



**T. C.
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK SULARDAN ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİK BİSFENOL A’NIN
GİDERİMİ İÇİN PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail ALOMARI

(20179226009)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Uğur SALGIN

SİVAS

HAZİRAN 2019

İsmail ALOMARI'ın hazırladığı ve “**ATIK SULARDAN ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİK BİSFENOL A’NIN GİDERİMİ İÇİN PROSES GELİŞTİRİLMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof.Dr. Uğur SALGIN	
	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Sema SALGIN	
	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Onur DÖKER	
	Mersin Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

©İsmail ALOMARI, 2019

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

13.06.2019

İsmail ALOMARI

ÖZET

ATIK SULARDAN ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİK BİSFENOL A’NIN GİDERİMİ İÇİN PROSES GELİŞTİRİLMESİ

İsmail ALOMARI

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2019, 86+ xvi sayfa

Bu çalışmada, atık suda bulunan endokrin bozucu bileşik bisfenol A'nın suda çözünmeyen formda β -siklodekstrin bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltisinden bisfenol A'nın β -siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli süngerlere adsorpsiyon sürecinde; başlangıç organik kirletici derişimi, adsorban miktarı, karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı gibi temel adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgulardan yola çıkılarak, denge verilerinin literatürde yer alan adsorpsiyon izoterm modelleri ve adsorpsiyon kinetik modelleri ile uyumları araştırılmıştır. Ayrıca, son yıllarda birçok uygulama alanına sahip olan süperkritik akışkan teknolojisi ile organik kirleticiyle doymuş adsorbanın rejenerasyon süreci gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, süperkritik akışkan rejenerasyon işlemi sırasında ayırma verimini etkileyen; işletme basıncı ve sıcaklık, çözücü akış hızı, yardımcı çözücü (etanol) derişimi gibi temel işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bisphenol A, β -Siklodekstrin, Nano/mikro gözenekli sünger, Adsorpsiyon, Süperkritik CO₂ rejenerasyonu.

ABSTRACT

PROCESS DEVELOPMENT FOR REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUND BISPHENOL A FROM WASTEWATER

İsmail ALOMARI

Master of Science Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2019, 86+xvi pages

In this study, the adsorption of endocrine disrupting compound bisphenol A in wastewater onto water-insoluble form β -cyclodextrin based nano/microporous sponges was carried out. In the process of adsorption of bisphenol A from aqueous solution to β -cyclodextrin-based nano/micro porous sponges, the effect of the main adsorption parameters such as initial organic pollutant concentration, adsorbent amount, mixing speed and ambient temperature on the adsorption yield were investigated. Based on the experimental data obtained, the equilibrium data were investigated with the adsorption isotherm models and the adsorption kinetic models in the literature. In addition, with the use of supercritical fluid technology, which has many applications in recent years, the process of regeneration of the saturated adsorbent with organic pollutants has been carried out. In this study, the effect of main operating parameters such as operating pressure and temperature, solvent flow rate, entrainer (ethanol) concentration, which affect the separation yield during the supercritical fluid regeneration process were investigated.

Key Words: Bisphenol A, β -Cyclodextrin, Nano/micro-porous sponge, Adsorption, Supercritical CO₂ regeneration.

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgiler ve önerilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli Danışman Hocam Prof. Dr. Uğur SALGIN'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunarım.

Yine çalışmamda; konu, kaynak ve yöntem açısından bana yardımda bulunarak yol gösteren Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Sema SALGIN'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deney çalışmalarım boyunca manevi desteklerinden dolayı Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Araş. Gör. Dr. Nagihan SOYER'e, ayrıca yüksek lisans deney aşamasındaki bu son iki döneminde bana kattığı yardım ve destekleri için grubumuz Yüksek Lisans Öğrencileri Sayın Tuğba BAŞARA'ya, Sayın Hasan Zeynel ENDOĞAN'a, Sayın Yasmin ABO ALWARD'a ve Sayın Emre ERDOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca beni bugünlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
KATI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	8
2.1 Bisfenol A	8
2.2 Bisfenol A'nın İnsan Sağlığı ve Çevresel Etkileri	9
2.3 Atık Sulardan Bisfenol A'nın Giderimi	10
2.4 Adsorpsiyon Prosesi	14
2.4.1 Adsorpsiyon sürecinde ayrılmanın temeli	14
2.4.2 Adsorbanlar	15
2.4.3 Adsorbanlar ve özellikleri	16
2.4.4 Adsorban türleri	17
2.4.5 Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler	20
2.4.5.1 Fiziksel adsorpsiyon	20
2.4.5.2 Kimyasal adsorpsiyon	20
2.4.6 Adsorpsiyon izotermi	21
2.4.6.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	21
2.4.6.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi	22
2.4.6.3 Temkin adsorpsiyon izotermi	22
2.4.6.4 Dubinin-Radushkevicha adsorpsiyon izotermi	23
2.4.7 Adsorpsiyon kinetiği modelleri	24
2.4.7.1 Pseudo birinci mertebe kinetik modeli	24
2.4.7.2 Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli	25
2.4.7.3 Gözenek içi difüzyon modeli	25
2.4.8 Adsorpsiyon Termodinamiği	26
2.5 Siklodekstrin	27
2.5.1 Siklodekstrinlerin özellikleri	28
2.5.2 İnküzyon kompleksi oluşum mekanizması	28
2.5.3 Siklodekstrinlerin endüstriyel uygulamaları	29
2.6 Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu	31
2.7 Konuya İlişkin Literatür Araştırması	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1 Materyal	37
3.2 β -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlerin Üretimi	37
3.3 Adsorpsiyon Deneyleleri	39
3.4 Adsorbanların Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu	41

3.5	UV-vis Spektrofotometere Analizi	42
3.6	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi	43
3.7	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	44
3.8	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi	44
3.9	Şişme Deneyleri	45
4.	DENEYSEL BULGULAR	46
4.1	Bisfenol A için Kalibrasyon Doğrusu	46
4.2	β -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlere Bisfenol A'nın Adsorpsiyonu	47
4.2.1	Başlangıç BPA derişimi etkisi	47
4.2.2	β -CD bazlı nano/mikro-gözenekli sünger miktarı etkisi	52
4.2.3	Karıştırma hızı etkisi	55
4.2.4	Sıcaklık etkisi	59
4.3	Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamiği	64
4.3.1	Adsorpsiyon izoterm modelleri	64
4.3.2	Adsorpsiyon kinetiği	67
4.3.3	Adsorpsiyon termodinamiği	70
4.4	Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu: Desorpsiyon	72
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	74
	KAYNAKLAR	81
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1	BPA'nın kimyasal formüllü	8
Şekil 2.2	BPA'nın kondenzasyon tepkimesi	8
Şekil 2.3	Adsorpsiyonun temel terimleri	14
Şekil 2.4	α -, β - ve γ -CD'lerin kimyasal yapıları	28
Şekil 2.5	BPA'nın inklüzyon kompleksi oluşumu	29
Şekil 2.6	Saf bir maddenin T-P faz diyagramı	31
Şekil 3.1	β -Siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli süngerlerin üretim prosesi	38
Şekil 3.2	BPA'nın β -CD bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere adsorpsiyon süreci	40
Şekil 3.3	Süperkritik akışkan rejenarasyon sistemi	41
Şekil 3.4	Uv-vis spektrofotometre cihazı	43
Şekil 3.5	FTIR-ATR spektroskopisi cihazı	43
Şekil 3.6	Taramalı elektron mikroskopu	44
Şekil 3.7	Diferansiyel taramalı kalori metrecihazı	44
Şekil 3.8	Mastersizer 3000 cihazı	45
Şekil 4.1	Farklı derişimlerde hazırlanan Bisfenol A'nun spektrumları, a) Deiyonize su içinde, b) Etanol içinde	46
Şekil 4.2	Bisfenol A için kalibrasyon doğrusu: a) Deiyonize su içinde, b) Etanol içinde	47
Şekil 4.3	Başlangıç BPA derişimine bağılı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değışimi: a) $m=0.15$ g, b) $m=0.30$ g, c) $m=0.45$ g ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	48
Şekil 4.4	Başlangıç BPA derişimine bağılı olarak katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değışimi: a) $m=0.15$ g, b) $m=0.30$ g ve c) $m=0.45$ g ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	50
Şekil 4.5	Başlangıç BPA derişimi ve kalma süresine bağılı olarak BPA adsorpsiyon veriminin değışimi: a) $m=0.15$ g, b) $m=0.30$ g ve c) $m=0.45$ g ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	51
Şekil 4.6	Adsorban miktarına bağılı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değışimi: ($V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $N=200$ rpm, $D_p=150-500$ μ m ve $T=25$ $^{\circ}$ C).	53
Şekil 4.7	Adsorban miktarına bağılı olarak katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değışimi: ($V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $N=200$ rpm, $D_p=150-500$ μ m ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	54
Şekil 4.8	Adsorban miktarına bağılı olarak BPA adsorpsiyon veriminin değışimi: ($V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $N=200$ rpm, $D_p=150-500$ μ m ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	55
Şekil 4.9	Karıştırma hızına bağılı olarak sıvı fazdaki BPA derişiminin kalma süresi ile değışimi: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $C_o=150$ ppm $D_p=150-500$ μ m, ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	56

Şekil 4.10	Karıştırma hızına bağlı olarak katı fazdaki BPA derişiminin kalma süresi ile değişimi: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $C_o=150$ ppm, $D_p=150-500$ μ m, ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	57
Şekil 4.11	Karıştırma hızına ve kalma süresine bağlı olarak BPA adsorpsiyon veriminin değişimi: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $C_o=150$ ppm, $D_p=150-500$ μ m, ve $T=25$ $^{\circ}$ C)	58
Şekil 4.12	Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi: a) $C_o=50$ ppm g, b) $C_o= 100$ ppm ve c) $C_o= 150$ ppm, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm)	60
Şekil 4.13	Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi: a) $C_o=50$ ppm, b) $C_o= 100$ ppm ve c) $C_o=150$ ppm, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm)	61
Şekil 4.14	Adsorpsiyon sıcaklığı ve başlangıç BPA derişimine bağlı olarak % adsorpsiyon veriminin farklı kalma sürelerindeki değişimleri: a) $C_o=50$ ppm, b) $C_o=100$ ppm ve c) $C_o=150$ ppm ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm)	62
Şekil 4.15	BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyonu için izoterm modelleri: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ $^{\circ}$ C)	64
Şekil 4.16	BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon sürecinin pseudo birinci merteye kinetik model ile uyumu: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ $^{\circ}$ C)	68
Şekil 4.17	BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon sürecinin pseudo ikinci merteye kinetik model ile uyumu: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ $^{\circ}$ C)	69
Şekil 4.18	Farklı BPA derişimlerin için ($1/T-\ln K_D$) değişimleri: a) $C_o=50$ ppm, b) $C_o=100$ ppm, c) $C_o=150$ ppm, ($V= 50$ ml, $m= 0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m ve $N=200$ rpm)	71
Şekil 4.19	BPA ile yüklü β -CD-NMPS'lerin SCF ile gerçekleştirilen rejanerasyon sürecinde işletme sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak % desorpsiyon verimlerinin değişi: ($m=0.45$ g, $Q=2\pm 0.2$ mL/min)	73
Şekil 4.20	katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi, ($T=25$ $^{\circ}$ C, $V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $m=0.15$ g, $D_p=150-50$, $N=200$ rpm)	73
Şekil 5.1	β -CD (siyah) ve β -CD-NMPS'lerin (kırmızı) FTIR spektrumları.	74
Şekil 5.2	Sentezlenen β -CD-NMPS (kırmızı), BPA (siyah) ve BPA yüklü β -CD-NMPS'lerin (mavi) FTIR spektrumları.	76
Şekil 5.3	Sentezlenen β -CD-NMPS (siyah), BPA yüklü β -CD-NMPS (mavi) ve SFE ile rejenere edilmiş β -CD-NMPS'lerin (kırmızı) FTIR spektrumları	77
Şekil 5.4	Sentezlenen β -CD-NMPS, BPA yüklü β -CD-NMPS, β -CD, BPA, ve SFE ile rejenere edilmiş β -CD-NMPS'lerin DSC spektrumları	78
Şekil 5.5	β -CD-NMPS'lerin SEM görüntüleri: a) Orijinal, b) 150-500 μ m öğütölmüş, c) BPA yüklü, d) SFE ile rejenere edilmiş (300 bar, 80 $^{\circ}$ C, % 10 etanol (v/v), 3 h),	

	e) Etanol ile rejenere edilmiş (3 h)	79
Şekil 5.6	β -CD-NMPS'lerin farklı kalma sürelerindeki hidrodinamik boyut dağılımları: a) Orijinal β -CD-NMPS ve b) BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki β -CD-NMPS	81
Şekil 5.7	β -CD -NMPS'lerin hacimce ortalama çaplarının kalma süresi ile değişimi: a) Orijinal β -CD-NMPS ve b) BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki β -CD-NMPS	81



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 BPA'nın kimyasal ve fiziksel özellikleri	9
Çizelge 2.2 γ -Alüminanın yapısal özellikleri	17
Çizelge 2.3 Silika jelin tipik özellikleri	18
Çizelge 2.4 Aktif karbonun tipik özellikleri	19
Çizelge 2.5 Zeolit A'nın tipik özellikleri	19
Çizelge 2.6 Siklodekstrinlerin özellikleri	28
Çizelge 2.7 Bazı akışkanların Tc ve Pc değeri ve güvenlik riskleri	32
Çizelge 4.1 Başlangıç BPA derişimi ve kalma süresine bağı olarak % adsorpsiyon verimleri (V=50 mL, D _p =150-500 μ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	52
Çizelge 4.2 Karıştırma hızı ve kalma süresine bağı olarak % adsorpsiyon verimleri (V=50 mL, m=0.15 g, C _o =150 ppm, D _p =150-500 μ m, ve T=25 °C)	58
Çizelge 4.3 Adsorpsiyon sıcaklığı ve başlangıç BPA derişimine bağı olarak % adsorpsiyon veriminin farklı kalma sürelerindeki değişimi (V=50 mL, D _p =150-500 μ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	63
Çizelge 4.4 Adsorpsiyon izoterm sabitleri	64
Çizelge 4.5 β -CD bazlı süngerler ile gerçekleştirilen BPA'nın adsorpsiyon sürecin elde edilen q _{max} değerleri	65
Çizelge 4.6 Pseudo birinci mertbe kinetik model sabitleri	68
Çizelge 4.7 Pseudo ikinci mertbe kinetik model sabitleri	69
Çizelge 4.8 BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon süreci için termodinamik verileri	72

SİMGELER DİZİNİ

b_L	Çekim kuvvetinin sabiti ya da Langmuir sabiti, m ³ /kg
b_T	Temkin izoterm sabiti ve adsorpsiyon ısısı ilişkisidir, J/kmol
C(t)	Herhangi bir t anında çözeltideki BPA derişimi, kg/m ³
C_e	Sıvı faz denge derişimi, kg/m ³
C_o	Başlangıç BPA derişimi, kg/m ³
D_{gözenek}	Gözenek çapı
E	Adsorpsiyon enerjisi, J/kmol
k_d	Gözenek içi difüzyon hız sabiti, kg/kg (s) ^{-0.5}
K_D	Termodinamik denge sabiti
K_f	Freundlich sabiti, m ³ /kg
k_{f1}	Pseudo birinci mertebeden hız sabiti, 1/s
k_{f2}	Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti, kg/kg s
K_s	Sips izoterm modeli sabiti, m ³ /kg
K_T	Temkin izoterm sabiti, m ³ /kg
n	Freundlich sabiti
q_e	Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon miktarı, kg/kg
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, kg/kg
q_t	Herhangi bir t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanmış madde
R	İdeal gaz sabiti, J/kmol K
t	Kalma süresi, s
T	Mutlak sıcaklık, K
V	BPA çözeltisi hacmi, m ³
α_s	Sips izoterm modeli sabiti, m ³ /kg
β	Dubinin-Radushkevich sabiti, kmol ² /J ²
β_s	Sips izotermik üssü
ε	Polanyi potansiyeli, J/kmol
ΔG^o	Gibbs serbest enerjisi, J/kmol
ΔH^o	Adsorpsiyon ısısı, J/kmol
ΔS^o	Adsorpsiyon entropisi, J/kmol K

KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
BPA	: Bisfenol A
BPB	: Bisfenol B
BPE	: Bisfenol E
BPF	: Bisfenol F
BPS	: Bisfenol S
CD	: Siklodekstrin
CNT	: Karbon Nanotüpler
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDC	: Endokrin Bozucu Bileşikler
EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
EPI	: Epiklorhidrin
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAC	: Granüler Aktif Karbonu
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
OSHA	: Amerika Birleşik Devletleri Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi
SCCO₂	: Süperkritik CO ₂
SCF	: Süperkritik Akışkan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
β-CDEPI	: Beta-Siklodekstrin Epiklorhidrin
β-CD-NMPS	: Beta-Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Sünger
β-CDP	: Beta-Siklodekstrin Polimer

1. GİRİŞ

Son zamanlarda içme suyunda saptanan endokrin bozucu bileşikler (EDC'ler) ciddi bir sorun olarak ortaya çıkmıştır. EDC'ler genellikle atık su arıtma tesisleri yoluyla insanlar, hayvanlar ve endüstri tarafından çevreye salınır. Özellikle, sanayideki gelişme, artan nüfus ve bu bileşiklerin üretime ve çevreye deşarjına neden olmuştur. EDC'ler; estron, 17p-strodial ve estriol gibi doğal östrojenlerin yanı sıra etinilestrodial gibi yapay olarak sentezlenmiş estrojenler ve bisfenol A (BPA), nonilfenol gibi diğer endüstriyel bileşikler dahil olmak üzere bir dizi diğer fenolik bileşikler bir veya daha fazla fenolik grup içeren organik kimyasallardır. Yapıları ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, bu moleküller endokrin sistemlerini bozabilir ve sudaki yaşam ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir (Dong vd., 2010; Xiaoa vd., 2012; Boateng vd., 2013; Park vd., 2014). Doğal hormonların aktivitesini bloke edebilir ya da taklit edebilir. Böylelikle üreme sistemlerine müdahale edebilir, doğurganlığı azaltır ve meme, yumurtalık ve testis kanserlerinin olasılığını artırabilir (Liu vd., 2009; Joseph vd., 2011; Boateng vd., 2013).

Fenolik EDC'lerden biri olan BPA, plastik endüstrisinde polikarbonat ve epoksi reçinenin üretimi için yaygın olarak kullanılan bir monomerdur. Polikarbonat plastikleri, epoksi reçineleri ve polivinilklorürün endüstri ve hane halklarında sıkça kullanılmasından dolayı nehirlerde, denizlerde ve topraklarda BPA gözlenmiştir (Kim vd., 2011; Xiaoa, vd., 2012; Park vd., 2014). Beklendiği gibi, BPA üretim sürecinde suya girer, plastik ürünlerden süzülür ve farklı su kaynaklarında tespit edilir (Sui vd., 2011; Zhou vd., 2011). Çevre sularına salınan başlıca BPA kaynakları; belediye atık su ve endüstriyel atık sulardır (Liu vd., 2009). Benzer şekilde, fenol ve türevleri, farmasötikler, böcek ilaçları, boya, plastik, deri, çelik fabrikaları, kok fırın tesisleri, petrol ve petrokimyasal, naylon ve polikarbonatlar gibi birçok endüstri tarafından yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir (Lazo-Cannata vd., 2011; Huang vd., 2012; Hank vd., 2014). Fenolik bileşikler, insanlara ve hayvanlara düşük konsantrasyonlarda bile çok zararlıdır ve atık sudaki başlıca kirleticilerden biri olarak kabul edilir. İçme sularındaki fenolik içeriğin izin verilen konsantrasyonu Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) önerisine göre 1 µg/L'dir (Zh vd., 2011; Huang vd., 2012). İnsan sağlığı ve organizmalarına olan olumsuz etkileri nedeniyle fenolik bileşikleri

potansiyel risklerini azaltmak önemlidir (Kamble vd., 2008; Liu vd., 2009; Zhou vd., 2011; Sui vd., 2011; Hank vd., 2014).

BPA, dünyadaki otomobil ve imalat sanayi tarafından polikarbonat plastik üretiminde en yaygın kullanılan bir polimerdir. Polikarbonat plastikleri genellikle gıda sanayinde kullanılan konserve kutuları, termal kağıtlar, optik fiberler, elektronik ekipmanlar ve aletler, otomobil aksamları, plastik şişeler, ambalaj malzemeleri ve kaplama malzemelerinin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. BPA'ya olan küresel talep, 2013 yılında yaklaşık 7 milyon ton iken 2020 yılına kadar bu talebin yaklaşık 9.62 milyon tona ulaşması beklenmektedir (Anonim, 2019).

1963 yılında, BPA'nın östrojenik aktivitesinin keşfiden sonra Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA), BPA'yı kimyasal bozucu bir EDC olarak tanımlamıştır. Birçok rapor, insanların BPA'ya maruz kalma neticesinde; üreme, nörolojik ve hormonal sistemlerin doğal işleyişini etkileyebileceği bildirilmektedir. BPA yüksek derişimli asit çözeltilere, yüzey aktif maddelere ve yüksek sıcaklığa maruz kaldığında önemli miktarda plastik ürünlerinden hem toprağa hem de havaya salımı gerçekleşebilir. Bu nedenle, yetişkin insanlarda bile BPA derişimi yaklaşık 0.2-10 ng/L arasında bulunmaktadır. Endüstriyel üretim süreçlerinde toprak ve suya salımının yanısıra, BPA içeren ürünlerin geri dönüşüm süreçlerinin yer aldığı proseslerde ise atmosfere salınımı da söz konusudur. Bu nedenle, BPA'ya maruz kalma, su ve toprağın yanı sıra solunum yolu ile de gerçekleşebilmektedir (Alonso-Magdalena vd., 2012). BPA içerikli endüstriyel atıklar geleneksel su arıtma tesislerinde tam olarak giderilemediğinden biyolojik yığın ortamlarında birikimi gerçekleşmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) atık suların dış ortama salımı sonucu yaklaşık olarak 45.6 ton/yıl BPA salımı gerçekleşmektedir (Yu vd., 2015).

Bu bağlamda, EDC'lerin su ve atık sulardan hızla uzaklaştırılması için verimli, basit ve uygun maliyetli teknolojilerin geliştirilmesine önemli bir ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, BPA gibi fenolik bileşiklerin ayırma süreçleri için arıtma, dezenfeksiyon ve kum filtrasyonu gibi geleneksel ön işlemler uygulanır. Kirleticiye spesifik ilgili çevre koruma yasalarının ön gördüğü salım kriterlerine indirgenmesi için mevcut arıtma

işlemler ile bu kriterleri karşılamak genellikle mümkün değildir (Huang vd., 2012; Lorenc-Grabowska vd., 2013; Li vd., 2018). Literatürde bu bileşiklerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon, membran filtrasyonu, elektrokimyasal teknik ve ileri oksidasyon işlemleri gibi bazı teknikler önerilmiştir (Zhu vd. 2011; Zhou vd., 2011; Huang vd., 2012; Xiaoa vd., 2012; Park vd., 2014). Bunların arasında, adsorpsiyonun maliyet, tasarım kolaylığı ve işletme açısından üstün olduğu ve ikincil zararlı madde üretme olasılığının olmadığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, verimli bir adsorban kullanımı atık su için gerekli arıtma verimliliğinin sağlanmasında çok önemlidir (Dong vd., 2010; Xiaoa vd., 2012; Kim vd., 2011). Aktif karbon, atık sudan organik kirleticilerin giderilmesi için yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir. Bu materyalin gözenekli doğası ve yüksek iç yüzey alanı verimli adsorpsiyon için gerekli özellikler arasındadır. Bununla birlikte, nispeten yüksek maliyet, rejenerasyon ve kısıtlı uygulamalardaki zorluk nedeniyle, rejene edilebilir ekonomik ve geniş spektrumda organik kirleticilerin ayrılmasında kullanabilen adsorbanlara yönelik ilgi artmakta ve bu konuda bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmektedir (Kamble vd., 2008; Kim vd., 2011; Zhou vd., 2011; Huang vd., 2012). Son yıllarda, karbon nanotüpler, silika, montmorillonit, organofilik killer, sürfaktan-modifiye zeolitler, aşırı çapraz bağlanmış polimerik adsorbanlar gibi organik molekülleri adsorbe etmek için düşük maliyetli ve verimli adsorbanların kullanılmasına olan ilgi artmıştır (Kamble vd., 2008; Lazo-Cannata vd., 2011; Zhu vd., 2011; Huang vd., 2012; Hank vd., 2014; Li vd., 2015).

Bunlar arasında sentetik polimerik adsorbanlar, iyi mekanik mukavemeti, yüksek yüzey alanı, tekrarlanan kullanım için uygun rejenerasyon ve atık sudan değerli bazı organik bileşiklerin geri kazanımı nedeniyle atık su arıtımında etkili adsorban olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, temel fizikokimyasal özellikleri, polimerizasyon koşullarının değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece, polimerin kimyasal yapısına bazı özel fonksiyonel gruplar dahil edilerek, adsorpsiyon kapasitesinin atık su içinde bulunan spesifik organik bileşiğe karşı geliştirilmesi mümkün olur (Zhou vd., 2011; Xiaoa vd., 2012; Huang vd., 2012). Birçok çalışmada, BPA'nın montmorillonit (Park vd., 2014), organik-inorganik hibrit mezo-gözenekli malzemeden sentezlenen organokiller (Kim vd., 2011) karbon nanotüpler (CNT)/Fe₃O₄ nanokompozitler (Li vd., 2015), gözenekli polietilen vinil asetat üzerinde aşılınmış polimerik disk (Teramoto vd., 2014), asetilanilin modifiye aşırı çapraz bağlanmış polimerik adsorbanlar (Xiaoa vd., 2012), karbon nanomalzemeler (Boateng vd., 2013), fibrik turba (Zhou vd., 2011), hiper

çapraz bağlı polimerik adsorbanlar (Fan vd., 2011), mezogözenekli karbon (Sui vd., 2011), polietersülfon-organofilik montmorillonit hibrid parçacıkları (Cao vd., 2009), suda çözünen ve suda çözünmeyen β -siklodekstrin polimerleri (Kono ve Nakamura, 2013), yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit (Dong vd., 2010) ve *n*-bütimidazolyum fonksiyonelleştirilmiş kuvvetli bazik anyon değişim reçinesi (Zhu vd., 2011), *n*-metilasetamid-modifiye hiper çapraz bağlanmış reçine (Huang vd., 2012), organo-montmorillonit (Su vd., 2011), modifiye edilmemiş CNT (Pacholczyk vd., 2011), organo-bentonit (Ocampo-Perez vd., 2011), karbon nanoküreler (Lazo-Cannata vd., 2011), yüzeyleri uçucu küller ile modifiye edilmiş zeolit (Kamble vd., 2008) ve poli (stiren-ko-divinilbenzen) işlevselleştirilmiş materyaller (Ocampo-Perez vd., 2011) gibi adsorbanlar fenol giderimi için test edilmiştir. Adsorpsiyon, çoğunlukla bir fazdan diğer bir faza kirletici derişimini ya da hareketini tanımlamak için kullanılır. Adsorpsiyon, bir fazdaki iyonların veya moleküllerin diğer bir faz yüzeyinde birikimini gerçekleştirdiği bir süreçtir. Biriken madde adsorbat (adsorbate) ve adsorbe eden katı ise adsorban (adsorbent) olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorban seçimi ve miktarı hem arıtma verimi hem de maliyet açısından oldukça önemlidir. Günümüze kadar en iyi sonuç alınan adsorpsiyon çalışmalarının çoğu birim fiyatı yüksek olan aktif karbon ile gerçekleşmiştir. Bu nedenle, özellikle atık su arıtımı başta olmak üzere ekonomik açıdan daha ucuz, kolay elde edilebilir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip alternatif adsorbanların geliştirilmesine yönelik eğilim hızla artmaktadır (Sawyer vd., 2003).

