



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENTONİT VE ORGANO Bentonit İLE
SULARDAN İZONIAZİD'İN GİDERİLMESİ**

ZEKİNE GÜNDÜZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ECZACILIK TEMEL BİLİMLERİ ANABİLİM DALI




DANIŞMAN
Prof. Dr. A.ŞEZA BAŞTUĞ

İKİNCİ DANIŞMAN
Öğr. Gör Dr. ELİF ÇALIŞKAN SALİHİ

TEZ ONAYI

Kurum : Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Programın seviyesi : Yüksek Lisans
Anabilim Dalı : Eczacılık Temel Bilimleri – Genel Kimya
Tez Sahibi : Zekine Gündüz
Tez Başlığı : Bentonit ve organobentonit ile sulardan izmiuzid'in giderilmesi
Sınav Yeri : Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı
Sınav Tarihi : 19.01.2017

Tez tarafımızdan okunmuş, kapsam ve kalite yönünden Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman (Unvan, Adı, Soyadı)	Kurumu	İmza
Prof. Dr. A. Seza Baştuğ	Marmara Üniversitesi	
Sınav Jüri Üyeleri (Unvan, Adı, Soyadı)		
Prof. Dr. Sinem Göktürk	Marmara Üniversitesi	
Doç.Dr. Sibel Şahinler Ayla	İstanbul Üniversitesi	

Yukarıdaki jüri kararı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 19.01.2017 tarih ve 57 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Göksel ŞENER
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

- Sınav evrakları 3 iş günü içinde ıslak imzalı tek kopya halinde Enstitüye teslim edilmelidir.
- Bu form bilgisayar ortamında doldurulacaktır.

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmayla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığı beyan ederim.

Zekine Gündüz

İmza

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesi, tezimin planlanması ve değerlendirmesindeki yardımları ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. A. Seza Baştuğ ve Öğr.Gör.Dr. Elif Çalışkan Salihi'ye,

Yüksek Lisans için beni teşvik edip destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Mahramanlıoğlu'na,

Yoğun iş temposunda bana bu çalışma için fırsat yaratan şirketim RB'ye ve çalışma arkadaşım Hatice Ünver'e,

Yanımda olan ve verdiğim kararlarda beni hep destekleyen, sevgili aileme ve tüm dostlarıma, en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından SAG-C-YLP-250416-0177 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Aralık 2016, İSTANBUL

ZEKİNE GÜNDÜZ

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. ADSORPSİYON.....	3
2.1.1. Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyon.....	3
2.1.2. Katı-sıvı Ara Yüzeyinde Adsorpsiyon.....	4
2.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri.....	9
2.1.4. Adsorpsiyon Mekanizması.....	10
2.1.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	11
2.2. ADSORBAN MADDELER.....	11
2.3.1. Bentonite.....	12
2.3. İLAÇ ETKEN MADDELERİ.....	14
2.3.1. İzoniazid.....	15
2.3.2. Glisin.....	16
2.4. ASİTLER ve BAZLAR.....	16
2.4.1. Asit ve Baz Tanımları.....	16
2.4.2. pH Kavramı.....	17
2.4.3. Asitlik Sabiti.....	18
2.4.4. pH ile pKa İlişkisi.....	18
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	20
3.1. KULLANILAN MADDELER.....	20
3.1.1 İzoniazid.....	20
3.1.1. Bentonite (BENT).....	20
3.1.2. Glisin (GLY).....	20

3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI	21
3.2.1. IZN'nin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi.....	21
3.3. BENT'in Modifikasyonu ile Organo Kil Üretimi.....	22
3.4 Adsorbanların pH _{pzc} değerlerinin belirlenmesi.....	22
3.5 Adsorbanların karakterizasyonu.....	23
3.6 Adsorpsiyon Deneyleri.....	23
4. BULGULAR	25
4.1. İzoniazidin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi	25
4.2. Adsorbanların Karakterizasyonu	27
4.3. Adsorpsiyon Deneyleri	33
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	34
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	39
4.6. Adsorpsiyona pH Etkisinin incelenmesi	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	44
6. KAYNAKLAR	48
7. ÖZGEÇMİŞ.....	53
EK.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Katı yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi.....4	4
Şekil 2.2: Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyonun şematik gösterimi.....4	4
Şekil 2.3: Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve her bir bölgedeki ışımaya yol açan uyarım türleri6	6
Şekil 2.4: Çözeltilerden adsorpsiyonda izoterm tipleri.....7	7
Şekil 2.5 Silikatların sınıflandırılması12	12
Şekil 2.6: Smektitlerin temel kristal yapısı13	13
Şekil 2.7: İzoniazidin kimyasal formülü.....15	15
Şekil 2.8: Aminoasit ve Glisin kimyasal formülü.....16	16
Şekil 4.1: İzoniazid'in pH ile $V(\text{NaOH})$ hacminin değişimi.....25	25
Şekil 4.2: Proton - IZN dengesinde protonun IZN'ye bağlanma derecesinin pH'ye göre değişimi.....27	27
Şekil 4.3 Adsorbanların yüzey proton yoğunluğunun pH ile değişimi.....28	28
Şekil 4.4 BENT ve BENT-Gli'nin FTIR spektrumları.....29	29
Şekil 4.5 BENT ve BENT-Gli'nin XRD analizi sonuçları.....30	30
Şekil 4.6 BENT ve BENT-Gli'nin TGA analizi.....31	31
Şekil 4.7 BENT (a) ve BENT-Gli (b)'nin SEM görüntüleri.....32	32
Şekil 4.8: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi.....33	33
Şekil 4.9: IZN'nin adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi.....34	34
Şekil 4.10: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği.....35	35
Şekil 4.11: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği...35	35
Şekil 4.12: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği.....36	36
Şekil 4.13: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği.....37	37
Şekil 4.14: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği38	38
Şekil 4.15: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği...38	38

Şekil 4.16: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermi.	40
Şekil 4.17: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi.	41
Şekil 4.18: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi.	42
Şekil 4.19: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ortam pH'sinin etkisi.	43
Şekil 5.1 IZN'ye ait ortam pH'na karşı bağlı bolluk grafiği.	44



TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1: IZN'nin Potansiyometrik pH titrasyonu için titrasyon değerleri	26
Tablo 4.2: IZN'nin Asitlik Sabitleri.....	27
Tablo 4.3: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonlarına ait kinetik değerler.....	39
Tablo 4.4: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait kinetik değerler...	39
Tablo 4.5: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	42



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

- t : zaman (sa)
V : hacim (L)
S : alan (m²)
m : kütle (g)
q : Birim miktar adsorban tarafından herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)
q_e : Birim miktar adsorban tarafından denge anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)
C₀ : Başlangıç (t=0) anındaki adsorbat derişimi (mg/L)
C : Herhangi bir t anındaki adsorbat derişimi (mg/L)
C_e : Denge anındaki adsorbat derişimi (mg/L)
A : Absorbans
ε : Sönüm katsayısı (L/cm mg)
Q : Langmuir izoterm sabiti (mg/g)
b : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
n : Freundlich sabiti
k : Freundlich sabiti
k_d : Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g dak^{-1/2})
k₁ : Lagergren 1. derece eşitliğine ait hız sabiti (1/dak)
k₂ : Yalancı 2. derece eşitliğine ait hız sabiti (g/mg sa)
T : Sıcaklık (K)
m : Kullanılan örneğin kütlesi (g)
s : Özgül yüzey alanı (m²g⁻¹)
[OH] : Çözeltinin hidroksil iyonu derişimi (mol/ L)
K_{su} : Suyun ayrışma sabiti
[B] : NaOH çözeltisinin (titrisol) derişimi (mol/ L)
[A]₀ : Asit çözeltisinin (HClO₄) başlangıç derişimi (mol/ L)
[L]₀ : Çözeltideki toplam ligand derişimi (mol/ L)
V₀ : Titre edilen çözeltinin başlangıçtaki hacmi(ml)
P : Ligandlardan ayrılabilen proton sayısı
V₁ - V₂ : [B] derişimindeki NaOH çözeltisi ile yapılan titrasyon sonucunda seçilen pH değerlerine karşılık gelen titrasyon eğrilerinden okunan hacim değerleri (ml)
σ_H : Yüzey yük yoğunluğu (mol m²)

BENTONİT VE ORGANOBENTONİT İLE SULARDAN İZONİAZİD'İN GİDERİLMESİ

Öğrencinin Adı: Zekine Gündüz

Danışmanı: Prof.Dr. A. Seza Baştuğ, Öğr.Gör. Dr. Elif Çalışkan Salihi

Anabilim Dalı: Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı

ÖZET

İzoniazid'in bentonit ve organobentonit ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması spektrofotometrik olarak çalışıldı. Organobentonit, yeşil kimya yaklaşımları doğrultusunda doğal bentonitin glisin kullanılarak modifiye edilmesi ile elde edildi. Adsorpsiyon deneyleri farklı süre, derişim ve pH değerlerinde yürütüldü. Adsorpsiyon kinetik verileri Lagergren birinci derece ve Yalancı ikinci derece kinetik eşitlikleri kullanılarak modellendi. Ayrıca tanecikiçi difüzyon grafikleri de çizildi. Kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlar Yalancı ikinci derece kinetik eşitliğine Lagergren birinci derece kinetik eşitliğinden daha iyi uydu. İzoniazid'in adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Giles izotermi kullanıldı. Çizilen izotermiler Giles izoterm sınıflandırmasına göre L tipine uydu. Denge verilerini modellemek için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre, modifikasyon işlemi adsorpsiyon mekanizmasını etkilemiş ve bentonitin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırmıştır.

Anahtar Sözcükler: bentonit, modifikasyon, glisin, izoniazid, adsorpsiyon

REMOVAL OF ISONIAZID FROM WATERS USING BENTONITE AND ORGANO-BENTONITE

Student's Name: Zekine Gündüz

Mentor: Prof.Dr. A. Seza Baştuğ, Öğr.Gör. Dr. Elif Çalışkan Salihi

Department: Basic Pharmaceutical Science

SUMMARY

Removal of isoniazid was studied spectrophotometrically in aqueous solutions using bentonite and organobentonite. Organobentonite was produced by the modification of natural bentonite with glycine using green chemistry approach. Effect of time, initial concentration of the adsorbate and pH of the medium were investigated for the adsorption experiments. Lagergren first order and the pseudo-second order equations were used to model the kinetic data. It was seen that pseudo-second order kinetic equation represented the kinetic data better than the Lagergren first order kinetic equation. Adsorption mechanism of isoniazid were explained by using the Giles isotherm. Giles isotherms were fitted L-type according to Giles classification. The equilibrium data was modeled by using the Langmuir and the Freundlich isotherm equations. According to experimental results, the modification process had an effect on the adsorption mechanism and increased the adsorption capacity of the bentonite significantly.

Key Words: bentonite, modification, glycine, isoniazid, adsorption

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İlaçların bileşiminde bulunan maddeler insanlar ve hayvanlar tarafından kullanıldıktan sonra bir kısmı metabolize olmuş halde bir kısmı da hiç değişmeden atık sulara karışmaktadır. Bu maddeler ayrıca ilaç üretim tesislerinin atık sularından da doğadaki sulara karışmaktadır. Günümüzde ölçme tekniklerinin de geliştirilmesi ile birçok ilaç etken maddesinin başta toprak ve yer altı suları olmak üzere, yüzey sularında, içme ve musluk suyunda ve sedimentlerde düşük derişimlerdeki varlığı tespit edilmiştir (Heberer, 2002; Kolpin ve ark., 2002; Klavarioti ve ark., 2009; Çalışkan, 2011).

İlaç etken maddeleri insanlar ve hayvanlar üzerinde fizyolojik etkilere sahip olacak şekilde üretildiklerinden, terapötik görevlerini yerine getirmeleri için kimyasal yapılarını uzun süre korurlar. Bu nedenle çevredeki sularda da bozunmadan uzun süre kalabilirler. Çevreye yayılan ilaçlar ya da bunların aktif metabolitleri insanlar için olduğu kadar diğer biyolojik organizmalar için de tehdit oluştururlar (Jones ve ark., 2004; Escher ve ark., 2005; Çalışkan, 2011).

Ayrıca bir çok arıtma tesisi iz organik kirleticileri uzaklaştırmaya uygun olarak tasarlanmadığı için, ilaç etken maddelerinin ve metabolitlerinin uzaklaştırılması tamamlanamaz ya da büyük ölçüde yetersiz kalır (Jones ve ark.,2005; Andreozzi ve ark.,2003; Hernando ve ark.,2006; Nghiem ve ark.,2005). Çoğu arıtma tesisinde farmasötiklerin uzaklaştırılması biyolojik degradasyon ve asılı taneciğe adsorpsiyon prensibine dayanır. Etkin bir uzaklaştırma yapılabilmesi için en az 10 güne ihtiyaç vardır. Ayrıca mevsimsel sıcaklık değişimleri ve derişimlerinin düşük olması da bu maddelerin uzaklaştırılmalarını karmaşık hale getirir. Bu nedenle içeriğinde ilaç etken maddeleri bulunan suların ikinci bir işlemde geçirilmesi gerekir (Nghiem ve ark.,2005). Özellikle atık su arıtma tesislerinde arıtılmayan kimyasal kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında katı adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak ve başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Janos ve Smidova, 2005; Çalışkan, 2011).

Adsorban maddeler, farmasötik ürünlere temel bileşen olarak da girer. Bazı maddeler katı/sıvı ara yüzeyinde adsorplandığında, katı yüzeyinin özelliklerini çok değiştirir. Yüzeyi modifiye edilmiş adsorbanlar ile ilaç etken maddesi adsorpsiyonunun farmasötik endüstrisindeki

kullanım alanı ilaç taşıyıcı sistemlerin üretim süreçleridir. Örneğin, katı yüzeyinde yüzey aktif madde bulunması ilaç salınım hızının artmasını sağlar (Viseras ve ark., 2010; Cherkaoui ve ark., 1998). Adsorbanların bu alandaki diğer birkullanımı ise, antidotu olmayan ilaçların akut zehirlenmelerinde ilacı vücuttan uzaklaştırmak amaçlıdır. Hastaya verilen uygun bir adsorban ilacı mide ve bağırsaklarda adsorplayarak kana karışmasını engeller (Valente ve ark., 2008; Çalışkan, 2011).

Bu nedenlerle ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonu hem atık suların arıtılması hem de farmasötik endüstrisi açısından önem taşır. Yapılan literatür taramasının sonucunda izoniazid'in sulardan uzaklaştırılmasında bentonit kullanımını inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tüm bunların ışığında bu tez çalışmasının amacı; izoniazid'in bentonit ve organobentonit üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin bulunması, adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması ve adsorbanın modifikasyonunun etkisinin ortaya konmasıdır.

Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere bakterisidal etkili bir antibiyotik olan izoniazid, sulardan uzaklaştırılacak adsorbat olarak seçilmiştir. Doğadaki sularda varlık gösteren antibiyotik kirliliği yukarıda sayılanlara ek olarak bakterilerde direnç gelişimine sebep olması açısından özel bir önem taşımakta ve canlı sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Chao ve ark., 2014; Çalışkan ve Göktürk, 2010; Çalışkan ve Aydın, 2016). Organobentonit üretimi için ise biyoyumlu ve çevreye dost bir molekül olarak en basit yapılı aminoasit olan glisin seçilmiştir. Böylece yeni bir adsorban üretimi için yeşil kimya yaklaşımları benimsenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

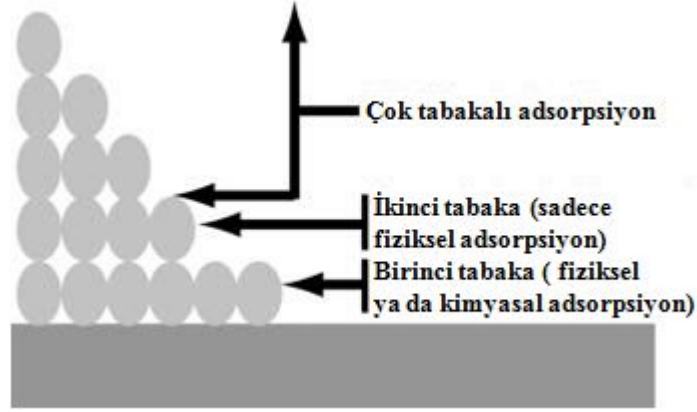
2.1. Adsorpsiyon

Taneciklerin bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon adı verilir. Adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katıya da adsorban veya substrat adı verilir. Adsorpsiyonun tersi desorpsiyondur (Atkins, 2001; Çalışkan, 2011).

2.1.1. Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyon

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler (Şekil 2.1). Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (örneğin, bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkili zayıf etkileşimlerdir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fizisorpsiyon entalpisi, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklığındaki artış ile ölçülebilir ve tipik değerler 20 kJ/mol civarındadır. Bu küçük entalpi değişimi bağ parçalanmasına yol açmak için yetersizdir ve yüzey tarafından biçimsel çarpıtılmaya uğrasa bile, fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül bu nedenle kendi yapısını korur (Atkins, 2001; Çalışkan, 2011).

Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmışı olarak kullanılan kemisorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Kemisorpsiyon entalpisi fizisorpsiyonunkinden çok daha büyüktür ve tipik değerler 200 kJ/mol civarındadır. Yüzeye en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fizisorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir (Atkins, 2001; Çalışkan, 2011).



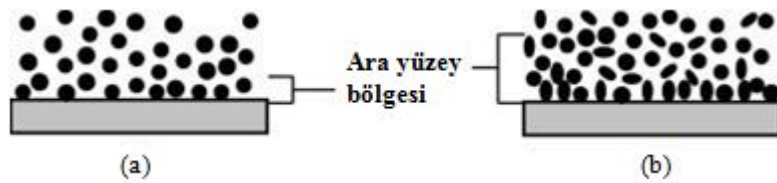
Şekil 2.1: Katı yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi (Myers, 1999)

2.1.2. Katı-sıvı Ara Yüzeyinde Adsorpsiyon

Katı yüzeyler ile çözeltiler arasındaki etkileşimler birçok biyolojik sistemde (eklem sıvılaşması ve hareket, implant reddi vb.) birinci derecede önemli olduğu kadar; mekanikte (yağlama, yapışma), tarımda (toprak nemlendirme ve havalandırma, pestisit uygulaması), iletişimde (mürekkep ve pigment dispersiyonu), elektronikte (mikrodevre üretimi), enerji üretiminde (ikincil ve üçüncül yağ geri kazanım teknikleri), gıdalarda (fırın hamurundaki nişasta-su etkileşimleri), boya üretimi ile uygulamasında (lateks polimer ve pigment dispersiyonlarının stabilizasyonu), deterjanların temizleme gücünde ve içme suları ile atık suların arıtılmasında da önemlidir (Myers,1999; Rouquerol ve ark., 1999;Çalışkan, 2011).

2.1.2.1. Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon modeli

Katı-sıvı ara yüzeyinde taneciklerin adsorpsiyonu, sistemin bileşiminin moleküler boyutlar mertebesinde katıdan sıvıya doğru değiştiği bir geçiş bölgesi oluşturur (Myers, 1999; Çalışkan, 2011).



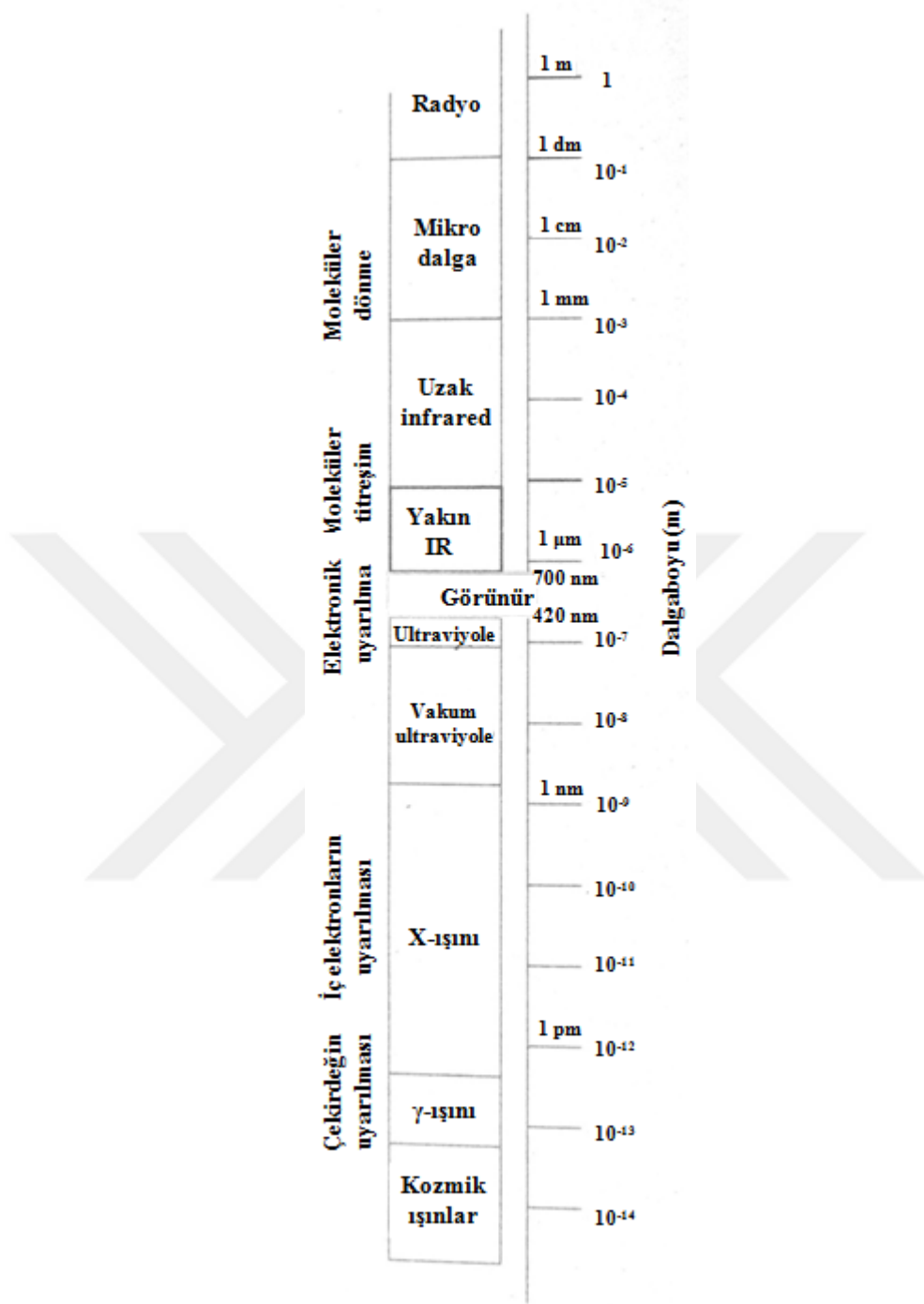
Şekil 2.2: Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyonun şematik gösterimi (Myers, 1999)

Saf bir sıvı durumunda (Şekil 2.2a), ara yüzeyde sıvı moleküllerinin derişimi sıvı faza göre daha yüksektir. Bu durum pozitif adsorpsiyon ya da katı yüzeyin solvasyonunu gösterir. Eğer sıvı molekülleri ile katı arasında özel etkileşimler oluyorsa, adsorplanan moleküllerde spesifik bir yönlenme meydana gelir ve bu da ara yüzey yakınındaki sıvının yoğunluk, dielektrik sabiti ya da diğer fiziksel (hatta kimyasal) özelliklerinde değişime sebep olur. Katalitik süreçler gibi bazı özel durumlar dışında, bu etkiler pratikte büyük önem taşımaz. Pratikte önem taşıyan ve ilgi çeken kısım ise, sıvı fazdaki ikinci bir bileşenin (sıvıda çözünmüş olan maddenin moleküllerinin) katı-çözeltili ara yüzeyinde adsorpsiyonudur. Çözeltili durumda (Şekil 2.2b), çözünen maddenin derişiminin ara yüz yakınında daha yüksek olması çözünen madde moleküllerinin pozitif adsorpsiyonunu gösterir (Myers, 1999;Çalışkan, 2011).

Herhangi bir katı-sıvı ara yüzeyinde, ihmal edilebilecek kadar küçük bile olsa bir miktar adsorpsiyon meydana gelir. Hatta adsorpsiyon nadir olarak negatif de olabilir ki, bu durumda çözünmüş bileşenin derişimi ara yüzey yakınında sıvı faza göre daha düşüktür. Sıvı fazın bir ya da daha fazla bileşenin ara yüzeyde pozitif ve güçlü olarak adsorplandığı sistemler daha ilgi çekicidir. Bu durum pratikte çok önemlidir ve katı-sıvı ara yüzeylerini avantaj sağlayacak şekilde değiştirmemize imkan sağlar (Myers, 1999;Çalışkan, 2011).

Bir molekülün çözeltiliden katı yüzeyine adsorpsiyonu dikkate alındığında, önemli olan kalitatif ve kantitatif bir çok nokta vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

- Katının birim kütle veya alanına adsorplanan madde miktarı,
- Belli bir yüzey kaplama ya da adsorpsiyon derecesini elde etmek için gereken adsorbat derişimi,
- Yüzeyin doyduğu adsorbat derişimi,
- Adsorplanmış moleküllerin (yüzey ve çözeltiliye göre) yönlenmesi,
- Katının özelliklerine (sistemin diğer kısımlarına göre) adsorpsiyonun etkisi (Myers, 1999;Çalışkan, 2011)



Şekil 2.3: Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve her bir bölgedeki ışımaya yol açan uyarım türleri

2.1.2.2. Adsorplanan madde miktarının hesaplanması

Adsorplanan madde miktarı, adsorpsiyondan önce ve sonra ortamda bulunan adsorbat derişiminin farkı alınarak hesaplanır. Adsorbat derişimini ölçmek için, adsorbat yapısına bağlı olarak farklı yöntemler (spektroskopik yöntem, yüzey gerilimi ya da iletkenlik ölçülmesi vb.) kullanılır ve aşağıdaki eşitlik ile hesap yapılır (Myers, 1999;Çalışkan, 2011):

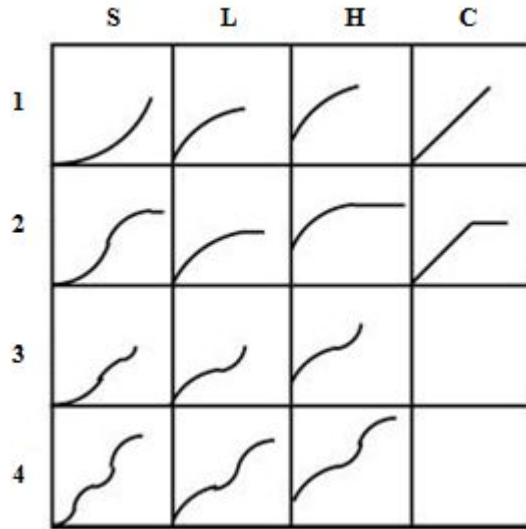
$$q = \frac{(C_0 - C)}{m}V \quad (2.1)$$

Moleküllerin UV (mor ötesi) ya da görünür alandaki (Şekil 2.3) absorbanlarının ölçülmesine dayanan spektrofotometrik yöntemde, derişimi hesaplamak için Lambert-Beer Yasası (Eşitlik 2.2) kullanılır (Atkins, 2001;Çalışkan, 2011).

$$A = \epsilon Cl \quad (2.2)$$

2.1.2.3. Giles sınıflandırması

Adsorpsiyon eğrilerinin tipinden yararlanılarak, adsorbanın adsorbat moleküllerine olan ilgisi, adsorbat moleküllerinin yüzeyde yönelme biçimi, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinilir. Çeşitli adsorpsiyon izotermelerini inceleyen Giles, izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanan bir sınıflandırma oluşturmuştur. Giles sınıflandırmasında 4 tip izoterm mevcuttur ve bunlar S, L, H, ve C tipi izotermeldir (Şekil 2.4). Yüksek derişimler söz konusu ise, alt sınıflardan da bahsedilir (Myers, 1999;Giles ve ark., 1960;Çalışkan, 2011).



Şekil 2.4: Çözeltilerden adsorpsiyonda izoterm tipleri (Myers, 1999)

S-tipi izotermde, başlangıç eğiminin değişimi derişim arttıkça adsorpsiyonun kolaylaştığını gösterir. Pratikte S eğrisi genelde şu üç durumda oluşur:

Adsorbat molekülü,

- monofonksiyonel ise (bu durum misel halinde değil, tek birim halinde adsorplanmasına sebep olur),
- moleküller arası çekim varsa (bu durum adsorplanmış tabakada düzenli bir dizilişle dikey olarak yerleşmesine sebep olur),

adsorban için (adsorbat ile çözücü molekülleri ya da başka bir adsorbatın molekülleri arasında) kuvvetli bir yarışma varsa (Giles ve ark., 1960;Çalışkan, 2011).

L-tipi (Langmuir) izoterm, en yaygın olandır. Burada başlangıç eğiminin değişimi, adsorbandaki bölgeler doldukça adsorbat moleküllerinin boş adsorpsiyon bölgeleri bulmalarının zorluğundaki artışı gösterir. Ayrıca adsorplanmış moleküller dikey olarak yerleşmediği gibi, çözücü ile kuvvetli bir yarışma da yoktur. Bu eğriyi veren sistem şu özellikleri taşır:

- moleküller muhtemelen yatay olarak adsorplanmıştır,
- moleküller eğer art arda adsorplanmış iseler, çözücü ile az miktarda yarışma oluşur (örneğin; adsorbat ve adsorbanın yüksek derecede polar olduğu sistemler, moleküller arası çekimin çok güçlü olduğu monofonksiyonel iyonik maddelerin olduğu sistemler(Giles ve ark., 1960;Çalışkan, 2011)).

H-tipi izoterm, L-tipinin özel bir şeklidir ve adsorbatın adsorbana olan yüksek ilgisini gösterir. Bu sebeple izotermin başlangıç kısmı dikeydir. Adsorplanan türler iyonik miseller ya da polimerik moleküller gibi genelde büyük birimlerdir. Fakat bazen bu adsorplanmış türlerin yüzeye çok daha düşük ilgi gösteren diğer türler ile değişilen tek iyonlar olduğu da görülür (Giles ve ark., 1960; Çalışkan, 2011).

C-tipi izoterm, adsorbatın mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar çözelti ve adsorban arasında sabit bölüşüldüğünü gösterir. Maksimum adsorpsiyonda ani bir değişimle yatay bir plato oluşur. Bu eğriyi veren sistem şu özellikleri taşır:

- Farklı kristallenme dereceleri olan bölgeler ve esnek moleküller taşıyan gözenekli bir adsorbanın olması,
- Adsorbana çözücünden daha yüksek ilgi gösteren bir adsorbatın olması,
- Adsorbanın kristal bölgelerine nüfuz etme gücü çözücünden daha iyi olan bir adsorbatın olması.

Doğrusallık, adsorpsiyon bölgeleri sayısının sabit kaldığını gösterir; yani daha çok adsorbat adsorplandıkça yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşuyor olmalıdır (Giles ve ark., 1960; Çalışkan, 2011).

2.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya derişime bağlayan eşitliğe veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda eşitlik türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olur (Şenvar ve Alpaut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çalışkan, 2011).

2.1.3.1. Langmuir izotermi

Kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olup, aynı zamanda tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir (Sarıkaya, 1993; Çalışkan, 2011). Üç varsayıma dayanır:

- Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez.
- Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekölün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır (Atkins, 2001; Çalışkan, 2011).

Langmuir izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e \quad (2.3)$$

C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiğin eğim ve kesmesinden adsorbanın adsorplama kapasitesi hakkında bilgi veren Q ve b sabitleri hesaplanır (Sarıkaya, 1993;Çalışkan, 2011).

2.1.3.2. Freundlich izotermi

İdeal olarak temiz ve homojen (Langmuir eşitliğinin türetilmesinde düşünüldüğü gibi) olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için deneysel çalışmalara dayanılarak türetilmiştir (Sarıkaya, 1993;Çalışkan, 2011).

Freundlich izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = \ln k + n \ln C_e \quad (2.4)$$

$\ln C_e$ ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n , eğrinin ordinatı kestiği noktadan ise k bulunur (Sarıkaya, 1993;Çalışkan, 2011).

2.1.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyonun üç basamakta gerçekleştiği varsayılır:

1. Adsorbatın, çözeltilerden adsorbanın dış yüzeyine kütle transferi ya da film difüzyonu,
2. Adsorbatın, adsorbanın gözenekleri içinde tanecik içi difüzyonu ya da geçişi,
3. Adsorbatın, adsorbanın dış ya da iç kısımlarındaki bölgelere adsorpsiyonu.

Bu basamaklardan biri ya da herhangi bir bileşimleri hız kontrol basamağı olabilir. Ancak çoğu kez üçüncü basamak çok hızlıdır ve adsorban-adsorbat etkileşimlerinin karmaşıklığına bağlı olarak bir çok alt basamağı kapsayabilir (Street, 1994;Cheung ve ark., 2007;Çalışkan, 2011).

