T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASİT AKTİVE NANO BENTONİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN KAFEİN ADSORPSİYONUNDA REAKSİYON DEĞİŞKENLERİNİN OPTİMİZASYONU

Merve FAKİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç.Dr.Yasemen KALPAKLI

Şubat, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASİT AKTİVE NANO BENTONİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN KAFEİN ADSORPSİYONUNDA REAKSİYON DEĞİŞKENLERİNİN OPTİMİZASYONU

Merve FAKİOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 06/02/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Esra Bilgin ŞİMŞEK, Üye
Yalova Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Asit Aktive Nano Bentonit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kafein Adsorpsiyonunda Reaksiyon Değişkenlerinin Optimizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Merve FAKİOĞLU

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FLY-2021-4619 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

Hocama

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini paylaşan benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli annem ve teyzem Songül FAKİOĞLU ve Nurten TAZEGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Merve FAKİOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti……..……..……..……...1

1.2 Tezin Amacı……...……...3

1.3 Hipotez..……..…….....4

2 KİL MİNERALLERİ 6

2.1 Killer……..……..... 6

2.2 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması…….…… 7

2.3 Bentonit…….. 9

2.4 Bentonit Kullanım Alanları……. 10

2.5 Bentonit Kilinin Adsorbent Olarak Kullanımı…….……. 11

2.6 Bentonit Kilinin Modifikasyonu……. 12

2.7 Türkiye ve Dünyada Bentonit……..…….. 13

3 KAFEİN 15

3.1 Kafein…….……..…….…. 15

3.1.1 Kafeinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri…….…….....15

3.1.2 Kafein Kaynakları..……..…..…..... 16

3.1.3 Kafeinin Kullanım Alanları…..…….....17

3.1.4 Kafein Metabolizması..... ……17

3.1.5 Kafeinin Etkileri ……18

4 ATIK SU ARITMA 21

4.1 Atık Su Arıtım Yöntemleri……..…..21

4.1.2 Biyolojik Arıtım……...…….…...21

4.1.3 Kimyasal Arıtım……..…….....22

5 ADSORPSİYON 24

5.1 Adsorpsiyon……..…….. 24

5.2 Adsorpsiyon Türleri …. ……...25

5.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon…….…….……..25

5.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon……..……25

5.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler……..26

5.3.1 Sıcaklık……..…..…..26

5.3.2 Modifikasyon……..…….... 26

5.3.3 pH……..…… 27

5.3.4 Adsorbent Miktarı ve Yüzey Alanı……...27

5.3.5 Adsorbatın Çözünürlüğü .. ……..27

5.4 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermleri…….28

5.4.1 Langmuir İzotermi .……29

5.4.2 Freundlich İzotermi .. ……..31

5.4.3 Temkin İzotermi .. ……32

5.4.4 Dubinin ve Radushkevich İzotermi…….33

5.4.5 Sips İzotermi.. ……..33

5.5 Adsorpsiyon Kinetiği…. ……. 34

5.6 Adsorpsiyon Termodinamiği…….35

6 DENEYSEL YÖNTEM 38

6.1 Deneysel Çalışma Prosedürü…… 38

7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 41

7.1 H_2SO_4 ile Aktive Edilmiş Ca-Bentonit Adsorbentinin Karakterizasyonu….41

7.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi……..45

7.3 Adsorpsiyon Sonrası Karakterizasyon…..…… 51

7.3.1 FTIR Analizi…….…….. 51

7.3.2 XRD Analizi…….52

7.3.3 SEM Analizi……..……..54

7.4 Adsorpsiyon Kinetiği……56

7.4.1 Yalancı Birinci ve Yanlancı İkinci Dereceden Kinetik Model…..….58

7.4.2 Partikül İçi Difüzyon Modeli ……58

7.5 Adsorpsiyon İzotermleri..……....60

7.6 Adsorpsiyon Termodinamiği……..……...65

8 SONUÇ VE ÖNERİLER 67

KAYNAKLAR 69

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 84

SİMGE LİSTESİ

a	Adsorpsiyon afinitesi
B	Adsorpsiyon enerjisindeki değişim (kJ/mol)
β	Adsorpsiyon enerjisine bağlı katsayı (mol^2 /J^2)
P	Basınç (bar)
C	Başlangıç konsantrasyonunu gösterir (mg/L)
q_t	Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (mg/g)
k_1	Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
K_L	Deneysel Langmuir izoterm sabiti
K_d	Denge sabiti
C_e	Dengedeki çözelti konsantrasyonunu gösterir (mg/L)
ΔH^o	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^o	Entropi değişimi (kJ/mol K)
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
K_f	Freundlich izotermi adsorpsiyon kapasitesi (L/mg)
n	Freundlich izotermi adsorpsiyon şiddeti (n>1)
g	Gram
k_2	İkinci mertebe kinetik hız sabiti ($g/mg^{-1}dk^{-1}$)
K	Kelvin
R_L	Langmuir izotermi ayırma faktörü
L	Litre
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
mL	Mililitre
ε	Polanyi potansiyeli
^oC	Santigrat derece
ΔG^o	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
T	Sıcaklık
q_e	t zamanındaki (dakika) adsorplanan miktar (mg/g)
K_T	Temkin izotermi denge bağlanma sabiti (L/mg)
B_T	Temkin Sabiti
t	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
GS	Grape Stalk
GSAC	Grape Stalk Activated Carbon
IX	Ion Exchange
K	Kelvin
MGS	Modified Grape Stalk
RO	Reverse Osmosis
SEM	Scanning Electron Microscopy
USEPA	U.S. Environmental Protection Agency

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 SiO_2 tetrahedron ve Al_2O_3 oktahedronları ……...6
Şekil 2.2 Silika tetrahedron yapı…….……. 6
Şekil 2.3 Silika tetrahedron tabakaların ve alümintum octahedral tabakaların basit gösterimi …….……7
Şekil 2.4 Tetrahedral ve octahedral tabakalarının farklı kombinasyonlarda oluşturduğu kil mineralleri……...7
Şekil 2.5 Kil partikülü……... 8
Şekil 2.6 Kaolini, montmorillonit ve illit yapı gösterimi…….. 8
Şekil 2.7 Türkiye'deki betonit yatakları……..... 14
Şekil 3.1 Kafeinin molekül yapısı …..…….……. 15
Şekil 5.1 Adsorpsiyon mekanizması…….……... 24
Şekil 5.2 Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm modelleri……... 28
Şekil 5.3 Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli…….. 30
Şekil 5.4 Freundlich izoterminin lineerize şekli…… 32
Şekil 6.1 Asit aktive Ca-bentonit üzerine kafein adsorpsiyonu deneysel çalışma basamakları…..……. 39
Şekil 7.1 H_2SO_4 ile modifiye edilmiş Ca-Bentonit adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği……..…… 42
Şekil 7.2 Asit aktive kilin ZETA potansiyeli……..…... 42
Şekil 7.3 H_2SO_4 aktive Ca-bentonit FTIR analizi…… 43
Şekil 7.4 H_2SO_4 aktive Ca-bentonit XRD analizi (CuKα 2θ,deg)……..... 44
Şekil 7.5 T=25°C, C_0=15 ppm, m=0,05 g koşullarında pH değişiminin qm üzerindeki etkisi…….……... 45
Şekil 7.6 Kafeinin (CAF) adsorbent ile etkileşiminin şematik gösterimi ….. 47
Şekil 7.7 Adsorbent dozu optimizasyonu (T=25°C, pH 4, t=25 dk karıştırma hızı = 140 rpm…… 47
Şekil 7.8 Kafeinin farklı sıcaklıklarda Ca- bentonit kili üzerine adsorpsiyonu (C_0 = 100 mg/L; m = 0,05 g; T = 25 °C; karıştırma hızı = 140 rpm, pH=4)..……49
Şekil 7.9 Kafeinin Ca-bentonit kili üzerine adsorpsiyonu sıcaklık optimizasyonu (m = 0,05 g; t=60 dk, pH=4, karıştırma hızı = 140 rpm)……..... 50
Şekil 7.10 Kafein adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için 400 ila 4000 cm^{-1} bölgesinde Fourier transform kızılötesi spektroskopisi analizi…. 51
Şekil 7.11 a) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Ca- bentonit XRD analizi karşılaştırması b) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Asit aktive Ca-Bentonit ve kafein XRD analizi karşılaştırması…….……..…. 53
Şekil 7.12 Asit Aktive Ca-Bentonit adsorpsiyon öncesi ve sonrası belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri……..…. 54
Şekil 7.13 Asit aktive Ca-bentonit adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDS analiz görüntüleri…….……..…….. 55
Şekil 7.14 Adsorpsiyon öncesi selected area 1 için EDS analizi……55
Şekil 7.15 Adsorpsiyon sonrası selected area 1 için EDS analizi…….55

Şekil 7.16 Kafeinin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonuna uygulanan sözde birinci dereceden kinetik model..... 57
Şekil 7.17 Kafeinin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonuna uygulanan sözde ikinci dereceden kinetik model…….. 57
Şekil 7.18 25 °C ve 55 ppm koşullarındaki difüzyon modeli…….59
Şekil 7.19 25 °C ve 75 ppm koşullarındaki difüzyon modeli……59
Şekil 7.20 25 °C ve 85 ppm koşullarındaki difüzyon modeli…….59
Şekil 7.21 25 °C ve 100 ppm koşullarındaki difüzyon modeli……..60
Şekil 7.22 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Langmuir izotermi…..... 61
Şekil 7.23 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Freundlich izotermi…… 61
Şekil 7.24 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Temkin izotermi…62
Şekil 7.25 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi…….…… 62
Şekil 7.26 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Sips izotermi…….63
Şekil 7.27 Bentonit kili üzerine kafein adsorpsiyonu prosesinde çeşitli sıcaklıklardaki ΔH° (j/mol) değişimi (C_o = 100 mg/L; m = 0,05 g; karıştırma hızı = 140 rpm,pH=4)……....66

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Kil Mineralleri ve karakteristik yüzey özellikleri ……..9
Tablo 3.1 Kafeinin fiziksel özellikleri ……..……16
Tablo 7.1 Asit aktive Ca-bentonit (%) kimyasal bileşimi ……..41
Tablo 7.2 H_2SO_4 aktive Ca-bentonit FTIR frekans tablosu ……43
Tablo 7.3 Asit aktive Ca-bentonit XRD analizi pikleri ……..44
Tablo 7.4 Asit aktive Ca-bentonit XRD analizi pikleri …….. 53
Tablo 7.5 Kafein'in Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden ve sahte ikinci dereceden parametreler ……..56
Tablo 7.6 Difüzyon modeli parametreleri (25 °C ve 55-100 ppm)…….60
Tablo 7.7 İzoterm parametreleri ve R^2 değerleri ……..63
Tablo 7.8 Termodinamik parametreleri ve değerleri ……..65

ÖZET

Asit Aktive Nano Bentonit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kafein Adsorpsiyonunda Reaksiyon Değişkenlerinin Optimizasyonu

Merve FAKİOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Etkileri yeni keşfedilen kafein gibi yeni ortaya çıkan kirleticilerin uzun süreli maruziyetler sonucunda çeşitli çevre ve sağlık sorunlarına yol açması bu kirleticilerin su ve atık sudan uzaklaştırılması için dikkat çekici bir çalışma haline gelmiştir. Adsorpsiyon diğer ayırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında basitliği sebebiyle en çok tercih edilen ve atık suyu arıtmasında oldukça etkili bir teknolojidir. Bu çalışmada, kafeinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için H_2SO_4 ile modifiye edilmiş Ca-Bentonit kili kullanılmıştır. Ca-bentonitin kimaysal bileşimi XRF cihazı ile tespit edilmiştir. Standart tek nokta yöntemi kullanılarak belirlenen BET yüzey alanı 300,9739 m^2/g, por çapı 8,2580 nm ve zeta potansiyeli -11,4 mV olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorbent konsantrasyonu parametreleri optimum proses koşullarını bulmak için değiştirilmiştir. Bentonit karakterizasyon değerlendirmesi adsorpsiyon öncesi ve sonrasında, FT-IR, XRD ve SEM-EDS gibi bir dizi karakterizasyon tekniği ile incelenmiştir. İzotermal davranış, adsorpsiyon kinetiği, mekanizması ve termodinamik parametreler kesikli modda incelenmiştir ve kinetik veriler yalancı

birinci ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modeller kullanılarak tanımlanmış olup yalancı ikinci mertebeden model ile en iyi uyum yakalandığı tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar ile tespit edilen R^2 değerinin 0,9459 olarak en yüksek tespit edildiği adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir modeli olup bu model ile en iyi uyumu gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı ve reaksiyonun optimum sıcaklık koşulu belirlenmiştir. 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen termodinamik çalışmalarda ise $\Delta G^\circ < 0$ olduğu için tepkimeye dışarıdan enerji verilmeden kendiliğinden yürüdüğü yani ekzotermik özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Kafeinin adsorbent üzerine difüzyon mekanizması, Weber ve Morris tarafından önerilen partikül içi difüzyon modeli uygulanarak araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kafein, Ca-bentonit, adsorpsiyon, kinetik, termodinamik

ABSTRACT

Optimization of Reaction Variables for Caffeine Adsorption from Aqueous Solutions Using Acid Activated Nano Bentonite

Merve FAKİOĞLU

Department of Chemical Engineering

Master Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

The fact that newly emerging pollutants such as caffeine, whose effects have been discovered, cause various environmental and health problems as a result of long-term exposure, has become a remarkable study for the removal of these pollutants from water and wastewater. Compared to other separation methods, adsorption is the most preferred technology due to its simplicity and is a very effective technology in wastewater treatment. In this study, Ca-Bentonite clay modified with H_2SO_4 was used for the adsorption of caffeine from aqueous solution. The chemical composition of Ca-bentonite was determined by XRF device. The BET surface area determined using the standard single point method was measured as 300.9739 m^2/g, the pore diameter was 8.2580 nm and the zeta potential was -11.4 mV. In experimental studies, the parameters of pH, contact time, temperature and adsorbent concentration were changed to find the optimum process conditions. Bentonite characterization assessment was investigated before and after adsorption by a series of characterization techniques such as FT-IR, XRD and SEM-EDS. Isothermal behavior, adsorption kinetics, mechanism and

thermodynamic parameters were investigated in discrete mode, and the kinetic data were defined using pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models, and it was found that the best fit was obtained with the pseudo-second-order model. The adsorption isotherm model with the highest R^2 value of 0.9459, which was determined by the experimental results, was the Langmuir model and it was determined that it showed the best fit with this model. The temperature dependence of adsorption and the optimum temperature condition of the reaction were determined by experimental studies carried out at different temperatures. In thermodynamic studies carried out at 298, 308 and 318 K temperatures, it was concluded that the reaction proceeded spontaneously without external energy, that is, it showed exothermic properties, since $\Delta G^\circ < 0$. The diffusion mechanism of caffeine on the adsorbent was investigated by applying the intraparticle diffusion model proposed by Weber and Morris.

Keywords: Caffeine, Ca-bentonite, adsorption, kinetics, thermodynamics

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Suyu insan kullanımı için güvensiz kılan ve su ekosistemlerini bozan maddelerin su kütlelerine salınması olayı olarak nitelendirilen su kirliliğine hem evsel atıklar hem de endüstriyel atıklar dahil olmak üzere çok sayıda farklı kirletici neden olabilir. Bu kirleticilerden bazıları kimliği tanımlanmış, insan ve çevre için zararlı olarak nitelendirilen birtakım maddeler iken bazıları ise henüz zararları yeni keşfedilmiş olan yeni ortaya çıkan kirleticiler olarak nitelendirilen sınıfta yer almaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) bu tür kirleticileri henüz statüleri olmayan kimyasal bileşikler olarak tanımlanmaktadır.

Ayrıca tüketimi insan nüfusunun artışı su ayak izinde artış yaşanmış ve doğru orantılı bir şekilde artan ve arz üzerindeki baskı arttıkça, suyu kullanma ve yönetimini daha çevreci şekilde yapmak gereksinimi doğmuştur. Su ayak izi, tüketilen ve/veya kirlenen su hacimlerinde insanlığın tahsis ettiği tatlı suyun bir ölçüsüdür. Aynı zamanda su ayak izinin yüksek çıktığı bölgelerde görülen kirlilik antropojenik kirliliğin bir biyobelirtecidir.

Kafein gibi insanlar tarafından tüketimi oldukça fazla olmasından kaynaklı olarak metabolize edilmeyen kısmının vücuttan atılması veya tüketilmeyen kafeinli yiyecek ve içeceklerin atılması ile yeni ortaya çıkan bir kirletici olan kafeinin insan faaliyetleri sonucunda oluşan su kirliliğinin biyobelirteci olduğunu ortaya koymaktadır.

Kafeinin insan ve çevre sağlığı üzerindeki uzun süreli maruziyet sonucunda ortaya çıkan olumsuz etkileri nedeniyle, kafein içeren atık suların deşarj edilmeden önce sudan verimli bir şekilde uzaklaştırılması için çeşitli ayırma yöntemleri uygulanabilir, alternatif teknolojiler arasında adsorpsiyon, membran filtrasyonu veya oksidatif prosesler gibi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında yüksek etkinliği, daha düşük maliyeti ve daha yüksek basitliği nedeniyle dikkat çekmektedir.

Adsorpsiyon prosesi ile kirleticilerin çözeltiden uzaklaştırılma yüzdeleri %80-95'e kadar ulaşabilen seviyelerde olabilmektedir.

Kafeinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile tutulmaya çalışıldığı çalışmalardan olumlu sonuçlar alınmış ve kafeinin adsorpsiyon yöntemi ile giderilebileceği ortaya konmuştur. Bu çalışmalarda çeşitli adsorbent materyaller ve deneysel koşullar kullanılmıştır.

2015 yılında Couto ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada inert atmosferde işlevselleştirilmiş Babassu ve Dende Hindistan cevizi aktif karbonların kafein giderimini üzerindeki etkinlikleri araştırılmıştır. 23°C, pH 3, 120 dk reaksiyon süresi koşullarında 100 mg/L adsorbat için 0,50 g/L adsorbent ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıra ile 235,165 mg/g olduğu sonucuna ulaşılmıştır [1]. Aynı yıl içerisinde Marcal ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir diğer kafein adsorpsiyonu çalışmasında ise adsorban olarak organik olarak modifiye edilmiş saponit kullanılmış ve bu çalışmadaki denysel çalışma koşulları 25°C, pH 6, 240 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiş, 20 mg/L adsorbat için 10 g/L adsorbent ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 88 mg/g bulunmuştur.

2016 yılında Emily Chelangat Ngeno ve arkadaşları tarafından yayınlanmış olan çalışmada kafein adsorpsiyonu için su sümbülünden elde edilen biochar kullanılmıştır. 25°C sıcaklık ve pH 2 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde 5 mg/L adsorbat için 2 g/L adsorbent gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,48 mg/g olarak tespit edilmiştir [2].

2017 yılında Portinho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda işlevselleştirilmemiş üzüm sapı (GS), fosforik asit ile modifiye üzüm sapı (MGS) ve üzüm sapından elde edilen aktif karbon (GSAC) olmak üzere üzüm sapının üç farklı halinin kafein adsorpsiyonu kapasiteleri belirlenmişitr. 25°C pH 2-10 arasında optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiş, GS ve MGS için optimum pH 2 iken GSAC için optimum değer pH 4 olmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 89,2-129,6-395 mg/g olarak tespit edilmişitir [3].

2019 yılında Olivera ve arkadaşları tarafından yürütülen kafeinin adsorpsiyonu termal olarak modifiye edilmiş Verde-Lodo bentonit ile çalışılmıştır. Deneyler 25°C sıcaklık koşullarında 2400 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş olup 143 mg/L

adsorbat için 160 g/L adsorbent ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 31,1 mg/g olarak bulunmuştur [4].

Anastopoulos, Katsouromalli ve Pashalidis tarafından 2020 yılında yayınlanan çalışmada Luffa Cylindrica'dan elde edilmiş biochar kullanılmıştır. 25 °C, pH 4, 80 dk reaksiyon süresinde 45 mg/L adsorbat için 1,67 g/L adsorbent kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 59,9 mg/g olarak bulunmuştur [5].

Gene 2020 yılında Lenzi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilip yayınlanmış olan çalışmada adsorban olarak kalsine bentonit kili kullanılmıştır. 25°C ve pH 2 koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 20 mg/L adsorbat için 2 g/L adsorbent kullanılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 41,7 mg/g olduğu tespit edilmiştir [6]. Ayrıca kalsiyum aljinat içinde hareketsiz ve süspansiyondaki kalsine bentonitin adsorpsiyon sürecine olan etkisini de araştımışlar elde ettikleri veriler hareketsiz durumdaki bentonitin adsorpsiyonu yavaşlattığı kafein adsorpsiyonunun süspansiyondaki bentonite kıyasla % 19 azaldığını tespit etmişlerdir.

Yukarıda bahsedilen kafein adsorpsiyon çalışmaları arasında yer alan bentonit termal olarak modifiye edilmiş verde-lodo bentonit [4] ve kalsine bentonite [6] çalışmalarından elde edilen sonuçlar bentonit kilinin kafein adsorpsiyonu için efektif bir adsorbent olarak çalışabileceğini ortaya koymuştur. Bu çalışmalar ve farklı adsorbentların kullanılması ile gerçekleştirilen kafein adsorpsiyonu çalışmaları deneylere başlamadan önce yol göstermesi adına yapılan literatür araştıması sonucunda elde edilen veriler *Mechanism and behavior of caffeine sorption: affecting factors* adlı derleme makale çalışmasında bir araya getirilmiştir [7].

1.2 Tezin Amacı

Fiziksel ve kimyasal özellikleri bilinen esas olarak montmorillonitten oluşan doğal kil malzemelerini tanımlamak için kullanılan bir kaya terimi olan bentonit doğada bol ve fazla bulunması sebebi ile birçok bilimsel çalışmada dikkat çeken bir kaynak olarak kullanılır. Bununla birlikte bentonit adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak kullanılan bir materyaldir. Özellikle su arıtma sistemlerinde boyar madde ve ağır metal gideriminde denemeleri yapılmış pek çok çalışma literatürde

mevcuttur. Bunun nedeni yüksek yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olması olarak açıklanabilir. Ayrıca modifiye edilerek adsorplama özelliklerinin geliştirilebilmesi de bu materyal için tercih sebeplerinden bir diğeridir. Endüstriyel olarak değerlendirildiğinde ise doğadan kolay temini maliyeti büyük ölçüde düşürmektedir.

H_2SO_4 ile modifiye edilmiş Ca-bentonit kafein gibi sularda yeni ortaya çıkan kirlilik parametrelerinin giderilmesi bakımından örnek bir çalışma olabilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda adsorpsiyon kapasitesi bakımından efektif, doğal, kolay temin edilebilen ve ucuz bir materyal olarak Ca-bentonit seçilmiştir. Adsorbe olacak molekül ise ilaç ve gıda endüstrisinde yoğun bir şekilde rastlanan ve son uzun süreli maruziyetler sonucunda doğa ve canlı sağlığını tehdit eden kafein molekülü olarak belirlenmiştir. Farklı pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, adsorbent konsantrasyonu gibi parametrelerin değiştirilmesi ile optimizasyon çalışmaları yapılması hedeflenmiş ve yapılan kinetik ve termodinamik deneysel çalışmaları sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve bu değerler kullanılarak adsorpsiyon mekanizmasına ışık tutulmaya çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmanın daha önce yapılan çalışmalardan farklı yanı H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ca-bentonit ile çalışılmasıdır. Yapılan çalışmalarda yeni ortaya çıkan bir kirletici olan kafein adsropsiyonunun asit aktive Ca-bentonit ile tutularak literatüre katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Kafein dünya üzerinde insanlar tarafından tüketilen pek çok yiyecek, içecek ve farmasötikler bulunması sebebiyle gerek insan vücudundaki metabolize almayan kısmın gerekse bu maddelerin tüketilmeden bilinçsizce sulara karışacak şekilde atık olarak atılması sebebi ile su kaynaklarına karışarak hidrobiota için tehdit oluşturmaktadır.

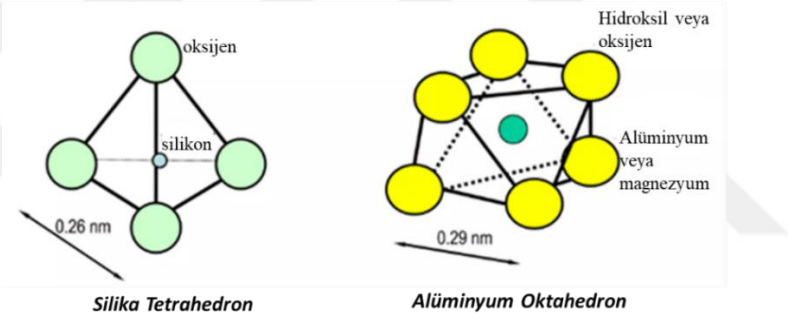
Ayrıca kafeinli gıda ve ilaçların üretilmesi sırasında endüstriyel olarak deşarj edilen suların kafein içermesi de diğer bir tehdit yoludur. Özellikle ilaç sanayisinde gerek reçeteli gerek ise satışı ve kullanımı yasak olan reçetesiz ilaçlarda bulunması sebebi ile kafeinin sulara karışması kaçınılmaz bir son olabilmektedir. Bu sebeple etkileri yeni ortaya çıkan bu maddenin su kaynaklarına karışmasının önüne

geçmek adına çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Verimli ve ucuz olması sebebi ile en çok tercih edilen yöntem olana adsorpsiyon prosesinde çeşitli adsorbanlar kullanılabilmektedir. Bu doğrultuda adsorbent seçimi yapılırken Türkiye ve dünyada bol miktarda bulunan ve tedarik edilmesi kolay bir adsorbent olan Ca-bentonit kili tercih edilmiştir.

2
KİL MİNERALLERİ

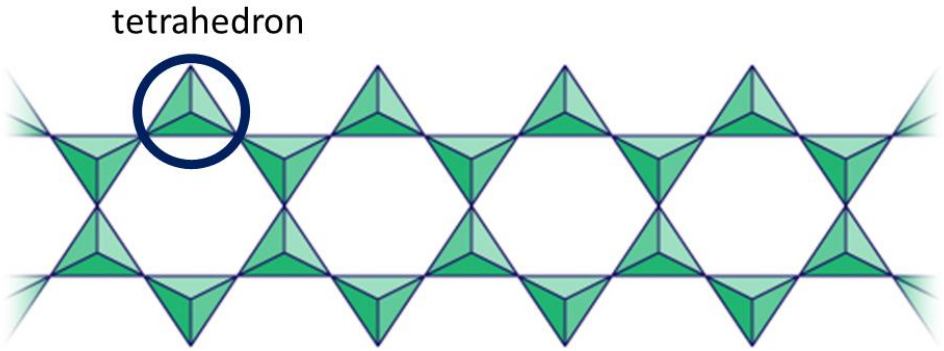
2.1 Killer

Kil mineralleri, tane boyutu < 0,002 mm ve bileşimi esas olarak sulu alüminyum silikatlar olan doğal materyallerdir. Burada SiO_2 ve Al_2O_3 tetrahedronları ve oktahedronları tabakalar meydana getirmek üzere çeşitli şekillerde birleşir ve çeşitli özellikte kil minerallerini meydana getirirler. Bu durum kil minerallerinin iki temel birimden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şekil 2.1 kil minerallerinin iki temel birimi olan silika tetrahedron ve alüminyum oktahedron yapılan birimlerini ifade etmektedir.



