon değişiminin büyük bir kısmı 5 – 20 dakika içerisinde tamamlanmıştır (%73). 240. dakikada giderim verimi %79’a ulaşmıştır. İlk 5 – 20 dakika içerisinde MİEX reçinenin tamamen boş olan değişim noktaları ile klofibrik asit arasında iyon değişimi hızla gerçekleşmiş, dengeye ulaşma süresi olan 240 dakikaya kadar ise kalan değişim noktaları sıvı faz ve MİEX reçinedeki klofibrik asit iyonları arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle daha zor / yavaş kullanılmıştır. 240 dakikadan sonra tutulan klofibrik asit miktarında önemli bir değişim olmadığı görülmüş ve uygun temas süresi olarak 240 dakika alınmıştır.



Şekil 4.1: Birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının ve giderim veriminin zamanla değişimi.

4.2.2. Uygun MİEX Reçine Dozunun Bulunması

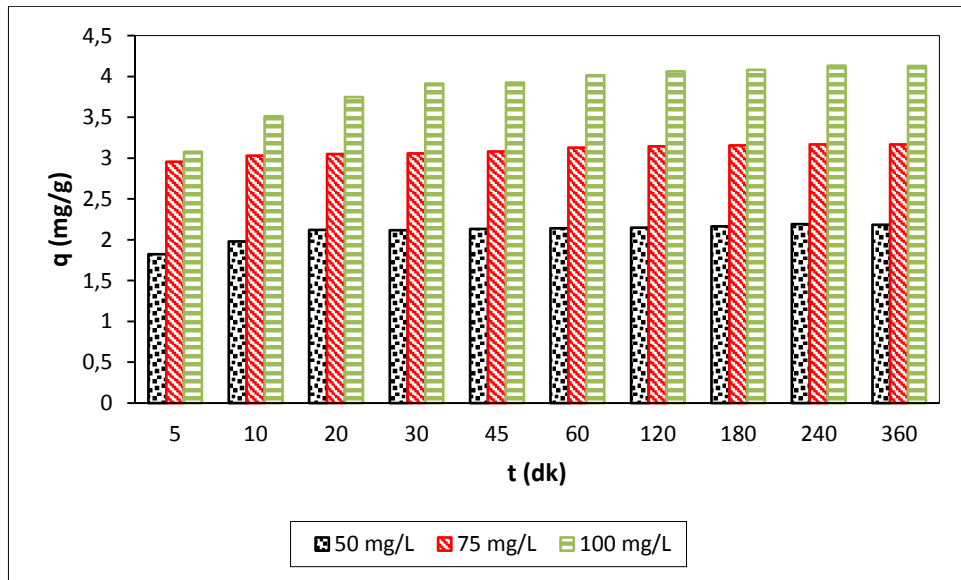
Uygun MİEX reçine dozunun bulunması için 50 mg/L konsantrasyonundaki klofibrinik asit çözeltileri farklı reçine dozlarıyla (1 – 40 mL/L) 25°C sıcaklıkta deneysel olarak belirlenmiş uygun temas süresinde (240 dk) çalkalanmışlardır. Şekil 4.2’de MİEX reçine miktarının bir fonksiyonu olarak klofibrinik asit giderimi ve giderim verimleri verilmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi MİEX reçine dozu arttıkça giderim verimi artmıştır. Artan reçine dozu ile artan yüzey alanı ve iyon değişimi noktası nedeniyle giderim veriminin arttığı düşünülmektedir. 12 mL/L dozunda %90 olan giderim verimi 26 mL/L MİEX reçine dozunda %95 olmuştur. Reçine dozunun daha fazla artırılmasının giderim veriminde önemli bir değişime neden olmadığı görülmüş ve uygun MİEX reçine dozu olarak 26 mL/L alınmıştır. Artan reçine dozu ile birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrinik asit miktarının (q) azalmasının sebebi ise birim MİEX reçine miktarına karşılık sulu çözeltide bulunan klofibrinik asit miktarının azalması ve MİEX reçinede kullanılmamış iyon değişimi noktalarının kalmasıdır (Fil ve diğ., 2012).



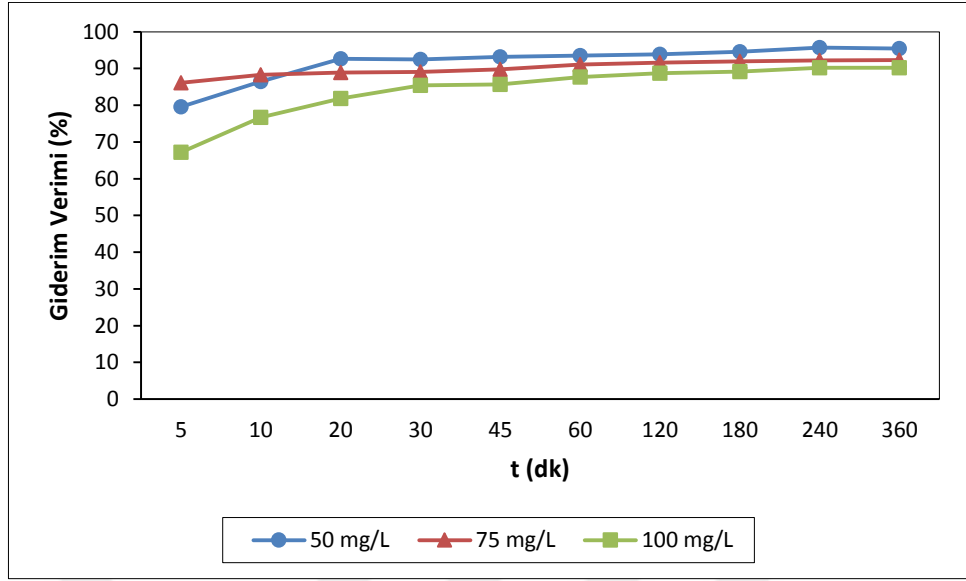
Şekil 4.2: MİEX reçine miktarının bir fonksiyonu olarak birim MİEX reçine başına tutulan klofibrinik asit miktarı ve giderim verimi.

4.2.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Etkisi

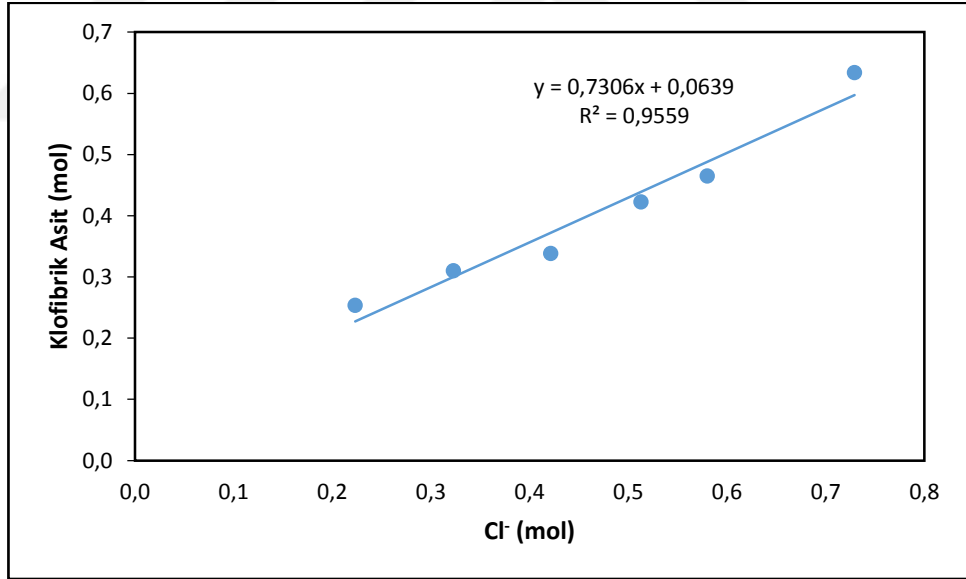
Farklı başlangıç konsantrasyonlarının iyon değişimine etkisini belirlemek için 3 değişik konsantrasyonda (50 – 75 – 100 mg/L) klofibrik asit çözeltileri hazırlanmış ve uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ile farklı temas sürelerinde (5 – 360 dk) ve 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının zamanla değişimi ve giderim verimleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de verilmiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi artan başlangıç konsantrasyonu ile birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarı (q) artmıştır. Bunun nedeni, artan klofibrik asit konsantrasyonu ile birlikte açığa çıkan konsantrasyon gradyanının iyon değişimi için bir itici kuvvet etkisi göstermesidir (Lu ve diğ., 2016). Ancak, Şekil 4.4’de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu artarken giderim verimi azalmıştır. Optimum temas süresinde giderim verimi 50 mg/L için %96, 75 mg/L için %92 ve 100 mg/L için %90 olarak hesaplanmıştır. Bu azalmanın nedeni ise fazla miktarda klofibrik asit varlığında MİEX reçinenin sahip olduğu kısıtlı iyon değişimi noktası sayıdır. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan denemelerden elde edilen süzüntülerde ölçülen klorür konsantrasyonları ile MİEX reçinede tutulan klofibrik asit konsantrasyonları arasında lineere çok yakın bir ilişki vardır (Şekil 4.5.). Bu durum, klofibrik asit gideriminin iyon değişimi ile gerçekleştiğinin kanıtıdır (Wang ve diğ., 2015).



Şekil 4.3: Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının zamanla değişimi.



Şekil 4.4: Farklı başlangıç konsantrasyonları için klofibrik asit giderim veriminin zamanla değişimi.

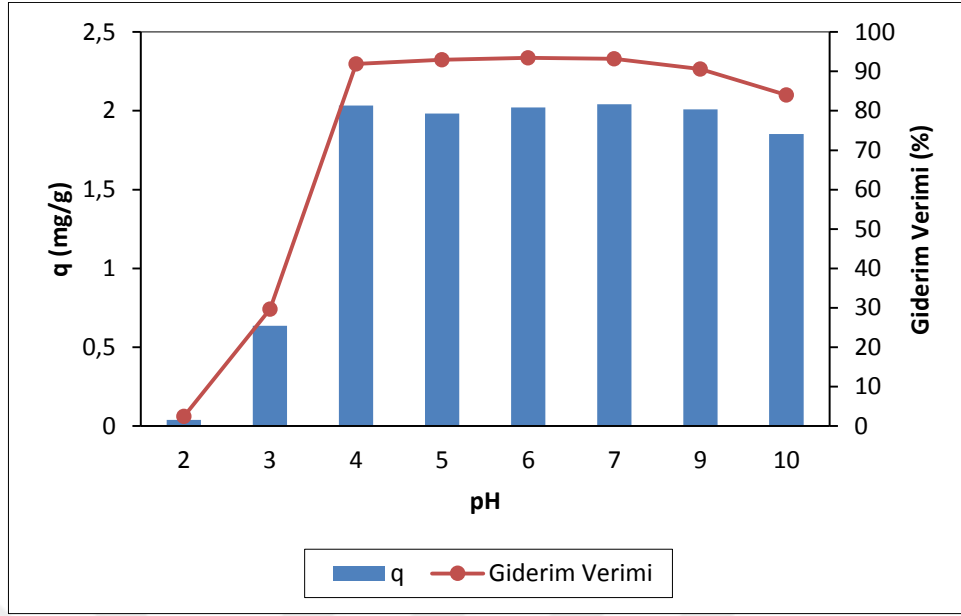


Şekil 4.5: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ölçülen klorür konsantrasyonları ile MİEX reçinede tutulan klofibrik asit konsantrasyonları arasındaki ilişki.

4.2.4. pH Etkisi

İyon değişimine pH'nın etkisini incelemek için, 100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki klofibrik asit çözeltilerinin pH değerleri 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH

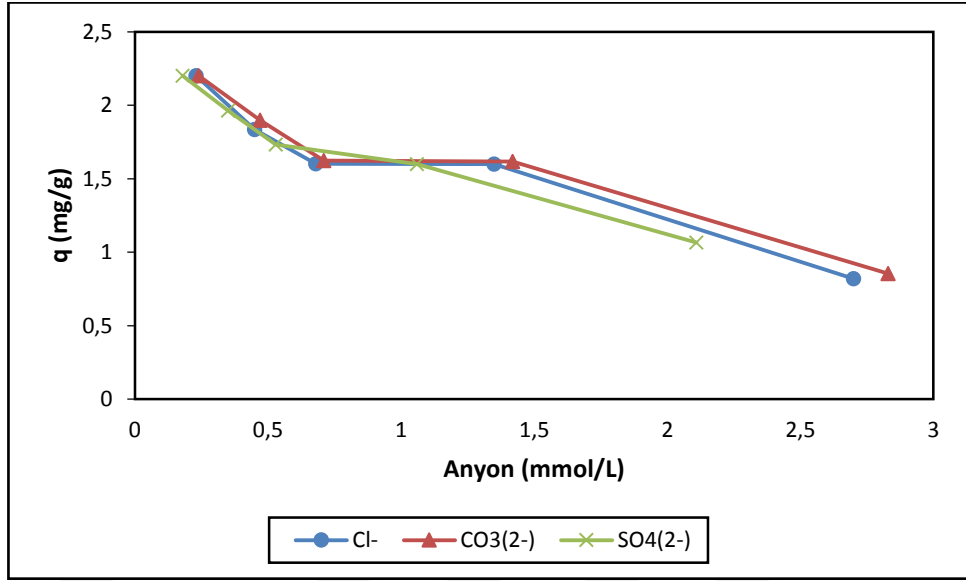
ile pH 2-3-4-5-6-7-9-10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltiler, deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ile 25°C sıcaklıkta ve 150 rpm devir hızı ile deneysel olarak belirlenmiş uygun temas süresi (240 dk) boyunca çalkalanmışlardır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi pH 2 de klofibrik asit giderimi ihmal edilebilecek derecede düşüktür (%2). Bunun nedeni klofibrik asidin pKa değeri (3.35) nedeniyle bu pH değerinde iyonik formda olmaması (yüksüz olması) ve MİEX reçine ile iyon değişimi reaksiyonunun gerçekleşmemesidir. Bunun yanı sıra, pH ayarlamak için eklenen HCl nedeniyle çözeltilere giren klorür iyonlarının klofibrik asit iyonlarının MİEX reçinede bulunan klorür iyonları ile değişim davranışını kısıtlaması da etkili olabilir (Ding ve diğ., 2012a). pH 4 - 7 aralığında ise birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarı yaklaşık 2 mg/g olup giderim verimleri %92-93 değerlerine ulaşmıştır. Bu pH aralığında klofibrik asit esas olarak anyonik formdadır (Ding ve diğ., 2012a) ve iyon değişimi gerçekleşmiştir. pH 9 – 10 değerlerinde ise giderim verimlerinde az da olsa (%3-6) bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma, çözeltideki OH⁻ iyonlarının MİEX reçinesinin aktif yerleri için anyonik formdaki klofibrik asit ile rekabete girmesi ile açıklanabilir. Sonuç olarak, MİEX reçine ile klofibrik asit giderimi için pH 4 - 7 aralığı uygundur.



Şekil 4.6: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine pH etkisi.

4.2.5. Suda Bulunabilecek Diğer İyonların Etkisi

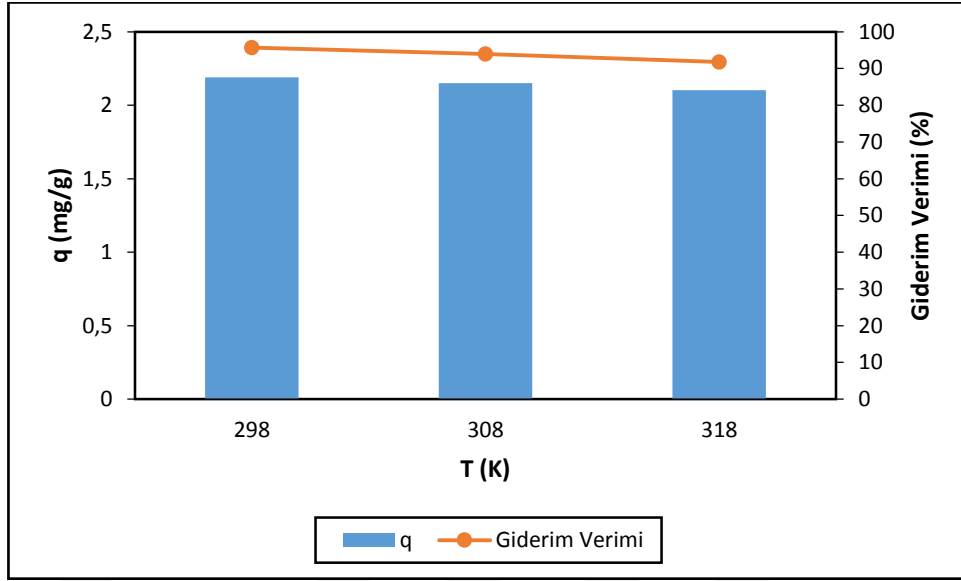
Suda bulunabilecek diğer anyonlar klofibrik asit ile rekabete girecekleri için MİEX reçinenin iyon değişimi kapasitesini etkileyebilir. Bu etkiyi belirlemek için, farklı konsantrasyonlarda (25 – 50 – 75 – 150 – 300 mg/L) CaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 içeren sabit klofibrik asit konsantrasyonunda (50 mg/L) klofibrik asit çözeltileri hazırlanmıştır. 100 mL hacmindeki çözeltiler deneysel olarak belirlenmiş uygun manyetik iyon değiştirici dozu (26 mL/L) ve temas süresinde (240 dk) 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrik asit miktarının inorganik anyonların molar konsantrasyonlarına göre değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Görüldüğü üzere artan molar konsantrasyon ile birlikte MİEX reçinenin klofibrik asit için iyon değişimi kapasitesi azalmaktadır. Bu durum MİEX reçine yüzeyindeki aktif alanlar için klofibrik asit ve her tip anyon arasındaki rekabet ile açıklanabilir. Tüm anyonların etkisi birbirine yakındır. Artan molar konsantrasyon ile klofibrik asit giderimini en çok etkileyen anyon, sülfat olarak belirlenmiştir. İyon değiştirici reçinelerde seçicilik esas olarak değerlik ve mol ağırlığına bağlı olarak değişir. Kuvvetli anyon değiştiricilerde iyonlar için seçicilik sırası şöyledir: $\text{SO}_4 > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{Silika} > \text{OH}$. MİEX reçinenin klofibrik asit giderimini en çok sülfat iyonunun etkilemesinin sebebi sülfat iyonunun negatif yükünün daha fazla olmasıdır (Wang ve diğ., 2015).



Şekil 4.7: Farklı inorganik anyonların klofibrik asit giderimine etkisi.

4.2.6. Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Hesaplamalar

İyon değişimine sıcaklığın etkisini belirlemek ve termodinamik hesaplamaları yapabilmek için 100 mL hacminde, 50 mg/L klofibrik asit konsantrasyonundaki çözeltiler 26 mL/L manyetik iyon değiştirici dozu ile farklı sıcaklıklarda (25 – 35 – 45 °C) 150 rpm devir hızı ile dengeye ulaşma süresinde (240 dk) çalkalanmışlardır. MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine sıcaklığın etkisi Şekil 4.8 de gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça MİEX reçine ile klofibrik asit gideriminde çok az bir değişim olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar prosesin ekzotermik olduğunu ve sıcaklığın klofibrik asit gideriminde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir (Tang ve diğ., 2013).