2.1.4.1. Tanecik içi difüzyon

Tanecik içi difüzyon,

$$q = k_d t^{1/2} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. q ile $t^{1/2}$ arasında bir grafik çizildiğinde, grafikte başlangıç eğrisini takiben doğrusallık ve bundan sonra da düzlük elde edilmesi, adsorpsiyonun iki mekanizmasının olduğunu ve dengeye ulaştığını gösterir. Başlangıç eğrisi film difüzyonunun, doğrusal kısım ise tanecik içi difüzyonun baskın olduğunu gösterir. Doğrusal kısmın orijinden geçmemesi,

sistemde hızı kontrol eden tek basamağın tanecik içi difüzyon olmadığını gösterir. Doğrusal kısmın eğimi k_d , tanecik içi difüzyon katsayısını verir (Cheung ve ark., 2007; Lewinsky, 2007; Çalışkan, 2011).

2.1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

2.1.5.1. Lagergren 1. derece hız eşitliği

Lagergren 1. derece hız eşitliğinin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.6)$$

$\ln(q_e - q)$ ile t arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti, k_1 bulunur (Lewinsky, 2007; Çalışkan, 2011).

2.1.5.2. Yalancı 2. derece hız eşitliği

Yalancı 2. derece hız eşitliğinin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.7)$$

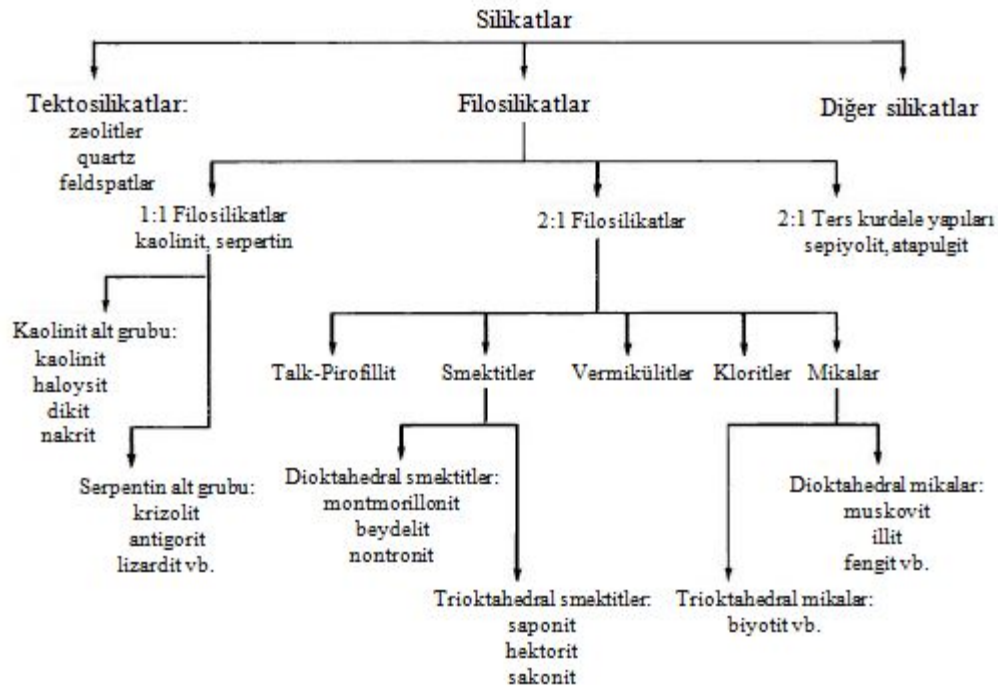
t/q ile t arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kesmesinden k_2 yani adsorpsiyon hız sabiti bulunur (Lewinsky, 2007; Çalışkan, 2011).

2.2. Adsorban Maddeler

Metaller ile plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katıların az veya çok adsorplama gücü vardır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorban maddeler (adsorbanlar) gözenekli yapıya sahiptir. Katı yapıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir (Sarıkaya, 1993; Çalışkan, 2011).

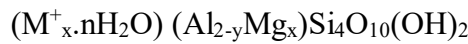
2.2.1 Bentonit

Bentonit yüksek derecede kolloidal ve plastik killerin bir karışımı olup, ana bileşeni montmorillonittir. Montmorillonit smektit grubundan bir kildir, volkanik küllerin devitrifikasyonu ile oluşur ve çok küçük tanecikler halinde bulunur. Bentonit içeriğinde, montmorillonitin yanında feldspar, biyotit, kaolinit, illit, kristobalit, piroksen, zirkon ve kristal kuvars gibi yapılar da bulunabilir (Adamis ve Williams, 2005; Delleur, 1999).



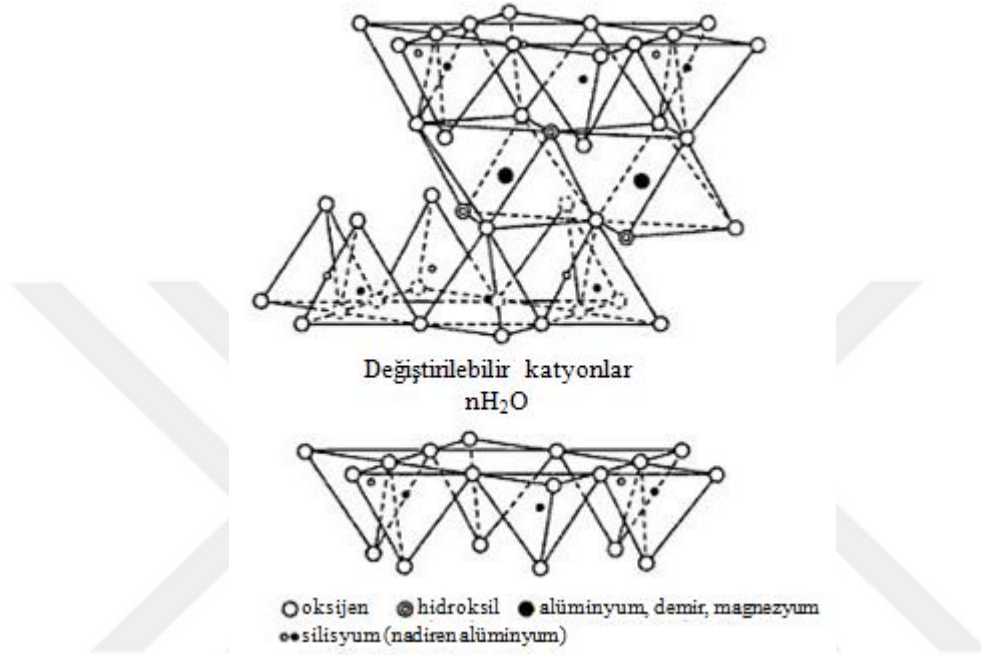
Şekil 2.5 Silikatların sınıflandırılması (Adamis ve Williams, 2005)

Smektitlerin temel kristal yapısı (Şekil 2.6), iki tetrahedral silika tabakasının arasındaki bir oktahedral alümina tabakası şeklindedir. Ancak kimyasal bileşimleri farklılık gösterir. Bu tabakalar, aralarında bulunan yük dengeleyici katyonlar tarafından gevşek olarak bir arada tutulur. Montmorillonit yapısı şöyle gösterilebilir:



Burada M^+ , değiştirilebilir katyonları ifade eder. Bu değiştirilebilir katyonların en yaygın olanları sodyum, kalsiyum, magnezyum, hidrojen ve potasyumdur. Tabakalar arasında

değiştirilebilir katyonların yanı sıra su molekülleri de bulunur. Değiştirilebilir katyonun tipi tabakalar arasında bulunan suyun yapısını da etkiler. Smektitlerin katyon değiştirme yetenekleri katyon değişim kapasitesi olarak tanımlanır ve genelde 100 g kildeki milieşdeğer (meq/100 g) olarak ifade edilir. Katyon değişim kapasitesi, kilin sadece inorganik katyonlarla değil organik katyonlarla da bağlanabilmesini sağlar (Adamis ve Williams, 2005;Kogel ve ark., 2006).



Şekil 2.6: Smektitlerin temel kristal yapısı (Kogel ve ark. 2006)

Birbirini izleyen tabakalar arasındaki yüzey; iç yüzey ve kristalin dışındaki yüzey; dış yüzeydir. Kristallerin düzenli yapısı kenarlarda kesilir ve buradaki kırılmış bağlar yüklerini protonların ve su moleküllerinin spesifik adsorpsiyonuyla dengeler. Düzenli yapının bu şekilde kesilmesi kenar yüzeyine amfoterik bir karakter verir. Yüzey yükünün pH ile değişimi ve katyonlar, anyonlar ya da moleküller (organik ya da inorganik) ile reaksiyona girerek kimyasal bağlar oluşturma kapasitesi bunun sonucudur (Adamis ve Williams, 2005).

2.3 İLAÇ ETKEN MADDELERİ

İlaç, fizyolojik sistemleri veya patolojik durumları alanın yararı için değiştirmek veya incelemek amacıyla kullanılabilen bir maddedir. Farmakolojinin konusu içinde geçen "ilaç etken maddesi" ise tedavi amacıyla kullanılan her türlü kimyasal maddeyi ifade eder. Dolayısıyla ilaç, bir veya birkaç "ilaç etken maddesini" içeren ve hastaya uygulanabilecek şekilde konmuş tedavi edici son üründür (Cingi ve Erol, 1996). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) farmakoloji kapsamındaki "ilaç etken maddesini" şöyle tanımlar: "Dokuların ya da organizmaların biyokimyasal ve fizyolojik süreçlerini değiştiren bir kimyasal maddedir" (WHO, 1999).

İlaç etken maddeleri doğal kaynaklardan ya da sentez yoluyla elde edilebilir. Kimyasal yapılarına ve terapötik etkilerine göre iki şekilde sınıflandırılırlar. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma, fonksiyonel gruplarda ya da halka sistemlerindeki benzerliğe dayanır. Asitler, alkoller, fenoller, eterler, esterler, nitro bileşikler, amino bileşikler, amitler, amino alkoller, amino eterler, aminoasitler, karbohidratlar, tiyoüreler, alkaloidler ve steroidler belirli fonksiyonel grup ya da grupların temel alındığı bileşiklerin bazı kategorileridir ve benzer özellikler gösterirler. Birçok durumda terapötik etkileri benzer olan ilaç etken maddelerinin kimyasal yapıları çok farklı olduğundan, bu kategorilerden hangisine ait olduklarını kesin olarak belirlemek zordur. Aynı şekilde, kimyasal yapısı benzer olan ilaç etken maddeleri farklı terapötik özellikler gösterebilirler. Bahsedilen sınırlamalara rağmen, bu tip sınıflandırma kimyasal özelliklerin ve sentetik yöntemlerin araştırılmasında kullanışlıdır (David ve ark., 2004).

Terapötik etkiye göre sınıflandırmada ise, üç ana sınıf vardır (David ve ark., 2004):

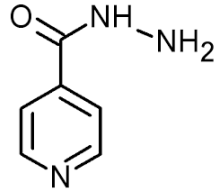
- Kemoterapötik maddeler: Kemoterapi kelimesi, ilaçların bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılması olarak tanımlanabilir ve sorun yaratan parazitlerin ya da organizmaların konakçı dokuya zarar verilmeden yok edilmesini amaçlar. Patojenin sebep olduğu hastalığa bağlı olarak şu kategorilere ayrılırlar: antimalaryal, antibakteriyel, antibiyotik, antifungal, antiprotozoal, antihelmentik, antiseptik, antitüberküloz, antileprozi.
- Farmakodinamik maddeler: Vücudun biyokimyasını değiştiren ya da düzenleyen ilaç etken maddeleri bu grubu oluşturur. Merkezi sinir sistemi (merkezi sinir sistemi

depresanları, merkezi sinir sistemi uyarıcıları, anestetikler, antipiretikler ve analjezikler), periferik sinir sistemi (antispazmodikler, antihistaminikler), kardiyovasküler sistem (kardiyovasküler maddeler), hematopoetik sistem (antikoagülanlar, anti-anemikler), renal sistem (diüretikler) gibi vücudun herhangi bir sistemi üzerinde seçici etki sahibi olan maddelerdir. Vücut dokularındaki özel reseptörler ile etkileşerek biyokimyasal fonksiyonları değiştirir ya da düzenlerler.

- Vitaminler ve hormonlar.

2.3.1. İzoniazid

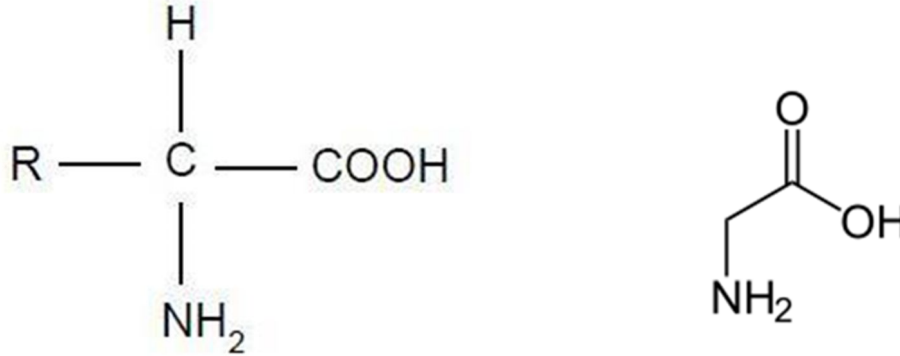
İzonikotinic asidin hidrazid türevi olan izoniazid, tüberkülostatik etkinliği olan nikotinamid ve tiosemikarbazonları, kimyasal olarak kombine etmek için yapılan araştırmalar sonunda 1950'lerde bulunmuştur. Klinik dozlarla oluşan konsantrasyonlarda dormant basiller üzerinde bakteriyostatik, hızlı çoğalanlar üzerinde bakterisid (tüberkülisid) etki yapar. Bu özelliği, ayrıca, makrofajlar ve kazeöz lezyonlar içine girebilmesi, iyi absorbe edilmesi, kolay alınması, hastaların iyi dayanç göstermesi ve ucuz olması bu ilacı en önemli antitüberküloz ilaç yapar (Çilli, 2003; Kayaalp, 2012).



Şekil 2.7: İzoniyazidin kimyasal formülü

2.3.2 Glisin

Glisin, yapısal olarak proteinlerde bulunan 20 aminoasit arasında en basit olanıdır. Yan zinciri sadece bir hidrojen atomundan ibarettir.



Şekil 2.8: Aminoasit genel yapısı ve Glisin'in kimyasal formülü

2.4.Asitler ve Bazlar

Asitler, hidrojen içeren ve su reaksiyonunda hidronyum iyonları meydana getiren moleküllerdir.

2.4.1.Asit Baz Tanımları

2.4.1.1.Arrhenius'un Asit ve Baz Tanımları

Arrhenius'un tanımına göre sulu çözeltilerine, H⁺ iyonu veren maddelere asit, OH⁻ iyonu veren maddelere ise baz denir. Bu tanım yardımıyla yapılarında H⁺ ve OH⁻ iyonu bulunmayan Al₃⁺ ve NH₃ gibi maddelerin asitliğini ve bazlığını açıklamak olanaklı değildir (Erdik ve Sarıkaya, 1997; Aydın, 2008).

2.4.1.2.Asitlerin ve Bazların Brønsted-Lowry Tanımı

Brønsted-Lowry tanımına göre asit, proton ya da protonlar veren bir madde, baz ise proton ya da protonlar alan bir maddedir. Bir başka anlatımla, asit proton verici ve baz proton alıcıdır ve bir asidin bir bazla tepkimesinde proton asitten bazaaktarılır. Asit ve baz arasında proton verilmesi alınması olayında asit ve baz eşlenik(konjuge) asit-baz çifti olarak adlandırılır. (Erdik ve Sarıkaya, 2004; Aydın, 2008).

2.4.1.3. Asitlerin ve Bazların Lewis Tanımı

Asitlerin ve bazların Brønsted-Lowry tanımı, Arrhenius tanımından daha geniş kapsamlı olmakla beraber, yalnız proton aktarılması tepkimelerine dayanır. Asit-baz tepkimesi özelliğini taşıyan pek çok reaksiyon Brønsted-Lowry tanımına uymazlar. Lewis tarafından önerilen asit-baz tanımı bu durumları da kapsar ve bundan dolayı çok daha geneldir. Asitlerin ve bazların Lewis tanımında, bir baz, ortaklanmamış elektron çifti içeren daha doğrusu, bir ortaklaşım (kovalent) bağı oluşturmak için elektron çifti veren bir bileşik ve bir asit, bir ortaklaşım bağı oluşturmak için bir bazdan elektron çifti alan bir bileşiktir. Brønsted-Lowry tanımında proton aktarılması, Lewis tanımında ise elektron çifti aktarılmasıyla ortaklaşım bağı oluşması önemlidir (Erdikve Sarıkaya, 2004; Aydın, 2008).

2.4.2. pH Kavramı

Matematiksel olarak pH, sulu bir çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritmasıdır.

$$\text{pH} = \log (1 / [\text{H}^+])$$

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

Su molekülü; hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarına ayrışır. Hidronyum iyonunu basit olarak H^+ iyonu olarak göstererek aşağıdaki ayrışma reaksiyonunu yazmak mümkündür.