Siklodekstrinler (CD) sudaki çözünürlükleri sebebiyle doğrudan su arıtımında kullanılamazlar. Çeşitli çapraz bağlayıcılarla bağlanarak suda çözünmeyen formda nano/mikro-gözenekli küre formunda kullanılabilirler. Bu formdaki β -siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli süngerler (β -CD-NMPS) fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorbandır (Salgın vd., 2016; 2017). Etkin çapraz bağlayıcılar, moleküler düzeydeki nano/mikro boşluğu üç boyutlu nano/mikro-gözenekli polimerlere çevirirler. CD kafesinin ortamı lipofildir ve küçük organik molekülleri hapseder. Ayrıca Van der Waals etkileşimlerini optimize eder. Oysa su hidrojen bağları oluşturma eğiliminde olup hidrofilik özelliğe sahiptir. Böylece organik moleküller için afiniteli bir ortam sağlanır. Nano/mikro-gözenekli polimerik malzemelerin katı toz formları organik kirleticiler içeren bir suya bırakıldığında yabancı organik moleküller tutulur. Böylece tamamen farklı özellikte organik katı faz

ve sulu faz olmak üzere iki ayrı faz oluşur. Organik yabancı moleküller katı lipofilik polimerler içerisinde bulunur ve sulu faz organik olarak serbest bir haldedir. Organik moleküller fiziksel inklüzyon aracılığıyla adsorplanmaktadır. Bu etkileşimler oldukça etkili olan kovalent olmayan bağlanmalardır ve çok düşük derişimlerde dahi organik moleküllerin gideriminde etkilidirler. Aktif karbonlardan ve moleküler düzeydeki eleklerden pek çok yönden farklılık göstermektedir. Nano/mikro-gözenekli polimer 1-2 m²/g gibi düşük bir yüzey alanına sahip iken aktif karbon 600 m²/g gibi bir yüzey alanına sahiptir. Ancak organik moleküllerin polimere yüklenme kapasitesi aktif karbonla aynıdır. Bu olay organik moleküllerin CD polimerlere yüzeyden ve polimerlerin yığını içerisine adsorplandığının bir göstergesidir. Organik moleküllerin adsorpsiyonu CD'ler ile organik moleküller arasındaki inklüzyon etkisinden kaynaklanır. Inklüzyon olayı dairesel dikroizm ile doğrulanır. Nano/mikro-gözenekli polimerler organik moleküllere göre daha fazla afinite gösterirler. Bu nano/mikro-gözenekli polimerlerin organik kirlilikleri düşük derişimlere kadar adsorplayabilmektedir. Polimer boşlukları ve organik kirlilikler arasındaki etkileşimler ortama bağlıdır. Su gibi hidrofilik bir ortam organik molekülleri hidrofobik boşluklara gönderirken etanol gibi organik çözücüler nano/mikro-gözenekler içerisinde tutulan organik kirliliklerin ortama geri bırakılmasını sağlamaktadırlar. Nano/mikro-gözenekli polimerlerin inorganik materyallere göre en önemli avantajı granüler katılara, tozlara, optik kaliteli ince filmlere ve membranlara uygulanabilirliklerinin yüksek olmasıdır. Nano/mikro-gözenekli süngerler ile sudan organik kirliliklerin giderimi için gerekli olan mekanizma aktif karbondan tamamen farklıdır. Nano/mikro-gözenekli süngerler, CD boşlukları içerisine organik kirlilikleri adsorplarken aktif karbon organik molekülleri yüzeyine çekmektedir (Vatansever, 2015).

Bu çalışmada, β -CD-NMPS'ler kullanarak atık sulardaki BPA adsorpsiyonu ve süperkritik CO₂ teknolojisi ile adsorplanan BPA'nın adsorbandan geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra, β -CD-NMPS'lerin yeniden kullanılabilirlik potansiyeli de araştırılmıştır.

Son yıllarda, çevre etkileri açısından çevre dostu çözücüler (green solvents) özel ilgi görmektedir. Bu çözücüler arasında süperkritik CO₂ (SCCO₂)'in ılımlı kritik sıcaklık ve basıncı (31.1 °C ve 73.8 bar), yanıcı ve toksik olmaması, diğer çözücülere göre

prosesten ayrılma işleminin kolay olması ve geride atık bırakmaması nedeniyle adsorbanların rejenerasyon süreçlerinde alternatif bir ayırma ajanıdır. Günümüzde ileri teknolojilerin geliştirilmesinde SCCO₂ ya çözücü ya da anti-çözücü ortamı olarak özel ilgi görmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan ve uçucu özelliğe sahip olan organik çözücüler, çeşitli çevre yasalarına göre tehlikeli maddeler olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, çevre ve çalışanlar açısından çok yönlü güvenlik önlemleri gerektirmektedir. Ancak uluslararası platformda ABD Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi (OSHA, US Occupational Safety and Health Administration) dışında hiçbir kurum CO₂'i tehlikeli kimyasal olarak kabul etmemiştir. Süperkritik akışkan (SCF)'ların fizikokimyasal özellikleri ve taşınım karakteristikleri dikkate alındığında yoğunlukları sıvılara, momentum ve kütle yayınlıklarının yanı sıra yüzey gerilimleri de gazlarınkine benzer. Yüksek yoğunluklarından dolayı çözme güçleri organik çözücü performansına yakındır. Bu özellikler gözenekli yapılarda istenilen bir ürünün ayrılma işleminde mühendislik uygulamalarında önemli avantaj sağlar. Yine gazlara benzer yüzey gerilimleri sayesinde SCCO₂'in kapiler gözeneklere penetrasyonu kolayca sağlanır. Sıvılara kıyasla daha yüksek kütle yayınlığı ise gözenekli adsorban yüzeylerindeki organik kirleticilerin yığın ortama kütle aktarım hızları artırılabilir. Ayrıca apolar özellikteki CO₂'in polar özellikteki bir madde ile modifiye edilmesinin yanı sıra sıcaklık ve basınç koşullarındaki küçük değişimlerle akışkanın polar özelliği istenilen yönde geliştirilebilir (Brunner, 1994; Salgın vd., 2004).

Adsorpsiyon proseslerine dayalı CD polimerler kullanılarak organik kirleticilerin uzaklaştırılmasına ilişkin sayısız yeni araştırma, bu materyallerin esas olarak tek bir kirletici molekülü içeren fenolik veya diğer aromatik bileşiklerin sentetik sulu çözeltilerden ayrılmasında etkin olduğu gösterilmiştir. Adsorpsiyon prosesi ile gerçekleştirilecek bir ayırma işleminin ekonomik ölçütünün değerlendirilmesi; adsorbanın maliyetine, yeniden kullanılabilme potansiyeline ve çevre yasalarının izin verdiği sınır değerlere ulaşabilme potansiyeli gibi adsorban özelliklerinin yanı sıra proseslerdeki güç girişinin (power input) de ele alınarak değerlendirilmesi gerekir. Bu bağlamda, yüksek lisans tez projesi kapsamında model olarak seçilen organik kirletici BPA ile yüklü β -CD-NMPS'nin SCCO₂ ile rejenerasyon sürecine etki eden temel proses parametrelerinin etkisi laboratuvar ölçeğinde araştırmıştır. SCCO₂ teknolojilerinin yüksek basınç ekipman gereksinimi nedeniyle ilk yatırım maliyeti yüksektir. Bu dezavantaja kıyasla bu süreçte ayırma ajanı olarak kullanılacak CO₂'in

diğer organik çözücü sistemlerine kıyasla çok daha ekonomik olması ve bunun yanı sıra CO₂'in ılımlı kritik koşullara sahip olması nedeniyle tek proses basamağında rejenerasyon sürecinin gerçekleştirilebilmesi işletme maliyetlerinde önemli avantajlar sunacaktır. Bunun yanı sıra SCCO₂ teknolojisi iyi üretim uygulamalarına sahip bir prosestir.

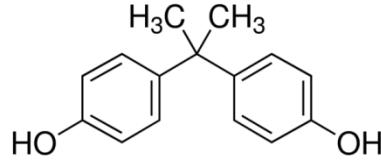
Bu yüksek lisans tez projesinin kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda özetlemiştir.

- a. Organik kirletici BPA'nın sentetik sulu çözeltiden β -CD-NMPS'ye adsorpsiyonu kesikli ölçekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte başlangıç organik kirletici derişimi, adsorban miktarı, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı gibi işletme koşullarının adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon verimine etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.
- b. Adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen kinetik verilerden yararlanarak bilinen adsorpsiyon kinetiği modelleri ile uyumu ve daha sonra da denge adsorpsiyon izotermi oluşturularak bilinen adsorpsiyon izoterm modelleri ile uyumu incelenmiştir.
- c. Organik kirletici BPA ile yüklü β -CD-NMPS'lerin adsorpsiyon prosesinde yeniden kullanılabilirliği için adsorbanın SCCO₂ ile rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. β -CD-NMPS'nin rejenerasyonun sürecinde SCCO₂'in basınç, sıcaklık ve yardımcı çözücü etanol derişimi gibi temel proses parametrelerinin desorpsiyon verimine ve desorpsiyon hızına etkileri araştırılmıştır.
- d. Adsorbanın yeniden kullanılabilirlik potansiyeli, gerçekleştirilecek olan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri sonunda elde edilecek olan ayırma etkiliği ile değerlendirilmiştir. Ardışık olarak gerçekleştirilecek adsorpsiyon-desorpsiyon süreçlerinde β -CD-NMPS'lerin olası stabilitelerindeki değişimler, adsorbanın fiziksel yapısındaki değişimlerin analizi ile karakterize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

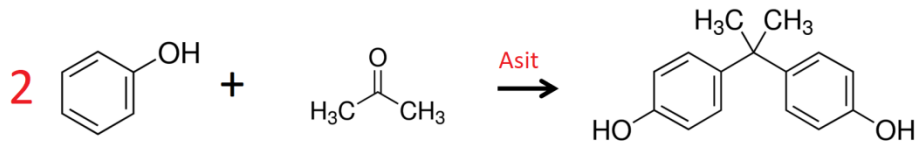
2.1 Bisfenol A

Aromatik halkalarında, genellikle difenilmetandan türetilen iki hidroksil fonksiyonel gruba sahip kimyasal bileşikler kategorisi, bisfenoller olarak adlandırılmaktadır. Günlük yaşamımızda en yaygın kullanılan bisfenol analoglar arasında; BPA, Bisfenol S (BPS), Bisfenol E (BPE), Bisfenol B (BPB) ve Bisfenol F (BPF) yer almaktadır. Bu bileşikler genellikle monomer, yumuşatıcı, renk geliştirici olarak kullanılmaktadır. 1891 yılında Dianin tarafından sentezlenen BPA, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kimyasal yapısında tetrahedral karbonile 2 fenol grubu ve 2 metil grubu içermektedir (Dodds ve Lavson, 1936; Rochester ve Bolden, 2015).



Şekil 2.1 BPA'nın kimyasal formülü.

Stokiyometrik denklemi Şekil 2.2’de gösterilen BPA, 2 mol fenol ile 1 mol asetonun sülfirik asit ya da hidroklorik asit katalizörü eşliğinde kondenzasyon tepkimesi ile üretilir. 1950’lerde ekonomik olması, şeffaf özelliği, yüksek mukavemeti ve ayrıca hem kimyasal maddelere karşı yüksek direnç göstermesi hem de sıcaklığa karşı yüksek toleransı nedeniyle BPA içerikli polikarbonat plastik malzemelerin üretimi hızla artmış ve dünyada en sık üretilen ve kullanılan kimyasal bileşiklerden biri haline gelmiştir.



Şekil 2.2 BPA'nın kondenzasyon tepkimesi.

BPA, organik çözücülerdeki çözünürlüğü yüksek olmasına karşın suda çözünürlüğü daha azdır. Oda sıcaklığında rengi beyaz bir katı tanecik ya da kristal şeklinde bulunur. BPA'nın saflık derecesi üretim koşullarına bağlı olarak %99-99.8 arasında değişmektedir. BPA'nın sudaki çözünürlüğü 120-300 mg/L arasındadır. BPA'nın genel fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir (Zielińska vd., 2018).

Çizelge 2.1 BPA'nın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
Formül	$C_{15}H_{16}O_2$ veya $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$
Adlandırma	Bis(4-hidroksifenil) dimetil metan 4,4'-dihidroksidifenil propan 4,4'-dihidroksi-2,2-difenil propan difenilolpropan 4,4'-izopropilidenedifenol
Kaynama noktası	220 °C (4 mmHg)
Erime noktası	150–155 °C
Kırılma indeksi	1.195 (25 °C)
Dağılma katsayısı (Oktanöl/Su)	$\log K_{OW} = 3.32$
Suda çözünürlüğü	<1 mg/mL (21.5 °C)
Buhar basıncı	25 °C'de 3.91×10^{-7} mmHg 170 °C'de 0.2 mmHg,
Henry sabiti	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ m ³ Pa/mol
Renk/Form	Beyaz katı tanecik yada kristal
Koku	Hafif fenolik
Bozulma sıcaklığı	>200 °C

2.2 Bisfenol A'nın İnsan Sağlığı ve Çevresel Etkileri

BPA, polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin üretiminde kullanılan temel kimyasal bileşiktir. BPA'nın yaklaşık %70'i optik, medya, otomotiv, elektrik konstrüksiyon, paketleme, diş macunları, bebek biberonları ve tıbbi malzemeler gibi ve yaklaşık % 20'si metalik kutuların iç yüzeylerini yiyecek ve içecek üniteleri kaplanması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polivinil klorür su borusu duvarları için de bir kaplama ve yapıştırıcı olarak da yaygın kullanım alanına sahiptir

(Eladak vd., 2015). BPA'nın doğrudan ya da girdi olarak değişik uygulamalarına olan talebin artma insan ve ekosistem üzerine ciddi etkiler oluşturmaya başlamıştır. Bu bileşiklerin hem doğaya hem de suya salınımı değişik kirletici kaynaklardan meydana kaynaklanmaktadır. Kimyasal üretim endüstrileri ve atık su arıtma tesislerinde kirleticilerin depolaması sonucu çevrenin kirlenmesi birincil kaynak sayılmaktadır. Hatta yer altında var olan plastiklerin bile zamanla bozulması da bu kaynaklar arasındadır. Bisfenol bileşiklerine maruz kalınması insan sağlığı için ciddi bir tehdittir. BPA ve diğer bisfenol bileşiklere maruz kalma sonucu canlıların üreme sistemlerinin işlevleri etkilenebilmektedir. EPA, BPA'yi endokrin bozucu kimyasal olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, endokrin bozucu kimyasallara düşük derişimlerdeki maruziyet insanlar ve hayvanlarda üreme, nörolojik ve bağışıklık sistemleri üzerinde olumsuz etkilere neden olabildiği bildirilmektedir. Bu nedenle, günümüzde BPA'nın insan sağlığına etkilerine yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır. Kardiyovasküler sistemdeki fonksiyonel bozukluklar, beyin faaliyetleri ve nörolojik fonksiyonlardaki düzensizlikler, kadın yumurtalıklarında oluşabilen kromozom hasarları, kısırlık, şişmanlık, meme ve prostat kanseri risklerindeki artışlar bu çalışmalar sonucunda elde edilmiş önemli sağlık problemleridir (Rochester, 2013). İnsanlarda gebelik döneminde BPA'ya maruz kaldığında, zihinsel gelişim engellenebilmekte ve saldırganlık riskinin artmasına neden olabilmektedir. Aynı zamanda, çocukluk dönemi sonrasında da psikolojik sorunları beraberinde getirebilmektedir. BPA'nın yukarıda belirtilen tüm olumsuz etkilerine karşın, doğrudan kullanımı ya da bir ara girdi madde olarak değişik sektörlerdeki yaygın kullanımındaki vazgeçilmezliği sebebiyle; EPA, Kanada ve Avrupa birliği ülkelerin sağlık ve gıda güvenliği otoriteleri BPA maruz kalma üst sınırını 25-50 µg/kg insan kütlesi aralığı olarak tanımlamışlardır (Kinch vd., 2015).

2.3 Atık Sulardan Bisfenol A'nın Giderimi

Son yıllarda, fenolik EDC'lerin atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik değişik ayırma prosesleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu prosesler arasında adsorpsiyon prosesi ve ileri oksidasyon prosesi özel ilgi görmektedir. Bunun yanı sıra; BPA'nın atık sulardan uzaklaştırılması ya da parçalanarak zararsız ürün/ürünlere ayrılması için ozonlama prosesi, ultrasonik ses dalgaları, karanlık ve foto-fenton oksidasyon prosesi, elektrokimyasal oksidasyon prosesi ve membran prosesleri alternatif prosesler arasındadır.

- i. **Adsorpsiyon prosesleri**, atık sularda inorganik ya da organik bileşiklerin gideriminde en yaygın kullanılan prosesler arasındadır. Ayırma işleminde, katı adsorban yüzeyi ile akışkan yığın ortamındaki ayırmak istenen maddenin katı-akışkan arayüzeyde bir termodinamik denge ilişkisi söz konusudur. Ara yüzeyde adsorban ile adsorbat arasında fiziksel ya da kimyasal etkileşimler oluşabilir. Süreli yayınlarda aktif karbon, karbon bazlı nanomalzemeler, zeolit ve mineraller, hibrit parçacıkları, inorganik-organik modifiye bentonit ve mezo-gözenekli silika bazlı materyallerin ayırma ajanı olarak yer aldığı adsorpsiyon proseslerinde sulardan BPA'nın ayırma işlemlerinde kullanıldığı bildirilmektedir (Zielińska vd., 2018). Adsorbanların yüksek adsorpsiyon kapasitelerine karşın yeniden kullanılabilirliği ekonomik rekabet gücünü azaltmaktadır.
- ii. **İleri oksidasyon prosesleri**, sulardaki kirletici maddelerle etkileşime girmesiyle ·OH radikalleri oluşumuna dayanmakta ve bu kirleticiler kimyasal moleküler kütesine indirgenmektedir. Bu nedenle, sulu BPA çözelti gibi organik bileşiklerin bozulması için etkili tekniklerden biridir. Fenton ve fenton ile ilgili süreçler, fotoliz, fotokataliz ve ozonlama dahil olmak üzere çeşitli teknikler uygulanmaktadır.
- iii. **Ozonlama prosesi ile** BPA'nın O₃ ile reaksiyonu iki şekilde meydana gelir. Doğrudan O₃ molekülleri ile ya da dolaylı olarak önce O₃'ün bazik ortamda parçalanması sonucunda oluşan ·OH radikalleri ile BPA'nın oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Büyük molekül kütleli bileşenlerin daha küçük molekül kütleli yapı taşlarına parçalanması/dönüşmesi ile BPA molekülü zararsız hale getirilebilmektedir. Bu nedenle, BPA'nın O₃ ile gerçekleştirilen oksidasyon sürecinde bir dizi yan ürün oluşumu gerçekleşir. Sulu çözülden BPA'nın giderim hızı O₃ miktarı ile lineer olarak artırılabilir. Ancak suda ya da atıksuda başka organik maddeler bulunması durumunda prosesin etkinliğini azaltmaktadır (Zielińska vd., 2018).
- iv. **Fotokimyasal oksidasyon prosesi**, TiO₂ ve ZnO gibi yarı iletken fotokatalizör varlığında çözelti ortamına uygulanan bir ışık enerjisi yardımıyla saf oksijen veya hava gibi oksitleyici maddeler BPA gibi organik kirleticilerin parçalanmasında etkin rol oynar. Proseste kullanılan yarı iletkenlerin fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenliği, kristal bileşimi, yüzey alanı, parçacık boyutu dağılımı, gözenekliliği, bant aralığı ve yüzey hidroksil yoğunluğu gibi

yüzeyin ve yapısal özelliklerine bağlıdır. Ortamın pH değeri de organik kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunmasında önemli rol oynamaktadır. Çünkü bu faktörler fotokatalizörlerin yüzey yükünü belirler. Günümüzde fotokataliz teknolojisinde iki temel darboğaz prosesin endüstriyel boyuta aktarımında önemli bir engeldir. Bu darboğazlardan ilki yüksek verimlilik ve büyük kapasiteye sahip bir fotokatalitik reaktörün nasıl tasarlanacağı, diğeri ise ışık kaynağının enerji tüketiminin azaltılması ya da doğal bir ışık kaynağı olarak güneş ışınlarının bu proseste doğrudan nasıl kullanılabileceğidir. 1990'lı yıllarda mikro-reaktör sisteminin ortaya çıkışından sonra proses hemen fotokataliz araştırmalar üzerine adapte edilmiştir. Fotokatalitik mikro-reaktör, yüksek ısı ve kütle aktarımı oranı, geniş yüzey alanı/hacim oranı, uniform aydınlatma, daha az ışık enerjisi ile etkin katalitik aktivitenin sağlanmasına karşın birkaç dezavantajı da beraberinde getirmiştir. Örneğin, fotokatalizörün genellikle bazı destekleyici materyaller üzerine immobilize edilmesi sonucu serbest/askıda kalan katalizör parçacıklarına kıyasla yüzey alanını büyük ölçüde azaltılmıştır. Bununla birlikte mikro-reaktörün karakteristik büyüklüğü oldukça küçük olmasından kaynaklı olarak mikro-reaktör hacmi etkin olarak ışıklandırılabilir. Ancak mikro-reaktörün kapasitesi küçüktür. Diğer yandan, makro ölçekteki bir fotokatalitik akışkan yatak reaktörde, reaktifler ve katalizör etkin bir şekilde karıştırılabilmekte, yüksek ısı ve kütle aktarımı hızı sağlanabilmekte, daha etkin ışıklandırılma yüzeyi gerçekleştirilebilme ve daha yüksek kuantum verimliliğine ulaşılabilir. Ancak mevcut akışkan yataklı reaktörlerin boyutları büyük (>10 mm) ve nano ölçekli parçacıkların sağlamış olduğu yüksek katalitik verimliliğe rağmen ayırma maliyeti oldukça yüksektir (Zielińska vd., 2018).

- v. **Ultrasonik kaviteasyon proseslerinde**, süreç insan işitme yeteneğinin üst sınırından daha yüksek olan herhangi bir dalga frekansında gerçekleştirilir. Ultrasonun temel bozunma mekanizmaları piroliz ve radikal reaksiyonlardır. Kaviteasyon kabarcıklarının yüzeyleri hidrofobiktir. Bu nedenle, hidrofobik bileşikler kabarcıkların içine girebilir ve doğrudan yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında piroliz süreci gerçekleştirilebilir. Hidrofilik bileşiklerin kabarcıklara difüzyonu çok zor gerçekleştiğinden radikaller tarafından dolaylı olarak indirgenebilmektedir. Ultrason prosesinde hidrojen peroksit (H₂O₂), organik kirleticilerin bozunmasını arttırmak için en etkili katkı maddelerinden

biridir. Bu tekniğin temel dezavantajı H_2O_2 ya da fenton gibi reaktiflerin yüksek birim fiyatlarıdır. Ultrason prosesinde oksidasyon ve BPA'nın tamamen parçalanması alternatif bir yöntemdir (Zielińska vd., 2018).

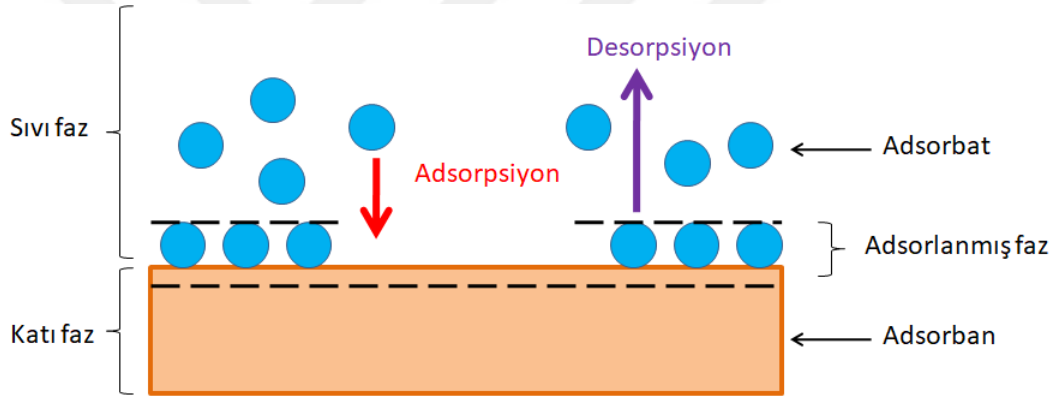
vi. **Elektrokimyasal bozunmada** ise elektrokimyasal oksidasyon için doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki farklı mekanizmaya dayanan yöntem geliştirilmiştir. Doğrudan elektrokimyasal oksidasyon, kirleticiler BPA gibi önce anodun yüzeyinde adsorblanır ve daha sonra bir anot elektron transfer reaksiyonu ile bozulmaktadır. Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon, BPA'nın elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilen ($\cdot OH$, Cl_2) hipoklorit, peroksidisülfat ve ozon oksidanlar gibi, yığın çözeltilerde işlenmektedir. Her iki yöntem yüksek giderme verimliliğine ulaşılmasına rağmen verimlilikleri çalışacak ortamın pH değerine, akım yoğunluğuna, kirletici madde türlerine ve özelliklerine, akış hızına, elektrot hazırlama yöntemi ve elektrot malzemelerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu proste dezavantajlar kullanılacak reaktör tasarımlardan kaynaklanmaktadır. Çünkü kesikli reaktörde, zayıf bir kütle aktarımı ve düşük arıtma verimliliği söz konusudur. Aynı zamanda sürekli reaktörelere, salınan kabarcıkların çalkalanması nedeniyle önemli bir tam karıştırma meydana gelebilir. Ayrıca organik kirleticiler düşük derişimler işlendiği zamanda, doğrudan oksidasyon yöntemi, düşük derişimlerde kısıtlanır ve yüksek enerji tüketimine neden olur. Dolayısıyla düşük arıtma verimliliği ile karşılaşmaktadır. Aksi takdirde bu tür problemlerin giderilmesiyle ve çözülmesiyle aşırı masraf devreye girmektedir (Zielińska vd., 2018).

vii. **Membran filtrasyonunda**, BPA'nın atık suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler yoluyla giderilmesi ve uzaklaştırılabilmesine karşın filtrat akımında östrojenik etkiler istenmeyen derişimlerde dir. Son yıllarda, membran sistemleri çeşitli atıksu arıtma tesislerinde EDC'lerin giderilmesi ve atık sudan uzaklaştırması için ve temiz bir çevre sağlamak amacıyla uygulanan teknolojiler arasındadır. Membran sistemleri diğer proseslerle kıyaslandığında daha başarılıdır. En önemli avantajlar arasında yüksek kalitede su elde edilmesi, yüksek kirletici tutma kapasitesi ve kimyasal dezenfeksiyon olmadan mikroorganizma ve virüslerin uzaklaştırılmasıdır. Ancak membran filtrasyonu ile BPA'nın bir ortamdan adışık membran sistemler ile tamamen

uzaklaştırılabilmesi için başka ayırma süreçlerine de gereksinim duymaktadır (Zielińska vd., 2018).

2.4 Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon, maddeleri akışkan fazdan (gaz/buhar ya da sıvı) ayırmak için pratikte yaygın olarak kullanılan bir faz transfer işlemidir. En genel tanım olarak adsorpsiyon, bir katının yüzeyinde bir akışkan fazdaki kimyasal türlerin zenginleştirilmesi ve biriktirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon süreci, su arıtma işlemlerinde çok sayıda çözülmüş maddelerin ayırma işlemi için etkin bir proses olduğunu kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon süreci katı yüzey üzerinde gerçekleştiği için yüzey alanı adsorbanların en önemli ve ayırma verimi açısından da en etkili parametresidir. Adsorpsiyon teorisinde Şekil 2.3'de gösterilen temel terimler kullanılmaktadır.



Şekil 2.3 Adsorpsiyonun temel terimleri.

2.4.1 Adsorpsiyon sürecinde ayrılmanın temeli

Adsorpsiyon süreci; sterik, denge ve kinetik ayırma mekanizmaları olmak üzere üç farklı mekanizmaya dayanmaktadır. Sterik ayırma mekanizmasında, adsorban gözeneklerinde sadece küçük moleküllü bileşiklerin doğrudan gözeneklerden geçişi gerçekleşirken, daha büyük moleküllerin gözenek içine doğrudan geçişleri engellemektedir. Denge mekanizması, farklı türleri barındırmak için farklı yeteneklere sahip olan katıya dayanır, yani daha güçlü adsorbe eden türler tercihen katı tarafından uzaklaştırılır. Kinetik mekanizma, farklı türlerin gözeneklere farklı yayılma oranlarına dayanır, bu nedenle maruz kalma süresinin kontrol edilmesiyle daha hızlı yayılan türler tercihen katı tarafından uzaklaştırılır.

2.4.2 Adsorbanlar

Belirli bir adsorpsiyon işleminde katının gözenekliliği önemli bir kriterdir. Adsorpsiyon işlemin başarısı veya başarısızlığı, katının hem denge mekanizmasında hem de kinetik mekanizmasında nasıl performans gösterdiğine bağlıdır. İyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip fakat adsorpsiyon kinetiği yavaş olan bir katıda, moleküllerin katı gözenek iç kısımlarına ulaşması çok uzun süre alıyorsa yüksek işletme süresi gerektiğinden iyi bir adsorban seçimi gerçekleştirilmemiştir. Aynı zamanda düşük bir adsorpsiyon verimliliği gözelenir. Diğer yandan, hızlı kinetiğe sahip ancak düşük kapasite sahip bir ayırma işlemini gerçekleştiren bir katıda ise arzu edilen yüksek adsorpsiyon verimliliğine ulaşmak için çok miktarda adsorbana gereksinim duyulur. Bu nedenle, ayırma işleminin başarılı olabilmesi için adsorbanın hem hızlı kinetik mekanizmasına hem de yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gerekir. Bu iki koşulun sağlanması için aşağıdaki kriterlerin sağlanması gerekir.

- i. Katı adsorban yüksek bir yüzey alanı ve/veya mikro-gözenekli yapıya sahip olmalı, ve
- ii. Katı adsorban iç kısımlara moleküllerin difüzyonu kısıtlı olmaması için nispeten molekülden daha büyük bir gözenek ve aktif konumlara sahip olması gerekir. Yani adsorban hem mikro- hem de makro-gözenekli bir yapıya sahip olması gerekir.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından adsorbanların ortamla gözenek çaplarına göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir. Bu sınıflandırma N₂'un normal kaynama noktasında çok çeşitli gözenekli katılar üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyonu temel alınmıştır.

