KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PPY VE PPY/ZEOLİT'İN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DİKLOFENAK İLAÇ ETKİN MADDESİNİN GİDERİMİNDE KULLANIMI

İREM ECENUR ÇİMLEK

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PPY VE PPY/ZEOLİT'İN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DİKLOFENAK İLAÇ ETKİN MADDESİNİN GİDERİMİNDE KULLANIMI

İREM ECENUR ÇİMLEK

Prof. Dr. Sibel DEMİREL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Nalan TEKİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.06.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dünya çapında en çok kullanılan nonstroid antienflamatuvar ilaç grubunda yer alan Diklofenak sodyum ilacının üretim ve tüketiminin artması sonucu sulara atık olarak verilmektedir. Çevreye atık olarak verilen, organik farmasötik maddenin atık sudan verimli bir Şekil de uzaklaştırılması için farklı yöntemler kullanılmakla birlikte, en çok kullanılan arıtma yöntemlerinden biri adsorpsiyondur. Bu nedenle bu çalışmada, etkili adsorpsiyon özelliği olduğu düşünülen Ppy ve Ppy/ Zeolit gibi, polimerik adsorban maddeler kimyasal olarak sentezlenmiş ve karakterize edilerek, diklofenak sodyumun arıtılmasında adsorban olarak kullanılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum ve tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırından dolayı değerli hocam Prof.Dr. Sibel DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimde kullanmış olduğum Diklofnak sodyum ilacı temini aşamasında yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Nevim GENÇ hocama teşekkür ederim.

Öğrenimim boyunca desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen arkadaşlarım Sümeyye YALDUZ, Nigar MAMMADLİ, Burcu BÜTÜN ve Zeynep ÖZDAL'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her durumda özveriyle destekleyen annanem Hatun ARSLAN, dedem Fevzi ARSLAN, teyzem Ziynet AZERİ ve annem Ayşe ARSLAN'a gösterdikleri anlayış ve sabır için çok teşekkür ederim.

Bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje birimi (KOU-BAP) tarafından 2019/030 ve FYL-2020-1655 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteğinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje birimine teşekkür ederim.

Haziran – 2021 İrem Ecenur ÇİMLEK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. İletken Polimerler 3
1.1.1. İletken polimer sentezi 4
1.1.1.1. Kimyasal polimerizasyon 5
1.2. Zeolit 7
1.2.1. Zeolitlerin kullanım alanları 10
1.3. Kompozit malzemeler 10
1.3.1. İletken polimer ve zeolit kompozitler 12
1.4. Steroid olmayan antiinflamatuar ilaçlar (NSAID) 13
1.4.1. Organik kirletici uzaklaştırma yöntemleri 14
1.5. Adsorpsiyon 14
1.5.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler 15
1.5.2. Adsorpsiyon mekanizması 16
1.5.3. Adsorpsiyon çeşitleri 16
1.5.3.1. Fiziksel adsorpsiyon 16
1.5.3.2. Kimyasal adsorpsiyon 17
1.5.4. Adsorpsiyon izotermleri 17
1.5.4.1. Langmuir izoterm modeli 18
1.5.4.2. Freundlich izoterm modeli 19
1.5.4.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi 20
1.5.5. Adsorpsiyon kinetiği 21
1.5.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model 21
1.5.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model 22
1.5.6. Adsorpsiyon termodinamiği 23
2. MALZEME VE YÖNTEM 24
2.1. Malzeme 24
2.1.1. Çalışmada kullanılan araç ve gereçler 24
2.1.2. Kimyasallar 24
2.2. Yöntem 25
2.2.1. Polipirol/Zeolit kompozitinin kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezi 25
2.2.2. Karakterizasyon 26
2.2.3. Adsorpsiyon çalışmaları 26

2.2.4. DCF molekülünün maksimum dalga boyunun bulunması 26
2.2.5. Kalibrasyon grafiğinin eldesi 27
3. ARAŞTIRMA BULGULARI 29
3.1. TGA 29
3.2. SEM 30
3.3. FTIR 34
3.4. Diklofenak Sodyum İlacının Giderim Çalışmaları 39
3.4.1. DCF adsorpsiyonunda maksimum dalga boyu ve maksimum adsorpsiyon süresinin bulunması 39
3.4.2. Başlangıç DCF çözelti derişimi etkisi 40
3.4.3. pH etkisi 41
3.4.4. Sıcaklık etkisi 44
3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları 48
3.6. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları 54
3.7. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları 56
4. SONUÇLAR 60
KAYNAKLAR 63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 71
ÖZGEÇMİŞ 72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları 3
Şekil 1.2. Py'in oksidatif polimerizasyon mekanizması 6
Şekil 1.3. Pirolün (A) dimer ve trimerinin oluşumu ve Ppy'nin (B) daha fazla oluşumu 7
Şekil 1.4. Zeolitin tedrahedral yapısı 8
Şekil 1.5. Zeolitin bazı kullanım alanları 10
Şekil 1.6. Kompozit malzemeyi oluşturan matriks türüne göre gruplandırılması 11
Şekil 1.7. Kompozit malzemeyi oluşturan dolgu türüne göre gruplandırılması 12
Şekil 1.8. Olası bazı adsorpsiyon çeşitleri 18
Şekil 1.9. Langmuir izoterm grafiği 19
Şekil 1.10. Freundlich izoterm grafiği 19
Şekil 1.11. Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm grafiği 20
Şekil 1.12. Yalancı birinci dereceden kinetik modelin grafiği 22
Şekil 1.13. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin grafiği 23
Şekil 2.1. Pirolden $FeCl_3$ oksidantı kullanarak kimyasal oksidasyon sentezi 25
Şekil 2.2. Ppy/Zeolit kompozitinin şematik eldesi 25
Şekil 2.3. DCF'in maksimum dalga boyunun bulunması 27
Şekil 2.4. Diklofenak sodyum için kalibrasyon grafiği ve verileri 28
Şekil 3.1. Ppy'in TGA grafiği 29
Şekil 3.2. Ppy/Zeolit'in TGA grafiği 30
Şekil 3.3. Ppy'in SEM görüntüsü 31
Şekil 3.4. Zeolitin SEM görüntüsü 31
Şekil 3.5. Ppy/Zeolit kompozitinin SEM görüntüsü 32
Şekil 3.6. Ppy'in ilaç adsorpsiyonundan sonraki SEM görüntüsü 33
Şekil 3.7. PpyZeolitin ilaç adsorpsiyonundan sonraki SEM görüntüsü 33
Şekil 3.8. DCF molekülünün FTIR spektrumu 35
Şekil 3.9. Polipirol için DCF adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spekturumu 36
Şekil 3.10. Zeolitin FTIR spekturumu 37
Şekil 3.11. Polipirol/Zeolit için DCF adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR Spekturumu 38
Şekil 3.12. Maksimum dalga boyuna karşılık gelen adsorbans- zaman grafiği, a) Ppy, b) Ppy/Zeolit 39
Şekil 3.13. DCF'in % adsorbsiyon- zaman eğrileri , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit 41
Şekil 3.14. PpH'ın adsorpsiyona etkisi, pH 6 için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit , pH 9için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit 43
Şekil 3.15. Sıcaklığa bağlı olarak % adsorpsiyon- Zaman eğrileri,20℃ için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit , 30℃ için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit,40℃ için e) Ppy ve f) Ppy/Zeolit 47
Şekil 3.16. Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit 49

Şekil 3.17. Freundlich izoterm modeli eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit 50
Şekil 3.18. D-R izoterm modeli eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit..... 52
Şekil 3.19. Yalancı birinci derece modeli eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit 54
Şekil 3.20. Yalancı ikinci derece hız eğrisi a) Ppy. b) Ppy/Zeolit 56
Şekil 3.21. LnKc'in 1/T'ye karşı olan eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit 58