Şekil 4.8: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine sıcaklığın etkisi.

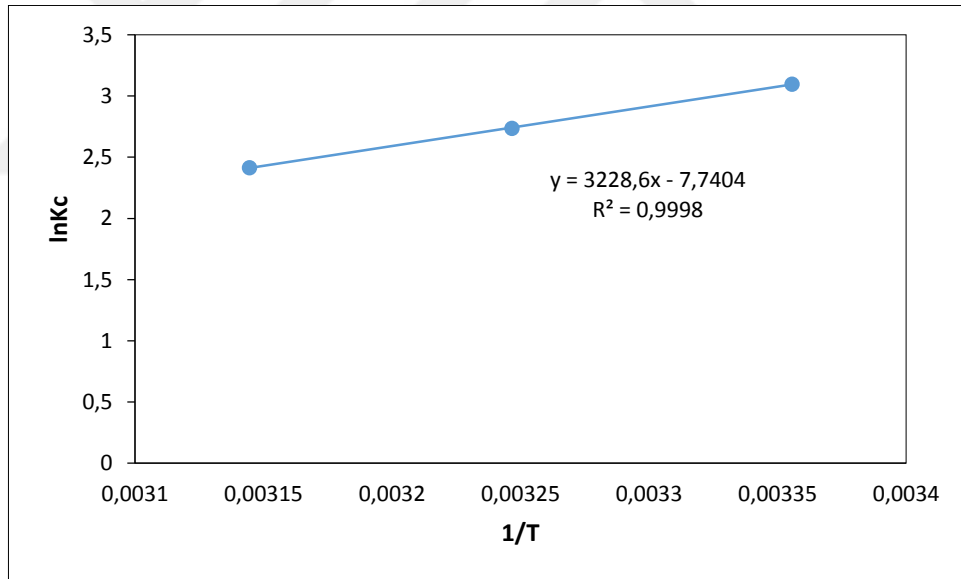
Farklı sıcaklıklarda (298 – 308 – 318 °K) gerçekleştirilen deney sonuçlarından K_c ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve $\ln K_c$ 'nin $1/T$ ye göre çizilen grafiğinden (Şekil 4.9) entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.2 de verilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) bütün sıcaklıklar için negatiftir, bu da MİEX reçine ile klofibrik asit giderim prosesinin termodinamik olarak uygulanabilirliğini ve spontanlığını gösterir (Vergili ve diğ., 2013). Negatif entalpi değeri ($\Delta H^\circ = -26842.6$ kJ/mol) de reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Entropi değişimindeki negatif değer ($\Delta S^\circ = -64.3$ J/molK) ise katı/sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin azalmasını göstermektedir (Ding ve diğ., 2012a, Gode ve Pehlivan, 2003).

Arrhenius denklemi yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanmıştır. E_a değeri -0.00257 kJ/mol olarak bulunmuştur. Düşük aktivasyon enerjileri fizisorpsiyonu ve büyük aktivasyon enerjileri (40 – 800 kJ/mol) kemisorpsiyonu işaret eder (Nollet ve diğ., 2003). Fizisorpsiyonda aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/gmol (≈ 4.2 kJ/mol) değerinden büyük olamaz (Smith, 1970). Elde edilen düşük aktivasyon enerjisi (-0.00257 kJ/mol), fiziksel etkileşimin daha baskın olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisi ne kadar büyük olursa reaksiyon o kadar çok sıcaklıktan etkilenmektedir (Fogler, 1999). Düşük aktivasyon enerjisi, MİEX-klofibrik asit etkileşiminin sıcaklıktan çok az

etkilendiğini göstermektedir. Bu iki sonuç MİEX reçine klofibrik asit gideriminin iyon değişimi mekanizması ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.2: Klofibrik asidin farklı sıcaklıklarda MİEX reçine ile gideriminde elde edilen termodinamik parametreler.

| T(°K) | Termodinamik Parametreler | | | |
|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | K_c | ΔG° (kJ/mol) | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (J/molK) |
| 298 | 22.1 | -7671 | -26843 | 64.4 |
| 308 | 15.4 | -7009 | | |
| 318 | 11.2 | -6385 | | |

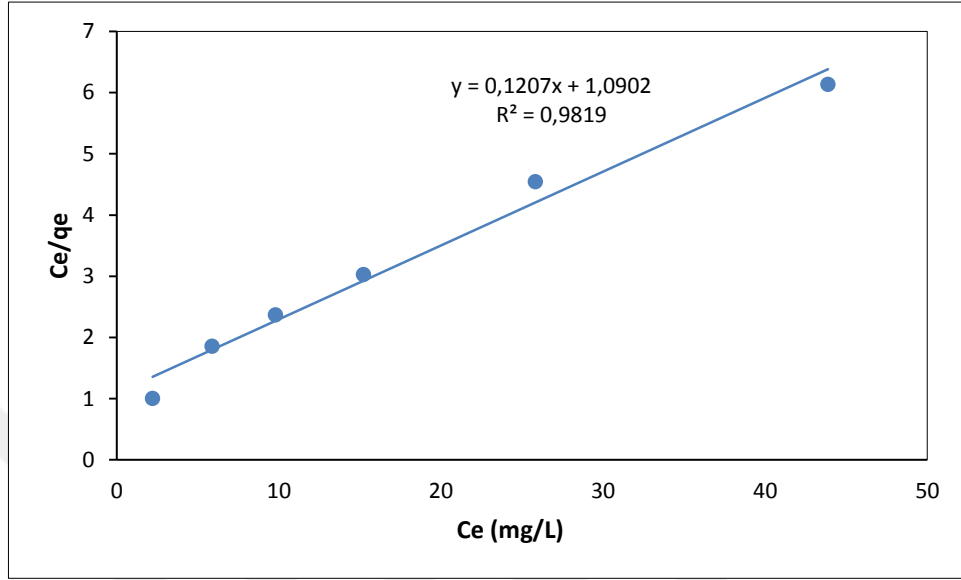


Şekil 4.9: Denge sabitlerinin sıcaklık ile değişimi.

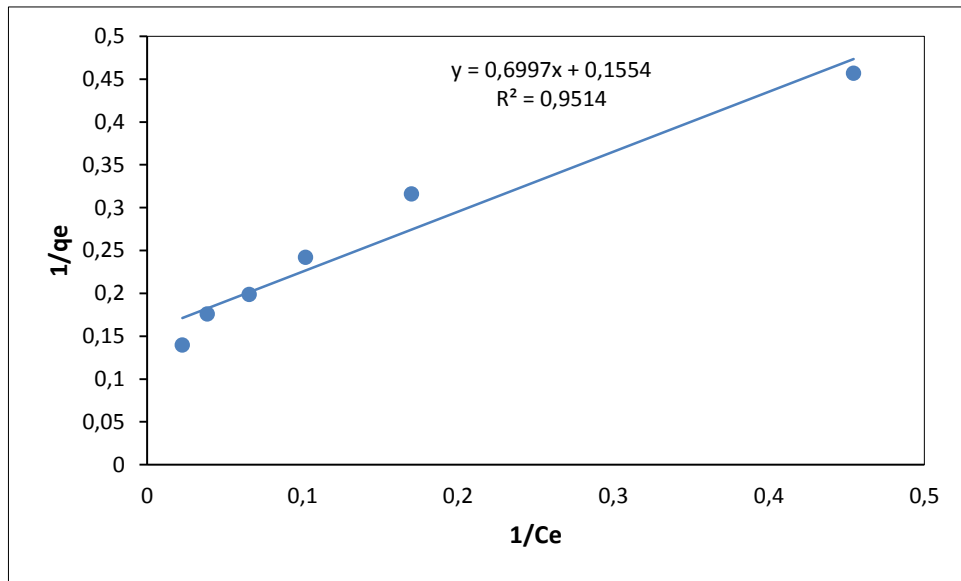
4.2.7. İzoterm Çalışmaları

İyon değişimi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich ve BET izoterm modellerine göre incelenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (50 – 75 – 100 – 125 – 150 – 200 mg/L) klofibrik asit çözeltileri deneysel olarak belirlenmiş uygun MİEX reçine dozu (26 mL/L) ve temas süresinde (240 dk) 25 °C sıcaklıkta

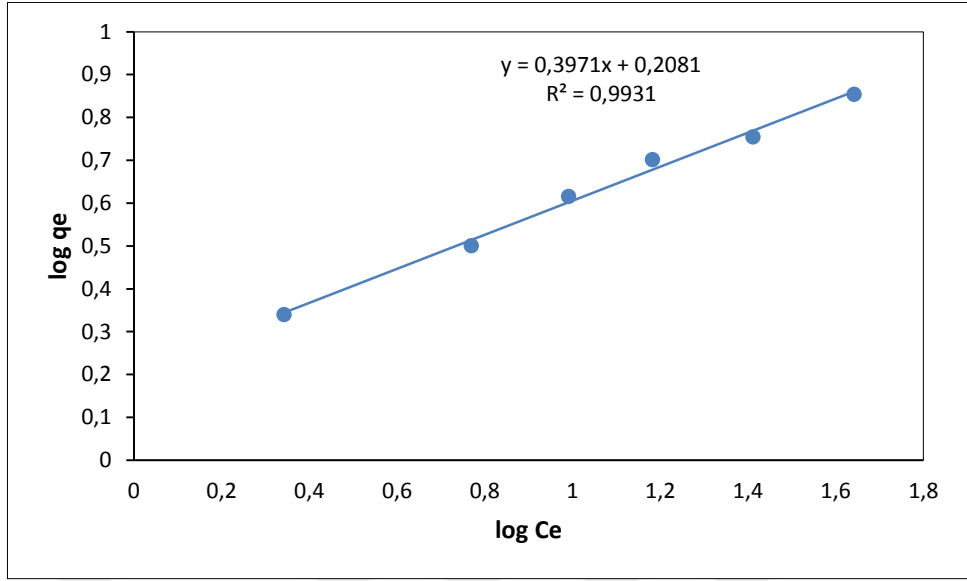
çalkalanmışlardır. İzoterm modelleri Şekil 4.10 – 4.15’de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri, korelasyon (R^2) katsayıları ve ortalama yüzde hata (%ε) değerleri ise Tablo 4.3’de verilmiştir.



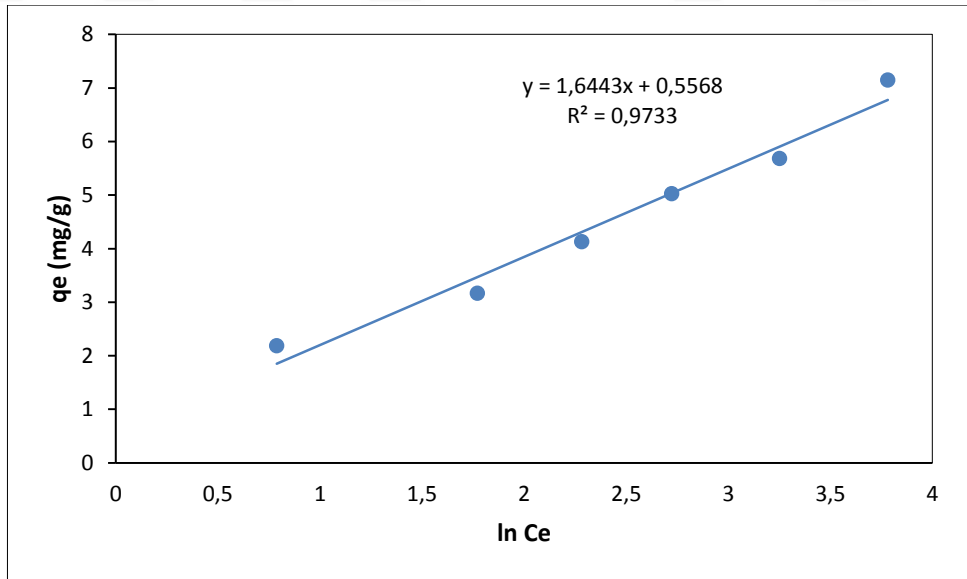
Şekil 4.10: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Langmuir (Tip 1) izotermi.



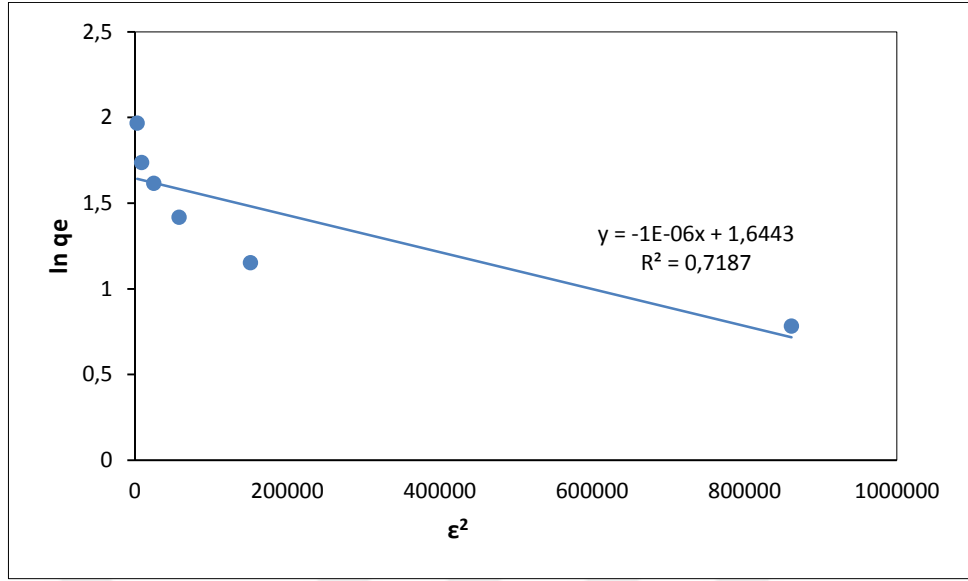
Şekil 4.11: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Langmuir (Tip 2) izotermi.



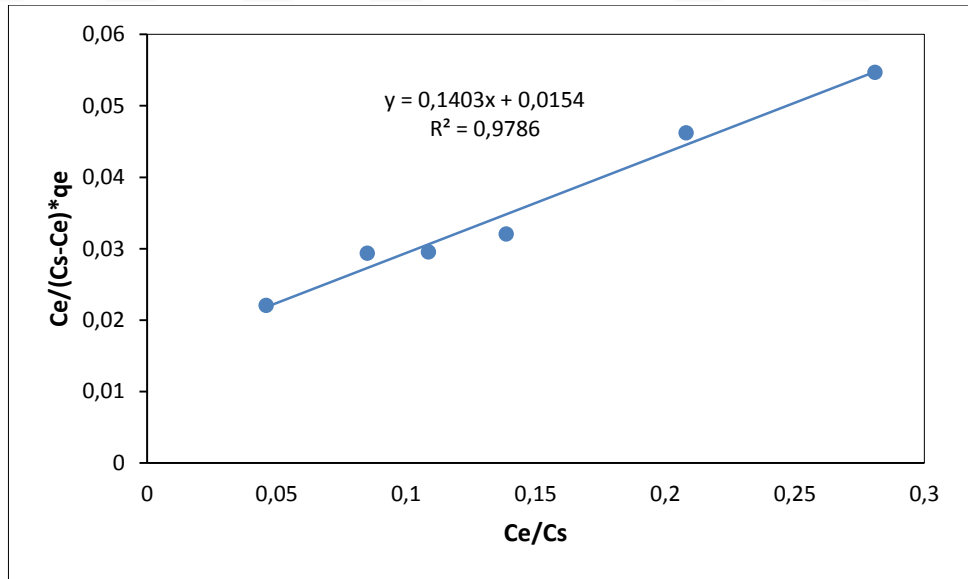
Şekil 4.12: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Freundlich izotermi.



Şekil 4.13: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Temkin izotermi.



Şekil 4.14: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin Dubinin - Radushkevich izotermi.



Şekil 4.15: MİEX reçine ile klofibrik asit giderimine ilişkin BET izotermi.

Tablo 4.3: İzoterm sabitleri, korelasyon (R^2) katsayıları ve ortalama yüzde hata ($\% \epsilon$) değerleri.

| İzoterm | Parametreler | R^2 | $\% \epsilon$ |
|----------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|
| Langmuir Tip 1 | Q^0 K_L R_L | 8.3 0.11 0.043-0.153 | 0.9819 8.1 |
| Langmuir Tip 2 | Q^0 K_L | 6.4 0.22 | 0.9514 8.1 |
| Freundlich | K_f n | 1.6 0.397 | 0.9931 2.9 |
| Temkin | b_T A_T | 1506.8 1.403 | 0.9733 6.4 |
| Dubinin-Radushkevich | Q_D B_D E | 5.18 0.000001 707.1 | 0.7187 16.2 |
| BET | K_b Q^0 | 0.89 8 | 0.9786 4 |

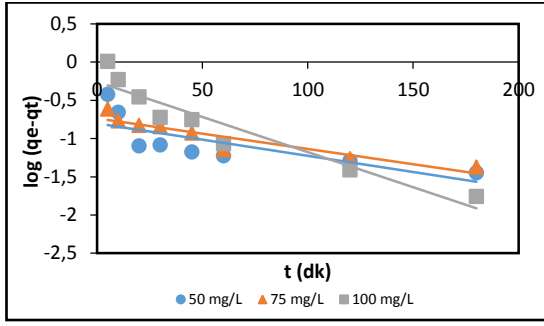
Hangi izoterm modelinin uygun olduğunu belirlemek için korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata ($\% \epsilon$) değeri dikkate alınmıştır. En yüksek korelasyon katsayısı ve en düşük ortalama yüzde hata değeri Freundlich izoterm modeli ile elde edilmiştir. MİEX reçine ile klofibrinik asit giderimini tanımlayan en iyi model Freundlich modelidir. Freundlich modeli, sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Freundlich sabiti olan n değeri reçinenin yüzeyinin heterojenlik derecesini ve sorpsiyon prosesinin ne kadar uygun olduğunu gösteren bir parametredir. $0 < n < 1$ ise sorpsiyon elverişlidir; $n = 1$ ise sorpsiyon homojendir; $n > 1$ ise sorpsiyon elverişsizdir. Çalışmada n değeri 0.397 olarak bulunmuştur ve bu sonuç sorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir (Ding ve diğ. , 2012a).