Şekil 2.1 SiO_2 tetrahedron ve Al_2O_3 oktahedronları [8]

Birçok tetrahedron yapı bir araya gelerek tabakalı bir yapı oluşturur. Şekil 2.2 birçok tetrahedronun bir araya geldiği silika tetrahedron yapıyı göstermektedir.



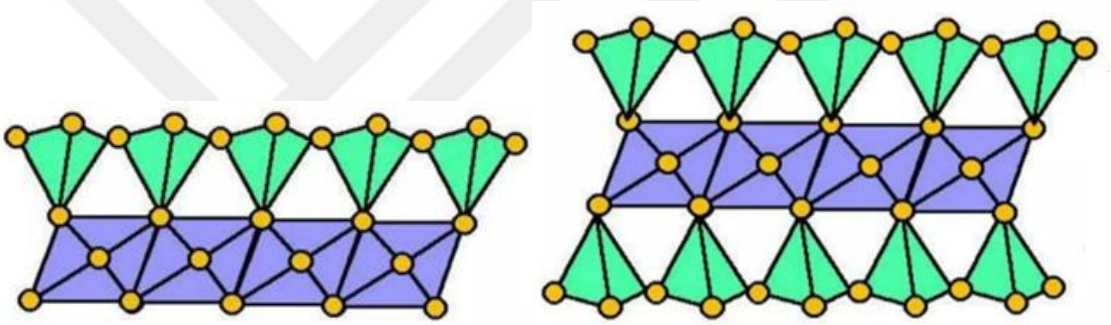
Şekil 2.2 Silika tetrahedron yapı



Silisyum tetrahedral tabaka Alüminyum octahedral tabaka

Şekil 2.3 Silika tetrahedron tabakaların ve alümintum octahedral tabakaların basit gösterimi [8]

Şekil 2.3'te gösterilen tetrahedral ve octahedral tabakalarının farklı kombinasyonlarda bir araya gelmesi ile farklı kil mineralleri ortaya çıkmaktadır. Aşağıda iki farklı kil mineralleri gösterilmiştir. Buradan da görüleceği üzere tabakaların farklı dizilimi farklı kil minerallerinin oluşumuna sebebiyet vermiştir. Şekil 2.4'te verilen kaolinit ve illit minerallerinin yapısal şekilleri incelendiğinde farklı dizilimlerin farklı kil minerallerini oluşturduğunu gösterir.



Kaolinit (1:1) İllit ve Montmorillonit (1:2)

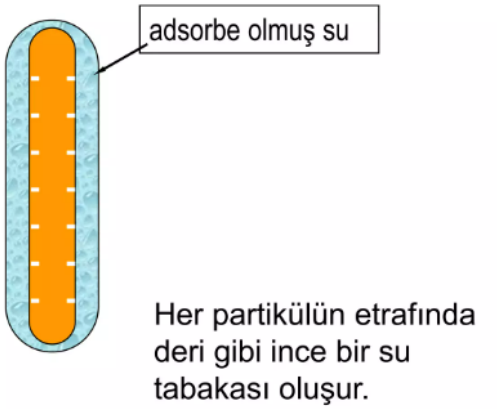
Şekil 2.4 Tetrahedral ve octahedral tabakalarının farklı kombinasyonlarda oluşturduğu kil mineralleri [8]

2.2 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil Mineralleri üç ana gruba ayrılır:

1. Kaolinit
2. Montmorillonit
3. İllit

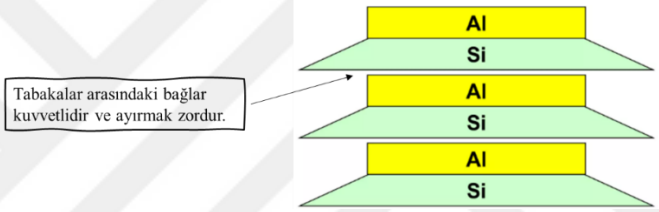
Kil partikülleri plaka veya iğne şeklinde olup negatif yüklüdür. Şekil 2.5'te negatif yüklü kil minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kil partikülü

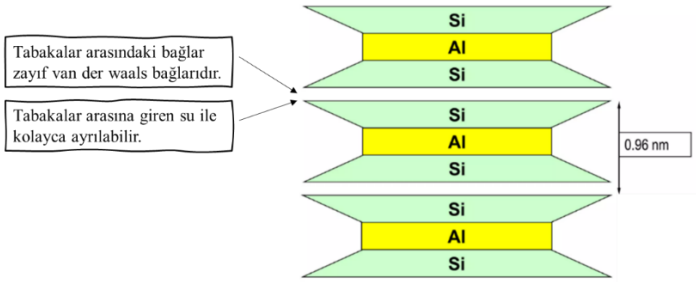
Kaolinit (1:1)

(1 tetrahedral + 1 oktahedral tabaka)



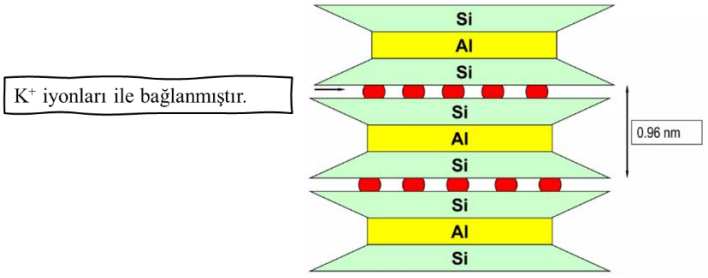
Montmorillonit (smektit grubu)

(2 tetrahedral + 1 octahedral tabakası)



İllit (mika grubu)

(2 tetrahedral + 1 oktahedral tabakası)



Şekil 2.6 Kaolini, montmorillonit ve illit yapı gösterimi [8]

Tablo 2.1 Kil Mineralleri ve karakteristik yüzey özellikleri [9]

Kil Minerali	Spesifik Yüzey alanı	C.E.C (meq/100 g)
Kaolinit	10-20	3-10
İllit	80-100	20-30
Montmorillonit	800	80-120

Tablo 2.1'de farklı kil minerallerinin farklı karakteristik özellikleri verilmiştir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi killerin karakteristik özellikleri silika tetrahedron ve alüminyum oktahedronların farklı kombinasyon ve dizilimleri neticesinde ortaya çıkmaktadır. Örneğin smektit (2:1) grubu killer kuruma ve ıslanma sonucu % 30 oranında hacim değiştirebilir. Bu tür killere expansible (şişebilen) killer denir.

2.3 Bentonit

Bu kil türü adını ilk keşfedildiği yerlerden biri olan Montana'daki Fort Benton'undan almıştır [10]. Bentonit kili için kullanılan diğer yaygın isimler ise; volkanik kil, sabun kili, adsorplayıcı kil, ağartma toprağı ve ağartma kili ifadeleridir [11]. Amerikalı bir jeolog olan W. C. Knight tarafından keşfedilmiş olan bentonit [12], 2:1 katmanlı bir smektit kilidir ve iki tetrahedral silika tabakası ve birbirine yapışan bir oktahedral alümina tabakası ile karakterize edilen yumuşak bir dioktahedral trombosit yapısı sergiler [13, 14]. Bentonit, esas olarak kil minerali montmorillonitten oluşan doğal kil malzemelerini tanımlamak için kullanılan bir kaya terimidir [15]. Montmorillonit en iyi bilinen smektit kilidir. Bentonit smektit mineral grubuna ait ve volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal ayrışması ile veya bozulmasıyla oluşmuş, $Al_4Si_8O_{20}$ $(OH)_4$ $.nH_2O$ kimyasal formülüne sahip, yüksek oranda plastic ve şişen kil içeren bir kayayı belirtir [16, 17]. Bentonit kili, submikrometre kristal boyutu, tabaka benzeri yapısı, geniş yüzey alanı (800 m^2/ g'ye kadar), negatif tabaka yükü (≈120 meq / 100 g) özelliklerine sahip doğal bir mineraldir [18]. Özellikle tetrahedral veya oktahedral tabakada önemli ölçüde negatif bir yüke sahiptir [19]. Ara katmanlardaki değiştirilebilir katyonlar, bentonit kilinin tetrahedral silikat katmanlarının hafif negatif yükünü telafi eder [20]. Bu özellikler yüksek CEC, belirgin şişme ve iyonik / polar bileşiklerin güçlü adsorpsiyon / desorpsiyon gücünü uyaran geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğu kabul edilen montmorillonitin varlığından

kaynaklanabilir [21]. Adsorpsiyon, bentonit kilinin sergilediği en önemli özelliklerden biridir, çünkü bentonit, montmorillonitin varlığı nedeniyle çok geniş bir yüzey alanına sahiptir [22].

Bentonitler ticari açıdan ise asitle aktifleştirilmiş şekilde kullanılabilirler [23]. Bentonit kilini ana mineraline göre 3'e ayırmak mümkündür. Bunlar: ana minerali sodyum montmorillonit olan Sodyum Bentonit (NaB), ana minerali kalsiyum montmorillonit olan CaB (Kalsiyum Bentonit) ve bu iki grubun karışımı olan ara bentonitlerdir.

2.4 Bentonit Kullanım Alanları

Türkiye'de ve dünyada bol ve kolay bulunan bentonit kilinin farklı kullanım alanları vardır. Bu nedenle bentonit; Madencilik çamur katkı maddelerinde, kum bağlayıcı ve granül üretiminde, gıda sektöründe ağartma işlemlerinde, ilaç, kağıt ve plastik sanayinde katkı maddesi olarak, petrol işlemede, evcil hayvan maması ve kedi kumu katkı maddelerinde kullanılmaktadır [23].

- Sondaj Sanayi

Bentonit, sondaj çamurunun viskoz hale getirilmesini, parçacıkların yukarı taşınmasını ve su kaçaklarının engellenmesini sağlar. Sondaj endüstrisinde bentonitler, petrol ve su sondajlarında, toprak katmanlarında parçalanan malzemeleri en üste taşırken kuyunun iç yüzeyinde membran tabakası oluşturarak sürtünmeyi azaltmak ve aşınmayı azaltmak için kullanılmaktadır.

- Döküm Sanayi

Bentonit tipi killer döküm sanayinde kalıpta genişleme ve deformasyonun önüne geçmek amacıyla kullanılmaktadır. Silis kumuna ilave olarak % 4 - 6 oranında eklenen bentonite istenen döküm özelliklerini sağlamaya yardımcı olmaktadır.

- Pelet Sanayi

Bentonit, demir cevheri granülasyonunda en yaygın olarak kullanılan bağlayıcıdır. Bentonit, düşük tenörlü ve bozunabilir demir cevherinin peletleme yoluyla değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [24].

- Adsorbent Killer

Kedi kumu, sepiolit ve bentonit gibi emici killer için ana pazarlardan en önemlisidir. Bu alanda kullanılan kilin en önemli özellikleri emme kapasitesi, kütle yoğunluğu ve tane boyutudur. [25].

- Gübre ve Hayvan Yemi Sanayi

Şişme özelliği yüksek olan bentonit, granül gübre üretiminde taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Burada bentonit bitkilerin dengeli bir şekilde sulanmasını sağlar, toprağı havalandırır ve her sulama döneminde bitkilerin eşit oranda gübrelenmesini sağlar.

- Kağıt Sanayi

Senelerdir dolgu malzemesi olarak geleneksel bir hammadde olan kalsitin yerine, gelişmiş ülkelerde modifiye bentonitler de kullanılmaktadır. Bu sektörde kullanılacak bentonitlerin beyazlık derecesinin 85' in üzerinde "olması, yüksek şişme özelliğine sahip olması, serbest yığın yoğunluğunun ise 0,2-0,3 kg/l değerlerinde olması gereklidir.

- Ağartma Toprağı

Son yıllarda, yemeklik yağları ağartmak için doğal killer yerine asitle aktifleştirilmiş killer kullanılmaktadır. Bunun nedeni, asitle aktifleştirilmiş kilin daha güçlü özelliklere sahip olması, koyu renkli yağlarda kullanılabilmesi ve yüksek oranda klorofil tutmasıdır.

2.5 Bentonit Kilinin Adsorbent Olarak Kullanımı

Bentonit esas olarak kil minerallerinden oluşur smektit (montmorillonit) grubudur mineral yağlar, boyalar, kozmetikler ve farmasötiklerin berraklaştırılması dahil olmak üzere çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir [26]. Bentonitin dünyanın birçok kıtasında bol miktarda bulunması ve düşük maliyeti, onu atık sulardan birçok kirleticinin uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak güçlü bir aday yapmaktadır [17].

Bentonit yapısındaki montmorillonit varlığı bu kilin geniş bir yüzey alanına sahip olmasına ve buna bağlı olarak iyi adsorplama özelliği sağlamasına sebep olmaktadır. Kil su ile temas halinde olduğunda, bu yükü dengeleyen katyonlar, süspansiyonun kütlesinde bulunan diğerleriyle değiştirilebilir [27]. Sulu fazda, su

molekülleri bentonitin lamellar arası boşluğuna girerek killerin genişlemesine yol açar. Çözünmüş organik bileşik böylece bentonitin lamellar arası boşluğuna yayılabilir ve araya girebilir. Bentonitin bir adsorbent olarak uygulanması, büyük ölçüde katyonları değiştirme yeteneğine dayanmaktadır [28].

Endonezya'nın bazı bölgelerinde çok düşük maliyetle büyük ölçüde mevcut olan bu malzeme, bitkisel yağ rafinerisi gibi bazı endüstriyel uygulamalarda adsorbent olarak kullanılmıştır [29].

Ağır metallerin ve boyar maddelerin bentonit üzerine adsorpsiyonu üzerinde gerçekleştirilen başarılı çalışmalar ve yayınlar yapılmıştır [28, 30, 31, 32, 33].

Kafein gibi yeni ortaya çıkan kirleticilerin adsorplanması çalışmalarında da gene bentonite kili kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların başarı ile sonuçlanması bu mineralin başarılı bir adsorbent materyal olduğunu ortaya koymaktadır [4, 34].

2.6 Bentonit Kilinin Modifikasyonu

Bentonit kili, insanlığın eski zamanlardan beri geleneksel olarak kullandığı en eski killerden biridir. Son yıllarda araştırmacılar kilin, adsorpsiyon, şişme özellikleri, katyon değişim özellikleri gibi çeşitli fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle bentonit kilinin birçok uygulama alanı olduğu tespit etmişlerdir. Bentonit kilinin yapısının montmorillonit kaynaklı olmasına bağlı olarak geniş bir yüzey alanına sahip olmasından kaynaklı olarak kilin toplam yüzey alanının arttırılarak bentonitin işlevselliğinin arttırılabileceği bulunmuştur. Bentonitin yüksek katyon değiştirilebilirliği nedeniyle, içine çeşitli katyonlar dahil edilebilir [22].

Bentonit kili çeşitli tekniklerle modifiye edilebilir, ancak amaçlanan uygulama modifikasyon yöntemi seçimini etkiler. Bentonit kilinin modifikasyonu termal, mekanik, asidik işlem, inorganik katyon değişimi, organik moleküller tarafından işlevselleştirme vb. olabilir [35]. Daha önce gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, organik kirleticileri sulu çözeltiden çıkarmak için doğal mineralinin modifiye edilerek adsorpsiyonda kullanılması, bentonitin değişim kapasitesini etkileyebileceğini göstermiştir [36, 37]. Bunun nedeni modifiye edilmiş bentonitin doğal kil inorganik katyonlarının uygun kuaterner amin katyonları veya yüzey aktif madde ile değiştirilmesi ve buna bağlı olarak

bentonitin sulu çözeltiden organik kirleticileri çıkarma kapasitesini etkileyebilmesidir [38, 39]. Böylece, kuaterner amonyum tuzları gibi uzun zincirli katyonik yüzey aktif cisimlerinin ara katman boşluğuna eklenmesiyle, doğal kil yüzey özellikleri hidrofilikten hidrofobik özelliklere dönüşebilir, bu da modifiye killerin yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmasına neden olur [40].

Doğal bentonitin aktivasyonu için yöntemlerden biri de güçlü mineral asitlerle aktivasyondur. Doğal bentonitin asitle aktivasyonu çok sayıda çalışmanın konusu olmuştur [41, 42]. Sıcaklık, reaksiyon süresi, asit-bentonit oranı ve asidin gücü, aktivasyon derecesini ve dolayısıyla indüklenen kimyasal ve yapısal değişiklikleri belirleyen çok önemli faktörlerdir [43]. Montmorillonit ve sülfürik asitlerin teması sonucunda katmanlar arası katyonlar ayrılır ve proton yer değiştirir [44].

2.7 Türkiye ve Dünyada Bentonit

Hindistan, ABD, Yunanistan, Türkiye, Avustralya, Çin ve Fas bentonit rezervlerinin en fazla bulunduğu ülkelerdir [45]. Bentonit kaynakları açısından küresel sıralamada Türkiye: dünya 3'üncüsüdür. Üretimde ise dünya sıralamasında Türkiye dördüncü konumundadır [46]. Ülkemizin dünya üzerinde bentonite kaynak bakımından sıralamaları göz önüne alındığında ülkemiz bentonite kaynağı için önemli bir konumda yer almaktadır. Kaynak olarak endüstriyel hammadde olarak kullanılan kil minerali yatakları açısından değerlendirildiğinde Türkiye zengin rezervlere sahiptir.

Türkiye’de bentonit kil rezervleri genel olarak Biga, Gelibolu, Eskişehir, Ankara, Kütahya, Konya, Çorum, Tokat, Ordu, Trabzon, Çankırı, Elazığ ve Malatya başta olmak üzere birçok bölgede değişik özellikte bentonit yatakları belirlenmiştir [47].

Karadeniz'in orta kesiminde yer alan yaşlı volkanik sedimanter birimlerdeki bentonit yataklarının rezervi yaklaşık 2 milyon tondur [48].

Tokat’ın Reşadiye bölgesinde bulunan Samaş Sanayi Madenleri ise yaklaşık 100 bin ton bentoniti Türkiye ve Dünya pazarına sunmaktadır.

Şekil 2.7 incelendiğinde Türkiye genelinde harita üzerinde bölgelere göre bentonit kili dağılımını göstermektedir.



Şekil 2.7 Türkiye'deki betonit yatakları [49]

Dünya geneline bakıldığında ise önemli bentonit rezervlerinin ABD, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere gibi ülkelerde yer aldığı görülmektedir [50].

3
KAFEİN

3.1 Kafein

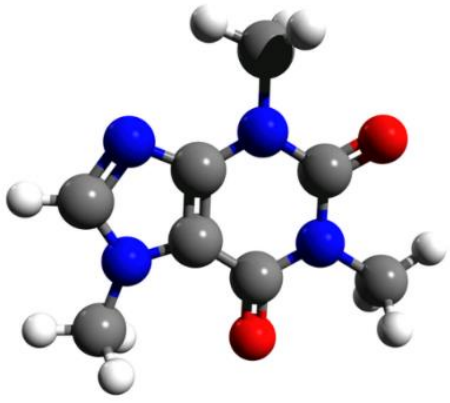
Kafein, ilk kez 1819' da Alman kimyager Friedich Ferdinand Runge tarafından kahve çekirdeklerinden izole edilmiş ve keşfedilmiştir [51]. Böylece kafein kimya literatürüne geçirmiştir. 1823 yılında ise önce Robiquet ve daha sonra Pelletier tarafından kristal ve uçucu maddeler olarak tanımlanmıştır. 1827 yılında ise çay yapraklarından kafein izole edilmiş ve bu maddeye thein adı da verilmiştir. Franz Fischer kafeinin yapısını ilk keşfeden kişidir ve ilk sentezini 1895 yılında gerçekleştirmiştir [52].

Tarihteki en eski kafeinli içecekler soda ve çay olarak bilinmekle beraber son yıllarda kafein içeren yiyecek ve içeceklerin artması ve ilaç sanayisinde kafein maddesinin kulanılması ile kafein tüketiminde bir artış söz konusudur.

3.1.1 Kafeinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kafeinin kimyasal formülü $C_8H_{10}N_4O_2$, sistematik adı ise 1,3,7-trimetilksantin'dir [53, 54]. Yapısında metil grubu içeren iki halkalı pürin türevi bir alkoloiddir. Beyaz kristalize toz şeklinde veya uzun iğnecikleri halinde bulunur [55] ve hafif acı bir tadı vardır, kokusu yoktur.

Kafeinin molekül yapısı şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Kafeinin molekül yapısı [56]

Saf halde kafein, suda ve etanol, etil asetat, metanol, benzen vb. gibi çok çeşitli organik çözücülerde orta derecede çözünebilmektedir [55].

Ayrıca pasif difüzyonla biyolojik zardan kolayca geçebilecek kadar hidrofobik bir maddedir. Su, yüksek sıcaklıklarda kafein için iyi bir çözücü olarak kullanılırken, düşük sıcaklıklarda organik çözücüler kullanılır. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda kafeinin organik çözücülerdeki çözünürlüğünün sudan daha yüksek olmasıdır. Klorlu hidrokarbonlar, kafein gibi alkoloid maddeler için yüksek çözücülük potansiyeline sahiptirler. Kafeini en iyi şekilde çözebilen iki tane organik çözücü mevcuttur. Bunlar metilen klorür ve kloroformdur [57]. 100°C'de monohidrat şekilde bulunan kafein kolaylıkla anhidrat şekline dönüşebilir [58]. Kafeinin bazı fiziksel özellikleri tablo3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Kafeinin fiziksel özellikleri [59]

Moleküler Ağırlık	194,19 g/mol
Moleküler Formül	$C_8H_{10}N_4O_2$
pK_a	14 (25 °C)
Log K_{ow}	-0,07
Suda Çözünürlüğü	21,600 mg/L
pH	6,55

3.1.2 Kafein Kaynakları

Kafein, bazı bitkilerin yaprak ve meyvelerinde doğal olarak bulunmak ile beraber doğal kaynakların yanı sıra, kahve, siyah ve yeşil çay, kakao, kolalı meşrubatlar ve enerji içecekler gibi kafein içeren birçok yiyecek ve içecek vardır [60]. Çikolata, enerji barları, ağrı kesici gibi bazı farmasötik ürünler ve bazı reçetesiz ilaçlarda kafein ihtiva etmektedir [61]. Doğal kafein kaynaklarının bulunmadığı ortamlardaki ana kafein kaynakları kafein tüketimi sonucu oluşan metabolik boşaltım atıkları, kafeinli içecekler için kullanılan bulaşıkların durulanmasından veya lavaboya atılarak tüketilmeyen kafeinli içeceklerden, son kullanma tarihi geçmiş veya kullanılmayan kafein içeren farmasötik ürünlerin uygunsuz birikimi ve bu ürünlerin üretim tesisi atıkları ile hastane atıkları vb. kaynaklıdır [62].

3.1.3 Kafeinin Kullanım Alanları

- Günlük yiyecek ve içeceklerin bazılarında,
- Reçete içeriği olmayan ve yasadışı uyuşturucularda,
- Farmasötik ilaçlarda,
- Taze nefes oluşturmak için sprey formülasyonları üretmek için itici sıvılar ve nefes ferahlatıcı bileşiklerle birlikte kullanılır. Sprey formundaki nefes tazeleyici formülün uygulanması ve emilmesi kolaydır. Özellikle kapsülleri ve tabletleri yutmakta zorluk çeken yaşlılar için uygundur.
- Yağ hücreleri üzerinde lipolitik etkiye sahiptir. Bu etkisi ile yağları parçalanmasını ve yağ asitlerinin salınmasını sağlamar. Kafeinin lipolitik özelliğinden dolayı cildi sıkılaştırmaya yönelik bazı kozmetik formülasyonlarda kullanılmaktadır.
- Kafein kullanım alanı yelpazesinde bir de göz kremi bulunmaktadır. Bu bölgede kullanıldığında şişlik azaltıcı özelliği vardır.
- Kafeinin uyarıcı tesiri olmasından ötürü alkolsüz içeceklerde besin katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.
- Selülit karşıtı kremlerin üretiminde kullanılmaktadır.
- Kozmetik endüstrisinde üretimi ve tüketimi oldukça fazla olan vücut losyonların viskozitesini artırmak için belli oranlarda kafein kullanımının losyonun viskozotesini arttırma kabiliyetine sahip olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda daha iyi nemlendirme etkisi sağlamaktadır.
- Multivitamin takviyesi olarak kapsüllerin içerisine eklenmektedir.
- Beslenmeyi önleyici etkisinden dolayı pestisit etkileri de bulunmaktadır. Böcek ve benzer haşerelere karşı pestisit olarak kullanılabilir.
- Narkolepsi gibi nörolojik bozukluk ve bu gibi diğer rahatsızlıkların tedavi edilmesi amacıyla üretilen medical ilaçların üretiminde kafein kullanılır.

3.1.4 Kafein Metabolizması

Kafein, tüketildikten sonra yaklaşık 45 dakika içerisinde mide ve ince bağırsak tarafından emilir [63]. Kahve, çay ve soda gibi içeceklerdeki kafein bağırsakta hızla emilir ve vücudun hem su hem de yağ moleküllerinde çözünerek kolayca beyine geçebilir [7]. Kafeinli gıda tüketimi öncesi vücuda alınan bağırsaktaki gıda

bileşenleri, kandaki kafeinin etkilerinin gecikmesine sebep olabilmektedir. Bu nedenle aç karnına tüketilen kafeinli besinler daha hızlı enerji artışına sebep olmaktadır.

Kafein içeren gıda, içecek ya da ilaçlar insanlar tarafından tüketildikten sonra metabolize edilemeyen kısmı vücuttan atılır. Atılan kafein önce kanalizasyona oradan da atık su arıtma tesislerine ulaşır [64]. Atık kafein biyolojik olarak bozunmaz ya da arıtma tesisinde arıtım sırasında yok edilmezse su döngüsüne girer, hatta içme sularına karışabilirler [65]. Kafein atık su arıtımı sırasında % 99'a kadar giderilebildiği için kafeinin yer altı ve yer üstü su kaynaklarındaki varlığı; atık su arıtma sistemlerinin etkili çalışmadığını ya da bu bölgelerde insan faaliyetleri sonucunda kirlenmenin oluştuğunu ortaya koymaktadır [66]. Çay ve kahve kaynaklı, doğal kafein kaynaklarının yokluğunda ortamda tespit edilen kafein insan kaynaklı kirlenmenin bir göstergesidir [67]. Bu sebeple kafein, antropojenik bir biyobelirteçtir.

3.1.5 Kafeinin Etkileri

Sağlıklı yetişkin bireylerde günde 400 mg'a kadar kafein tüketiminin ruh halini olumlu yönde etkilediği [68], canlılığı ve fiziksel aktiviteyi artırdığı bilinmesine rağmen, daha yüksek tüketimi bilişsel bozulma, titreme ve kaygıya neden olabilir [69].

Yüksek dozlardaki kafein tüketimi çeşitli sağlık koşullarıyla ilişkilendirilebilir. İnsanların kısmen genetik farklılıklardan dolayı kafeine karşı farklı toleransları ve tepkileri vardır [70]. Kafein, metilksantin sınıfının bir merkezi sinir sistemi (CNS) uyarıcısıdır, yani beyninizdeki ve sinir sisteminizdeki aktiviteyi arttırır [71]. Küçük dozlarda vücuda alınan kafein, odaklanma hissi yaratmakla beraber yüksek dozlarda kafein kişileri endişeli hissettirebilir ve uykuya geçişlerde zorluk oluşturabilir [72]. Soğuk algınlığı ve grip ilaçları gibi farmasötik ürünlerin de kafein ihtiva ettiği gerçeği diğer birçok ilaç gibi, metabolizmanın kafeine karşı bir tolerans geliştirmesinin mümkün olduğunu, bu da aynı etkiyi elde etmek için daha büyük dozlara ihtiyaç olacağı anlamına gelir. Bu durum düzenli olarak alındığında, daha yüksek bir miktar tüketilmedikçe vücudun uyarıcı, etkilerini azaltabilecek bir "kafein toleransı" geliştiriyor olmasından kaynaklıdır [73].