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Pirolün kimyasal özellikleri 4
Tablo 1.2. İletken polimerlerin sentezlenme yöntemleri olan kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonun karşılaştırılması..... 5
Tablo 1.3. Diklofenak kimyasal özellikleri..... 14
Tablo 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması..... 17
Tablo 3.1. FTIR spektrumu yorumunda kullanılan dalga boylar ve fonksiyonel grupları..... 34
Tablo 3.2. Ppy ve Ppy/Zeolit'in Langmuir , Freundlich ve D-R izoterm değerleri .(pH 6) 53
Tablo 3.3. Yalancı birinci ve Yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri verilmiştir..... 56
Tablo 3.4. DCF adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri 59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C_0	: Başlangıç diklofenak konsantrasyonu
C_e	: Dengedeki Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu
C_t	: t zamanda diklofenak konsantrasyonu
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi
k_1	: Lagergren kinetik hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci derece hız sabiti
K_c	: Denge sabiti
K_F	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
K_L	: Langmuir İzoterm Sabiti
q_e	: Dengedeki adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan antibiyotik miktarı
q_{max}	: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi
ΔG	: Gibbs Serbest Entalpi değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
ε	: Polany sabiti

Kısaltmalar

DCF	: Diklofenak
D-R	: Dubinin-Radushkevich izotermi
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
ppm	: Parts per milion mg/L
Ppy	: Polipirol
Ppy/Zeolit	: Polipirol/Zeolit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
UV	: Ultra Viyole
V	: Hacim

PPY VE PPY/ZEOLİT'İN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DİKLOFENAK İLAÇ ETKİN MADDESİNİN GİDERİMİNDE KULLANIMI

ÖZET

Son yüzyıl içerisinde çevre ve ekosistem bilincinin artması nedeniyle en çok araştırılan konulardan biri sulardaki organik kirleticiler ve bu organik kirleticinin giderilmesi çalışmalarıdır. Bu amaçla, atık sulardan organik kirletici uzaklaştırmak için kullanılan ucuz, pratik ve en yaygın kullanılan yöntemlerin başında adsorpsiyon gelmektedir. Organik kirleticiyi ortamdan uzaklaştırmak için yaygın adsorban olarak aktif karbon, kil, zeolit kullanılmaktadır. Bu adorbanların bazı organik kirleticiler için iyi bir gözenek boyutları ve yüzey alanları iyi bir seçenek olabilirken, bazı organik kirleticiler için iyi bir adsorban özelliği göstermediklerinden dolayı veya giderim verimlerinin düşük olması sebebiyle alternatif yeni adsorbanlar geliştirilmektedir. Bu alternatif adsorban türleri, son yıllarda popüleritesi yükselen kolay sentezlenebilen iletken polimer ve polimerik kompozit türleridir. Son yıllarda nonsteroid antienflamatuar ilaç ailesine ait diklofenak(DCF) bileşiği yoğun olarak atık sulara verilmekte olup, bu organik maddelerin ortamdan uzaklaştırılması için klasik adsorbanlara alternatif olarak polimerik adsorbanlarda kullanılmaktadır. Bu amaçla, çalışmamızda adsorban olarak polipirol ve polipirol/zeolit kompoziti kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş olup, SEM, FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Ppy ve Ppy/Zeolit adsorbanlarının, Diklofenak sodyum(DCF) ilacının gideriminde sıcaklık ve pH 'a bağlı olarak % adsorpsiyon verimleri belirlenmiş. Ayrıca Ppy ve Ppy/Zeolit üzerine DCF'ın adsorpsiyon mekanizması,Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermleri incelenerek araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetik model parametreler (yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece) ve termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi) hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, Diklofenak gideriminde Ppy'ün Ppy/Zeolit 'e göre diklofenak gideriminden daha etkili olduğu ve adsorpsiyon prosesinin homojen ve fiziksel olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermleri, Diklofenak Sodyum, Arıtma, Termodinamik.

SYNTHESIS CHARACTERIZATION OF PPY AND PPY/ZEOLITE AND USAGE IN THE REMOVAL OF DICLOFENAC

ABSTRACT

Due to the increase in environmental and ecosystem awareness in the last century, one of the most researched issues is organic pollutants in water and the removal of these organic pollutants. For this purpose, adsorption is one of the cheapest, practical and most widely used methods used to remove organic pollutants from wastewater. Activated carbon, clay, zeolite are used as common adsorbent to remove organic pollutants from the environment. While these adsorbents have good pore sizes and surface areas for some organic pollutants, alternative new adsorbents are being developed because they do not show good adsorbents for some organic pollutants or because their removal efficiency is low. These alternative adsorbent types are easily synthesizable conductive polymer and polymeric composite types that have increased in popularity in recent years. In recent years, the diclofenac (DCF) compound belonging to the nonsteroidal anti-inflammatory drug family has been intensively given to wastewater, and it is used in polymeric adsorbents as an alternative to conventional adsorbents to remove these organic substances from the environment. For this purpose, in our study, polypyrrole and polypyrrole / zeolite composites as adsorbents were synthesized by chemical polymerization method and characterized by SEM, FTIR and TGA. Adsorption efficiencies of Ppy and Ppy / Zeolite adsorbents were determined in the removal of Diclofenac sodium (DCF) with% adsorption efficiency depending on temperature and pH. In addition, the adsorption mechanism of DCF on Ppy and Ppy/Zeolite was investigated by examining the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms. Adsorption kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order) and thermodynamic parameters (Gibbs free energy, enthalpy and entropy) were calculated. According to the experimental results obtained, it was determined that Ppy was more effective than Ppy/Zeolit in diclofenac sodium removal and the adsorption process was homogeneous and physical.

Keywords: Adsorption, Adsorption Isotherm, Diclofenac Sodium, Purification, Thermodynamic.

GİRİŞ

İlaçlar, en önemli çevresel kirletici gruplardan biri olarak sınıflandırılmıştır. Steroid olmayan antiinflamatuar ilaçlar (NSAID'ler), yaygın olarak kullanılan farmasötiklerden birini temsil eder. Bu ilaçlar insan ve hayvan hastalıklarını analjezik, antiinflamatuvar ve antipiretik etkiler açısından tedavi eder [1]. Naproksen, ibuprofen ve diklofenak, NSAID sınıfına ait asidik farmasötik maddelerdir [2]. Diklofenak (DCF-2- [2 (2,6-dikloroanilino) fenil] asetik asit) , insanlarda ve veterinerlikte antiinflamatuvar olarak yaygın olarak kullanılan, dirençli ve çevrede biyolojik olarak biriken bir farmasötik bileşiktir [3-5]. Ekosistem besin zinciri boyunca yayılan, idrar ve hayvan iskeletlerinin imhası yoluyla atık suda bulunabilir [6,7]. Bununla birlikte, organik farmasötik maddenin atık sudan verimli bir şekilde uzaklaştırılması için yöntemler kademeli olarak geliştirilmektedir.

Bugüne kadar, fotodegradasyon [10], koagülasyon-flokülasyon [11], biyodegradasyon [12], klorlama [13], ozonlama [14] ve gelişmiş oksidasyon prosesleri (AOP'ler) [15] ve adsorpsiyon [16] gibi çeşitli yöntemler, sudan gelen farmasötik kirleticileri ortamdan uzaklaştırmak ve parçalamak için kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılan ve etkili yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yöntemi, kullanımı basit, ekonomik ve güvenilir olması bir avantaj sağlamaktadır [17,18,19-21]. Atık su ortamlarında bulunan NSAID'lerin gideriminde adsorban olarak Bu nedenle, ilgilenilen uygulama için uygun bir adsorbanın seçimi çok önemlidir.