4.2.8. Kinetik Çalışmalar

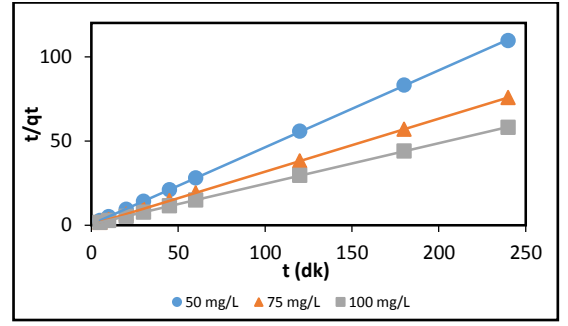
İyon değişimi kinetiği çok sayıda parametreden etkilenebilir: İyon değiştiricinin yapısı, iyonların yapısı, mevcut diğer iyonlar, çözelti fazının yapısı, reaksiyon esnasında karıştırma olup olmaması bu parametreler arasında sayılabilir. Reçine tanecikleri ve çözelti arasında gerçekleşen iyon değişimi reaksiyonu beş belirgin basamaktan oluşur: (I) iyonların iyon değiştirici taneciğe ulaşmak için bulk çözelti içerisinde taneciğe difüzyonu, (II) iyonların iyon değiştirici taneciği çevreleyen sıvı filme difüzyonu, (III) iyonların iyon değiştirici taneciğini çevreleyen sıvı film ara yüzeyi boyunca difüzyonu (IV) iyonların iyon değiştirici tanecik içine difüzyonu (V) iyon değişimi de dahil kimyasal reaksiyonlar. Çözeltide bulunan iyon konsantrasyonu çok düşük olmadığı sürece (I), (III) ve (V) numaralı basamaklar çok hızlı gerçekleşir ve reaksiyonun hızını etkilemez. Esas olarak sıvı film boyunca difüzyon (II) ve tanecik içine difüzyon (IV) basamakları bazen tek başına bazen birlikte tüm prosesin kinetiğini kontrol eder (Ho ve McKay, 1999). Bu çalışmada klofibrinik asit iyonu-MİEX reçine kinetiği reaksiyon esaslı kinetik modeller (Lagergren Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece Tip 1-5 ve Elovich) ve difüzyon esaslı modeller (Weber-Morris partikül içi difüzyon, partikül dışı difüzyon, por ve kütle difüzyonu) kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyon ve difüzyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi modellenmiştir.

4.2.8.1. Reaksiyon Esaslı Kinetik

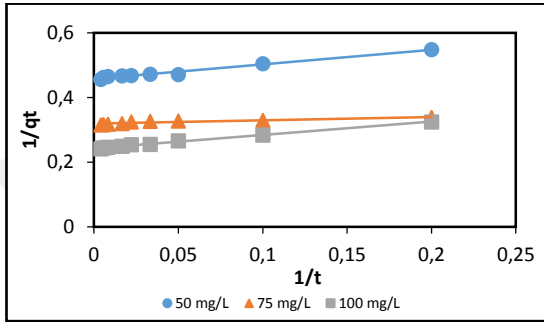
Reaksiyon esaslı kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.16 – 4.17 de verilmiştir. Modellere ait katsayılar, q_{den} , q_{hes} , korelasyon katsayıları (R^2) ve ortalama yüzde hata ($\% \epsilon$) değerleri ise Tablo 4.4 – 4.5 de verilmiştir. MİEX reçine ile klofibrinik asit giderimini tanımlayan en iyi kinetik model Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetik modelidir. Yüksek R^2 (0.999 – 1) değerleri, düşük ortalama yüzde hata değerleri (1- 3.2) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri bu kinetik modelde elde edilmiştir. Bu kinetik modelin uygunluğu reaksiyon hızının aktif yüzey noktası sayısı ile doğru orantılı olduğuna işaret etmektedir (Ho ve McKay, 1999). Hız sabiti k_2 , klofibrinik asit konsantrasyonunun artışı ile azalırken sıcaklık artışı ile artmaktadır. Bu esnada birim iyon değiştirici tarafından tutulan klofibrinik asit miktarı 308 ve 318 °K için hemen hemen aynı iken (2.08 ve 2.1 mg/g), 298 °K için bir miktar daha fazladır (2.19 mg/g). Sonuç olarak reaksiyonun esas olarak klofibrinik asit konsantrasyonundan etkilendiği ve sıcaklığın etkisinin düşük olduğu söylenebilir.



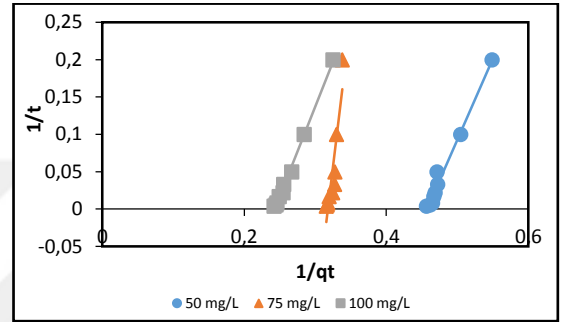
(a)



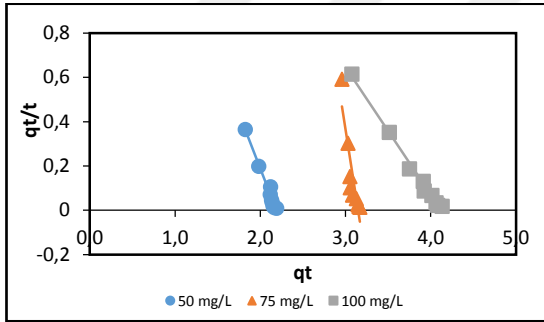
(b)



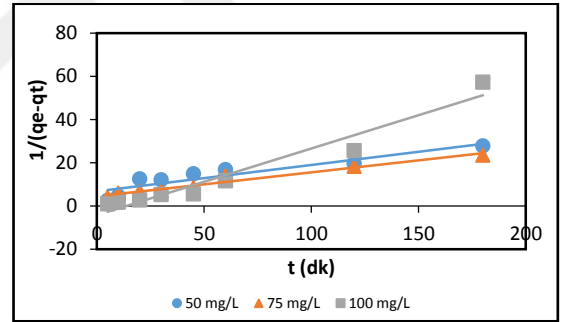
(c)



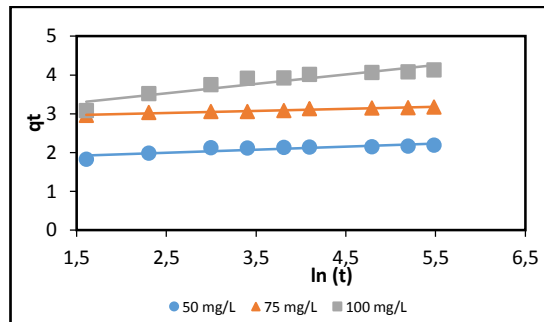
(d)



(e)



(f)



(g)

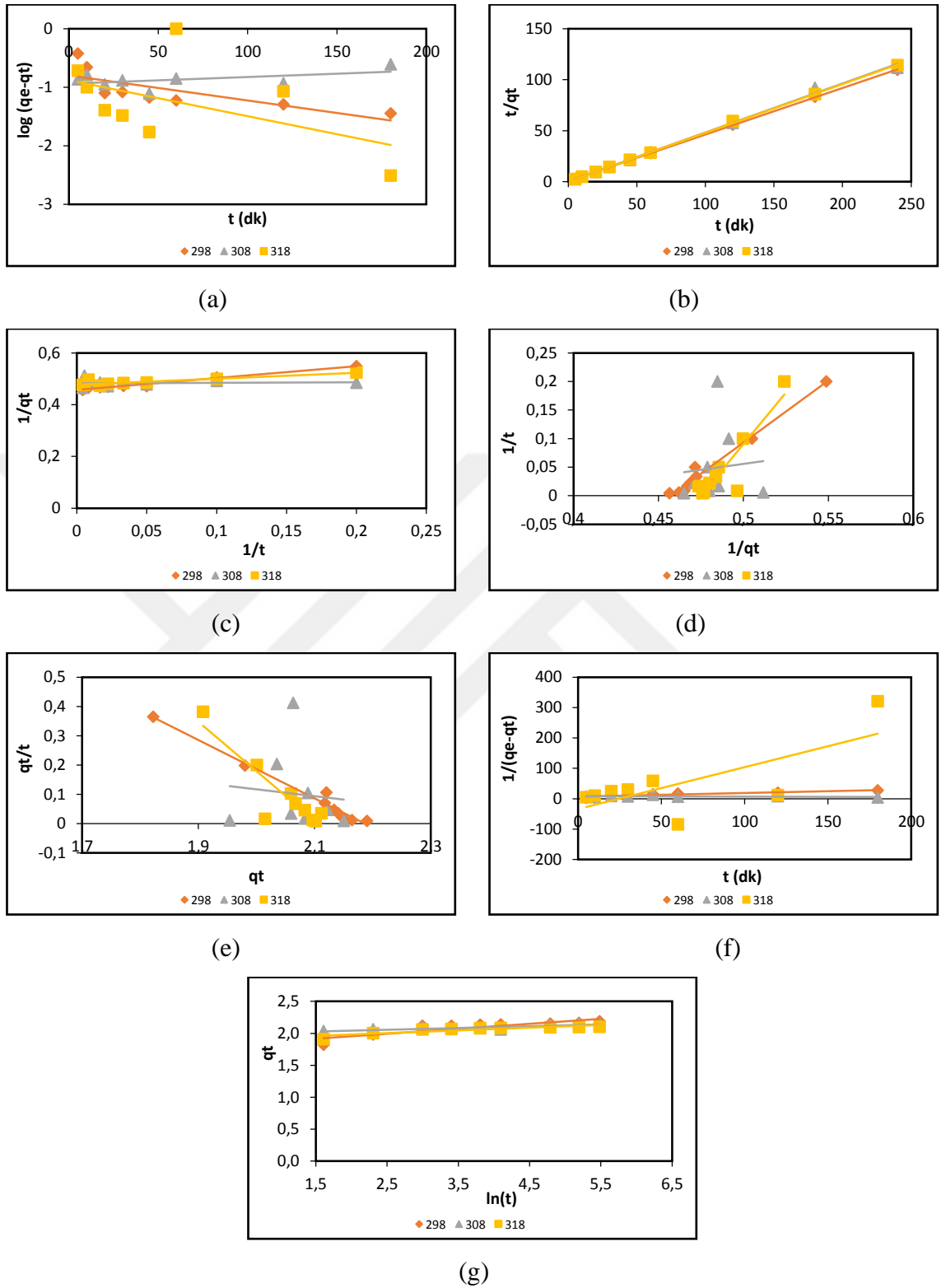
Şekil 4.16: Başlangıç klofibrik asit konsantrasyonunun (50 – 100 mg/L) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece (g) Elovich.

Tablo 4.4: Farklı başlangıç konsantrasyonları için reaksiyon esaslı kinetik modellere ait parametreler.

| Reaksiyon Esaslı Kinetik Modeller | Parametreler | 50 mg/L | 75 mg/L | 100 mg/L |
|-----------------------------------|------------------|---------|---------|----------|
| Lagergren Yalancı Birinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 0.16 | 0.18 | 0.55 |
| | k_1 (L/g) | 0.00967 | 0.00921 | 0.02119 |
| | R^2 | 0.5811 | 0.8775 | 0.8993 |
| | $\% \epsilon$ | 3 | 0.5 | 3.4 |
| Tip 1 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 3.17 | 4.15 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.3842 | 0.3768 | 0.1139 |
| | h (mg/g dk) | 1.8430 | 3.7951 | 1.9623 |
| | R^2 | 0.9999 | 1 | 1 |
| Tip 2 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 3.13 | 4.12 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4625 | 0.9655 | 0.1424 |
| | h (mg/g dk) | 2.2085 | 9.4877 | 2.4114 |
| | R^2 | 0.9837 | 0.8357 | 0.9954 |
| Tip 3 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 3.14 | 4.12 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4542 | 0.8021 | 0.1416 |
| | h (mg/g dk) | 2.1727 | 7.9325 | 2.4002 |
| | R^2 | 0.9837 | 0.8357 | 0.9954 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 3.15 | 4.12 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.7874 | 0.1403 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 7.792 | 2.3817 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.8258 | 0.9927 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 3.15 | 4.12 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.7874 | 0.1403 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 7.792 | 2.3817 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.8258 | 0.9927 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 3.15 | 4.12 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.7874 | 0.1403 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 7.792 | 2.3817 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.8258 | 0.9927 |

Tablo 4.4 (devam)

| | | | | |
|-----------------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| Tip 5 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 3.2 | 4.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 0.15 | 0.22 | -0.24 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.1222 | 0.1105 | 0.3075 |
| | h (mg/g dk) | 0.00269 | 0.00541 | 0.01779 |
| | R^2 | 0.8537 | 0.9647 | 0.9494 |
| | $\% \epsilon$ | 2.7 | 0.4 | 11.9 |
| Elovich | β (g/mg) | 12.837 | 19.157 | 4.134 |
| | α (mg/g dk) | 8.4×10^8 | 5.9×10^{22} | 4.3×10^4 |
| | R^2 | 0.7586 | 0.9585 | 0.8558 |
| | $\% \epsilon$ | 2.2 | 0.4 | 2.9 |



Şekil 4.17: Sıcaklığın (298 – 318 °K) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece (g) Elovich.

Tablo 4.5: Farklı sıcaklıklar için reaksiyon esaslı kinetik modellere ait parametreler.

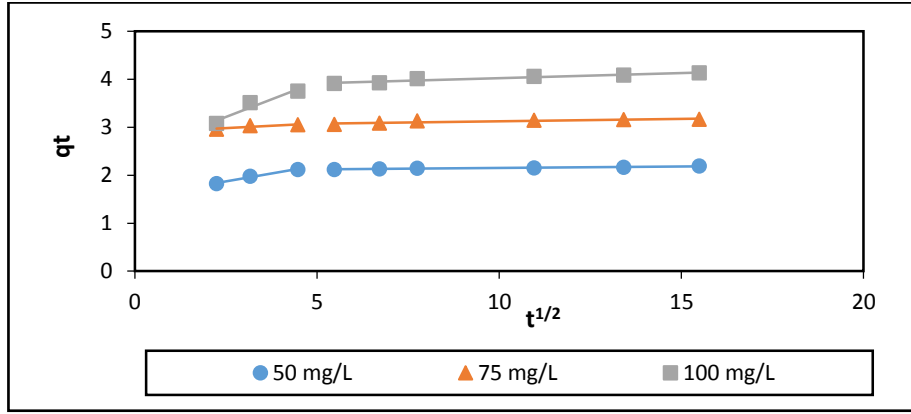
| Reaksiyon Esaslı Kinetik Modeller | Parametreler | 298 K | 308 K | 318 K |
|--|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Lagergren Yalancı Birinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 0.16 | 0.11 | 0.13 |
| | k_1 (L/g) | 0.00967 | -0.00276 | 0.01405 |
| | R^2 | 0.5811 | 0.2433 | 0.2563 |
| | % ϵ | 3 | 1.5 | 2.4 |
| Tip 1 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.08 | 2.1 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.3842 | 0.8844 | 0.7150 |
| | h (mg/g dk) | 1.8430 | 3.8402 | 3.1437 |
| | R^2 | 0.9999 | 0.9965 | 0.9996 |
| Tip 2 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.07 | 2.1 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4625 | 13.3908 | 1.0036 |
| | h (mg/g dk) | 2.2085 | 57.4713 | 4.4053 |
| | R^2 | 0.9837 | 0.0072 | 0.8178 |
| Tip 3 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.74 | 2.11 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4542 | 0.0551 | 0.8125 |
| | h (mg/g dk) | 2.1727 | 0.4135 | 3.6031 |
| | R^2 | 0.9837 | 0.0072 | 0.8178 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.5 | 2.11 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.0930 | 0.7983 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 0.5824 | 3.5433 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.0095 | 0.7978 |
| | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.5 | 2.11 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.0930 | 0.7983 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 0.5824 | 3.5433 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.0095 | 0.7978 |
| | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.5 | 2.11 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.0930 | 0.7983 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 0.5824 | 3.5433 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.0095 | 0.7978 |
| | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.5 | 2.11 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.0930 | 0.7983 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 0.5824 | 3.5433 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.0095 | 0.7978 |
| | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 2.19 | 2.5 | 2.11 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.4540 | 0.0930 | 0.7983 |
| | h (mg/g dk) | 2.1717 | 0.5824 | 3.5433 |
| | R^2 | 0.9779 | 0.0095 | 0.7978 |

Tablo 4.5 (devam)

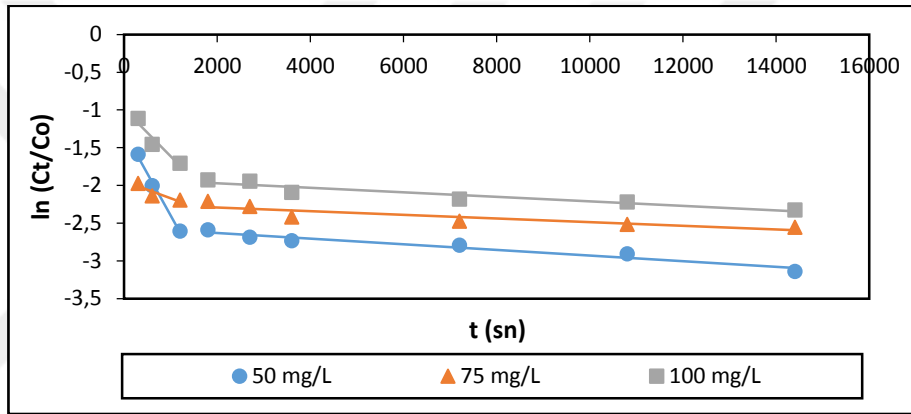
| | | | | |
|-----------------------------|--------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| Tip 5 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | q_{hes} (mg/g) | 0.15 | 0.11 | -0.03 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.1222 | -0.0156 | 1.3762 |
| | h (mg/g dk) | 0.0027 | -0.0002 | 0.0012 |
| | R^2 | 0.8537 | 0.1419 | 0.5095 |
| | $\% \epsilon$ | 2.7 | 1.5 | 5 |
| Elovich | β (g/mg) | 12.837 | 36.101 | 23.58 |
| | α (mg/g dk) | 8.4×10^8 | 4.1×10^{29} | 1.1×10^{18} |
| | R^2 | 0.7586 | 0.7824 | 0.7722 |
| | $\% \epsilon$ | 2.2 | 0.7 | 1.2 |

4.2.8.2. Difüzyon Esaslı Kinetik

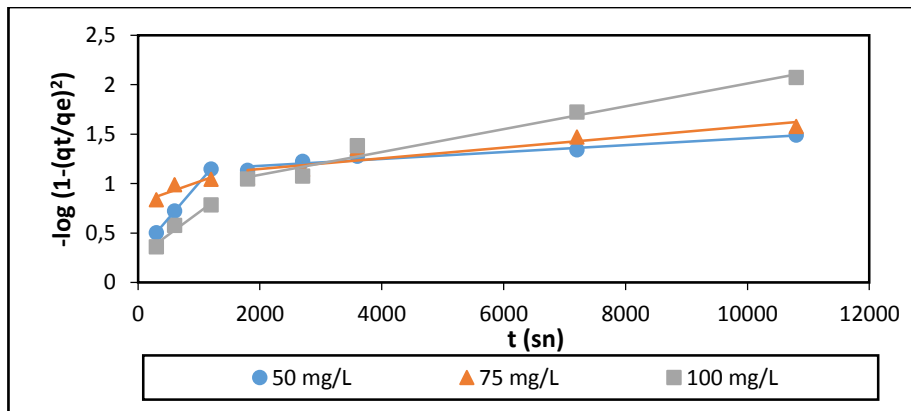
Difüzyon esaslı kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.18 – 4.19 da verilmiştir. Modellere ait katsayılar, R^2 ve $\% \epsilon$ değerleri Tablo 4.6 – 4.7 de verilmiştir. Şekil 4.18 (a) ve Şekil 4.19 (a) Weber partikül içi difüzyon grafikleri incelendiğinde $q - t^{1/2}$ doğrusunun iki parçalı olduğu, linear olduğu ve orjinden geçmediği görülmektedir. Doğrunun linear olmasına rağmen orjinden geçmemesi partikül içi difüzyonun reaksiyonda etkili olduğunu ancak hız belirleyici basamak olmadığını göstermektedir (Vergili ve Gencdal, 2017). R^2 ve $\% \epsilon$ değerlerine göre en uygun model por ve yüzey kütle difüzyonu gözükmektedir. Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D ($0.0129 \times 10^{-8} - 9.184 \times 10^{-8}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için kabul edilen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chatzopoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir.