Suyun ayrışma sabiti (K_d) aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir. Köşeli ayraç içindeki simgeler molar derişimleri göstermektedir. Suda 25°C 'de, 10^{-7} mol H^+ iyonu ve 10^{-7} mol OH^- iyonu bulunur.

$$K_d = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

Suyun derişimi iyonlaşma ile çok az değıştığından yukarıdaki bağıntıyı aşağıdaki şekilde basitleştirerek yazmak mümkündür.

$$K_{su} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol} / \text{L}$$

H^+ ve OH^- derişimleri birbiri ile ilişkilidir; biri artarken, diğeri azalır. $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ olduğu durumda $[\text{OH}^-] = 10^{-12}$ dir. Bu nedenle pH ölçeğı 0–14 arasında düzenlenmiştir. Altteki eşitlik pH ve pOH arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

2.4.3. Asitlik Sabiti

Asit ve bazların göreceli kuvvetleri kadar, suda çözünebilirlik özellikleri de derecelendirilebilir. Çözünürlük sabiti (iyonlaşma sabiti, çözünme dengesi sabiti, K_d veya K ile simgelenir) değerlerini pek çok biyokimya kitabında bulmak mümkündür. Yüksek K değerine sahip asitler sulu çözeltilerinde daha yüksek oranda iyonlarına ayrışır. pK ; proton alıcısı ve proton vericisi türlerin eşit derişimlerde bulunduğu pH değerindeki iyonlaşma sabitinin (K) eksi logaritmasıdır.

$$pK_a = -\log K_a$$

Aynı şekilde bazlar için de K_b baz sabiti tanımlanır. Bir asit-baz çiftinin asit ve baz sabitleri arasında $pK_a + pK_b = 14$ bağıntısı vardır.

Birden çok proton verebilen asitlere (H_2SO_4 , H_3PO_4 gibi) ait dengeler aşağıdaki gibidir.



Nötr aminoasitler için pK_1 ve pK_2 , $-COOH$ ve $-NH_2$ gruplarına ait olduğundan bu grupları anlatmak üzere pK_{COOH} (pK_O) ve pK_{NH_2} (pK_N) olarak simgelenirler (Apak 1997). Bu çalışmada daha da kısa olan ve proton ile etkileşen atomları gösteren pK_O ve pK_N simgelerini kullanacağız. Kuvvetli asitlerin pK değerleri 3,0'ın altında, kuvvetli bazların pK değerleri ise 9,0'ın üstündedir. Asitler kendi pK değerlerinin üstünde bir pH'da H^+ iyonu vererek iyonlarına ayrışır. Bazlar ise pK değerlerinin altında bir pH'da ortama (OH^-) iyonu verirler. Birden fazla pK değerine sahip bileşikler ortama birden fazla H^+ iyonu verme ya da ortamdan alma özelliğindedir. (Apak, 1997; Aydın, 2008)

2.4.4. pH ile pK_a İlişkisi

Henderson-Hasselbalch denklemi

Henderson-Hasselbalch denklemi tampon etkisinin ve organizmadaki asit-baz dengesinin anlaşılmasında önem taşır. Zayıf bir asidin (HA) ayrışması ile H^+ ve A^- iyonları oluşur.



Asidin ayrışma sabiti (K_a) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$[H^+]$ eşitliğin sol tarafına çekilir.

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Eşitliğin her iki tarafının eksi logaritması alınırsa

$-\log [H^+] = -\log K_a - \log [HA] / [A^-]$ olur ve

$-\log [H^+]$ yerine pH, $-\log K_a$ yerine ise pK_a yerleştirilirse

$$pH = pK_a - \log [HA] / [A^-]$$

$-\log [HA] / [A^-]$ ifadesindeki pay ve paydanın yer değiştirmesiyle (–) işareti (+) ya dönüşür ve Henderson-Hasselbalch eşitliği elde edilir.

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [HA^+]$$

$$pH = pK_a + \log [\text{proton alıcısı}] / [\text{proton vericisi}]$$

Biyokimyasal tepkimler her tepkimeye özgü sabit bir pH değerinde meydana gelir. Bu bakımdan tepkime ortamının pH değerinin tampon sistemlerle sabit olarak korunması önem taşır. Tamponlar zayıf bir asit veya baz ile ilgili tuzundan oluşan ve tepkime ortamındaki pH değişikliğine karşı koyan sistemlerdir. Tamponun etkinliği, tampon sistemin pK değeri ile ortamın pH değerine bağlıdır. Tamponun pK değeri ortamın pH değerine ne kadar yakınsa o kadar kuvvetli tamponlama etkisi meydana gelir. Proton alıcısının molar derişiminin, proton vericisinin molar derişimine eşit olduğu durumlarda, Henderson-Hasselbalch eşitliğine göre $pH = pK$ olduğundan maksimum tamponlama kapasitesi görülür. Genel bir kural olarak, tamponun optimum pH'sı $pH = pK \pm 1$ sınırları içinde olmalıdır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

3.1.1. İzoniazid (IZN)

Kimyasal adı:İsonicotinohydrazide

Molekül formülü:C₆H₇N₃O

Molekül ağırlığı: 137,139 g/mol

λ_{maks} : 262 nm

3.1.2 Bentonit (BENT)

Sigma firmasından temin edilen BENT kullanılmıştır. BENT kullanılmadan önce suda çözünen bileşenleri arıtmak için sadece yıkamaya tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi her 10 g BENT için 1 L saf su ile ve manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Yıkama işlemi sonunda BENT çöktürülmüştür ve üstte kalan su dekante edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda 3 kez yıkamanın yeterli olduğu saptanmıştır ve yıkama işleminin 3 kez tekrarlanmasından sonra elde edilen numune 373 K'de gece boyunca kurutulmuştur.

3.1.3 Glisin (Gli)

Molekül formülü : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$

Molekül ağırlığı : 75,07 g/mol

3.2. Deneylerin Yapılışı

3.2.1 IZN'nin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada, IZN'nin asitlik sabitleri su ortamında Irving-Rossotti potansiyometrik pH titrasyonu yöntemi ile tayin edilmiştir. Titrasyonlar, soğutmalı sıcaklık sabitleyici kullanılarak 25°C'ta azot akımı altında ve iyonik kuvveti değişmez tutmak için 0,1 mol L⁻¹ NaClO₄'lı ortamda yapılmıştır. IZN'nin asitlik sabitlerini tayin etmek için aşağıda bileşimleri verilen çözeltiler, ayarlı NaOHçözeltisi ile belirtilen koşullarda titredilmiştir. Her titrasyon adımı ardarda iki çözeltinin (A ve AL) titrasyonundan oluşur. Bu titrasyon çözeltilerinin bileşimi şöyledir:

A (Asit) Çözeltisi:

0,050 mol L⁻¹ derişimli perklorik asit çözeltisinden: 25,0 mL

1,0 mol L⁻¹ sodyum perklorat çözeltisinden: 5,0 mL

Toplam hacim 50,0 mL'ye damıtık suyla getirilmiştir.

AL (Asit + Ligand) Çözeltisi:

0,010 mol L⁻¹ (1371,39 mg/L) derişimli ligand (L, IZN) çözeltisinden: 15,0 mL

0,050 mol L⁻¹ derişimli perklorik asit çözeltisinden: 25,0 mL

1,0 mol L⁻¹ sodyum perklorat çözeltisinden perklorat asiti: 5,0 mL

Toplam hacim 50,0 mL'ye damıtık suyla getirilmiştir.

Böylece titrasyon çözeltisindeki derişimler:

$$[H^+] = 0,025 \text{ mol L}^{-1}; [L] = 3 \text{ mol L}^{-1} \text{ ve } [NaClO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

Yukarıdaki şekilde hazırlanan 50 mL'lik titrasyon çözeltisi 0,100 mol L⁻¹ sodyumhidroksit hazır çözeltisi ile titre edilmiştir. Potansiyometrik pH titrasyonları Radiometer marka TIM 860 Titration Manager model otomatik titratör yardımıyla yapılmıştır. Potansiyometrik titrasyonlar, ligandların havadaki oksijenden etkilenme olasılığına karşı inert atmosferde (N₂ altında), çift cidarlı 100 mL'lik cam tepkime kabı ve RedRod marka PH2085RED model bileşik elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Titrasyonlarda, sıcaklığın istenilen değerde tutulması için Thermohaake DC 10 marka soğutmalı sıcaklık ayarlayıcısı kullanılmıştır.

Proton - IZN dengesinde protonun IZN'ye bağlanma derecesinin pH'ye göre değişimini gösteren grafiğin çizilmesinde kullanılan bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$n_H = p + \frac{(V_1 - V_2)([B] + [A]_o)}{(V_o - V_1)[L]_o}$$

Bu bağıntıda;

$[B] / \text{mol L}^{-1}$: NaOH çözeltisinin (titrisol) derişimi = $1,00 \times 10^{-1}$

$[A]_o / \text{mol L}^{-1}$: Asit çözeltisinin (HClO₄) başlangıç derişimi = $1,00 \times 10^{-2}$

$[L]_o / \text{mol L}^{-1}$: Çözeltideki toplam ligand derişimi = $2,00 \times 10^{-3}$

V_o / mL : Titre edilen çözeltinin başlangıçtaki hacmi = 50,0

$V_1 - V_2 / \text{mL}$: $[B]$ derişimindeki NaOH çözeltisi ile yapılan titrasyon sonucunda seçilen pH değerlerine karşılık gelen titrasyon eğrilerinden okunan hacim değerleri

p : Ligandlardan ayrılabilen proton sayısı = IZN için 1

(Baştuğ ve ark., 1998; Baştuğ ve ark., 2007; Baştuğ ve ark., 2011)

(A) ve (AL) çözeltilerinin potansiyometrik pH titrasyonu verilerinden yararlanılarak çeşitli pH larda ortalama proton–ligand bağlanma derecesi olan n_H , yukarıda verilen bağıntı ile hesaplanmıştır.

Daha sonra asitlik sabiti (pK_a) başka bir anlatımla $n_H = f(pH)$ bağıntısının $n_H = 0,5; 1,5; 2,5$ için aldığı değerler, bilgisayar yardımıyla (bir elektronik hesap çizelgesi yazılımı, örneğin MS Excel kullanılarak) hesaplanmıştır (Baştuğ, 1998).

3.3 BENT'in Modifikasyonu ile Organo Kil Üretilmesi

Modifikasyon işlemi için 5 g BENT 1 litre damıtık suyun içinde 5 g Gli ile manyetik karıştırıcı kullanılarak 24 saat boyunca muamele edilmiştir. İşlemin sonunda elde edilen yeni adsorban (BENT-Gli) ortamdaki ayrılarak yıkanmıştır ve 343K'de etüvde kurutulmuştur.

3.4 Adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi:

Potansiyometrik asit-baz titrasyonu ligandların havadaki oksijenden etkilenme olasılığına karşı inert atmosferde (N_2 altında) ve iyonik kuvveti değişmez tutmak için $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 'lı ortamda yürütülmüştür. Titrasyonlardan önce 0,200 g adsorban (BENT veya BENT-Gli), $0,01 \text{ M HClO}_4$ ve $0,1 \text{ M NaClO}_4$ içeren 50 ml'lik süspansiyonlar 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda azot akımı altında karıştırılmıştır. Titrasyon işlemi $0,05 \text{ M NaOH}$ kullanılarak yürütülmüştür. Karşılaştırma için titrasyonlar adsorbanın olmadığı ortamda tekrarlanmıştır. Titrasyonlar Radiometer marka TIM 860 Titration Manager model otomatik titratör yardımıyla yapılmıştır ve çift cidarlı 100 mL'lik cam tepkime kabı ile RedRod marka PH2085RED model bileşik elektrot kullanılmıştır. Titrasyonlarda, sıcaklığın istenilen değerde tutulması için Thermohaake DC 10 marka soğutmalı sıcaklık ayarlayıcısı kullanılmıştır. Yüzey yük yoğunluğunu hesaplamak için kullanılan bağıntı (Hamdi ve Srasra, 2014):

$$\sigma_H = \frac{V}{m s} \times \left([\text{OH}]_b - \frac{K_{su}}{[\text{H}]_b} - [\text{OH}]_s - \frac{K_{su}}{[\text{H}]_s} \right)$$

Burada,

$\sigma_H / \text{mol m}^2$: Yüzey yük yoğunluğu

V / mL : Çözelti hacmi

m / g : Kullanılan örneğin kütlesi

s / m^2g^{-1} : Özgül yüzey alanı

$[OH] / mol L^{-1}$: Çözeltinin hidroksil iyonu derişimi

K_{su} : Suyun ayrışma sabiti

Altyazılar “s” ve “b” sırasıyla örnek ve blenk çözeltileri göstermektedir.

3.5 Adsorbanların karakterizasyonu

Adsorbanların pH_{PZC} değerlerinin belirlenmesine ek olarak, adsorbanların karakterizasyonu FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektrofotometresi, XRD (X Işını Kırınımı) analizi, TGA (Termogravimetrik) analizi kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca adsorbanların SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri çekilmiştir. Karakterizasyon deneyleri İstanbul Teknik Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.6 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri ön denemelerde tespit edilen adsorban/adsorbat oranları kullanılarak yürütülmüştür. Kullanılan adsorban miktarı 10-25 mg, adsorbat çözeltisi hacmi ise 10-20 mL'dir. Adsorpsiyon deneyleri 250 mL'lik erlenlerde ve termostatlı çalkalayıcı su banyosu (GFL 1083) kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon sırasında ya da sonrasında alınan numunelerin absorbansları UV spektrofotometresi (Shimadzu 2100S) ile ölçülmüştür. Önceden hazırlanmış kalibrasyon eğrileri yardımıyla ve Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2 kullanılarak adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır. Yapılan her deney üç kez tekrarlanmıştır. Kullanılan çözeltilere sadece pH etkisinin incelendiği deneyler için pH ayarlaması yapılmıştır ve çözeltilerin pH'ları istenilen değerlere getirilmiştir.

3.6.1 Denge süreleri ve adsorpsiyon kinetiği

Denge sürelerini saptamak için 50 mg/L ve 30 mg/L başlangıç derişimindeki adsorbat çözeltileri kullanılmıştır. Adsorbat çözeltisine adsorban eklendikten sonra 298 K'de çalkalama başlatılmıştır ve belli zaman aralıklarında numune alınmıştır. Böylece adsorbat derişiminin zamanla değişimi ve artık adsorbat derişiminin değişmediği denge süresi tespit edilmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen derişimin zamanla değişimi verileri kullanılarak kinetik hesaplar yapılmıştır.