- | | | |
|------|-----------------|--|
| i. | Mikro-gözenekli | $D_{\text{gözenek}} < 2 \text{ nm}$ |
| ii. | Mezo-gözenekli | $2 < D_{\text{gözenek}} < 50 \text{ nm}$ |
| iii. | Makro-gözenekli | $D_{\text{gözenek}} > 50 \text{ nm}$ |

2.4.3 Adsorbanlar ve özellikleri

Su arıtımında kullanılan adsorbanlar ya doğal kaynaklı (kil mineralleri, doğal zeolitler, oksitler veya biyopolimerler gibi) ya da endüstriyel tasarımı gerçekleştirilmiş veya bir aktivasyon işleminin sonucunda üretilen adsorbanlar (aktif karbon, polimerik adsorbanlar, oksidik adsorbanlar ve zeolit moleküler elekler gibi) şeklinde sınıflandırılabilir.

Su arıtımında en yaygın uygulanan adsorbanlar aktif karbonlar olup yapısında yüksek miktarda karbon içeren maddelerin kimyasal aktivasyon veya gaz aktivasyonu ile üretilir. Polimerik adsorbanlar ise polar olmayan veya zayıf polar özellikteki monomerlerin kopolimerizasyonu ile üretilir. Aktif karbon ile benzer adsorpsiyon performansı göstermesine karşın polimerik adsorbanların birim fiyatları yüksektir. Bunun yanında, polimerik adsorbanların yeniden kullanılabilirliği için gerçekleştirilen rejenerasyon süreçleri ekonomik değildir. Bu nedenle günümüzde polimerik adsorbanların endüstriyel boyutta yaygın kullanımı gerçekleşmemiştir.

Daha güçlü hidrofilik yüzey özelliklerine sahip adsorban üretimi için oksitler ve zeolitler önemli adsorban kaynaklarıdır. Bu nedenle polar özellik taşıyan iyonik bileşiklerin ayrılmasında potansiyel adsorban adaylarıdır. Günümüzde doğrudan ya da dolaylı olarak ortaya çıkan kirleticilerin atık suların ekonomik olarak uzaklaştırılmasında oksit ve zeolit bazlı adsorbanlar potansiyel öneme sahiptir. Endüstriyel olarak tasarımı gerçekleştirilen adsorbanlar hem değişmeyen homojon yapıya hem de yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Gerçekleştirilen çok sayıda laboratuvar çalışmaları ve endüstriyel uygulamalar dikkate alındığında çok sayıda adsorbete karşı adsorbanların nasıl bir performans gösterebileceği çok iyi bilinmektedir. Endüstriyel tasarımı gerçekleştirilen adsorbanlar pahalı olmasına karşın doğal adsorbanlar daha ekonomiktir. Bu ekonomik avantajına karşın doğal adsorbanlar nisbeten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak sahip oldukları üstün fonksiyonel yüzey özellikleri sayesinde geniş bir uygulama alanı bulurlar.

İçme suyu arıtımında kullanılan adsorbanların devlet otoritelerinin belirlediği kalite standartlarına göre içme suyu güvenliği açısından gerekli kriterleri sağlamalıdır.

Ancak bu koşulları yerine getirebilecek adsorban sayısı sınırlı olup sadece ticari olarak aktif karbon ve oksidik adsorbanlar bu süreçte yaygın olarak kullanılır. Doğal adsorbanlar bu süreç için düşük maliyetli potansiyel adsorbanlar arasındadır. Çünkü adsorpsiyon prosesi bir yüzey prosesidir. Adsorbanın yüzey alanı adsorpsiyona etkinliği büyük öneme sahiptir. Genellikle doğal adsorbanlar, yüksek gözenekli endüstriyel boyu için tasarlanmış adsorbanlara kıyasla yüzey alanları daha azdır. Gözenekli yapıya sahip aktif karbonlar ve spesifik polimerik adsorbanlar daha geniş yüzey alanına sahiptir. Tasarımı gerçekleştirilen adsorbanların gözenek içi yüzeyi alanları dış yüzey alanlarına kıyasla çok daha büyüktür. Özellikle kimyasal adsorpsiyon işlemleri için tasarımı gerçekleştirilen adsorbanların yüzey kimyası daha ilgi çekici olabilmektedir (Worch, 2002).

2.4.4 Adsorban türleri

Alüminyum oksitler, alümina adsorbanlar yüzeylerindeki fonksiyonel grup yoğunluğundan dolayı endüstrilerde genellikle gaz karışımındaki nemin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Polar özellikteki su ve etanol gibi bileşikler için alüminyum oksit bazlı adsorbanlar oldukça cazip hale gelmiştir. Değişik alüminaller mevcut olmasına karşın en yaygını kullanılanı γ -alümindir. γ -Alüminanın yapısal özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 γ -Alüminanın yapısal özellikleri (Duong, 1997)

Fiziksel özellik	Değer
Yoğunluğu (kg/m ³)	2900-3300
Parçacık yoğunluğu (kg/m ³)	650-1000
Toplam gözeneklilik	0.7-0.77
Makro-gözeneklilik	0.15-0.35
Mikro-gözeneklilik	0.4-0.5
Makro-gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.4-0.55
Mikro-gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.5-0.6
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	200-300
Ortalama makro-gözenek yarıçapı (nm)	100-300
Ortalama mikro-gözenek yarıçapı (nm)	1.8-3

Silika jel, koloidal bir silisik asit çözeltisinin koagülasyonundan elde edilir. Silika jel, camsı bir madde olup rengi süt beyazıdır. Silika jel adsorban yüzeyleri suya karşı güçlü

bir hidrofilik özellik göstermeleri nedeniyle birçok endüstride suyun uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Bazı silika jel uygulamaları aşağıda verilmiştir.

- i. Havadaki nemin tutulması
- ii. Reaktif olmayan gazların kurutulması
- iii. Reaktif gazların kurutulması
- iv. Hidrojen sülfidin adsorpsiyonu
- v. Yağ buharı adsorpsiyonu
- vi. Alkollerin adsorpsiyonu

Silika jelin tipik özellikleri Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Silika jelin tipik özellikleri (Duong, 1997)

Fiziksel özellik	Değer
Parçacık yoğunluğu (kg/m ³)	700-1000
Toplam gözeneklilik	0.5-0.65
Gözenek-hacmi (cm ³ /g)	0.45-1
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	25-900
Ortalama gözenek yarıçapı (nm)	1-12

Aktif karbon, endüstrilerde kullanılan pratik adsorbanlar arasında aktif karbon en karmaşık katı maddelerden biri olmasına rağmen son derece yüksek yüzey alanı ve mikro-gözenek hacmi nedenlerden dolayı çok yönlü ve önemli sayılmaktadır. Ayrıca, bimodal ve bazen de trimodal gözenek boyut dağılımı, adsorplanmış moleküllerinin iç kısımlara daha iyi ulaşmasını sağlamaktadır. Aktif karbonun yapısı karmaşıktır ve temel olarak bir amorf yapı ve grafit benzeri bir mikro kristal yapıdan oluşmaktadır. Aktif karbondaki grafit birimi genellikle yaklaşık olarak 6-7 katmandan oluşmakta ve her birimin ortalama çapı yaklaşık 10 nm'dir. Birimin boyutu grafitizasyonun etkisiyle artabilir ve bu genellikle çok yüksek sıcaklıklarda (>1000 °C) ve inert atmosfer koşullarının altında gerçekleştirilmektedir. Grafit birimleri arasındaki bağlantı, güçlü çapraz bağlanma ile mümkündür. Bu grafit birimleri arasındaki boşluk gözenek şebekesi oluşturacak ve büyüklüğü genellikle mezo-gözenek ve makro-gözenek aralığındadır. Aktif karbonun tipik özellikleri Çizelge 2.4’de listelenmiştir (Duong, 1997). Aktif karbon yüzeyinin kimyasal yapısı gözenek dağılım sistemden daha karmaşıktır. Bu özellik birçok faktöre bağlıdır. Örnek olarak, karbon kaynağı ve karbonun nasıl aktifleştirildiğidir. Aktif karbon, genellikle oksijen bakımından zengindir ve bu nedenle aktif karbondaki birçok fonksiyonel grup,

oksijen atomuna sahiptir. Ayrıca, hazırlık sırasında oksijen de verilmektedir. Oksijen taşıyan fonksiyonel gruplar iki ana tipte olmak üzere asidik grup ve temel grup olarak sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.4 Aktif karbonun tipik özellikleri (Duong, 1997)

Fiziksel özellik	Değer
Yoğunluğu (kg/m ³)	2200
Parçacık yoğunluğu (kg/m ³)	770
Toplam gözeneklilik	0.71
Makro-gözeneklilik	0.31
Mikro-gözeneklilik	0.4
Makro-gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.47
Mikro-gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.44
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	1200
Ortalama makro-gözenek yarıçapı (nm)	800
Ortalama mikro-gözenek yarıçapı (nm)	1-2

Zeolit, aktif karbona kadar yaygın olarak kullanılan bir diğer önemli katıdır. Zeolit hem doğal olarak hem de sentetik olarak bulunabilmektedir. Sentetik zeolitin daha spesifik olması nedeniyle doğal zeolite göre daha yaygın bir biçimde uygulamaktadır. Birçok sentetik zeolit türü vardır, A, X, Y, mordenite, ZSM gibi, Zeolit A'nın tipik özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.5'de gösterilmiştir (Duong, 1997).

Çizelge 2.5 Zeolit A'nın tipik özellikleri (Duong, 1997)

Fiziksel özellik	Değer
Yoğunluğu (kg/m ³)	1570
Parçacık yoğunluğu (kg/m ³)	1100
Makro-gözeneklilik	0.31
Makro-gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.28
Mikro-gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.30
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	1-20
Ortalama makro-gözenek yarıçapı (nm)	30-1000
Ortalama mikro-gözenek yarıçapı (nm)	0.5

2.4.5 Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler

2.4.5.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon sürecine etki eden faktörler aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir.

- i. *Enerji ve kinetik*: Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir prosestir. Ancak, düşük Van der Waals kuvvetleri nedeniyle düşük entalpi değerleri 20-40 kJ/mol arasında değişmektedir. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi de çok düşüktür ve bu nedenle pratik olarak tersinir/geri dönüşümlü bir işlemdir.
- ii. *Özgüllük*: Adsorbana göre spesifik değildir.
- iii. *Sıcaklığın etkisi*: Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir işlem olduğundan dolayı düşük sıcaklıklarda daha kolay oluşur ve sıcaklık artışı ile azalma göstermektedir (Le-Chatelier's prensibi).
- iv. *Basıncın etkisi*: Gazların katı maddeler üzerinde fiziksel adsorpsiyonları durumunda, adsorpsiyon sırasında gazların hacmi azaldıkça adsorpsiyonun derecesi basınçla birlikte artar (Le-Chatelier's prensibi).
- v. *Adsorban yüzey alanı*: Adsorpsiyon derecesi, adsorbanın yüzey alanının artmasıyla artar.

2.4.5.2 Kimyasal adsorpsiyon

- i. *Enerji ve kinetik*: Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir ve entalpi değerleri, kimyasal bağların oluşumu nedeni ile daha yüksek olup 80-240 kJ/mol arasında değişmektedir. Ancak, yüksek bir aktivasyon enerjisine sahip olduğundan ve daha yavaş gerçekleşir. Dolayısıyla neredeyse tersinmez/geri dönüşümlü olmayan bir işlemdir.
- ii. *Özgüllük*: Kemisorpsiyon oldukça spesifiktir.
- iii. *Sıcaklığın etkisi*: Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik bir işlem olmasına rağmen yüksek kinetik enerji bariyeri nedeniyle düşük sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyon olduğu gibi yavaş yavaş gerçekleşmez. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon derecesi, sıcaklığın belli bir sınıra kadar artar ve daha sonra azalmaya başlar.
- iv. *Basıncın etkisi*: Kemisorpsiyon, basıncın küçük değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmez. Bununla birlikte, çok yüksek basınçlar kemisorpsiyon için daha tercih edilen bir koşuldur.
- v. *Adsorban yüzey alanı*: Fiziksel adsorpsiyon olduğu gibi adsorban yüzey alanlarındaki artışla birlikte kimyasal adsorpsiyon da artar.

2.4.6 Adsorpsiyon izotermi

2.4.6.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir 1918'de düz bir yüzeye kinetik prensipine dayanarak adsorpsiyon teorisi öneren ilk kişidir. Yüzeyde sıfır biriktirme oranını dengede tutabilmek için moleküllerin hem adsorplanması hem de desorplanması eşit olacağını ifade etmektedir. Langmuir modelin birkaç varsayıma dayanarak tanımlanmıştır.

- i. Yüzey homojendir ve adsorpsiyonun gerçekleştiği tüm aktif konumlarda adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- ii. Yüzeyde adsorpsiyon lokalizedir yani adsorplanmış atomlar veya moleküller belirli lokalize konumlarda adsorbe edilir.
- iii. Herbir aktif konuma sadece ve sadece bir molekül ya da atomu yerleştirebilir (tek tabakalı).

Langmuir adsorpsiyon denge ilişkisi Denklem (2.1) ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (2.1)$$

Burada;

b_L : Çekim kuvveti sabiti ya da Langmuir sabiti (L/mg)

C_e : Sıvı faz denge derişimi (mg/L)

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

q_{\max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer hali Denklem (2.2)'de göstermektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b_L} \frac{1}{C_e} \quad (2.2)$$

$1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğinin kayma noktası ile $1/q_{\max}$ ve doğrunun eğiminden de $1/b_L$ elde edilir.

2.4.6.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, denge verilerini ifade etmek için kullanılan en eski ampirik denklemlerden biri olup genellikle su arıtma tesisinde gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerinde denge ilişkilerinde en yaygın kullanılan izotermelerden biridir. Hatta sulu çözeltilerinden organik maddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda denge sürecini tanımlayan en uygun modeldir. Normalde tek ya da çok tabakalı olarak gerçekleşmektedir ve Denklem (2.3)'deki gibi ifade edilir.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Burada;

C_e : Sıvı faz denge derişimi (mg/L)

K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

$1/n$: Küçük olduğu zaman adsorpsiyonun oldukça geniş bir derişim aralıklarda gerçekleşebileceğini ifade eder. $1/n$ değeri 0.1-0.5 arasında değişiyorsa adsorpsiyon süreci oldukça hızlıdır.

Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer hali Denklem (2.4)'de göstermektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirildiğinde kayma noktasından $\ln K_f$ ve doğrunun eğiminden de $1/n$ değeri elde edilir.

2.4.6.3 Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon prosesinin üzerindeki dolaylı adsorbat/adsorban etkileşimlerinin etkilerini dikkate almaktadır. Temkin izotermi yalnızca orta düzeydeki iyon derişimleri için geçerlidir. Temkin izoterm modelinin lineer formu Denklem (2.5) ile gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (2.5)$$

Burada;

b_T : Temkin izoterm sabiti ve adsorpsiyon ısısı ilişkisidir (J/mol)

C_e : Sıvı faz denge derişimi (mg/L)

K_T : Temkin izoterm sabiti (L/g)

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

R : İdeal gaz sabiti (8314 J/kmol K)

2.4.6.4 Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi

Genel olarak adsorpsiyon mekanizmasını ve heterojen yüzeyler üzerine enerji dağılımı ifade edilmesinde uygulanan ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Gerçek olmayan asimptotik nedenlerden dolayı sadece orta düzeydeki derişimler için geçerlidir ve hatta düşük derişimlerde Henry yasasına uymamaktadır. Model, adsorpsiyonun bir gözenek doldurma mekanizmasını takip ettiği yarı empirik bir denklem olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyon işlemleri için geçerlidir. Genellikle iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu arasındaki farkı belirlemek için uygulanmaktadır. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi Denklem (2.6)-(2.8)'de gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (2.6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.8)$$

Burada;

C_e : Sıvı faz denge derişimi (mg/L)

E : Adsorpsiyon enerjisi (J/mol)

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

q_{\max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

R : İdeal gaz sabiti (8314 J/kmol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

β : Dubinin-Radushkevich sabiti (mol^2/J^2)

ε : Polany potansiyeli (J/kmol)

ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafik erilerek kayma noktasından $\ln q_{\text{max}}$ ve eğimden de β hesaplanır (Ayawei vd., 2017).

2.4.7 Adsorpsiyon kinetiği modelleri

β -CD-NMPS'lerin yüzey ve gözeneklerine BPA'nın kötü aktarımının kimyasal reaksiyon süreci gibi adsorpsiyon mekanizmasının ve potansiyel adsorpsiyon hızının kontrol adımlarının araştırılması amacıyla aşağıdaki belirtilen adsorpsiyon kinetik modelleri belirtilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon deneysel verilerinden yol çıkılarak bu modellerdeki kinetik parametrelerin nasıl belirlenebileceği açıklanmıştır.

2.4.7.1 Pseudo birinci mertebe kinetik modeli

Adsorban kapasitesine dayalı pseudo (yalancı ya da kaydırılmış) birinci mertebe kinetik modeli, bir adsorbatın bir sıvı fazdan adsorpsiyon hızını belirlemek için en yaygın kullanılan hız denklemdir ve Lagergren hız denklemi olarak bilinir ve Denklem (2.9) ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_{f1}(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Burada;

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorban kütlesine başına adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_{f1} : Pseudo birinci mertebe kinetik hız sabitidir ($1/\text{min}$).

Denklem (2.9)'un lineer formu Denklem (2.10)'da gösterilmiştir.

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_{f1}t \quad (2.10)$$

t' ye karşı $\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$ grafik üzerine geçirilmesi ile elde eden eğimden k_{f1} hesaplanır.

2.4.7.2 Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli

Pseudo (yalancı ya da kaydırılmış) ikinci mertebe kinetik modeli, metal iyonlarının adsorbanlara adsorpsiyonunu tanımlamak için Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Bu modelin matematiksel ifadesi Denklem (2.11)'de gösterilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_{f2}(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Burada;

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_{f2} : İkinci mertebe kinetik hız sabitidir (g/mg min).

Denklem (2.11)'in lineer formu Denklem (2.12)'de gösterilmiştir

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{f2}q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.12)$$

t' ye karşı t/q_t değerleri grafiğe çizilirse kayma noktasından $\left(\frac{1}{k_{f2}q_e^2}\right)$ ve eğimden de $1/q_e$ elde edilir.

2.4.7.3 Gözenek içi difüzyon modeli

Weber'in difüzyon modeli, adsorpsiyon işleminde yer alan mekanizmayı tanımlamak için en yaygın kullanılan tekniktir. Adsorpsiyon sürecinde, adsorbat parçacıklarının adsorban yüzeyine taşınması birkaç adımda gerçekleştirilir. Adsorpsiyon işlemi, film veya dış yüzey difüzyonu, yüzey difüzyonu, gözenek difüzyonu ile kontrol edilebilir, Hızlıca karıştırılmış bir kesikli işlemde, difüzif kütle transferi, deneysel adsorpsiyon

hızı verilerine uyabilecek belirgin bir difüzyon katsayısı ile ilişkilendirilebilmektedir. Weber'in difüzyon modeli Denklem (2.13)'de göstermektedir.

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (2.13)$$

Burada:

k_d : Gözenek içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g (min)}^{-0.5}$)

I : Adsorban yüzeyindeki sınır tabakasının kalınlığı (mm)

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

t : Kalma süresi (min)

2.4.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyonu için termodinamik parametreler, Denklem (2.14)-(2.16) kullanılarak belirlenir.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (2.15)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.16)$$

Burada;

C_e : Sıvı faz denge derişimi (mg/L)

K_D : Termodinamik denge sabiti

q_e : Katı faz denge derişimi ya da katı yüzeye adsorplanmış molekül ya da atomların kapladığı fraksiyon (mg/g)

R : İdeal gaz sabiti (8314 J/kmol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

ΔG° : Gibbs serbest enerjisi (J/mol)

ΔH° : Adsorpsiyon ısısı (kJ/mol)

ΔS° : Adsorpsiyon entropisi (J/mol K)

1/T'ye karşı $\ln K_D$ değerleri grafiğe geçirildiğinde kayma noktasından ΔS° ve eğimden de ΔH° belirlenir.

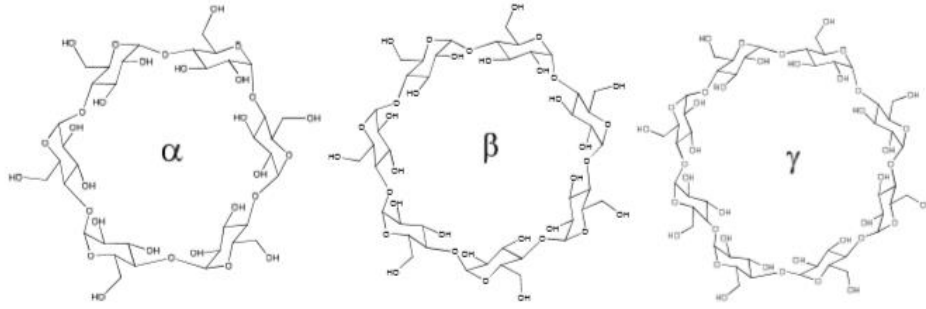
2.5 Siklodekstrin

CD'ler, siklo amiloz, siklo maltoz veya Schardinger dekstrinler olarak da bilinir altı, yedi, sekiz veya daha fazla glikopiranoz ünitesinden oluşur. Bu üniteler nişastanın enzimatik bozunması sonucu ile sentezlenen glukopiranoz alt birimlerinden oluşmaktadır. Dolayısıyla üretilen kimyasal ve fiziksel olarak sabit makro moleküllerdir. Sterik faktörü nedeniyle, altıdan daha az glikopiranoz oluşturulmuş üniteleri mevcut değildir. Ancak, sekizden fazla glikopiranoz ünitesine sahip CD'ler sentezlenmiştir. CD'lerin moleküler yapıları kesik koni olması ve glikopiranoz birimlerini bağlanmasından dolayı hidrofilik bir dış yüzeyi ve hidrofobik bir kavite sahiptir. En yaygın olanlar; 6, 7 ve 8 glikopiranoz birimlerinden oluşan sırasıyla; α -, β - ve γ -CD'ler olarak adlandırılmaktadır.

CD'lerin düşük birim fiyatlarından kaynaklı olarak potansiyel endüstriyel kullanımları nedeniyle üretimleri yılda binlerce tona ulaşmıştır. CD'lerin biyobozunabilir özellikleri nedeniyle zararsız olup düşük toksikliği nedeniyle de sağlık uygulamalarında hem oral hem de dolaşım yolu ile suda çözünürlüğü düşük olan ilaçların farmasötik uygulamalarında yaygın olarak kullanılabilir. CD'lerin, hidrojen ya da Van der Waals kuvvetleri gibi kovalent olmayan bağlara dayanan etkileşimlere neden olduğundan supramolekül yapılar oluşturulabilmektedir. CD ve çok çeşitli moleküller arasında konuk-konak türü etkileşim kompleksi oluşturabilir. Bu bağlamda, konuk molekülün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri geliştirmekte ve böylece farmasötik etken maddeler için bir taşıyıcı matriks, dengeleyici ajan, gıda, kozmetik, ambalajlama, tekstil, ayırma işlemleri, fermantasyon, kataliz ve ilaç dağıtım sistemleri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir (Amiri ve Amiri, 2017).

2.5.1 Siklodekstrinlerin özellikleri

CD kristal, homojen, toksik olmayan glikopiranoz birimlerinden oluşmaktadır. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi α -, β - ve γ -CD'ler olmak üzere yaygın olarak 3 tipte sınıflandırılırlar. Bunların temel özellikleri ise Çizelge 2.6'da verilmiştir (Amiri ve Amiri, 2017).



Şekil 2.4 α -, β - ve γ -CD'lerin kimyasal yapıları (Amiri ve Amiri, 2017).

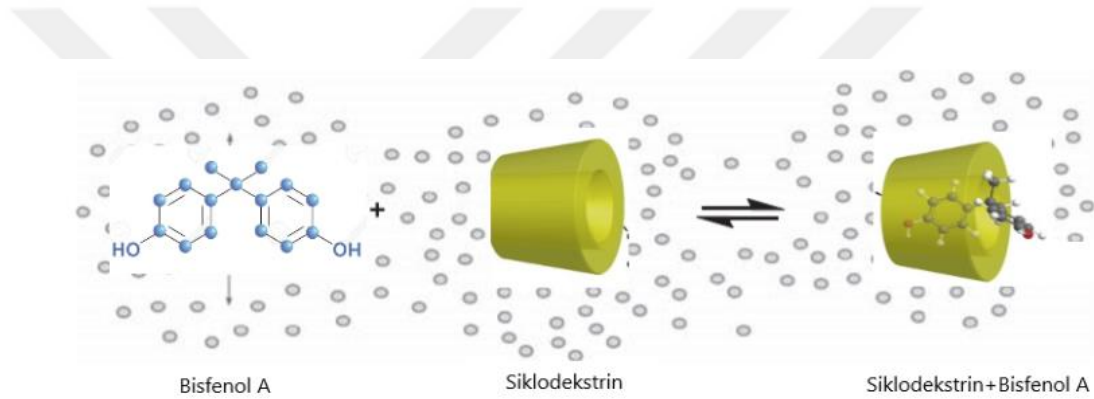
Çizelge 2.6 Siklodekstrinlerin özellikleri (Amiri ve Amir, 2017)

Özellikleri	α -CD	β -CD	γ -CD
Glikopiranoz sayısı	6	7	8
Moleküller kütlesi	972	1135	1297
25 °C'de suda çözünürlüğü (% w/v)	14.5	1.85	23.2
Dış çapı (Å°)	14.7	15.3	17.5
Boşluk çapı (Å°)	5.1	6.2	8.1
Yükseklik (Å°)	7.8	7.8	7.8
Yüzey gerilimi (MN/m)	71	71	71
Yaklaşık boşluk hacmi (Å ³)	174	262	427
Erime noktası (°C)	255–260	255–265	240–245
Kristal suyu (%-wt)	10.2	13–15	8–18
Boşluk çapındaki su molekülü	6	11	17

2.5.2 İnküzyon kompleksi oluşum mekanizması

CD'lerin en muhteşem özelliklerden biri de katı, sıvı, gaz gibi birçok farklı bileşik ile inküzyon kompleksi (konuk-konak kompleksi) oluşturabilmesidir. Konuk bileşikler, kompleks oluşum prosesinde kovalent olmayan bağlar ile hidrofobik boşluğunun içine

kısmen veya tamamen yerleşebilmektedir. İnküzyon kompleks, hidrofobik boşluktan su molekülleri uzaklaştırılması ve Van der Waals, hidrofobik ve hidrojen bağları gibi oluşması için itici güç olarak sayılmaktadır. Konuk molekülleri hidrofobik olduğunda çözeltideki su molekülleri ile yer değiştirebilmektedir. Dolayısıyla apolar-apolar adsosiyasyonu, CD'lerinin halka gerginliği azalışı ve düşük enerji ile daha kararlı bir yapıya neden olmaktadır. CD'ler, birçok konuk ile doğrusal veya dallanmış zincirli alifatikler, aldehitler, ketonlar, alkoller, organik asitler, yağ asitleri, aromatikler, gazlar ve halojenler, oksiasitler, ve aminler gibi polar bileşikler ile inküzyon kompleksi oluşturabilmektedir. Şekil 2.5'de BPA'nın inküzyon kompleksi oluşum sürecini gösterilmiştir (Amirive Amiri, 2017). Sıcaklık, çözücü kullanımı ve türü, su etkisi uçucu konuklar inküzyon kompleksi oluşumuna etki eden önemli parametrelerdir.



Şekil 2.5 BPA'nın inküzyon kompleksi oluşumu (Amiri ve Amiri, 2017).

2.5.3 Siklodekstrinlerin endüstriyel uygulamaları

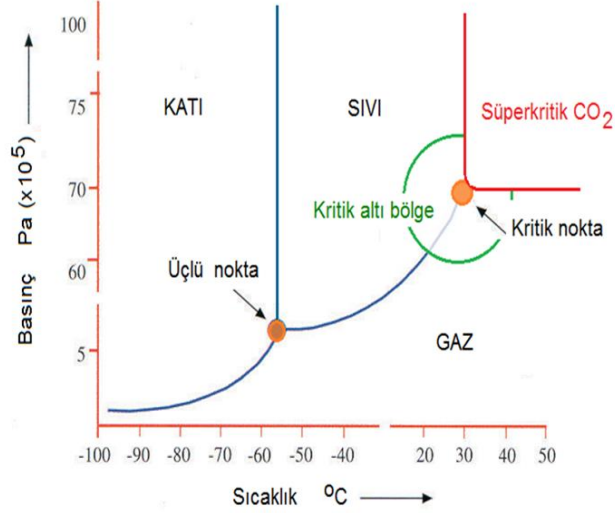
CD'ler ve türevleri, hidrofobik konuk moleküllerle inküzyon komplekslerinin oluşumu nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özellik, ilaç, kimya ve gıda endüstrisindeki uygulamalarına yol açmıştır. İlaç endüstrisinde ilaç ile CD arasında inküzyon kompleksi oluşumu, ilacın suda çözünürlüğünü ve biyoyararlanımını arttırmaktadır. Taşıyıcı olarak hareket edebilir ve ilacı hedef hücreye iletebilirler ve pH, sıcaklık birkaç faktörlerden dolayı gibi ilaç molekülleri CD boşluğunda kontrollü bir hızda salıvermektedir. Enkapsülasyon, konuk moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilir ve hata konuk moleküllerin raf ömrünü artırabilmektedir. Bunun yanı sıra CD'ler ve türevleri sayesinde;

- i. Işık ve oksijene duyarlı ve yüksek uçucu bileşenleri stabilize edilebilmekte
- ii. Kimyasal ve fiziksel özellikleri modifiye edilebilmekte
- iii. Çözünürlük kontrolü sağlanabilmekte
- iv. Kompleks oluşturma verimliliği artırılabilmekte
- v. Doğrudan kimyasal reaksiyonlarda uygulanabilmekte
- vi. Çok çeşitli konuk moleküllerin enkapsilasyonu ve özellikleri modifiye edilebilmekte
- vii. Düşük çözünürlüğe sahip konuk moleküllerin çözünürlüğü artırılabilmekte
- viii. Mikroorganizma, UV ışığı, oksidasyon ve kimyasal reaksiyonlara karşı bozulmayı engelleyebilmekte
- ix. Hoş olmayan koku, tat ve yan ilaçların etkilerini maskeleyebilmekte
- x. İlaç dağıtım sistemlerinde konuk moleküllerin kontrollü salımı gerçekleştirilebilmektedir.