Son yıllarda, iletken polimerlerin adsorban özellikleri üzerine çalışmalar önem kazanmaktadır[22]. Bu amaçla en çok kullanılan iletken polimerler polianilin (PANI) ve polipiroldür(Ppy). Polianilin ve polipirol gibi iletken polimerler, karışık elektronik ve iyonik iletkenlikleri, elektroaktiviteleri, dış uyaranlara duyarlılıkları ve çeşitli uygulamalar için uygun diğer özellikleri nedeniyle polimer ve malzeme biliminin önemli üyeleri haline gelmiştir [19].Bu polimerler arasında Ppy, hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle kolayca sentezlenebildiği için en önemlilerinden biridir ve toksik olmayan bir doğaya, çevresel stabiliteye ve düşük maliyete sahiptir[20

,21]. Dahası, PPY sudaki organik ve inorganik kirliliği gidermek için kompozitler oluşturabilirler. Bunlardan çeşitli işlevlere sahip ve farklı matrislerde bulunan ağır metal iyonlarının ve organik bileşiklerin giderilmesi için kompozit malzemeleri adsorpsiyonda, şarj edilebilir piller, anti-statik kaplamalar, optik cihazlar, gaz sensörleri olarak kullanılmıştır [20,22,23,24].

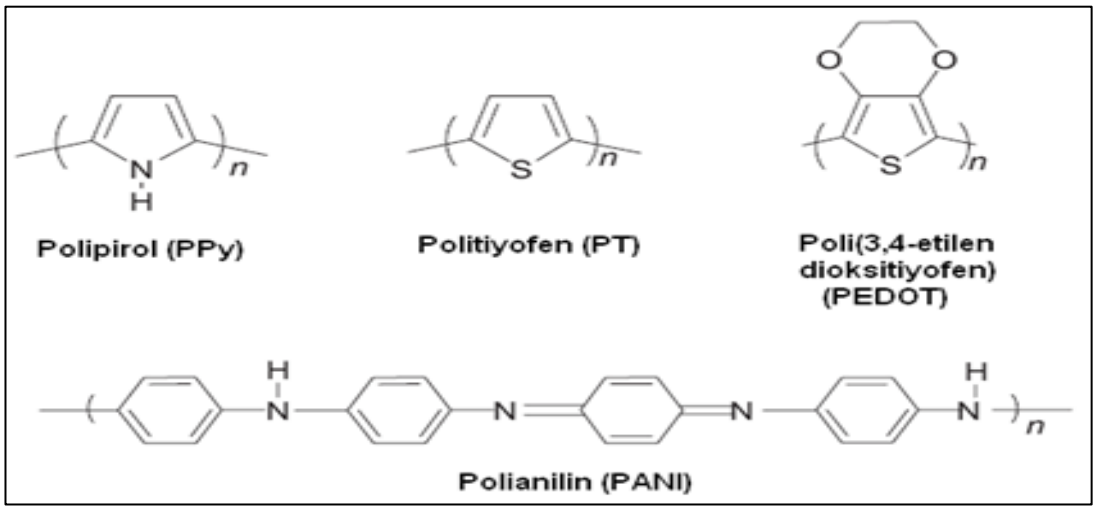
Zeolitler, farklı boyut ve şekillerdeki kanal ve kafesleri ve değiştirilebilir katyonlarla negatif yük dengelenmiş yüzeyleri nedeniyle en uygun kafes yapılı malzemelerdir [23]. Zeolitler farklı boyut ve şekillerdeki kanal ve kafes yapısı özelliğine sahip polihedral bazlı üç boyutlu doğal ve sentetik oluşan alüminosilikat mineralleridir. Köşeleri bu çok yüzlüleri birbirine bağlayarak çeşitli boyutlardaki moleküllerin tutulabileceği iç boşluklara sahip açık bir yapı oluşturmaktadır [23,25]. Negatif yük dengelenmiş yüzeyleri olan ve inorganik kafes yapılarına sahip, zeolitlerin polimerik ağ yapısı içerisine dahil edilmesiyle, zeolitin adsorpsion etkinliği artırmaktadır[24].

Bu çalışmada, DCF arıtımında polipirol, ve polipirol/zeolit kompoziti adsorban olarak kullanılmıştır. Bu amaçla $FeCl_3$ oksidantı yardımı ile kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polipirol ve polipirol/zeolit kompoziti sentezlenmiştir. Ppy ve Ppy/Zeolit üzerine DCF adsorpsiyon verimliliği incelenerek, DCF arıtımında adsorban özelliği olmayan zeolitin polimerik ağ yapısi içerisine yerleştirerek zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır.

1.GENEL BİLGİLER

1.1.İletken Polimerler

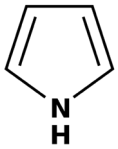
Tarihte ilk defa 1958'de, elektro-iletken polimerlerin keşfiyle, polimer bilim dalı alanında yeni bir dönem başlamıştır[25]. Bu keşiften 19 yıl sonra, Heeger ve ark iyon katkılı poliasetilende (PA) dikkate değer iletkenlik bulmaları ile iletken polimerlere giriş yapmış oldular[26]. PA'nın stabilitesi olmaması sebebiden dolayı, kimyagerler yeni ve daha kararlı konjuge polimerler üzerinde çalışmışlar ve yaygın olarak ICP veya CP olarak bilinen (kendiliğinden iletken polimerler veya iletken polimerler) tasarlamasına sebep olmuştur[27]. ICP'lerin iletkenlik özelliği, polimerin ana zinciri boyunca değişen çift tekli bağ yapıları ile omurga kimyasında küçük ama önemli bir değişiklikten kaynaklanır. Bu elektroaktif uzun menzilli konjüge polimerlerin yapısındaki π bağlarının üst üste binmesi, elektronların bağlı bulunduğu atom düzleminde serbestçe kaydırılmasını ve aktarılmasını sağlar. Ancak, dönüşümlü çift-tek bağlar, işlenebilirliklerinin yanı sıra stabiliteyi de bozmaktadır. Bu yüzden,tüm CP'ler arasında, PANI, Ppy, PEDOT ve PT'ler (Şekil 1.1) , esas olarak bu polimerlerin diğer malzemelerle kombinasyonu yoluyla, kolayca modifiye edilmelerine ve işlevselleştirilmesine olanak tanıyan yüksek işlenebilirlik nedeniyle bilim adamları arasında önemli bir ilgi uyandırmıştır [28-31].



Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

İleten polimerlerinlerin monomerlerinin elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyonları İletken polimerlerin polimerizasyonuna yönelik geleneksel yöntemlerdir. Şimdiye kadar, İletken polimerler ve türevleri, tıp (örneğin, ilaç dağıtım sistemleri, biyo-yapışkanlar) [32,33], kaplama ve anti-korozyon, algılama (örneğin, sensörler ve biyosensörler) [34], şarj depolama (örneğin, süper kapasitörler ve piller) [35] ve daha spesifik olarak çevre mühendisliği (örneğin, su arıtma ve gaz ayırma) alanlarında çokça kullanılmıştır.

Tablo 1.1. Pirolün kimyasal özellikleri [36]

Molekülün adı	Kimyasal formül	Kimyasal özellikler
Pirol		MW: 67.091g·mol^{-1} MF: C_4H_5N D: 0.967g cm^{-3} MP : - 23°C

(MW: molekül ağırlığı, MF: molekül formülü, D: özkütle, MP:erime noktası)

Ppy'in monomeri olan pirolün (Py) bazı kimyasal özellikleri Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Ppy, iletken polimerlerin en çok kullanılan alt sınıfı olarak kabul edilir ve diğer iletken polimerlerden daha geniş bir iletkenlik yelpazesi sunar. Diğer İletken polimerler gibi aynı doping-dedoping stratejisi oluğundan dolayı, Pirol (Py) monomerlerinin elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonunun yanı sıra, bir dopant reaktifi ile ilişkili protonlanmış bir asit çözeltisinde gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon polimerizsyon yöntemi ile elde edilmektedir[37].