3.6.2 Adsorpsiyon izotermi

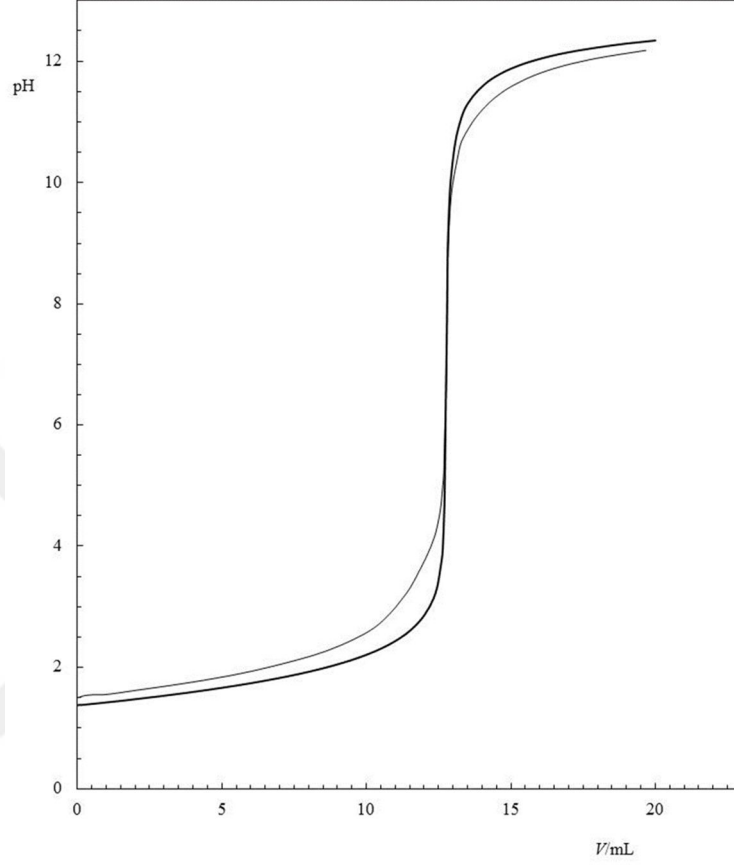
Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonların tipinin belirlenmesi amacıyla, 5-50 mg/L adsorbat başlangıç derişimi aralığında 298 K'de adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde her bir örnek daha önceden tespit edilen denge süresi kadar çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasındaki denge derişimi değerleri ölçülen UV absorpsiyon spektrumları ve önceden hazırlanmış kalibrasyon eğrileri yardımı ile hesaplanmıştır. Ayrıca pH etkisinin incelendiği deneylerde de her bir örnek daha önceden tespit edilen denge süresi kadar çalkalanmıştır ve aynı şekilde ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 İZN'nin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada, İZN'nin asitlik sabitleri su ortamında Irwing-Rossotti potansiyometrik pH titrasyonu yöntemi ile tayin edilmiştir. Titrasyonlar, soğutmalı sıcaklık sabitleyici kullanılarak 25°C'ta azot altında ve iyonik kuvveti değişmez tutmak için 0,1 mol L⁻¹ NaClO₄'lı ortamda yapılmıştır. Gerçekleştirilen potansiyometrik pH titrasyonu için pH ile V(NaOH) hacminin değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Titrasyon değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Proton - İZN dengesinde protonun İZN'ye bağlanma derecesinin pH'ye göre değişimi Şekil 4.2'de

gösterilmiştir. IZN'nin asitlik sabitleri, elde edilen veriler ile hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

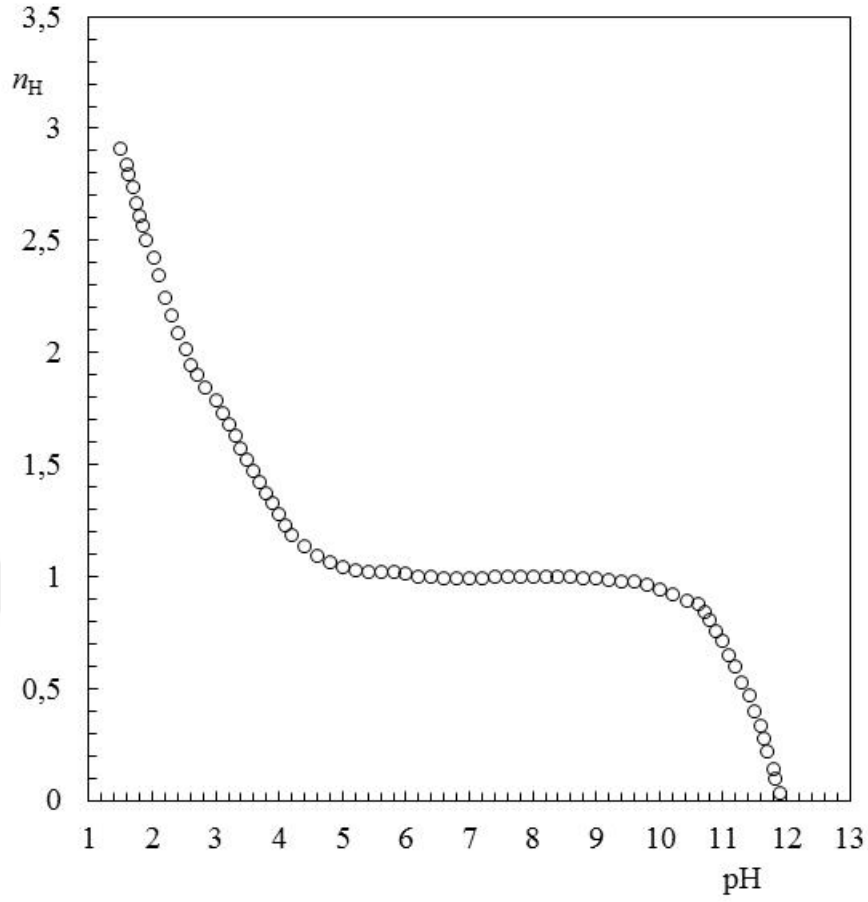


Şekil 4.1: IZN'nin potansiyometrik pH titrasyonu için pH ile $V(\text{NaOH})$ hacminin değişimi

Tablo 4.1. IZN'nin Potansiyometrik pH titrasyonu için titrasyon değerleri

Asit, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$		Asit + IZN, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	
V/mL	pH	V/mL	pH
0,000	1,378	0,000	1,439
0,125	1,381	0,125	1,446
0,251	1,386	0,251	1,454
0,500	1,398	0,500	1,469
1,001	1,423	1,001	1,498
2,000	1,476	2,000	1,560
4,000	1,595	4,000	1,705
5,981	1,738	5,721	1,854
7,687	1,893	7,275	2,030
9,142	2,070	8,510	2,215
10,298	2,264	9,507	2,425

11,188	2,490	10,250	2,646
11,795	2,736	10,808	2,880
12,187	3,000	11,222	3,118
12,433	3,288	11,545	3,335
12,579	3,685	11,878	3,632
12,643	3,945	12,102	3,848
12,699	4,647	12,366	4,163
12,722	5,333	12,553	4,564
12,738	5,904	12,637	4,956
12,745	6,194	12,681	5,228
12,757	6,707	12,725	6,100
12,776	7,249	12,744	6,157
12,798	8,124	12,782	7,098
12,816	8,843	12,789	7,509
12,836	9,222	12,798	8,071
12,865	9,597	12,813	8,553
12,899	9,916	12,835	8,927
12,944	10,160	12,865	9,291
13,011	10,445	12,902	9,591
13,093	10,708	12,951	9,848
13,196	10,919	13,020	10,071
13,350	11,154	13,124	10,335
13,549	11,332	13,251	10,618
13,871	11,523	13,393	10,773
14,328	11,705	13,660	10,987
14,967	11,869	14,014	11,202
15,870	12,021	14,463	11,406
17,090	12,156	15,037	11,590
18,681	12,272	15,800	11,765
20,001	12,341	16,782	11,920
		18,055	12,055
		19,677	12,178
		20,001	12,193



Şekil 4.2. Proton - IZN dengesinde protonun IZN'ye bağlanma derecesinin pH'ye göre değişimi

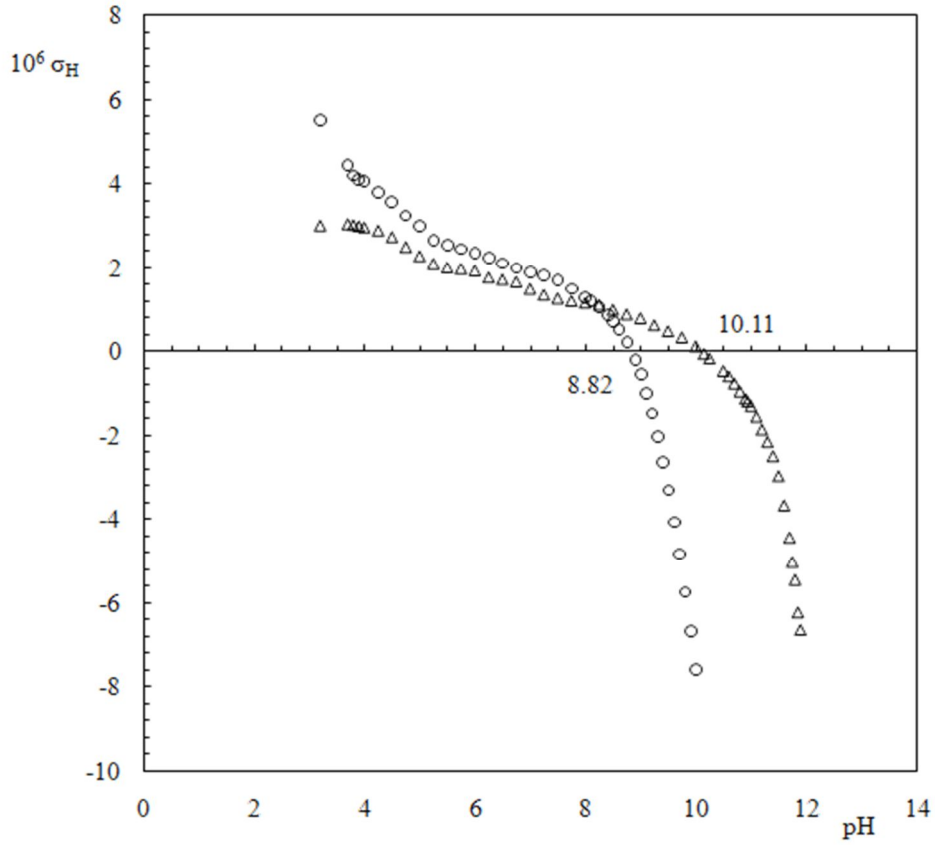
Tablo 4.2 IZN'nin asitlik sabitleri

Ortalama	
pK_{NH}	2,02
pK_N	3,53
$pK_{NH_3^+}$	11,34

4.2. Adsorbanların karakterizasyonu

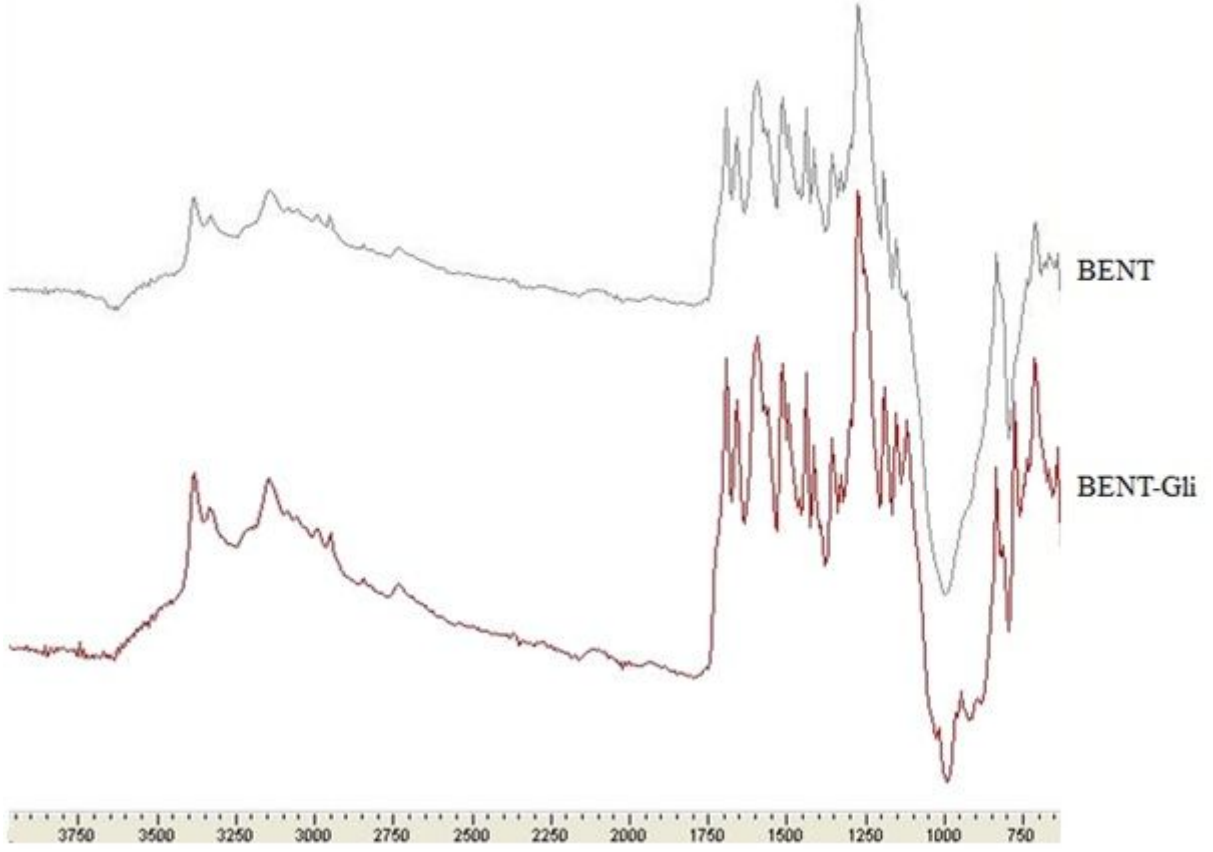
Kullanılan adsorbanların pH_{PZC} değerlerinin belirlenmesi amacıyla potansiyometrik asit-baz titrasyonu yapılmıştır. Bu titrasyonlar iyonik kuvveti değişmez tutmak için $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 'lı ortamda, asit olarak $0,01 \text{ M HClO}_4$ ve baz olarak $0,05 \text{ M NaOH}$ kullanılarak yürütülmüştür. Elde edilen titrasyon verileri kullanılarak hesaplanan adsorbanların yüzey

proton yoğunluğunun pH ile değişimi grafiği Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi BENT ve BENT-Gli'nin pH_{PZC} değerleri sırasıyla 10,11 ve 8,82 olarak bulunmuştur.



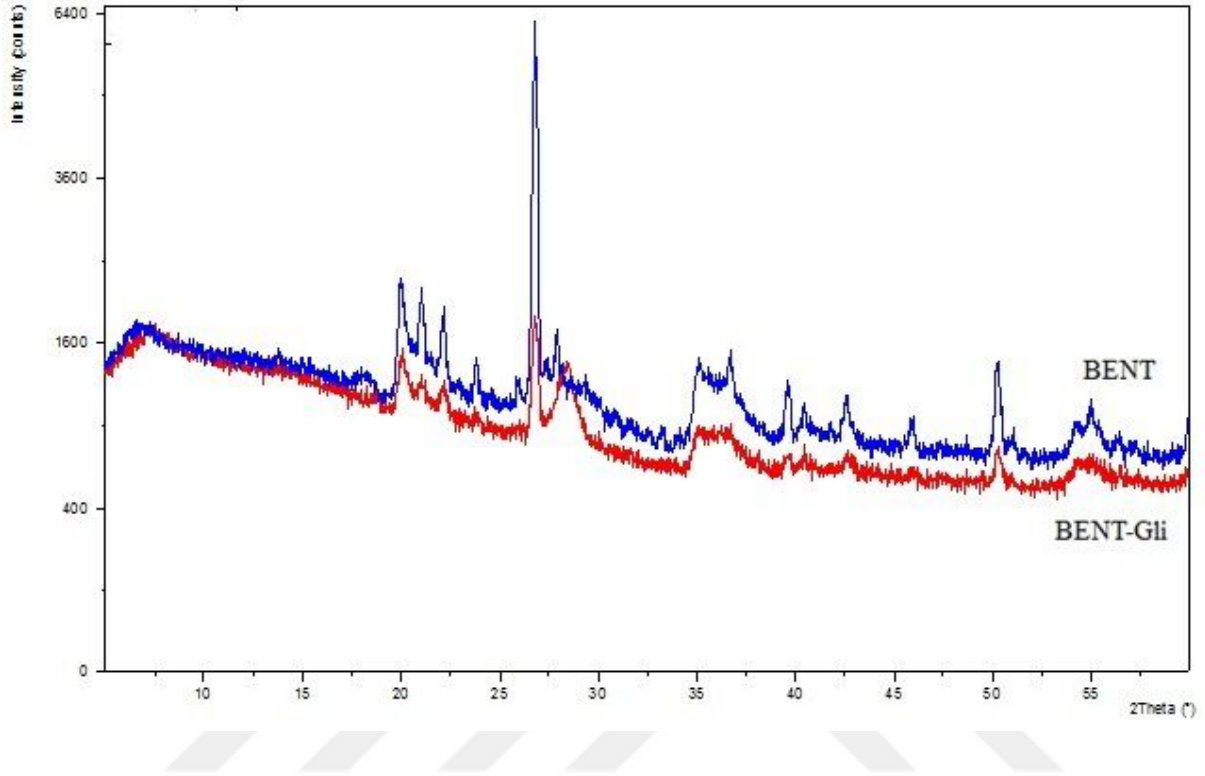
Şekil 4.3 Adsorbanların yüzey proton yoğunluğunun pH ile değişimi.
(pH_{PZC} (BENT):10,11; pH_{PZC} (BENT-Gli): 8,82)

BENT ve BENT-Gli için FTIR analizi yapılmış olup, FTIR spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir.