Kafeinin insan vücudu üzerindeki bazı bilinen etkileri aşağıdaki gibidir.

- Uyku

Kafein, derin uykudan sorumlu olan adenozin hormonunun etkilerini bloke edebilir. Kafein, beyindeki adenozin reseptörlerine bağlanır ve bu sadece adenozin seviyelerini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda dopamin, serotonin, norepinefrin gibi uykuyu etkileyen diğer hormonları da arttırır veya azaltır [74]. Uykuyu teşvik eden başka bir hormon olan melatonin seviyeleri kafein varlığında düşebilir. Bu sebeple yatma saatine yakın kafein alımı, iyi uyku kalitesini olumsuz etkileyebilir [75].

- Endişe

Hassas bireylerde kafein, günde 400 mg veya daha fazla dozlarda vücuda alındığında kaygıyı artırabilir. Yüksek miktarda kafein, sinirlilik hali ve kalp atışının hızlanmasına neden olabilir [76].

- Kalp-damar hastalığı

Kafein, özellikle sürekli kafein tüketmeyen kişilerde kalbi uyarır, kan akışını hızlandırır ve geçici olarak kan basıncını yükseltir [77].

- Hamilelik ve kısırlık

Günde 300 mg'dan fazla kafein tüketen kadınların doğurganlığının daha düşük olduğu ve düşük yapma riskinin arttığı bilinmektedir [78, 79]. Bununla birlikte hamilelik sırasında tüketilen kafein plasentayı geçebilir ve hem anne hem de bebek kafeini yavaş metabolize edeceğinden sağlık problemlerine sebep olabilir. Anne tarafından yüksek miktarda kafein alımı, fetüste uzun süreli kafein maruziyeti yüksek kan seviyelerine yol açabilir.

- Karaciğer hastalığı

Kafeinli kahve alımı, daha düşük karaciğer kanseri, fibroz ve siroz riski ile ilişkilidir [80, 81]. Kafein, yara dokusu oluşturmak için kullanılan kolajen üretiminden sorumlu olan adenosini bloke ederek karaciğer dokusunun fibrozunu (yara izi) önleyebilir.

- Nörolojik hastalık

Kafein, Parkinson hastalığına karşı koruma sağlayabilir [82]. Hayvan çalışmaları, kafeinin beyindeki bozulmaya karşı koruyucu bir etkisi olduğunu göstermektedir [83]. Çalışmalar daha yüksek kafein alımı ve daha düşük Parkinson hastalığı geliştirme riski olan kişiler arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermektedir [84].

- Astım

Kafein, bazen astımı tedavi etmek için reçete edilen ilaç teofilinine benzer bir etkiye sahiptir. Her ikisi de akciğerlerin düz kaslarını gevşetir ve nefes almayı iyileştirebilen bronş tüplerini açar. Optimal kafein miktarı için daha fazla çalışma gerekiyor, ancak gözden geçirilen denemeler, 5 mg/kg vücut ağırlığı gibi daha düşük bir kafein dozunun bile plaseboya göre fayda sağladığını ortaya koymuştur.

- Diyabet

Kafein, karaciğer ve kas dokusunun depolanmış glikozu kan dolaşımına salmasına neden olan ve geçici olarak kan glikoz seviyelerini yükselten epinefrin adı verilen bir stres hormonunun salınımını uyarır. Bununla birlikte, düzenli kafein alımı, diyabet riskinin artmasıyla ilişkili değildir. Aslında, kohort çalışmaları, kafeinsiz kahve benzer bir koruyucu etki gösterdiğinden, etkinin kafeinin kendisinden ziyade kahve bitkisi bileşiklerinden kaynaklanabilmesine rağmen, düzenli kahve alımının daha düşük tip 2 diyabet riski ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

4
ATIK SU ARITMA

4.1 Atık Su Arıtım Yöntemleri

Su arıtma, suyun kalitesini artıran bir işlemdir. Son kullanım, içme, endüstriyel su temini, sulama, nehir akışı bakımı, su rekreasyonu veya çevreye güvenli bir şekilde geri döndürülmek de dahil olmak üzere diğer amaçlarla su arıtımı işlemi gerçekleştirilmektedir. Endüstriyel atık su deşarjı, belediye atık suları, çevresel ve küresel değişimler su kirliliğinin temel sebeplerindendir [85]. Kirli sular hem insan hem de diğer canlıların sağlıkları için tehdit oluşturmaktadır. Özellikle sucul organizmalar sürekli maruziyet sonucunda olumsuz bir dizi reaksiyon gösterebilmektedirler.

Doğal sularımızı korumak için, tüm atık sular su döngüsüne dönmeden önce tüm içeriklerinden ve kirleticilerden arındırılmalıdır. Suyu arıtmak ve mümkünatı olan en iyi su kalitesine ulaşmak için farklı prosesler kullanılır.

Çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma olarak sınıflandırılabilmektedir [86, 87].

4.1.1 Mekanik (Fiziksel) Arıtım

Fiziksel arıtma, atıksu üzerinde yüzen maddeler ile çökebilen katı maddelerin ayrılması amacıyla yapılır. Bu amaçla kullanılan malzemeler genel olarak; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutuculardır. Kirlilik unsurunun fiziksel özelliklerine (maddenin boyutları, vizkozitesi ve özgül ağırlığı) bağlı olarak uygulanan arıtma yöntemleridir.

4.1.2 Biyolojik Arıtım

Bu işlem mikroorganizmalar gerektirdiğinden, fiziksel veya kimyasal işlemlerden farklıdır. Aerobik ve anaerobik olmak üzere iki tür biyolojik arıtma sistemi vardır. Atık su içerisinde bulunan ve çevreye deşarj edilmeleri durumunda kirletici olarak değerlendirilecek olan organik maddeler, mikroorganizma tarafından besin maddesi olarak kabul edilmekte ve bu maddeleri canlı faaliyetleri için kullanabilen

mikroorganizmalar bu şekilde atık suyu temizlemektedir. Reaksiyon sonucunda mikroorganizma-atık su karışımı durgun şartlarda kendi halinde bırakıldığında mikroorganizma topluluğu dibe çökerken arıtılmış su üstte kalır.

- Aktif Çamur Sistemleri
- Biyofilm Sistemler
- Doğal Sistemler

4.1.3 Kimyasal Arıtım

Kimyasal atık su arıtımı, kirleticilerin daha güvenli kimyasallara hidrolize edilmesine yardımcı olan çeşitli kimyasal reaksiyonlardan oluşur [88].

Kullanılan bazı kimyasal yöntemler aşağıdaki gibidir [89]**:**

- Koagülasyon
- Adsorpsiyon
- İyon Değişimi
- Ters Osmoz
- Membran Ayırma

4.1.3.1 Koagülasyon

Koagülasyon, suda asılı duran parçacıkların elektrostatik yüklerini manipüle ederek katı maddeleri sudan uzaklaştırmak için kullanılan kimyasal su arıtma işlemidir. Bu işlem, süspansiyondaki parçacıklar, kolloidler veya yağlı malzemeler üzerindeki yükleri dengesizleştirmek için küçük, yüksek yüklü molekülleri suya sokar. Bir sistem için doğru koagülant seçilmesi, genel sistem performansını artıracak ve özellikle filtre ve arıtıcı performansını artırarak katı madde giderme verimliliğini etkileyen en önemli unsurdur.

4.1.3.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gazlardan veya sıvılardan gelen maddelerin iki fazın arayüzüne, özellikle de katılara yapışmasıdır. Atık su arıtmasında, çözünmüş safsızlıkların giderilmesi için adsorpsiyon uygulanabilir bir yöntemdir [90].

4.1.3.3 İyon Değişimi

İyon değişimi, yüklü inorganik türlerin iyona özgü bir reçine kullanılarak sudan seçici olarak uzaklaştırılması ve benzer şekilde yüklü diğer iyonlarla değiştirilmesi için geri dönüşümlü bir kimyasal su arıtma işlemidir. İstenmeyen iyonlar içeren su, bir reçine ortamı sütunundan geçerken, reçine yüzeyindeki yüklü iyonlar, sudaki istenmeyen iyonlarla değiştirilir [91].

4.1.3.4 Ters Osmoz

Ters Ozmoz (RO), su moleküllerini yarı geçirgen bir membrandan zorlamak için basınç kullanarak kirleticileri sudan uzaklaştıran bir su arıtma prosesidir. Bu işlem sırasında, kirleticiler filtrelenir ve su temizlenir [92].

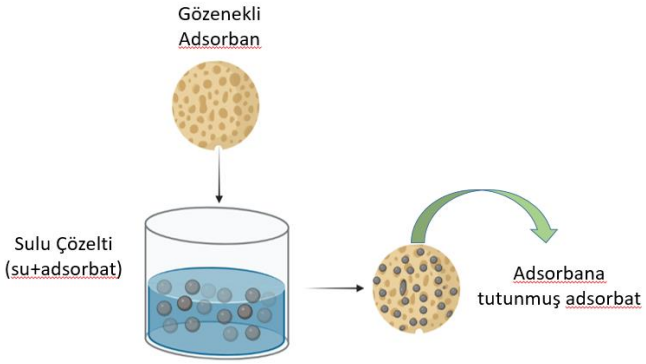
4.1.3.5 Membran Ayırma

Su arıtımında, membranlar suyun geçmesine izin veren, ancak istenmeyen maddelerin onunla birlikte geçmesini engelleyen bariyerlerdir. Vücudumuzdaki hücre duvarları gibi çalışan teknik membranlar, tuzları, safsızlıkları, virüsleri ve diğer parçacıkları sudan filtreler. Bir membran prosesi, partikülleri sudan filtrelemek veya çıkarmak için bir membran bariyerine dayanan herhangi bir yöntemdir. Membranın bir tarafı ile diğer tarafı arasındaki basınç farkı nedeniyle sıvı membrandan geçirilir. Kirleticiler bir tarafta kalır [93].

5
ADSORPSİYON

5.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir gaz, sıvı veya homojen bir karışımın fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlanma nedeniyle katı bir yüzey tarafından tutulması veya depolanması ile gerçekleşen bir ayırma işlemidir. Yüzeyde aşırılığa neden olan bu proses adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde depo edilen malzeme adsorplanan ya da adsorbat, depo eden malzeme ise adsorbent ya da adsorbent olarak adlandırılır [94]. Bu sürecin tersi ise desorpsiyon prosesi olarak tanımlanır. Moleküllerin adsorbent yüzeyinde yer alan aktif gözeneklere tutunması 'adsorpsiyon', tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması ise 'desorpsiyon' sürecini ifade etmektedir.



Şekil 5.1 Adsorpsiyon mekanizması

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi sulu çözelti sisteminin gri yuvarlak olmak üzere ihtiva ettiği bileşenler vardır. Bileşenler adsorbentin yüzeyinde biriktiğinde adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiş olur. Adsorpsiyon, molekülün adsorbent yüzeyine bağlandığı aşamadır. Daha sonra, moleküllerin bir kısmı zar gözeneklerinden difüze olur [95]. Ancak bir sıvı/gaz akışkanın diğer bir sıvı/katı maddenin içine difüzyonu söz konusu ise bu olay da absorpsiyon adını alır. Her iki olay birlikte oluştuğunda ise olay sorpsiyondur.

Adsorpsiyonun sıvı ve gaz fazı olmak üzere endüstride çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Adsorpsiyon işleminin genel olarak tercih edildiği alanlar içme,

atık sulardan çözünmüş organik maddelerin, ağır metallerin, renk, koku, kötü tat veren bileşenlerin ayrılmasıdır.

5.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan malzeme yüzeyi ile adsorbe edilen kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak iki tip adsorpsiyon prosesi tanımlanmıştır [96].

5.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Bu tip adsorpsiyon, fizisorpsiyon olarak da adlandırılır. Adsorbe edilen malzeme zayıf van der Walls kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır [97]. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanan madde belirli bir yüzeyde belirli bir noktaya yapışmaz, yüzeyde hareketlidir. Ancak adsorbat, adsorbentin yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorpsiyon yüzeyindeki belirli bölgelere bağlanmazlar ve tüm yüzey üzerinde etkili olabilirler. Bu durumda adsorpsiyon çok katmanlıdır ve rejenerasyon kolaydır. Bu adsorpsiyon türünde sıcaklık genellikle düşüktür ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Bu tip adsorpsiyon tersinir olması sebebi ile işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir [98]. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşılmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok katmanlı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ekstra aktivasyon enerjisi gerekmez [99, 100]. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon sıcaklığı ile karakterize edilir.

5.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, katı adsorbent yüzeyine kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorbsiyon şeklidir [101]. Bu olay kemisorpsiyon olarak da adlandırılır. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir [102]. Genellikle yüksek sıcaklıkta meydana gelen ve yavaş yürüyen bir etkileşimdir. Ayrıca fiziksel olarak yürüyen bir adsorpsiyon prosesi sıcaklık çok yükselirse, kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir [103]. Kemisorpsiyon, kimyasal reaksiyonlar yoluyla gerçekleşir. Bu, adsorbentin ve adsorbe edilen moleküllerin kimyasal yapısını değiştirdiği için

tersinmez bir süreçtir [104]. Bu nedenle, kullanılan adsorbent veya adsorbatın geri kazanımı yoktur.

Kimyasal adsorpsiyonda iyonik ya da kovalent bağlar söz konusu olduğundan kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin yüzey üzerinde serbest hareketinden söz edilemez. Bu işlemde adsorbent yüzeyinde adsorplanan moleküller tarafından tekli bir tabaka oluşmaktadır. Adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanmasıyla adsorbentin kapasitesi dolmaktadır.

5.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Çözeltiden adsorpsiyon sırasında birçok parametre adsorpsiyon prosesine etki etmektedir. Adsorpsiyon prosesinde optimum koşulların belirlenmesi bu parametrelere bağlıdır ve bu parametreler adsorpsiyonun hızını, kapasitesini, verimliliğini etkilemektedir.

Adsorpsiyon prosesine etki eden parametreler arasında; pH, sıcaklık, adsorbentin yüzey alanı, adsorbatın çözeltideki derişimi, adsorbent miktarı, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbentin yüzey fonksiyonel grupları, adsorbatın kimyasal yapısı, adsorbatın partikül boyutu, katı-sıvı oranı, denge temas süresi ve modifikasyon yer almaktadır [105].

5.3.1 Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkimedir fakat sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi gerçekleşen işlemin endotermik veya ekzoterik olmasına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Ekzotermik olarak yürüyen adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalırken endotermik adsorpsiyon işleminde artmaktadır.

5.3.2 Modifikasyon

Adsorbent malzemenin verimliliğini arttırmak için çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri uygulanabilir. Yüzey modifikasyonu, katı adsorbent malzemenin fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklerinin orijinal formundan değiştirilerek daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasını sağlar [106, 107]. Modifikasyon işlemi ile değişebilen yüzey yükü, yüzey enerjisi, yüzey alanı, porozite ile adsorbentin reaktivitesi artar [108]. Genel olarak fiziksel, kimyasal, termal ve

mekanik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyon işleminde yüzey; ısı, asitler, bazlar ve çeşitli kimyasallara maruz bırakılarak modifiye edilebilmektedir [109]. Modifikasyon işleminin ardından gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi adsorplama özellikleri geliştirilmiş bir katı adsorbent kullanılmasından ötürü daha efektif ve ucuz bir proses özelliği kazanır.

5.3.3 pH

Çözelti pH'ı adsorbent yüzeyin yükünü ve adsorbat moleküllerinin iyonlaşma derecesini belirleyen bir parametre olup çözelti pH'ına bağlı olarak, adsorbent yüzeyi pozitif veya negatif olarak yüklenebilir [110, 111]. Hidrojen (H^+) veya hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe edildiğinden, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından doğrudan etkilenebilmektedir. Genellikle asidik pH'larda adsorbent yüzeyi pozitif yüklendiğinden yüzey negatif yüklü iyonların, yüksek pH'larda ise yüzey negatif yüklendiğinden, pozitif yüklü iyonlar için yüzey daha uygun hale gelmektedir. Ayrıca, adsorbat moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıklarının farklı olmasından kaynaklı olarak maksimum adsorpsiyonun elde edileceği pH'ın belirlenmesi adsorpsiyon işleminin karakterini belirlemede oldukça önemli bir husustur.

5.3.4 Adsorbent Miktarı ve Yüzey Alanı

Katı formadaki poroz bir adsorbentin küçük parçacılar halinde olması yüzey alnını arttıracağından adsorpsiyon verimliliğini arttıracaktır. Adsorbent dozajı arttıkça uzaklaştırma verimi önce artar sonra maksimum noktaya ulaşır ve daha sonra azalır. Bu noktadan sonra adsorbent dozu arttıkça adsorbat alımı azalır. Bununla beraber daha düşük adsorbent konsantrasyonlarında aktif bölgelerin sayısı daha yüksektir bunun temel sebebi artan adsorbent dozunun partiküllerin agregasyonuna neden olmasıdır [112]. Dolayısı ile adsorplanan madde miktarı, katı adsorbentın birim yüzey ağırlığı ile yani çok gözenekli olması ile artış gösterir.

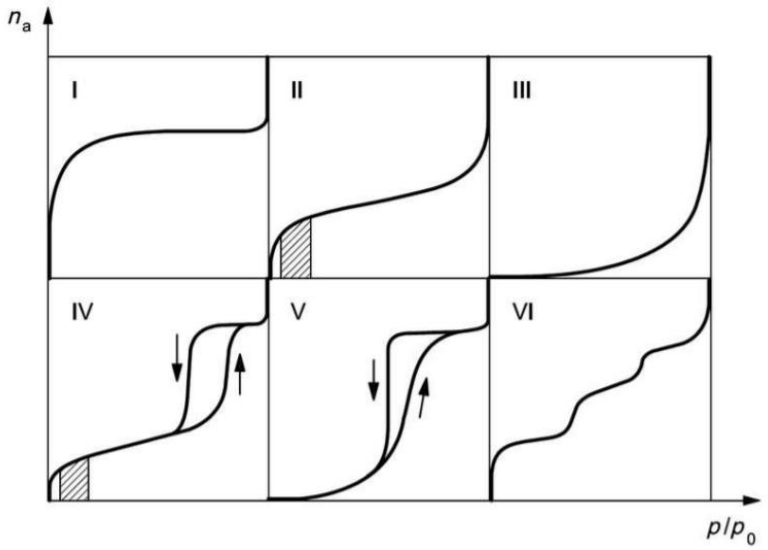
5.3.5 Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorbat ve çözücü ortamın bağlanma kuvveti, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Adsorbatların çözücü içindeki yüksek çözünürlüğü, adsorbat ile içinde çözündüğü çözücü arasındaki bağın güçlü olduğu anlamına gelir. Bu durumda adsorbatın yüksek çözünürlüğü, adsorbentin adsorbat

çekmesini, başka bir deyişle adsorbat tutmasını zorlaştırır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı azalır.

5.4 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen madde miktarının gaz halindeki maddenin basıncına bağımlılığını gösterir. Adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon izotermleridir. Bu izotermler için adsorbsiyon verilerin elde edilmesi, adsorpsiyon sırasında gaz (sıvı) fazdan ayrılan gaz (sıvı) miktarını ölçmeye dayanır. Bu amaçla kullanılabilen volumetrik ve gravimetrik yöntemler gibi çeşitli metotlar vardır. Temel tip adsorpsiyon izotermleri şekil 5.2'de görüldüğü gibi altı grupta toplanabilir.



Şekil 5.2 Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm modelleri [113]

I. Mikropöröz malzemeler
II. Poröz olmayan malzemeler
III. Poröz olmayan malzemeler ve adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimin zayıf olduğu malzemeler
IV. Mezoporöz malzemeler
V. Poröz malzemeler ve adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimin zayıf olduğu malzemeler [114].
VI. Homojen yüzey malzemeleri

Gözenek yapılarına göre adsorbentler 4 gruba ayrılmaktadır.

1. Makro Gözenekli ($r > 25$ nm)
2. Mezo Gözenekli ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro Gözenekli ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro Gözenekli ($r < 0,4$ nm)

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır.

Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığında, adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu çözelti fazında sabit kalır. Adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir. Adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan sonuç fonksiyonu, adsorplanan çözünen miktarının birim adsorpsiyon kütlesine ve sabit bir sıcaklıkta dengede kalan çözünen konsantrasyonuna göre tanımlanmasıyla elde edilir [115].

Adsorpsiyon izotermleri genel olarak; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon tipi gibi bazı önemli bilgiler sağlar.

Deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanması ile adsorpsiyon için hangi izoterm modelinin daha uygun olduğu saptanabilir. Veriler ile oluşturulan doğrusal grafikler izotermin türü hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon çalışması için oluşturulan doğrusal grafiklerden elde edilen R^2 değeri hangi izoterm modeli veya modelleri için 1'e en yakın ise o izoterm modeli veya modelleri en uygundur.

5.4.1 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyonun matematiksel denklemlerini tanımlayan en önemli ilişkilerden biri Langmuir izotermidir. Langmuir izotermi, birçok sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katıların toplam yüzey alanını belirlemek için kullanılmaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi, bir dizi karakteristik varsayıma dayanmaktadır ve teorik olarak şu varsayımla türetilmiştir: Adsorpsiyon, adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim olmaksızın, tek tabakalı bir yüzey kaplaması oluşturan eşit enerjiye sahip sabit homojen adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleşir [116].

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir [117, 118]:

$$qe = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5.1)$$

q_e : Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

C_e : Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

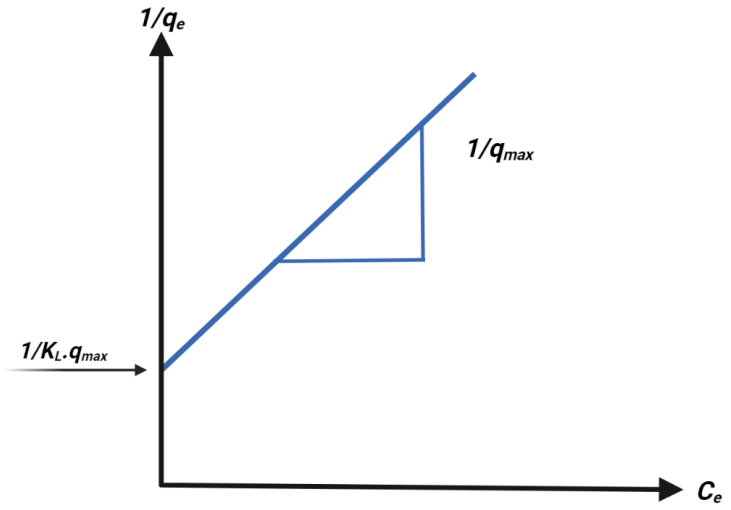
K_L : Deneysel sabit,

q_{max}: Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Aşağıdaki ifade izotermin lineerize edilmiş halidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L . q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} . C_e \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2 grafiği şekil 5.3'teki gibi $1/q_e$ ve C_e arasında çizilerek kesim noktası ve eğim değeri hesaplanmaktadır [119]. q_{max} sabiti grafikteki doğrunun eğiminden, K_L sabiti de doğrunun y eksenini kesme noktasından hesaplanır.



Şekil 5.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

Langmiur izotermlerinin temel karakteristikleri ayırma faktörü (R_L) ile değerlendirilebilir [6] ve Langmuir sabiti K_L, adsorbat ve adsorbent arasında çekimi tahmin etmek için uygulanan boyutsuz R_L katsayısının belirlenmesinde kullanılabilir [120].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L . C_0} \quad (5.3)$$

Hesaplanan R_L değerine göre yapılabilecek değerlendirmeler aşağıdaki gibidir:

$R_L > 1$ Uygun değil

$R_L = 1$ Doğrusal

$0 < R_L < 1$ Uygun

$R_L = 0$ Tersinmez şeklindedir [121].

5.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsayar ve heterojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon proseslerine uygulanabilir [122]. Bu izoterm, yüzey heterojenliğini ve aktif bölgelerin enerjilerini tanımlayan bir ifade verir [123].

$$q_e = K_f . C_e . {}^{1}/_{n} \tag{5.4}$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (L/mg),

n : Adsorpsiyon şiddeti (n>1)

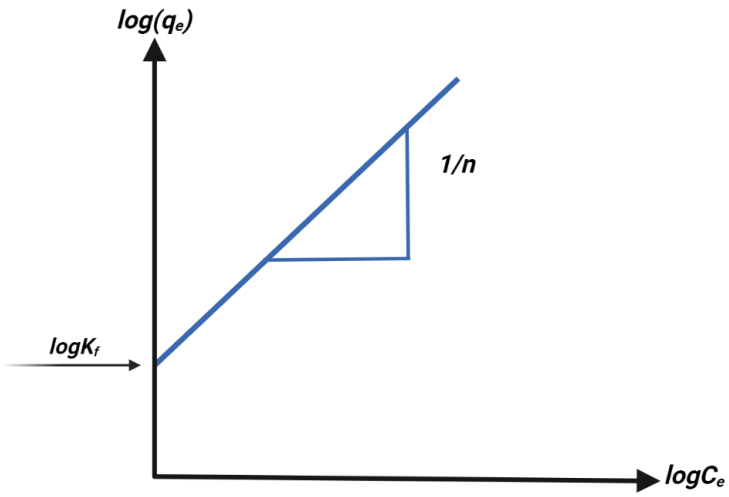
Bu modelde K_f, izoterm sabitini (L/mg), n (birimsiz) ise adsorpsiyonun yoğunluğunu gösterir. K_f adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitidir. Yüksek K_f değerleri, yüksek bir adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir [124].

Freundlich izoterm modelindeki 1/n değeri ise adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonudur, ve yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür bu değer 0'a yaklaştıkça artan yüzey heterojenliğini gösterir [125].

Freundlich izoterminin lineer eşitliği aşağıda gösterilmiştir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{5.5}$$

n ve K_f değerleri, şekil 5.4'de verilem logqe'nin logC_e'ye karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanır [126].



Şekil 5.4 Freundlich izoterminin lineerize şekli

5.4.3 Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, sorbent ve sorbat etkileşimini tartışır ve model, adsorpsiyon ısısının sabit kalmayacağı varsayımına dayanır [127]. Adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden dolayı adsorpsiyon kapsamı ile adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığını varsayar [128]. Bu modelde adsorpsiyon, bağlanma enerjilerinin homojen dağılımı ile arakterize edilir [129, 130].

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T C_e \tag{5.6}$$

Temkin izotermini ifade eden lineer eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = B_T \ln K_T - B_T \ln C_e \tag{5.7}$$

T: Sıcaklık (K)

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

K_T: Denge bağlanma sabiti (L/mg)

B: Adsorpsiyon enerjisindeki değişim (kJ/mol)

B_T: Temkin Sabiti

Bağlanma denge sabiti K_T [L/mg], bağlanma enerjisi hakkında bilgi sağlar ve β, belirli bir adsorpsiyon deneyi için adsorpsiyon ısısını ifade eder. Model, adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik yapısını işlem sırasında ısı salınımının bir göstergesi olan $B > 0$ olarak gösterir [131].