Bu özelliklerden dolayı, CD ve/veya türevleri; analitik kimya, tarım, kimyasal kataliz, farmasötik, gıda, kozmetik, kozmetik alanlarda potansiyel uygulama alanları bulunmuştur (Amiri ve Amiri, 2017).

2.6 Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu

SCF teknolojisi, çeşitli reaksiyon, ayırma ve yeni malzeme oluşturma işlemlerini içeren ve çok geniş bir alanı kapsamaktadır. Kritik sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta ve kritik basınçtan daha yüksek bir basınçta yer alan bölgedeki akışkanlar Şekil 2.6'da görüldüğü gibi SCF bölgede yer alırlar.



Şekil 2.6 Saf bir maddenin T-P faz diyagramı.

SCF'lar, bir sıvı ve bir gaz arasında fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Hem sıvı benzeri bir yoğunluğa sahip hem de gaz benzeri düşük viskoziteye ve yüksek yayılmaya sahip olabilmekte ve birçok kimyasal polimer bu akışkan ortamlarında çözebilmektedir. Bu çözücüler arasında CO₂'in popülaritesi; toksik ve yanıcı olmama ve sudan sonra ikinci en ucuz çözücü olmasıdır. SCF teknolojisi, çeşitli uygulamalar için önemli bir teknik ve teknolojiler ortaya çıkmıştır. Bunlar; kontrollü ilaç salım sistemlerinin üretimi, nano/mikro tanecik tasarımı, kirliliğin önlenmesi ve iyileştirilmesi, sprej boya ve kaplama yöntemleri, kristalleşme süreçleri, biyo ayırmaları, gıda işleme, polimerizasyon, kimyasal reaksiyonlar, yarı iletkenlerin ve hassas makinelerin temizlenmesi, tekstil ürünlerinin boyama ve kuru temizleme, metal bağlama ve çeşitli ekstraksiyon ve kromatografik süreçler şeklinde sınıflandırılabilir.

Birçok endüstriyel uygulamada, SCF'lar, temel olarak son ürünlerin kalitesi ve saflığı ve çevreye dost kimyasal olması nedeniyle geleneksel çözücülerin yerine kullanılmaya başlamıştır. Çeşitli SCF'lar ve bazı özellikler Çizelge 2.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 Bazı akışkanların T_c ve P_c değerleri ve güvenlik riskleri (Gupta, 2007).

Akışkan	T_c (K)	P_c (bar)	Güvenlik Riski
Etilen	282.4	50.4	Yanıcı
Etan	305.4	48.8	Yanıcı
Karbon dioksit	304.1	73.8	İnert
Propan	369.8	42.5	Son derece yanıcı
Amonyak	405.4	113.0	Yanıcı ve zehirli
<i>i</i> -Propanol	508.3	47.6	Alevlenebilir
Sikloheksan	553.8	40.7	Alevlenebilir
Tolüen	591.8	41.0	Alevlenebilir
Su	647.3	221.2	İnert

SCCO₂ teknolojisi, çay ve kahve gibi içecekleri kafeinsizleştirme ve bitkilerden aroma ve yağ esansı elde etmek için ekstraksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer uygulama alanlarından bazıları şunlardır; ilaç sektöründe yeniden kristalleştirme işleminin yapılması, yüzey aktif maddelerin saflaştırılması ve kaplama işlemlerinde organik seyrelticilerin yerine kullanılması. Son zamanlarda, polimer proseslerinde SCCO₂ teknolojisi hem akademi hem de endüstride araştırma ve geliştirme çalışmalarının odak noktası haline gelmiştir. Araştırma ve geliştirme çalışmalarının amacı, karbon dioksitin polimer işlemlerinde kullanılan birçok organik çözücü için çevre dostu olarak uygulanıp uygulanamayacağını bulmak ve böylece hava kirliliğini azaltmak, ürünlerdeki çözücü kalıntılarını ortadan kaldırmaktır (Gupta, 2007).

2.7 Konuya İlişkin Literatür Araştırması

Kitako ve Hayashi (2002), BPA'nın çapraz bağlanmış β -siklodekstrin polimerine (β -CDP) adsorpsiyonun sürecini incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan EPI ile suda çözünmeyen β -CDP'leri hazırlanarak gerçekleştirilen polimerizasyon tekimesi ile β -siklodekstrin epiklorohidrinler (β -CDEPI) üretilmiştir. 45 ppm başlangıç BPA derişimi ve 5 mg β -CDEPI ile pH=7 koşullarında 2 h kalma süresi sonunda %98'den fazla BPA'nın adsorban üzerinde adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 84 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon performansına ortam pH'ının etkisi pH=2.2-9.1 aralığında etkin olmasına karşın adsorpsiyon veriminin pH'nın 10.8 ve üzerinde azaldığı saptanmıştır.

Xie vd. (2013), sulu çözeltilerinden BPA'nın adsorpsiyonu için moleküler baskılanmış β -CD/kaolin partiküllerini sentezlemişlerdir. Araştırmacılar, BPA'nın adsorpsiyon süreci için en uygun koşulları; pH=7.0, $C_0=100$ ppm, $m=0.01$ g, $N=300$ rpm, $T=45$ °C ve kalma süresi $t=12$ h olarak saptamışlardır. Çalışmada, adsorpsiyon denge ilişkisinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich denge izotermi ile uyumluluğu araştırılmış ve sürecin Langmuir adsorpsiyon izotermine ile uyumlu olduğunu saptamışlardır. $T=15, 25, 35$ ve 45 °C koşullarında gerçekleştirdikleri çalışmalar için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 131.6, 151.5, 200.0 ve 208.3 mg/g'dır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğine yönelik yapılan çalışmalarda ise sürecin pseudo ikinci mertebe kinetik modele uyumluluğu saptanmıştır.

Liu vd. (2009), N_2 atmosferi altında nitrik asit ve ısıtma işlemiyle seçici bir şekilde modifiye edilmiş iki ticari karbonun (W20 ve F20) sulu çözeltilerinden BPA'nın adsorpsiyon süreci ile ayırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, W20 ve ısıtma işlemi görmüş W20'lerin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiş ve denge koşullarında adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla; 382.12 ve 432.34 mg/g'ye ulaştığı vurgulanmıştır. Ayrıca, ortam sıcaklığının 15 °C'den 45 °C'ye artmasıyla BPA adsorpsiyon verimi azalmış olup ortam pH'ının 5-9 aralığında ise bu değişimin çok az olduğu belirlenmiştir. pH=10 ve üzerindeki koşullarda ise adsorpsiyon verimi azalmaktadır.

Li vd. (2018), yüksek yüzey alanı ve termal stabilite gösteren cyc-CD bazlı gözenekli polimerik yapıları dikloroksilen ile aşırı şekilde çapraz bağlayarak üretmişlerdir. Bu

çalışmada, sudan BPA'nın geri kazanımı için etkin bir adsorban geliştirilmiştir. Araştırmacılar, geliştirdikleri adsorbanın BPA için maksimum adsorpsiyon kapasitenin 25 °C'de 278 mg/g olduğunu bildirmişlerdir.

Kuo vd. (2009), sulu çözeltilerden BPA'nın ayırma işlemi için CNT kullanmışlardır. CNT'lerin yüzeyleri mikrodalga ışıması altında $\text{SOCl}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ ile modifiye edilmiş ve bu adsorbanlar ile 7 °C, 27 °C ve 47 °C'de ulaştıkları Langmuir izotermi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 60.98, 59.17 ve 53.48 mg/g olarak bildirilmiştir. Araştırmacılar, 7 °C'de modifiye edilmiş CNT'ler için Langmuir izotermi için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 69.93 mg/g olarak belirlemişlerdir. Çalışmada, BPA'nın CNT'ye adsorpsiyonu için ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi 11.32-12.31 kJ/mol arasında değiştiği saptanmıştır. Farklı pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerden de ortam pH'nın 3-9 gibi geniş bir aralığında BPA'nın CNT'ye adsorpsiyonu sürecinin etkin bir performansa sahip olduğunu kanıtlamışlardır.

Fan vd. (2011). BPA'nın mezo gözenekli SiO_2 'e adsorpsiyon sürecini gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon verimi, pH=2-6 aralığında hemen hemen kararlı olmasına karşın pH>6 koşullarında ise ortamın bazikleşmesiyle birlikte ayırma verimi azalmaktadır. Çalışmada, adsorpsiyon sürecine ortam sıcaklığının etkisi de araştırılmış olup ortam sıcaklığının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de azaldığını belirtilmiştir. BPA'nın mezo-gözenekli SiO_2 'e adsorpsiyon sürecinden elde edilen denge verilerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 353.4 mg/g oluncak şekilde Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile iyi uyumlu olduğu bulunmuştur. Kinetik modelin ise 5.17×10^{-3} g/mg min hız sabiti ile pseudo ikinci mertebe kinetik modele uymaktadır.

Kono vd. (2013), sulu çözeltilerinden BPA'nın adsorpsiyonu için β -CD kapsülleme kabiliyetine sahip karboksimetil selüloz bazlı hidrojel taneciklerini sentezlemişlerdir. Alkali koşullarda β -CD ile karboksimetil selüloz çapraz bağlayıcı ajan etilen glikol diglisidil eter ile çapraz bağlanmıştır. Çalışmada, sentezlenen hidrojel partiküller ile BPA'nın adsorpsiyonu için en uygun koşullar; $C_0=22.8$ ppm, $m=0.02$ g, $N=120$ rpm ve $T=25$ °C olarak belirlemiştir. Araştırmacılar, kesikli sistemde gerçekleştirdikleri adsorpsiyon sürecinde denge ilişkisinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumunun

daha yüksek olduğunu saptamışlar ve maksimum adsorplanma kapasitesini ise 38.076 mg/g olarak bildirilmişlerdir.

Dehghani vd. (2014), tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile sulu çözeltilerden BPA'nun adsorpsiyon süreci ile ayırma işlemini kesikli bir proseste incelenmişlerdir. Her iki karbon nanotüpler ile gerçekleştirilen deneylerde denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyum içinde olduğu belirtilmiştir. Ancak SWCNT ve MWCNT adsorbanları için adsorpsiyon denge izoterminin Langmuir modeline daha iyi uyum içinde olduğu bildirilmiş ve BPA'nın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri SWCNT için 71 mg/g ve MWCNT için ise 111 mg/g olarak saptamışlardır.

Lazim vd. (2015), sulu çözeltilerden BPA'nın uzaklaştırılması için adsorban olarak potansiyel bitki atıkları üzerine yoğunlaşmıştır. Hindistan cevizi ekstraktı, hindistan cevizi kabuğu ve durio kabuğu potansiyel adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmada, bu potansiyel bitkisel materyallerden elde edilen adsorbanların sulu ortamlardan BPA'nın uzaklaştırılmasında etkin olduğu bildirilmiş ve birbirine yakın adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Düşük maliyeti, ekonomik ve kolay elde edilebilir olmasından dolayı bu adsorbanlar aday olarak gösterilmiştir.

Zhou vd. (2014), BPA'nın granül aktif karbona (GAC) adsorpsiyon sürecini ve aynı zamanda hem ultrasonik ses dalgası etkili hem de etkisiz organik çözücü (metanol ve etanol) ekstraksiyon yöntemi ile GAC'ların rejenerasyon sürecini incelenmişlerdir. 20 kHz frekansta 17-100 W aralığında uygulanan akustik ses yoğunluğunun artırılması ile desorpsiyon etkinliğinin arttığını belirlemişlerdir. Etanol ile kıyaslandığında, metanol ile gerçekleştirilen rejenerasyon sürecinde daha etkin BPA desorpsiyonu gerçekleşmektedir. BPA'nın GAC'a adsorpsiyonu %80 verim ile gerçekleştirilmiş olup rejenerasyonda adsorplanan BPA'nın %75'i 400 min içinde geri kazanılmıştır.

Gupta vd. (2017), grafen oksit ile modifiye edilmiş β -CD bazlı nanokompozitler ile atık sulardan BPA'yı ayırmak için etkin bir adsorban geliştirmişlerdir. Araştırmacılar, pH=9'da m=0.025 g ve C_o=100 ppm koşullarında 10 min gibi kısa bir sürede adsorban kapasitesinin 373.4 mg/g'a ulaşabilme potansiyeli olduğunu savunmuşlardır.

Majedi ve Lai (2018), BPA yüklü TiO₂ nanopartiküllerinin rejenerasyon işlemini 10-20 mM amonyum hidroksit kullanılarak %72±1 desorpsiyon verimi gerçekleştirmişlerdir.

Salgın vd. (2016), sulu çözeltilerinden *p*-nitrofenol'nun adsorpsiyonu için β-CD ile EPI çapraz bağlayıcıyla β-CD-NMPS'ler sentezlemişlerdir. Bu süngerler farklı β-CD/EPI farklı mol oranıyla (1/33, 1/44, 1/55, 1/66) ve farklı reaksiyon sıcaklıkları ile (55, 65 ve 75 °C) farklı NaOH derişimlerde (%30, %40 ve %50 (w/w)) incelemişlerdir. Araştırmacılar ayırma işlemi için en uygun sünger üretim koşullarını; 1/55 β-CD/EPI farklı mol oranı, 65 °C reaksiyon sıcaklığı ve %40 (w/w) NaOH derişimi olarak belirlenmişlerdir. Bu koşullarda sentezledikleri adsorban ile 17.20 mg/g maksimum *p*-nitrofenol adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmışlardır. Denge izoterminin de Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Sürelî yayın literatüründe, BPA yüklü herhangi bir adsorbandan süperkritik akışkan rejenerasyonuna yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak Martín vd. (2018) BPA'nın SCCO₂ içindeki çözünürlüğü T=40-80 °C ve P=12-20 MPa aralığında incelenmiştir. Bu çalışmada, SCCO₂'in sıcaklık ve basınç koşullarının artmasıyla BPA çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir.

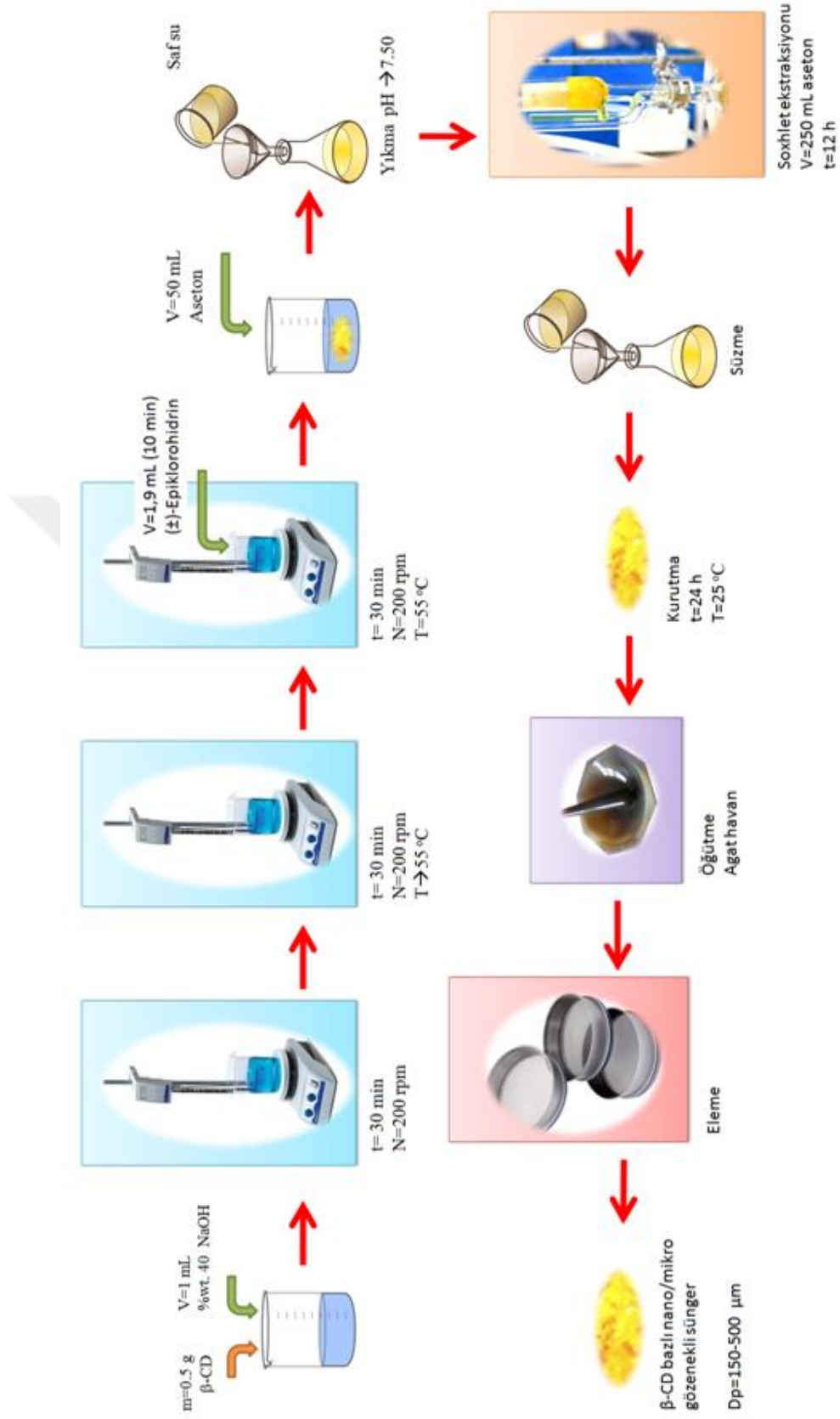
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez projesi kapsamında, adsorban β -CD-NMPS'lerin üretimi için kullanılan β -CD (\geq %97) ve çapraz bağlayıcı ajan epiklorohirdin (EPI) (\geq %99) Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Almanya)'dan satın alınmıştır. Organik kirletici BPA (%99, Acros Organics) ise ThermoFisher GmbH (Almanya)'den satın alınmıştır. Deneylerde kullanılan aseton (\geq 99.5%) ve etanol (\geq 99.8%) gibi organik çözücüler Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Almanya) ve ayrıca NaOH ise Merck KGaA (Almanya)'dan satın alınmıştır. Sulu çözeltisinin hazırlanmasında Milli-Q[®] Gradient Model saflaştırma sisteminden Millipore SAS, Fransa) elde edilen ve iletkenlik değeri 18.2 M Ω cm olan deiyonize su kullanılmıştır. Süperkritik akışkan ortamındaki BPA'nin β -CD bazlı nano/mikro-gözenekli süngerlerden desorpsiyonu için saflık derecesi \geq %99.995 olan sıvı CO₂ Günaylar Endüstriyel Tıbbi Gaz Üretim ve Dolum Tesislerinden (Sivas) sağlanmıştır.

3.2 β -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlerin Üretimi

Çalışmada, adsorbent olarak kullanılan β -CD-NMPS'lerin üretimi için Salgın vd., (2016) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Şekil 3.1'de yöntemde yer alan basamaklar özetlenmiştir. Bu yöntemde, kütlece %40 NaOH çözeltisinin 1 mL'si içine 0.5 g β -CD eklenir. Bu karışımın homojen çözeltisi atmosferik koşullar altında bir manyetik karıştırıcı (IKA[®]-RH digital KT/C Model, IKA[®]-Werke GmbH & Co. KG, Almanya) yardımıyla 30 dakika süreyle 200 rpm karıştırma hızında karıştırılarak hazırlanır. Hazırlanan homojen çözelti, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü bir manyetik karıştırıcı (Stuart[™] UC152D Hot Plate Stirrer+STC1 Temperature Controller Model, BibbyScientific Ltd, İngiltere) üzerinde sıcaklığı 55 °C'da sabit tutulan sıcak su banyosu içine alınarak çözelti sıcaklığının dengeye gelmesi beklenir. Bazik ortamda hazırlanan β -CD çözeltisinin sıcaklığı 55 °C'a ulaştığında, toplam hacmi 1.9 mL olacak şekilde EPI 10 dakika boyunca damla damla eklenir. Tüm süreçte reaksiyon ortamı bir manyetik balık yardımıyla 200 rpm karıştırma hızında karıştırılır. Ardından yaklaşık 30 dakika sürecince çapraz bağlayıcı ajan EPI ile β -CD moleküllerinin birbiri ile çapraz bağlanma sürecine devam edilir. Çapraz bağlama işleminde reaksiyona girmeyen özellikle EPI ve β -CD kalıntılarının giderimi için bir



Şekil 3.1 BPA'nın $\beta\text{-CD}$ bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere adsorpsiyon süreci.

dizi yıkama işlemi gerçekleştirilir. Öncelikle reaksiyon ortamı 50 mL yıkama ortamının pH değeri Sartorius marka PB-11 model pH metre (Sartorius AG, Almanya) ile ölçülerek 7 olacak şekilde saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilir. β -CD-NMPS'ler yığın ortamı selüloz kartuş (Whatman® Extraction Thimbles, İngiltere) içine alınarak 12 saat süreyle Soxhlet ekstraksiyon ünitesinde aseton ile yıkanır. Yıkama işlemi ardından β -CD-NMPS'ler oda sıcaklığında 1 gün süresinde kurutulur. Kurutma işlemi ardından süngerler agat havanda öğütüldükten sonra gözenek çapları; 106, 150 ve 500 μ m olan eleklerden geçirilerek fraksiyonlarına ayrılır. Adsorpsiyon deneylerinde 150-500 μ m elekleri arasında kalan β -CD-NMPS'ler kullanılmıştır.

3.3 Adsorpsiyon Deneyleri

β -CD-NMPS'lere BPA'nın adsorpsiyon deneyleri 100 mL hacimli amberden imal edilmiş olan hava sızdırmaz kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 50 mL hacimli ve belli başlangıç derişimine sahip BPA çözeltisi kullanılmıştır. BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon verimine;

- i. Adsorban miktarının etkisi (0.15, 0.30 ve 0.45 g)
- ii. Başlangıç BPA derişiminin etkisi (25, 50, 75, 100 ve 150 ppm)
- iii. Karıştırma hızı etkisi (100, 200 ve 300 rpm)
- iv. Sıcaklık etkisi (15, 25, 35 ve 45 °C)

incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri Şekil 3.2'de gösterilen sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Barnstead International/LAB Line MAXQ 4000 Model orbital karıştırıcıda (Illinois, ABD) gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda BPA için uygun olan dalga boyunda UV-vis spektrofotometresinden elde edilen absorbans değerleri, kalibrasyon eğrileri yardımıyla herhangi bir zamanda sıvı fazdaki BPA'nın derişim değerini hesaplamakta kullanılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak β -CD-NMPS'lere yüklenen BPA derişimi Denklem (3.1) ile hesaplanmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180 min ve 24 h) alınan ölçümler sonucunda her bir adsorpsiyon parametresi için t-C(t) ve t-q(t) grafikleri oluşturulmuştur. Yine her bir

parametre için 10 min, 1h, 3 h ve 24 h süreçlerinde % adsorpsiyon verimleri ise Denklem (3.2) yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 BPA'nın β-CD bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere adsorpsiyon süreci.

$$q(t) = \frac{C_0 - C(t)}{m} \times V \quad (3.1)$$

Burada:

C_0 : Başlangıç BPA derişimi (ppm ya da mg/L)

$C(t)$: Herhangi bir t anında çözeltideki BPA derişimi (ppm ya da mg/L) ,

m : β-CD-NMPS kütlesi (g)

$q(t)$: Herhangi bir t anında birim β-CD-NMPS kütlesi başına adsorplamış BPA miktarı (mg/g)

V : BPA çözeltisi hacmi (mL)

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada:

C_0 : Başlangıç BPA derişimi (ppm ya da mg/L)

$C(t)$: Herhangi bir t anında çözeltideki BPA derişimi (ppm ya da mg/L)

3.4 Adsorbanların Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu

BPA ile doymuş β -CD-NMPS'lere SCF (SCCO_2 veya SCCO_2 +etanol) ile desorpsiyon süreci, Şekil 3.3'de gösterilen akışkan fazına göre sürekli, katı faza göre ise kesikli olarak işletilen; sıcaklık, basınç ve yardımcı çözücü besleme kontrollü süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde (ISCO Marka SFX 220 model, ABD) incelenmiştir. 10 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten imal edilmiş yüksek basınç kolonu içine yaklaşık 0.45 g BPA ile doymuş adsorbanlar yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3 Süperkritik akışkan rejenerasyon sistemi.

Yüksek basınç kolonun giriş ve çıkış konumlarında, ortalama 0.5 μm gözenekliliğe sahip yüksek basınca dayanıklı sinterlenmiş cam+alüminyumdan imal edilmiş filtreler kullanılmıştır. Sıvı CO_2 tüpünden alınan CO_2 yüksek basınç şırınga pompa (ISCO, 100 DX Model, NE, Linhon, ABD) yardımıyla yüksek basınç kolonun yerleştirildiği üniteye (ISCO, SFX 220 Model, NE, Lincon, ABD) beslenmiştir. Sıvı CO_2 tüpünden yüksek basınç şırınga pompasına gelen CO_2 laboratuvar ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genişlemeler nedeniyle gazlaşma eğilimi göstermektedir. Bu eğilimi ortadan kaldırmak ve şırınga pompaların performansını arttırmak amacıyla pompa başlıkları 4 $^{\circ}\text{C}$ 'a soğutulmuştur. Soğutma akışkanı olarak etilen glikol çözeltisi kullanılmıştır. Bu akışkanın sıcaklık kontrolünü ve pompa başlıklarına taşınmasını sağlamak için bir soğutmalı sirkülatör (Haake C25P Phoenix II, Thermo Electron Co.,

ABD) kullanılmıştır. Rejenerasyon prosesinde, istenilen işletme basıncında beslenen CO₂ yüksek basınç kolonunun bulunduğu ünite içinde bulunan elektrikli ısı değiştiriciden geçirilerek CO₂'nin istenilen işletme sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. SCF'in desorpladığı BPA, sıcaklık ve akış hızı kontrollü bir mikro vanadan (restricator) geçerek örnek içinde etanol bulunan ürün toplama kabında toplanmıştır. Mikro vananın sıcaklığı basınçlı akışkanın akış hızına bağlı olarak 70 °C'de tutulmuştur. Yardımcı çözücü olarak etanol derişimetkisinin incelendiği deneylerde ise ikinci yüksek basınç şırınga pompa kullanılmış ve istenilen (% v/v) oranda süperkritik CO₂+etanol karışımı yüksek basınç kolonuna beslenmesi sağlanmıştır. Tüm bu süreçler sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi yardımı ile kontrol edilmiştir.

β-CD-NMPS üzerine adsorplanmış BPA'nın SCF ile geri kazanım süreci aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Süperkritik CO ₂ akış hızı	: 2±0.2 mL/min
İşletme basıncı	: 200 ve 300 bar
İşletme sıcaklığı	: 40, 60 ve 80 °C
Yardımcı çözücü	: Etanol
Yardımcı çözücü derişimi	: %5 ve 10 (v/v)

3.5 UV-vis Spektrofotometere analizi

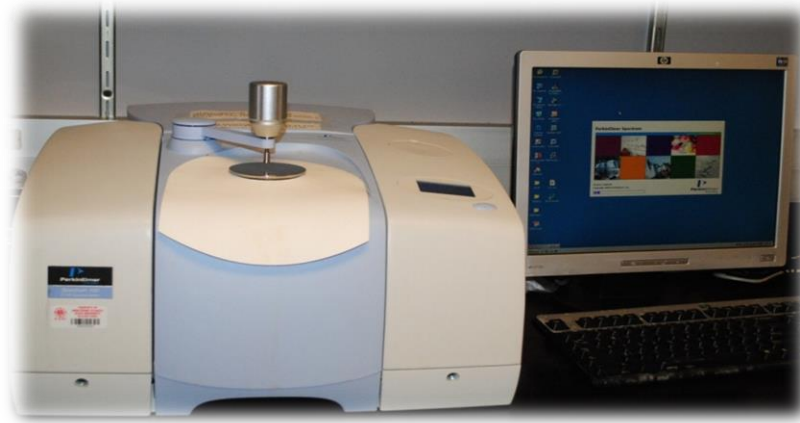
Adsorpsiyon sürecinde çözelti ortamında BPA derişiminin hesaplanabilmesi amacıyla kalibrasyon doğrusunun hazırlanabilmesi için öncelikle 1–150 ppm derişim aralığında hacimleri 100 mL olan 10 farklı BPA çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin öncelikle Şekil 3.4'te gösterilen Uv-vis spektrofotometre (1800 Model, Shimadzu Inc., Japonya) cihazında 200–800 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması gerçekleştirilmiştir. Spektum bulgularından yola çıkılarak BPA için maksimum absorbansın gözlendiği λ=276 nm dalga boyunda BPA derişimine karşı absorbans değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Uv-vis spektrofotometre cihazı.