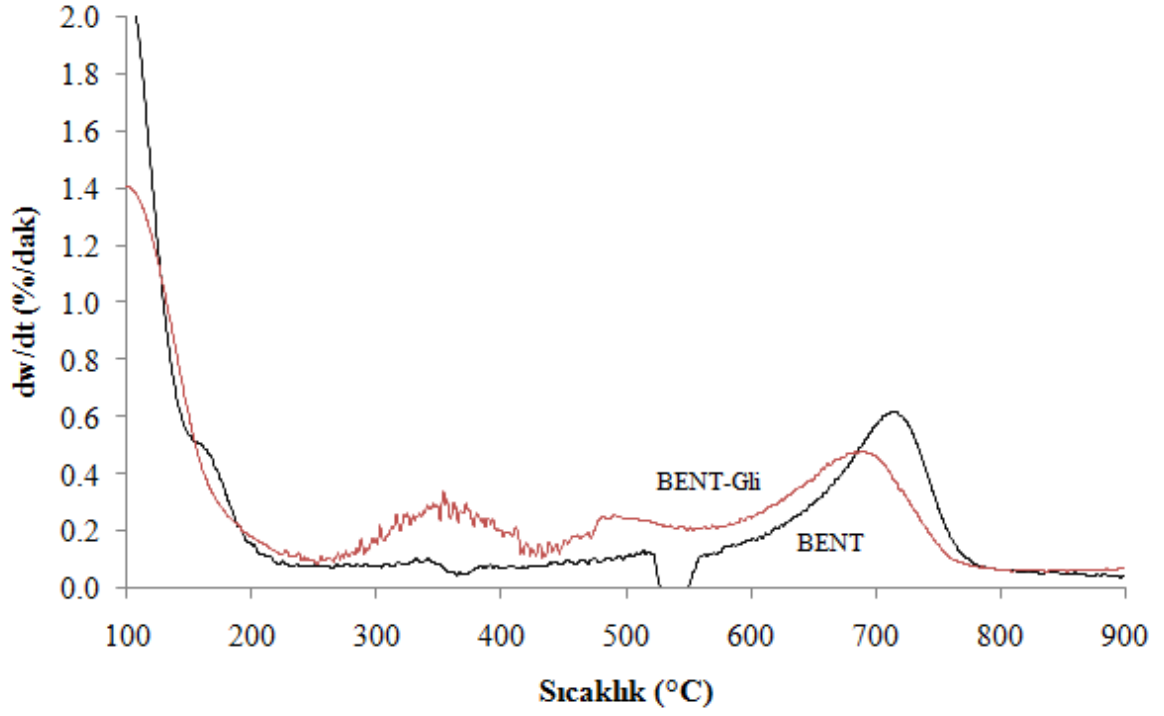
Şekil 4.4 BENT ve BENT-Gli'nin FTIR spektrumları

BENT ve BENT-Gli için XRD analizi yapılmış olup, analiz sonucu Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



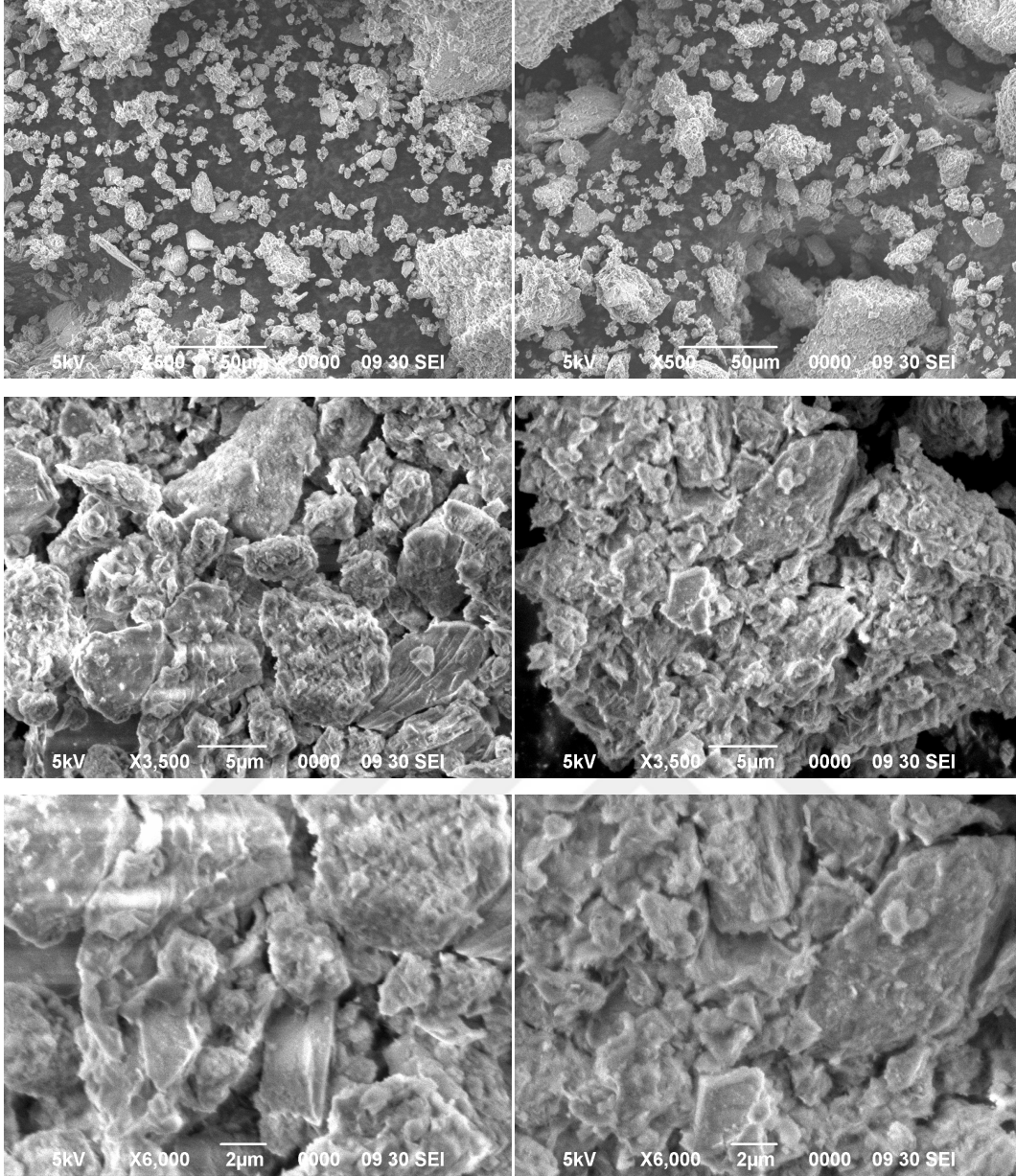
Şekil 4.5 BENT ve BENT-Gli'nin XRD analizi sonuçları

BENT ve BENT-Gli için TGA analizi yapılmış olup, ağırlık kaybı hızının sıcaklık ile değişimi grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 BENT ve BENT-Gli'nin TGA analizi

Kullanılan doğal BENT ve modifikasyon sonucu elde edilen BENT-Gli SEM ile görüntülenmiş ve SEM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



(a)

(b)

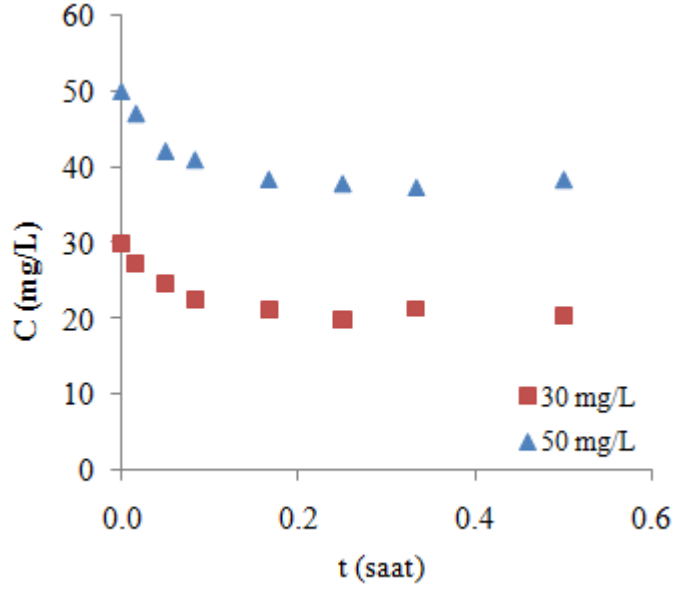
Şekil 4.7 BENT (a) ve BENT-Gli (b)'nin SEM görüntüleri

4.3 Adsorpsiyon Deneyleri

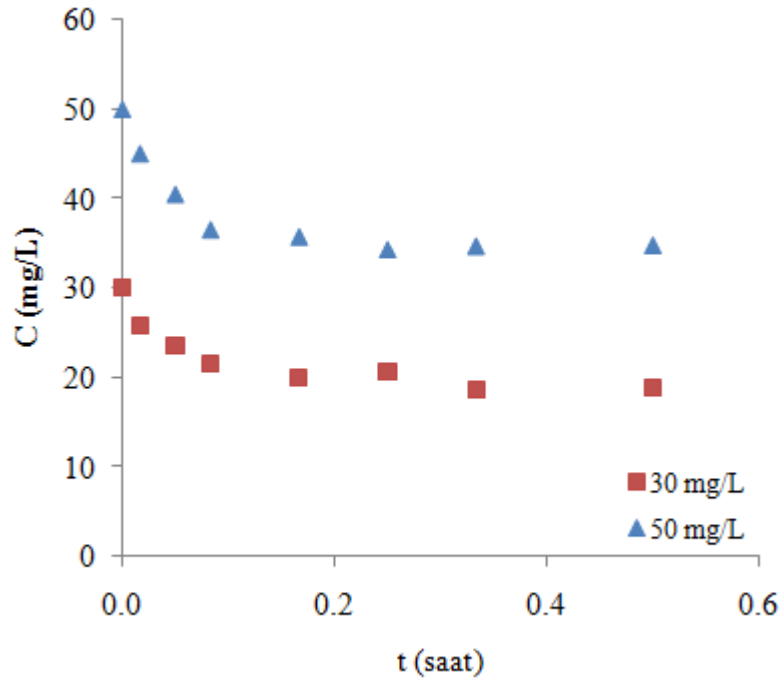
Doğal BENT ve modifikasyon sonucu elde edilen BENT-Gli kullanılarak IZN'nin sulu ortamda adsorpsiyonu çalışılmıştır.

4.3.1 Derişimin zamanla değişimi

30 mg/L ve 50 mg/Lbaşlangıç derişimleri kullanılarak 298 K'de derişimin zamanla değişimi izlenmiş ve denge sũresi 20 dakika olarak bulunmuştur. BENT ve BENT-Gli için elde edilen derişimin zamanla değişimi grafikleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gũsterilmiřtir.



Şekil 4.8: IZN'nin BENT ũzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi

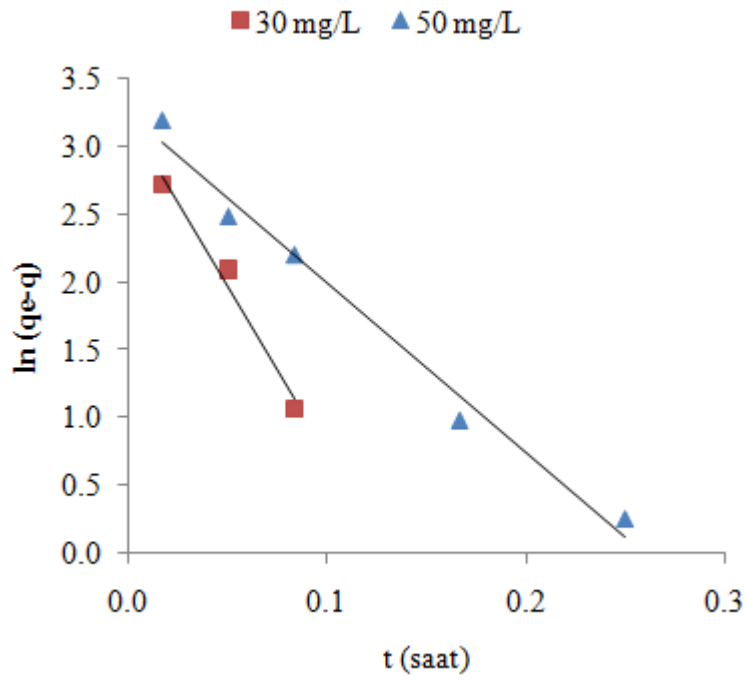


Şekil 4.9: IZN'nin BENT -Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi

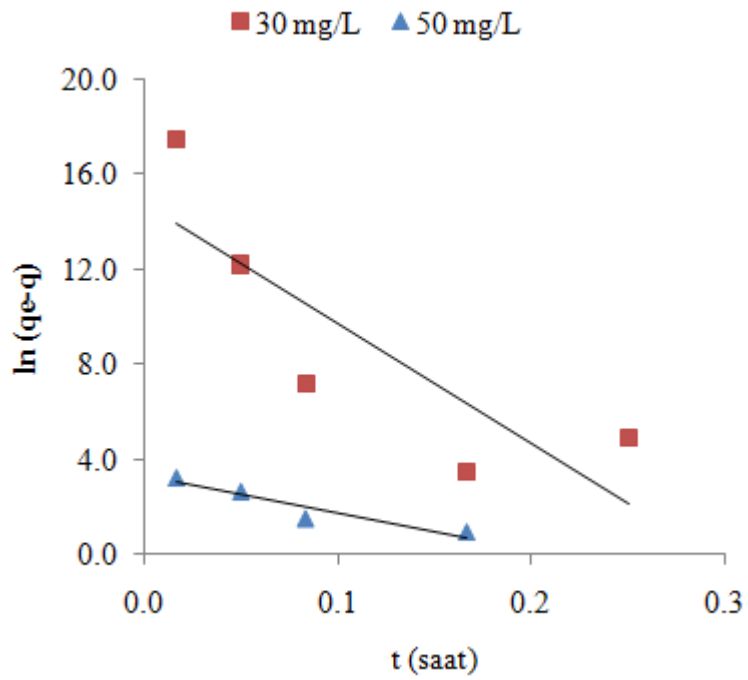
4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Derişimin zamanla değişimi verileri Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. derece eşitlikleri kullanılarak modellenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla tanecik içi difüzyon grafikleri çizilmiştir.

IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Eşitlik 2.6'ya göre çizilen Lagergren 1. derece hız grafiği Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan hız sabiti (k_1) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_1) değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

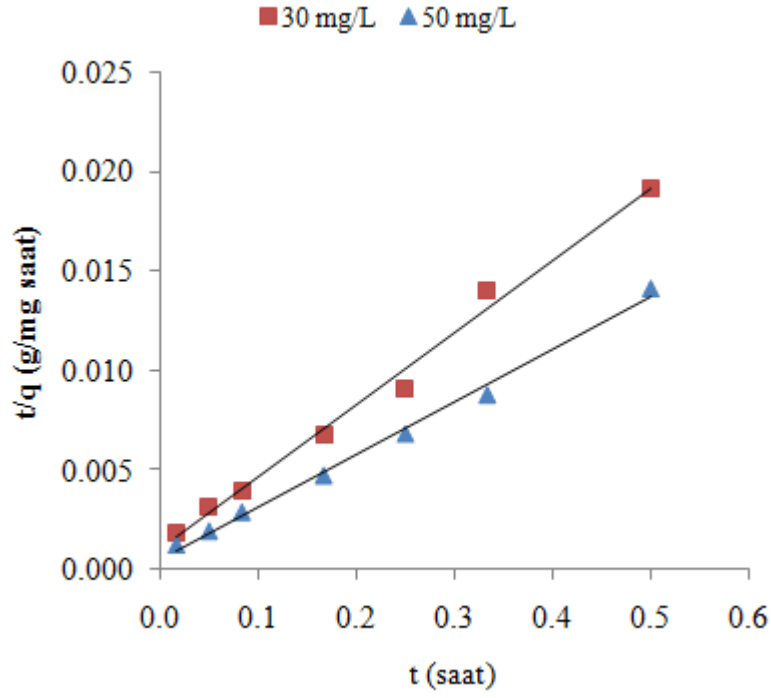


Şekil 4.10: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği

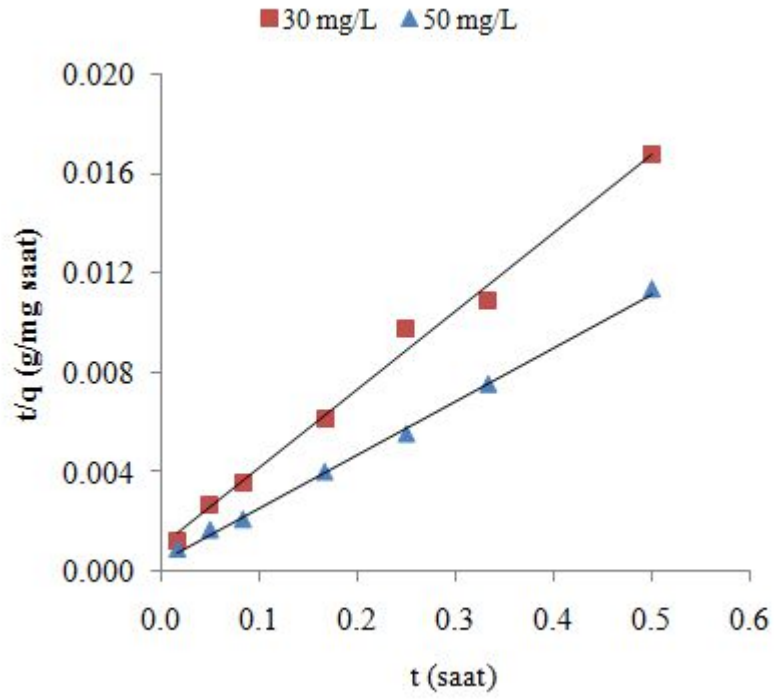


Şekil 4.11: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği

IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Eşitlik 2.7'ye göre çizilen Yalancı 2. derece hız grafikleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_2) ve hız sabiti (k_2) değerleri Tablo 4.4'te verildi.