5.4.4 Dubinin ve Radushkevich İzotermi

Dubinin-Raduskevich (D-R) denklemi, Langmuir denkleminden daha genel bir ifadedir. Çünkü D-R adsorpsiyon yüzeyinin homojen olduğu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu varsayımını kabul etmez. Model, karakteristik adsorpsiyon eğrisinin adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için geliştirilmiştir. Pek çok modifikasyona sahip farklı şekil ve boyutlardaki gözenekler dahil olmak üzere çoğu endüstriyel adsorbenti karakterize eden oldukça gelişmiş gözenek yapısı Dubinin-Radushkevich denkleminde büyük önem taşımaktadır. D-R izotermini ifade eden lineer eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2 \tag{5.8}$$

$\ln q_e$'ye karşı ε^2 grafiği çizilerek q_m ve β değerleri bulunur.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{5.9}$$

E değeri adsorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını ifade eder. E degerleri ise β degeri kullanılarak hesaplanmaktadır ve sorpsiyon enerjisini yansıtmaktadır. Bu değerlerin 8-16 kJ/mol enerji aralığında olması sorpsiyonun daha çok iyon değişimi yoluyla gerçeklestiğini göstermektedir. E<8 kj/mol ise, adsorpsiyonda fiziksel kuvvetler etkili [132], E>16 kj/mol ise adsorpsiyonda partikül içi difüzyon mekanizması etkilidir [133].

q_e: Adsorbe edilen madde miktarı (mol/g)

q_m: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

β: Adsorpsiyon enerjisine bağlı katsayı (mol^2/J^2)

ε: Polanyi potansiyeli

5.4.5 Sips İzotermi

Sips izoterminin diğer bir adı da Langmuir-Freundlich izotermidir yani sips sorpsiyonu, hem Langmuir hem de Freundlich sorpsiyon izotermlerinin birleşik etkisini temsil etmektedir [134]. Düşük adsorbat konsantrasyonunda Freundlich izotermine, yüksek konsantrasyonlarda tek tabaka kapasiteli Langmuir izoterm karakteristiklerini gösterir [135]. Adsorbat konsantrasyonu düşük olduğunda bu model Freundlich'e izoterm karakteristiğini gösterir. Yüksek adsorbat

konsantrasyonlarında Sips modeli, Langmuir modelinin tek tabakalı adsorpsiyon özelliğini belirler [136]. Yani Langmuir ve Freundlich izotermlerini, belirli bir adsorbatın yüksek ve düşük konsantrasyonunda bu iki denklemin dezavantajını iptal eden bir denklemde birleştirir.

Sips izotermi, heterojen yüzeylerde adsorpsiyonu açıklamak için daha uygun bir modeldir [137]. Sips izoterm denklemi boyutsuz heterojenlik faktörü n_S ile tanımlanır. $0<n_S<1$ arasında bir değer aldığında sistemin heterojenliğini açıklamak için kullanılabilir.

Sips izotermini ifade eden lineer eşitlik aşağıda verilmiştir olup üç parametreyi doğrudan elde etmek için deneysel sonuçlar doğrusal biçimde şu şekilde ifade edilir:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0-C}\right) = \frac{1}{n}\ln(p) + \ln\left(a^{\frac{1}{n}}\right) \qquad (5.10)$$

P: Basınç (bar)

C_0: doymuş adsorpsiyon konsantrasyonu

a: adsorpsiyon afinitesidir

n: adsorbat-adsorbent sisteminin heterojenliğini niteliksel olarak karakterize eden boyutsuz bir parametredir.

ln(p)'e karşı ln(C/(C_0-C)) grafiğinden eğim (n) ve kesişme noktası (a) değerleri elde edilir.

5.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sulu çözeltide çözünmüş halde bulunan maddenin, adsorbent madde tarafından tutunma hızını ifade eden adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır [138]. Adsorpsiyonda iki ana süreç meydana gelir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Sözde birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon sürecini tanımlayan basit bir kinetik modeldir ve kafein için yapılan deneysel kinetik çalışmalarında, yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıda gösterilen biçimde ifade edilmektedir:

$$In(q_e\text{-}qt) = Inq_e\text{-}k_1.t \quad [139, 140] \qquad (5.11)$$

Burada;

q_t: Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

q_e: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

k_1: Adsorpsiyon için birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğini ifade eden eşitlikteki t'ye karşı In (q_e-q_t) grafiği çizildiğinde, eğimi k_1 ve ordinatı kesim noktası Inqe olan bir doğru elde edilir [141].

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliği ifadesi:

$$t/q_t = (1/k_2.q_e^2) + t/q_e \quad [142, 140] \qquad (5.12)$$

q_t: Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

q_e: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

k_2: Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)'dir.

t'e karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $1/q_e$ ve ordinatı kesim noktası $1/(k_2.q_e^2)$ olan bir doğru elde edilir [141].

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$q_t = k_i.t^{1/2} + c \qquad (5.13)$$

Buradaki; partikül içi difüzyon hız sabiti (dak^{-2}), C; adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren parametredir. qt'nin $t^{1/2}$' ye karşı çizilen grafiğinin eğimi hız sabitini verirken, kesim noktası ise C' yi verir.

5.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, "thermo" yani sıcaklık ve "dynamic" yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Adsorpsiyon prosesini termodinamik olarak incelemek prosesin uygulanabilirliği açısından önemlidir

[143]. Adsorpsiyon proseslerinin termodinamik parametrelerinin değerlendirilmesi, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) değerleri tahmin edildikten sonra adsorpsiyon doğası ile ilgili bilgilerin elde edilmesini sağlar [64].

Termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerji değişimi ΔG^0 (kJ/mol), entalpi değişimi ΔH^0 (kJ/mol) ve entropi değişimi ΔS^0 (J/molK), aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanır [144]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.14)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0: Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0: Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/molK)

K_d : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \quad (5.15)$$

K_d : Denge sabiti

C_0: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_d aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur [145].

$$\Delta G° = -RT\ln K_d \quad (5.16)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0'ı ve kesişim noktası da ΔS^0'i verecektir [146, 147].

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5.17)$$

ΔH^0'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını gösterirken, negatif ΔS^0 degeri ise, düzenli adsorpsiyonu, bir başka deyişle adsorplanan adsorbatın adsorbent yüzeyinde hareketinin kısıtlandığını gösterir [148].

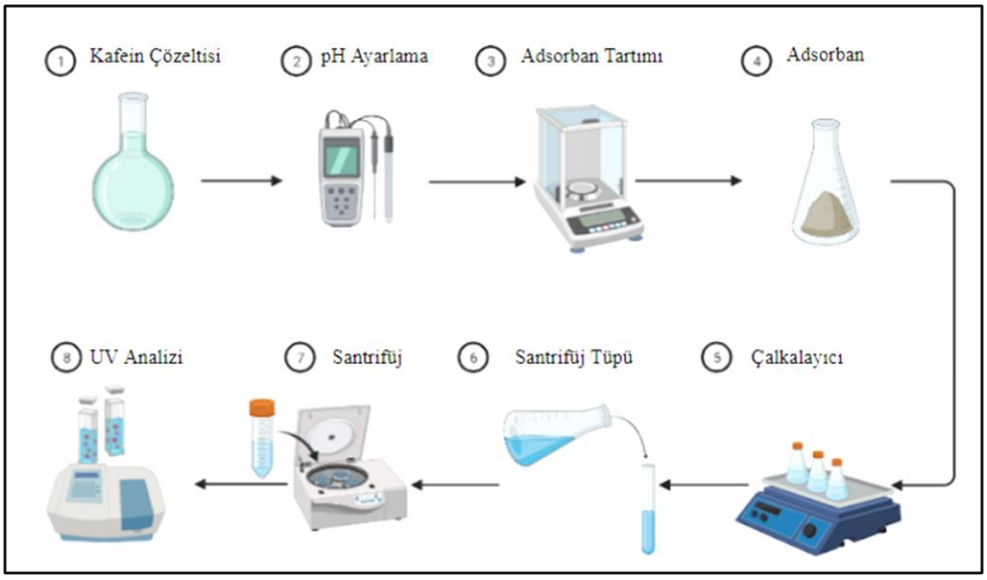
6
DENEYSEL YÖNTEM

6.1 Deneysel Çalışma Prosedürü

Kafeinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için kesikli işletim yöntemi uygulanmıştır. Nedex firmasından temin edilen Keşan yöresine ait H_2SO_4 ile aktive Ca-bentonit 100 μm'lik bir elekten elenerek adsorbent olarak kullanılmıştır.

Deneysel çalışma prosedüründe şekil 6.1'de verilen adımlar sırası ile izlenmiştir. Adsorpsiyon çalışması için, stok çözelti hazırlanmış ve seçilen konsantrasyonlar stok çözeltiden demineralize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Sıcaklık çalışması haricindeki deneysel çalışmalar oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiş olup 0.02'den 0,15 g'a kadar olan adsorbent dozlarının kafein adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. pH'ın kafein adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi pH metre yardımı ile 1 M HNO_3 ya da 1 M NaOH ile ayarlanan 3,60 ila 9,60 arasındaki pH değerlerinde araştırılmıştır. 55-75-85-100 mg/L farklı konsantrasyon aralığında kafein çözeltileri kullanılarak temas süresi, sıcaklık, termodinamik, denge ve kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi optimizasyon çalışmalarında reaksiyon süresi 25 dk ile 360 dk arasında değiştirilerek incelenmiştir.

Termodinamik çalışmalarda 25 ila 45°C sıcaklıklar arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Termodinamik ve kinetik çalışmalar zaman optimizasyonu çalışmasından elde edilen ve denge reaksiyon süresi olarak belirlenmiş olan 60 dk koşullarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1 Asit aktive Ca-bentonit üzerine kafein adsorpsiyonu deneysel çalışma basamakları

Reaksiyon, 140 rpm çalkalama hızında ve oda sıcaklığında orbital karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan katı fazın filtrasyonunu sağlamak için çalkalayıcıdan alınan erlenlerin içerisindeki çözelti 45 mL'lik santrifüj tüplerine aktarılarak 4100 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüj ile ayırma işlemine tabi tutulmuştur.

Çözelti fazındaki kafein konsantrasyonu UV-Spectrofotometri ile spektrofotometrik (λmax=273nm dalga boyunda [149, 150, 151, 152] olarak tayin edilmiştir.

Reaksiyon dengede iken q_e (mg/g) değerleri 6.1 nolu eşitlikteki şekilde hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{6.1}$$

Burada C_0 (mg/L) başlangıç kafein konsantrasyonu iken C_e (mg/L) denge zamanındaki kafein konsantrasyonudur. V (L) çözeltinin hacmi, m (g) adsorbentın kütlesidir.

Asit aktive Ca-bentonit üzerine adsorplanan kafein yüzdesi 6.2 nolu eşitlikten hesaplanmıştır:

$$\%Ads_{Caf} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{6.2}$$

Adsorbentin karakteristik etkinliğini belirlemek için yalancı birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modelleri uygulandı. Sonrasında denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich ve Sips izoterm modelleri kullanılarak incelendi.

Entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest enerjideki (ΔG) değişiklikleri içeren termodinamik parametreler adsorpsiyon sürecini tanımlamak için hesaplandı.

7
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 H_2SO_4 ile Aktive Edilmiş Ca-Bentonit Adsorbentinin Karakterizasyonu

7.1.1 XRF Analizi

Tablo 7.1 Asit aktive Ca-bentonit (%) kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim (%)	Asit Aktive Ca-Bentonit
SiO_2	80,74
Al_2O_3	6,45
Fe_2O_3	1,19
TiO_2	0,67
CaO	1,19
MgO	1,07
Na_2O	0,91
K_2O	0,79
AZ.(LOI)	6,97

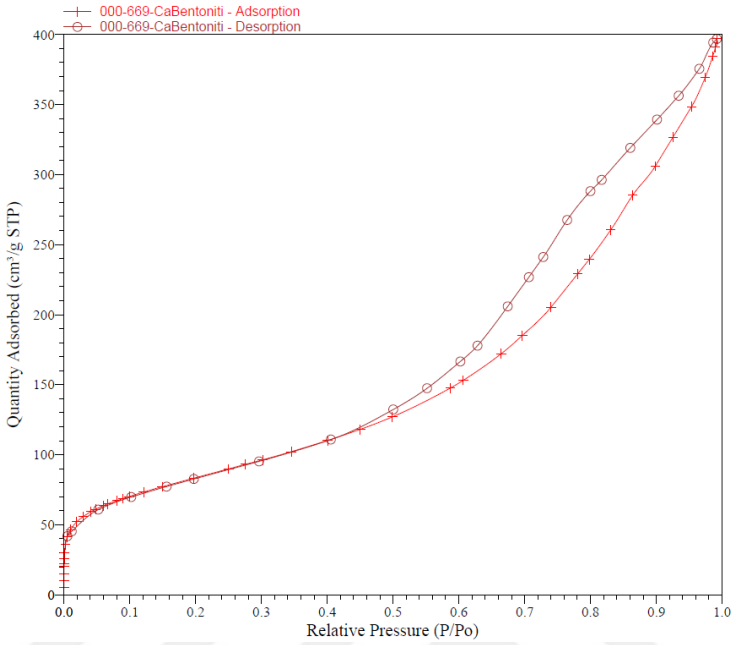
Ca-bentonitin XRF cihazı ile tespit edilen kimyasal bileşimi Tablo 7.1'de gösterilmiştir. Asit aktive bentonitin yapısında ağırlıkça SiO_2 ve Al_2O_3 mineral içeriği yoğun (Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O) minerallerinin ise eser miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir. SiO_2/Al_2O_3 oranının yüksek olması numunenin kristobalit içeriğinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir [153].

7.1.2 BET Analizi

Quantacherome marka Autosorb Automated Gas Sorption System ile tek standart-nokta yöntemi kullanılarak belirlenen BET yüzey alanı 300,9739 m^2 / g, por çapı ise 8,2580 nm olarak ölçülmüştür.

Asit aktive Ca-bentonit için verilen şekil 7.1 adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği ele alındığında mezoporöz gözenek yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır [154, 155]. Ayrıca BET yüzey analizi sonucunda 8,2580 nm olarak belirlenen por

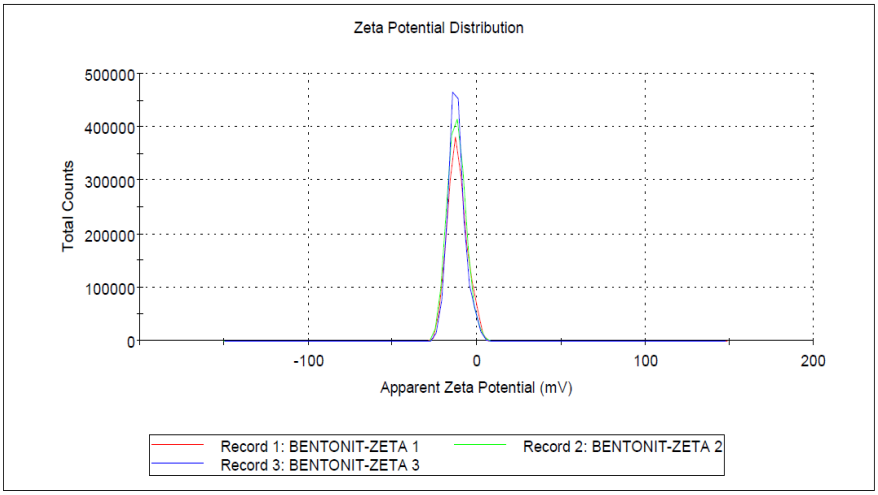
çapı da adsorbent olarak kullanılan Ca-bentonitin mezoporöz bir materyal olduğunu doğrulamaktadır [156].



Şekil 7.1 H_2SO_4 ile modifiye edilmiş Ca-Bentonit adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

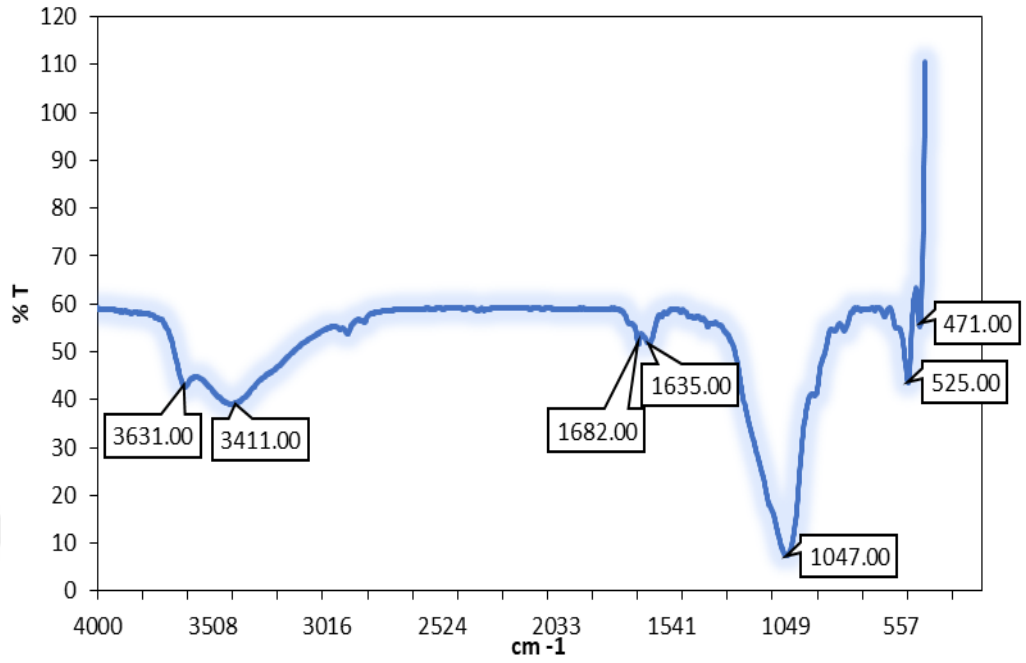
7.1.3 ZETA Analizi

Gerçekleştirilen çalışmada şekil 7.2'de zeta potansiyel grafiği verilen adsorbent olarak kullanılan asit aktive bentonitin zeta potansiyeli -11,4 mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.2 Asit aktive kilin ZETA potansiyeli

7.1.4 FTIR Analizi



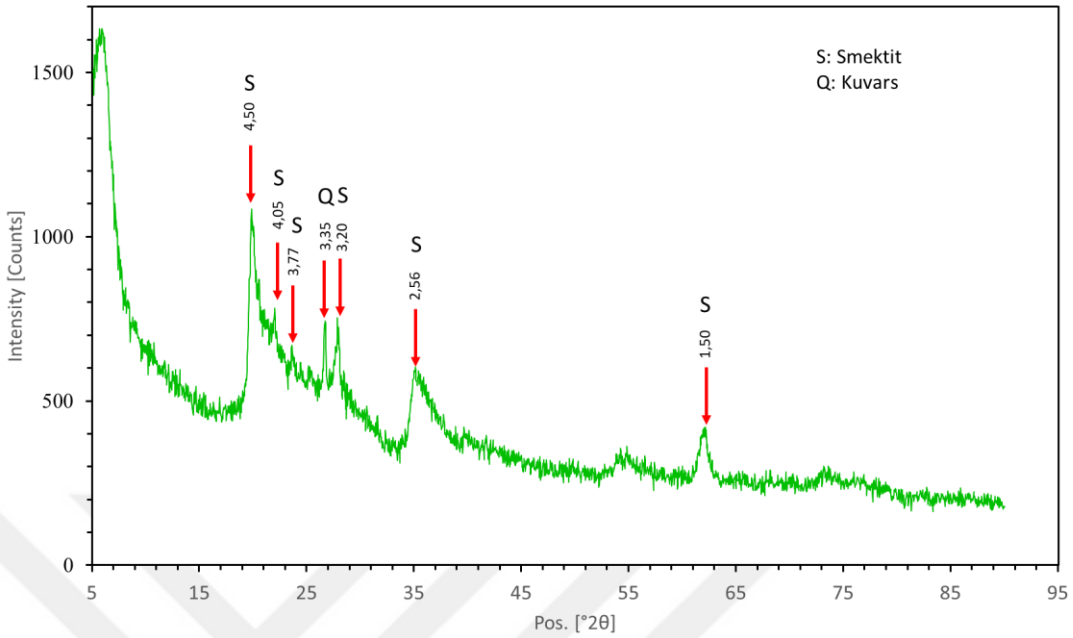
Şekil 7.3 H_2SO_4 aktive Ca-bentonit FTIR analizi

Kil mineralleri üzerinde FTIR analizi yapılırken frekans aralığı 4000-400 cm^{-1} olup, analiz sonucunda bentonitin önemli fonksiyonel grupları olan hidroksil, karboksil, SiO gibi gruplar bu bant üzerinde belirlenmiştir. Şekil 7.3'te bant üzerinde işaretli piklerin temsil ettiği bileşikler aşağıdaki 7.2 nolu tabloda verilmiştir.

Tablo 7.2 H_2SO_4 aktive Ca-bentonit FTIR frekans tablosu

Frekans	Fonksiyonel Grup
3631,00	(O-H)
3411,00	(O-H)
1682,00	(C=O)
1635,00	(C=O)
1047,00	(Si-O)
525,00	(Si-O-Al)
471,00	(Si-O-Mg)

7.1.5 XRD Analizi



Şekil 7.4 H_2SO_4 aktive Ca-bentonit XRD analizi (CuKα 2θ, deg)

Adsorpsiyon işlemi öncesi asit ile aktive edilen bentonit numunesi işlenmeye hazır hale getirildikten sonra XRD analizi yapılmıştır. Analiz 5-90 açılar arasında yapılmış ve oluşan pikler tablo 7.3'te ve şekil 7.4' deki grafikte gösterilerek değerlendirilmiştir. Kil numunesinde 21,92°, 35,04°, 62,07° açılarda bentonit karakteristik pikleri gözlenmektedir. Ancak 26.63° açıda kuvars mineraline ait zirveye karşılık gelmektedir [157].

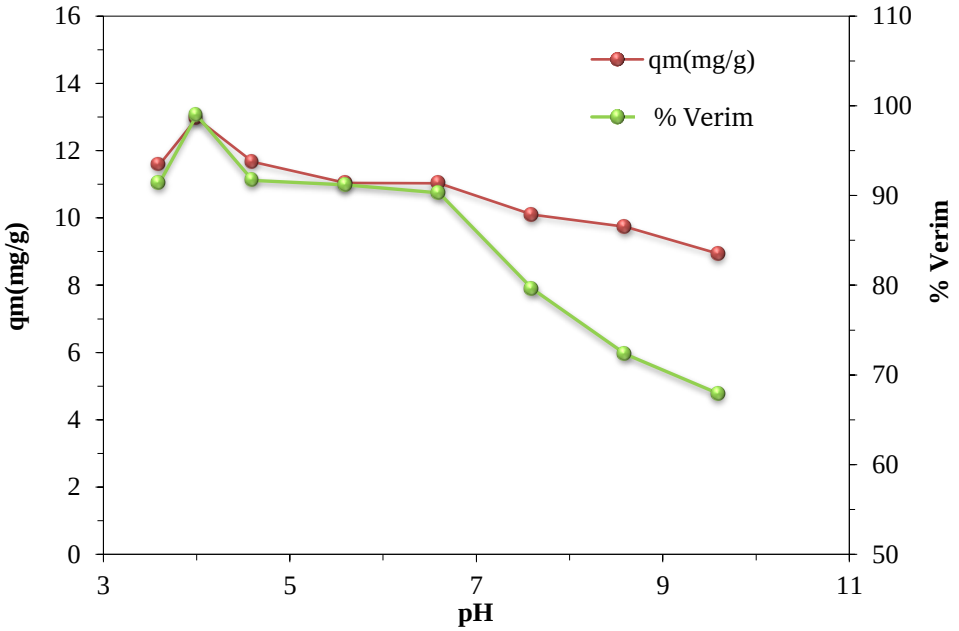
Tablo 7.3 Asit aktive Ca-bentonit XRD analizi pikleri

Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,7446	579,37	0,1299	4,49649	100,00
21,9256	278,55	0,1948	4,05390	48,08
23,6010	149,09	0,3897	3,76978	25,73
26,6369	275,17	0,1624	3,34661	47,49
27,8612	255,05	0,4546	3,20227	44,02
35,0435	248,97	0,2922	2,56067	42,97
62,0661	157,52	0,5196	1,49542	27,19

7.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi

7.2.1 Adsorpsiyon Üzerindeki pH Etkisi ve Bağlanma Mekanizması

pH, katyon veya anyonların sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonuna etki etmektedir [158]. Bu nedenle adorpsiyondaki adsorplanan maddenin ve adsorbentin denge pH değerlerinde nasıl davrandığını ortaya koymak gerekir. Kafein zayıf bir elektrolittir ve bu sebepten kaynaklı olarak iyonizasyonu büyük ölçüde pH'a bağlıdır [159, 59].



Şekil 7.5 T=25°C, C_0=15 ppm, m=0,05 g koşullarında pH değişiminin q_m üzerindeki etkisi

Şekil 7.5'te verilen grafik incelendiğinde kafeinin adsorpsiyonu denge pH değeri artması ile birlikte azalmış olduğu görülmektedir. Sonuç olarak sulu çözeltiden Ca-bentonit kil üzerine kafein adsorpsiyonunu pH değişimi etkilemektedir.

pH'ın adsorpsiyon süreci üzerine olan etkisinin araştırılması, 15 ppm kafein çözeltisi için, 25°C'de ve 0,05 gram asit aktive Ca-bentonit ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbentin yüzey yükü ve çözeltideki iyon konsantrasyonu ortamın pH'ına bağlı olarak değişebileceğinden, pH adsorpsiyon süreçlerinde en önemli parametrelerden biridir ve adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir [160, 161]. Çalışmamızda kafein için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 4'te gerçekleştiği göstermiştir. pH 4'te Ca-bentonitin kafein için

adsorpsiyon kapasitesi 12,96 mg/g, verim ise %98,4 bulunurken, pH 4'ten sonra adsorpsiyon kapasitesi azalmaya başlamıştır.

Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonunun pH arttıkça azalmakta olduğu görülmektedir. Böylece bentonit asidik (anyonik) kafein ile kuvvetli etkileşim göstermektedir. Diğer yandan, pH arttıkça OH- iyonları derişimi arttığı için kilin yüzeyindeki negatif yük miktarı da artmaktadır. Dolayısıyla yüksek pH'larda anyonik kafeinin bu iyonlar arası itme kuvveti artacağından düşük adsorpsiyon gözlenmektedir.

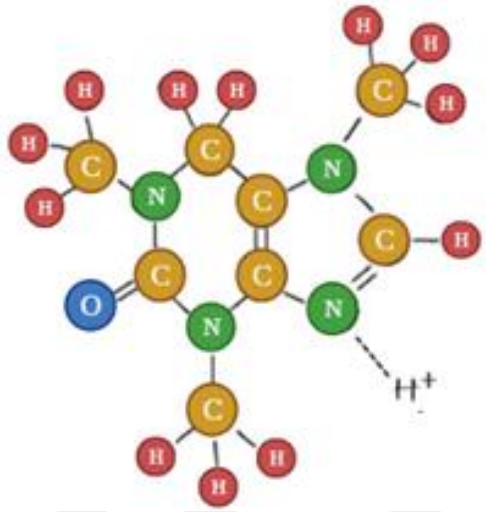
Öte yandan kafein, 25 C'de 14.0' e eşit pKa ile zayıf bir elektrolittir [3, 5]. pKa değerinden büyük pH değerlerinde çözeltideki kafein daha çok iyon halinde bulunmaktadır. Bunun yanında pH değeri pKa değerinden azaldıkça çözeltideki kafeinin moleküler halde bulunma yüzdesi artmaktadır [162]. Kafeinin moleküler halde bulunması katı faz yüzeyine daha kolay tutunmasını sağlayabilmektedir. Yüksek pH değerlerinde elde edilen düşük adsorpsiyon kapasitesi, kafeinin bu pH değerlerinde daha çok iyon halinde bulunmasından ve adsorpsiyonunun zorlaşmasından olduğu düşünülmektedir ve sulu çözeltideki bu moleküler yapı pH<pKa olduğunda mevcuttur [163].