1.1.1.İletken polimer sentezi

İletken polimerler iki farklı yöntemle sentezlenmektedir. Üzerinde en çok çalışılan iletken polimerler olan PANI, PEDOT, Ppy ve PT gibi polimerlerin uygun birer oksidant kullanılarak kimyasal polimerizasyon yolu ile elde edilebilirken, elektrokimyasal polimerimizasyon yöntemiyle ileken polimer oluşturmak için

polimerizasyon başlatıcılarından radikal iyon ve reaktif oluşturulması için yükseltgenebilen monomerler kulanılan sistemler ile sınırlı olabilmektedir. Bu yüzden her iki yönteminde bazı avantaj ve dezavatajları vardır. Tablo 1.2.'de İletken polimer sentezinde seçilen yönteme bağlı olarak, kimyasal ve elektokimyasal polimerizasyon yöntemlerinin bazı avantaj ve dezavantajları verilmiştir[38,39].

Tablo 1.2. İletken polimerlerin sentezlenme yöntemleri olan kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonun karşılaştırılması

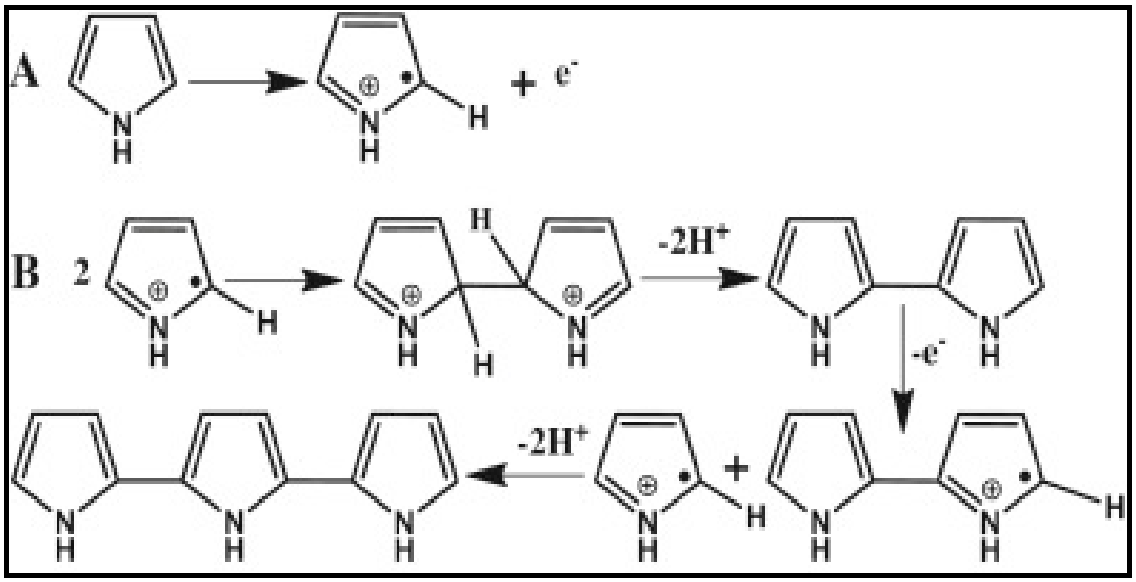
Polimerizasyon türü	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal polimerizasyon	Üretilen polimerin üzerinde modifikasyon yapılması daha kolaydır. Büyük miktarda iletken polimer üretim mümkündür.	Çok kalın filmler üretilebilir veya iletken polimer toz halinde olabilir. Sentez yöntemi daha komplekstir.
Elektrokimyasal polimerizasyon	Yüksek saflıkta ve doğrulukta üretim mümkündür. Çok ince filmler üretilebilir. Kolay sentezlenebilme.	Az miktarda üretimi mümkündür. Elektrot yüzeyinde sentezlenen polimerin uzaklaştırılması zordur.

1.1.1.1.Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimer sentezi birkaç farklı yöntem ile gerçekleşebilmektedir. Katılma (zincir katılma polimerizasyonu), kondenzasyon (basamak) gibi değişik polimerizasyon yöntemleri . Katılma polimerizasyonu kendi içinde, kordinasyon kompleks sistemlerde yürüyen, serbest radikaller üzerinde yürüyen ve iyonlar üzerinde yürüyenler olmak üzere üç grupta sıralanabilmektedir. Kondenzasyon (basamak) polmerizasyonu, aynı ya da farklı en az iki işlevsel gruba sahip monomerlerin reaksiyona girerek genellikle su ve benzeri küçük bir molekülün ortamdan uzaklaşması ile elde edilmektedirler[40].

Polipirol, Polianilin ve benzeri iletken olimerlerin kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenirken tipik olarak ilgili monomerlerin asidik sulu ortamda oksidasyonu ile hazırlanır. Amonyum peroksidisülfat anilinin oksidanı olarak kullanılır, demir(III) klorür pirol için tercih edilen oksidandır. Her iki polimer de, polikatyon zincirinin pozitif yükleri uygun karşı iyonlar, örneğin klorür anyonları ile dengelendiğinde tuzlar olarak üretilir[41] (Şekil 1.2.).

Pirolün en yaygın olarak kabul edilen kimyasal oksidatif polimerizasyon mekanizması, radikal katyonlar arasındaki eşleşmedir.



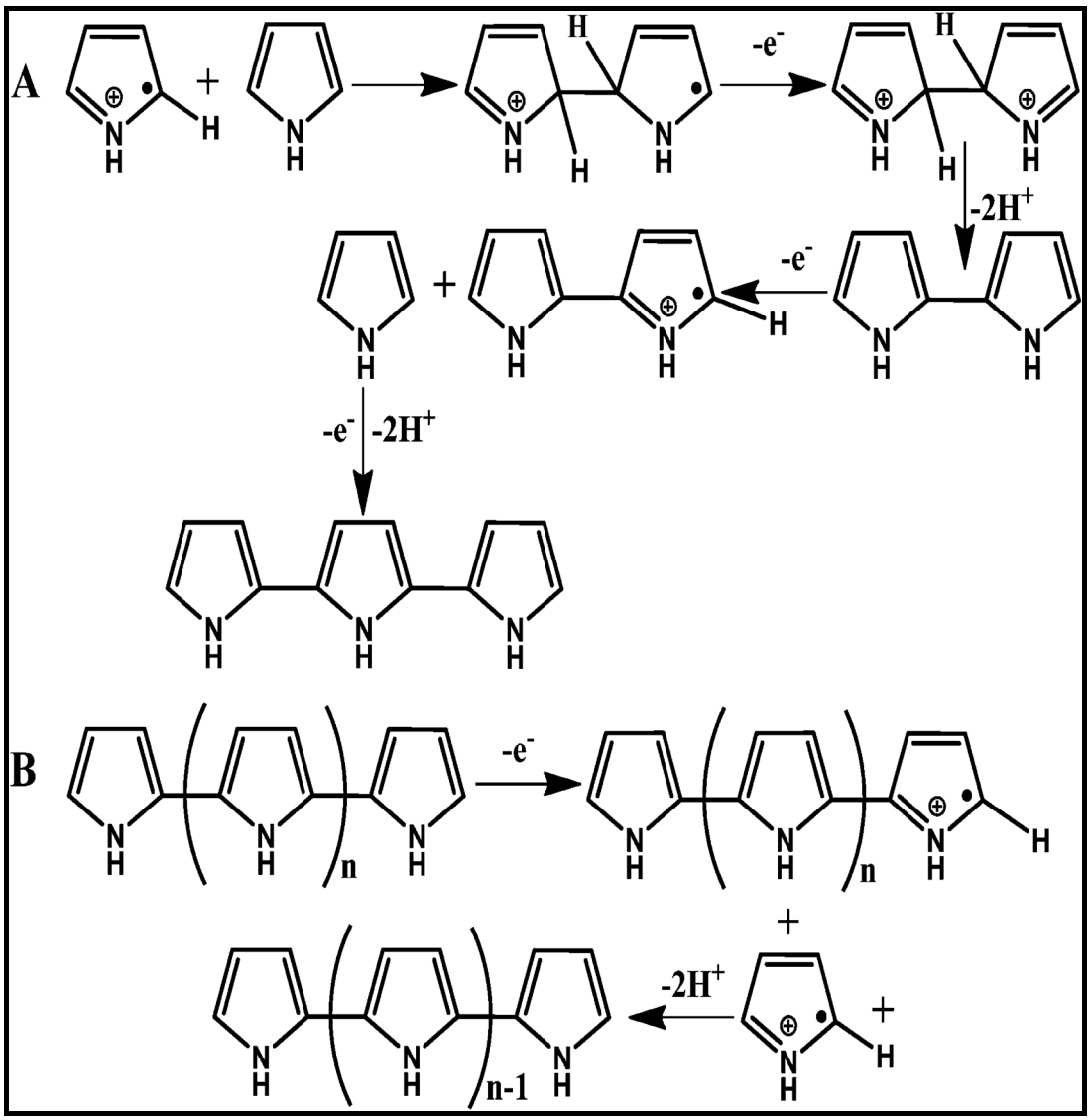
Şekil 1.2. Py'in oksidatif polimerizasyon mekanizması