(a)



(b)

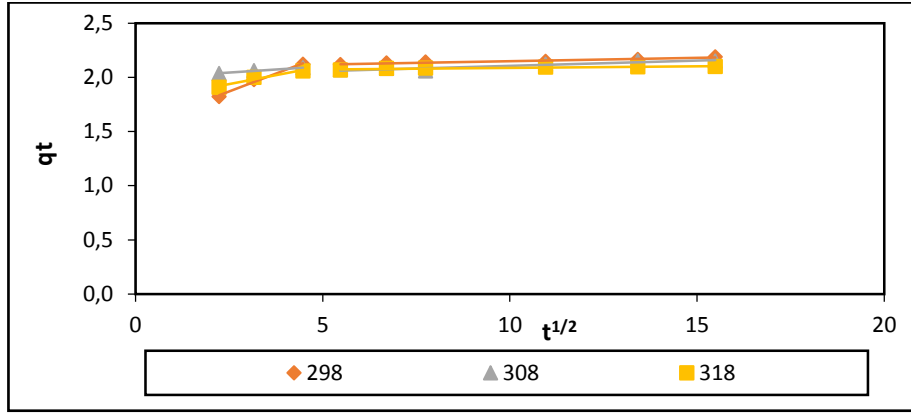


(c)

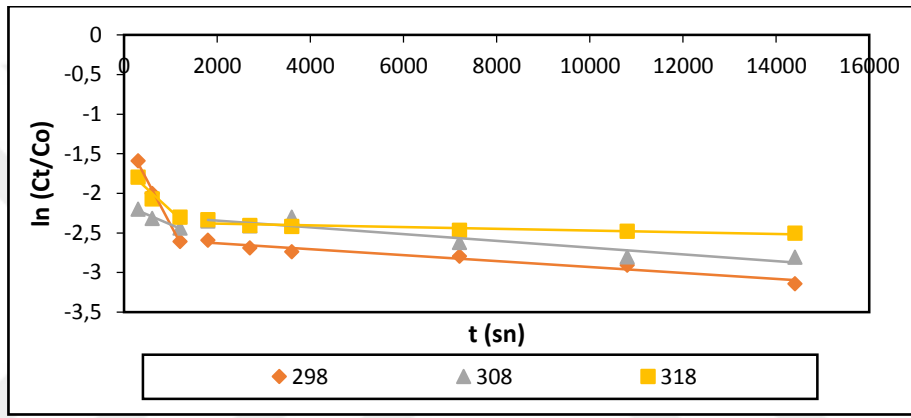
Şekil 4.18: Başlangıç klofibrik asit konsantrasyonunun (50 – 100 mg/L) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Weber – Morris Partikül İçi Difüzyon (b) Partikül Dışı Difüzyon (c) Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu.

Tablo 4.6: Farklı başlangıç konsantrasyonları için difüzyon esaslı kinetik modellere ait parametreler.

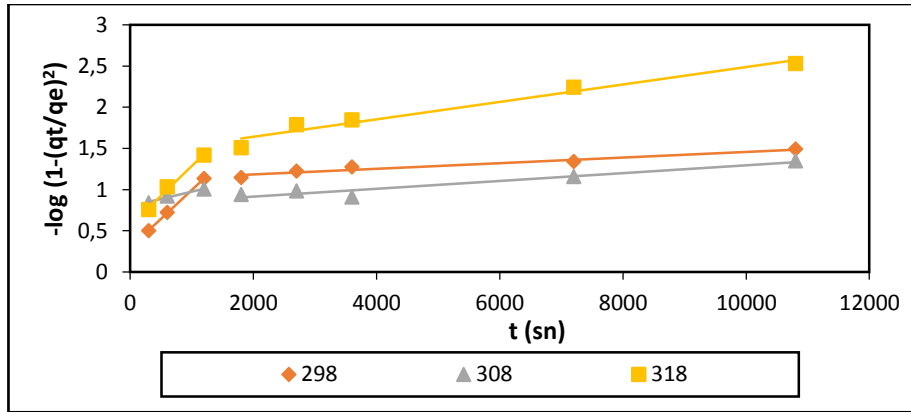
| Difüzyon Esaslı Kinetik Modeller | Parametreler | Başlangıç Konsantrasyonu | | | | | |
|----------------------------------|--|--------------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | | 50 mg/L | | 75 mg/L | | 100 mg/L | |
| | | Temas Süresi | | Temas Süresi | | Temas Süresi | |
| | | 5-20 dk | 30-240 dk | 5-20 dk | 30-240 dk | 5-20 dk | 30-240 dk |
| Partikül İçi Difüzyon | k_i (mg/g dk ^{1/2}) | 0.1316 | 0.0062 | 0.0409 | 0.0101 | 0.2928 | 0.0213 |
| | R^2 | 0.9824 | 0.9418 | 0.8442 | 0.839 | 0.9287 | 0.9192 |
| | % ϵ | 0.8 | 0.3 | 0.5 | 0.4 | 2 | 0.5 |
| Partikül Dışı Difüzyon | k_f ($\times 10^{-8}$)(cm/s) | 0.0254 | 9.231 | 0.462 | 4.616 | 0.0138 | 6.924 |
| | R^2 | 0.9933 | 0.9469 | 0.7903 | 0.7903 | 0.9229 | 0.901 |
| | % ϵ | 0.5 | 0.3 | 0.6 | 0.6 | 2 | 0.6 |
| Por Ve Yüzey Kütle Difüzyonu | D ($\times 10^{-8}$)(cm ² /s) | 0.0129 | 5.511 | 0.367 | 9.184 | 0.918 | 0.184 |
| | R^2 | 1 | 0.9448 | 0.8146 | 0.8628 | 0.9609 | 0.9691 |
| | % ϵ | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 2 | 0.4 |
| Biot Sayısı | B_N | 0.0355 | 0.0302 | 0.0226 | 0.009 | 0.0271 | 0.0068 |



(a)



(b)



(c)

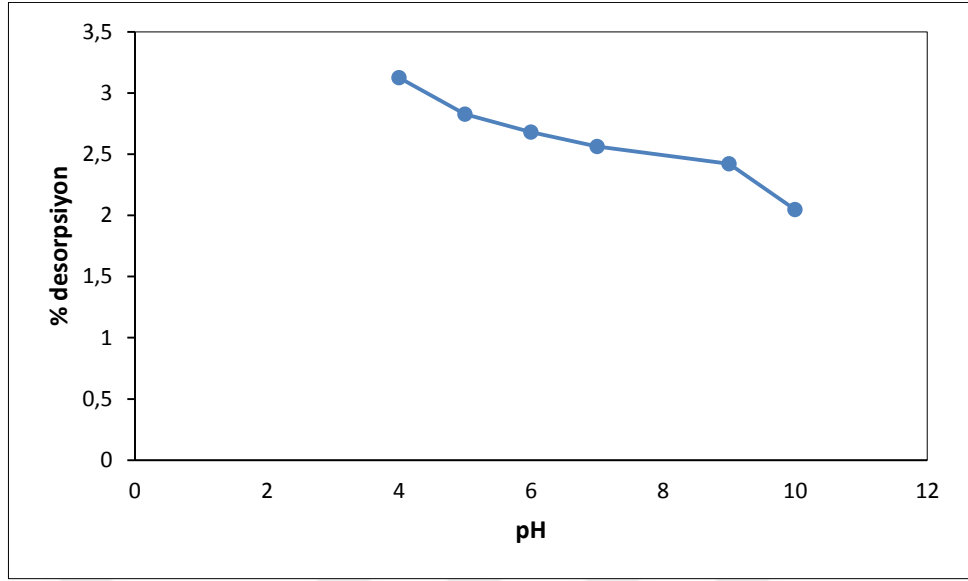
Şekil 4.19: Sıcaklığın (298 – 318 °K) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Weber – Morris Partikül İçi Difüzyon (b) Partikül Dışı Difüzyon (c) Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu.

Tablo 4.7: Farklı sıcaklıklar için difüzyon esaslı kinetik modellere ait parametreler.

| Difüzyon Esaslı Kinetik Modeller | Parametreler | Sıcaklık | | | | | |
|----------------------------------|--|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | | 298 K | | 308 K | | 318 K | |
| | | Temas Süresi | | Temas Süresi | | Temas Süresi | |
| | | 5-20 dk | 30-240 dk | 5-20 dk | 30-240 dk | 5-20 dk | 30-240 dk |
| Partikül İçi Difüzyon | k_i (mg/g dk ^{1/2}) | 0.1316 | 0.0062 | 0.0235 | 0.0095 | 0.0662 | 0.0029 |
| | R^2 | 0.9824 | 0.9418 | 0.9834 | 0.8788 | 0.9496 | 0.8562 |
| | %ε | 0.8 | 0.3 | 0.1 | 0.5 | 0.7 | 0.2 |
| Partikül Dışı Difüzyon | k_f ($\times 10^{-8}$)(cm/s) | 0.0254 | 9.23 | 0.6924 | 9.23 | 0.0115 | 2.31 |
| | R^2 | 0.9935 | 0.9475 | 0.9656 | 0.8895 | 0.9402 | 0.7947 |
| | %ε | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.8 | 0.8 |
| Por Ve Yüzey Kütle Difüzyonu | D ($\times 10^{-8}$)(cm ² /s) | 0.0129 | 5.511 | 0.367 | 9.184 | 0.0129 | 0.1837 |
| | R^2 | 0.9998 | 0.9568 | 0.9739 | 0.9288 | 0.9908 | 0.9622 |
| | %ε | 0.1 | 0.2 | 0.9 | 1.2 | 0.4 | 0.1 |
| Biot Sayısı | B_N | 0.0355 | 0.0302 | 0.0339 | 0.018 | 0.0162 | 0.0023 |

4.2.9. Desorpsiyon Deneyleri

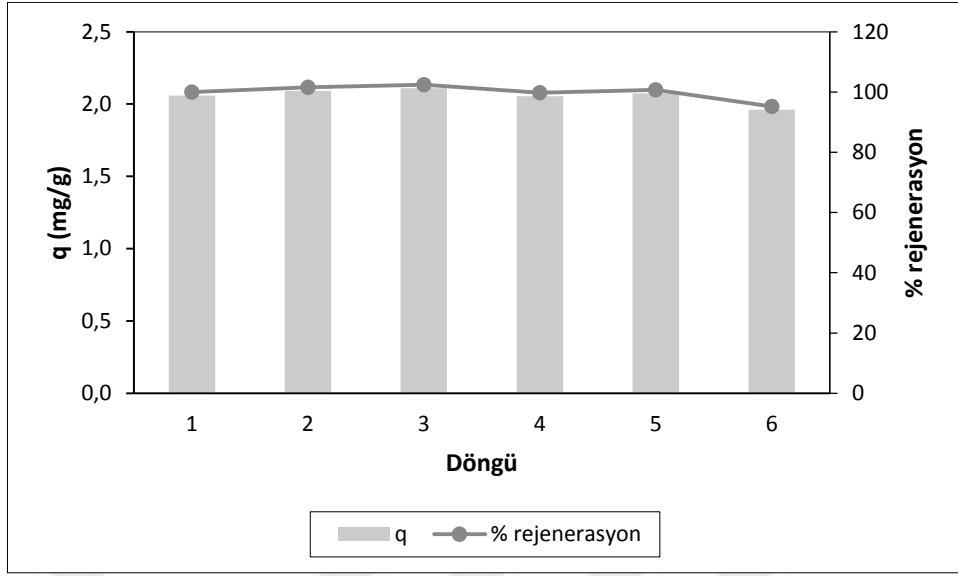
MİEX reçinenin saf suda klofibrinik asit desorpsiyonu pH 4-10 aralığı için incelenmiştir. Yapılan deneyler klofibrinik asidin saf suda yalnızca %2-3 oranında desorbe edilebildiğini göstermiştir (Şekil 4.20). Saf suda elde edilen bu düşük desorpsiyon değerleri MİEX reçine ve klofibrinik asit arasında bir iyon değişimi mekanizması olduğunu göstermektedir. NaCl rejenerasyonu sonucunda elde edilen yüksek rejenerasyon verimleri de (yüksek desorpsiyon) bu sonucu desteklemektedir (Bölüm 4.2.10). İyon değişiminin geri dönüştürülmesi (reversibility) için MİEX reçinenin yüksek konsantrasyonda klorür iyonları içeren bir çözelti ile temas ettirilmesi gereklidir. Böylece MİEX reçinedeki klofibrinik asit iyonları ile NaCl rejenerasyon çözeltisindeki klorür iyonları yer değiştirecektir.



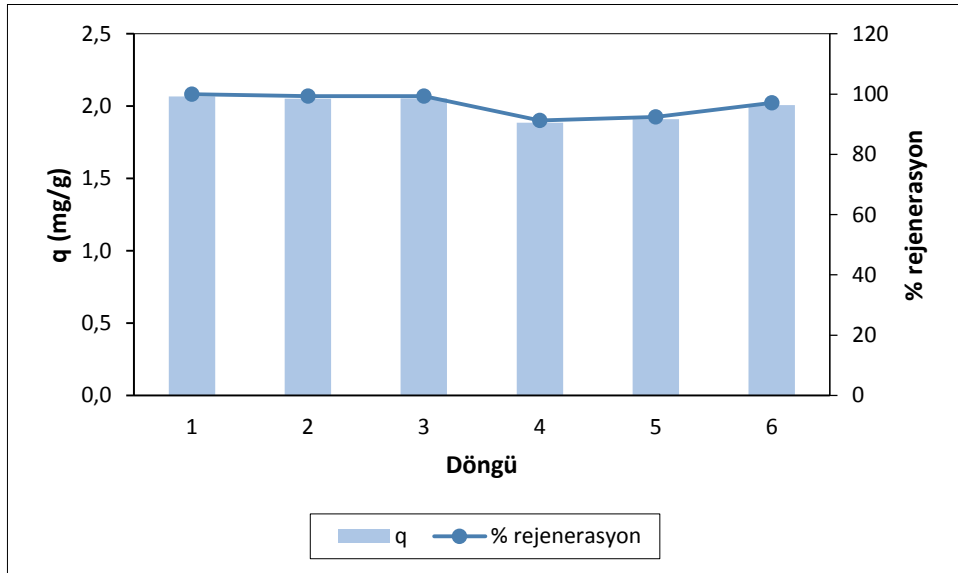
Şekil 4.20: MİEX reçinenin saf suda klofibrik asit desorpsiyonu.

4.2.10. Rejenerasyon Deneyleri

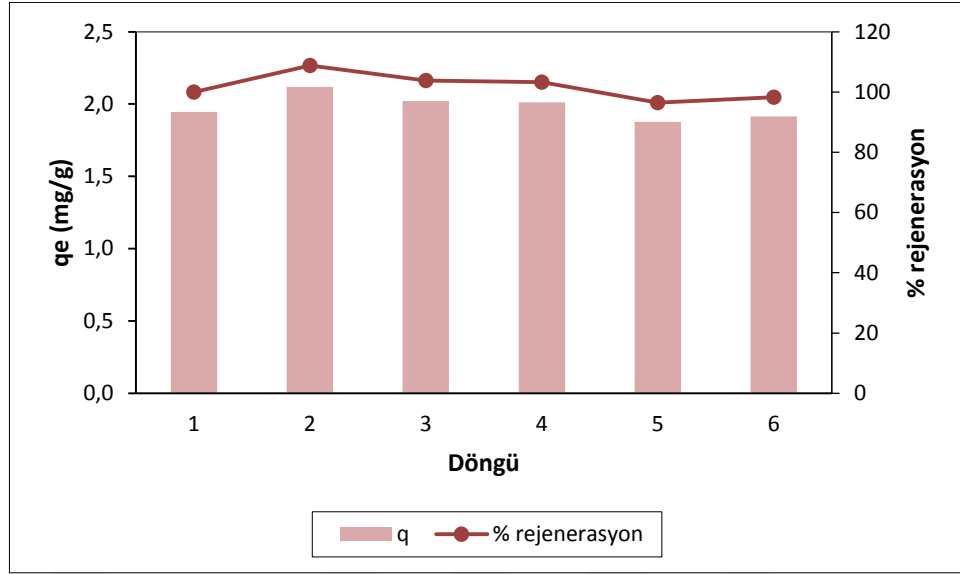
Rejenerasyon deneyleri için deneysel olarak belirlenmiş uygun şartlarda (m: 26 mL/L, t: 240 dk) 3 farklı pH değerine (4 – 7 – 10) ayarlanmış 50 mg/L konsantrasyonunda klofibrik asit ile doyurulmuş MİEX reçineler ile çalışılmıştır. Rejenerasyon çözeltisi olarak 2 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.21 - 4.23 de doyurulmuş MİEX reçinelerin rejenere edilerek yeniden kullanımı ile elde edilen kapasiteleri ve rejenerasyon yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar, pH 4 için 6 döngüden sonra bile MİEX reçinesinin kapasitesinin hala %95'inin kullanılabilirliğini göstermiştir. pH 7 için 4. döngüden sonra ve pH 10 içinse 5. döngüden sonra kapasitede azalma görülmüştür.



Şekil 4.21: MİEX reçinenin klofibrinik asit gideriminde rejenerasyon sonucu (pH = 4).