3.6 Fourier Dönüümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

Adsorban üretiminde kullanılan β -CD, EPI bazlı β -CD adsorban yapısı, adsorpsiyon sonrası ve desorpsiyon sonrası β -CD-NMPS'lerin kimyasal yapısındaki değişimler Şekil 3.5'de gösterilen Perkin Elmer Spektrum 100 Model FTIR cihazında (Perkin Elmer Inc., ABD) analizlenmiştir. Analizler $4000-580\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte ve 4 tarama sayısı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde cihaza özgü ATR (Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Yansıma) ünitesi kullanılmıştır.



Şekil 3.5 FTIR-ATR spektroskopisi cihazı

3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

β -CD-NMPS yüzey morfolojileri Şekil 3.6’da gösterilen ve Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan MIRA 3 model Taramalı Elektron Mikroskobunda (Tescan Orsay Holding A. S., Çekoslovakya) analizlenmiştir. Görüntüleme işlemi öncesi β -CD-NMPS yüzeyleri Au ile kaplanmıştır.



Şekil 3.6 Taramalıelektron mikroskobu.

3.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi

BPA, β -CD, üretilen β -CD-NMPS’ler, BPA ile yüklü ve hem etanol hem de SCF ile rejenere edilmiş β -CD-NMPS’lerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Şekil 3.7’de gösterilen Hitachi DSC 7020 cihazında (RT Instruments Ltd., ABD) yapılmıştır. Analizler sistem içerisinde %99.995 saflıkta 20 mL/min akış hızında azot gazı geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Analizler için 8 mg örnek tartılıp alüminyum kaplara (pan) konulmuş ve kaplar hermetik olarak kapatılmıştır. Hermetik olarak kapatılmış boş alüminyum kap referans olarak kullanılmıştır. Sıcaklık gradyeni 20 °C’den 400 °C’a kadar 10 °C/min artış ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı.

3.9 Şişme Deneyleri

β -CD-NMPS'lerin kesme gerilimlerine karşı dayanımı ve partiküllerin sulu sistemde hacimsel olarak şişme potansiyeline yönelik karakterizasyon çalışmaları Şekil 3.8'de gösterilen Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) cihazında kalma süresi ile partiküllerin hidrodinamik boyutlarındaki değişimlerin analizi ile belirlenmiştir. Deneylerde 120 mL deiyonize su içinde derişimi 5 g/L olacak şekilde 150–500 μ m boyut dağılımına sahip β -CD-NMPS fraksiyonları kullanılmıştır. Belirtilen derişimde granül formdaki β -CD-NMPS dinamik koşullarda 6 h süreyle 1500 rpm karıştırma/pompalama hızında işlem görmüştür.

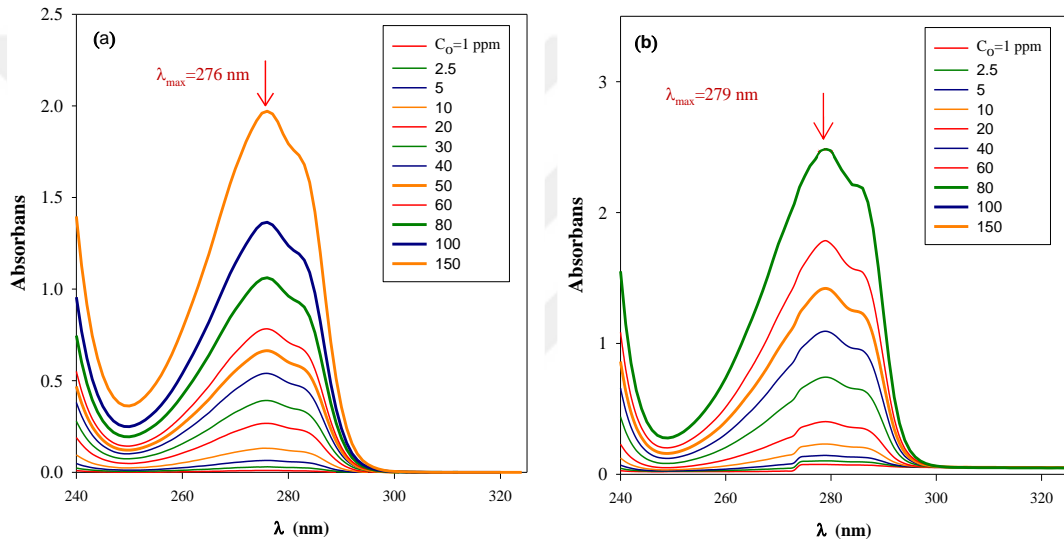


Şekil 3.8 Mastersizer 3000 cihazı.

4. DENEYSEL BULGULAR

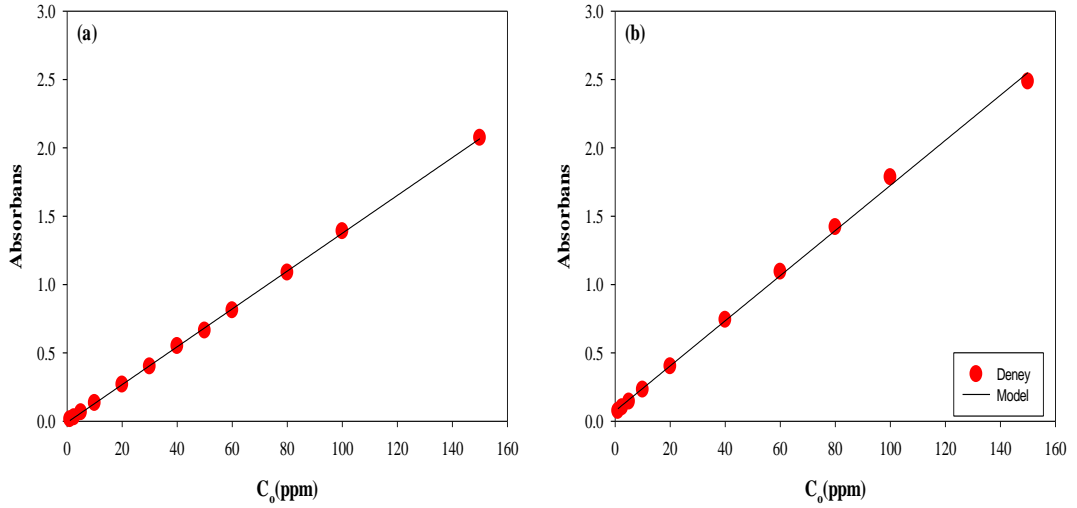
4.1 Bisphenol A için Kalibrasyon Doğrusu

Hazırlanan 1-150 ppm derişimlerdeki BPA'nın hem deiyonize su hem de etanol çözeltilerinin UV-vis spektrofometre cihazında 240-320 nm dalga boyundaki spektrum taramaları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Elde edilen spektrum verilerinden yola çıkılarak BPA için hem deiyonize su hem de etanoldaki en uygun dalga boyları sırasıyla; 276 nm ve 279 nm olarak saptanmış ve dalga boylarının literatür ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Li vd., 2016).



Şekil 4.1 Farklı derişimlerde hazırlanan Bisfenol A'nın spektrumları:
a) Deiyonize su içinde, b) Etanol içinde.

BPA'nın farklı ortamlarda ve farklı derişimlerindeki spektrumlarının maksimum dalga boyunda ($\lambda_{max}=276$ nm ve $\lambda_{max}=279$ nm) okunan absorbans değerlerinden yararlanarak hazırlanan kalibrasyon doğruları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. BPA derişimine karşı absorbans verileri Sigma Plot Version 10.0 (Systat Software Ltd., İngiltere) yazılım programı yardımıyla Lineer regresyon işlemi sonunda eğim BPA su içinde $m=1.38 \times 10^{-2}$ L/mg, $r^2=0.9998$ ve BPA etanol içinde $m=1.65 \times 10^{-2}$ L/mg ve $r^2=0.9984$ olarak hesaplanmıştır. İstatiksel bulgular 1–150 ppm fenol derişim aralığında okunan absorbans değerlerinin teorik olarak Lambert–Beer kanunu ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

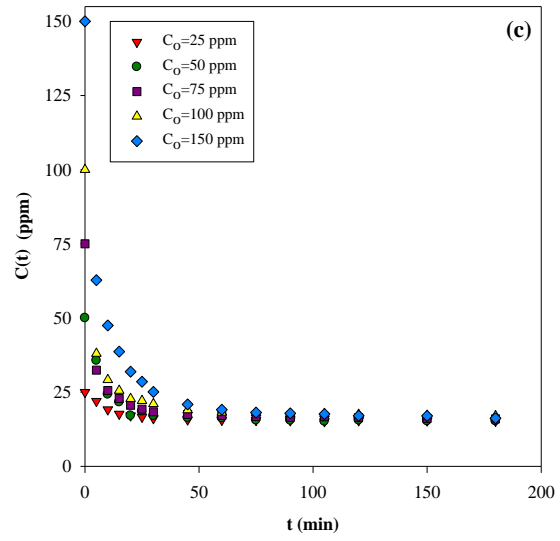
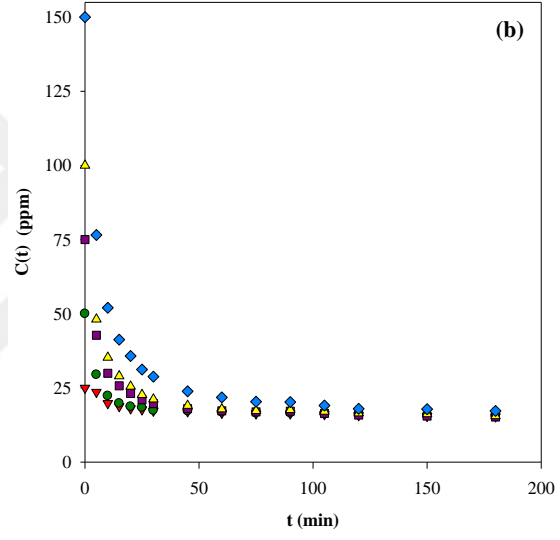
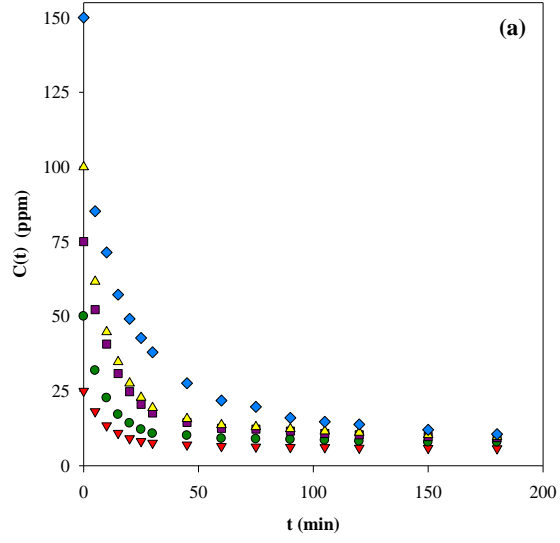


Şekil 4.2 Bisfenol A için kalibrasyon doğrusu:
a) Deiyonize su içinde, b) Etanol içinde.

4.2 β -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlere Bisfeol A'nın Adsorpsiyonu

4.2.1 Başlangıç BPA derişimi etkisi

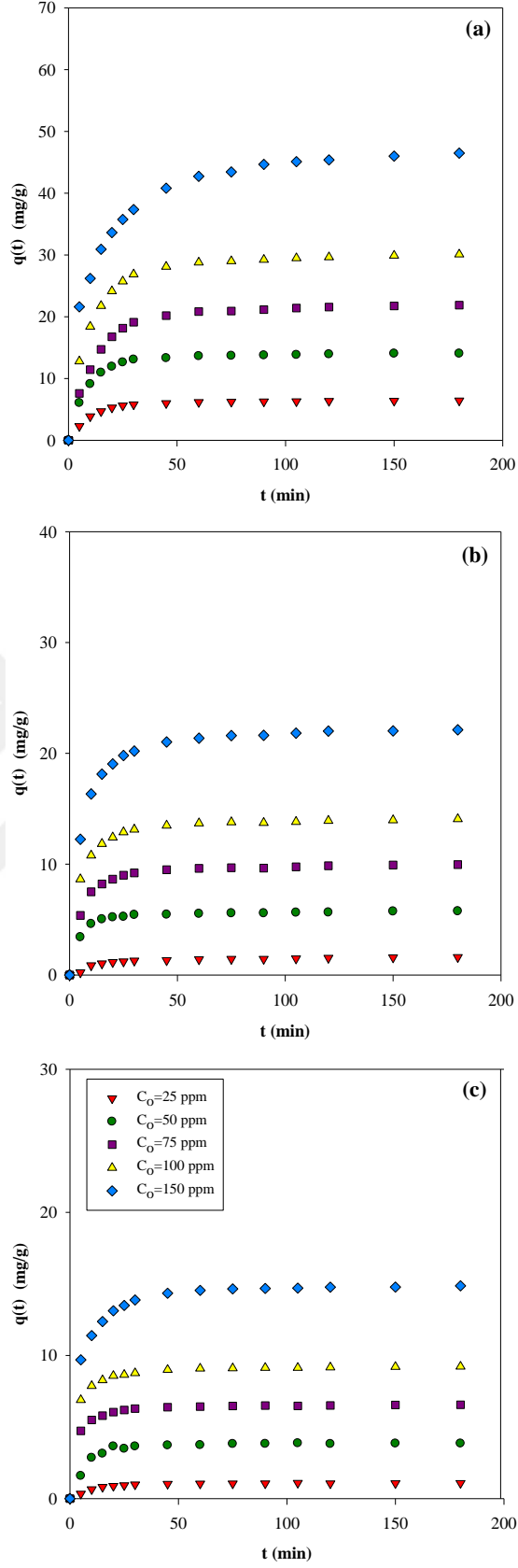
β -CD-NMPS'lere BPA adsorpsiyon sürecinde başlangıç BPA derişim etkisi $C_0=25-150$ ppm aralığında ve 3 farklı adsorban kütlesinde ($m=0.15, 0.30$ ve 0.45 g) incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde BPA çözeltisi hacmi $V=50$ mL ve $D_p=150-500$ μ m partikül boyut aralığına sahip β -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreçleri $N=200$ rpm karıştırma hızı ve $T=25$ °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde BPA derişimine bağlı olarak çözelti ortam pH'ları 6.8-7.4 aralığında değişmektedir. Başlangıç BPA derişimine bağlı olarak kalma süresiyle çözeltildeki organik kirletici BPA derişiminin değişimi Şekil 4.3a-c'de gösterilmiştir. Tüm adsorban miktarları için kalma süresinin artmasıyla çözelti ortamındaki BPA derişimi azalmaktadır. Ancak Şekil 4.3a'da görüldüğü gibi düşük adsordan miktarında ($m=0.15$ g) ve yüksek başlangıç BPA derişimi ($C_0=150$ ppm) koşulunda BPA derişiminin 180 min sonunda dengeye gelmediği görülmektedir. Şekil 4.3b'de ve Şekil 4.3c'de görüldüğü gibi orta adsorban miktarları ($m=0.30$ g) ve yüksek adsorban miktarlarında ($m=0.45$ g) tüm başlangıç BPA derişimleri için adsorpsiyon süreçleri sırasıyla; 150 min ve 90 min kalma süresi sonunda dengeye gelmektedir.



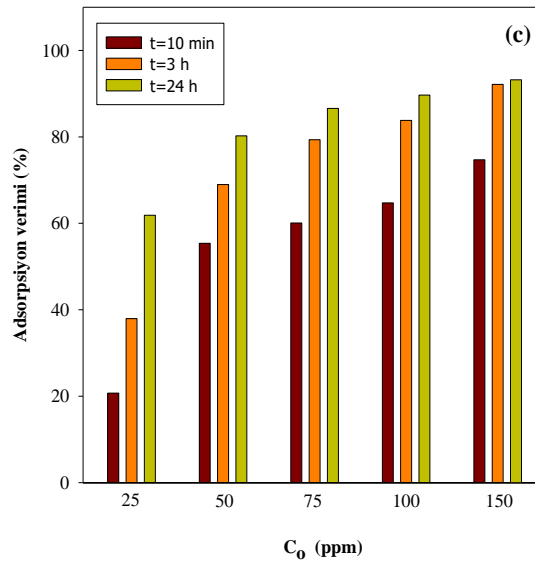
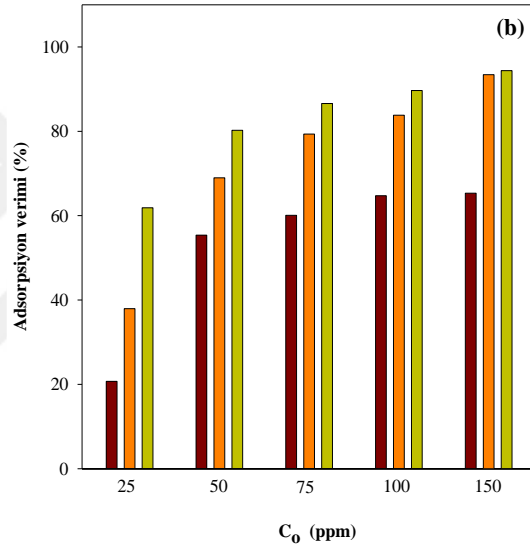
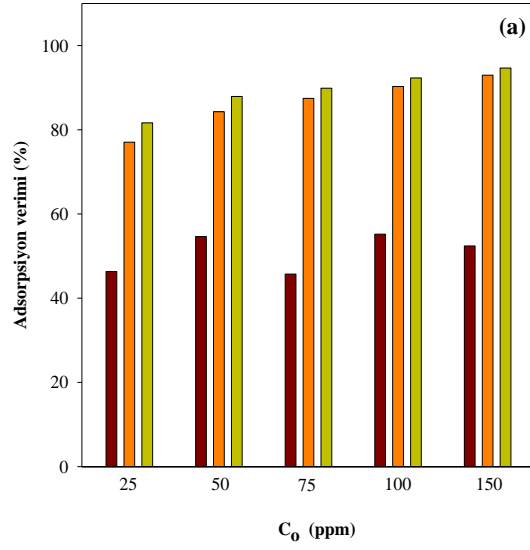
Şekil 4.3 Başlangıç BPA derişimine bağılı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değışimi: a) $m=0.15$ g, b) $m=0.30$ g ve c) $m=0.45$ g, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ $^{\circ}$ C).

Başlangıç BPA derişimine bağlı olarak β -CD-NMPS'lere adsorplanan BPA derişimlerinin kalma süresiyle değişimleri Şekil 4.4a-c'de gösterilmiştir. Denklem (3.1) yardımıyla Şekil 4.3a-c'deki bulgular düzenlenerek Şekil 4.4a-c'deki katı faz BPA derişim değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç BPA derişimi ve adsorban miktarına bağlı olarak β -CD-NMPS'lere BPA'nın adsorpsiyonu kalma süresi ile önce artmakta daha sonra dengeye gelmektedir. Adsorban miktarı ve başlangıç BPA derişimine bağlı olarak adsorpsiyon hızları ilk 10-50 min arasında daha hızlı olmasına karşın ilerleyen süreçlerde katı faza BPA'nın daha yavaş gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra beklenildiği gibi birim adsorban kütlesi başına adsorpalanan BPA derişimi $q(t)$, düşük miktarda adsorban kullanımında daha yüksek olmakta ve başlangıç BPA derişiminin artmasıyla da $q(t)$ daha yüksek bir performansa sahip olmaktadır.

Herbir adsorban miktarı ve başlangıç BPA derişiminde kalma süresinin 10. min ile 3 h. ve 24. h'da ulaşılan $C(t)$ değerleri Denklem (3.2)'de yerine konularak % adsorpsiyon verimleri elde edilmiş ve değişimler Şekil 4.5a-c'de ve ayrıca bu değişimlerin sayısal değerleri de Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. β -CD-NMPS'lere BPA'nın % adsorpsiyon verimleri beklenildiği gibi kalma süresi ile adsorpsiyonu sürecinin ilk 10 min'de hızlı bir şekilde artmakta ve 180 min kalma süresi sonunda ise hemen hemen dengeye ulaşmaktadır. Ancak başlangıç BPA derişiminin 75 ppm'den büyük olduğu koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde % adsorpsiyon verimleri kalma süresinin 180. min'dan daha ileriki süreçlerdeki değişimleri %0.96-1.06 aralığında bir artış gösterirken, bu artışlar 0.15 g β -CD-NMPS miktarından daha fazla adsorban kullanıldığında ve başlangıç BPA derişiminin 75 ppm'den küçük olduğu koşullardaki % adsorpsiyon verimlerindeki artış %3.61-23.93 arasında değişmektedir. Çizelge 4.1'den de açıkça görüldüğü gibi en yüksek % adsorpsiyon verimine 0.15 g β -CD-NMPS ve 150 ppm başlangıç BPA derişiminde gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde ulaşılmıştır. Bu koşullarda adsorpsiyon verim değeri 180 min sonunda %92.96 ve 24 h sonunda ise %94.65 olarak saptanmıştır.



Şekil 4.4 Başlangıç BPA derişimine bağı olarak katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi: a) $m=0.15$ g, b) $m=0.30$ g ve c) $m=0.45$ g, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ $^{\circ}$ C).



Şekil 4.5 Başlangıç BPA derişimi ve kalma süresine bağı olarak BPA adsorpsiyon veriminin değişimi: a) $m=0.15$ g, b) $m=0.30$ g ve c) $m=0.45$ g, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ $^{\circ}$ C).

Çizelge 4.1 Başlangıç BPA derişimi ve kalma süresine bağlı olarak % adsorpsiyon verimleri (V=50 mL, D_p=150-500 µm, N=200 rpm ve T=25 °C)

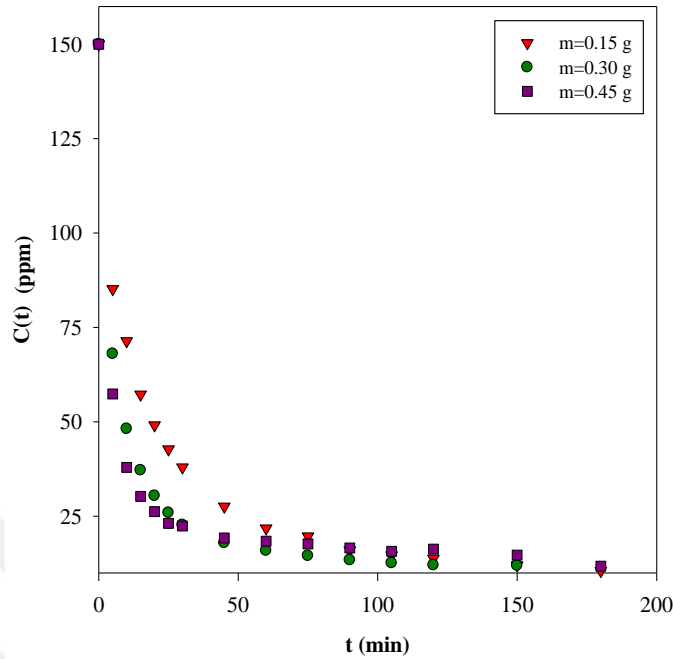
m (g)	t (min)	Adsorpsiyon verimi (%)				
		C _o (ppm)				
		25	50	75	100	150
0.15	10	46.33	54.65	45.71	55.21	52.40
	180	77.04	84.29	87.46	90.27	92.96
	1440	81.65	87.90	89.88	92.31	94.65
0.30	10	20.72	55.37	60.07	64.73	67.91
	180	37.93	68.96	79.34	83.80	93.43
	1440	61.86	80.24	86.58	89.66	94.39
0.45	10	23.47	51.45	65.94	70.84	74.70
	180	39.02	69.40	78.70	83.02	92.15
	1440	60.22	79.95	86.20	89.11	93.21

4.2.2 β-CD Bazlı nano/mikro-gözenekli sünger miktarı etkisi

BPA'nın β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde en uygun başlangıç BPA derişimi Bölüm 4.2.1'de belirtildiği gibi ulaşılan en yüksek adsorpsiyon verimliliği nedeniyle 150 ppm olarak saptanmıştır. Belirlenen bu en uygun BPA derişiminde adsorpsiyon sürecine β-CD-NMPS miktarının etkisi; m=0.15, 0.30 ve 0.45 g gibi üç farklı adsorban miktarında (V=50 mL, C_o=150 ppm, N=200 rpm, D_p=150-500 µm ve T=25 °C) koşullarında incelenmiştir.

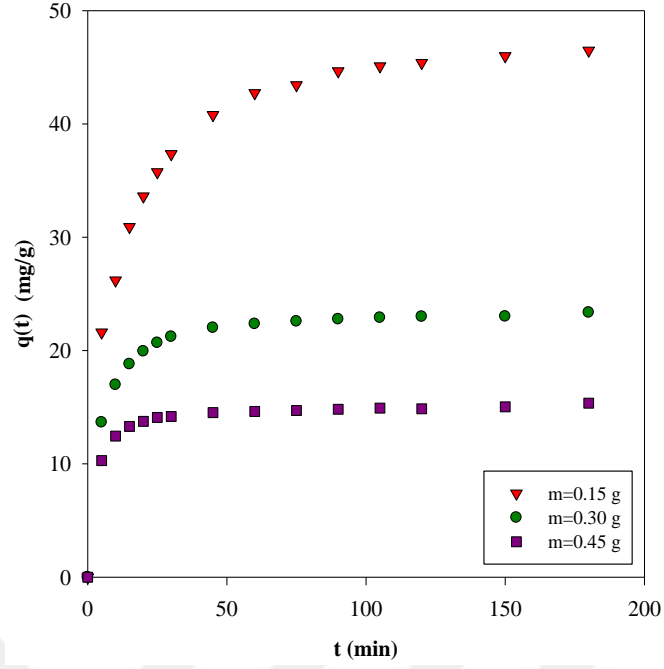
Adsorban miktarına bağlı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Deneylede BPA derişimine bağlı olarak çözelti ortam pH'ları 6.8-7.4 aralığında değişmektedir. İncelenen tüm adsorban miktarlarında çözelti ortamdaki organik kirletici BPA derişimi kalma süresi ile azalmaktadır. Ancak incelenen koşullarda, adsorpsiyon sürecine adsorban miktarı etkisi dikkate alındığında orta (m= 0.3 g) ve yüksek (m=0.45 g) miktarda β-CD-NMPS kullanımı ayırma sürecinin ilk 30 min'de çözelti ortamındaki BPA derişimini düşük (m=0.15 g) miktarda β-CD-NMPS kullanıldığı duruma kıyasla daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. Adsorpsiyon ilerleyen kalma sürelerinde ise çözelti ortamındaki BPA derişimleri 150 ppm'den 10.73±0.07 ppm'e azalmaktadır. Adsorban miktarının m>0.15 g olduğu

koşullarda ise çözelti ortamındaki BPA derişim profilinin hemen hemen benzer olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6 Adsorban miktarına bağılı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değışimi: (V=50 mL, C₀=150 ppm, N=200 rpm, D_p=150-500 µm ve T=25 °C).

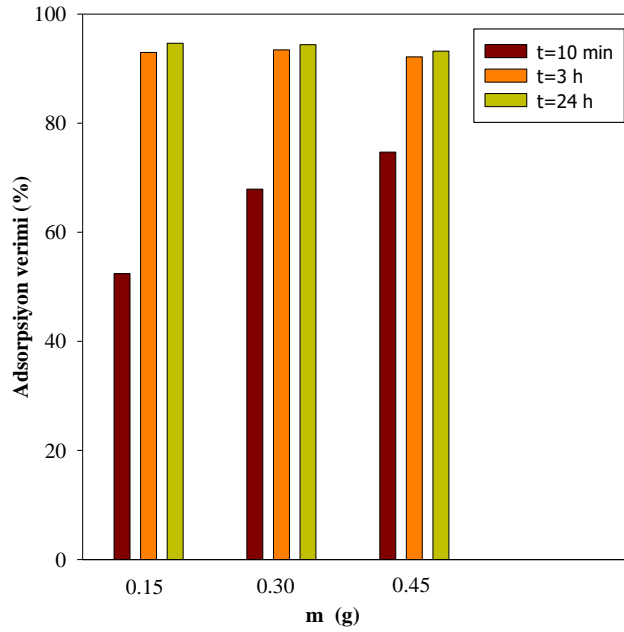
Adsorban miktarına bağılı olarak çözelti ortamındaki BPA derişiminin kalma süresiyle değışimleri Denklem (3.1) den hesaplanarak birim adsorban kütlesi başına göre düzenlendiğinde; kalma süresinin 180. min'de adsorban miktarına bağılı olarak katı faz BPA derişimi düşük adsorban miktarında 46.47 mg/g ile en yüksek değere ulaşmaktadır. Orta ve yüksek adsorban miktarlarında ise bu değerler sırasıyla 23.36 mg/g ve 15.36 mg/g'dır. Adsorban miktarının m>0.15 g olduğu koşullarda BPA'nın β-CD-NMPS'lere adsorpsiyonu daha hızlı olmasına karşın, bu çalışmada incelenen en düşük adsorpsiyon miktarında β-CD-NMPS'lere en yüksek BPA adsorpsiyon kapasitesi gerçekleşmiştir. Bu bağlamda, BPA'nın β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde en uygun adsorban miktarı hem işletme maliyeti açısından hem de maksimum adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle m=0.15 g olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7 Adsorban miktarına bağlı olarak katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi:
($V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $N=200$ rpm, $D_p=150-500$ μm ve $T=25$ $^\circ\text{C}$).