Bu mekanizmaya göre, başlatma adımında, bir pirol monomerinin oksidasyonu gerçekleşir ve bu, monomerin kimyasal olarak aktif radikal katyonları ile sonuçlanır (Şekil 1.2.A). Başlangıçta ikisinin birleştirilmesi, kademeli olarak oluşturulmuş radikal katyonlar ve ardından protonsuzlaştırma, iki yönlü rol üretir. Yayılma adımında, bipirol tekrar oksitlenir ve oksitlenmiş başka bir segmentle çiftleşir (Şekil 1.2.B). Yeniden oksidasyon, birleşme ve proton giderme sırasıyla devam ederek, çözünür oligomerler ve nihayet çözünmeyen siyah polimer tozu "pirol siyahı" oluşturmaya devam eder [42].

Daha sonra oksidasyon ve proton giderme gerçekleşir ve bir bipirol verir. Bipirol hemen oksitlenir ve dimerik bir radikal katyon oluşturur. Dimerik radikal katyon, bir

trimer oluşumuna yol açan başka bir nötr monomere saldırır (Şekil 1.3.A). Bu tekrarlanan işlemle polimer zinciri büyür ve sonunda polimere yol açar.

Pirolün önerilen başka bir kimyasal oksidatif polimerizasyon mekanizmasına göre, yayılma aşamasında radikal katyon nötr bir monomer ile reaksiyona girer [43].



Şekil 1.3. Pirolün (A) dimer ve trimerinin oluşumu ve Ppy'nin (B) daha fazla oluşumu

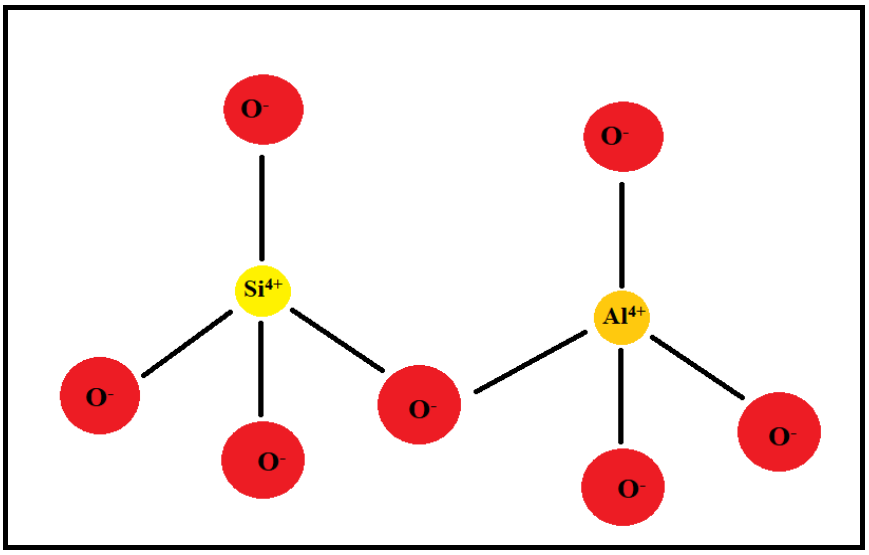
1.2. Zeolit

Zeolit kelimesi, Yunanca iki kelime olan “zeo” “kaynayan” ve “lithos” “taşlar” birleştirilmesi ile oluşmaktadır ve kaynayan taşlar anlamına gelmektedir. Tarihte ilk defa 1756'da Axel Fredrik Cronstedt adlı İsveçli bir mineralog tarafından keşfedilmiştir. Araştrması sırasında bu mineralin şişkinlik özelliklerini incelemiş ve

ısıtıldığında bu mineral buharın, su buharlaştıkça açığa çıktığını ve zeolitin hızlı su kaybı nedeniyle kaynıyor gibi göründüğünü gözlemledi[44-47].

Daha sonra yapılan araştırmalarda, ısıtma sırasında kaybedilen su moleküllerinin, zeolitlerin yüzeyindeki boyutları 0.3 nm ile 1.0 nm arasında değişmekte olan gözenekler ve boşluklara sahip olduğu ve su moleküllerinin bu yüzeyde tutunduğu gözlemlenmiştir [48].

Zeolitin yapısında bulunan bu boşluklar ve gözenekler, her biri bir katyonu çevreleyen dört Oksijen(O) atomları ile genellikle Silisyum(Si) ve Alüminyumdan(Al) oluşan bağlantılı bir dörtyüzlü çerçeve ile karakterize edilen zeolitlerin yapısal bileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak bu Si - O – Al bağları veya yaygın olarak değiştirilebilen ekstra çerçeve katyonları, genellikle H_2O molekülleri tarafından işgal edilen kanallar ve kafesler şeklinde açık boşlukların varlığına yol açan silikat tetrahedranın üç boyutlu bir yapısında düzenlenir (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Zeolitin tedrahedral yapısı [49]

Zeolitlerin kimyasal formülü;

$$M_xM'_yN_z\,[T_mT'_n:::O_{2(m+n)-\varepsilon}\,(OH)_{2z}]\,(OH)_{br}\,(aq)_p\cdot qQ \qquad (1.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

M, M' sırasıyla değiştirilebilir ve değiştirilemez katyonlardır; N metalik olmayan katyonlardır (genellikle ısıtıldığında çıkarılabilir); (aq) kimyasal olarak bağlı suyu

(veya diğer güçlü tutulan T atomları ligandlarını) temsil eder; Q, sorbat molekülleridir; T, T 'Si ve Al'dır, ancak bu iki atom haricinde Be, B, Ga, Ge ve P olabilmektedir. Bu formül özellikle doğal zeolitleri tarif ederken yararlıdır, fakat aynı zamanda karmaşık kimyasal bileşimlerinden dolayı doğal veya sentetik sentezlenen zeolitleride tanımlamaktadır.[50].