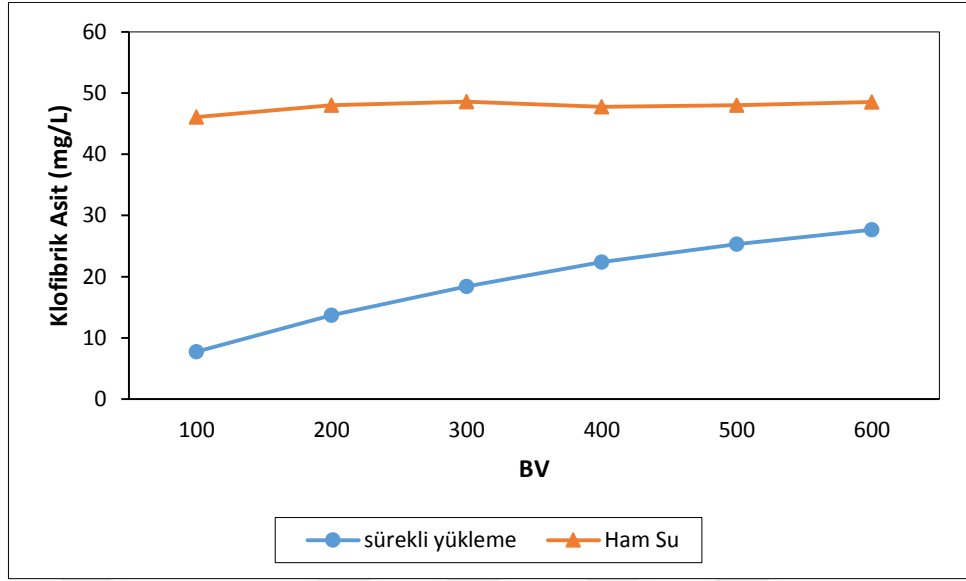
Şekil 4.22: MİEX reçinenin klofibrinik asit gideriminde rejenerasyon sonucu (pH = 7).



Şekil 4.23: MİEX reçinenin klofibrik asit gideriminde rejenerasyon sonucu (pH = 10).

4.3. ÇOKLU YÜKLEME DENEYLERİ

Çoklu yükleme deneyleri, sürekli olarak çalıştırılan bir proseste MİEX reçinenin performansını değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Kesikli denemelerde belirlenen MİEX reçine dozu ve temas süresinde 1 L'lik hacimlerle çalışılmıştır. Çoklu yükleme deneyleri için 100-600 yatak hacimlerinde (BV) çalışılmıştır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi klofibrik asit konsantrasyonu 100 BV de 7.8 mg/L iken 600 BV de 27.7 mg/L dir.

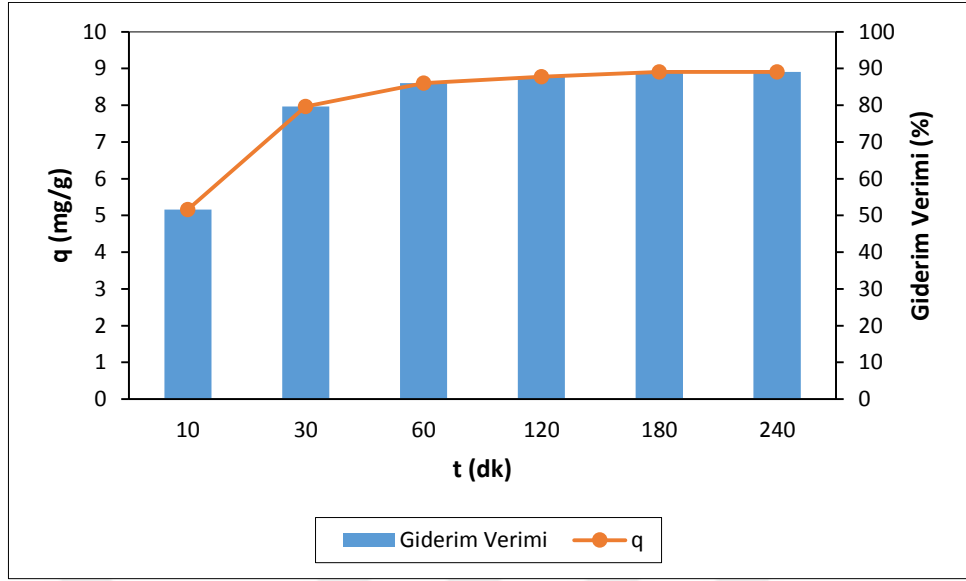


Şekil 4.24: Klofibrin asit giderimi için MİEX reçinenin çoklu yükleme deneyleri.

4.4. AMBERLİTE IRA958 REÇİNE İLE YAPILAN DENEMELER

4.4.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

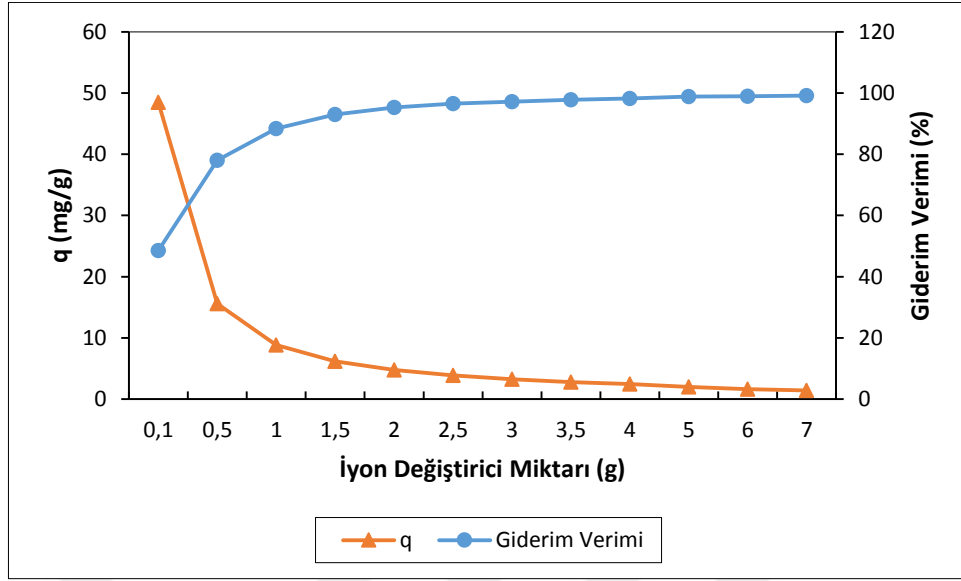
50 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacmindeki klofibrin asit çözeltileri, 0.5 g Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçine ile farklı temas sürelerinde (10 – 240 dk), 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Şekil 4.25’de birim iyon değiştirici tarafından tutulan klofibrin asit miktarının (q) zamanla değişimi ve giderim verimi verilmiştir. İyon değişiminin büyük bir kısmı 30 – 120 dakika arasında tamamlanmıştır. 180 dakikadan sonra iyon değiştirici tarafından tutulan klofibrin asit miktarında önemli bir değişim olmadığı görülmüş ve uygun temas süresi olarak 180 dakika alınmıştır.



Şekil 4.25: Birim Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçine tarafından tutulan klofibrık asit miktarının ve giderim veriminin zamanla değişimi.

4.4.2. Uygun İyon Değiştirici Dozunun Bulunması

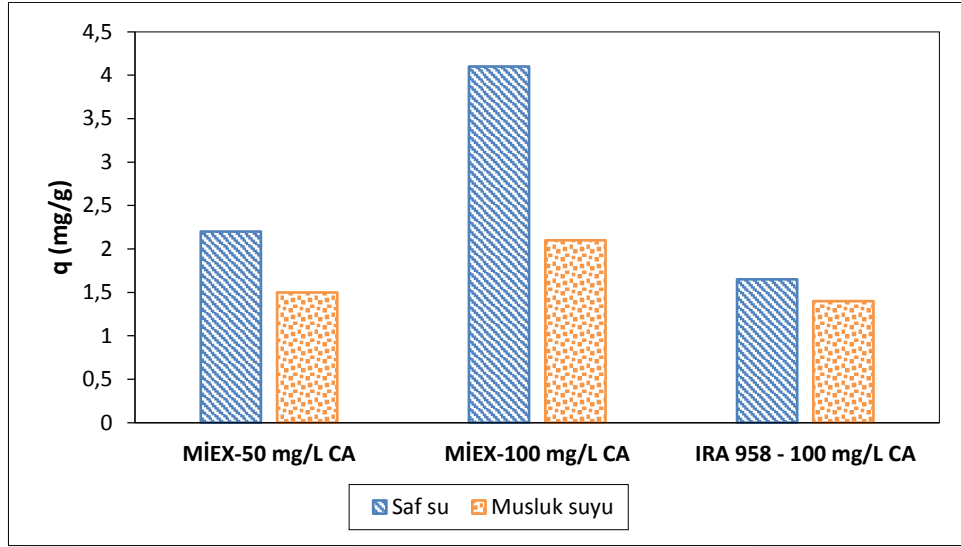
100 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacmindeki klofibrık asit çözeltileri, 0.1 – 0.5 – 1 – 1.5 – 2 – 2.5 – 3 – 3.5 – 4 – 5 – 6 – 7 g Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçine ile uygun temas süresinde (180 dk) 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Şekil 4.26’da iyon değiştirici miktarının bir fonksiyonu olarak birim iyon değiştirici başına tutulan klofibrık asit miktarı ve giderim verimleri verilmiştir. Şekil 4.26’da görüldüğü gibi 6 g iyon değiştirici miktarı ve yukarısında önemli bir değişim olmadığı için uygun iyon değiştirici miktarı 6 g olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, uygun temas süresi (180 dk) ve iyon değiştirici dozunda (6 g) 100 mg/L klofibrık asit konsantrasyonu için Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçinenin iyon değişirme kapasitesi $q = 1.65$ mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.26: Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçine miktarının bir fonksiyonu olarak birim iyon değiştirici reçine başına tutulan klofibrik asit miktarı ve giderim verimi.

4.5. MUSLUK SUYU DENEMELERİ

MİEX reçine ve Amberlite IRA958 reçinenin musluk suyundan klofibrik asit giderimindeki verimlerini bulmak amacıyla İ. Ü. Mühendislik Fakültesi'nin musluk suyu kullanılmıştır. Reçinelerin giderim verimlerini araştırmak üzere 50 - 100 mg/L konsantrasyonunda klofibrik asit içeren musluk suyu ile çalışılmıştır. Her iki reçine için hem saf suda hem de musluk suyunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere MİEX reçinenin klofibrik asit için iyon değiştirme kapasitesi hem musluk suyunda hem saf suda Amberlite IRA958 reğineden daha yüksektir. Musluk suyu ile yapılan denemelerde MİEX reçinenin klofibrik asit için iyon değiştirme kapasitesi %30-50 oranında azalırken Amberlite IRA958'in kapasitesi %15 oranında azalmıştır. Reçinelerin klofibrik asit giderim kapasitelerindeki azalma, musluk suyunda bulunan organik madde ve inorganik anyonlardan kaynaklanmaktadır. Musluk suyunda yapılan analizde 26 mg/L klorür, 35 mg/L sülfat ve 100 mgCaCO₃/L alkalinite tespit edilmiştir. Bölüm 4.2.5.'de bu miktarların tek başlarına bulunmaları durumunda MİEX reğincede yaklaşık %20-30 aralığında kapasite kayıplarına yol açtığı ortaya konmuştur.



Şekil 4.27: MİEX reçine ve Amberlite IRA958 reçine klofibrik asit iyon değiştirme kapasiteleri.

4.6. İYON DEğİŞTİRİCİLERE AİT FTIR SPEKTRUMLARI

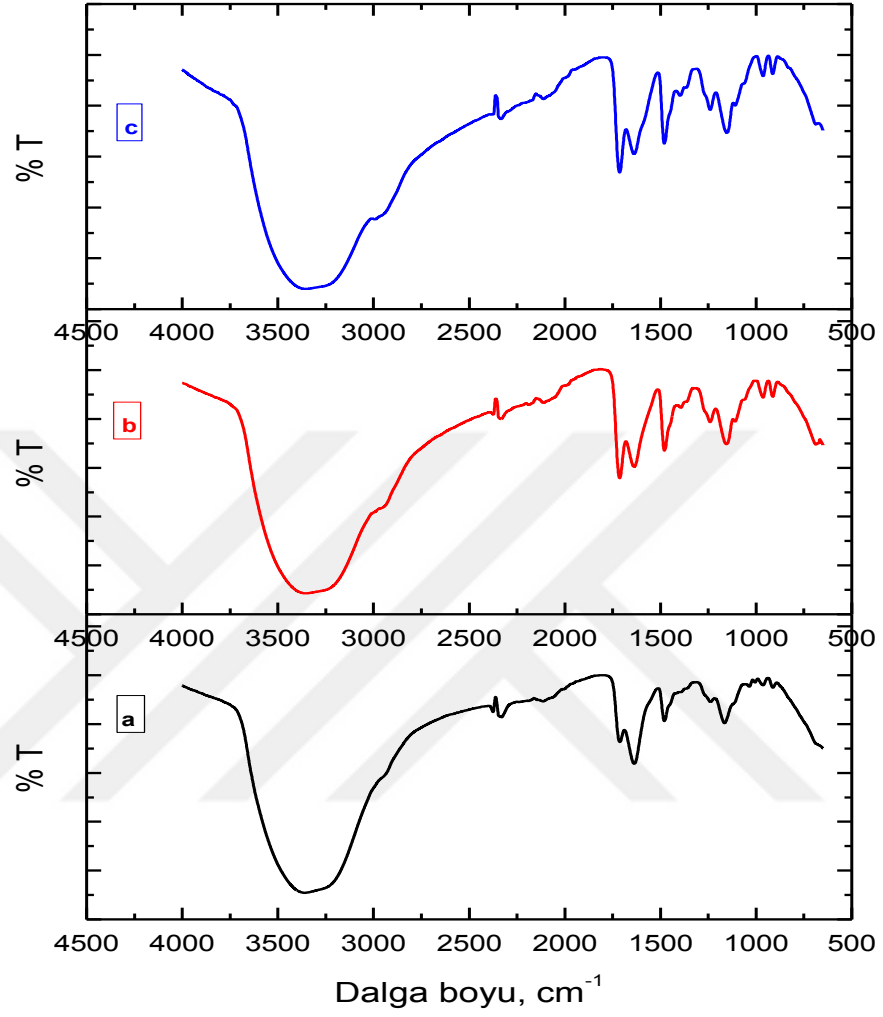
MİEX reçinenin ve anyon değiştirici reçinenin klofibrik asit ile etkileşimlerini incelemek, pik şiddetlerinin değişiminden klofibrik asit-MİEX reçine, klofibrik asit-anyon değiştirici reçine etkileşimini belirlemek ve rejenerasyon sonrası reçinelerde meydana gelebilecek değişimleri gormek için yapılan FTIR analizine ait spektrumlar Şekil 4.28 – 4.31 da verilmiştir. İşlem gormemiş MİEX reçinenin spektrumunda poliakrilik yapıya ve (Metil)₃-N fonksiyonel gruplarına uygun olarak metil gruplarının bağlı olduğu kватerner gruplar (Tablo 4.8) gormlmektedir. Klofibrik asit ile iyon değişiminden sonra MİEX reçinenin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.28) 2943 cm⁻¹ deki C-H bandının daha yuksek dalga boylarına kaydığı (2951 cm⁻¹ ve 2987 cm⁻¹) ve şiddetinin arttığı gormlmüştür. Klofibrik asit iyonlarının tutulması ile meydana gelen en belirgin değişiklikler 1712 cm⁻¹ (C=O gerilme) ve 1480 cm⁻¹ (CH₂ bükülme) bantlarının şiddetinin artmasıdır. 1037 cm⁻¹ C-N gerilme bandı daha yuksek dalga boylarına (1057 cm⁻¹ ve 1059 cm⁻¹) kaymıştır. Rejenerasyon sonrasına ait spektrumlar incelendiğinde spektrumlarda işlem gormemiş MİEX reçineye göre bir farklılık gormmemektedir (Şekil 4.29). Bu sonuç klofibrik asit-MİEX iyon değişiminin geri donüşlü olduğunu ve rejenerasyon işleminin başarılı olduğunu gormtmektedir. MİEX reçine ile musluk suyundan klofibrik asit giderimine ait spektrumlar incelendiğinde (Şekil 4.30) saf suda

yapılan denemeler ile hemen hemen aynı spektrumların elde edildiği görülmüştür. Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin klofibrk asit iyon değişiminden önce ve sonrasına ait FTIR spektrumu Şekil 4.31’de, FTIR bantları ise Tablo 4.9’da verilmiştir. Amberlite IRA958, MİEX reçine gibi poliakrilik bir reçine olduğu için iki reçinenin FTIR spektrumundan elde edilen bantların bir kısmı aynıdır. Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin FTIR spektrumunda klofibrk asit ile iyon değişiminden sonra belirgin bir fark gözlenmemiştir.

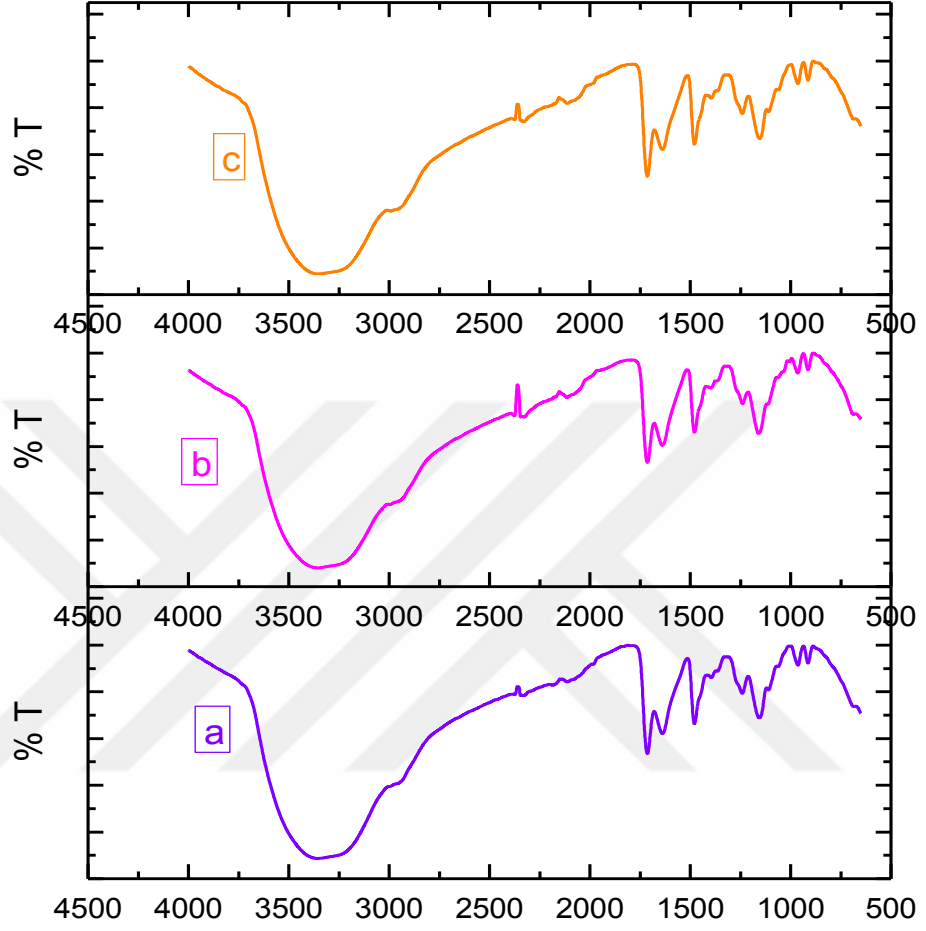
Tablo 4.8: MİEX reçineye ait FTIR bant değerleri.