Kalma süresinin 10. min ile 3 h. ve 24. h'da ulaşılan $C(t)$ değerleri Denklem (3.2)'de yerine konularak % adsorpsiyon verimleri elde edilmiş ve değişimler Şekil 4.8'de ve ayrıca bu değişimlerin sayısal değerleri de Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Kalma süresinin 10. min'de % adsorpsiyon verimleri adsorban miktarının 0.15 g'dan 0.45 g'a artmasıyla yaklaşık 1.5 kat artmaktadır. Ayırma işlemi 3-24 h aralığında ise incelenen tüm adsorban miktarlarında süreç dengeye ulaştığından, adsorpsiyon sürecinin ilk periyotlarındaki bu artış tamamen ortadan kaybolmaktadır. Kalma süresi arttıķca adsorbanın organik kirletici giderimi yani % adsorpsiyon verimi artmakta ancak adsorpsiyon sürecinin belli bir periyodundan sonra ise dengeye sıvı ve katı faz BPA derişimleri dengeye ulaştığından % adsorpsiyon verimleri %93.21-94.65 aralığında sabit bir değere ulaşmaktadır. Adsorpsiyon sürecinin ilk periyotlarında gözlenen yüksek adsorpsiyon verimindeki bu hızlı artış adsorbanların aktif konumlarının başlangıçta boş olmasından kaynaklanmaktadır (Teka ve Enyew, 2014). EPI ile çapraz bağlı β -CD bazlı süngerlere BPA'nın $m=0.01$ g ve $C_o=22.8$ ppm koşullarındaki adsorpsiyon sürecinde %96.49 adsorpsiyon verimine ulaşmışlardır. Kitaoka vd., (2002) yine EPI ile çapraz bağlı β -CD bazlı süngerlere BPA'nın $m=0.05$ g,

$C_o=45.65$ ppm, $T=20$ °C ve $pH=7$ koşullarındaki adsorpsiyon sürecinde %92 adsorpsiyon verimine ulaşmışlardır.



Şekil 4.8 Adsorban miktarına bağlı olarak BPA adsorpsiyon veriminin değişimi: ($V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $N=200$ rpm, $D_p=150-500$ µm ve $T=25$ °C).

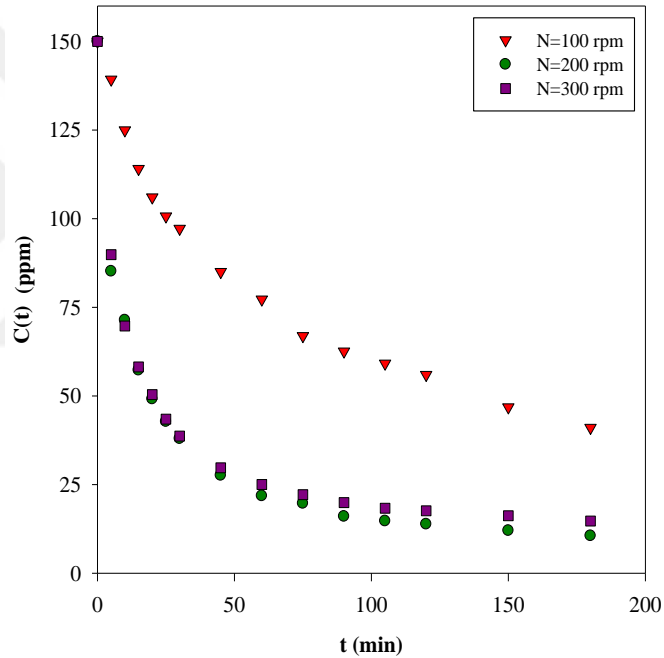
4.2.3 Karıştırma hızı etkisi

Kesikli işletim konfigürasyonunda ve sınırlı bir hacimde gerçekleştirilen bir adsorpsiyon sürecinde, kalma süresi ile çözelti ortamında bulunan organik kirletici derişimi azalır. Bu kirleticilerin sıvı fazdan katı faza taşınımı, kütle aktarım mekanizmaları yardımıyla gerçekleşir. Sulu sistemlerden bir adsorbana organik kirleticinin adsorpsiyon süreci aşağıda belirtilen 3 temel basamakta gerçekleşir.

- Çözelti yığın ortamdaki organik kirleticinin, adsorbani çevreleyen durgun film tabakasına taşınması
- Durgun film tabakasında, organik kirleticinin adsorban yüzeylerine ve adsorban gözeneklerine difüzyonu
- Organik kirleticinin adsorbannın dış yüzeyinde ya da gözenek duvarlarında bulunun aktif bölgelere fiziksel ya da kimyasal olarak bağlanması yani adsorpsiyonu

Belirtilen basamaklardan en yavaş olanı adsorpsiyon prosesi için kısıtlayıcı basamaktır ve sürecin hızını kontrol eder (Girish ve Ramachandra-Murty, 2016).

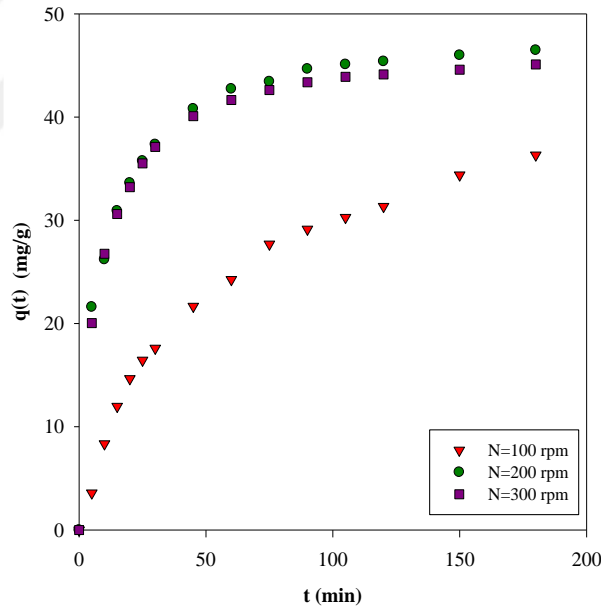
Bu bağlamda, adsorpsiyon sürecine karıştırma hızının etkisi; N=100, 200 ve 300 rpm gibi 3 farklı karıştırma hızında ve V=50 mL, m=0.15 g, C_o=150 ppm, D_p=150-500 µm, ve T=25 °C koşullarda araştırılmıştır. Karıştırma hızına bağlı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Karıştırma hızının 100 rpm'den 300 rpm'e artmasıyla çözelti ortamındaki BPA derişimi azalmakta ancak 200 rpm ve üzeri koşullarda çok az da olsa bir azalma görölmektedir.



Şekil 4.9 Karıştırma hızına bağlı olarak sıvı fazdaki BPA derişiminin kalma süresi ile değişimi: (V=50 mL, m=0.15 g, C_o=150 ppm, D_p=150-500 µm, ve T=25 °C).

β-CD-NMPS'ya adsorpalanan BPA derişiminin kalma süresi ile değişimi ise Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Karıştırma hızının 100 rpm'den 300 rpm'e artmasıyla β-CD-NMPS'ya adsorpalanan BPA derişimi artmakta ancak 200 rpm ve üzeri koşullarda çok az da olsa bir azalma görölmektedir. İncelenen en düşük karıştırma hızında (N=100 rpm) adsorpsiyon sürecinin çok yavaş ilerlediği görölmektedir. Başlangıç adsorpsiyon hızı karıştırma hızından oldukça etkilenmekte ve adsorpsiyonun denge

gelme süresi karıştırma hızının artmasıyla kısalmaktadır. 100 rpm üzerindeki koşullarda başlangıç adsorpsiyon hızları ilk 1 h'de hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Karıştırma hızının 100 rpm'den 200 rpm'e artırılmasıyla artan konveksiyon etkisiyle birlikte BPA'nın moleküllerinin yığın çözelti ortamdan β -CD-NMPS'yi çevreleyen sıvı film tabakasına taşınım hızı artmakta aynı zamanda film kalınlığı azaldığından film tabakası içinde de moleküler düzeyde kütle aktarımı artmaktadır. Ancak 200 rpm üzerindeki karıştırma hızında sağlanan kütle aktarım etkinliğindeki artışa paralel olarak artan kinetik enerjisi nedeniyle 1 h kalma süresinin ilerleyen ayırma süreçlerinde BPA ile β -CD-NMPS arasındaki adsorpsiyon dengesi olumsuz etkilemektedir. Ayırma sürecinde belli bir optimum karıştırma hızından sonra hem organik kirletici molekülleri hem de adsorban partiküllerin kinetik enerjisi yeterince arttığından her ikisinin (BPA molekülleri ve β -CD-NMPS partikülleri) birbirine daha hızlı bir şekilde çarpmasından dolayı yüzeye bağlanan BPA moleküllerinin ayrışması söz konusudur. Bu nedenle, β -CD-NMPS'ya BPA'un adsorpsiyon süreci için en uygun karıştırma hızı N=200 rpm olarak saptanmıştır.

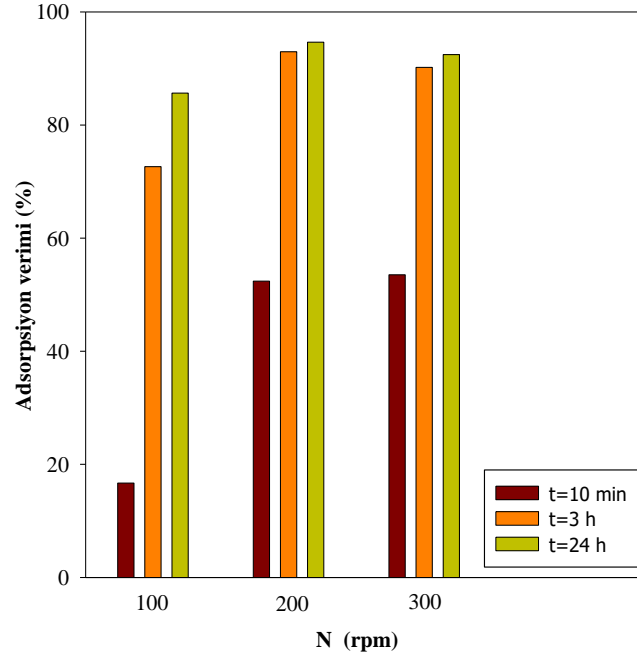


Şekil 4.10 Karıştırma hızına bağlı olarak katı fazdaki BPA derişiminin kalma süresi ile değişimi:

(V=50 mL, m=0.15 g, C₀=150 ppm, D_p=150-500 μ m, ve T=25 $^{\circ}$ C).

Kalma süresinin 10. min ile 3 h. ve 24. h'da ulaşılan % adsorpsiyon verim değerlerinin karıştırma hızına bağlı olarak değişimleri Şeki 4.11'de ve ayrıca bu değişimlerin sayısal değerleri de Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Kalma süresinin ilk 10. min'de ulaşılan adsorpsiyon verimleri dikkate alındığında 100 rpm üzerindeki karıştırma

hızlarında adsorpsiyon verimlerinde yaklaşık 3 kat artış sağlanmıştır. 3 h kalma süresinde ulaşılan adsorpsiyon verimleri dikkate alındığında ise 100 rpm üzerindeki karıştırma hızlarında adsorpsiyon verimlerinde yaklaşık 1.25 kat bir artış sağlanmaktadır. 3 h ve 24 h kalma süresi sonunda en yüksek adsorpsiyon verimine N=200 rpm koşullarında ulaşılmış ve adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %92.96 ve %94.65 olarak saptanmıştır.



Şekil 4.11 Karıştırma hızına ve ve kalma süresine bağlı olarak BPA adsorpsiyon veriminin değişimi:
(V=50 mL, m=0.15 g, C_o=150 ppm, D_p=150-500 µm, ve T=25 °C).

Çizelge 4.2 Karıştırma hızı ve kalma süresine bağlı olarak % adsorpsiyon verimleri
(V=50 mL, m=0.15 g, C_o=150 ppm, D_p=150-500 µm, ve T=25 °C).

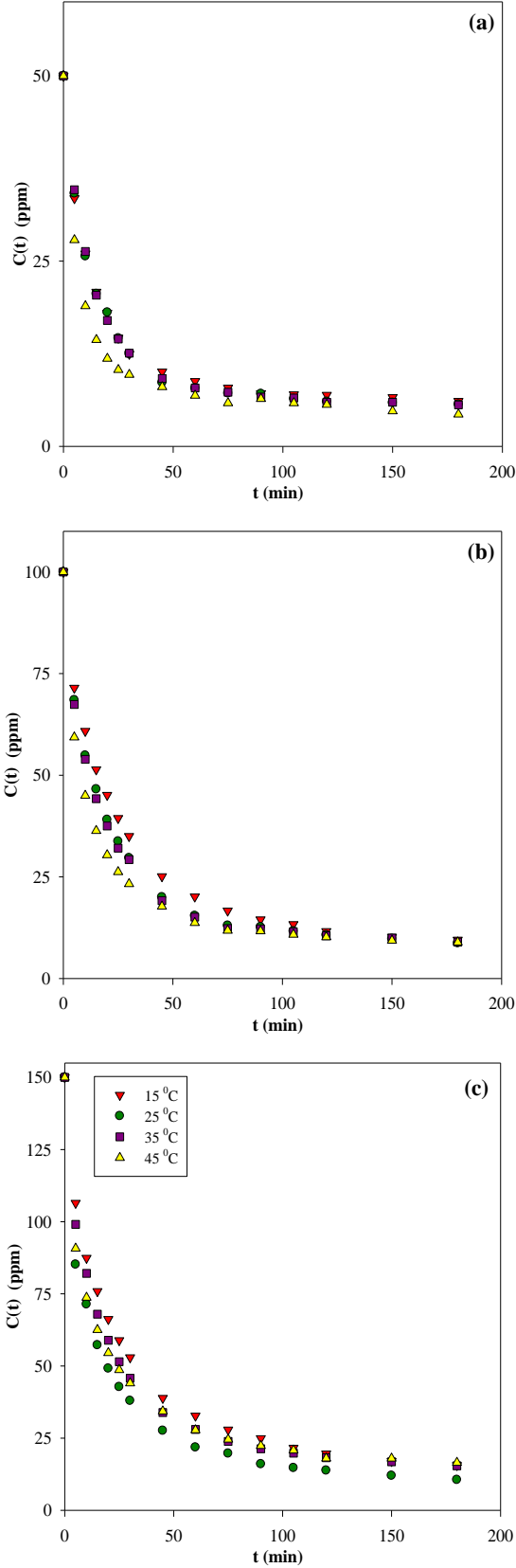
t (min)	Adsorpsiyon verimi (%)		
	N (rpm)		
	100	200	300
10	16.69	52.40	53.52
180	72.64	92.96	90.20
1440	85.65	94.65	92.46

4.2.4 Sıcaklık etkisi

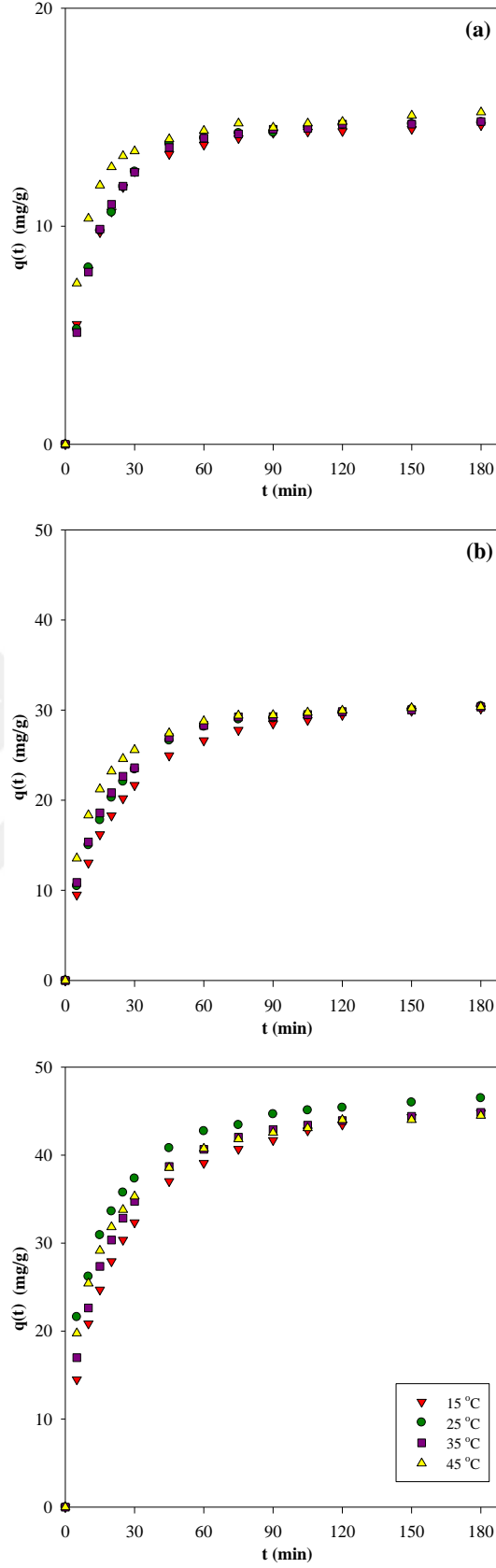
$V=50$ mL ve $D_p=150-500$ μm büyüklük aralığına sahip $\beta\text{-CD-NMPS}$ 'lere BPA'nın 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde en uygun işletim koşulları; $C_o=150$ ppm, $m=0.15$ g ve $N=200$ rpm olarak belirlenmiştir. Bu bölümde ise belirlenen en uygun $\beta\text{-CD-NMPS}$ miktarında ve karıştırma hızında $\beta\text{-CD-NMPS}$ 'lere BPA'nın adsorpsiyon süresine sıcaklık etkisi; $T=15, 25, 35$ ve 45 °C olmak üzere dört farklı koşulda ve başlangıç BPA derişiminin $C_o=50, 100$ ve 150 ppm olmak üzere üç farklı koşulu için ayrı ayrı incelenmiştir. Deneylede BPA derişimine bağılı olarak çözeltili ortamlarının pH değerleri $6.8-7.4$ aralığında değiştiiği saptanmıştır.

Başlangıç BPA derişimine ve adsorpsiyon sıcaklığına bağılı olarak organik kirletici çözeltilisindeki BPA derişiminin kalma süresi ile değişimleri Şekil 4.12a-c'de ve ayrıca $\beta\text{-CD-NMPS}$ 'lere adsorplanan BPA derişimlerinin kalma süresi ile değişimleri de Şekil 4.13a-c'de gösterilmiştir.

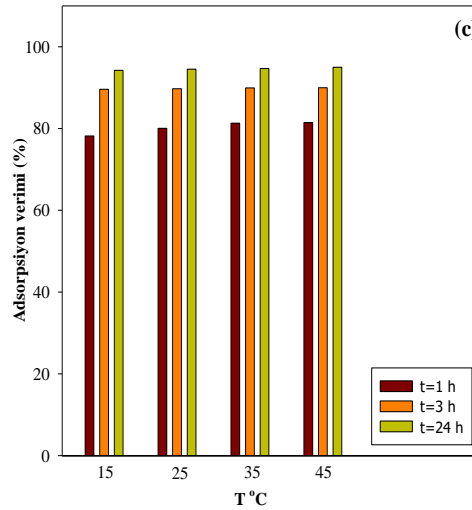
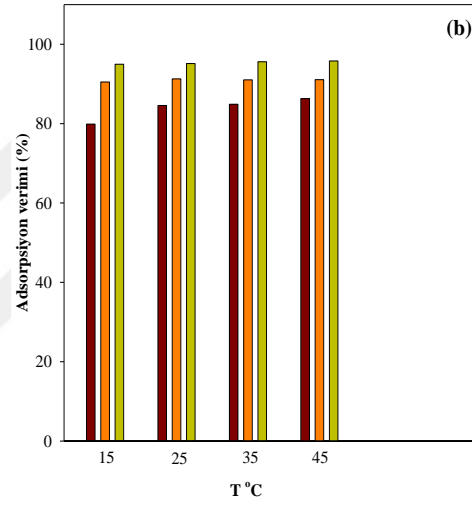
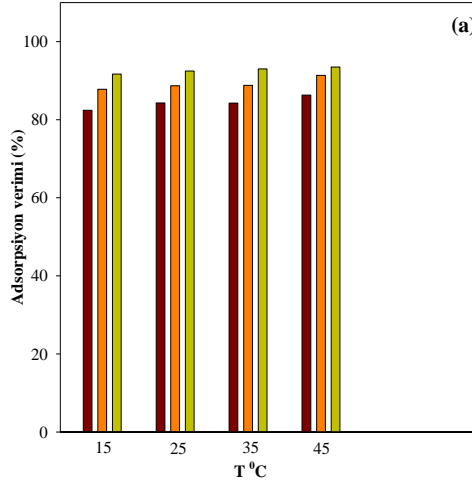
$\beta\text{-CD-NMPS}$ 'lere adsorplanan BPA, başlangıç BPA derişimine ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık koşullarına bağılıdır. Çözeltili ortamından BPA'nın uzaklaştırma hızı, yani başlangıç adsorpsiyon hızı da başlangıç BPA derişimine ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık koşullarına bağılı olduğu görülmektedir. Şekile 4.14'de görüldüğü gibi, adsorpsiyon verimleri kalma süresi ile artmaktadır. Çünkü sıcaklığın adsorbanı ve adsorpsiyon alanlarını ve aktivitesini kimyasal olarak değiştirebileceğini bildirilmektedir (Gupta vd., 2017).



Şekil 4.12 Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak sıvı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi: a) $C_0=50$ ppm g, b) $C_0=100$ ppm ve c) $C_0=150$ ppm, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μm , $N=200$ rpm).



Şekil 4.13 Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi: a) $C_0=50$ ppm, b) $C_0=100$ ppm ve c) $C_0=150$ ppm, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μm , $N=200$ rpm).



Şekil 4.14 Adsorpsiyon sıcaklığı ve başlangıç BPA derişimine bağı olarak % adsorpsiyon veriminin farklı kalma sürelerindeki değişimleri: a) C₀=50 ppm g, b) C₀=100 ppm ve c) C₀=150 ppm, (V=50 mL, m=0.15 g, D_p=150-500 µm, N=200 rpm).

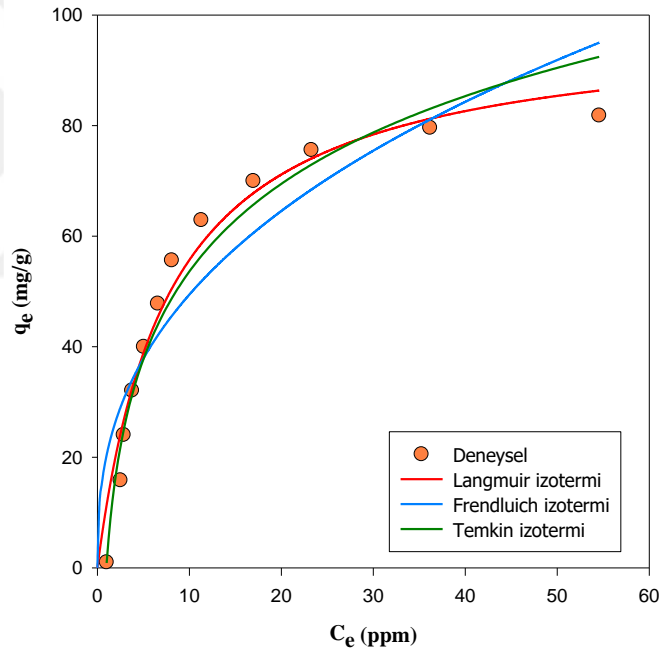
Çizelge 4.3 Adsorpsiyon sıcaklığı ve başlangıç BPA derişimine bağı olarak % adsorpsiyon veriminin farklı kalma sürelerindeki değişimi (V=50 mL, D_p=150-500 µm, N=200 rpm ve T=25 °C)

C _o (ppm)	t (min)	Adsorpsiyon verimi (%)			
		T (°C)			
		15	25	35	45
50	60	82.40	84.28	84.25	86.29
	180	87.78	88.86	88.80	91.36
	1440	91.67	92.47	93.00	93.50
100	60	79.87	84.57	84.89	86.36
	180	90.49	91.27	91.04	91.09
	1440	94.97	95.14	95.59	95.80
150	60	78.18	80.06	81.32	81.47
	180	89.60	89.73	89.93	89.99
	1440	94.23	94.65	94.67	95.00

4.3 Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamiği

4.3.1 Adsorpsiyon izoterm modelleri

150-500 μm boyut dağılıma sahip β -CD-NMPS'ler ile kesikli işletim kongürasyonuna sahip $V=50$ mL sistemde gerçekleştirilen BPA'nın adsorpsiyon sürecinde en uygun adsorpsiyon koşulları; $m=0.15$ g, $N=200$ rpm ve $T=25$ °C olarak belirlenmiştir. $C_0=5-300$ ppm başlangıç BPA derişimine sahip 13 farklı organik çözelti ortamlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinin $t=24$ h kalma süreleri sonunda ulaşılan denge ilişkileri; Denklem (2.1)'de tanımlanan Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, Denklem (2.3)'de tanımlanan Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli ve Denklem (2.5)'de tanımlanan Temkin adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumları incelenmiş ve Şekil 4.15'de deneysel bulgular ile model uyumları gösterilmiştir. Her bir adsorpsiyon izoterminin sabitleri ve regresyon değeri Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.



Şekil 4.15 BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyonu için izoterm modelleri: ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μm , $N=200$ rpm, $T=25$ °C).

Çizelge 4.4 Adsorpsiyon izoterm sabitleri

Langmuir adsorpsiyon izotermi			Fruendlich adsorpsiyon izotermi			Temkin adsorpsiyon izotermi		
q _{max} (mg/g)	b _L (L/mg)	r ²	K _F (mg/g)	1/n	r ²	b _T (J/mol)	K _T (L/g)	r ²
92.256	0.130	0.966	20.37	0.385	0.850	108.238	1.04	0.987

Adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorban arasındaki denge ilişkisini tanımlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirler. Çalışmada, Langmuir adsorpsiyon izotermi, Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Temkin adsorpsiyon izotermi gibi izoterm modellerinin deneysel bulgular ile uyumu incelenmiş olup deneysel C_e - q_e eğrilerini belirtilen izoterm modelleri tanımlayan matematiksel model ifadeleri sırasıyla; Denklem (2.1), (2.3) ve (2.5)'e göre regresyon analizleri Sigma Plot Version 10.0 yazılım programı yardımıyla fit edilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi sıvı faz denge derişiminin artmasıyla katı faz denge derişimi önce armakta yaklaşık olarak $C_e > 35$ ppm'de adsorbanın doyunluk derişimine ulaştığı görülebilmektedir.

BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon sürecinin Temkin adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli Regresyon analiz sonuçlarına göre daha yüksek bir hassasiyet olmasına karşın Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli $r^2=0.966$ daha uyumlu içinde olduğu görülmektedir. Çünkü Temkin adsorpsiyon izotermi hem düşük hem de yüksek derişimlerde çok büyük sapmalar meydana gelmesine ifade edilmiştir (Ayawei vd., 2017). Dolayısıyla, adsorban yüzeyinde bulunan tüm adsorpsiyon bölgelerinin homojen olarak dağıldığı ve adsorpsiyon kuvvetinin eşdeğer olduğu anlamına gelmektedir. Bu adsorpsiyon izoterm modeline göre BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon süreci için elde edilen $q_{max}=92.26$ mg/g'dir. Süreli yayınlarda değişik β -CD bazlı süngerler ile BPA'nın adsorpsiyon sürecine ilişkin elde edilen q_{max} değerleri Çizelge 4.5'de özetlenmiştir. Bu çalışmada, daha yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.5 β -CD bazlı süngerler ile gerçekleştirilen BPA'nın adsorpsiyon sürecine elde edilen q_{max} değerleri (Gong vd., 2016)

Adsorban	q_{max} (mg/g)
Bu çalışmada	92.26
β -CDP, Manyetik Nanopartiküller (CDP-MNP)	74.6
β -CDP (Glisidil metakrilat)-SiO ₂ - Manyetik nanopartiküller	22.8
β -CDP (Glisidil metakrilat)-Manyetik nanopartiküller	0.15
Çokyüzlü Oligomerik Silsesquioxane Polikaprolakton- β -CD/Fe ₃ O ₄ miseller (OSS-PCL- β -CD/Fe ₃ O ₄ misel)	28.4

Diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, β -CD-NMPS'nin fenolik kirletici BPA için potansiyel öneme sahip oluşu üstün adsorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır. Bunun temelde iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi, β -CD oyuklarında konuk-konak etkileşimi diğeri ise β -CD'nin dış yüzeyinde yoğun miktarda bulunan hidroksil gruplarının varlığıdır. Bu gruplar sayesinde BPA, β -CD-NMPS yüzeylerine fiziksel olarak hidrojen bağları yardımıyla adsorplanır (Gong vd., 2016). β -CD bazlı adsorbanlara BPA adsorpsiyonunda; β -CD oyuklarında kovalent bağlanmanın yanı sıra hem hidrojen hem de Van der Waals kuvvetleri gibi fiziksel bağlanma süreçlerini de kapsadığını belirtmiştir. Ayrıca, β -CD-NMPS'lere kirletici molekül BPA'nın fiziksel adsorpsiyon etkinliğinin genel olarak daha az olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon sürecinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri olan b_L ve K_F 'nin büyüklüğü önem taşımaktadır. Bu sabitler ne kadar büyük olursa BPA ile β -CD-NMPS arasındaki etkileşim kuvveti o derece yüksek olabileceği vurgulanmaktadır.