Zeollitler oluşumlarına göre iki ana gruba ayrılırlar.

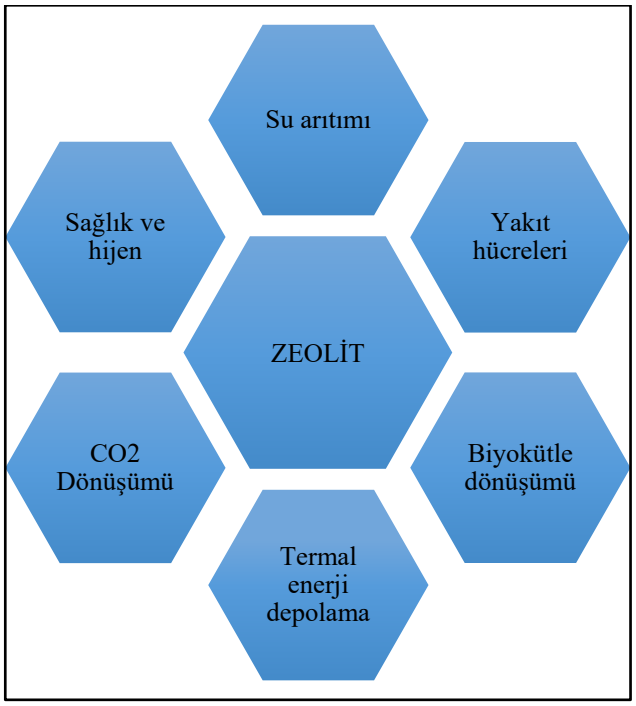
Doğal zeolitler: Doğal zeolitler hidrotermaldir ve çoğunlukla volkanik kökenlidir. Hem magmatik ve metamorfik kayaçlarda bulunan kristalize formlarda hem de tortul kayaçlarda biriken daha küçük çaplı tanelerde meydana gelebilirler. Doğada doğal olarak oluşan ve kullanılmaya hazır en önemli olan zeolitlerin başında klinoptilolit; mordenit; şabazit gelmektedir. Öte yandan doğal zeolitlerin endüstride sınırlı uygulamaları vardır ve bunun sebebi zeolitin kristal yapısına bağlı olmasıdır. Ana dezavantaj, daha büyük gaz moleküllerinin ve organik bileşiklerin adsorpsiyonuna izin vermeyen kanal çaplarının çok küçük olmasıdır (doğada en yaygın olan zeolit türü klinoptilolitin kanal çapı 0.30-4 nm'dir). Ek olarak, zeolit birikintileri yenilenemeyen bir kaynaktır. Çok özel parametrelere sahip moleküler eleklerin ve adsorbanların sentezine duyulan ihtiyaçtan dolayı laboratuvarda zeolitin çeşitli modifikasyonları yapılmaktadır.

Sentetik zeolitler: Zeolitler, doğal kaynaklı mineraller olarak kabul edilmiştir, ancak şu anda sentetik olarak elde edilebilen yüzden fazla farklı zeolit yapısı bilinmektedir. Laboratuvar koşullarında, yüksek sıcaklık veya basınç kullanarak ve doğal hammaddeler ve / veya sentetik silikatlar kullanılarak hidrotermal süreçleri taklit edilerek yaplmaktadır. Sentetik zeolit sentez reaksiyonu, uygun ekipman, temiz substratlar ve enerji gerektirmektedir.

Sonuç olarak ürünün fiyatı, doğal zeolit fiyatından çok daha yüksek olabilir. Bu nedenle, sentetik yolla zeolit oluşturma araştırmaları genellikle zeolitlerin üretimi için daha ucuz ve mevcut substrat arayışına odaklanırken, reaksiyonun maliyetini de düşürmeye çalışır. Zeolitlerin sentezine ilişkin araştırmalardaki mevcut eğilimler, bu amaçla doğal veya atık hammaddelerin kullanılması anlamına gelen çevresel yönler tarafından şekillenmektedir[50].

1.2.1.Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolit yapısındaki gözenek, boşluk ve çeşitli metal iyonlarının var olması ayrıca doğada bol bulunması, ucuz ve kolay işlenebilirlik özelliklerinden dolayı birçok alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanların bazıları Şekil 1.5'de verilmiştir[51].



Şekil 1.5. Zeolitin bazı kullanım alanları

1.3.Kompozit Malzemeler

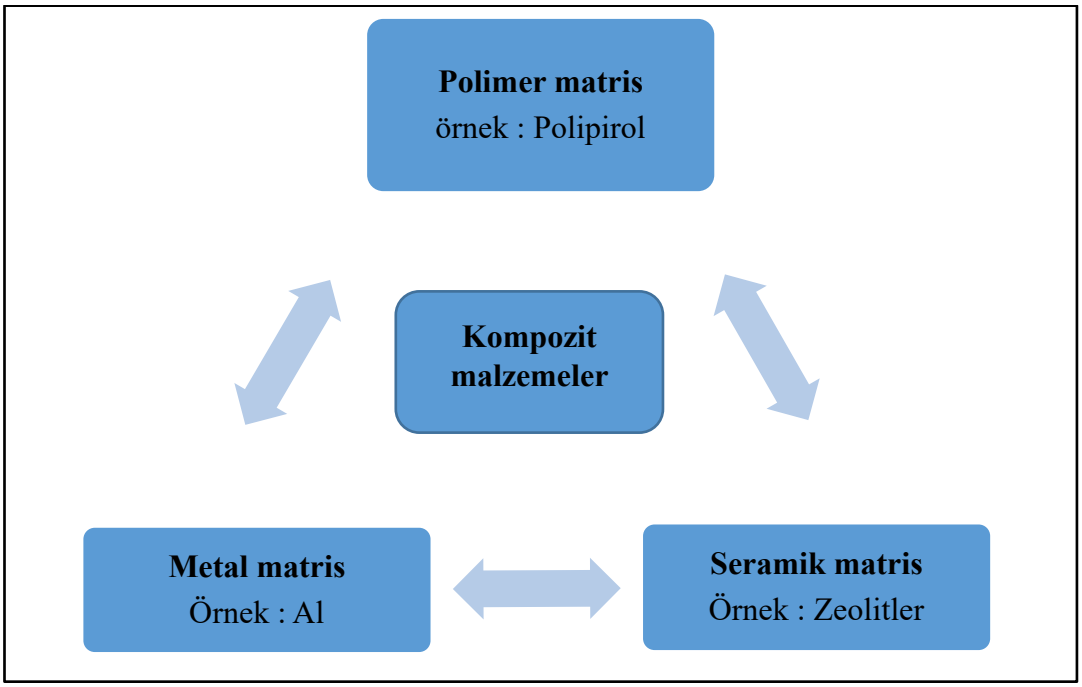
Genel olarak kompozit malzemeler, boyutları makro boyutta olan ve yapısında hem kimyasal hemde fiziksel olarak birbirinden farklı iki veya daha fazla malzeme türünün reaksiyona girerek oluşturdukları yeni malzeme türüne kompozit malzeme adı verilir. Birleşiminde bulunan malzemeler genellikle özelliklerini kaybetmezler[52]. Kompozit malzemeleri yakından incelendiğinde, yapısının bir matriks ağ birleşeni ve bu ağ yapısına katılan dolgu birleşeni vardır.

Yeni bir malzeme türü olan kompozit malzemeler, matriks yapısını oluştuan malzeme türü veya dolgu malzemesinin yalnızca kullanıldıkları alanda bazı zayıf noktalarının göstermesidir. Bu yüzden yapılan çalışmalar kullanıldığı alandaki zayıf özelliğini güçlendirmeye yönelik olmuştur. Bu özelliklere örnek olarak, korozyon direnci, metalik dayanım, adsorpsiyon prosesinde adsorban olarak kullanım, yüksek sıcaklığa

dayanıklılık, elektriksel direnç, mukavemet ve ağırlık gibi özelliklerini geliştirmek verilebilir.