Çoğu çalışmada asidik ya da nötr bir ortamda kafein adsorpsiyonunun daha iyi verimle gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [1, 3, 5, 156, 164, 165, 166]. Gerçekleştirilen çalışmalarda kafein adsorpsiyonunun, 5-7 pH aralığında nispeten tutarlı olduğu ortaya çıkmıştır. Daha bazik bir pH'ta, daha yüksek konsantrasyonlarda var olabilecek hidroksil iyonları, adsorbent üzerindeki asidik bölgelere sorpsiyon için kafein ile rekabet etme eğilimindedir [167].

Optimum pH değeri olarak 4 seçilmiş ve sonraki çalışmalar bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

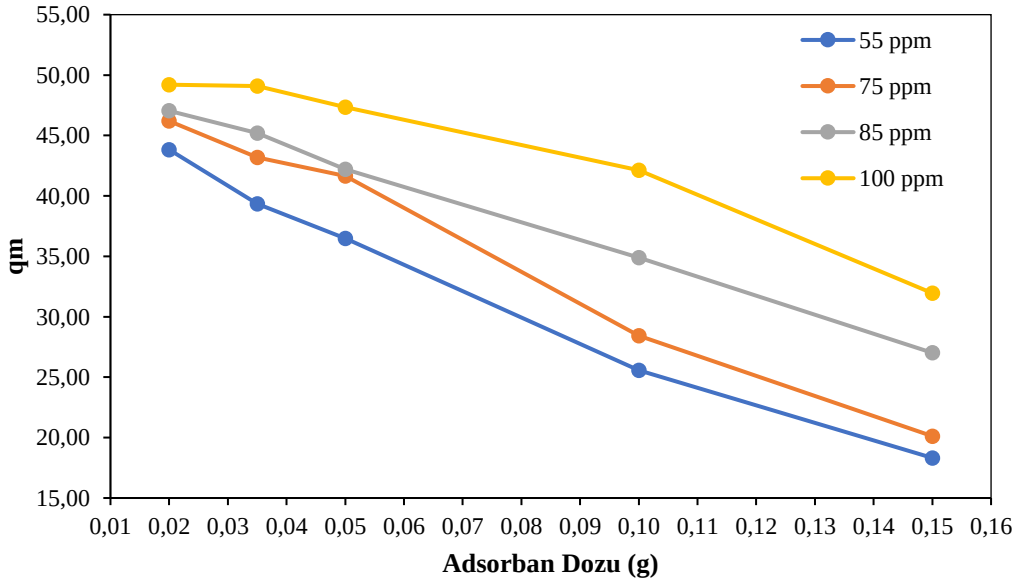
Ayrıca pH, adsorbentin yüzey yükünü, adsorbattaki fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesini etki etmesi dolaylı yoldan adsorpsiyon mekanizmasını da etkilemektedir [159]. Bazı adsorbentler üzerinde, pH'ın kafein adsorpsiyonu üzerinde çok az etkisi olsa da bu çalışmada olduğu gibi bazı çalışmalar, elektrostatik itme nedeniyle yüksek pH değerleri ile kafein adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir [168, 169].

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan asitle aktifleştirilmiş bentonitin zeta potansiyeli -11,4 mV olarak ölçülmüştür. Negatif yüzey yükü, kafein molekülündeki nitrojen atomu üzerindeki pozitif yükün, adsorbentin negatif yüklü fonksiyonel grupları ile elektrostatik bir etkileşim kurmasını destekler [170]. Kafein yüksek bir dipol momentine sahiptir ve nitrojen atomunun pozitif yükü [171], herhangi bir negatif polarize fonksiyonel grupla elektrostatik olarak etkileşir [172]. Bu elektrostatik çekim, dipol momentinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.6 Kafeinin (CAF) adsorbent ile etkileşiminin şematik gösterimi

7.2.2 Adsorbent Dozu ve Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi



Şekil 7.7 Adsorbent dozu optimizasyonu (T=25°C, pH 4, t=25 dk karıştırma hızı = 140 rpm)

Kafein giderimi üzerinde adsorbent dozajı optimizasyonunu gerçekleştirmek yürütülen deneyler sonucunda optimum adsorbent dozu 0,05 g olarak belirlenmiştir.

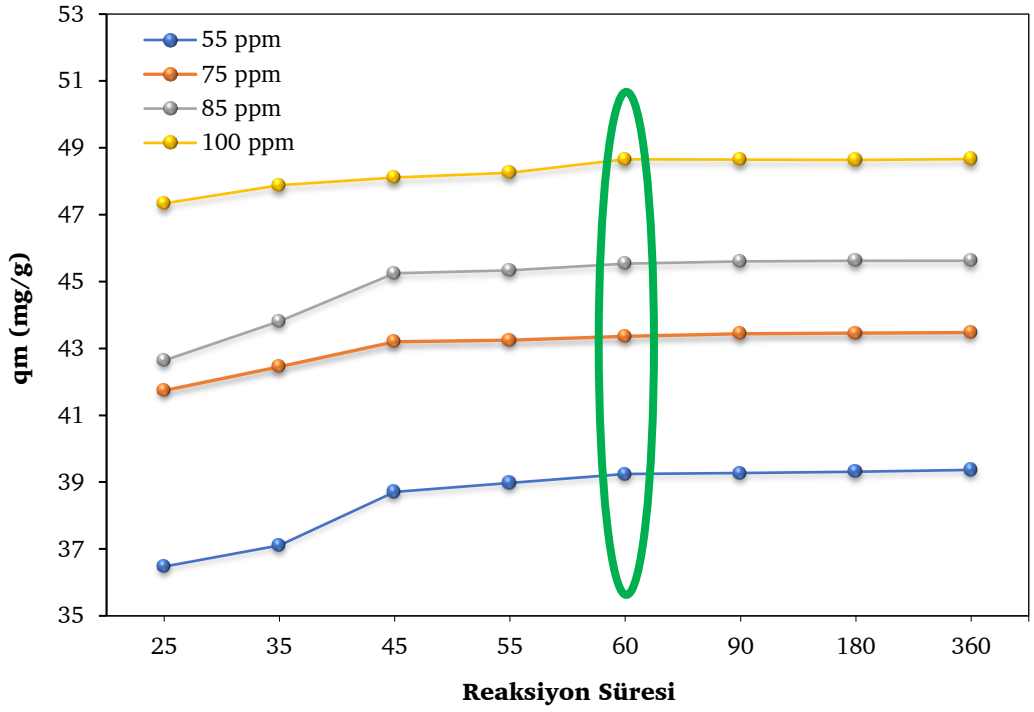
Yapılan deneyler sonucunda kafein adsorpsiyonu veriminin (%) artan bentonit miktarıyla arttığı belirlenmiştir. Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimine ve maksimum adsorplama kapasitesine olan etkisi şekil 7.7'de verilmektedir.

Sulu çözeltideki kafeinin maksimum adsorplanma kapasitesinin artan adsorbent miktarıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Optimum adsorbent miktarı 0.05 g L^{-1} olarak belirlenmiştir. 55-75-85 ve 100 ppm kafein çözelti konsantrasyonlarında gerçekleştirilen çalışmada 0.05 g L^{-1} için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla **36,47 - 40,38 - 42,21 - 47,34** mg/g olarak, % verim ise sırasıyla **% 68,14 - % 50,85% - 47,18** olarak tespit edilmiştir. 0,05 g L^{-1} değerinin üzerine çıkıldığında maksimum adsorpsiyon kapasitesi gözle görünür bir şekilde azalmaktadır.

Gil, A.,Korili, S.A., García, A.M., Taoufik, N.'nın 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada granüler aktif karbon ile kafein adsorpsiyonu üzerinde gerçekleştirilen deneylerde optimum adsorbent dozajı 0,05 g/L olarak belirlenmiştir. pH 6, 25 ^{o}C, 60 dk reaksiyon süresi ve 0,05 g/L adsorbent kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 88 mg/g olarak bulunmuştur.

7.2.3 Temas Süresi ve Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

25,35,45,55,60,90,180 ve 360 dakikalık zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalarda kafeinin başlangıç konsantrasyonu ile denge zamanı etkileşimi incelenmiştir. Kafeinin giriş konsantrasyonu ile uzaklaştırılma kapasitesi değişimi şekil 7.8'de verilmektedir.



Şekil 7.8 Kafeinin farklı sıcaklıklarda Ca- bentonit kili üzerine adsorpsiyonu (Co = 100 mg/L; m = 0,05 g; T = 25 °C; karıştırma hızı = 140 rpm, pH=4)

Şekil 7.8 incelendiğinde; kafeinin asit aktive Ca-bentonit üzerine 25°C'de adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı zaman ilerledikçe arttığı ve yaklaşık bir saat içinde dengeye ulaştığı görülmektedir. Şekil 7.8'den denge zamanı 60 dakika olarak belirlenmiş ve gerçekleştirilecek tüm kesikli adorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin başlarında adsorpsiyon hızında artış olurken dengeye yaklaşınca adsorpsiyon hızında düşüş olmuştur. Bu durum Ca-bentonit üzerine kafein adsorpsiyonunda dengeye yaklaşırken kafeinin bentonit dış yüzeyine tek tabakalı tutunmasının ardından partiküller arası difüzyonla daha iç yüzeylere geçiş yaptığını göstermektedir. Bu durum difüzyon incelemelerinde açıklanmıştır.

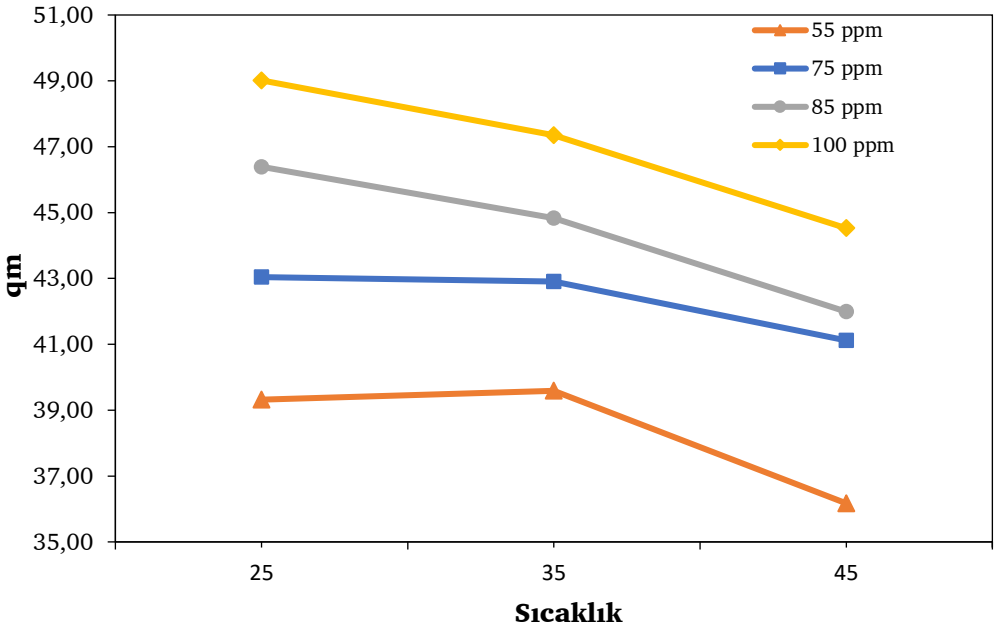
Kafein adsorpsiyon kinetiği, incelenen koşullarda hızla adsorbe edildiğini göstermiş, denge zamanı kafein için 60 dakika temas süresinde sağlanmıştır [140]. Dengedeki kafein adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 39,24 mg/g, 43,36 mg/g, 45,24 mg/g, 48,65 mg/g deneysel uzaklaştırma verimleri sırası ile % 72,81 - %65,80 - %52,85 - 49,65 olmuştur.

7.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise adsorpsiyonun uzaklaştırma verimi azalan sıcaklıkla artacaktır. Yani ekzotermik olarak yürüyen adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapitesinin azalması, endotermik olarak yürüyen adsorpsiyon prosesinde ise adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile artışı beklenen bir sonuçtur.

55-75-85-100 ppm başlangıç koşullarında 0,05 g bentonit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon süresi 60 dk ve pH 4 olacak şekilde optimum olarak daha önceden belirlenmiş olan deneysel koşullarda çalışılmış ve sonuçlar şekil 7.9'da garfiğe dökülmüştür.

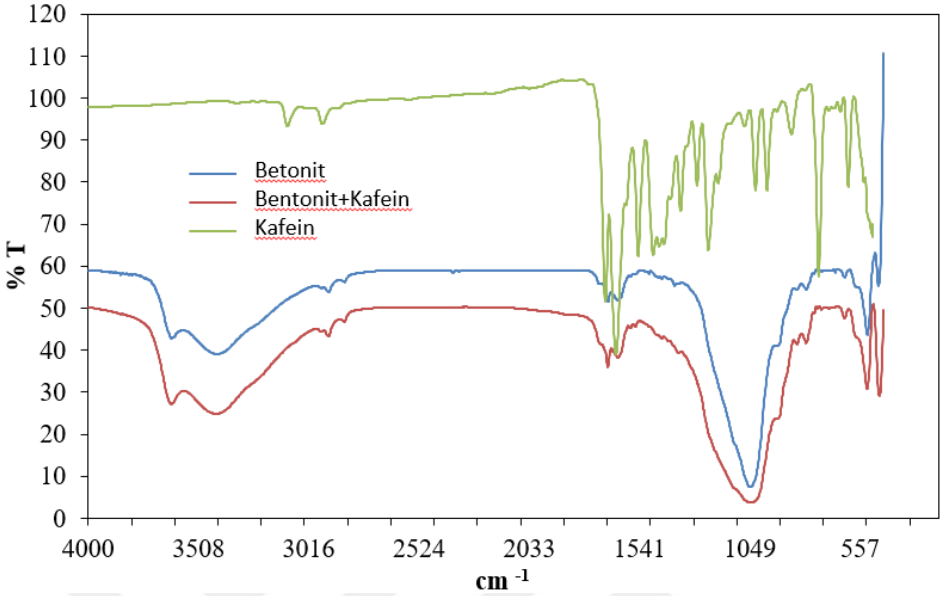
25-35-45 °C sıcaklıklarda sırası ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını ortaya koymuştur. Bu durum reaksiyonun ekzotermik olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 7.9 Kafeinin Ca- bentonit kili üzerine adsorpsiyonu sıceklık optimizasyonu (m = 0,05 g; t=60 dk, pH=4, karıştırma hızı = 140 rpm)

7.3 Adsorpsiyon Sonrası Karakterizasyon

7.3.1 FTIR Analizi



Şekil 7.10 Kafein adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için 400 ila 4000 cm^{-1} bölgesinde Fourier transform kızılötesi spektroskopisi analizi.

Asit aktive Ca-bentonit ve kafein adsorplamış asit aktive Ca-bentonit FTIR analizi yapılırken 4000-400 cm^{-1} frekans bant aralığındaki pikler değerlendirilmeye alınmış ve analiz sonucunda bentonitin önemli fonksiyonel grupları olan hidroksil, karboksil, SiO gibi gruplar bu bant üzerinde belirlenmiştir. Şekil 7.10'da ifade edilen kafein adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında bentonit numunelerinin FTIR spektrumlarındaki düşük ve yüksek dalga sayılarına sahip bantlar, kimyasal bağların bükülme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanır [173].

3400-3600 cm^{-1} bant aralığındaki pikler, oktahedral OH^- gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanır. Bu açıdan FTIR spektrumundan elde edilen ilk tepe noktası olan 3627 cm^{-1}, hidroksil -OH gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [173, 174, 175].

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları incelendiğinde, 1600-1800 cm^{-1} aralığında tespit edilen kafeinin (1682-1634 cm^{-1} C=O) karakteristik piklerinin, adsorpsiyon sonrasında kil yapısında da bulunduğu belirlendi. Ayrıca 1362 cm^{-1}'deki C-N, kil üzerinde kafein adsorpsiyonunu gösterir.

Silikat minerallerinde görülen 1100-900 cm^{-1} bandı minerallere göre değişir ve mineralin tanımlanmasında faydalıdır.

Bentonit gibi killerin FTIR spektrumlarında Si-O'nun elde edildiği bant genellikle 1040 cm^{-1} civarındadır ve 1100-1000 cm^{-1} bandındaki pikin Si-O gerilme titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir [174, 176, 177].

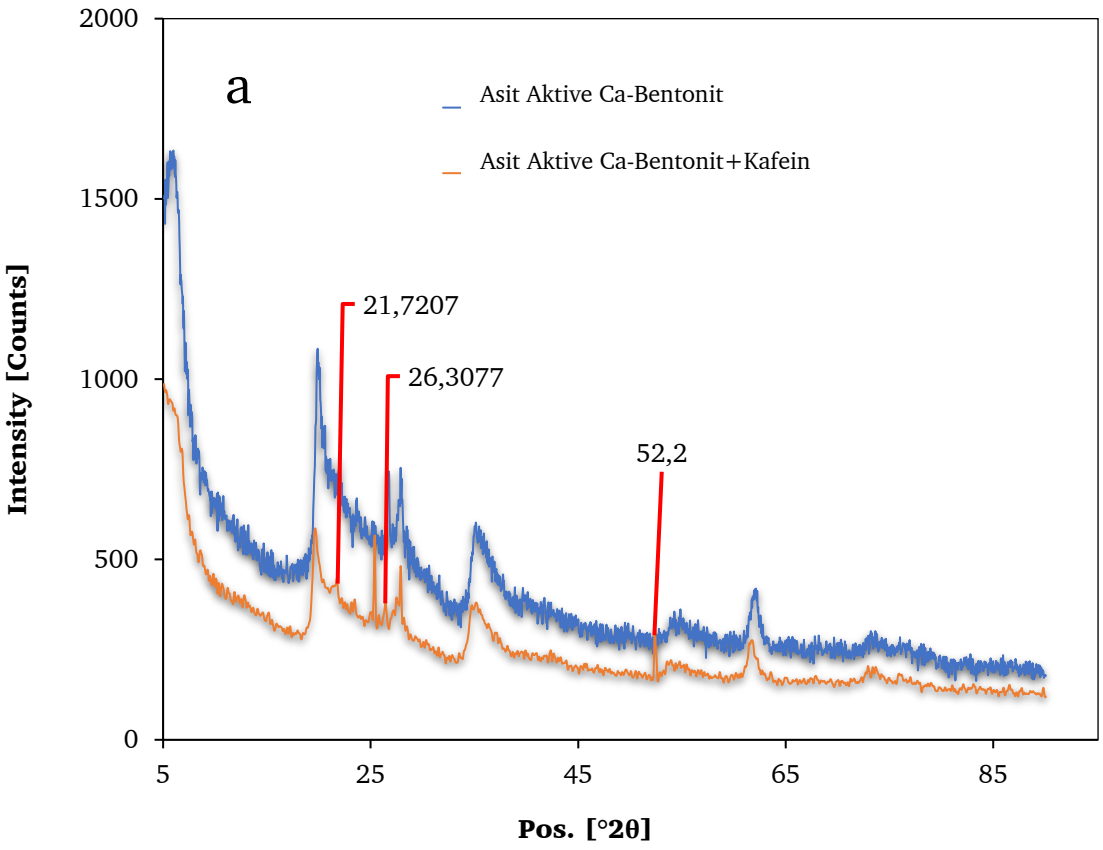
798 cm^{-1} dalga boyundaki pikler silikanın Si-O gerilmesini gösterirken [178], 520-600 cm^{-1} bandında tetrahedral yapıda Si-O-Al göstergesidir [177].

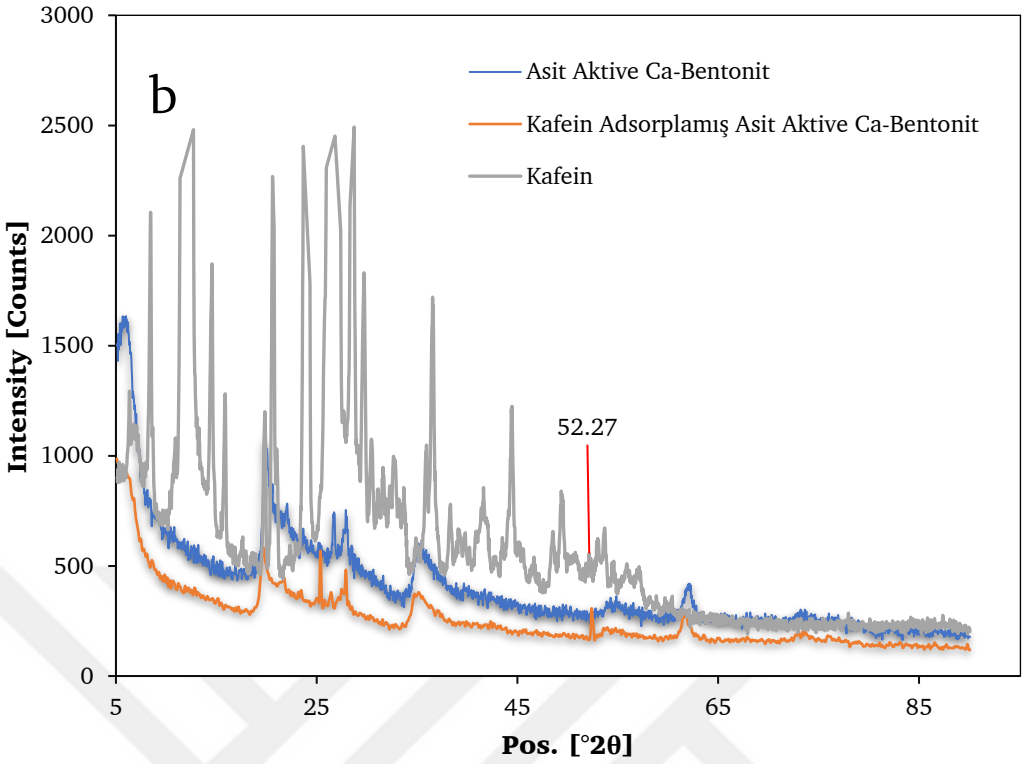
Si-O-Mg deformasyonu 474 cm^{-1} dalga boyunda açıkça görülmektedir [176, 177].

600-1700 cm^{-1} arasında, ağırlıklı olarak kafein için alkaloid bölgesidir.

7.3.2 XRD Analizi

Adsorpsiyon işleminden önce asit ile aktive edilen bentonit numunesi işlemeye hazır hale getirildikten sonra XRD analizi yapılmıştır. Analiz 5-90° açı arasında yapıldı ve oluşan pikler şekil 7.11 ile verilen grafikte gösterilerek değerlendirilmiştir.





Şekil 7. 11 a) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Ca- bentonit XRD analizi karşılaştırması b) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Asit aktive Ca-Bentonit ve kafein XRD analizi karşılaştırması

Tablo 7.4 Kafein adsorplamış Ca-Bentonit XRD analizi pikleri

Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,4867	270,61	0,2598	4.55542	100,00
21,6690	104,93	0,1624	4.10132	38,77
25,2807	248,15	0,1299	3.52299	91,70
26,3475	72,05	0,1624	3.38271	26,63
27,8063	187,93	0,1299	3.20847	69,44
34,6374	123,35	0,2598	2.58976	45,58
35,0646	123,34	0,2273	2.55919	45,58
52,2723	125,36	0,1299	1.75012	46,32
61,7423	107,48	0,2598	1.50248	39,72
63,4591	26,88	0,1948	1.46591	9,93

Kil örneğinde 21,92°, 35,04°, 62,07° açılarında bentonit karakteristik pikleri görülmektedir. 26,63° açı ise kuvars mineraline ait pike karşılık gelmektedir [157, 179].

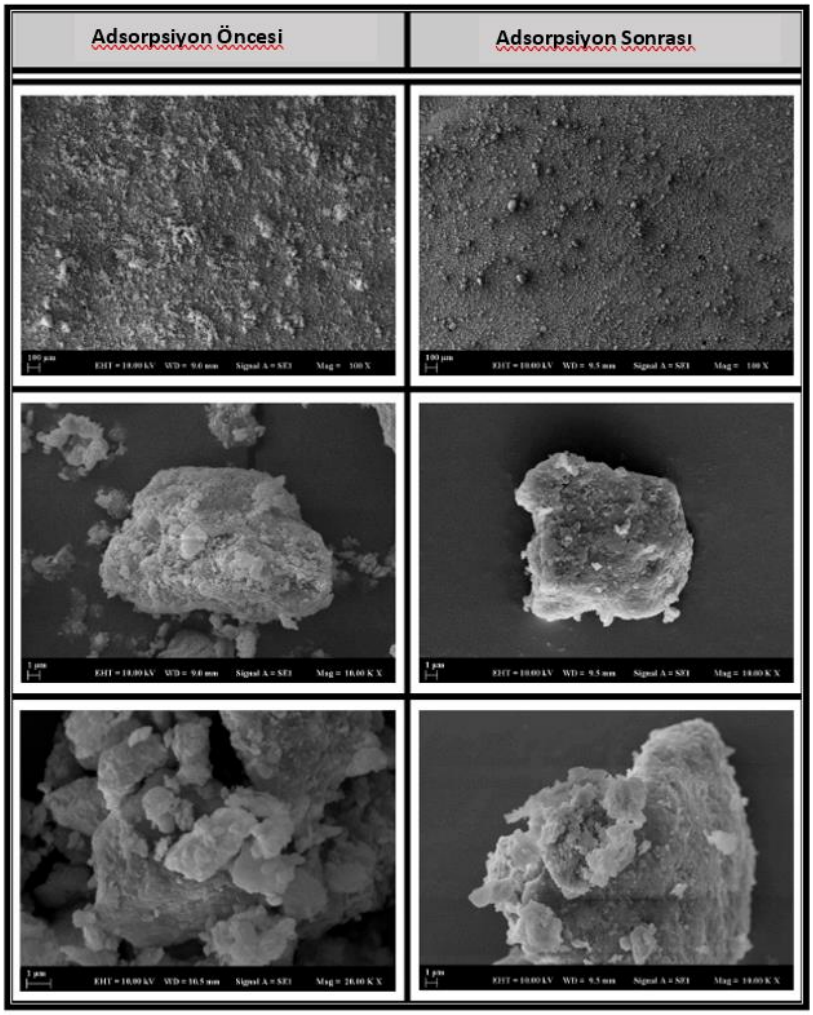
52,27° pikinin adsorpsiyon öncesinde bentonite XRD analizinde görülmemiş olması ve aynı bölgeden kafeinin pikinin oluşu bu piki kafeinin verdiğini göstermektedir.