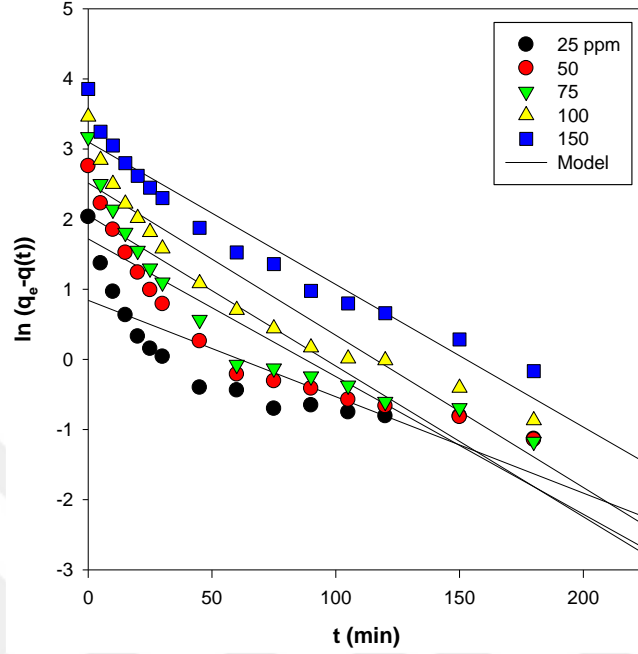
Ayrıca, Freundlich izotermelerinin de olumlu olduğu sonucuna varabiliriz çünkü Çizelge 4.4'de incelediğimizde Freundlich sabitlerinden yola çıkarak β -CD-NMPS'ye BPA arasındaki çekme kuvveti K_f ne kadar güçlü olduğunu, adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi daha önce Bölüm 2'de belirttiğimiz gibi hem $(1/n)=0.1-0.5$ hem de $n=0-1$ arasında bir değere sahip olduğunda adsorpsiyon işleminin daha kolay gerçekleşeceğini bildirilmiştir. Aynı şekilde, Çizelge 4.4'deki Tempkin izoterm sabiti b_T 'ye göre adsorpsiyon enerjisi pozitif işaretli yani endotermik adsorpsiyon olduğu tespit edilmiş ve değeri 8 kJ/mol'den daha az olduğu için β -CD-NMPS ve BPA arasındaki etkileşimler zayıf olduğu ifade edilmiştir (Ghogomu vd., 2013).

4.3.2 Adsorpsiyon kinetiği

β -CD-NMPS'lere BPA'nın adsorpsiyon sürecinde en uygun adsorpsiyon kinetiğinin belirenmesi için Şekil 4.4a'da elde edilen deneysel bulgular kullanılmıştır. Bölüm 4.2'de de belirtildiği gibi en uygun β -CD-NMPS miktarı $m=0.15$ g, en uygun karıştırma hızı $N=200$ rpm, en uygun işletme sıcaklığı $T=25$ °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, $D_p=150-500$ μm boyut dağılıma sahip β -CD-NMPS'lerin yer aldığı $V=50$ mL hacimlerdeki $C_o=25-150$ ppm aralığındaki başlangıç BPA derişimi için gerçekleştirilen adsorsiyon süreçlerinin kinetiği Denklem (2.9)'da tanımlanan pseudo birinci merteye kinetik modeli ile Denklem (2.11)'de tanımlanan pseudo ikinci merteye kinetik modelinin deneysel veriler ile uyumu incelenmiştir. Şekil 4.4a'dan da görüldüğü gibi β -CD-NMPS'lere adsorplanan BPA derişimi kalma süresiyle artmaktadır. Bu artış başlangıç BPA derişiminin de artmasıyla artmaktadır. Başlangıç BPA derişimine bağlı olarak Şekil 4.4a'da gösterilen $t-q(t)$ incelendiğinde, adsorpsiyon süreci üç aşamada ele alınabilir. Ayırma işleminin ilk 50 min'de yüksek başlangıç BPA derişimine sahip ayırma süreçlerinde daha hızlı bir adsorpsiyon süreci gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, BPA çözeltilisinden β -CD-NMPS'lerin hem iç hem de dış yüzeyine yüksek yürütücü kuvvetten kaynaklanan yüksek aktarım etkinliğidir. Adsorpsiyon hızı kalma süresinin 50-125 min aralığında başlangıça göre önemli ölçüde azalmakta ve özellikle 125 min'den sonra nerdeyse adsorpsiyon hızının değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlar bize adsorpsiyon prosesin artık bir dengeye ulaştığını ifade eder.

BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyon etkinliğini değerlendirmek ve adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla deney bulguları; Lagergren (1898) tarafından önerilen pseudo birinci merteye kinetik modeli Ho ve McKay (1998) tarafından önerilen pseudo ikinci merteye kinetik modeli ile uyumu araştırılmıştır. Bu çalışmada, belirtilen koşullarda elde edilen deneysel bulguların pseudo birinci merteye kinetik model ile uyumu Şekil 4.16'da ve kinetik parametreler ile regresyon değerlerindeki değişimler ise Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Ayrıca pseudo ikinci merteye kinetik model ile uyumu Şekil 4.17'de ve kinetik parametreler ile regresyon değerlerindeki değişimler ise Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Deneysel bulguların, $r^2>0.99$ gibi yüksek bir regresyon değeri ile pseudo ikinci merteye kinetik modeli ile uyumunun çok daha olduğu saptanmıştır. Ayrıca, pseudo ikinci merteye kinetik modeli ile ulaşılan q_e model sonuçlarının da deneysel q_e bulguları ile çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir

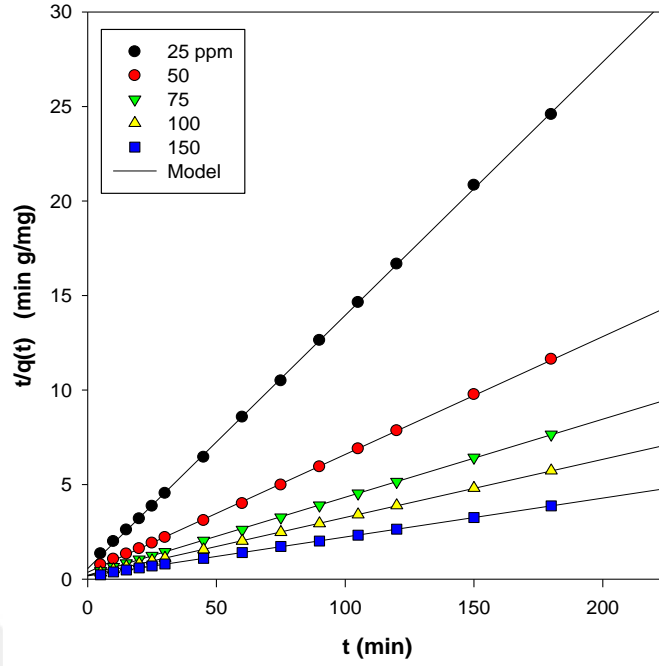
(Gong vd., 2016). BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde pseudo ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu olması bir kimyasal adsorpsiyon sürecinin varlığını da ortaya koymaktadır (Gong vd., 2016).



Şekil 4.16 BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon sürecinin pseudo birinci mertebe kinetik model ile uyumu:
($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ $^{\circ}$ C).

Çizelge 4.6 Pseudo birinci mertebe kinetik model sabitleri

C_0 (ppm)	q_e (mg/g)	q_e (Model) (mg/g)	k_{f1} (1/min)	r^2
25	7.64	2.310	0.0137	0.702
50	15.79	5.578	0.0196	0.819
75	23.82	7.80	0.0214	0.839
100	31.83	12.38	0.0217	0.893
150	47.32	22.27	0.0202	0.933



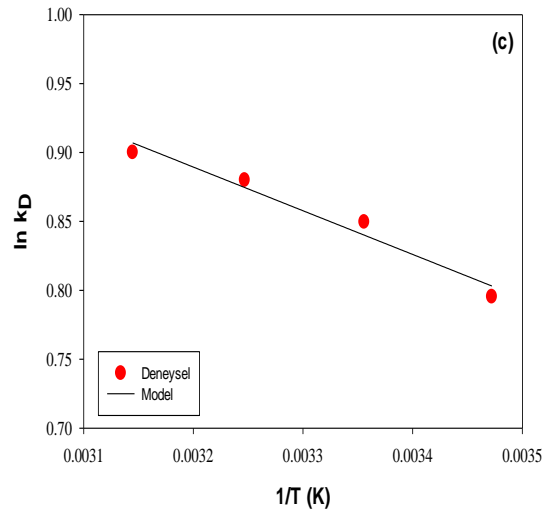
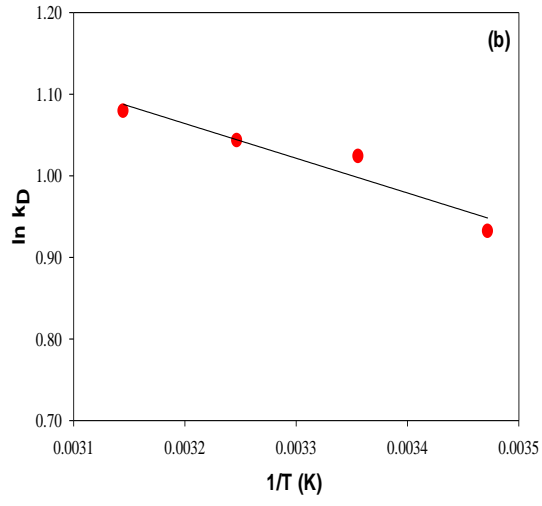
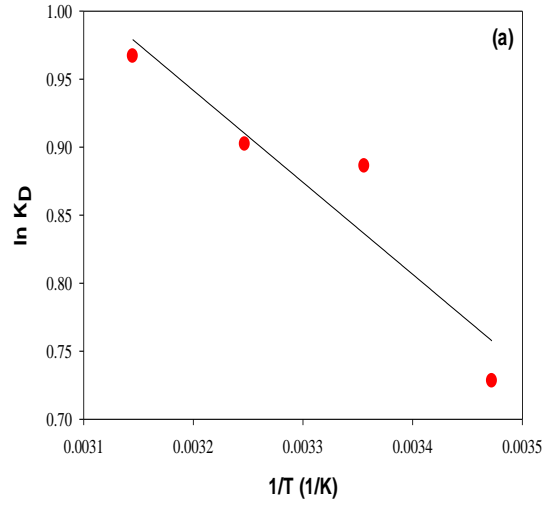
Şekil 4.17 BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon sürecinin pseudo ikinci mertebeye kinetik model ile uyumu:
($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ $^{\circ}$ C).

Çizelge 4.7 Pseudo ikinci mertebeye kinetik model sabitleri

C_0 (ppm)	q_e (mg/g)	q_e (Model) (mg/g)	k_{f2} (g/mg min)	r^2
25	7.64	7.46	0.0321	0.9998
50	15.79	16.05	0.0106	0.9997
75	23.82	24.22	0.0083	0.9998
100	31.83	32.57	0.0049	0.9999
150	47.32	48.59	0.0024	0.9998

4.3.3 Adsorpsiyon termodinamiği

BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon ortam sıcaklığının etkisi Bölüm 4.2.4'de de belirtildiği gibi $T=15-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki dört farklı sıcaklıkta ve $m=0.15\text{ g}$ adsorban miktarında incelenmişti. β -CD-NMPS'lere adsorplanan BPA derişiminin sıvı fazdaki BPA denge derişimlerine oranını hesaplamak için Denklem (2.14)'den yararlanılmıştır ve Denklem (2.15)'deki tanımlanmış olan termodinamik denge ilişkisinden (K_D) yararlanılarak adsorpsiyon serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır. Ayrıca, Denklem (2.16)'ya göre $1/T-(\ln K_D)$ grafiklerinin eğimleri entalpi değişimi (ΔH°) değerlerini göstermekte, grafiklerin kayma noktaları entropi değişimi (ΔS°) değerlerini göstermektedir. Çizelge (4.8)'de farklı başlangıç BPA derişimlerine bağlı olarak hesaplanan tüm değerler sıralanmıştır. BPA moleküllerin β -CD-NMPS'lere çeşitli sıcaklıklarda adsorpsiyonu için elde edilen Gibbs serbest enerji değişiminin ΔG° negatif değerleri olduğundan adsorpsiyon süreci kendiliğinden gerçekleşmektedir. Yani bu süreç için dışardan bir enerjiye gerek duyulmamaktadır. ΔG° , sıcaklık arttıka azaldığından adsorpsiyon işlemi yüksek sıcaklıkta da daha etkindir. BPA adsorpsiyon süreci için elde edilen ΔH° değerleri pozitif işaretili olduğundan sürecin endotermik bir adsorpsiyon olduğu göstermektedir. BPA moleküllerin çeşitli sıcaklıklarda β -CD-NMPS'lere adsorpsiyonda ΔS° pozitif değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu da adsorbanın, BPA moleküllerin adsorpsiyon işlemleri sırasında β -CD-NMPS'ler üzerinde düzensizliğinin arttırdığı söylenebilir. BPA'nın adsorpsiyon işleminin endotermik olması nedeniyle, adsorpsiyon için itici gücün bir entropi etkisinden gelmesi gerektiği sonucuna varılmıştır (Qadeer ve Hanif, 1994).



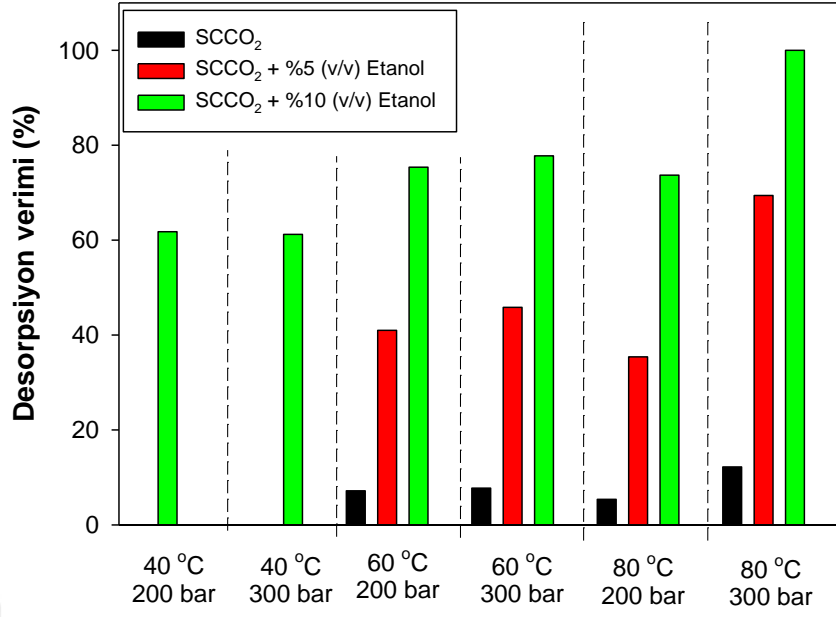
Şekil 4.18 Farklı BPA derişimlerin için ($1/T-\ln K_D$) değişimleri:
a) $C_0=50$ ppm, b) $C_0=100$ ppm, c) $C_0=150$ ppm,
($V=50$ ml, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μm ve $N=200$ rpm).

Çizelge 4.8 BPA'nın β -CD-NMPS'ye adsorpsiyon süreci için termodinamik verileri

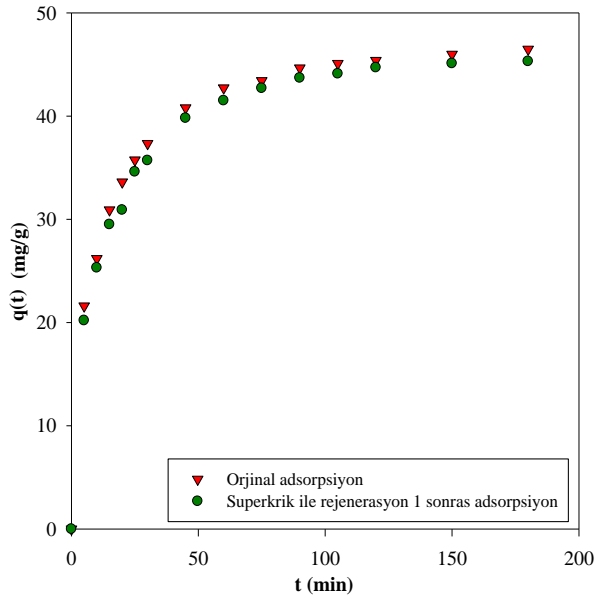
C_o (ppm)	T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
50	15	-1.867	5.621	0.026
	25	-2.127		
	35	-2.387		
	45	-2.647		
100	15	-2.222	3.538	0.020
	25	-2.422		
	35	-2.622		
	45	-2.822		
150	15	-0.892	48.923	0.173
	25	-2.662		
	35	-4.352		
	45	-6.082		

4.4 Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu: Desorpsiyon

BPA'nın $V=50$ mL, $C_o=150$ ppm, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ °C'de koşullarında gerçekleştirilen β -CD-NMPS'ya adsorpsiyon sürecinin 24 h kalma süresi sonunda %94.65 adsorpsiyon verimine ulaşmıştır. Belirtilen koşullara BPA ile yüklü β -CD-NMPS'lerin SCCO₂ ve yardımcı çözücü etanolün hacimce %5 ve %10 derişimlerindeki SCF'lar ile BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. BPA ile yüklü β -CD-NMPS'lerin süperkritik akışkan rejenerasyonu; $T=40, 60$ ve 80 °C ve $P=200$ ve 300 bar basınç koşullarında, $Q=2\pm 0.2$ mL/min akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde $m=0.45$ g BPA ile yüklü β -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Şekil 4.19'da gösterildiği gibi $T=80$ °C, $P=300$ bar ve hacimce %10 etanol içeren SCCO₂ ile gerçekleştirilen ayırma işleminde β -CD-NMPS'ler için yaklaşık %100 desorpsiyon verimliliğiyle mükemmel bir rejenerasyon işlemi gerçekleşmiştir. Adsorbanın yeniden adsorpsiyon sürecinde etkinliliğini saptamak amacıyla; ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ °C) koşullarında adsorpsiyon süreci gerçekleştirilmiştir. BPA'nın β -CD-NMPS'lere ilk adsorpsiyon süreci ve rejenere β -CD-NMPS adsorpsiyon sürecinde kalma süresiyle katı faz BPA derişiminin derişimleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Adsorbanın ilk kullanım ve SCF ile rejenerasyonu sonucundaki $t-q(t)$ derişimlerinin hemen hemen aynı bir ayırma etkinliğine sahip olduğu görülmektedir. Süperkritik rejenerasyon süreci sonrası adsorbanın ayırma etkinliğinde 1.06 ± 0.35 azalma saptanmıştır.



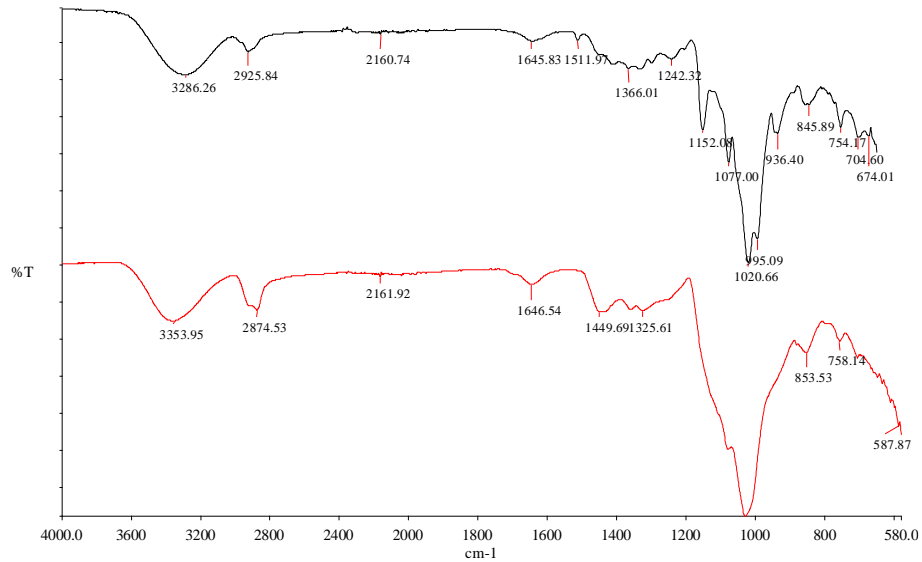
Şekil 4.19 BPA ile yüklü β -CD-NMPSlerin SCF ile gerçekleştirilen rejanerasyon sürecinde işletme sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak % desorpsiyon verimlerinin değişti: ($m=0.45$ g, $Q=2\pm 0.2$ mL/min).



Şekil 4.20 Katı faz BPA derişiminin kalma süresiyle değişimi, ($V=50$ mL, $m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm, $T=25$ °C)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tezi kapsamında, atık sulardan organik kirletici BPA'nın uzaklaştırılması için çapraz bağlayıcı ajan EPI ile β -CD'lerin polimerizasyon tepkimesi sonucunda β -CD-NMPS'ler üretilmiştir. Şekil 5.1'de β -CD ve üretilen β -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. β -CD'nin FTIR spektrumunda, 3286.26 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2925.84 cm^{-1} dalga sayısında alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme titreşimi, 1645.83 cm^{-1} , 1366.01 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimi, 1152.09 cm^{-1} de C-O gerilme titreşimi ve 1020.66 cm^{-1} dalga sayısında C-OH gerilme titreşimi gözlenmiştir. Sentezlenen β -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumunda ise; 3353.95 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2874.53 cm^{-1} dalga sayısında normal alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme ve 1449.69 cm^{-1} 'de eğilme titreşimleri, 1029.37 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimi gözlenmiştir. 1029.37 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşiminin gözlenmesi çapraz bağlı polimerik yapının oluştuğunu göstermektedir (Lazim vd., 2015; Tuğ, 2018).



Şekil 5.1 β -CD (siyah) ve β -CD-NMPS'lerin (kırmızı) FTIR spektrumları.

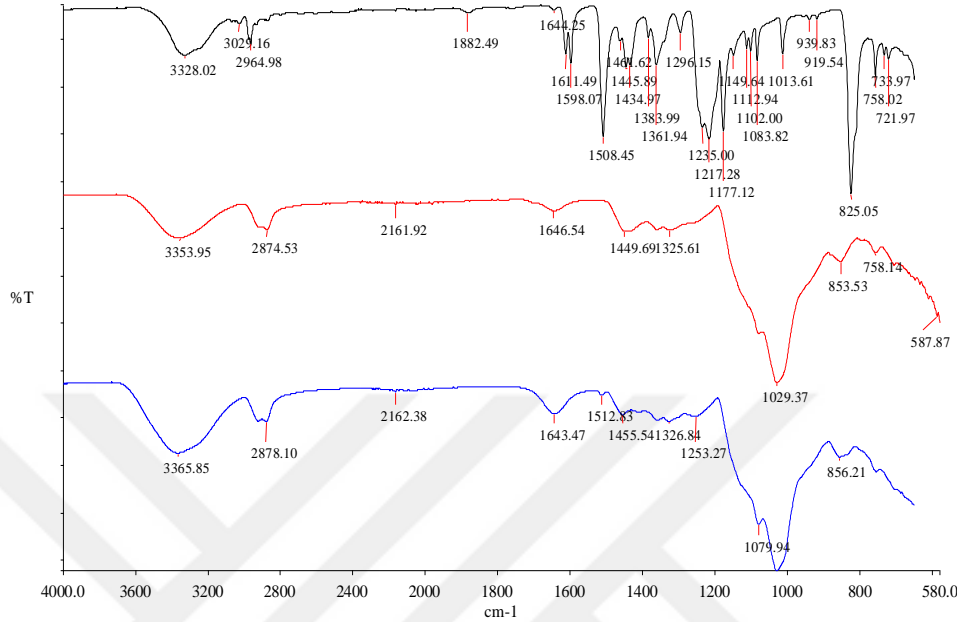
BPA'nın adsorpsiyonu için V=50 mL hacminde ve farklı başlangıç kirletici derişimine sahip çözeltilerinden yola çıkılarak, 150-500 µm boyut dağılıma sahip β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde en uygun koşullar; C_o=150 ppm, m=0.15 g, N=200 rpm, T=25 °C ve t=3 h olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında adsorpsiyon verimi 3 h kalma süresi sonunda % 89.73 ve 24 h kalma süresi sonunda % 94.65 olarak saptanmıştır.

Belirtilen en uygun koşullarda; BPA'nın β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde denge ilişkilerinin saptanması amacıyla başlangıç BPA derişiminin 5-300 ppm aralığında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte elde edilen q_e-C_e deneysel bulgularından yararlanarak BPA'nın sıvı faz ve katı faz arasındaki denge ilişkisinin; Langmuir, Freundlich ve Tempkin adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Regresyon analiz sonuçlarına göre denge ilişkisinin Temkin (r²=0.987) ve Langmuir (r²=0.966) adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

β-CD-NMPS'lere BPA'nın adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetiği ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Başlangıç BPA derişimine bağlı olarak r² değişimleri 0.9996-0.9999 aralığında değişmektedir. C_o=25-150 ppm aralığında pseudo-ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetik sabiti k_{f2} 0.0321-0.0024 mg/g min aralığında değişmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Başlangıç BPA'nın derişiminin 150 ppm olduğu koşulda k_{f2} değeri 0.0024 g/mg min ile en küçük değere sahip olduğundan adsorpsiyonun gerçekleşme süresi açısından en uygun derişim olarak belirlenmiştir.

BPA, sentezlenen β-CD-NMPS ve BPA yüklü β-CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları Şekil 5.2'de sunulmuştur. BPA'nın karakteristik pikleri 3328.02 cm⁻¹, 2964.98 cm⁻¹, 1882.49 cm⁻¹, 1644.25 cm⁻¹, 1611.49 cm⁻¹, 1598.07 cm⁻¹ ve 1568.45 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenmiştir. 3328.02 cm⁻¹'deki pik kimyasal yapısındaki OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 2964.98 cm⁻¹'deki pik ise -CH, -CH₂ gruplarının titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1598.07-1568.45 cm⁻¹ civarındaki oluşan pikler aromatik halkalardaki C=C bağlarının özelliklerini göstermektedir. 1644.25 cm⁻¹, 1611.49 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenen absorpsiyon bantları C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi, BPA yüklü β-CD-NMPS'lerin 3365.88 cm⁻¹ ve 1643.47 cm⁻¹ dalga sayılarındaki sırasıyla OH gerilme

titreşimi ve C=O gerilme titreşimine ait pik şiddetlerinin artması, BPA'nın β -CD-NMPS'lere adsorpsiyonunun gerçekleştiği kanıtlamaktadır.

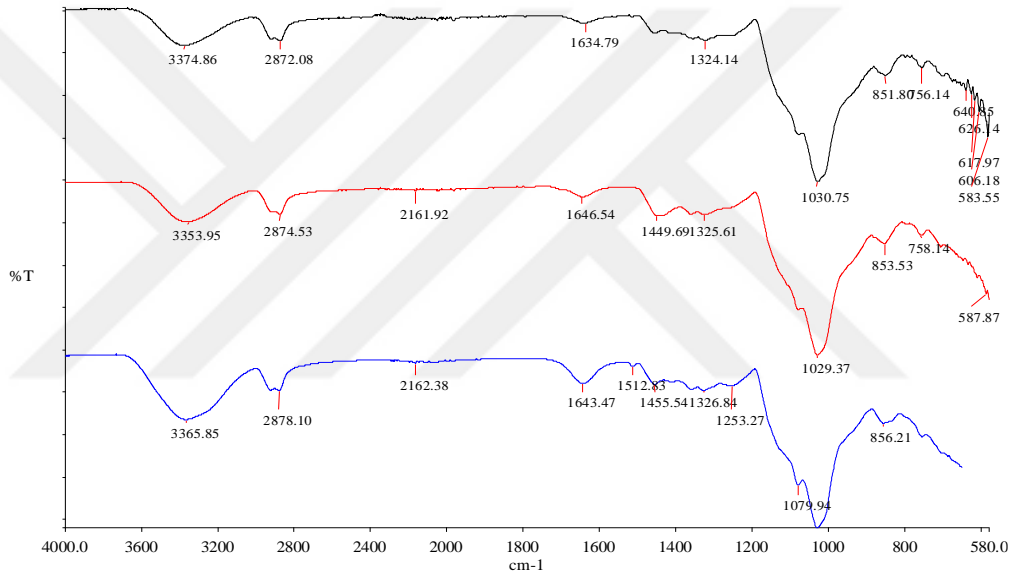


Şekil 5.2 Sentezlenen β -CD-NMPS (kırmızı), BPA (siyah) ve BPA yüklü β -CD-NMPS'lerin (mavi) FTIR spektrumları.