Matriks çeşidine göre kompozit malzemeler üç grupta incelenir (Şekil 1.6.).

Polimer matris: Termosetler ve termoplastik polimerler yaygın matris malzemeleridir. Termoplastik polimerler doğrusal zincir molekülleri ile karakterize edilir ve tekrar tekrar eritilebilir veya yeniden işlenebilir. Termoset polimerler, termoplastik polimerler gibi ertilip yeniden işlenemezler. Bu yüzden, termoset polimerler yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunmaya uğrayarak yeniden kullanılamazlar.

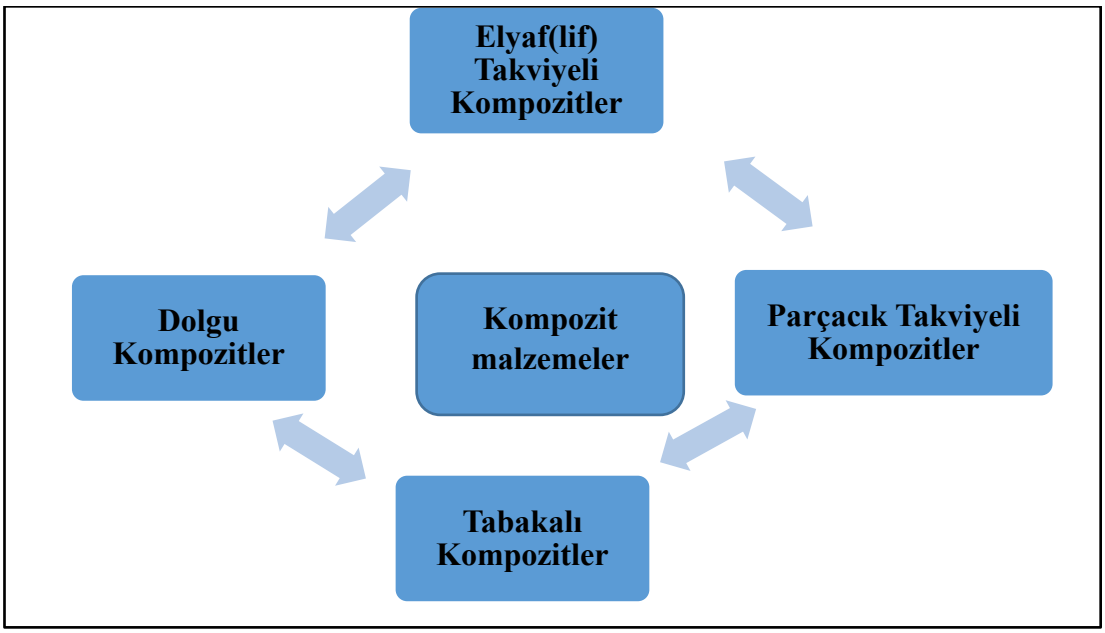


Şekil 1.6. Kompozit malzemeyi oluşturan matriks türüne göre gruplandırılması[53]

Metal matris : Metal malzemeler güçlü ve sert yapıları vardır. Yüksek scaklıklarda kırıganlık özelliği gösterirken, normal koşullarda deforme olabilirler.

Seramik matris : Seramik malzemeler çok sert ve kırılgandır. Genel olarak, oksijen, karbon veya nitrojen gibi ametal ile birleştirilmiş bir veya daha fazla metalden oluşurlar. Metallere kıyasla güçlü kovalent ve iyonik bağlara ve çok az kayma sistemine sahiptirler. Böylelikle karakteristik olarak seramikler düşük tokluk veya kırılma enerjilerine sahiptir. Kırılgan olmalarının yanı sıra, kimyasal özelliklerin de homojenlikten yoksundurlar. Öte yandan, seramik malzemeler çok yüksek elastik modüle, düşük yoğunluklara sahiptir ve çok yüksek sıcaklıklara dayanabilirler[54].

Kompozitler matriks yapısı haricinde dolgu birleşenine göre de gruplandırılabilir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.7. Kompozit malzemeyi oluşturan dolgu türüne göre gruplandırılması

Parçacık takviyeli kompozitler: Kompozitin matriksinde, dolgu birleşeninin pul, granül, küre ve bunlara benzer şekide bulunması ile oluşan kompozitlerdir. En çok zeolit, metalik tozlar v.b. malzemelerdir.

Tabakalı kompozitler: En çok ve en yaygın kullanım alanına sahip olan türdür. Bu tür kompozitler farklı özelliklere sahip en az iki tabakanın kombinasyonundan oluşur.

Dolgu kompozitler: Matris yapısının belirili bir gövde, Şekil veya iskelet yapısındadır ve dolgu birleşeni bu yapılarda yer alması ile oluşan kompozitlerdir.

Elyaf(lif) takviyeli kompozitler: Lifler, yüksek etkinliği olan ve dolgu birleşeni olarak kullanıldığında yüksek etkinliği bulunan takviye malzemesidir. Doğal bilimler ve mühendislik gibi alanlarda kullanılan malzemelerin pek çoğu fiber şeklinde üretildiklerinden mukavemet ve sertlikleri kütle halindeki değerlerinden çok üst düzeyde olabilmektedir[55].

1.3.1.İletken polimer ve zeolit kompozitler

Fonksiyonel iletken polimer zincirlerinin zeolitlerin boşlukları içine dahil edilmesinin, polimelerin hizalamalarını iyileştirmesi, bozunmayı yavaşlatması ve elektrik

iletkenliklerini arttırması beklenmektedir. Ayrıca, zeolit yüzeyin asitliği, iki malzemenin mükemmel yapışmasını sağlar ve bir iletken polimer / zeolit sistemi, polimerin hızlı elektronik hareketliliğini zeolitin yapısına değiştirilebilir katyonları yerleştirme yeteneği ile birleştirir[56-62].

İletken polimerler / zeolit kompozitler dört farklı yolla hazırlanabilmektedir: (i) monomer organik bir çözücü içinde çözülür, difüzyon işlemleriyle zeolitin boşlukları içine kapsüllenir ve ardından kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi ile zeolit boşlukları içerisinde polimerik zincirler oluşturulur, (ii) Fe (III) veya Cu (II) gibi oksidan iyonlara sahip zeolit sırasıyla monomer ve asit buharlarına maruz bırakılır, (iii) iletken polimer ve zeolit tozunun mekanik karıştırılması, ve (iv) karşılık gelen monomerin zeolit varlığında in situ polimerizasyonu yani zeolit kanalları içinde ve ayrıca zeolit boşluklarının dışında oluşması muhtemel bir polimerleşme yöntemleridir[63].

1.4. Steroid olmayan antiinflamatuar ilaçlar (NSAID)

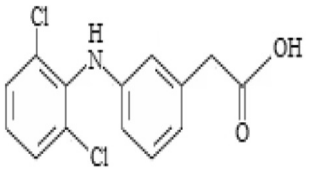
Steroid olmayan antiinflamatuar ilaçlar (NSAID'ler), enflamasyon, ağrı ve ateşi tedavi etmek için reçete edilen önemli bir heterojen ilaç grubudur. Bu ilaçların insanlarda yüksek toksisitesi ve yan etkileri hakkında birçok çalışma bilgi vermiş olsa da, NSAID'ler dünya çapında en çok tüketilen ilaçlar arasındadır.