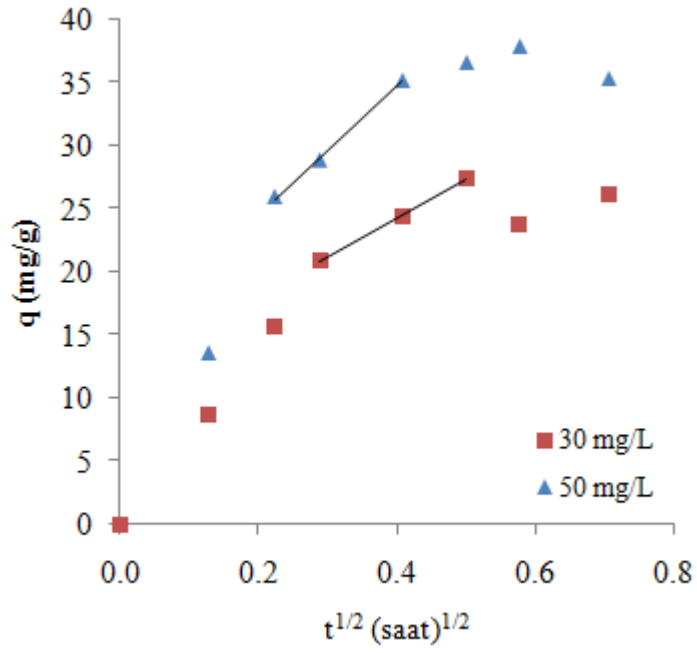


Şekil 4.12: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği

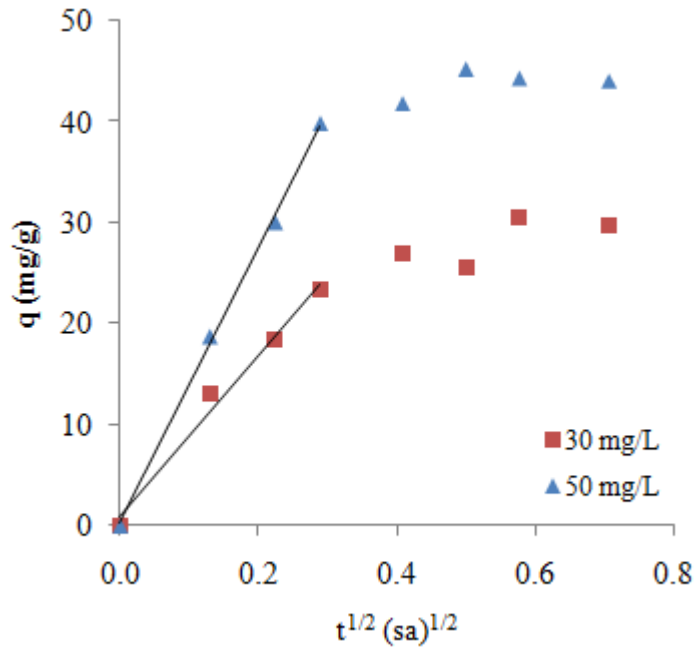


Şekil 4.13: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği

IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait tanecik içi difüzyon grafikleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de gösterilmiştir ve grafiğin doğrusal kısmının eğiminden tanecik içi difüzyon katsayıları (k_d) hesaplanmıştır (Tablo 4.3 ve Tablo 4.4).



Şekil 4.14: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği



Şekil 4.15: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği

Tablo 4.3: IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler

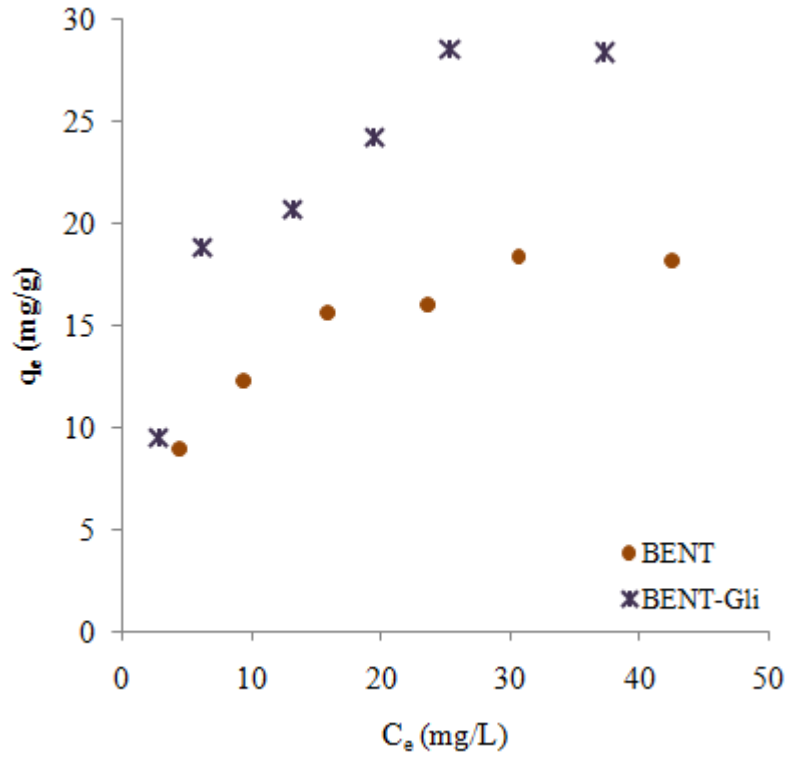
	Lagergren 1. Derece			Yalanci 2. Derece			Tanecik içi Difüzyon	
	k_1 (1/saat)	q_1 (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg saat)	q_2 (mg/g)	R^2	k_d (mg/g saat ^{1/2})	R^2
30 mg/L	24,58	24,20	0,981	1,18	27,70	0,992	30,84	0,999
50 mg/L	12,42	25,22	0,984	1,27	38,10	0,995	50,63	0,998

Tablo 4.4: IZN'nin BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler

	Lagergren 1. Derece			Yalanci 2. Derece			Tanecik içi Difüzyon	
	k_1 (1/saat)	q_1 (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg saat)	q_2 (mg/g)	R^2	k_d (mg/g saat ^{1/2})	R^2
30 mg/L	50,50	26,76x 10 ⁴	0,697	0,99	31,75	0,993	79,58	0,983
50 mg/L	15,38	27,39	0,893	1,10	46,56	0,998	136,11	0,998

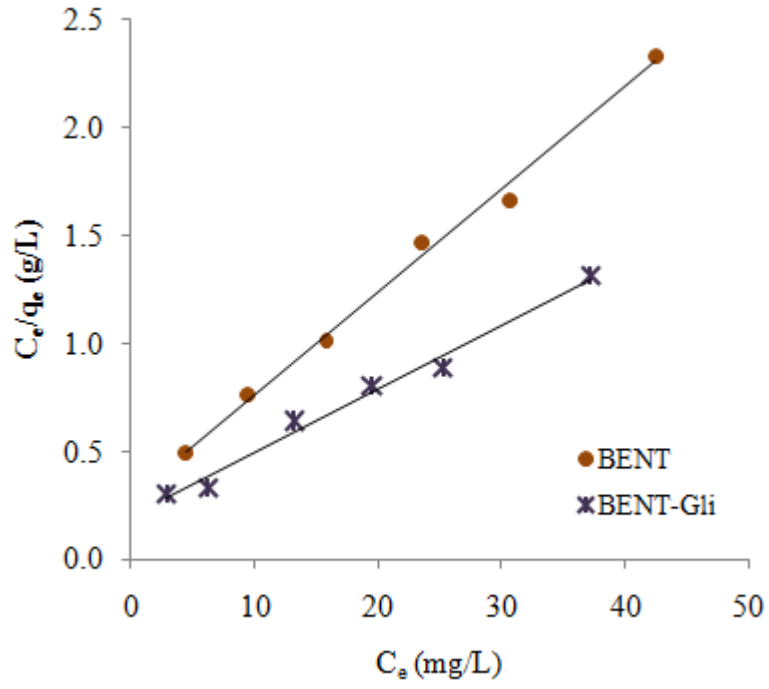
4.5. Adsorpsiyon izotermi

IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonları 5-50 mg/L derişim aralığında 298 K'de çalışılmıştır ve elde edilen veriler Giles, Langmuir ve Freundlich izotermi ile modellenmiştir. IZN'nin BENT ve BENT-Gli'ye olan ilgisinin belirlenmesi amacıyla Giles izotermi çizilmiştir (Şekil 4.16). q_e ile C_e arasında çizilen grafikler Giles sınıflandırmasına göre L tipine uymaktadır.



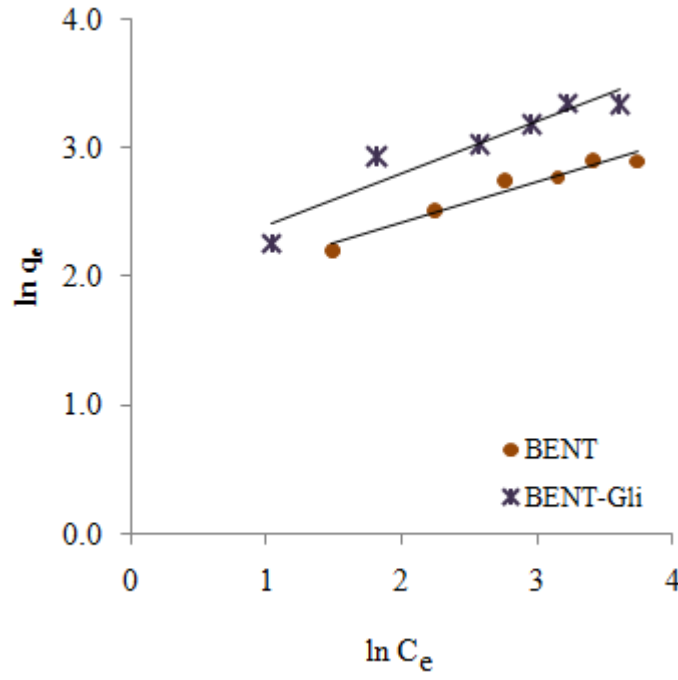
Şekil 4.16: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermleri

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Eşitlik 2.3'e göre C_e/q_e ile C_e arasında çizilen Langmuir izotermlerinin (Şekil 4.17) eğim ve kesmelerinden Langmuir sabitleri Q ve b hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.17: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Eşitlik 2.4'e göre $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen Freundlich izotermi (Şekil 4.18) eğim ve kesimlerinden Freundlich sabitleri n ve k hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 4.5'te verilmiştir.



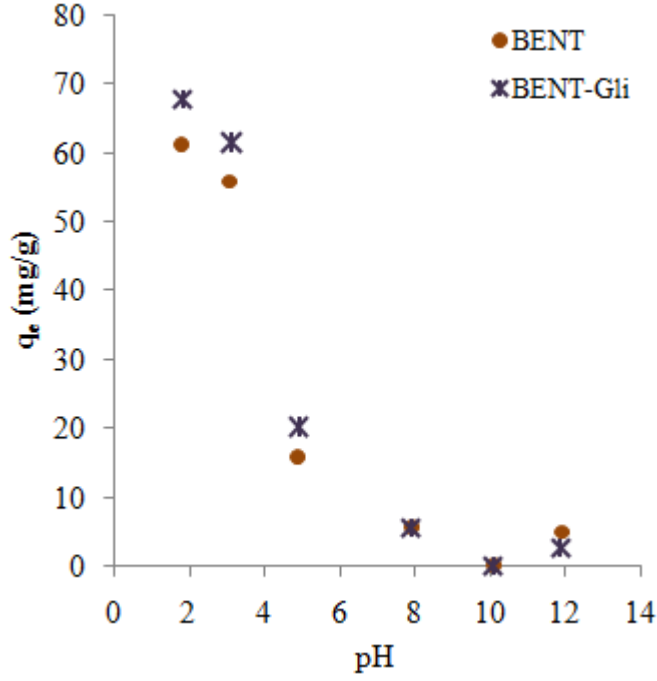
Şekil 4.18: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi

Tablo 4.5: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q (mg/g)	b (L/g)	R ²	n	K	R ²
BENT	21,10	0,16	0,995	0,32	5,87	0,951
BENT-Gli	33,90	0,15	0,986	0,41	7,26	0,900

4.6. Adsorpsiyona PH Etkisinin incelenmesi

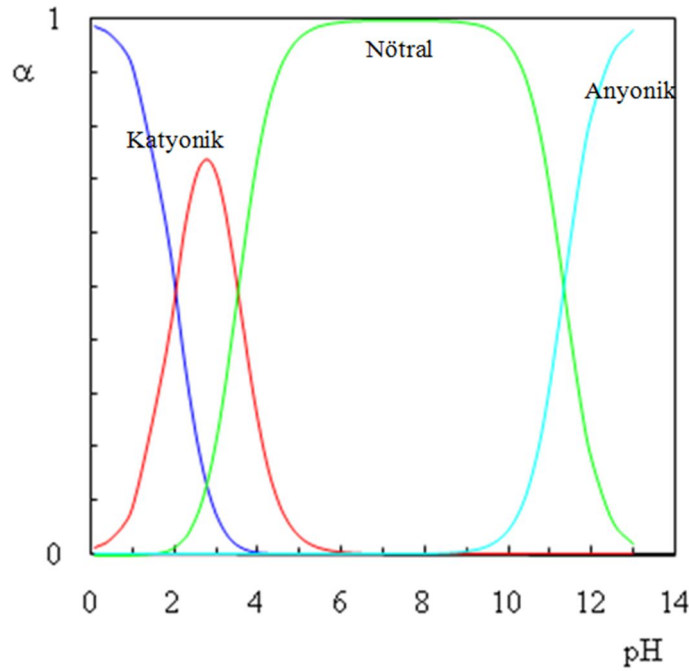
IZN 'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna ortam pH'sinin etkisi 1,5- 12 pH aralığında incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19: IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonlarına ortam pH'sinin etkisi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada BENT (doğal bentonit) ve üretilen yeni adsorban BENT-Gli (glisin ile modifiye edilmiş organobentonit) kullanılarak IZN'nin (izoniazid) sulu çözeltilerden adsorpsiyonu çalışılmıştır. Öncelikle IZN'nin sulu ortamdaki davranışını izleyebilmek için potansiyometrik pH titrasyonu yöntemi ile IZN'nin asitlik sabitleri tespit edilmiştir. Bulunan asitlik sabitleri literatür değerleri ile uyum göstermiştir (Becker ve ark., 2007). Irwing-Rossotti yöntemi ile hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiş olan bu asitlik sabitleri kullanılarak hazırlanan IZN'ye ait ortam pH'ına karşı bağıl bolluk grafiği Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, çalışılan derişimlerdeki IZN çözeltilerinin doğal pH'ı olan yaklaşık 5'te IZN molekülü ortamda büyük çoğunlukla nötral halde bulunmaktadır. Daha düşük pH değerlerinde ortamda katyonik türler hakim iken, daha yüksek pH'larda anyonik tür varlık göstermektedir.



Şekil 5.1 IZN'ye ait ortam pH'ına karşı bağıl bolluk grafiği

Adsorban olarak kullanılan BENT ve BENT-Gli'nin karakterizasyonu için potansiyometrik pH titrasyonu, FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi, XRD (X-Ray Diffraction) analizi, Termogravimetrik Analiz (TGA/dTG) yapılmıştır. Yapılan potansiyometrik pH titrasyonu sonucunda BENT ve BENT-Gli'nin çalışılan ortamdaki yüzey yükünün bir göstergesi olan

pH_{PZC} değerleri sırası ile 10,11 ve 8,82 olarak bulunmuştur (Şekil 4.3). Modifikasyonun etkisini ortaya koyan bu sonuç, modifikasyon sonucu üretilen BENT-Gli'nin yüzeyinin BENT'e göre daha fazla negatif olduğunu göstermiştir. Yapılan FTIR analizi (Şekil 4.4) ile modifikasyon sonrası yapıya katılan glisin, 850-1050 cm⁻¹ bölgesinde tespit edilmiştir. Bu bölgede açığa çıkan yeni pikler yapıya katılan glisin'in C-O, C-C ve C-N bağlarını göstermiştir. 1000 cm⁻¹'deki büyük pik BENT yapısındaki Si-O bağlarını göstermektedir (Tabak ve ark., 2007). XRD analizinde (Şekil 4.5) de kırılma açısı 0-5° arasındaki bölgede pikte oluşan değişim modifikasyonun etkisini göstermiştir. BENT analizinde de var olan bu pik, BENT-Gli'nin analizinde daha düzenli bir yapıya işaret eder şekilde daha büyük açığa doğru kaymıştır (Ramos ve Huertas, 2013). Şekil 4.6'da gösterilen TGA analizi, BENT yapısına katılan glisin'in varlığını 250-450°C aralığında oluşan yeni pik ile göstermiştir (Çalışkan ve ark., 2012; Çalışkan ve Aydın, 2016). Glisin'in sıcaklık etkisi ile yapıdan ayrılmasını gösteren bu pikin, glisin'in kaynama noktası olan 240°C'nin aşılması ile oluşmaya başladığı görülmüştür. Ayrıca BENT ve BENT-Gli yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir (Şekil 4.7).