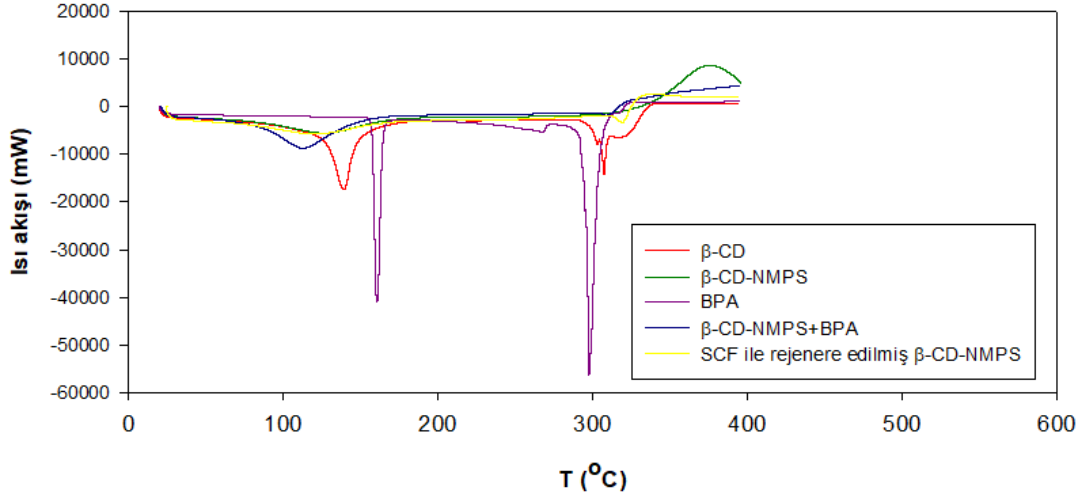
BPA'nın $V=50$ mL, $C_0= m=0.15$ g, $D_p=150-500$ μ m, $N=200$ rpm ve $T=25$ °C'de koşullarında β -CD-NMPS'ya adsorpsiyon sürecinde, 24 h kalma süresi sonunda %94.65 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Bu koşullara BPA ile yüklü β -CD-NMPS'lerin SCCO₂ ve yardımcı çözücü etanolün hacimce %5 ve %10 derişimlerdeki SCF'lar ile adsorbanın süperkritik akışkan rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. BPA ile yüklü β -CD-NMPS'lerin süperkritik akışkan rejenerasyonu $T=40, 60$ ve 80 °C ile $P=200$ ve 300 bar basınç koşullarında $Q=2\pm 0.2$ mL/min akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde $m=0.45$ g BPA ile yüklü β -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Rejenerasyon sürecinde yaklaşık %100 ayırma verimine $T=80$ °C, $P= 300$ bar ve hacimce %10 etanol koşullarında ulaşılmıştır.

Desorpsiyon işleminden sonra belirtilen en iyi koşullara göre β -CD-NMPS'lerin tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla tekrar adsorpsiyon işlemi uygulanmış ve daha önce araştırılmış ve bulunmuş en iyi adsorpsiyon koşulları 24 h'tan sonra elde edilen adsorpsiyon verimi %94.65 olarak bulunmuştur. Bu da bize β -CD-NMPS rejenerasyon işleminin başarılı gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 5.4'de β -CD'nin

DSC termogramı iki tepe noktasına sahiptir: 100 °C'nin üzerinde bir endotermik pik β -CD'den suyun uzaklaştırılmasını ifade etmekte, 300 °C'nin üzerine karşılık gelen pik ise β -CD'nin bozulmasını ifade etmektedir. Bunun yanı sıra, BPA termogramı, yaklaşık 150 °C'de keskin bir endotermik pike sahiptir, bu da BPA'nın erimesini göstermektedir. BPA yüklü β -CD-NMPS'ye ait termogramda endotermik pikin sağa kaymış olması inklüzyon kompleksi oluştuğunu gösterir (Al-rawashdeh ve Sadeh, 2013). O halde, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de sırasıyla FTIR spektrumları ve DSC termogramları değişimleri incelendiğinde üretilen adsorban β -CD-NMPS'lerin yapısında adsorpsiyon ve desorpsiyon işleminden sonra herhangi bir kimyasal değişimin olmadığı görülmektedir.

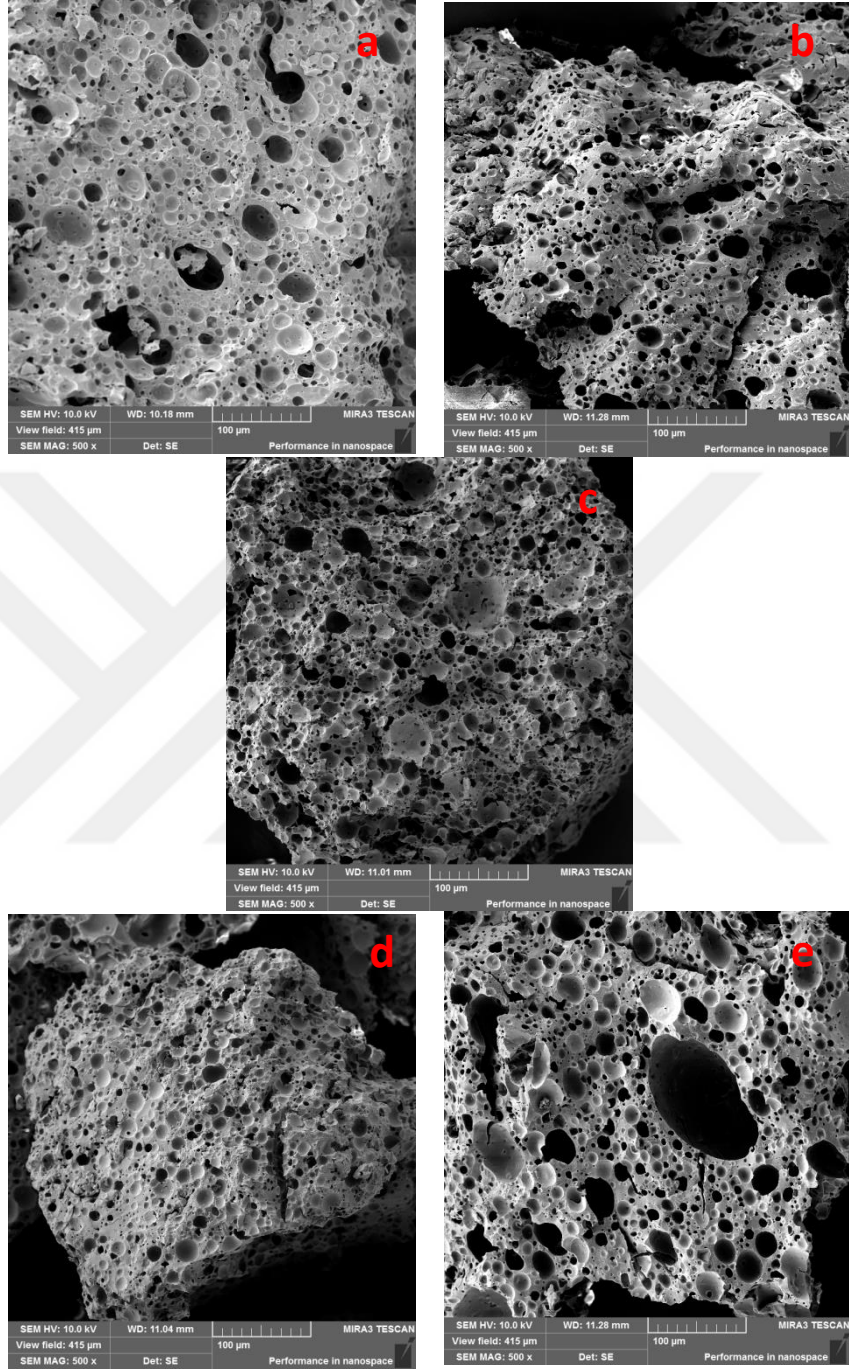


Şekil 5.3 Sentezlenen β -CD-NMPS (siyah), BPA yüklü β -CD-NMPS (mavi) ve SFE ile rejenere edilmiş β -CD-NMPS'lerin (kırmızı) FTIR spektrumları.



Şekil 5.4 Sentezlenen β -CD-NMPS, BPA yüklü β -CD-NMPS, β -CD, BPA, ve SFE ile rejenere edilmiş β -CD-NMPS'lerin DSC spektrumları.

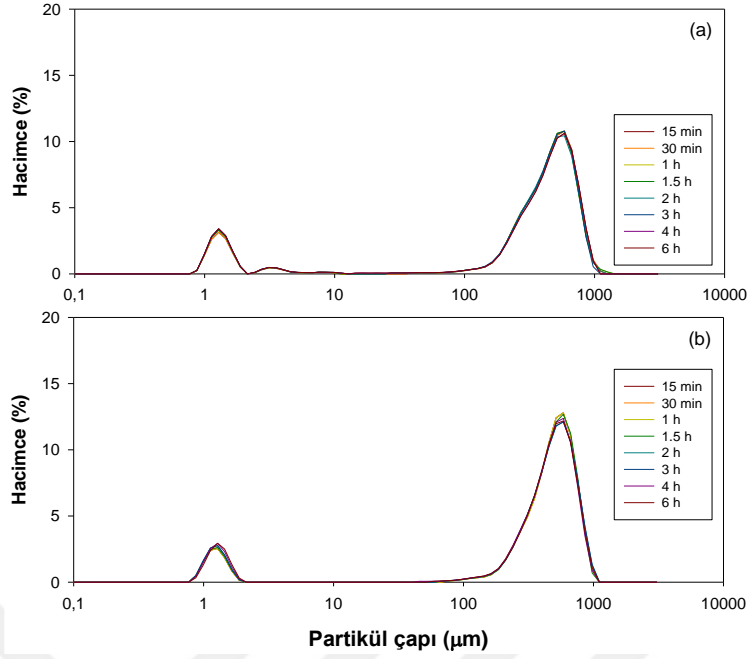
Şekil 5.5'de gösterildiği gibi sentezlenen β -CD-NMPS, BPA yüklü β -CD-NMPS ve SFE ve etanol ile rejenere edilmiş β -CD-NMPS'lerin SEM görüntülerinde β -CD-NMPS'lerin morfolojik yapılarında belirgin bir değişim görülmemektedir.



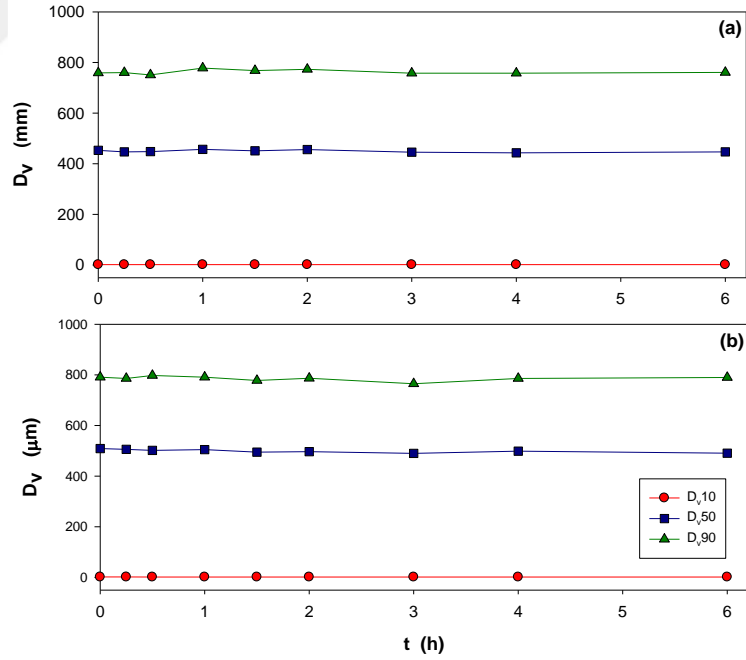
Şekil 5.5 β -CD-NMPS'lerin SEM görüntüleri:

- a)** Orijinal,
- b)** 150-500 µm öğütülmüş
- c)** BPA yüklü
- d)** SFE ile rejenere edilmiş (300 bar, 80 °C, % 10 etanol (v/v), 3 h)
- e)** Etanol ile rejenere edilmiş (3 h).

β -CD-NMPS'lerin kesme gerilimlerine karşı dayanımı ve partiküllerin sulu sistemde hacimsel olarak şişme potansiyeline yönelik karakterizasyon çalışmaları Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) cihazında farklı kalma süresi ile partiküllerin hidrodinamik boyutlarındaki değişimlerin analizi ile belirlenmiştir. Deneyleerde 120 mL deiyonize su içinde derişimi 5 g/L olacak şekilde 150-500 μ m boyut dağılımına sahip β -CD-NMPS'lerin fraksiyonları kullanılmıştır. Belirtilen derişimde β -CD-NMPS'ler, dinamik koşullarda 6 h süreyle 1500 rpm karıştırma/pompala hızında işlem görmüştür. Farklı kalma sürelerinde belirlenen partikül boyut dağılımları Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Logaritmik skalaya sahip x-ekseni incelendiğinde, β -CD-NMPS'lerin elek analizi ile gerçekleştirilen fraksiyonlama işleminde 150-500 μ m partikül boyut dağılıma sahip fraksiyonların gerçekte 150-500 μ m hidrodinamik boyut dağılıma sahip olmadığı saptanmıştır. β -CD-NMPS'lerin saf su içinde belirtilen süre içerisinde bir şişme eğilimine sahip olmadığı ve boyutlarında stabil olduğu görülmektedir. Benzer değişim SCF ile rejereasyon işlemi ile gerçekleştirilmiş β -CD-NMPS'lerin analizlerinde de görülmektedir. Şekil 5.7'de görüldüğü gibi adsorpsiyon öncesi kullanılan β -CD-NMPS'lerin hacimce %10'u $D_{v10}=1.59\pm 0.01$ μ m, %50'si $D_{v50}=449.78\pm 3.98$ μ m ve %90'ı $D_{v90}=762.89\pm 6.74$ μ m aralığında olduğu görülmüştür. Ancak, BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki β -CD-NMPS ise hacimce %10'u D_{v10} , %50'si D_{v50} ve %90'ı D_{v90} sırasıyla; %11.32, %11.02 ve %3.00 bir genişleme eğilimi saptanmıştır. Adsorpsiyon süreçlerinde β -CD-NMPS'lerin oldukça rigid bir yapıda olmasına karşın yapısal mukavemti süperkritik akışkan rejenerasyonda değişime uğramaktadır. Ayrıca öğütme ve partikül boyutlarına sınıflandırılma işleminde boyutları 150-500 μ m olan adsorbanların homojen olmayan küremsi bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.6 β -CD-NMPS'lerin farklı kalma sürelerindeki hidrodinamik boyut dağılımları: **a)** Orijinal β -CD-NMPS, **b)** BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyon sonundaki β -CD-NMPS.



Şekil 5.7 β -CD-NMPS'lerin hacimce ortalama çaplarının kalma süresi ile değişimi: **a)** Orijinal β -CD-NMPS, **b)** BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki β -CD-NMPS.

KAYNAKLAR

- Al-rawashdeh, N., Sadeh., K.** (2013). Inclusion complexes of sunscreen agents with β -Cyclodextrin: Spectroscopic and molecular modeling studies. *Journal of Spectroscopy*, 1-11.
- Alonso-Magdalena, P., Roper, A. B., Soriano, S., García-Arévalo, M., Ripoll, C., Fuentes, E., Quesada, I., Nadal, A.** (2012). Bisphenol A acts as a potent estrogen via non-classical estrogen triggered pathways. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 355 (2), 201-207.
- Alonso-Magdalena, P., Roper, A.B., Soriano, S., Garcia-Arevalo, M., Ripoll, Alsaiee, A., Smith, B. J., Xiao, L., Ling, Y., Helbling, D. E., Dichtel, W. R.** (2016). Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature*, 529,190-194.
- Amiri, S., Amiri, S.** (2017). Cyclodextrins Properties and Industrial Applications. *John Wiley and Sons Ltd*, 301-303p, New Jersey.
- Anonim** (2015). Bisphenol A Market Analysis By Application (Polycarbonates, Epoxy resins) and Segment Forecasts To 2020, *Grand View Research*, 80p. (<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-bisphenol-a-bpa-market>).Erişim Tarihi: 12.03.2019.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D.** (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-11.
- Boateng, L. K., Heo, J., Flora, J. R. V., Park, Y. G., Yoon,Y.** (2013). Molecular-level simulation of the adsorption of bisphenol A and 17 α -Ethinyl estradiol onto carbon nanomaterials. *Separation and Purification Technology*, 116, 471-478.
- Brunner, G.** (1994). Gas Extraction an Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. *Jointly published with Springer-Verlag*, 387p, New York.
- Cao, F., Bai, P., Li, H., Ma, Y., Deng, X., Zhao, C.** (2009). Preparation of polyethersulfone-organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 791-798.
- Dehghani, M. H., Mahvi, A. H., Rastkavi, N., Saeedi, R., Nazmara, S., Irvani, E.** (2013). Adsorption of bisphenol A from aqueous solutions by carbon nanotubes: Kinetic and equilibrium studies. *Journal Desalination and Water Treatment*, 54, 84-92.
- Dehghani, M. H., Mahvi, A., Rastkari, N., Saeedi, R.** (2014). Adsorption of bisphenol Afrom aqueous solutions by carbon nanotubes: kinetic and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*, 54 (1), 1-9.
- Dodds, E.C., Lawson, W.** (1936). Synthetic strogenic agents without the phenanthrene nucleus. *Nature International journal of science*, 137, 996p.
- Dong, Y., Wu, D., Chen, X., Lin, Y.** (2010). Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 585-590.
- Duong, D. Do.** (1997). Adsorption analysis:Equilibria and Kinetics. *Imperial College Press*, 913p, London.
- Eladak, S., Grisin, T., Moison, D., Guerquin, M.J., Tumba-Byn, T., Pozzi-Gaudin, S., Benachi, A., Livera, G., Fabre, V., and Habert, R.** (2015). A new chapter in the bisphenol A story: Bisphenol S and Bisphenol F are not

- safe alternatives to this compound. *Journal of Fertility and Sterility*, 103 (1), 11-21.
- Fan, J., Yang, W., Li, A.** (2011). Adsorption of phenol, bisphenol A and nonylphenol ethoxylates onto hypercrosslinked and aminated adsorbents. *Reactive and Functional Polymers*, 71, 994-1000.
- Fan, X., Tu, B., Ma, H., Wang, X.** (2011). Adsorption Behavior of environmental hormone bisphenol A onto mesoporous silicon dioxide. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 2560-2564.
- Ghogomu, J. N., Noufame, T. D., Ketcha, M. J., Ndi, N. J.** (2013). Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by kaolinite and metakaolinite materials. *British Journal of Applied Science and Technology*, 3 (4), 942-961.
- Girish, C. R., Ramachandra-Murty, V.** (2016). Mass transfer studies on adsorption of phenol from wastewater using lantana camara, forest waste. *International Journal of Chemical Engineering*, 1, 1-11.
- Gong, T., Zhou, Y., Sun, L., Liang, J., Shuang, S., Dong, C.** (2016). Effective Adsorption of Phenolic Pollutants from Water using β -cyclodextrin Polymer Assembled Fe₃O₄ magnetic Nanocomposites. *Royal Society of Chemistry*, 1, 1-10.
- Gupta, R. B., Shim, J. J.** (2007). Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. *CRC Press*, 960p, London.
- Gupta, V. K., Agarwa, S., Sadegh, H., Ali, G. A. M., Bharti, A. K., Makhlof, A. S.** (2017). Facile route synthesis of novel graphene oxide-beta cyclodextrin nanocomposite and its application as adsorbent for removal of toxic BPA from the aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids*, 237, 466-472.
- Hank, D., Azi, Z., Hocine, S. A., Chaalal, O., Hellal, A.** (2014). Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2256-2263.
- Huang, J., Jin, X., Deng, S.** (2012). Phenol adsorption on an N-dimethylacetamide-modified hyper crosslinked resin from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 192, 192-200.
- Joseph, L., Zaib, Q., Khan, I. A., Berge, N. D., Park, Y. G., Saleh, N. B., Yoon, Y.** (2011). Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol from landfill leachate using single-walled carbon nanotubes. *Water Research*, 45, 4056-4068.
- Kadasala, N.R., Narayanan, B., Liu, Y.** (2016). International trade regulations on BPA: Global Health and Economic Implications. *Asian Economic and Social Society*, 4 (4), 134-142.
- Kamble, S. P., Mangrulkar, P. A., Bansiwala, A. K., Rayalu, S. S.** (2008). Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. *Chemical Engineering Journal*, 138, 73-83.
- Kim, Y. H., Lee, B., Choo, K. H., Cho, S. J.** (2011). Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas. *Microporous Mesoporous Materials*, 138, 184-190.
- Kinch, C. D., Ibhazehiebo, K., Jeong, J. H., Habibi, H. R., Kurrasch, D. M.** (2015). Low-dose exposure to bisphenol A and replacement bisphenol S induces precocious hypothalamic neurogenesis in embryonic zebrafish. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 1475-1480.

- Kitaoka, M., Hayashi, K.** (2002). Adsorption of Bisphenol A by Cross-Linked β -Cyclodextrin Polymer. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44, 429-431.
- Kono, H., Nakamura, T.** (2013). Polymerization of β -cyclodextrin with 1,2,3,4-butanetetra carboxylic dianhydride: synthesis, structural characterization, and bisphenol A adsorption capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 73, 1096-1102.
- Kono, H., Onishi, K., Nakamura, T.** (2013). Characterization and bisphenol A adsorption capacity of β -cyclodextrin-carboxymethellose-based hydrogels. *carbohydrate polymers*, 98, 784-792.
- Kuo, C. Y.** (2009). Comparison with as-grown and microwave modified carbon nanotubes to removal aqueous bisphenol A. *Desalination*, 249,976-982.
- Lazim, Z. M., Hadibarata, T., Puteh, M. H., Yusop, Z.** (2015). Adsorption Characteristics of Bisphenol A onto Low-Cost Modified Phyto-Waste Material in Aqueous Solution. *Water, Air and Soil Pollution*, 226,34-45.
- Lazo-Cannata, J. C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A.L., Romero, A., Sun-Kou, M. R., Valverde, J. L.** (2011). Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology*, 80, 217-224.
- Li, S., Gong, Y., Yang, Y., He, C., Hu, L., Zhu, L., Sun, L., Shu, D.** (2015). Recyclable CNTs/Fe₃O₄ magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 260, 231-239.
- Li, X., Zhou, M., Jia, J., Ma, J., Jia, Q.** (2018). Design of a hyper-crosslinked β -cyclodextrin porous polymer for highly efficient removal toward bisphenol a from water. *Separation and Purification Technology*, 195,130-137.
- Liu, G., Mab, J., Li, X., Qin, Q.** (2009). Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1275-1280.
- Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G., Diez, M. A.** (2013). Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel*, 114, 235-243.
- Majedi, S. M., Lai, E. P. C.** (2018) Mass spectrometric analysis of bisphenol a desorption from titania nanoparticles: ammonium acetate, fluoride, formate, and hydroxide as chemical desorption agents. *Methods and Products*, 1, 1-26.
- Martín, A., Rodríguez-Rojo, S., Pablo, L. D., Cocero, M. J.** (2011). The solubility of bisphenol A in supercritical carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 3910-3913.
- Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero-Coronado, R. M.** (2011). Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364, 195-204.
- Pacholczyk, A. Terzyk, A. P., Wisniewski, M., Gauden, P. A., Wesolowski, R. P., Furmaniak, S., Szczesi, A., Chibowski, E., Kruszka, B.** (2011). Phenol adsorption on closed carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 288-292.
- Pacurariu, C., Mihoc, G., Popa, A., Muntean, S. G., Ianos, R.** (2013). Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene)functionalized materials. *Chemical Engineering Journal*, 222, 218-227.

- Park, Y., Sun, Z., Ayoko, G.A., Frost, R., L.** (2014). Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water. *Chemosphere*, 107, 249-256.
- Qadeer, R., Hanif, J.** (1994). Temperature and concentration dependence of kinetics of thorium adsorption on activated charcoal from aqueous solutions. *Journal of Islamic Academy of Sciences*, 7 (1), 56-60.
- Rochester, J. R.** (2013). Bisphenol A, and human health: a review of the literature. *Reproductive Toxicology*, 42, 132-155.
- Rochester, J. R., Bolden, A. L.** (2015). Bisphenol S and F: a systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol A substitutes. *Environmental Health Perspectives*, 123 (7) 643-650.
- Salgın, S., Salgın, U., Ayluğtarhan, M.** (2016). Synthesis of β -cyclodextrin-epichlorohydrin nanospheres: Its application for removal of p-nitrophenol. *American Chemical Science Journal*, 16(4), 1-10.
- Salgın, S., Salgın, U., Vatanserver, Ö.** (2017). Synthesis and characterization of β -cyclodextrin nanosponge and its application for the removal of p-Nitrophenol from Water. *Clean Soil, Air and Water*, 4(10) 1-10.
- Salgın, U., Yıldız, N., Çalımlı, A.** (2004). Desorption of salicylic acid from modified bentonite by using supercritical fluids in packed bed column. *Separation Science and Technology*, 39(11) 2677-2694.
- Sawyer, C. N., Mc Carty, P. L., Parkin, G. F.** (2003). Chemistry for Environmental Engineering and Science. *McGraw-Hill Education*, 768p.
- Su, J., Lin, H. F., Wang, Q. P., Xie, Z. M., Chen, Z. L.** (2011). Adsorption of phenol from aqueous solutions by organo-montmorillonite. *Desalination*, 269, 163-169.
- Sui, Q., Huang, J., Liu, Y., Chang, X., Ji, G., Deng, S., Xie, T., Yu, G.** (2011). Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Science*, 23 (2), 177-182.
- Teka, T., Enyew, S.** (2014). Study on effect of different parameters on adsorption efficiency of low cost activated orange peels for the removal of methylene blue dye. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 8, 106-111.
- Teramoto, K., Harada, T., Sakohara, S.** (2014). Adsorption of bisphenol-A by pH-responsive polymer grafted on porous polyethylene vinyl acetate disk: effect of the side-chain length of hydrophobic component in polymer on adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 258. 386-393.
- Vatanserver, Ö.** (2015). Sudan Organik Kirleticilerin Giderimi için Siklodekstrin Nanosünger Sentezi ve Membranlara Uygulanması, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi). 97s, Sivas.
- Worch, E.** (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. *Walter de Gruyter GmbH and Co. KG*, 345p.
- Xiaoa, G., Fu, L., Li, A.** (2012). Enhanced adsorption of bisphenol A from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent: Effect of the cross-linked bridge. *Chemical Engineering Journal*, 191, 171-176.
- Xie, Q., Li, L., Pan, J., Meng, M., Song, Z., Zhu, W., Wang, B., Yu, P.** (2013). Molecularly imprinted β -Cyclodextrin/Kaoline particles for the selective recognition and binding of bisphenol A. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, 720-728.
- Xu, J., Wang, L., Zhu, Y.** (2012). Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. *Langmuir*, 28 (22), 8418-8425.

- Yu, X., Xue, J., Yao, H., Wu, Q., Venkatesa, A. K., Halden, R. U., Kannan, K.** (2015). Occurrence and estrogenic potency of eight bisphenol analogs in sewage sludge 79 from the U.S. EPA targeted national sewage sludge survey. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 733-739.
- Zeng, G., Zhang, C., Huang, G., Yu, J., Wang, Q., Li, J., Xi, B., Liu, H.** (2006). Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere*, 65 (9), 1490-1499.
- Zhou, C., Cao, N., Li, R., Deng, Y.** (2014) Desorption of bisphenol-A (BPA) and regeneration of BPA-spent granular activated carbon using ultrasonic irradiation and organic solvent extraction. *Desalination and Water Treatment*, 54, 3106-3113.
- Zhou, Y., Chen, L., Lu, P., Tang, X., Lu, J.** (2011). Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fabric peat as a novel biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 81 (2), 184-190.
- Zhu, L., Deng, Y., Zhang, J., Chen, J.** (2011). Adsorption of phenol from water by N-butylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364 (4), 462-468.
- Zielińska, M., Cydzik-Kwiatkowska, A., Wojnowska-Baryła, I.** (2018). Bisphenol A Removal from Water and Wastewater. *Springer International Publishing*, 115p, Basingstoke.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı İsmail ALOMARI
Doğum Yeri ve Tarihi Hasaka, 24.10.1988
Medeni Hali Bekar
Yabancı Dil İngilizce, Arapça, Türkçe
İletişim Adresi Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği
Bölümü 58140 Sivas
E-posta Adresi smail0949648357@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Abi Alaa Mari (Suriye), 2009
Lisans İnönü Üniversitesi, 2017
Yüksek Lisans Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 2019