| FTIR bandı | İşlem görmemiş | 50 mg/L – destile su | 100 mg/L – destile su | 50 mg/L – musluk suyu | 100 mg/L – musluk suyu | Kaynak |
|---|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--------|
| N—H gerilme | 3359 | 3354 | 3354 | 3354 | 3352 | a |
| CH ₂ 'deki C—H kök gerilme | 2942 | 2951 | 2987 | 2953 | 2944 | b |
| C=O gerilme | 1712 | 1713 | 1713 | 1713 | 1713 | b |
| Benzen halkası üzerinde C=C gerilme | 1637 | 1638 | 1638 | 1639 | 1639 | b |
| CH ₃ asimetric açısai bükölme (kuaterner amonyum grubunda) | 1480 | 1480 | 1480 | 1479 | 1479 | c |
| C—O titreşim | 1164 | 1155 | 1152 | 1155 | 1149 | b |
| C—N gerilme | 1037 | 1057 | 1059 | - | - | a |
| C—CH ₃ | 963 | 963 | 963 | 964 | 964 | a |

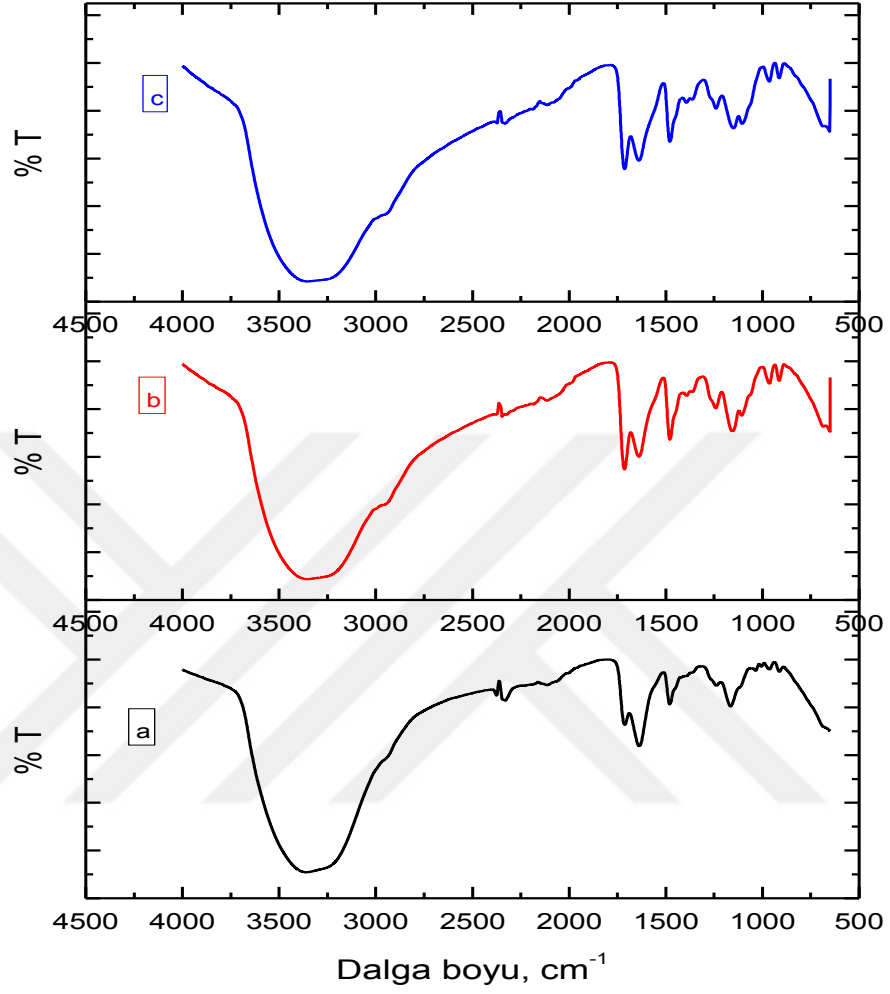
a. Stuart, 2004. b. Wang ve diğ., 2016. c. Jiang ve diğ., 2015.



Şekil 4.28: İşlem görmüş ve görmemiş M1EX reçineye ait FTIR spektrumları (a) işlem görmemiş (b) 50 mg/L klofibrik asit (c) 100 mg/L klofibrik asit.



Şekil 4.29: İşlem görmüş ve görmemiş MİEX reçineye ait FTIR spektrumları (a) rejenerasyon sonrası pH 4 (b) rejenerasyon sonrası pH 6 (c) rejenerasyon sonrası pH 10.

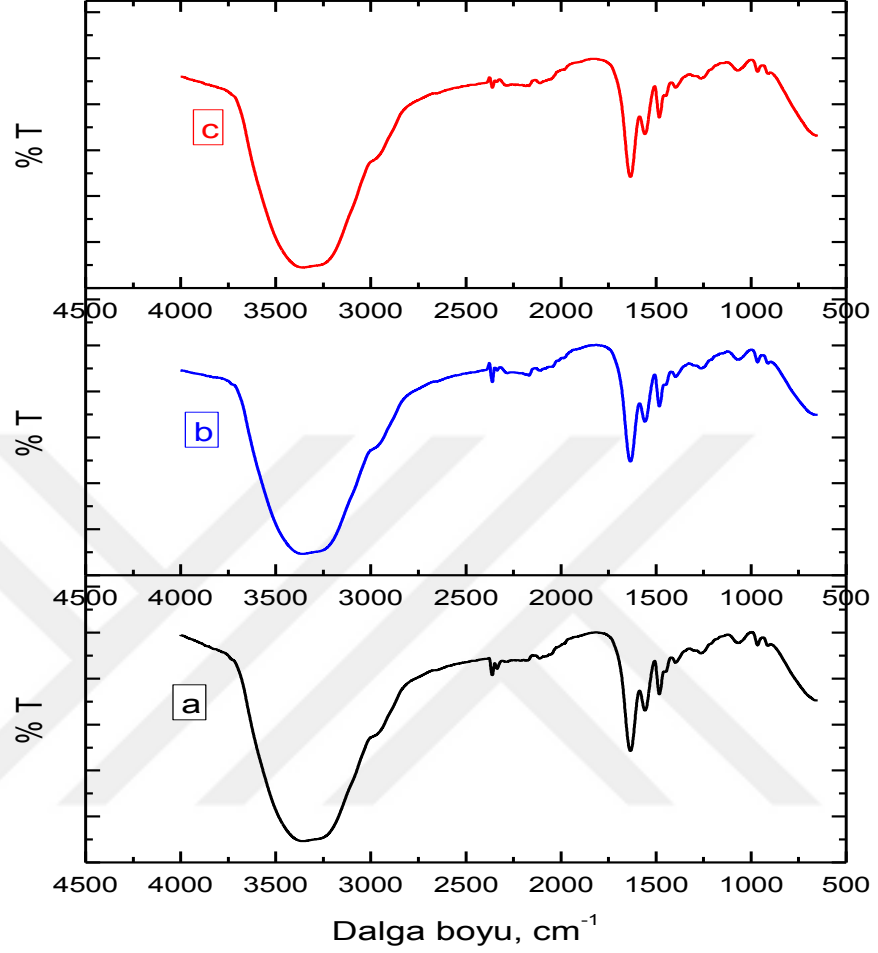


Şekil 4.30: İşlem görmüş ve görmemiş MIEX reçineye ait FTIR spektrumları (a) işlem görmemiş (b) musluk suyu + 50 mg/L klofibrik asit (c) musluk suyu + 100 mg/L klofibrik asit.

Tablo 4.9: Amberlite IRA958 reçineye ait FTIR bant değerleri.

| FTIR bandı | İşlem görmemiş | 100 mg/L – destile su | 100 mg/L – musluk suyu | Kaynak |
|---|----------------|--------------------------|------------------------------|--------|
| N—H gerilme | 3358 | 3358 | 3358 | a |
| CH ₂ 'deki C—H kök gerilme | 2980 | 2975 | 2987 | b |
| C—H gerilmesi | 2361 | 2360 | 2360 | a |
| C—H gerilmesi | 2335 | 2335 | 2335 | a |
| Benzen halkası üzerinde C = C gerilme | 1634 | 1634 | 1634 | b |
| N—H bükülmesi C—N gerilmesi | 1558 | 1558 | 1558 | a |
| CH ₃ asimetrik açısız bükülme (kuaterner amonyum grubunda) | 1483 | 1483 | 1483 | c |
| COO gerilmesi C—N gerilmesi | 1397 | 1397 | 1397 | d |
| C—C—O gerilmesi | 1264 | 1264 | 1264 | a |
| C—N gerilmesi | 1069 | 1070 | 1070 | a |
| C—CH ₃ | 966 | 966 | 966 | a |

a. Stuart, 2004. b. Wang ve diğ., 2016. c. Jiang ve diğ., 2015. d. Magalhaes ve diğ., 2012.

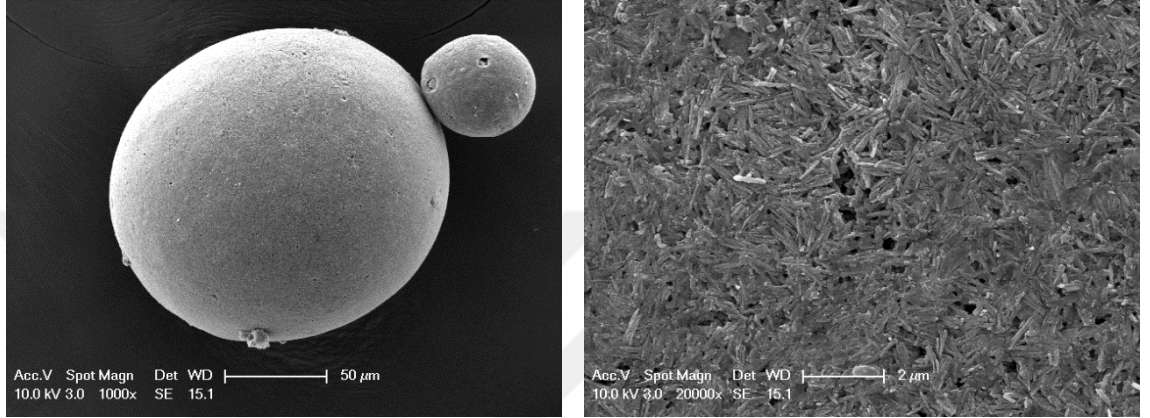


Şekil 4.31: İşlem görmüş ve görmemiş Amberlite IRA958 iyon değiştirici reçineye ait FTIR spektrumları (a) işlem görmemiş (b) 100 mg/L klofibrik asit – destile su (c) 100 mg/L klofibrik asit – musluk suyu.

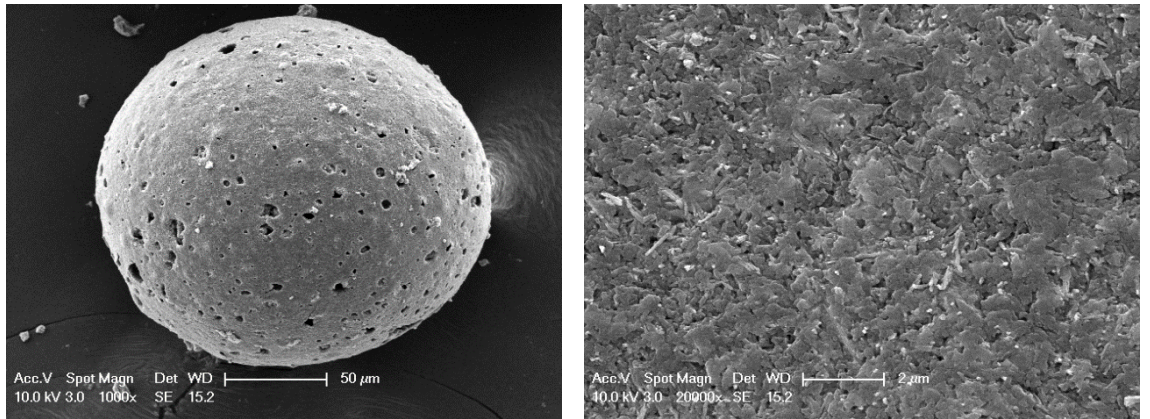
4.7. İYON DEğİŞTİRİCİLERE AİT SEM GÖRÜNTÜLERİ

Yüzey ve por yapılarını, yüzey ve por yapılarında meydana gelen değişimleri görmek için işlem görmüş ve görmemiş MİEX reçine numunelerine, 6. yükleme sonrası (pH = 4 - 6 - 10) MİEX reçine numunelerine, işlem görmüş ve görmemiş anyon değiştirici reçine numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.32 – 4.42 de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında işlem görmemiş MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 reçinenin yüzeylerinin pürüzsüz olduğu, işlem görmüş reçinelerin ise yüzeylerinde pürüzler meydana geldiği açıkça görülebilir. MİEX reçine diğer iyon değiştirici reğinelere kıyasla

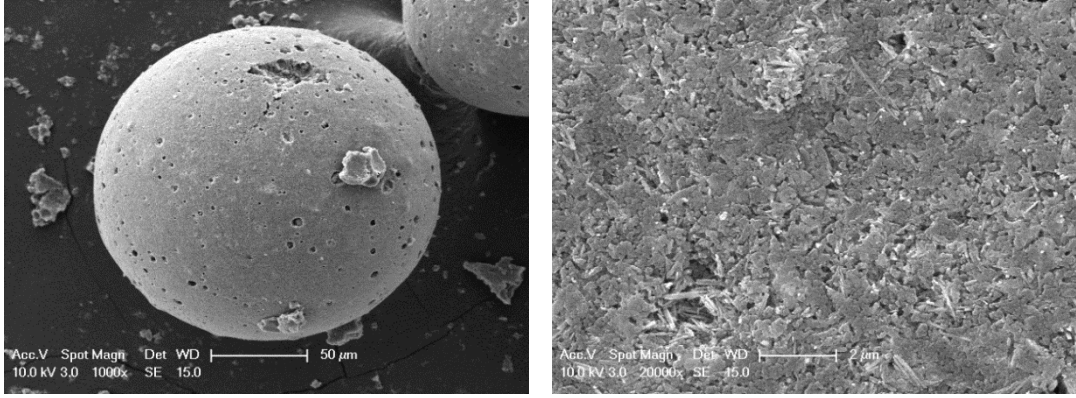
2 – 5 kat daha küçük bir reçinedir. Şekil 4.32 ve Şekil 4.40 daki SEM görüntüleri bunu desteklemektedir. Ayrıca, MİEX'e ait büyütülmüş SEM görüntüsünde manyetikliği sağlayan maghemit (Fe_2O_3) çubukları görülmektedir.



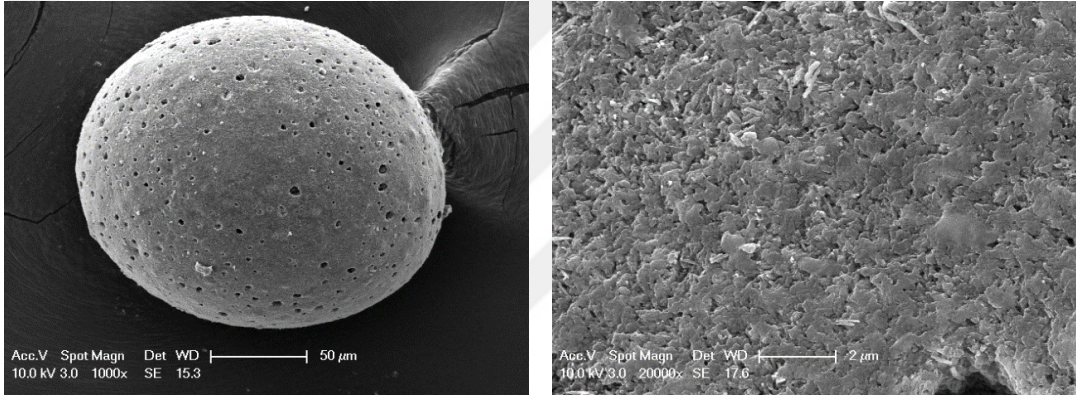
Şekil 4.32: İşlem görmemiş MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



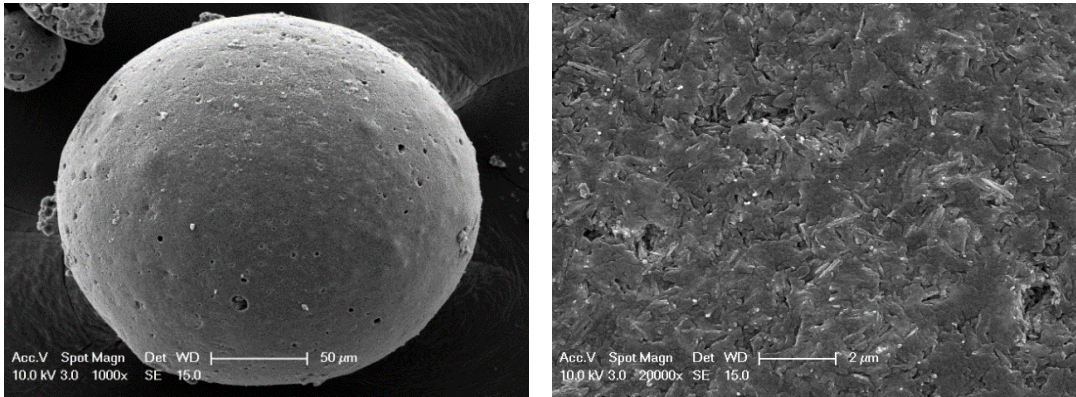
Şekil 4.33: İşlem görmüş ($C = 50 \text{ mg/L}$) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



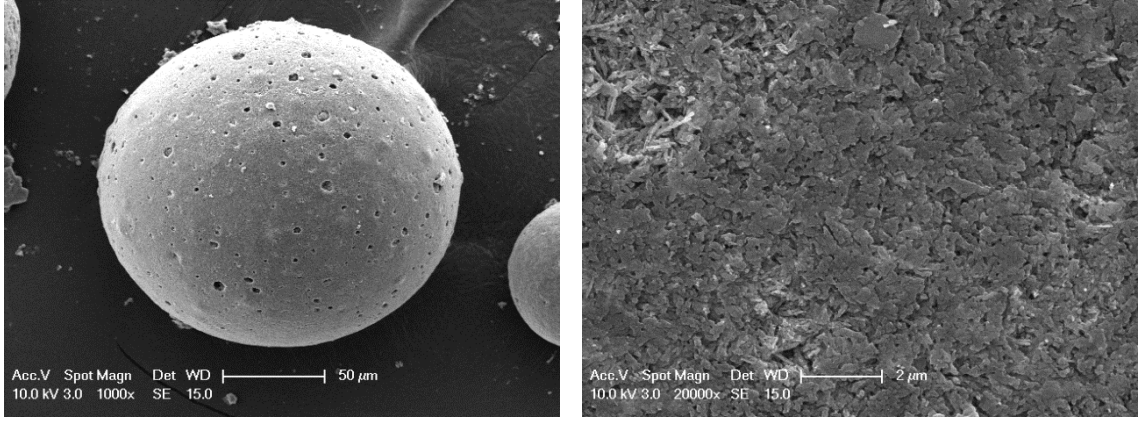
Şekil 4.34: İşlem görmüş ($C = 100$ mg/L) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