7.3.3 SEM Analizi

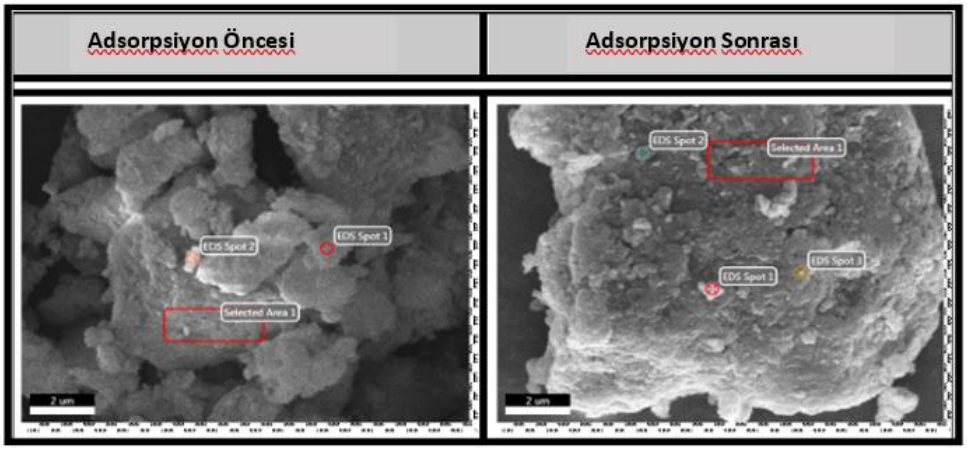
Çalışmada kullanılan asit aktive Ca-bentonitin yüzey yapısı taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiş ve şekil 7.12'de görüntüleri verilmiştir. Yüzeyindeki porlu yapı mikrografikte açıkça görünmektedir.

Kafein adsorpsiyonu sonrasında tekrar yapılan SEM analizi neticesinde şekil 7.12'deki görüntüler elde edilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde gözeneklere tutunan kafeinler sebebiyle adsorpsiyon öncesindeki poroz yapının kaybolduğu açıkça görülmektedir.

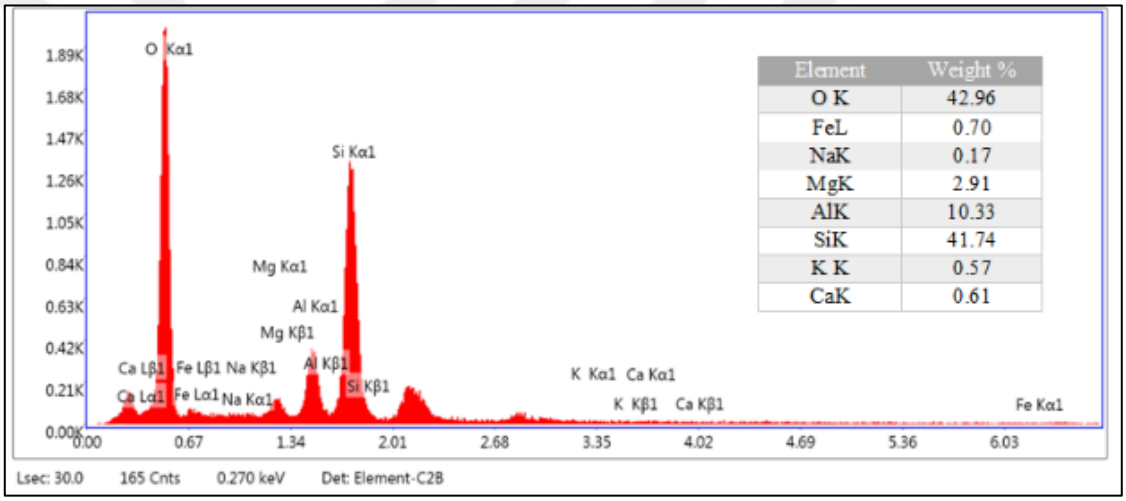
Ayrıca şekil 7.14 ve 7.15'te verilen EDS analizleri incelendiğinde bentonite kilinin yapısında bulunmayan nitrojen (N) ve karbon (C) piklerinin kafein adsorpsiyonundan sonra tespiti, kil üzerinde kafeinin varlığını kanıtlamaktadır.



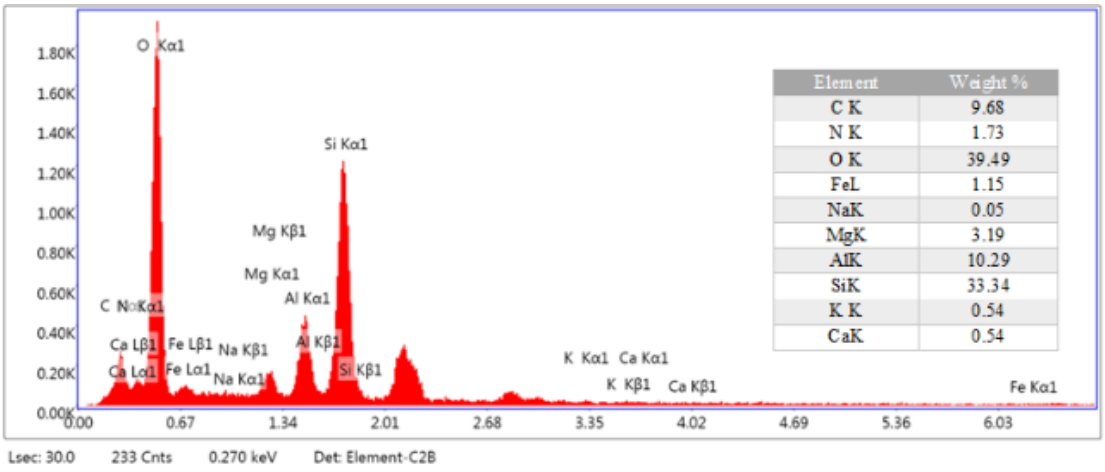
Şekil 7.12 Asit Aktive Ca-Bentonit adsorpsiyon öncesi ve sonrası belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 7.13 Asit aktive Ca-bentonit adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDS analiz görüntüleri



Şekil 7.14 Adsorpsiyon öncesi selected area 1 için EDS analizi



Şekil 7.15 Adsorpsiyon sonrası selected area 1 için EDS analizi

7.4 Adsorpsiyon Kinetiği

7.4.1 Yalancı Birinci ve Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Sözde birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon sürecini tanımlayan basit bir kinetik model olup kafein için yapılan deneysel kinetik çalışmalarında, yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

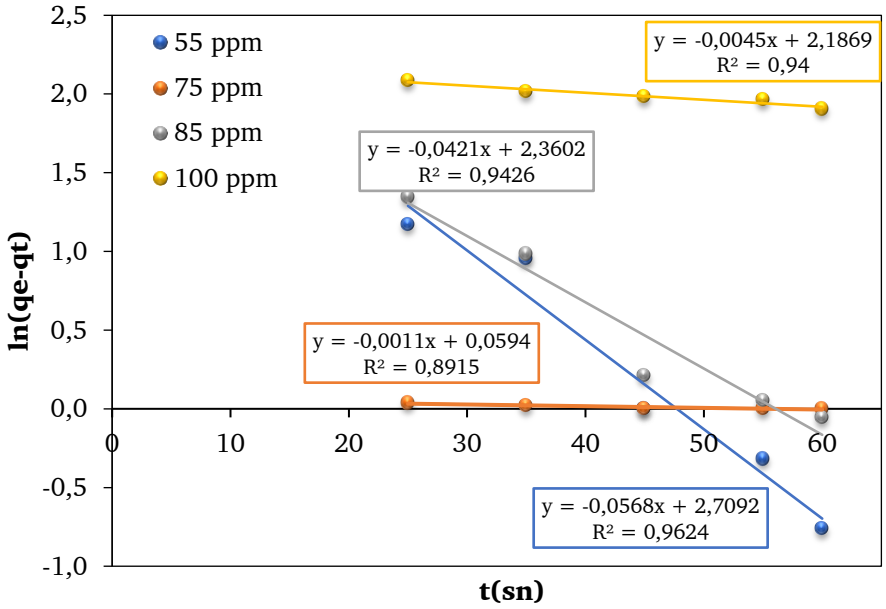
Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ile Ca-bentonit'in kafein adsorpiyonunun elde edilen deneysel verilere uygunluğu test edilmiştir. 25°C'de asit aktive Ca-bentonit ile kafein adsorpsiyonunun verileri şekil 7.16 ve 7.17'de grafiğe dökülmüş elde edilen kinetik veriler incelenmiş ve kinetik çalışma sonuçları tablo 7.5 'te verilmiştir. En uygun kinetik model, yüksek belirleme katsayısı (R^2) ile tanımlanmıştır.

Tablo 7.5 incelendiğinde kafein için yapılan adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu hesaplanan regresyon katsayıları karşılaştırıldığında deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Bentonit ile kafein adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model en uygunluğu, yalancı birinci dereceden modele kıyasla 1'e yakın bir R^2 değerine sahip olmasıdır. İkinci dereceden kinetik modelin k_2 reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, artan konsantrasyon ile arttığı gözlemlenmiştir. Bu etkinin temel sebebi, başlangıçtaki kafein iyonu derişimlerinin artması ile sürücü gücün artıp adsorpsiyon hızının da artması olmuştur [180].

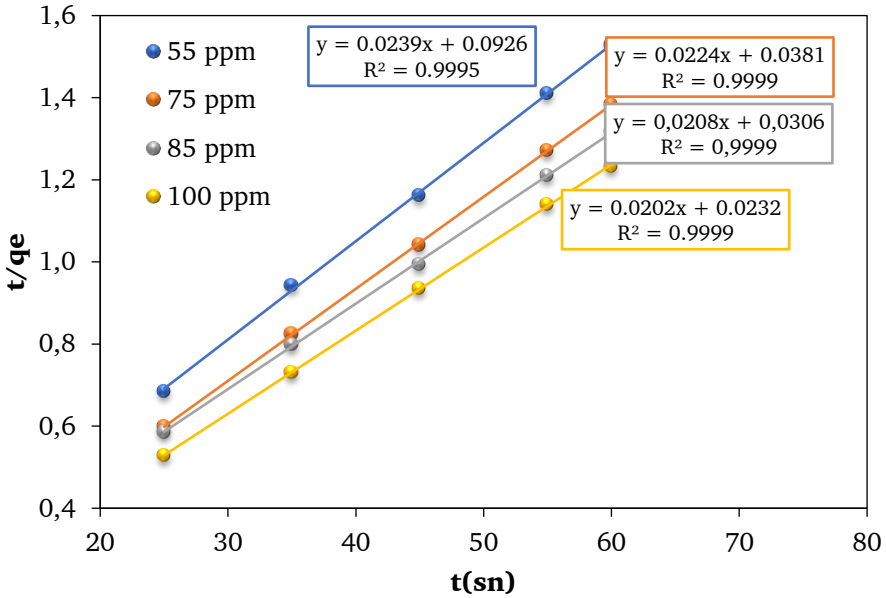
Tablo 7.5 Kafein'in Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden ve sahte ikinci dereceden parametreler

Konsantrasyon aralığı (ppm)	Birinci Dereceden			İkinci Dereceden		
	qe(mg/g)	K_1 (dk^{-1})	R^2	qe^2(mg/g)	K_2 (g/mg.dk)	R^2
55	15,02	0,00095	0,9624	1750,67	0,00617	0,9995
75	10,59	0,00070	0,9426	1992,98	0,01317	0,9999
85	1,06	0,00002	0,8915	2311,39	0,01410	0,9999
100	8,91	0,00008	0,9400	2450,74	0,01759	0,9999

Bu, ortaya çıkan kafein kirleticisinin adsorpsiyon kinetiğinin, sözde ikinci dereceden kinetik model ile iyi bir şekilde tanımlanabileceğini göstermektedir.



Şekil 7.16 Kafeinin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonuna uygulanan sözde birinci dereceden kinetik model



Şekil 7.17 Kafeinin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonuna uygulanan sözde ikinci dereceden kinetik model

Ayrıca daha önce farklı adsorbent maddeler kullanılarak yapılan kafein adsorpsiyonu çalışmalarının deneysel veriler sonucunda elde edilen kinetik modellerde çalışmaların yalancı ikinci dereceden kinetik model uyumlu olması çalışmamızın yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu çıkmasını desteklemektedir [1, 2, 4, 5, 64, 165, 166, 181, 182, 183].

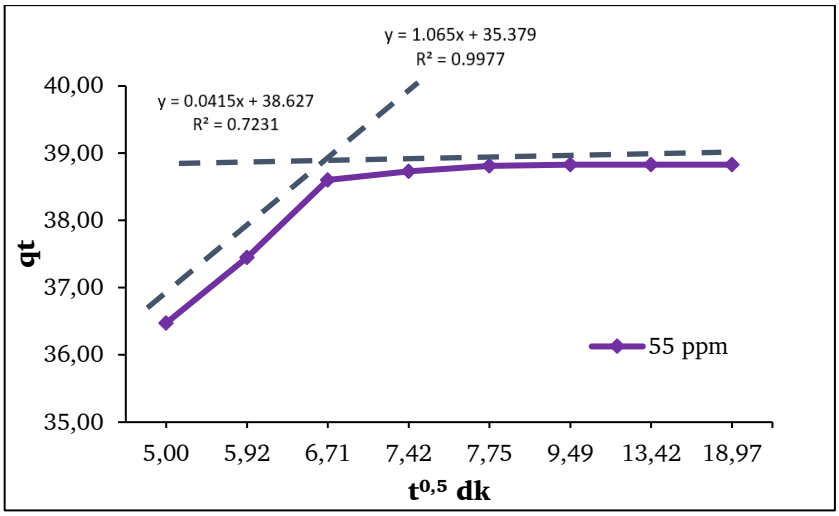
Bu, adsorpsiyon prosesinin elektrostatik çekimler, istifleme (çekici etkileşimler (aromatik halkalar arasındaki çekici, kovalent olmayan etkileşimler)), hidrojen bağı oluşumu ve adsorbent ile adsorbat arasındaki Van der Waals kuvvetleri gibi çeşitli etkileşimlerle kimyasal adsorpsiyondan biri olduğu anlamına gelir.

Hem yalancı birinci dereceden hem de yalancı ikinci dereceden kinetik modellerinin korelasyon değerinin yüksek olması fiziksel adsorpsiyon destekli kimyasal adsorpsiyon olduğu sonucunu desteklemektedir.

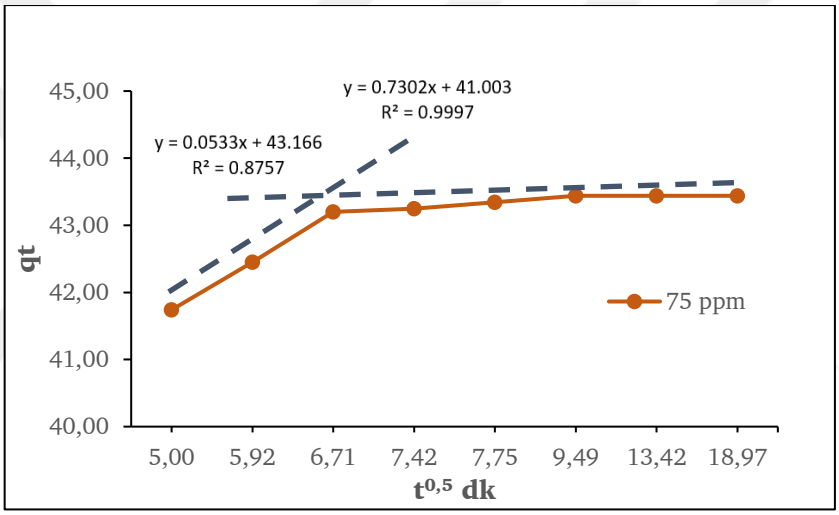
7.4.2 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon adsorpsiyon sürecindeki kütle transferi için önemli bir süreçtir. Adsorpsiyon mekanizmaları üç adımı içerebilir: film difüzyonu, gözenek difüzyonu veya partikül içi difüzyon ve adsorbatın adsorbentin iç kısmına adsorpsiyonu. Kafeinin adsorbent üzerine difüzyon mekanizması, Weber ve Morris (1963) tarafından önerilen partikül içi difüzyon modeli uygulanarak araştırılmıştır. qt'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği doğrusal ilişkiyi karşılıyorsa ve orijinden geçiyorsa, deneysel verilerde parçacık içi difüzyonu hakimdir. Aksi takdirde, parçacık içi ile birlikte başka bir mekanizma difüzyon da söz konusudur.

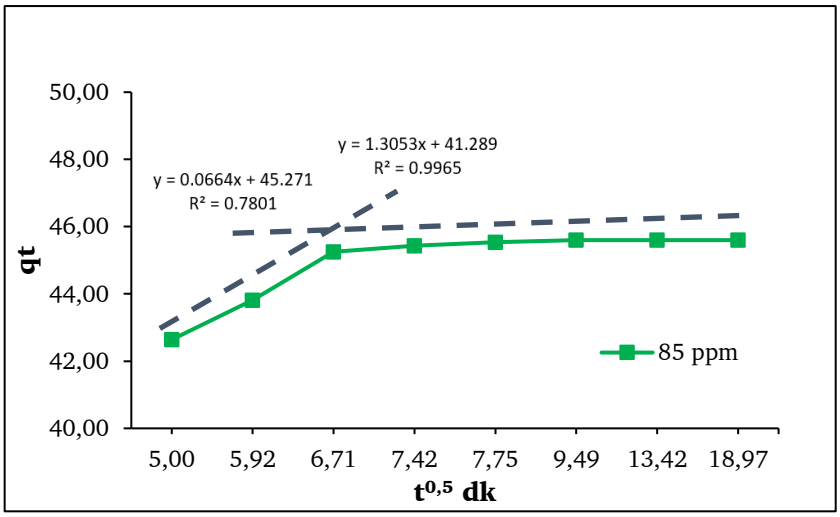
Düşük adsorbent dozlarında adsorpsiyon kapasitesi temas süresine bağlı olarak hızlı değişir ancak adsorbent dozu arttığında reaksiyon süresine bağlı olarak nipeten daha yavaş bir değişim söz konusudur. Bu durum, yüksek adsorbent dozlarında adsorbent taneciklerinin etkileşimi ve yumaklaşmasının bir sonucu olarak adsorbent maddenin toplam yüzey alanında bir azalma oluşması ve difüzyon yolunun uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir.



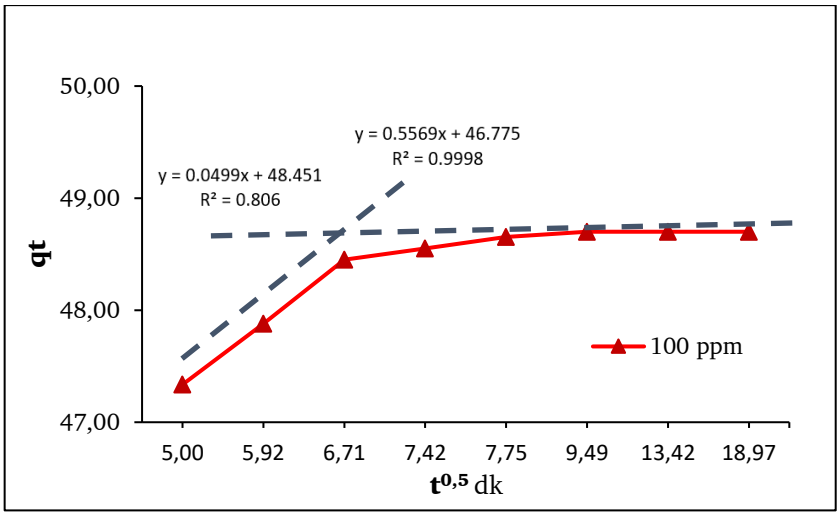
Şekil 7.18 25 °C ve 55 ppm koşullarındaki difüzyon modeli



Şekil 7.19 25 °C ve 75 ppm koşullarındaki difüzyon modeli



Şekil 7.20 25 °C ve 85 ppm koşullarındaki difüzyon modeli



Şekil 7.21 25 °C ve 100 ppm koşullarındaki difüzyon modeli

Tablo 7.6 Difüzyon modeli parametreleri (25 °C ve 55-100 ppm)

1.Adım				**2.Adım**		
C_o (mg/L)	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2
55	1,0650	35,379	0,9997	0,0415	38,627	0,7231
75	0,7302	41,003	0,9997	0,0533	43,166	0,8757
85	1.3053	41,289	0,9965	0,0664	45,271	0,7801
100	0,5569	46,775	0,9998	0,0499	48,451	0,8060

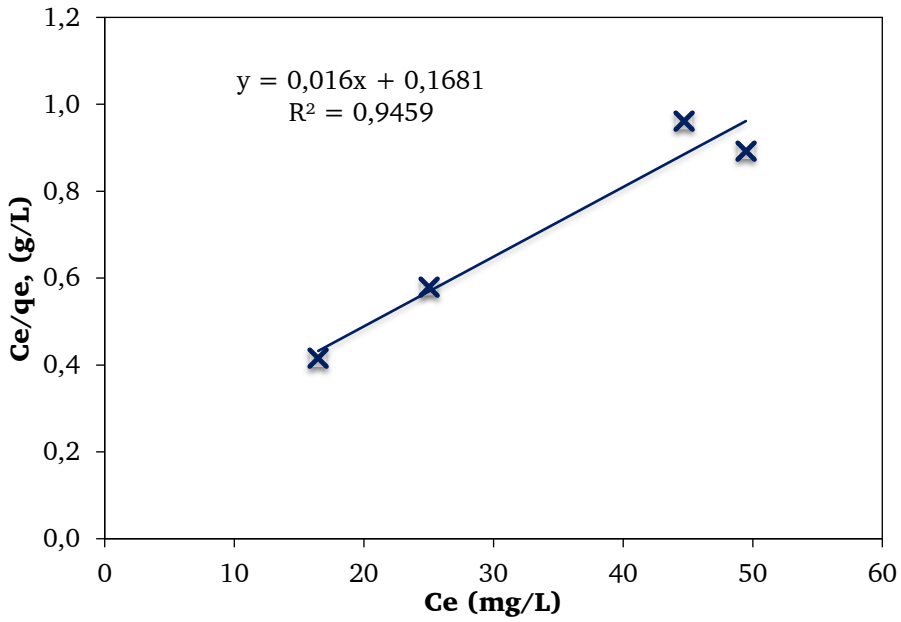
Daha dik bir eğime sahip olan 1. Adımda adsorpsiyon hızlıdır, bu bentonitin dış yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır [64]. İkinci adımda, iç gözenek tarafından kontrol edilen parçacık içi difüzyona atfedilir. Film difüzyonunun meydana geldiği anlık veya dış yüzey adsorpsiyonu bölgesidir. İkinci bölge, tanecik içi kademeli adsorpsiyon aşamasından oluşur ve difüzyon hız sınırlayıcı adımdır. 7.18,7.19,7.20,7.21 numaralı grafikler incelendiğinde konsatrasyon artışı ile beraber sınır tabaka kalınlığını ifade eden C değerinin de arttığı görülmüştür.

7.5 Adsorpsiyon İzotermleri

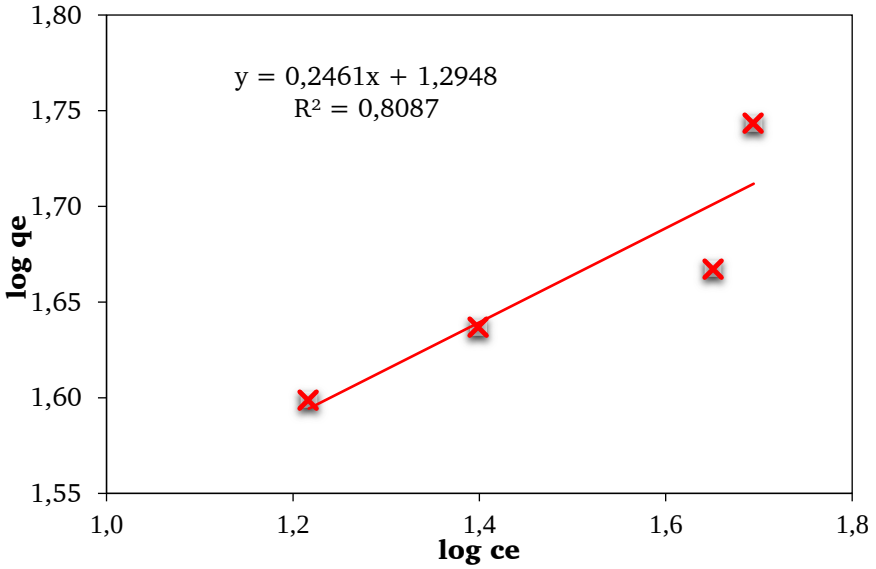
En çok kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasındaki ilişkiler hakkında kapsamlı bilgi edinmek için kullanılan Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Temkin izotermi, Dubinin-Radushkevich ve Sips

izotermidir [135, 184]. İzoterm denkleminin uygulanabilirliği, korelasyon katsayıları, her modelin lineer regresyonu tarafından üretilen R^2 değerleri ile değerlendirilir [185].

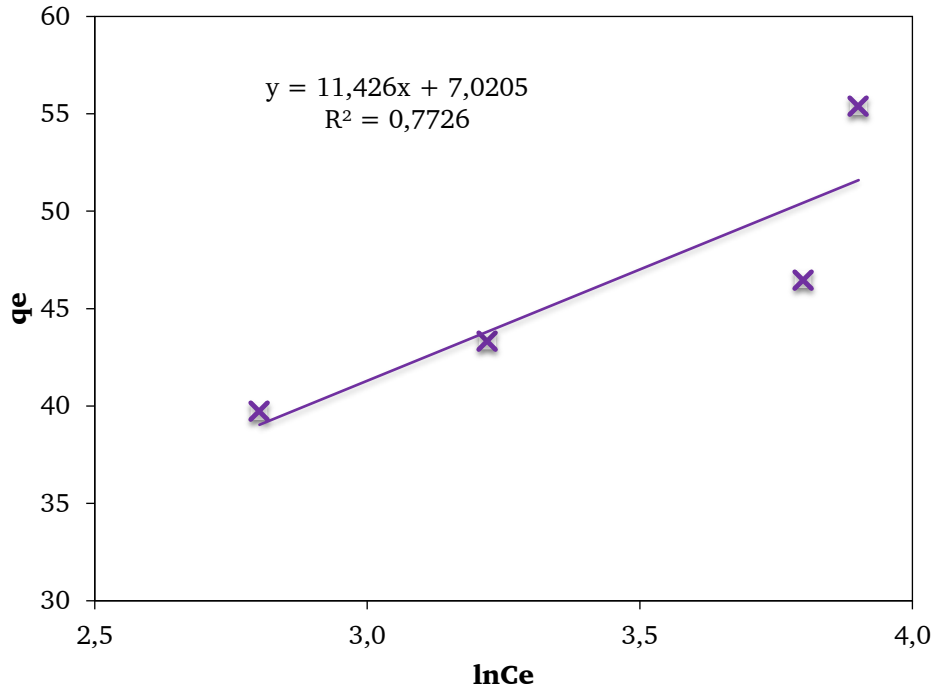
Kafeinin asit aktive Ca-bentonit yüzeyine gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, elde edilen veriler ile en uyumlu izoterm modelinin belirlemek için oluşturulan grafikler ile izoterm sabitleri ve bu izotermlerden hesaplanan sabitler ve korelasyon katsayıları bulunmuştur.