Karakterizasyon deneylerinden sonra IZN'nin 5-50 mg/L derişim aralığında ve sulu ortamda adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında 298 K sıcaklık ve 50 mg/L başlangıç derişimi kullanılarak derişimin zamanla derişimi izlenmiştir (Şekil 4.8 ve 4.9). IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonu için denge süresi 20 dakika olarak tespit edilmiştir. Elde edilen derişimin zamanla derişimi verileri Lagergren birinci derece ve Yalancı ikinci derece eşitliklerine uygulanarak hız sabitleri hesaplanmıştır ve R² değerleri esas alınarak yapılan karşılaştırma sonucunda IZN'nin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunun Yalancı 2. derece eşitliğine daha iyi uyduğu görülmüştür (Tablo 4.3 ve 4.4). Ayrıca tanecik içi difüzyon grafiği çizilerek ilgili sabitler hesaplanmıştır (Tablo 4.3 ve 4.4). Çizilen grafikler yardımıyla çalışılan şartlarda adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun rol oynadığı görülmüştür. Üç farklı tipte derişimin görüldüğü bu grafiklerde, başlangıçta görülen eğri sınır tabaka etkisini, daha sonra gelen doğrusal kısım tanecik içi difüzyonu ve en sonda görülen düzlük ise denge bölgesini ifade eder (Çalışkan ve Göktürk, 2010). Doğrusal kısmın orijinden geçmiyor olması ise, hızı kontrol eden tek adımın tanecik içi difüzyon olmadığını gösterir. IZN'nin BENT üzerindeki adsorpsiyonunda hızı kontrol eden tek adım tanecik içi difüzyon olmadığı (Şekil 4.14), BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonunda ise hızı kontrol eden tek adım tanecik içi

difüzyon olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.15). Modifikasyon işleminin adsorpsiyon mekanizması üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

İzoniazid'in adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunun Giles sınıflandırmasına göre L tipine uyduğu belirlenmiştir (Şekil 4.16). L tipi izotermde başlangıç eğiminin değişimi, adsorbandaki bölgeler doldukça adsorbat moleküllerinin boş adsorpsiyon bölgeleri bulmalarının zorluğundaki artışı göstermektedir. Bu tip izotermde adsorplanmış moleküller dikey olarak yerleşmediği gibi, çözücü ile kuvvetli bir yarışma da yoktur (Giles, 1960).

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak modellenmiştir ve ilgili sabitler hesaplanmıştır (Tablo 4.5). Elde edilen izotermelerin R^2 değerleri esas alınarak yapılan karşılaştırmada, IZN'nin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine Freundlich eşitliğinden daha iyi uyduğu görülmüştür. Hesaplanan kapasite değerlerinden modifikasyon işleminin BENT'in adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerinin pH'ın değiştirilmediği ortamda BENT için 21,10 mg/g iken, BENT-Gli kullanıldığında 33,90'a çıktığı görülmüştür.

Ayrıca IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek için 1,5-12 aralığında değişen pH değerleri kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon sürecine pH'ın önemli bir etkisinin olduğunu ve pH'ın azalması ile adsorpsiyonun büyük ölçüde arttığını göstermiştir (Şekil 4.19).

BENT'in modifikasyonu için kullanılan glisin'in kation değişimi ile amin grubu tarafından bentonit üzerine tutunduğu pH_{PZC} değerinin değişim yönünden yani BENT-Gli yüzeyinin çalışılan ortamda BENT'e göre daha negatif olmasından anlaşılmıştır. Bu durum ayrıca literatür verileri ile de uyumludur (Ramos ve Huertas, 2013). Molekülün öteki ucundaki karboksil grubu yüzeydeki negatifliğin artmasını sağlamıştır. BENT yüzeyinin çalışılan ortamda pH 10,11'e ve BENT-Gli yüzeyinin ise pH 8,82'ye kadar pozitif yüklü, daha yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklü olacağı bulunan pH_{PZC} değerlerinden görülmektedir. Ayrıca IZN'nin bağlı bolluk grafiği, çalışılan ortamda IZN çözeltisinin doğal pH'si olan pH 5'te IZN'nin nötral türünün baskın olduğunu göstermektedir. Tüm bunlar IZN'nin BENT ve BENT-Gli üzerindeki

adsorpsiyonunun esas olarak π etkileşimlerini kapsayan zayıf etkileşimler ile açıklanabileceğini göstermektedir (Rivera-Utrilla ve Sanchez-Polo, 2002; Wibowo ve ark., 2007; Akyüz ve Akyüz, 2008; Ji ve ark., 2009; Gao ve ark., 2012; Wu ve ark., 2016; Çalışkan Salihi ve Aydın, 2016). pH etkisi çalışmasından anlaşıldığı üzere, pH'ın arttırılması IZN'nin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Ancak pH'ın 5'in altına düşürülmesi katyon değişimi mekanizmasının devreye girmesi ile IZN adsorpsiyonunun büyük ölçüde artmasını sağlamıştır. Çünkü pH 5'in altında ortamda IZN'nin katyonik türleri hakim olur ve BENT/BENT-Gli ile katyon değişimi yapabilmesine imkan sağlar. Modifikasyon ile BENT-Gli üzerine yerleşen negatif yükler, IZN'nin katyonik türlerinin BENT yüzeyi tarafından uğratıldığı elektrostatik itmeyi azaltmıştır. Modifikasyon ile tabakalar arasına yerleşen glisin de, IZN molekülü ile hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimler kurulabilmesine imkan vermiştir. Böylece IZN'nin modifiye edilmiş adsorban olan BENT-Gli üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi, BENT'e göre büyük ölçüde artmıştır.

Bu çalışmada yeni adsorban maddeler hazırlamak için yeşil kimya yaklaşımları ön planda tutulmuştur. Biyoyumlu ve doğaya dost olması sebebiyle glisin kullanılarak üretilmiş olan organobentonitin (BENT-Gli), IZN'nin uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların, ilacın toksik etkilerinin hem doğal çevreden hem de insan vücudundan uzaklaştırılması için önemli olduğu, ayrıca elde edilen bilginin su arıtma sistemlerinin tasarlanmasında, ilaç taşıyıcı sistemlerin üretiminde ve ilaçların etki mekanizmasının aydınlatılmasında faydalı olacağı düşünülmektedir.

6.KAYNAKLAR

Adamis Z, Williams RB. Environmental Health Criteria Volume 231: Bentonite, Kaolin, and Selected Clay Minerals. World Health Organization, Cenevre. 2005;92-4-157231-0.

Akyüz, S. and Akyüz, T. FT-IR and FT-Raman spectroscopic studies of adsorption of isoniazid by montmorillonite and saponite (2008), Vib. Spectrosc., 48: 229–232.

Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere.2003;50:1319-1330.

Apak R. (1997). Temel analitik kimya. İstanbul Üniversitesi Basımevi ve film merkezi, s. 215-216.

Aydınlı E.A., Sulu Çözeltilerde Bazı Nötr Aminoasitler, n Maakro ve Mikro Ayrışma Sabitlerinin Sıcaklıkla değişiminin İncelenmesi ve Ayrışmanın Termodinamik Niceliklerinin Belirlenmesi. Marmara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (2008) İstanbul

Atkins PW. Fizikokimya. Ankara: Bilim Yayıncılık;2001, 975-556-049-1.36.

Baştuğ, A. Seza, et al. "Formation constants and coordination thermodynamics for binary complexes of Cu (II) and some α -amino acids in aqueous solution." Journal of Coordination Chemistry 64.2 (2011): 281-292.

Baştuğ, A.Seza, Göktürk,Sinem, Şişmanoğlu, Tuba, Reviews in Inorganic Chemistry. Volume 27, Issue 1, Pages 53–65,

Baştuğ, A. S., T. Şişmanoğlu, and S. Pura. "The thermodynamics of ternary complexes of 5-sulfosalicylic and citric acids with Cu^{2+} and Ce^{3+} ." CHIMICA ACTA TURCICA-ISTANBUL- 26.2 (1998): 117-120.

Becker, C., Dressman, J.B., Amidon, G.L., Junginger, H.E., Kopp, S.,Midha, K.K., Shah, V.P., Stavchansky, S., and Barends, D.M. (2007)J. Pharm. Sci., 96(3): 522–531.

Chao, Y., Zhu, W., Chen, F., Wang, P., Da, Z., Wu, X., Ji, H., Yan, S.,and Li, H. Commercial Diatomite for Adsorption of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solution (2014) Sep. Sci. Technol., 49: 2221–2227.

Cherkaoui I, Monticone V, Vaution C, Treiner C. Surface modification of silica particles by a cationic surfactant: adsolubilization of steroids from aqueous solutions. Int. J. Pharm. 1998;176: 111-120.

Cheung WH, Szeto YS, McKay, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*. 2007;98: 2897-2904.

Cingi Mİ, Erol K. *Farmakoloji*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları (No: 494); 1996, 975-492-231-4.

Çalışkan E. Bazı İlaç Etken Maddelerinin Sulu Ortamda Ve Yüzey Aktif Maddeler Varlığında Adsorpsiyonun İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2011, İstanbul (Danışman: Prof. Dr. M Mehmet).

Çalışkan, E. and Göktürk, S., 2010. Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), pp.244-255.

Caliskan, E., Bermudez, J.M., Parra, J.B., Menendez, J.A., Mahramanlioglu, M., and Ania, C.O. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom (2012) *J. Environ. Manage.*, 102: 134–140.

Çalışkan Salihi, E. and Aydın, E., 2016. Adsorptive Characteristics of İsoniazid on Powdered Activated Carbon: π - π Dispersion İnteractions at the Solid-Solution İnterface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, VOL. 38, NO. 4, 457–462

Çilli A. Antitüberküloz ilaçlar ve etki mekanizmaları. In: 21. Yüzyılda Tüberküloz Sempozyumu kitabı. 2003, p:163-172

David Krupadanam GL, Vijaya Prasad D, Varaprasad Rao K, Reddy KLN, Sudhakar C. *Drugs*. Yeni Delhi: Universities Press (India) Limited; 2004, 81-7371-386-3.

Delleur JW. *The Handbook of Groundwater Engineering*. Amerika Birleşik Devletleri: Springer; 1999, 3-540-64745-7.

Erdik E, Sarıkaya Y. (1997). *Temel üniversite kimyası*. Gazi kitap evi: 493-499

Escher BI, Bramaz N, Eggen RIL, Richter M. In Vitro Assessment of Modes of Toxic Action of Pharmaceuticals in Aquatic Life. *Environ. Sci. Technol*. 2005;39: 3090-3100.

Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J.J., Shah, S.M., and Su, X. G. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide (2012) *J. Colloid Interface Sci.*, 368: 540–546.

Giles CH, MacewanTH, Nakhwa SN, Smith DJ. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1960;786: 3973-3993.

Noureddine Hamdi, Ezzeddine Srasra. Acid-base properties of organosmectite in aqueous suspension. *Applied Clay Science* 99 (2014) 1–6

Heberer T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 2002;131: 5-17.

Hernando MD, Mezcuca M, Fernandez-Alba AR, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta.* 2006;69 (2): 334–342.

Janoš P, Šmídová V. Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organomineral sorbent-iron humate. *J. Colloid Interf. Sci.* 2005;291: 19-27.

Ji, L., Chen, W., Zheng, S., Xu, Z., and Zhu, D. Adsorption of Sulfonamide Antibiotics to Multiwalled Carbon Nanotubes (2009) *Langmuir*, 25 (19): 11608–11613.

Jones OAH, Voulvoulis N, Lester JN. Potential Ecological and Human Health Risks Associated With the Presence of Pharmaceutically Active Compounds in the Aquatic Environment. *Critical Reviews in Toxicology.* 2004;34 (4): 335-350.

Jones OAH, Lester JN, Voulvoulis N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water?. *Trends in Biotechnology.* 2005;23 (4); 163-167.

Kayaalp O. Tüberküloz ve diğer mikobakteri infeksiyonlarında kullanılan ilaçlar. In: *Tıbbi Farmakoloji*. 13. basım, Ertem Basım Ltd. Şti., Ankara; 2012, s: 271-282.

Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International.* 2009;35: 402–417.

Kogel JE, Trivedi NC, Barker JM, Krukowski ST. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. Kolorado: SME; 2006, 978-0-87335-233-8.

Kolpin DW, Furlong ET, Meyer M, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HAT. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 2002;36 (6): 1202-1211.

Lewinsky AA. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*. New York: Nova Science Publishers Inc.; 2007, 1-60021-257-3.

Myers D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1999 Inc.; 0-471-23499-0.

Nghiem LD, Schafer AI, Elimelech M. Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes. *Environ. Sci. Technol*. 2005;39: 7698-7705.94.

Ramos M. Elena, Huertas F. Javier. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions. *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 10–17

Rivera-Utrilla, J. and Sanchez-Polo, M. The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons (2002) *Carbon*, 40:2685–2691.

Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. *Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Londra: Academic Press; 1999, 0-12-598920-2.

Sarıkaya Y. *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Büro Kitabevi; 1993, 975-7313-009.

Street G. *Highly Selective Separations in Biotechnology*. London: Blackie Academic and Professional; 1994, 0-7514-0051-3.

Şenvar C, Alpaut O. *Fizikokimya Cilt IV: Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları; 1980.

Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B., Koksal, E., 2007. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). *J. Colloid Interface Sci*. 313, 5–11.

Valente Nabais JM, Mouquinho A, Galacho C, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML. In vitro adsorption study of fluoxetine in activated carbons and activated carbon fibres. *Fuel Processing Technology*.2008;89: 549-555.

Viseras C, Cerezo P, Sanchez R, Salcedo I, Aguzzi C. Current challenges in clay minerals for drug delivery. *Applied Clay Science*. 2010;48; 291-295.

Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., and Ismadji, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption (2007) *J. Hazard. Mater.*, 146: 237–242.

World Health Organization. *Lexicon of Alcohol and Drug Terms*. Cenevre: World Health Organization; 1994, 92-4-154468-6.

Wu, Y., Xi, B., Hu, G., Wang, D., Li, A., Zhang, W., Lu, L., and Ding,H. Adsorption of tetracycline and sulfonamide antibiotics on amorphous nano-carbon (2016) *Desalin. Water Treat.*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1135407.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı	ZEKİNE	Soyadı	GÜNDÜZ
Doğum Yeri	ARGUVAN	Doğum Tarihi	22.11.1974
Uyruğu	TURKİYE	Tel	0090 533 583 7448
E-mail	Zekine.ozdogan@gmail.com		

Eğitim Düzeyi

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	Mezuniyet Yılı
Doktora/Uzmanlık		
Yüksek Lisans		
Lisans	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Müh.	1998
Lise	İstanbul Çamlıca Kız Lisesi	1991

İş Deneyimi

Görevi	Kurum	Süre (Yıl - Yıl)
Tedarik Kalite Müdürü	Reckitt Benckiser	2006-Halen
Sosyal Uygunluk Denetçisi	H&M Türkiye	2006-2006
Teknik Destek Müdürü	Intertek Test Hizmetleri A.Ş.	1997-2005

Yabancı Dilleri	Okuduğunu Anlama*	Konuşma*	Yazma*
İngilizce	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi

Yabancı Dil Sınav Notu #								
YDS	ÜDS	IELTS	TOEFL IBT	TOEFL PBT	TOEFL CBT	FCE	CAE	CPE

	Sayısal	Eşit Ağırlık	Sözel
ALES Puanı	60,95064	61,24224	70,09100
(Diğer) Puanı			

Bilgisayar Bilgisi

Program	Kullanma becerisi
MS Ofis	Çok iyi

EK : Diğer Bilimsel faaliyetler (yayın, kongre bildirisi vs.)

- Gündüz Z., alışkan Salihi E., Baştuğ A. S. Organo-modified Bentonite for the Adsorption of Isoniazid: A Green Chemistry Approach for Adsorbent Preparation. 6 th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 1-3 Haziran 2016, İstanbul.
- alışkan Salihi E., Gündüz Z., Baştuğ A. S. Effect of pH and the Acid- Base Properties of Clay Surface on the Adsorption of Isoniazid. 5 th Mediterranean Clay meeting. 25-29 Eylül 2016, İzmir.