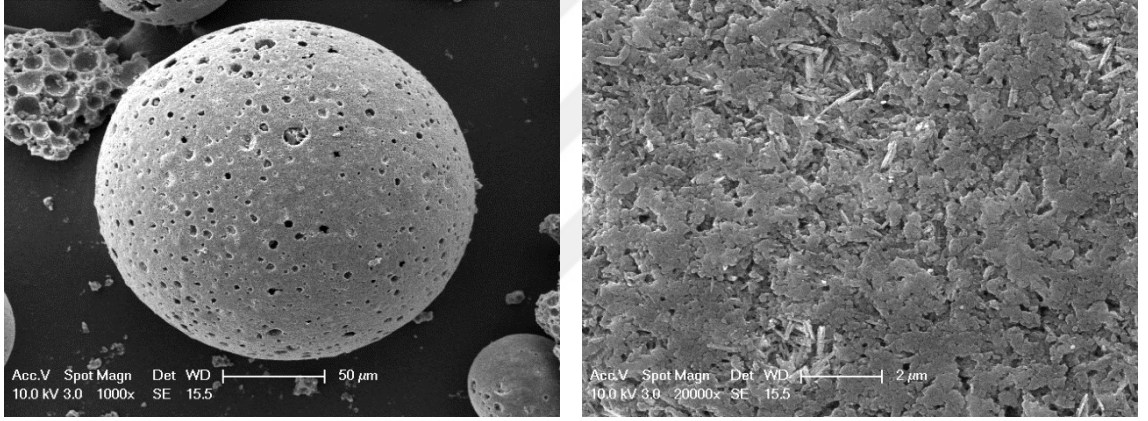
Şekil 4.35: İşlem görmüş (musluk suyu + 50 mg/L klofibrik asit) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



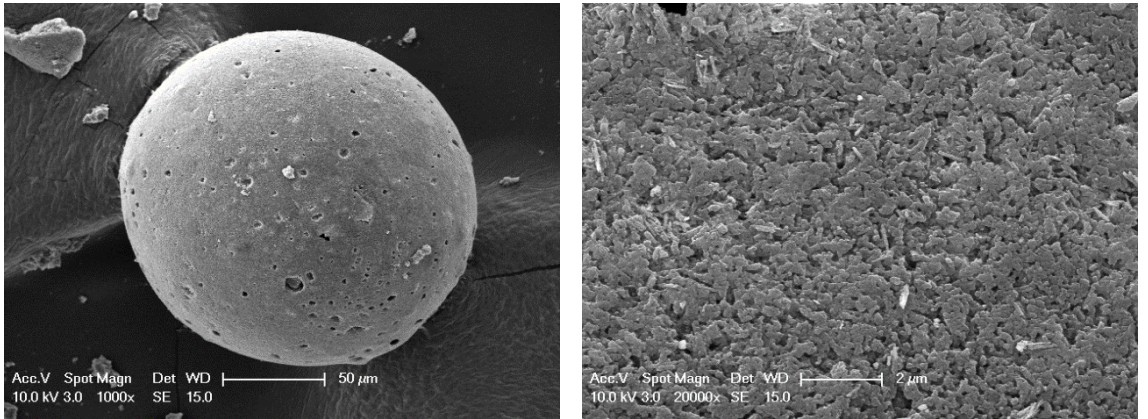
Şekil 4.36: İşlem görmüş (musluk suyu + 100 mg/L klofibrik asit) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



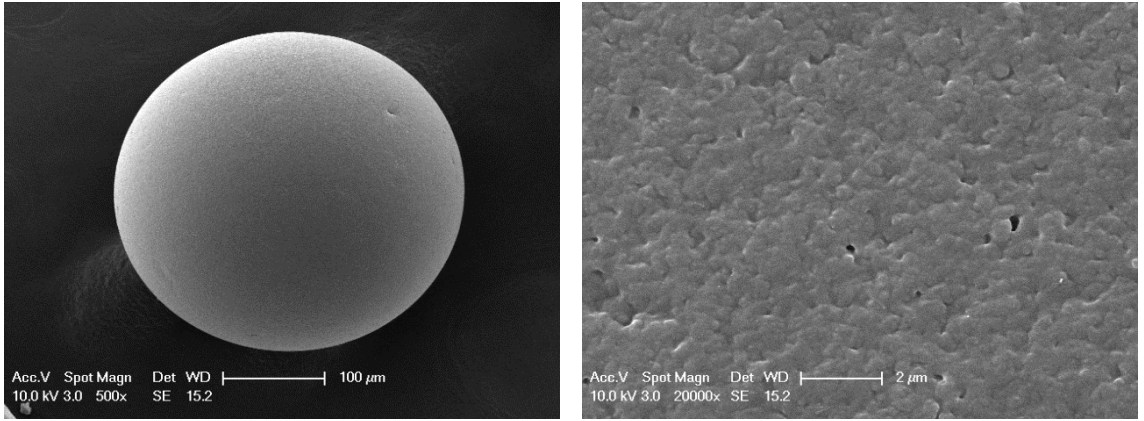
Şekil 4.37: 6. yükleme sonrası (pH 4) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



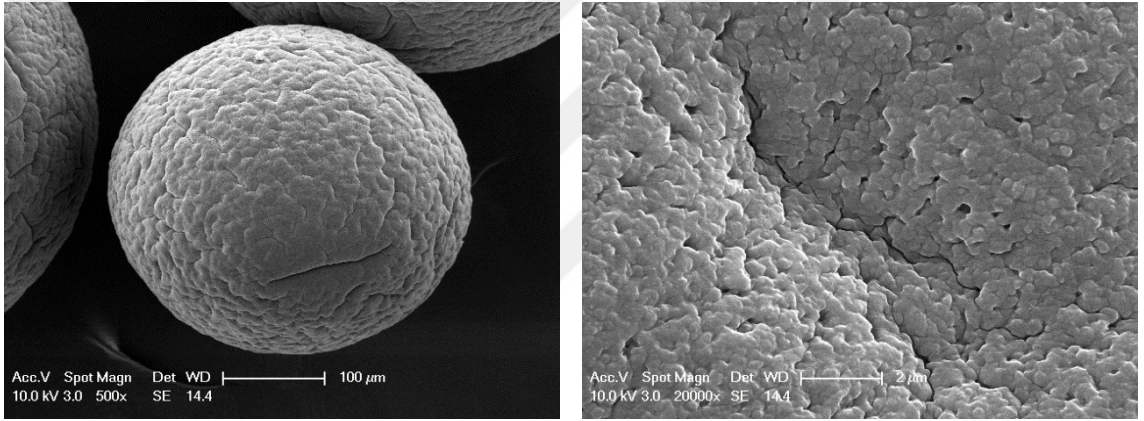
Şekil 4.38: 6. yükleme sonrası (pH 6) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



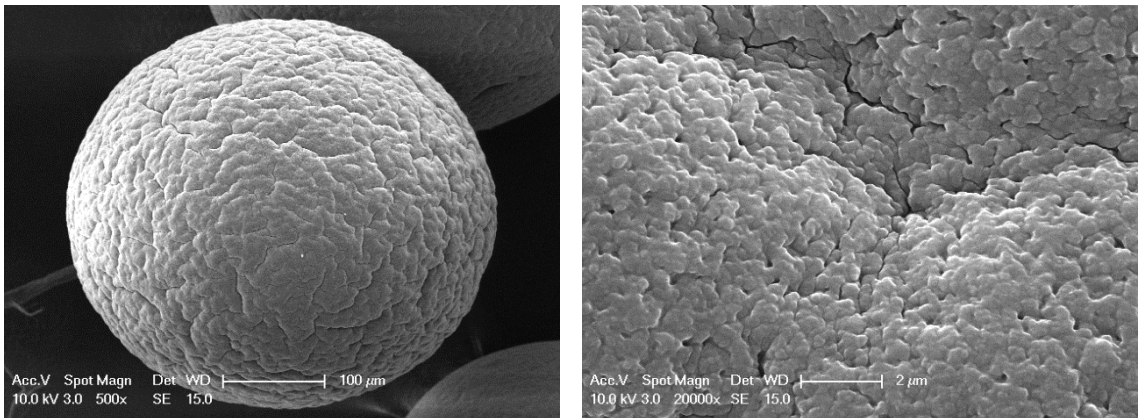
Şekil 4.39: 6. yükleme sonrası (pH 10) MİEX reçineye ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.40: İşlem görmemiş Amberlite IRA958 reçineye ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.41: İşlem görmüş (C = 100 mg/L) Amberlite IRA958 reçineye ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.42: İşlem görmüş (musluk suyu + 100 mg/L klofibrik asit) Amberlite IRA958 reçineye ait SEM görüntüleri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, manyetik iyon değiştirici reçine (MİEX) ile klofibrık asit giderimi incelenmiştir. Bu kapsamda çeşitli işletme koşullarında kesikli ve çoklu yükleme deneyleri gerçekteştirilmiştir. MİEX reçinenin tekrar kullanılabilirliği desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmaları ile belirlenmiştir. MİEX reçine ile klofibrık asit giderim prosesinin işleyişi izoterm, kinetik ve termodinamik modelleri ile irdelenmiştir. MİEX reçine ile klofibrık asit giderimine suda bulunabilecek diğer iyonların etkisinin yanı sıra musluk suyundan klofibrık asit giderimi de araştırılmıştır. MİEX reçinenin klofibrık asit giderim verimi benzer yapıdaki bir ticari anyon değiştirici (Amberlite IRA958) ile karşılaştırılmıştır. Reçinelerin yapısında meydana gelen değişimler FTIR analizleri ve SEM görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir.

MİEX reçine ile klofibrık asit giderimi çalışmalarına başlanmadan önce temin edilen klofibrık asidin kendiliğinden bozunma (self-decomposition) özelliği test edilmiştir. Bu çerçevede yapılan denemelerde başlangıç klofibrık asit konsantrasyonu (C_0) esas alındığında 7 gün içerisinde klofibrık asit konsantrasyonlarında maksimum %5 değişiklik olduğu belirlenmiştir. Birbirine yakın konsantrasyonların elde edilmesi, klofibrık asidin bozunmasının yavaş gerçekteştiğini ve dayanıklı bileşik olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak klofibrık asidin alıcı ortamlarda uzun süre bozunmadan kalabileceği gösterilmiştir.

Yapılan kesikli çalışmalarda klofibrık asidin MİEX reçine ile gideriminde $pH = 4 - 7$ aralığı, $t = 240$ dakika temas süresi ve $m = 26$ mL/L reçine miktarı optimum koşullar olarak bulunmuştur. Konsantrasyon artışının iyon değişimi için bir itici kuvvet etkisi göstermesi nedeniyle birim MİEX reçine tarafından tutulan klofibrık asit miktarı (q) artan başlangıç konsantrasyonu ile artmıştır. Bu sırada giderim veriminde görülen azalmanın nedeni ise fazla miktarda klofibrık asit varlığında MİEX reçinenin sahip olduğu kısıtlı iyon değişimi noktası sayıdır. Kesikli denemeler sonucunda ölçülen klorür konsantrasyonları ile MİEX reçinede tutulan klofibrık asit konsantrasyonları arasında

elde edilen lineerlik klofibrik asit gideriminin iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermiştir.

Suda bulunabilecek diğer iyonların etkisi klorür, karbonat ve sülfat varlığında araştırılmış ve tüm anyonların etkisi birbirine yakın bulunmuştur. Sabit klofibrik asit konsantrasyonunda suda bulunabilecek diğer iyon konsantrasyonunun artışı ile MİEX reçinenin klofibrik asit giderimini en çok etkileyen anyon ise sülfat olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni ise sülfatın araştırılan iyonlar arasında negatif yükü en yüksek olan iyon olmasıdır.

Sıcaklığın iyon değişimine etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları sıcaklığın MİEX-klofibrik asit iyon değişimi prosesinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Çalışılan sıcaklıklar için elde edilen negatif Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), MİEX- klofibrik asit iyon değişimi prosesinin termodinamik olarak uygulanabilir olduğunu ve spontanlığını göstermiştir. Negatif entalpi değeri ($\Delta H^\circ = -26842.6$ kJ/mol) reaksiyonun ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur. Entropi değişimindeki negatif değer ($\Delta S^\circ = -64.3$ J/molK) ise katı/sıvı arayüzeyindeki dzensizlikteki azalmaya işaret etmiştir. Aktivasyon enerjisi değeri -0.00257 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen düşük aktivasyon enerjisi değeri fiziksel etkileşimin daha baskın olduğunu göstermiştir.

MİEX- klofibrik asit iyon değişimi mekanizmasını ortaya koymak amacıyla deneysel verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich ve BET izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. En yüksek korelasyon katsayısının ($R^2 = 0.9931$) ve en düşük ortalama yüzde hatanın ($\% \epsilon = 2.9$) elde edildiği Freundlich izoterm modeli en uygun model olarak belirlenmiştir. Freundlich modelinin uygunluğu, MİEX yüzeyinde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin iyon değişiminde görev aldığını göstermektedir. Freundlich sabiti $n = 0.397$ olarak bulunmuştur ve bu sonuç iyon değişimi prosesinin elverişli olduğunu ortaya koymuştur.

Çalışmada reaksiyon ve difüzyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi ayrı ayrı modellenmiştir. Yüksek korelasyon katsayıları ($R^2 = 0.999 - 1$), düşük ortalama yüzde hatalar ($\% \epsilon = 1 - 3.2$) ve birbirine çok yakın deneysel-teorik iyon değişimi kapasiteleri (q_{den} ve q_{hes}) Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetiğinin reaksiyon esaslı kinetik modeller arasında en uygun model olduğunu göstermiştir. Bu kinetik modelin uygunluğu

reaksiyon hızının aktif yüzey noktası sayısı ile doğru orantılı olduğu proseslere işaret eder. Hız sabiti k_2 , klofibrik asit konsantrasyonunun artışı ile azalırken sıcaklık artışı ile artmaktadır. Birim MİEX tarafından tutulan klofibrik asit miktarı 308 °K ve 318 °K için hemen hemen aynı iken (2.08 ve 2.1 mg/g), 298 °K için bir miktar daha fazla bulunmuştur (2.19 mg/g). MİEX-klofibrik asit iyon değişimi reaksiyonunun esas olarak konsantrasyon artışından etkilendiği ve sıcaklığın etkisinin düşük olduğu ortaya konmuştur. Bu sonuçlar iyon değişimi prosesini işaret etmektedir.

Difüzyon esaslı kinetik modeller irdelendiğinde Weber partikül içi difüzyonunda $q - t^{1/2}$ doğrusunun iki parçalı olduğu, lineer olduğu ve orjinden geçmediği görülmektedir. Bu durum partikül içi difüzyonun reaksiyonda etkili olduğunu ancak hız belirleyici basamak olmadığını göstermiştir. En uygun difüzyon esaslı kinetik model olarak por ve yüzey kütle difüzyonu belirlenmiştir. Modelden elde edilen por ve yüzey kütle difüzyonu katsayıları ($D = 0.0129 \times 10^{-8} - 9.184 \times 10^{-8}$) kemisorpsiyonu işaret etmektedir. Bu sonuç yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir.

pH 4 – 10 aralığında saf su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları klofibrik asidin saf suda yalnızca %2-3 oranında desorbe edilebildiğini göstermiştir. Bu sonuç MİEX reçinenin tekrar kullanılabilmesi için kimyasal kullanılarak rejenerasyon yapılması gerektiğini ortaya koymuştur.

2 M NaCl ile gerçekleştirilen her bir rejenerasyon işleminden sonra MİEX reçinelerin klofibrik asit kapasitesi tekrar belirlenmiştir. Deney sonuçları pH 4’de gerçekleştirilen iyon değişimi prosesleri için 6 döngüden sonra MİEX reçinesinin kapasitesinin %95’inin kullanılabildiğini göstermiştir. pH 7 için 4 döngüden sonra ve pH 10 içinse 5 döngüden sonra klofibrik asit için iyon değişimi kapasitesinde azalma görülmüştür. Saf suda elde edilen düşük desorpsiyon değerleri MİEX reçine ve klofibrik asit arasında bir iyon değişimi mekanizması olduğunu göstermiştir. NaCl rejenerasyonu sonucunda elde edilen yüksek rejenerasyon verimleri de bu sonucu desteklemiştir.

Sürekli olarak çalıştırılan bir proseste MİEX reçinenin performansını değerlendirmek için çoklu yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre yatak hacmi arttıkça klofibrik asit konsantrasyonu artmış ve giderim kapasitesi azalmaya başlamıştır.

Daha düşük yatak hacimleriyle çalışılarak klofibrik asit çıkış konsantrasyonunun dengede olduğu yatak hacmi belirlenmelidir.

MİEX reçinenin klofibrik asit giderim performansını karşılaştırmak amacıyla konvansiyonel ticari bir anyon değiştirici olan Amberlite IRA958 reçine ile kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kesikli çalışmalar sonucunda Amberlite IRA958-klofibrik asit iyon değişimi prosesinde ($t = 180$ dk) MİEX- klofibrik asit iyon değişimi prosesine ($t = 240$ dk) göre daha kısa sürede dengeye gelindiği görülmüştür. Ancak denge koşullarında gerekli olan iyon değiştirici dozu MİEX reçine için çok daha azdır ($2.2 \text{ g} \ll 6 \text{ g}$). Ayrıca MİEX reçinenin iyon değişimi kapasitesi ($q = 2.2 \text{ mg/g}$) Amberlite IRA958 reçinenin iyon değişimi kapasitesinin ($q = 1.65 \text{ mg/g}$) yaklaşık 1.3 katı olarak belirlenmiştir. Bu durumda klofibrik asit giderimi için MİEX reçine hem daha verimli hem de daha ekonomik olarak öne çıkmaktadır.

Musluk suyundan klofibrik asit giderimi çalışmaları sonucunda MİEX reçinenin klofibrik asit iyon değiştirme kapasitesinde %30-50 oranında azalma, Amberlite IRA958'in iyon değiştirme kapasitesinde ise %15 oranında azalma görülmüştür. Reçinelerin klofibrik asit giderim kapasitelerinde görülen azalma, musluk suyundaki organik madde ve inorganik anyonlar varlığından kaynaklanmaktadır.

MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin klofibrik asit ile etkileşimlerini incelemek ve rejenerasyon sonrası reçinelerde meydana gelebilecek değişimleri görmek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. İşlem görmemiş MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin spektrumlarında poliakrilik yapıya ve (Metil)₃-N fonksiyonel gruplarına uygun olarak metil gruplarının bağlı olduğu kuaterner gruplar görülmüştür. Klofibrik asit ile iyon değişiminden sonra MİEX reçinenin spektrumunda 2943 cm^{-1} deki C-H bandının daha yüksek dalga boylarına kaydığı (2951 cm^{-1} ve 2987 cm^{-1}) ve şiddetinin arttığı görülmüştür. Klofibrik asit iyonlarının tutulması ile meydana gelen en belirgin değişiklikler 1712 cm^{-1} (C=O gerilme) ve 1480 cm^{-1} (CH₂ bükülme) bantlarının şiddetinin artmasıdır. 1037 cm^{-1} C-N gerilme bandı daha yüksek dalga boylarına (1057 cm^{-1} ve 1059 cm^{-1}) kaymıştır. Rejenerasyon sonrasına ait spektrumlarda MİEX reçinenin yapısında bir farklılık görülmemesi MİEX- klofibrik asit iyon değişiminin geri dönüşlü olduğunu ve rejenerasyon işleminin başarılı olduğuna

işaret etmektedir. Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin FTIR spektrumunda klofibrk asit ile iyon değişiminden sonra belirgin bir fark gözlenmemiştir.

MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 anyon değiştirici reçinenin yüzey ve por yapılarında iyon değişiminden sonra meydana gelebilecek değişimleri görmek amacıyla SEM görüntüleri incelenmiştir. MİEX reçineye ait büyütölmüş SEM görüntüsünde manyetikliği sağlayan maghemit (Fe_2O_3) çubukları görölmüştür. SEM görüntülerinde; işlem görmemiş MİEX reçinenin ve Amberlite IRA958 reçinenin yüzeylerinin pürüzsüz olduğu, iyon değişiminden sonra ise reçinelerin yüzeylerinde pürüzler meydana geldiği görölmüştür.

Yürütölen bu tez çalışması suda bulunma olasılığı yüksek olan klofibrk asidin MİEX reçine ile başarılı olarak giderilebileceğini göstermiştir. Çalışma MİEX reçinenin klofibrk asit giderim mekanizmasının iyon değişimi olduğunu ve geri dönüşlü olduğunu ortaya koymuştur. Benzer yapıdaki bir anyon değiştiriciden daha yüksek bir iyon değişimi kapasitesinin olmasının yanı sıra manyetik özelliği nedeniyle sulu çözeltilerden ayrılması daha kolay olması nedeniyle MİEX reçine klofibrk asit gideriminde öne çıkmıştır. Sonuç olarak MİEX reçinenin genelde sulardan negatif yüklü mikrokirletici gideriminde özelde de klofibrk asit giderimi için uygun bir alternatif olacağı ortaya konmuştur. MİEX reçinenin sulardan klofibrk asit gideriminde arıtma tesislerinde kullanılabilirliğinin daha etkin bir şekilde ortaya konabilmesi açısından daha düşük konsantrasyon aralıklarında ($\mu g/L$ - ng/L) çalışılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgün, T., 1999, *Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aksakal, O., Uçun, H., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L., *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1 – 3), 666 – 672.
- Aksu, Z., Kabasakal, E., 2004, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 35 (3), 223 – 240.
- Apell, J.N., Boyer, T.H., 2010, Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness, *Water Research*, 44 (8), 2419 – 2430.
- APHA, AWWA, WEF, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition.
- Asakura, H., Matsuto, T., 2009, Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency, *Waste Management*, 29 (6), 1852 – 1859.
- Boyer, T.H., Singer, P.C., 2008, Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange, *Environmental Science and Technology*, 42 (2), 608 – 613.
- Boyer, T.H., Singer, P.C., 2006, A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions, *Water Research*, 40 (15), 2865 – 2876.
- Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T.H., Mawhinney, D.B., 2006, Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Science Total Environmental*, 366 (2 – 3), 772 – 783.
- Buser, H-R., Müller, M.D., 1998, Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea, *Environmental Science and Technology*, 32 (1), 188 – 192.
- Chatzopoulos, D., Varma, A., Irvine, R.L., 1993, Activated Carbon Adsorption and Desorption of Toluene in the Aqueous Phase, *AIChE Journal*, 39 (12), 2027 – 2041.
- Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C.K., Kimi M.Y., Kim, H.S., 2008, Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea, *Science Total Environmental*, 405, 120 – 128.

- De la Cruz, N., Gimenez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., Pulgarin, C., 2012, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Research*, 46 (6), 1947 – 1957.
- Demircan, Z., 2001, *Adsorpsiyon kolonlarında 'break-through' eğrilerinin sayısal çözüm teknikleri ile tahmin edilmesi. Manyetik olarak stabilize edilmiş akışkan yataklardaki uygulamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması: Ağır metal iyonlarının sorpsiyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ding, L., Deng, H., Wu, C., Han, X., 2012a, Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin, *Chemical Engineering Journal*, 181 – 182, 360 – 370.
- Ding, L., Wu, C., Deng, H., Zhang, X., 2012b, Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 376 (1), 224 – 232.
- Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy, Amending and Subsequently Repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and Amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.
- Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy.
- Dizge, N., Aydiner, C., Demirbaş, E., Kobyay, M., Kara, S., 2008, Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3), 737 – 746.
- Dordio, A.V., Estevao Cadeias, A.J., Pinto, A.P., Teixeira da Costa, C., Palace Carvalho, A.J., 2009, Preliminary media screening for application in the removal of clofibric acid, carbamazepine and ibuprofen by SSF-constructed wetlands, *Ecological Engineering*, 35 (2), 290 – 302.
- EC, 2014, European Commission, Directorate General Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, H01-Water Research Unit. JRC Science and Policy Reports, Development of the 1st Watch List under the Environmental Quality Standards Directive.
- Fearing, D.A., Banks, J., Guyetand, S., Monfort Eroles, C., Jefferson, B., Wilson, D., Hillis P., Campbell A.T., Parsons, S.A., 2004, Combination of ferric and MIEX for the treatment of a humic rich water, *Water Research*, 38 (10), 2551 – 2558.
- Fil, B.A., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A.E., Bayar, S., 2012, Adsorption of Ni(II) on ion exchange resin: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (9), 1232 – 1238.

- Fogler, H. S., 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall PTR, New Jersey, ISBN: 0-13-973785-5.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010, Insight into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2 – 10.
- Gao, Y., Deshusses, M.A., 2011, Adsorption of clofibric acid and ketoprofen onto powdered activated carbon: Effect of natural organic matter, *Environmental Technology*, 32 (15), 1719 – 1727.
- Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quinones, O., Trenholm, R.A., Snyder, S.A., 2011, Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection, *Water Research*, 45 (5), 2155 – 2165.
- Gode, F., Pehlivan, E., 2003, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 100 (1 – 3), 231 – 243.
- Gözmen, B., Erbatır, G., Erbatır, O., 2003, Klofibrik Asidin Elektro-Fenton Ortamında Bozundurulması, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4 (1), 11 – 18.
- Grover, D.P., Zhou, J.L., Frickers, P.E., Readman, J.W., 2011, Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2 – 3), 1005 – 1011.
- Guibal, E., Milot, C., Tobin, J.M., 1998, Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 1454 – 1463.
- Han, X., Wang, W., Ma, X., 2011, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chemical Engineering Journal*, 171 (1), 1 – 8.
- Hans, R., Senanayake, G., Dharmasiri, L.C.S., Mathes, J.A.P., Kim, D.J., 2016, A preliminary batch study of sorption kinetics of Cr (VI) ions from aqueous solutions by a magnetic ion exchange (MIEX) resin and determination of film/pore diffusivity, *Hydrometallurgy*, 164, 208 – 218.
- Heberer, T., Schmidt-Baumler, K., Stan, H.J., 1998, Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part I: Drug Residues and other Polar Contaminants in Berlin Surface and Groundwater, *Clean – Soil, Air, Water*, 26 (5), 272 – 278.
- Heberer, T., Stan, H.J., 1997, Determination of Clofibric Acid and N-(Phenylsulfonyl)-Sarcosine in Sewage, River and Drinking Water, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 67 (1 – 4), 113 – 124.
- Heberer, T., Verstraeten, I.M., Meyer, M.T., Mechlinski, A., Reddersen, K., 2001, Occurrence and Fate of Pharmaceuticals During Bank Filtration – Preliminary

- Results From Investigations in Germany and the United States, *Journal of Contemporary Water Research and Education*, 120 (1), 4 – 17.
- Hernandez-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J., 2011, Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon, *Water Research*, 45 (9), 2887 – 2896.
- Hernando, M.D., Heath, E., Petrovic, M., Barcelo, D., 2006, Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 985 – 991.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998a, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76 (4), 822 – 827.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998b, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Trans IChemE*, 76B, 332 – 339.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999, Pseudo – second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451 – 465.
- Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., 2002, Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141 (1), 1 – 33.
- Hsu, S., Singer, P.C., 2010, Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange, *Water Research*, 44 (7), 2133 – 2140.
- IXOM Watercare Inc. Broşür, 2016.
- Jermann, D., Pronk, W., Boller, M., Schaefer, A., 2009, The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 329 (1 -2), 75 – 84.
- Jiang, M., Yang, W., Zhang, Z., Yang, Z., Wang, Y., 2015, Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins, *Journal of Environmental Sciences*, 31, 226 – 234.
- Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K., Winnicki, T., 2008, Water treatment using MIEX[®]DOC/ultrafiltration process, *Desalination*, 221 (1 – 3), 338 – 344.
- Kayacan, S., 2007, *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, M.K. and Zoh, K.D., 2016, Occurrence and removals of micropollutants in water environment, *Environmental Engineering Research*, 21 (4), 319 – 332.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Synder, S.A., 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41 (5), 1013 – 1021.

- Kitis, M., Harman, B.İ., Yiğit, N.O., Beyhan, M., Nguyen, H., Adams, B., 2007, The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX), *Reactive and Functional Polymers*, 67 (12), 1495 – 1504.
- Klecka, G.M., Staples C.A., Clark, K.E., van der Hoeven, N., Thomas, D.E., Hentges, S.G., 2009, Exposure analysis of bisphenol A in surface water systems in North America and Europe, *Environmental Science and Technology*, 43, 6145 – 6150.
- Kumar, K.S., Priya, S.M., Peck, A.M., Sajwan, K.S., 2010, Mass loadings of triclosan and triclocarbon from four wastewater treatment plants to three rivers and landfill in Savannah, Georgia, USA, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58 (2), 275 – 285.
- Li, W., Lu, S., Qiu, Z., Lin, K., 2010, Clofibric acid degradation in UV₂₅₄/H₂O₂ process: Effect of temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1 – 3), 1051 – 1057.
- Liu, Z., Yan, X., Drikas, M., Zhou, D., Wang, D., Yang, M., Qu, J., 2011, Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism, *Journal of Environmental Sciences*, 23 (3), 381 – 387.
- LiverTox, Fibrates, <http://livertox.nlm.nih.gov/Fibrates.htm> (Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2017).
- Loos, R., Carvalho, R., Antonio, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013, EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Research*, 47 (17), 6475 – 6487.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010b, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Research*, 44 (14), 4115 – 4126.
- Loos, R., Locoro, G., Contini, S., 2010a, Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis, *Water Research*, 44 (7), 2325 – 2335.
- Lu, X., Shao, Y., Gao, N., Chen, J., Zhang, Y., Wang, Q., Lu, Y., 2016, Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin, *Chemosphere*, 161, 400 – 411.
- Magalhaes, A.S.G., Neto, M.P.A.; Bezerra, M.N., Ricardo, N.M.P.S., Feitosa, J.P.A., 2012, Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly (sodium acrylate – CO – acrylamide) superabsorbent hydrogels, *Quimica Nova*, 35 (7), 1464 – 1467.

- Manassero, A., Zacarias, S.M., Satuf, M.L., Alfano, O.M., 2016, Intrinsic kinetics of clofibric acid photocatalytic degradation in a fixed-film reactor, *Chemical Engineering Journal*, 283, 1384 – 1391.
- McKay, G., 1996, *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*, CRC Pres, USA, 0-8493-6920-7.
- Mergen, M.R.D., Jefferson, B., Parsons, S.A., Jarvis, P., 2008, Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use, *Water Research*, 42 (8 – 9), 1977 – 1988.
- Mestre, A.S., Naboço, A., Figueiredo, P.L., Pinto, M.L., Santos, M.S.C.S., Fonseca, I.M., 2016, Enhanced clofibric acid removal by activated carbons: Water hardness as a key parameter, *Chemical Engineering Journal*, 286, 538 – 548.
- Morasch, B., Bonvin, F., Reiser, H., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., Perazzolo, C., Chevre, N., Kohn, T., 2010, Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: micropollutant removal between wastewater and raw drinking water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (8), 1658 – 1668.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006, Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research*, 40, 3297 – 3303.
- Neale, P.A., Mastrup, M., Borgmann, T., Schafer, A.I., 2010, Sorption of micropollutant estrone to a water treatment ion exchange resin, *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 311 – 317.
- Neale, P.A., Schafer, A.I., 2009, Magnetic ion exchange: Is there potential for international development?, *Desalination*, 248, 160 – 168.
- Nguyen, T.V., Zhang, R., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Kandasamy, J., Mathes, P., 2011, Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX), *Desalination*, 276 (1 – 3), 96 – 102.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53, 655 – 665.
- Özcanlı, F.İ., 2012, *Peloid Kullanılarak Pb^{+2} , Ag^{+} , Cd^{+2} ve Hg^{+2} 'nin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Phetrak, A., Lohwacharin, J., Takizawa, S., 2016, Analysis of trihalomethane precursor removal from sub-tropical reservoir waters by a magnetic ion exchange resin using a combined method of chloride concentration variation and surrogate organic molecules, *Science of the Total Environment*, 539, 165 – 174.

- Sadmani, A.H.M.A., Andrews, R.C., Bagley, D.M., 2014, Rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltration as a function of source water humic substances, *Journal of Water Process Engineering*, 2, 63 – 70.
- Salgado, R., Oehmen, A., Carvalho, G., Noronha, J.P., Reis, M.A.M., 2012, Biodegradation of clofibric acid and identification of its metabolites, *Journal of Hazardous Materials*, 241 – 242, 182 – 189.
- Sato, K., 2004, *Rejection of hydrophilic pharmaceutical substances by NF/RO membrane considering ground water recharge with treated wastewater*, Master Thesis, Tokyo University of Technology.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., Gunten, U., Wehrli, B., 2006, The Challenge of Micropollutants in Aquatic System, *Science*, 313 (5790), 1072 – 1077.
- Schweiger, B., Kim, J., Kim, Y.J., Ulbricht, M., 2015, Electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole film for sensing of clofibric acid, *Sensors*, 15 (3), 4870 – 4889.
- Sigma – Aldrich Broşür, 2016.
- Smith, J. M., 1970, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, Inc., USA.
- Sontheimer, H., Frick, B.R., Fettg, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G., 1985, *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, ISBN: 3-922671-11-X.
- Stuart, B., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., England.
- Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2009, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation, *Bioresource Technology*, 100 (7), 2138 – 2146.
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q., 2010, Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, *Water Research*, 44 (2), 417 – 426.
- Tang, Y., Liang, S., Guo, H., You, H., Gao, N., Yu, S., 2013, Adsorptive characteristics of perchlorate from aqueous solutions by MIEX resin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 417, 26 – 31.
- Tao, Q., Xu, Z., Wang, J., Liu, F., Wan, H., Zheng, S., 2010, Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131 (1 – 3), 177 – 185.
- T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği, 30.11.2012 tarihli Resmi Gazete, Sayı: 28483.

- T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 10 Ağustos 2016 tarihli Resmi Gazete, Sayı: 29797.
- Tien, C., 1994, *Adsorption Calculations and Modeling*, Betterworth-Heinemann, USA, ISBN: 0-7506-9121-2.
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003, Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen and Naproxen in Surface Waters, *Environmental Science and Technology*, 37 (6), 1061 – 1068.
- Urano, K., Tachikawa, H., 1991, Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 1897 – 1899.
- Vergili, İ., 2000, *İyon Değiştiricilerle Su Arıtımında Sık Rastlanan Sorunlar ve Çözüm Araştırmaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Vergili, İ., Gençdal, S., 2017, Removal of organic matter and etodolac from pharmaceutical industry wastewater by PAC adsorption, *Water Environment Reseach*, 89, 641 – 651.
- Vergili, İ., Soltobaeva, G., Kaya, Y., Gönder, Z.B., Çavuş, S., Gürdağ, G., 2013, Study of the Removal of Pb (II) Using a Weak Acidic Cation Resin: Kinetics, Thermodynamics, Equilibrium, and Breakthrough Curves, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 9227 – 9238.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barcelo, D., 2010, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydrology*, 389 (3 – 4), 416 – 428.
- Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Petrinic, I., Luxbacher, T., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C., 2009, Influence of membrane fouling bby (pretreated) surface water on rejection on pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 330 (1 – 2), 90 – 103.
- Wang, J., Li, H., Shuang, C., Li, A., Wang, C., Huang, Y., 2015, Effect of pore structure on adsorption behavior of ibuprofen by magnetic anion exchange resins, *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 94 – 100.
- Wang, L., Ma, S., Zhao, B., Li, J., Zhang, Z., Guo, X., Cao, H., 2016, Removal of di-n-butyl phthalate from aqueous solution by MIEX, *CIESC Journal*, 67 (5), 2093 – 2100.
- Wang, T., Pan, X., Ben, W., Wang, J., Hou, P., Qiang, Z., 2017, Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin, *Journal of Environmental Sciences*, 52, 111 – 117.

- Wert, E.C., Edwards-Brandt, J.C., Singer, P.C., Budd, G.C., 2015, Evaluating Magnetic Ion Exchange Resin (MIEX) Pretreatment to Increase Ozone Disinfection and Reduce Bromate Formation, *Ozone: Science & Engineering*, 27, 371 – 379.
- Xu, J., Xu, W., Wang, D., Sang, G., Yang, X., 2016, Evaluation of enhanced coagulation coupled with magnetic ion exchange (MIEX) in natural organic matter and sulfamethoxazole removals: The role of Al-based coagulant characteristic, *Separation and Purification Technology*, 167, 70 – 78.
- Yangali-Quintanilla, V.A., 2010, *Rejection of emerging organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis membranes: Effects of fouling, modelling and water reuse*, Thesis (PhD), Delft University of Technology.
- Yu, Y., Huang, Q., Wang, Z., Zhang, K., Tang, C., Cui, J., Feng, J., Peng, X., 2011, Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China, *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (4), 871 – 878.
- Zhang, X., Lu, X., Li, S., Zhong, M., Shi, X., Luo, G., Ding, L., 2014, Investigation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto MIEX resin: Optimization using response surface methodology, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4), 1835 – 1841.

ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler | |
|------------------|--|
| Adı Soyadı | Rabia ALTUNTERİM |
| Doğum Yeri | Sultanbeyli |
| Doğum Tarihi | 16.08.1992 |
| Uyruğu | <input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer: |
| Telefon | - |
| E-Posta Adresi | r.altunterim@gmail.com |
| Web Adresi | - |



| Eğitim Bilgileri | |
|------------------|-----------------------|
| Lisans | |
| Üniversite | Atatürk Üniversitesi |
| Fakülte | Mühendislik Fakültesi |
| Bölümü | Çevre Mühendisliği |
| Mezuniyet Yılı | 2014 |

| Yüksek Lisans | |
|------------------|----------------------------------|
| Üniversite | İstanbul Üniversitesi |
| Enstitü Adı | Fen Bilimleri Enstitüsü |
| Anabilim Dalı | Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı |
| Programı | Çevre Mühendisliği Programı |
| Mezuniyet Tarihi | 2017 |