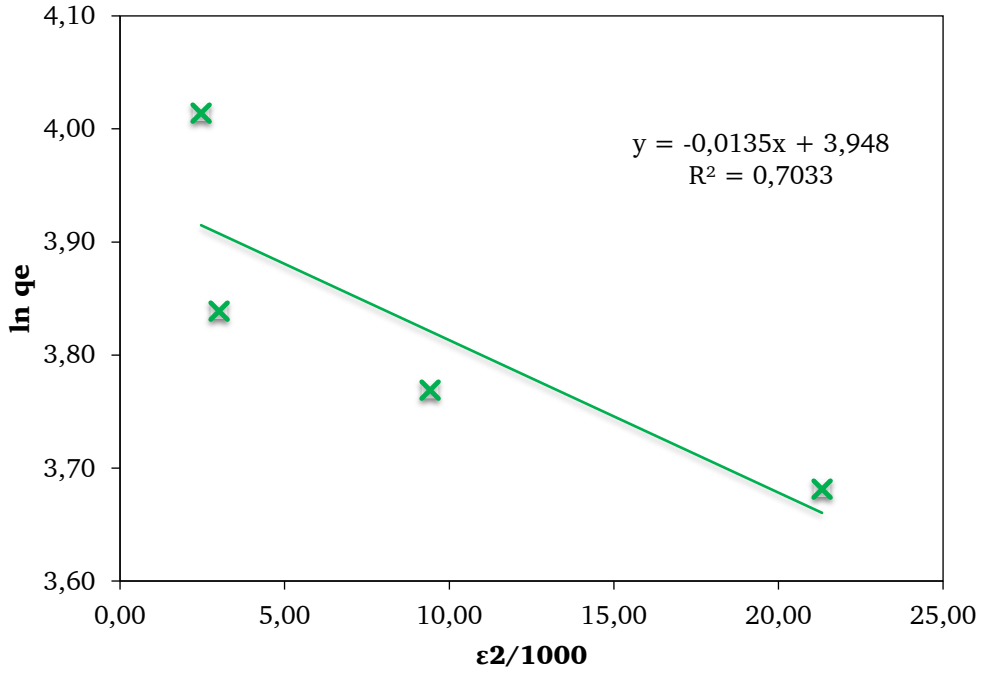
Şekil 7.22 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Langmuir izotermi



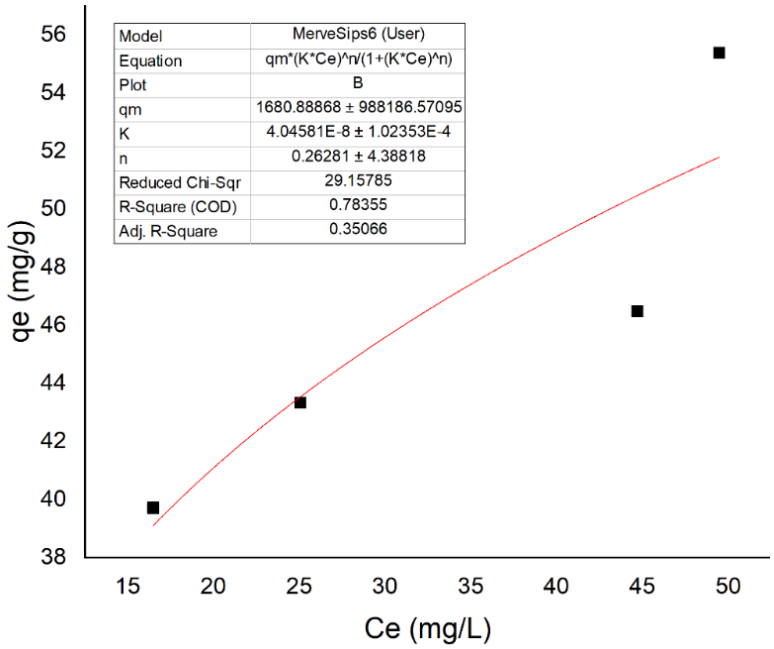
Şekil 7.23 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde Adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 7.24 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Tempkin izotermi



Şekil 7.25 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 7.26 Kafein'nin Ca-bentonit üzerinde adsorpsiyonu Sips izotermi

Tablo 7.7'de verilen değerler ve şekil 7.22 incelendiğinde Langmuir izotermine göre R^2 =0.946 ve hesaplanan R_L değerleri 55-75-85-100 ppm konsantrasyonları için sırasıyla 0,148-0,126-0,098-0,087 olarak bulunmuştur. R_L değeri $0<R_L<1$ olduğu için, adsorbent olarak kullanılan asit aktive Ca-Bentonitin kafeini iyi bir şekilde adsorplayabileceği gerçeğini ortaya koymaktadır [135].

Kafeinin başlangıç konsantrasyon değerleri artıkça R_L değerlerinde azalma görülmektedir. Bu azalmanın nedeni yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon işleminin tersinmez olmaya yaklaştığının göstergesidir. $R_L>1$'de adsorpsiyon tercih edilen bir ayırma işlemi olmamaktadır. Ayrıca R^2 değerinin 0,946 olması Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon prosesisi ile en iyi uyumu gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 7.7 İzoterm parametreleri ve R^2 değerleri

İzoterm Modeli	Sabitler	Değerler
Langmuir	q_m [mg.g^{-1}]	62,500
	K_L [mg.g^{-1}]	0,095
	R^2	0,946
Freundlich	K_F [(mg.g^{-1})((L.g^{-1})$^{-1/n}$]	19,720
	n	4,060
	R^2	0,809
Dubinin-Radushkevich	K_{DR} [mol^2.kj^{-2}]	0,014
	q_m [mg.g^{-1}]	51,832
	R^2	0,703

	E (kj/mol)	6,0858
Temkin	K_T [$L.g^{-1}$]	1,850
	B_T [$kj.mol^{-1}$]	11,426
	R^2	0,773
Sips	n	0,26
	R^2	0,784

Langmuir izotermi ile karşılaştırıldığında tablodaki diğer üç izoterm modelinin R^2 değerinin daha düşük olması bu izotermlerin adsorpsiyon verileri ile Langmuir kadar uyumlu olmadığını ortaya çıkarmıştır.

Freundlich izoterm modelindeki 1/n değeri, yüzey heterojenliğinin ölçütüdür ve 0'a doğru yakınlaştıkça yüzey heterojenliğinin artışını ifade etmektedir [135, 186]. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarda n değerinin 4,06 olması'da 1/n değerinin sıfıra yakın bir değer olması sebebiyle heterojen olduğu kanısına varılmıştır.

Çoğu araştırmacının varsayımı, E<8 kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon ve E>8 kJ/mol ise de kimyasal adsorpsiyon olduğuna işaret ederler Bu varsayım sulu çözeltilerden kirleticilerin mineraller, zeolitler, karbonlu malzemeler vb. üzerindeki adsorpsiyonun değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [187, 188, 189]. Ancak bu sistemler için neden 8 kJ/mol değerinin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki sınırı belirlediğine dair literatürde bir açıklama bulunmamaktadır. Bu varsayım, fiziksel etkileşimlerin genellikle kimyasal bağlardan daha zayıf olduğu gerçeğinden gelebilir. Bu sebeple katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon için, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında ayrım yapmak için E<8 kJ/mol varsayımının değerlendirmesinin her zaman doğru sonuç vermediği olduğu belirtilmelidir [190]. D-R izoterminden hesaplana E değerinin 6,0858 kj/mol olması (E<8 kj/mol) ise adsorpsiyonu fiziksel gibi gösterse de aslında adsorpsiyon fiziksel destekli kimyasal adsorpsiyondur [190].

Sips izoterm modeli incelendiğinde R^2 değerinin 0,78 olduğu görülmektedir. Bu değer hem langmuir hem de freundlich izoterm modellerinden elde edilen R^2 değerinin arasında kalmıştır. Bu da adsorpsiyon işleminin heterejon gerçekleştiğini yani hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun kombinasyonu şeklinde reaksiyon gerçekleşmiştir. Sips modelinde n_s sabiti 1'e eşit olduğunda Langmuir modelini oluşturur.

Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermlerinin R^2 değerleri Langmuir ve Freundlich ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon prosesi ile çok iyi bir uyum içerisinde olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, mevcut prosesin bu izotermlere uymadığına karar verilmiştir.

Daha önce yapılan kafein adsorpsiyon çalışmaları derlenmiş ve kafein adsorpsiyon çalışmalarının büyük oranda langmuir ve freundlich izotermleri ile uyum göstermiş olduğu kanısına varılmıştır. Bu durum çalışmamızda elde edilen sonuçları destekleyerek doğruluğunu kanıtlamaktadır [1, 2, 165, 181, 182].

7.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

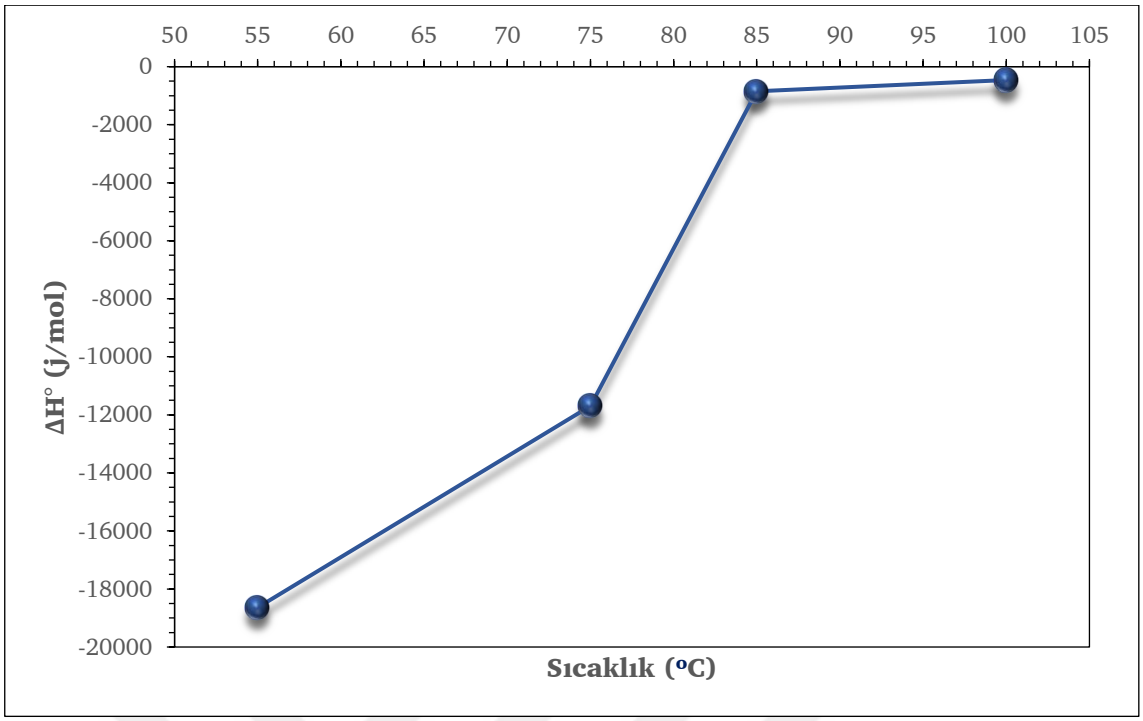
Adsorpsiyon prosesini açıklayabilmek için gerekli termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o), ve entropi değişimi (ΔS^o), hesaplanmıştır.

ΔH^o değeri 80 kj/mol'den küçük ise tepkime fiziksel, 80-200 kj/mol arasında bir değere sahip ise kimyasal olarak kabul edilmektedir [191, 192, 193].

Tablo 7.8 Termodinamik parametreleri ve değerleri

Konsantrasyon	Sıcaklık (°C)	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS°
55 ppm	25	-2141,6900	-18637,49	-58,43
	35	-2074,4183		
	45	-1495,2633		
75 ppm	25	-1328,9376	-11688,65	-31,77
	35	-414,7833		
	45	-174,8414		
85 ppm	25	-73,6753	-843,62	-2,60
	35	-34,7737		
	45	-22,2944		
100 ppm	25	-39,2151	-460,60	-1,41
	35	-25,9548		
	45	-10,9145		

Termodinamik çalışmalar, 55-75-85-100 ppm başlangıç konsatrasyonlarında 0,05 g asit aktive Ca-bentonit kullanılarak, 298,308 ve 318 K sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. $\Delta G° < 0$ olduğu için tepkimeye dışarıdan enerji verilmeden kendiliğinden yürür, ekzotermiktir.



Şekil 7.27 Ca-bentonit kili üzerine kafein adsorpsiyonu prosesinde çeşitli sıcaklıklardaki ΔH° (j/mol) değişimi (C_o = 100 mg/L; m = 0,05 g; karıştırma hızı = 140 rpm, pH=4)

Daha önce yapılmış olan kafein adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Çam İğnelerinden Oksitlenmiş Biyochar [165], Ananas Yaprağı Aktif Karbon [64], Su Sümbülü Biochar [2] adsorbentları ile gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalarda tepkimelerin ekzotermik olduğu ve kendiliğinden yürüdüğü sonucun varılmıştır. Bu çalışmalar çalışmamızda elde edilmiş olan sonucu desteklemektedir.

8
SONUÇ VE ÖNERİLER

Kafeinin H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ca-bentonit kil üzerine adsorpsiyonunun incendiği çalışmalarda pH değeri 4'ün üzerinde olan çözeltilerde adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin de pH 4' te elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. 55-75-85-100 ppm konsantrasyonlarında kafein çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon zamanı optimizasyon çalışmasında ise optimum temas süresi 60 dk olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin başındaki reaksiyonun hızının sonlara doğru yavaşlamasının temel nedeni adsorpsiyon dengeye yaklaşırken kafeinin bentonite üzerine tek tabakalı tutunmasının ardından parçacıklar arası difüzyon ile iç yüzeylere geçiş yaptığının göstergesidir. Böylece reaksiyonun başında tek tabakalı gibi ilerleyen proses dengeye yaklaştıkça tabakalaşmada artma gözlemlenebilir. Bu durum reaksiyonda hem tek tabaka hem de çok tabakalı süreçlerin olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca denge izoterm denklemlerinden hesaplanan en yüksek R^2 = 0,9459 (Langmuir) reaksiyonun Lagmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Langmuir tek tabakalı adsorpsiyonu ifade ederken freundlich de çok tabakalı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Böylece temas süresi ile açıklanan ifade doğrulanmıştır.

Ayrıca R_L değerinin 0 ile 1 arasında çıkması da kafeinin Ca-bentonit tarafından tutulabilirliğini kanıtlamıştır.

D-R izoterm denkleminden hesaplanan E değeri 6,0858 $kj.mol^{-1}$ olarak bulunmuştur. $E<8$ $kj.mol^{-1}$ olması ve termodinamik çalışmalarda elde edilen $\Delta H°$ ve $\Delta G°$ değerlerinin sıfırdan küçük olması tepkimenin fiziksel olduğunu ifade etse de $E<8$ $kj.mol^{-1}$ olduğunda adsorpsiyonun fiziksel olduğu ifadesi literatürdeki diğer çalışmalar ile de desteklenerek yıkılmıştır. Reaksiyon fiziksel gibi görünür ama Langmuir izotermi ile sağlanan uyum kimyasal adsorpsiyon da olduğunu göstermektedir. Böylece reaksiyonun fiziksel destekli kimyasal reaksiyon olduğu anlaşılmıştır.

Adsorpsiyon sonrasında yapılan SEM–EDS analizlerinde elde edilen bentonite kilinin yapısında bulunmayan nitrojen (N) ve karbon (C) pikleri kil üzerinde kafeinin varlığını kanıtlamamıştır. Adsorpsiyon sonrasında gerçekleştirilen FT-IR ve XRD analizlerindeki 1362 cm^{-1}'deki FT-IR piki C-N, kil üzerinde kafein adsorpsiyonunu ifade etmektedir. 52.2° pikinin adsorpsiyon adsorpsiyon sonrasında ortaya çıkması bu piki kafeinin kafein XRD'sinde de çıkması sebebiyle kafeinin bentonit üzerine tutunduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] O. M. Couto, I. Matos, I. M. da Fonseca, P. A. Arroyo, E. A. da Silva, and M. A. de Barros, "Effect of solution ph and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons," The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 93, no. 1, pp. 68–77, 2014.

[2] E. C. Ngeno, V. O. Shikuku, F. Orata, L. D. Baraza, and S. J. Kimosop, "Caffeine and Ciprofloxacin Adsorption from Water onto Clinoptilolite: Linear Isotherms, Kinetics, Thermodynamic and Mechanistic Studies," South African Journal of Chemistry, vol. 72, pp. 136–142, 2019.

[3] R. Portinho, O. Zanella, and L. A. Féris, "Grape stalk application for caffeine removal through adsorption," Journal of Environmental Management, vol. 202, pp. 178–187, Nov. 2017.

[4] M. F. Oliveira, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, "Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite," Applied Clay Science, vol. 168, pp. 366–373, Feb. 2019.

[5] Anastopoulos and I. Pashalidis, "The application of oxidized carbon derived from Luffa cylindrica for caffeine removal. Equilibrium, thermodynamic, kinetic and mechanistic analysis," Journal of Molecular Liquids, vol. 296, p. 112078, Dec. 2019.

[6] G. G. Lenzi et al., "Caffeine Adsorption onto Bentonite Clay in Suspension and Immobilized," Brazilian Archives of Biology and Technology, vol. 63, 2020.

[7] M. Fakioğlu and Y. Kalpaklı, "Mechanism and behavior of caffeine sorption: affecting factors," RSC Advances, vol. 12, no. 41, pp. 26504–26513, 2022.

[8] N. Sivakugan, Basic Structural Units of Clay Minerals. claymin. ppt (Editor), Power Point. James Cook University, Townsville. Australia, 2001.

[9] G. E. Christidis, "Industrial Clays," Advances in the characterization of industrial minerals, pp. 341–414.

[10] R. E. Grim, "The History of the Development of Clay Mineralogy," Clays and Clay Minerals, vol. 36, no. 2, pp. 97–101, 1988.

[11] G. Clarke, Industrial Clays: A Special Review. Industrial Minerals, London.1989.

[12] D. Borah, H. Nath, and H. Saikia, "Modification of bentonite clay & its applications: a review," Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 42, no. 3, pp. 265–282, Nov. 2021.

[13] F. Bergaya and G. Lagaly, "Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science," Developments in Clay Science, pp. 1–18, 2006.

[14] R. Pusch, "Mineral–water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite," Canadian Geotechnical Journal, vol. 19, no. 3, pp. 381–387, Aug. 1982.

[15] D. D. Eisenhour and R. K. Brown, “Bentonite and Its Impact on Modern Life,” Elements, vol. 5, no. 2, pp. 83–88, Apr. 2009.

[16] D. M. Barbieri et al., “Dataset regarding calcium bentonite and sodium bentonite as stabilizers for roads unbound,” Data in Brief, vol. 41, p. 107898, Apr. 2022.

[17] G. E. Christidis, “Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos Island, Greece,” Applied Clay Science, vol. 13, no. 2, pp. 79–98, Aug. 1998.

[18] N. Guven, “Bentonites - Clays for Molecular Engineering,” Elements, vol. 5, no. 2, pp. 89–92, Apr. 2009.

[19] F. Khan and A. Fathi Amin Ajlouni, “4. Characterization of eco-friendly bentonite materials and their applications,” Nanomaterials for Water Remediation, pp. 93–121, Jun. 2020.

[20] R. Kumar, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, “Preparation and evaluation of heavy metal rejection properties of polysulfone/chitosan, polysulfone/N-succinyl chitosan and polysulfone/N-propylphosphonyl chitosan blend ultrafiltration membranes,” Desalination, vol. 350, pp. 102–108, Oct. 2014.

[21] Q. Peng, D. Kong, L. Shi, X. Wang, X. Meng, and N. Liu, “Preparation of a novel bentonite intercalation composite by changing the chemical state of aluminum,” Journal of the Chinese Chemical Society, vol. 67, no. 6, pp. 1009–1015, Jan. 2020.

[22] D. Borah, H. Nath, and H. Saikia, “Modification of bentonite clay & its applications: a review,” Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 42, no. 3, pp. 265–282, Nov. 2021.

[23] B. İpekoğlu, İ.Kurşun, Y. Bilge, & A. Barut, Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16(17), 51-57, 1997.

[24] İ. Arol, G. Özbayoğlu, C. Hiçyılmaz, Ü. Akdemir, And M. Mamurenkli, “Demir Cevheri Peletlemesinde Benton İte Alternatif Bir Bağlayicinin Belirlenmesi,” Ortadoğu Teknik Üniversitesi.

[25] Harvey et al., “Exploring the versatility of liquid phase exfoliation: producing 2D nanosheets from talcum powder, cat litter and beach sand,” 2D Materials, vol. 4, no. 2, p. 025054, Mar. 2017.

[26] F. A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, and O. Hayajneh, “Adsorption of phenol by bentonite,” Environmental Pollution, vol. 107, no. 3, pp. 391–398, Mar. 2000.

[27] Worrall, W. E., Clays their nature, origin and general properties, Maclaren and Sons, 1983.

[28] Q. H. Hu, S. Z. Qiao, F. Haghseresht, M. A. Wilson, and G. Q. Lu, “Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite,” Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 45, no. 2, pp. 733–738, Jan. 2006.

[29] E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadji, “Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from

wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics," Water Research, vol. 43, no. 9, pp. 2419–2430, May 2009.

[30] R. Donat, A. Akdogan, E. Erdem, and H. Cetisli, "Thermodynamics of Pb2+ and Ni2+ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 286, no. 1, pp. 43–52, Jun. 2005.

[31] D. Zhao, "Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature," Applied Clay Science, vol. 41, no. 1–2, pp. 17–23, Sep. 2008.

[32] D. A. Glatstein and F. M. Francisca, "Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite," Applied Clay Science, vol. 118, pp. 61–67, Dec. 2015.

[33] A. Taha, M. A. Shreadah, A. M. Ahmed, and H. F. Heiba, "Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, no. 1, pp. 1166–1180, Mar. 2016.

[34] T. Okada, J. Oguchi, K. Yamamoto, T. Shiono, M. Fujita, and T. Iiyama, "Organoclays in Water Cause Expansion That Facilitates Caffeine Adsorption," Langmuir, vol. 31, no. 1, pp. 180–187, Dec. 2014.

[35] V. Masindi, "Application of cryptocrystalline magnesite-bentonite clay hybrid for defluoridation of underground water resources: implication for point of use treatment," Journal of Water Reuse and Desalination, vol. 7, no. 3, pp. 338–352, Jul. 2016.

[36] C.-C. Wang, L.-C. Juang, T.-C. Hsu, C.-K. Lee, J.-F. Lee, and F.-C. Huang, "Adsorption of basic dyes onto montmorillonite," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 273, no. 1, pp. 80–86, May 2004.

[37] Safa. Özcan and A. Özcan, "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 276, no. 1, pp. 39–46, Aug. 2004.

[38] Q. Li, Q. Yue, Y. Su, B. Gao, And L. Fu, "Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye," Journal of Hazardous Materials, vol. 147, no. 1–2, pp. 370–380, Aug. 2007.

[39] D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, and Q. Kang, "Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems," Journal of Hazardous Materials, vol. 172, no. 1, pp. 99–107, Dec. 2009.

[40] B. Zohra, K. Aicha, S. Fatima, B. Nourredine, and D. Zoubir, "Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide," Chemical Engineering Journal, vol. 136, no. 2–3, pp. 295–305, Mar. 2008.

[41] K. A. Carrado and P. Komadel, "Acid Activation of Bentonites and Polymer-Clay Nanocomposites," Elements, vol. 5, no. 2, pp. 111–116, Apr. 2009.

[42] K. A. Carrado and P. Komadel, “Acid Activation of Bentonites and Polymer-Clay Nanocomposites,” Elements, vol. 5, no. 2, pp. 111–116, Apr. 2009.

[43] M. Chlendi, A. Gannouni, and A. Bellagi, “Optimised activation of bentonite for toluene adsorption,” Applied Clay Science, vol. 47, no. 3–4, pp. 457–461, Feb. 2010.

[44] S. Ahmadi and C. A. Igwegbe, “Adsorptive removal of phenol and aniline by modified bentonite: adsorption isotherm and kinetics study,” Applied Water Science, vol. 8, no. 6, Sep. 2018.

[45] I. M. Staff, Soaking it up: Bentonite’s global reach. Industrial Minerals Magazine June Issue.(May, 2016). 12págs,.

[46] Bakanliği, T. E. V. T. K. Türkiye Madencilik Sektörü Gelişim Raporu (2020).

[47] T. Y. Temelli,, Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.

[48] S. Bakır, A., Akbulut, F. Kapkaç,, D. S. Karahan, & C. Çetin, Türkiye Bentonit Envanteri (Envanter Serisi 204). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara [Turkey Bentonite Inventory (Inventory Series 204). s.l.: General Directorate of Mineral Research and Exploration, Ankara, 2012.

[49] E. Tüysüz, Çankırı-eldivan Yöresi Bentonitinin Döküm Kalıp Kumu Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

[50] Bakanlığı, K. On Birinci Kalkınma Planı (2019-2023) İşgücü Piyasası ve Genç İstihdamı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2018.

[51] B. Anft, “Friedlieb Ferdinand Runge: A forgotten chemist of the nineteenth century,” Journal of Chemical Education, vol. 32, no. 11, p. 566, Nov. 1955.

[52] B. Özpalas et al., “Effects of Caffeine on Human Health,” Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt, vol. 6, pp. 297–305.

[53] M. A. Asghar, Q. Zhu, S. Sun, Y. Peng, and Q. Shuai, “Suspect screening and target quantification of human pharmaceutical residues in the surface water of Wuhan, China, using UHPLC-Q-Orbitrap HRMS,” Science of The Total Environment, vol. 635, pp. 828–837, Sep. 2018.

[54] C. Willson, “The clinical toxicology of caffeine: A review and case study,” Toxicology Reports, vol. 5, pp. 1140–1152, 2018.

[55] G. Fisseha., Chemistry of Caffeine in Coffee and Its Determination Using UV/Vis Spect Gosaye rophotometer: A Review Article. Chemistry, 10(1), 2018.

[56] da Silva Vasconcelos de Almeida et al., “Caffeine removal using activated biochar from açaí seed (Euterpe oleracea Mart): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT),” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, no. 1, p. 104891, Feb. 2021.

[57] N. Tabak, “Çay Bitkisinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Kafein Eldesinin Optimizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 2017.

[58] H. G. M. Edwards, E. Lawson, M. de Matas, L. Shields, and P. York, “Metamorphosis of caffeine hydrate and anhydrous caffeine,” Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, no. 10, pp. 1985–1990, 1997.

[59] N. Gil, A. M. Taoufik and S. A. Korili, “Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon,” Environmental Technology, vol. 40, no. 23, pp. 3017–3030, Apr. 2018.

[60] J. Buerge, T. Poiger, M. D. Müller, and H.-R. Buser, “Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters,” Environmental Science & Technology, vol. 37, no. 4, pp. 691–700, Feb. 2003.

[61] S. Li, B. He, J. Wang, J. Liu, and X. Hu, “Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program,” Chemosphere, vol. 243, p. 125343, Mar. 2020.

[62] O. Hillebrand, K. Nödler, T. Licha, M. Sauter, and T. Geyer, “Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems,” Water Research, vol. 46, no. 2, pp. 395–402, Feb. 2012.

[63] R. Newton, L. J. Broughton, M. J. Lind, P. J. Morrison, H. J. Rogers, and I. D. Bradbrook, “Plasma and salivary pharmacokinetics of caffeine in man,” European Journal of Clinical Pharmacology, vol. 21, no. 1, pp. 45–52, 1981.

[64] K. K. Beltrame, A. L. Cazetta, P. S. C. de Souza, L. Spessato, T. L. Silva, and V. C. Almeida, “Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves,” Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 147, pp. 64–71, Jan. 2018.

[65] E. S. Gonçalves, S. V. Rodrigues, and E. V. da Silva-Filho, “The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil,” Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, vol. 12, no. 2, p. 192, Feb. 2017.

[66] W. Warner, T. Licha, and K. Nödler, “Qualitative and quantitative use of micropollutants as source and process indicators. A review,” Science of The Total Environment, vol. 686, pp. 75–89, Oct. 2019.

[67] R. Dafouz et al., “Does the presence of caffeine in the marine environment represent an environmental risk? A regional and global study,” Science of The Total Environment, vol. 615, pp. 632–642, Feb. 2018.

[68] A. Sobstyl,, M. Dobosz,, A. Chałupnik, Z. Chilimoniuk,, A. Borkowska,, & H. Piecewicz-Szczęsna Effects Of Caffeine On Human Health. In The Book Of Articles National Scientific E-Conference “E-Factory Of Science” Iii Edition (P. 80), May 2022.

[69] K. Uçar and Z. Göktaş, “Non-Alkolik Yağlı Karaciğer Hastalığı ve Kafein,” Journal of Nutrition and Dietetics, vol. 46, no. 2, pp. 183–191, Aug. 2018.

[70] Yang, A. A. Palmer, and H. de Wit, “Genetics of caffeine consumption and responses to caffeine,” Psychopharmacology, vol. 211, no. 3, pp. 245–257, Jun. 2010.

[71] M. O. Nwokike, C. A. Anusiem, C. O. Arinze, and A. O. Ogbonna, “The Abuse of Central Nervous System Stimulants and its Impact on the Youth of Eastern Nigeria,” International Neuropsychiatric Disease Journal, pp. 20–33, Apr. 2021.

[72] M. Lorist, J. Snel, and Z. Tieges, “Effects of Caffeine on Sleep and Wakefulness,” Nutrition, Brain and Behavior, Apr. 2004.

[73] C. E. Lau and J. L. Falk, “Dose-dependent surmountability of locomotor activity in caffeine tolerance,” Pharmacology Biochemistry and Behavior, vol. 52, no. 1, pp. 139–143, Sep. 1995.

[74] T. M. Burke et al., “Effects of caffeine on the human circadian clock in vivo and in vitro,” Science Translational Medicine, vol. 7, no. 305, pp. 305ra146–305ra146, Sep. 2015.

[75] H. P. Landolt, “Caffeine, the circadian clock, and sleep,” Science, vol. 349, no. 6254, pp. 1289–1289, Sep. 2015.

[76] S. Aslıhan. (2007). Sosyal anksiyete bozukluğunun nörobiyolojisi. Klinik Psikiyatri Derg, 10, 3-10, 2007.

[77] M. Miyamura and Y. Honda, “Oxygen intake and cardiac output during treadmill and bicycle exercise,” Journal of Applied Physiology, vol. 32, no. 2, pp. 185–188, Feb. 1972.

[78] M. Diego, T. Field, M. Hernandez-Reif, Y. Vera, K. Gil, and A. Gonzalez-Garcia, “Caffeine Use Affects Pregnancy Outcome,” Journal of Child & Adolescent Substance Abuse, vol. 17, no. 2, pp. 41–49, Feb. 2008.

[79] X. Weng, R. Odouli, and D. K. Li, “Maternal Caffeine Consumption During Pregnancy and the Risk of Miscarriage: A Prospective Cohort Study,” Obstetric Anesthesia Digest, vol. 28, no. 4, pp. 229–230, Dec. 2008.

[80] J. A. Dranoff, J. J. Feld, É. G. Lavoie, and M. Fausther, “How does coffee prevent liver fibrosis? biological plausibility for recent epidemiological observations,” Hepatology, vol. 60, no. 2, pp. 464–467, May 2014.

[81] A. Modi et al., “Increased caffeine consumption is associated with reduced hepatic fibrosis,” Hepatology, vol. 51, no. 1, pp. 201–209, Sep. 2009.

[82] M. H. K. Roshan, A. Tambo, and N. P. Pace, “Potential Role of Caffeine in the Treatment of Parkinson’s Disease,” The Open Neurology Journal, vol. 10, no. 1, pp. 42–58, Jul. 2016.

[83] X. Chen, O. Ghribi, and J. D. Geiger, “Caffeine Protects Against Disruptions of the Blood-Brain Barrier in Animal Models of Alzheimer’s and Parkinson’s Diseases,” Journal of Alzheimer’s Disease, vol. 20, no. s1, pp. S127–S141, Apr. 2010.

[84] M. A. Schwarzschild et al., “Neuroprotection by caffeine and more specific A2A receptor antagonists in animal models of Parkinson’s disease,” Neurology, vol. 61, no. Issue 11, Supplement 6, pp. S55–S61, Dec. 2003.

[85] M. T. Amin, A. A. Alazba, and M. Shafiq, “Successful Application of Eucalyptus Camdulensis Biochar in the Batch Adsorption of Crystal Violet and Methylene

Blue Dyes from Aqueous Solution," Sustainability, vol. 13, no. 7, p. 3600, Mar. 2021.

[86] S. Rani and S. Chaudhary, "Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using Citrus limetta peel as an adsorbent," Materials Today: Proceedings, Feb. 2022.

[87] J.-J. Yu, "Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction," Water Research, vol. 36, no. 4, pp. 1095–1101, Feb. 2002.

[88] M. Salimi et al., "Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies," Environmental Monitoring and Assessment, vol. 189, no. 8, Jul. 2017.

[89] Marican and E. F. Durán-Lara, "A review on pesticide removal through different processes," Environmental Science and Pollution Research, vol. 25, no. 3, pp. 2051–2064, Nov. 2017.

[90] W. Long, Z. Chen, X. Chen, and Z. Zhong, "Investigation of the Adsorption Process of Chromium (VI) Ions from Petrochemical Wastewater Using Nanomagnetic Carbon Materials," Nanomaterials, vol. 12, no. 21, p. 3815, Oct. 2022.

[91] O. Primo, M. J. Rivero, A. M. Urtiaga, and I. Ortiz, "Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange," Journal of Hazardous Materials, vol. 164, no. 1, pp. 389–393, May 2009.

[92] M. Gomelya, T. Shabliy, I. Makarenko, and A. Vakulenko, "Efficiency of Reverse Osmosis and Ion Exchange in Water Purification from Nitrates," Journal of Ecological Engineering, vol. 23, no. 10, pp. 172–180, Oct. 2022.

[93] H. Liu et al., "Ionic-liquid grafted poly(vinylidene fluoride) with pH responsiveness using as water treatment separation membranes for multi-dye retention and adsorption," Journal of Applied Polymer Science, vol. 139, no. 47, Oct. 2022.

[94] Dąbrowski, "Adsorption — from theory to practice," Advances in Colloid and Interface Science, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, Oct. 2001.

[95] Lee, "Modelling Water-Alcohol Mixture Adsorption On Zeolites," Thesis, Centria University, 2020.

[96] Y. Oka, T. Nagata, M. Kasai, Y. Ozawa, K. Asai, and T. Nonomura, "Practical Fast-Response Anodized-Aluminum Pressure-Sensitive Paint Using Chemical Adsorption Luminophore as Optical Unsteady Pressure Sensor," Sensors, vol. 22, no. 17, p. 6401, Aug. 2022.

[97] Armstrong, "Adsorption of organic friction modifiers at static and sheared interfaces," Thesis, University of Cambridge, 2021.

[98] F. G. Helfferich, "Principles of adsorption & adsorption processes, by D. M. Ruthven, John Wiley & Sons, 1984, xxiv + 433 pp," AIChE Journal, vol. 31, no. 3, pp. 523–524, Mar. 1985.

[99] P. A. Dub and J. C. Gordon, “The role of the metal-bound N–H functionality in Noyori-type molecular catalysts,” Nature Reviews Chemistry, vol. 2, no. 12, pp. 396–408, Nov. 2018.

[100] N. M. Aljamali,, R. A. B. Aldujaili, & i, I. O. Alfatlaw, Physical and Chemical Adsorption and its Applications. International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics, 7(2), 1-9, 2021.

[101] S. Shamohammadi, M. Khajeh, R. Fattahi, and M. Kadkhodahosseini, “Introducing the new model of chemical adsorption for heavy metals by Jacobi activated carbon adsorbents, Iranian activated carbon and blowy sand,” Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, vol. 6, p. 100220, Dec. 2022.

[102] W. P. Hoffma,. Chemi-Sorption Processes on Carbons. Sciences of Carbon Materials, Alicante (Spain): Universidad de Alicante, 437-483,2000.

[103] G. Cao, Q. Zhang, and C. J. Brinker, Annual Review of Nano Research. World Scientific, 2009.

[104] “Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: a review,” International Journal of Hydrology, vol. Volume 1, no. Issue 2, Aug. 2017.

[105] R. H. Vieira, &, B. Volesky, (2000). Biosorption: a solution to pollution?. International microbiology, 3(1), 17-24, 2000.

[106] S. Bose, S. F. Robertson, and A. Bandyopadhyay, “Surface Modification of Biomaterials and Biomedical Devices using Additive Manufacturing,” Acta biomaterialia, vol. 66, pp. 6–22, Jan. 2018.

[107] M. Manyangadze, N. H. M. Chikuruwo, T. B. Narsaiah, C. S. Chakra, M. Radhakumari, and G. Danha, “Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review,” South African Journal of Chemical Engineering, vol. 31, pp. 25–32, Jan. 2020.

[108] S. M. Abegunde, K. S. Idowu, O. M. Adejuwon, and T. Adeyemi-Adejolu, “A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents,” Resources, Environment and Sustainability, vol. 1, p. 100001, Sep. 2020.

[109] “Insights into the Recent Use of Modified Adsorbents in Removing Heavy Metal Ions from Aqueous Solution,” Biointerface Research in Applied Chemistry, vol. 12, no. 2, pp. 1884–1898, Jun. 2021.

[110] C. Barba, A. Garcia, L. Saavedra, M. Castro, Chromatographia 2000, 97, 870.

[111] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” Advances in Colloid and Interface Science, vol. 209, pp. 172–184, Jul. 2014.

[112] K. S. Padmavathy, G. Madhu, and P. V. Haseena, “A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles,” Procedia Technology, vol. 24, pp. 585–594, 2016.

[113] F. Güzel, “Çeşitli katıların bet tek nokta yöntemi ile yüzey alanlarının belirlenmesi ve diğer yöntemlerle karşılaştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, 1987.

[114] N. Tosun, “Mezogözenekli katıların adsorplama özelliklerinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2005.

[115] B. Nas and A. Berktay, “Groundwater contamination by nitrates in the city of Konya, (Turkey): A GIS perspective,” Journal of Environmental Management, vol. 79, no. 1, pp. 30–37, Apr. 2006.

[116] B. M. W. P. K. Amarasinghe and R. A. Williams, “Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater,” Chemical Engineering Journal, vol. 132, no. 1–3, pp. 299–309, Aug. 2007.

[117] E. N. Oliveira et al., “Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf,” Environmental Science and Pollution Research, vol. 29, no. 33, pp. 50661–50674, Mar. 2022.

[118] Ho, Y.S., Porter, J.F. & McKay, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. Water, Air, & Soil Pollution 141, 1–33 (2002).

[119] F. Boysan, “Poliüre-poliamin reçinesi kullanılarak atıksulardaki ağır metal kirliliğinin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi,” Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2008.

[120] Ş. Aslan, S. Yıldız, and M. Öztürk, “Biosorption of Cu2+ from synthetic wastewater by tea waste sorbent: kinetics, equilibrium and thermodynamics,” Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, vol. 27, no. 3, pp. 360–368, 2021.

[121] K. B. Fontana, E. S. Chaves, V. S. Kosera, and G. G. Lenzi, “Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment,” Journal of Water Process Engineering, vol. 22, pp. 163–171, Apr. 2018.

[122] N. Ayawei, S. S. Angaye, D. Wankasi, and E. D. Dikio, “Synthesis, Characterization and Application of Mg/Al Layered Double Hydroxide for the Degradation of Congo Red in Aqueous Solution,” Open Journal of Physical Chemistry, vol. 05, no. 03, pp. 56–70, 2015.

[123] M. V. Vigdorowitsch, L. E. Tsygankova, and V. D. Prokhorenkov, “The polylogarithmic adsorption function: a linear energetic surface heterogeneity,” Journal of Mathematical Chemistry, vol. 58, no. 7, pp. 1353–1363, Apr. 2020.

[124] L. Tofan, R. Wenkert, And C. Paduraru, “Natural And Waste Materials As Green Sorbents For Cd(Ii) Removal From Aqueous Effluents,” Environmental Engineering And Management Journal, Vol. 15, No. 5, Pp. 1049–1058, 2016.

[125] M.-S. Chiou and H.-Y. Li, “Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads,” Journal of Hazardous Materials, vol. 93, no. 2, pp. 233–248, Jul. 2002.

[126] B. Balcı, F. E. Erkurt, and E. S. Turan, “Removal of phenol, threat to public health, from water by a low cost activated carbon,” Turkish Bulletin of Hygiene and Experimental Biology, vol. 74, no. 50, pp. 49–54, 2017.

[127] F. Batool, J. Akbar, S. Iqbal, S. Noreen, and S. N. A. Bukhari, “Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis,” Bioinorganic Chemistry and Applications, vol. 2018, pp. 1–11, Jul. 2018.

[128] I, A. Bharath, &, S. Arivoli, Thermodynamics and isotherms analyses on the removal of methylene blue dye using activated nano-porous carbon. Int. J. Pharm. Sci. Res, 8, 3-17, 2017.

[129] O. Laçin, F. Demir, And B. Bastaban, “Aktif Karbon Üzerine Perteknetat Oksoanyonunun Denge İzoterm Modelinin Belirlenmesi,” Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Vol. 4, No. 1, Pp. 37–46, Jun. 2019.

[130] N. K. Mondal, A. Samanta, S. Dutta, and S. Chattoraj, “Optimization of Cr(VI) biosorption onto Aspergillus niger using 3-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies,” Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, vol. 15, no. 1, pp. 151–160, Jun. 2017.

[131] W. S. Wan Ngah, C. S. Endud, and R. Mayanar, “Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads,” Reactive and Functional Polymers, vol. 50, no. 2, pp. 181–190, Jan. 2002.

[132] P. Lodeiro, J. L. Barriada, R. Herrero, and M. E. Sastre de Vicente, “The marine macroalga Cystoseira baccata as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies,” Environmental Pollution, vol. 142, no. 2, pp. 264–273, Jul. 2006.

[133] M. Can, “Investigation of the factors affecting acid blue 256 adsorption from aqueous solutions onto red pine sawdust: equilibrium, kinetics, process design, and spectroscopic analysis,” Desalination and Water Treatment, vol. 57, no. 12, pp. 5636–5653, Jan. 2015.

[134] N. Natarajan and G. Suresh Kumar, “Effect of sips sorption isotherm on contaminant transport mechanism in fractured porous media,” KSCE Journal of Civil Engineering, vol. 20, no. 5, pp. 1714–1720, Sep. 2015.

[135] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “An overview of dye removal via activated carbon adsorption process,” Desalination and Water Treatment, vol. 19, no. 1–3, pp. 255–274, Jul. 2010.

[136] L. Li, D. Wei, G. Wei, and Y. Du, “Transformation of cefazolin during chlorination process: Products, mechanism and genotoxicity assessment,” Journal of Hazardous Materials, vol. 262, pp. 48–54, Nov. 2013.

[137] E. G. Sogut, D. Emre, A. Bilici, N. Caliskan Kilic, and S. Yilmaz, “Porous graphitic carbon nitride nanosheets coated with polyfluorene for removal of Malachite green and Methylene blue dyes and Cu (II) ions,” Materials Chemistry and Physics, vol. 290, p. 126523, Oct. 2022.

[138] E. Atalay, “Bentonit-magnetit kompozitlerinin kurşun (II) ve bakır (II) adsorpsiyonunda kullanılması,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2011.

[139] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, and S. Sivanesan, “Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions,” Desalination, vol. 261, no. 1–2, pp. 52–60, Oct. 2010.

[140] B. Bouhcain et al., “Removal of Emerging Contaminants as Diclofenac and Caffeine Using Activated Carbon Obtained from Argan Fruit Shells,” Applied Sciences, vol. 12, no. 6, p. 2922, Mar. 2022.

[141] Ç. Ömeroğlu, Reaktif maddesi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2007.

[142] H. Yuh-Shan, “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions,” Scientometrics, vol. 59, no. 1, pp. 171–177, 2004.

[143] J. Zolgharnein, A. Shahmoradi, and J. Ghasemi, “Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review,” CLEAN - Soil, Air, Water, vol. 39, no. 12, pp. 1105–1119, Oct. 2011.

[144] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharaei, J. C. Moreno-Piraján, and I. Anastopoulos, “A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van’t Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption,” Journal of Molecular Liquids, vol. 273, pp. 425–434, Jan. 2019.

[145] Anastopoulos and G. Z. Kyzas, “Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?,” Journal of Molecular Liquids, vol. 218, pp. 174–185, Jun. 2016.

[146] H. N. Tran, S.-J. You, and H.-P. Chao, “Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, no. 3, pp. 2671–2682, Sep. 2016.

[147] V. O. Shikuku, F. F. Donato, C. O. Kowenje, R. Zanella, And O. D. Prestes, “A comparison of adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of aqueous phase clomazone between faujasite X and a natural zeolite from Kenya,” South African Journal of Chemistry, vol. 68, pp. 245–252, 2015.

[148] M. Mahramanlioglu, I. Kizilcikli, and I. O. Bicer, “Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth,” Journal of Fluorine Chemistry, vol. 115, no. 1, pp. 41–47, May 2002.

[149] P. V. dos Santos Lins, D. C. Henrique, A. H. Ide, C. L. de Paiva e Silva Zanta, and L. Meili, “Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite,” Environmental Science and Pollution Research, vol. 26, no. 31, pp. 31804–31811, Sep. 2019.

[150] M. R. Cunha et al., “Conversion of Eragrostis plana Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging

contaminants from aqueous solutions," Environmental Science and Pollution Research, vol. 25, no. 23, pp. 23315–23327, Jun. 2018.

[151] L. L. A. Melo et al., "Caffeine removal using Elaeis guineensis activated carbon: adsorption and RSM studies," Environmental Science and Pollution Research, vol. 27, no. 21, pp. 27048–27060, May 2020.

[152] M. Danish, "Application of date stone activated carbon for the removal of caffeine molecules from water," Materials Today: Proceedings, Jan. 2020.

[153] Y. Kalpakli, "İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarinin Belirlenmesi," Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Jul. 2018,

[154] Y. S. Chang et al., "Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite," Environmental Science and Pollution Research, vol. 27, no. 26, pp. 33270–33296, Jun. 2020.

[155] M. Önal and Y. Sarıkaya, "Thermal behavior of a bentonite," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 90, no. 1, pp. 167–172, Sep. 2007.

[156] U. Ortiz-Ramos, R. Leyva-Ramos, E. Mendoza-Mendoza, and A. Aragón-Piña, "Removal of tetracycline from aqueous solutions by adsorption on raw Ca-bentonite. Effect of operating conditions and adsorption mechanism," Chemical Engineering Journal, vol. 432, p. 134428, Mar. 2022.

[157] H. Peltek, "Yüzey aktif katyonlarla modifiye edilmiş Ünye bentonit ve tartrazin boyarmaddesi arasındaki etkileşimlerin XRD, TG/DTA, FTIR analiz tekniklerinin kullanılmasıyla ve adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Ana Bilim Dalı, 2012.

[158] K. Doymuş, "The Effect of Ionic Electrolytes and pH on the Zeta Potential of Fine Coal Particles," Turkish Journal of Chemistry, vol. 31, no. 6, pp. 589–597, Jan. 2007, Accessed: Feb. 13, 2023.

[159] A. S. Mestre, M. L. Pinto, J. Pires, J. M. F. Nogueira, and A. P. Carvalho, "Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons," Carbon, vol. 48, no. 4, pp. 972–980, Apr. 2010.

[160] L. P. Cruz-Lopes, M. Macena, B. Esteves, and R. P. F. Guiné, "Ideal pH for the adsorption of metal ions Cr^{6+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} in aqueous solution with different adsorbent materials," Open Agriculture, vol. 6, no. 1, pp. 115–123, Jan. 2021.

[161] M. N. Zafar, I. Aslam, R. Nadeem, S. Munir, U. A. Rana, and S. U.-D. Khan, "Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II)," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 46, pp. 82–88, Jan. 2015.

[162] G. G. Stavropoulos, G. S. Skodras, and K. G. Papadimitriou, "Effect of solution chemistry on cyanide adsorption in activated carbon," Applied Thermal Engineering, vol. 74, pp. 182–185, Jan. 2015.

[163] S. A. L. Bachmann, T. Calvete, and L. A. Féris, "Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic,

equilibrium and thermodynamic studies," Science of The Total Environment, vol. 767, p. 144229, May 2021.

[164] W. A. Cabrera-Lafaurie, F. R. Román, and A. J. Hernández-Maldonado, "Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine, and caffeine from water," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 386, no. 1, pp. 381–391, Nov. 2012.

[165] Anastopoulos, A. Katsouromalli, and I. Pashalidis, "Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions," Journal of Molecular Liquids, vol. 304, p. 112661, Apr. 2020.

[166] M. M. S. Bernardo et al., "Study of the removal mechanism of aquatic emergent pollutants by new bio-based chars," Environmental Science and Pollution Research, vol. 24, no. 28, pp. 22698–22708, Aug. 2017.

[167] S. Ravi, Y. Choi, and J. K. Choe, "Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water," Chemical Engineering Journal, vol. 379, p. 122290, Jan. 2020.

[168] S.-W. Nam, D.-J. Choi, S.-K. Kim, N. Her, and K.-D. Zoh, "Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon," Journal of Hazardous Materials, vol. 270, pp. 144–152, Apr. 2014.

[169] L. A. Al-Khateeb, S. Almotiry, and M. A. Salam, "Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets," Chemical Engineering Journal, vol. 248, pp. 191–199, Jul. 2014.

[170] K. Yamamoto, T. Shiono, Y. Matsui, and M. Yoneda, "Interaction of caffeine with montmorillonite," Particulate Science and Technology, vol. 37, no. 3, pp. 325–332, Jan. 2018.

[171] Benjamine, B. A. Lucie, Y. K. Denis, and B. E. H. Sawaliho, "Structures, Lipophilicity, Dipole Moments, Acidity and Spectroscopic Properties of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Bromfenac and Amfenac: A Theoretical Study," Computational Chemistry, vol. 07, no. 04, pp. 95–105, 2019.

[172] C. V. T. Rigueto, M. T. Nazari, C. F. De Souza, J. S. Cadore, V. B. Brião, and J. S. Piccin, "Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges," Journal of Water Process Engineering, vol. 35, p. 101231, Jun. 2020.

[173] S. Balci, "Structural Property Improvements of Bentonite with Sulfuric Acid Activation and a Test in Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol," International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol. 17, no. 6, Dec. 2018.

[174] Holtzer, M., A. Bobrowski, and B. Grabowska. "Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites." Metalurgija 50.2: 119-122 ,2011.

[175] M. A. Karakassides, “An Infrared Reflectance Study of Si-O Vibrations in Thermally Treated Alkali-Saturated Montmorillonites,” Clay Minerals, vol. 34, no. 3, pp. 429–438, 1999.

[176] Y. Kalpaklı, Ş. Toygun, G. Köneçoğlu, and M. Akgün, “Equilibrium and kinetic study on the adsorption of basic dye (BY28) onto raw Ca-bentonite,” Desalination and Water Treatment, vol. 52, no. 37–39, pp. 7389–7399, Sep. 2013.

[177] N. Yildiz, Z. Aktas, And A. Calimli, “Sulphuric Acid Activation of a Calcium Bentonite,” Particulate Science and Technology, vol. 22, no. 1, pp. 21–33, Jan. 2004.

[178] Adamo, C. Ghisoli, and F. Caucia, “A contribution to the study of FTIR spectra of opals,” Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen, vol. 187, no. 1, pp. 63–68, Mar. 2010.

[179] V. V. Krupskaya, S. V. Zakusin, E. A. Tyupina, O. V. Dorzhieva, M. S. Chernov, and Ya. V. Bychkova, “Transformation of the montmorillonite structure and its adsorption properties due to the thermochemical treatment,” Геохимия, vol. 64, no. 3, pp. 300–319, Apr. 2019.

[180] E. Eren, “Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey,” Journal of Hazardous Materials, vol. 159, no. 2–3, pp. 235–244, Nov. 2008.

[181] M. Galhetas, A. S. Mestre, M. L. Pinto, I. Gulyurtlu, H. Lopes, and A. P. Carvalho, “Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 433, pp. 94–103, Nov. 2014.

[182] G. C. C. Yang and P.-L. Tang, “Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption process,” Water Science and Technology, vol. 73, no. 9, pp. 2268–2274, Feb. 2016.

[183] M. Francoeur et al., “Activated carbon synthetized from Sargassum (sp) for adsorption of caffeine: Understanding the adsorption mechanism using molecular modeling,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, no. 1, p. 104795, Feb. 2021.

[184] E. A. A. El-Shazly, G. A. Dakroury, and H. H. Someda, “Kinetic and isotherm studies for the sorption of 134Cs and 60Co radionuclides onto supported titanium oxide,” Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 330, no. 1, pp. 127–139, Aug. 2021.

[185] Y.-S. Ho, “Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern,” Water Research, vol. 37, no. 10, pp. 2323–2330, May 2003,

[186] K. Fytianos, E. Voudrias, and E. Kokkalis, “Sorption–desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments,” Chemosphere, vol. 40, no. 1, pp. 3–6, Jan. 2000.

[187] N. Khalid, S. Rahman, and S. Ahmad, “Potential of Sawdust for the Decontamination of Lead from Aqueous Media,” Separation Science and Technology, vol. 40, no. 12, pp. 2427–2443, Sep. 2005.

[188] B. Işık, A. E. Kurtoğlu, G. Gürdağ, and G. Keçeli, “Radioactive cesium ion removal from wastewater using polymer metal oxide composites,” Journal of Hazardous Materials, vol. 403, p. 123652, Feb. 2021.

[189] A. Elkamash, and M. Elgeleel, “Modeling Batch Kinetics and Thermodynamics Of Zinc And Cadmium Ions Removal From Waste Solutions Using Synthetic Zeolite A,” Journal Of Hazardous Materials, Vol. 127, No. 1–3, Pp. 211–220, Dec. 2005.

[190] V. Puccia and M. J. Avena, “On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface,” Colloid and Interface Science Communications, vol. 41, p. 100376, Mar. 2021.

[191] M. M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In Dokl. Akad. Nauk. SSSR. (Vol. 55, pp. 327-329, 1947.

[192] R. O. Ajemba, “Kinetics And Equilibrium Modeling Of Lead(II) And Chromium(III) Ions” Adsorption Onto Clay From Kono-Bowe, Nigeria,” Turkish Journal Of Engineering And Environmental Sciences, Vol. 38, Pp. 455–479, 2014.

[193] A. L. I. Jawad, D. T. Al-Heetim, & Abd Rashid, Biochar from orange (Citrus sinensis) peels by acid activation for methylene blue adsorption. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 38(2), 91-105, 2019

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

[1] M. Fakioğlu and Y. Kalpaklı, “Mechanism and behavior of caffeine sorption: affecting factors,” RSC Advances, vol. 12, no. 41, pp. 26504–26513, 2022.