Karboksilik asit ailesinden olan NSAID'ler, tolfenamik asit, diklofenak, mefenamik, flufenamik gibi N-fenilantranilik asit türevleri ve oksikam ailesi, piroksikam, tenoksikam ve lornoksikam, ağrılı hastalıklarda yaygın olarak kullanılmaktadır.NSAID'lerin artan tüketimi, bu farmasötiklerin sucul ortamda her yerde varlığını yansıtmaktadır.

Çok sayıda çalışma, bu kirleticilerin çeşitli su kütlelerinde ng / L ila µg / L arasında değişen konsantrasyonlarda varlığını bildirmiştir. NSAID'ler sucul türlerde birikme ve oksidatif stres oluşturma eğiliminde olduğundan, bu küresel bir endişe kaynağıdır. Tıbbi, veterinerlik alanlarında kullanım ve ilaçların üretim fabrikalarının atık sularında en çok raslanan ilaçlardan birisi Diklofenak (DCF) birleşiğidir[64]. DCF'in kullanımı1970'lerden bu güne kadar gelmektedir ve insan ve evcil hayvanlarda kullanılmaktadır.

DCF birleşiğinin kimyasal yapısı ve bazı kimyasal özellikleri Tablo 1.3.'de sunulmuştur.

Tablo 1.3. Diklofenak kimyasal özellikleri[65]

Molekülün adı	Kimyasal formül	Kimyasal özellikler
Diklofenak		MW: 296.20 g·mol−1 MF: $C_{15}H_{12}Cl_2N_2O$ Çözünürlük : 2,37 mg/l ɣmax : 275 nm

(MW: molekül ağırlığı, MF: molekül formülü)

Günümüzde araştırmalara göre, kullanılan diklofenağın yaklaşık% 75'i su ve toprak ortamlarına girer. Ek olarak, hidrofilikliği ve stabilitesi nedeniyle su ortamında kalması daha olasıdır. Bu nedenle , yüzey suyunda diklofenak bulunmasına ve arıtılmış koşullarda bile içme suyunda tespit edilebilir seviyelere yol açabilir. Bu nedenle, DCF'in atık sudan, içme suyundan ve diğer su kaynaklarından uzaklaştırmak için bazı yöntemler geliştirilmiştir[66-68].

1.4.1.Organik kirletici uzaklaştırma yöntemleri

Sulu ortamdan organik kirletici uzaklaştırmak için, gelişmiş oksidasyon, fotokatalitik degradasyon, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılabilir. Gelişmiş oksidasyon ve fotokatalitik bozunma, organik kirleticinin kimyasal olarak yok etmek ve mineralize etmek için hidroksil radikalleri gibi oldukça reaktif türler kullanır, ancak bunlar, özellikle arka plan organikleri mevcut olduğunda, genellikle yüksek enerji gerektirir veya düşük verimlilik gösterirler[69].

1.5. Adsorpsiyon

Bir ayırma işlemi olarak adsorpsiyon günlük hayatımızda yaygın olarak uygulanmaktadır. Adsorpsiyon işlemleri, belirli katıların belirli maddeleri solüsyonlardan (gaz veya sıvı) tercihli olarak yüzeylerine konsantre etme kabiliyetinden yararlanır. Böylece, sıvıların bu tür katılarla temas ettirilmesiyle istenen

saflaştırma veya ayırma amacına ulaşılabilir.Uygulamada, adsorpsiyon performansı, türlerin çözelti ile adsorban yüzeyler arasındaki kütle transferinden ve adsorpsiyon reaksiyon hızından da güçlü bir şekilde etkilenir. Teknik olarak, adsorpsiyon, bu nedenle, bir denge-difüzyon-reaksiyon sürecidir.

Tarihte iki bin yıl önce suyu arıtımı Sanskritçe el yazmalarında bulundu ve yazmada "Suyu bakır kaplarda tutarak güneş ışığına maruz bırakmak ve kömüründen süzmek iyidir" ibaresi vardır. Adsorbanların modern kullanımı, kömürün solüsyonlar üzerindeki renk açma etkisinin keşfedilmesiyle başladı, ardından Birinci Dünya Savaşı sırasında özel koruma için bir kömür ile hava temizleyen maske icadı ile devam etmiştir. Günümüzde farklı tipte adsorbanların artan kullanılabilirliği ile, biyoteknoloji ve yeşil teknolojiye olan son ilgi alanları, birçok alanda adsorpsiyon uygulamalarında büyük bir genişleme olmuştur[70].

1.5.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık bunlardan birkaçı olarak sıralanabilir.

Adsorbantın başlangıç konsantrasyonu

Organik kirleticinin uzaklaştırılması için adsorpsiyon verimi , büyük ölçüde başlangıçtaki boya konsantrasyonuna bağlıdır. Başlangıç organik kirletici konsantrasyonunun etkisi, boyanın konsantrasyonu ile adsorban yüzey üzerindeki mevcut alanlar arasındaki doğrudan ilişkiye bağlıdır. Genel olarak, adsorban yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğuna bağlı olabilen, başlangıç organik kirletici konsantrasyonundaki bir artışla birlikte organik kirleticinin uzaklaştırılması yüzdesi azalır.

pH

Atık su arıtımında adsorban kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözelti pH'sıdır. Adsorpsiyonun etkinliği, solüsyon pH'ına bağlıdır çünkü pH'daki varyasyon, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesinde ve adsorbanın yüzey özelliklerinde varyasyona yol açar.

Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi, başka bir önemli fiziko-kimyasal işlem parametresidir. Çünkü sıcaklıktaki değişim , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini değiştirecektir. Adsorpsiyon miktarı artan sıcaklıkla artarsa, adsorpsiyon endotermik bir süreçtir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminde bir düşüş gözlemleniyorsa o süreç bir ekzotemik bir süreçtir[71].

1.5.2. Adsorpsiyon mekanizması

Katı bir adsorban kullanılarak gerçekleştırilen adsorpsiyon porosesi, difüzyon kinetiğine bağlıdır. Adsorbatın adsorban tarafından difüzyon süreci üç şekilde gerçekleşebilir.

Film difüzyonu: Çözeltideki adsorbatın, çözelti içindeki adsorbanın içine girmesiyle film düfüzyonunu oluşrurlar.

Gözenek difüzyonu: Adsorbatın, adsorban gözeneklerinde adsorpsiyon merkezine doğru ilerlemesi şeklindedir.

Adsorbent yüzeylerine çözünen moleküllerin yapışması: Adsorbat, adsorban gözenekli yüzeyi arasında tutunma veya bağlanması bu basamakta biter.

Difüzyon süreci ile adsorpsiyon prosesi dışında, adsorbatın adhezyon kuvvetlerinin etkisiyle adsorban yüzeyine bağlanması da söz olabilmektedir. Adsorpsiyon, temel gerçekleşme presibi olarak,film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve adhezyon kuvvetleri ile gerçekleşebilmektedir[72]

1.5.3. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorban ve adsorbat arası çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişimi adsorpsiyonudur[73].

1.5.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbatlar van der Waals kuvvetleri tarafından yüksek yüzey alanlı bir adsorban içindeki gözenek duvarlarının yüzeyine çekilir ve bu olay kendiliğinden gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon türü tek tabaka veya çok katmanlı bir şekilde gerçekleşebilmektedir[73].

1.5.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, yüksek sıcaklık şartlarında gerçekleşmektedir. Sebebi ise adsorbat, adsorban üzerindeki belirli bölgelere, kabaca reaksiyon ısısına eşit, çok daha büyük bir adsorpsiyon ısısı ile bağlanabilmektedir. Genellikle bu adsorpsiyon türü, adsorbentin tüm yüzeyinde gerçekleşmemesinden dolayı tek tabakalı bir yapı gösterir Tablo 1.4.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması verilmiştir[73].

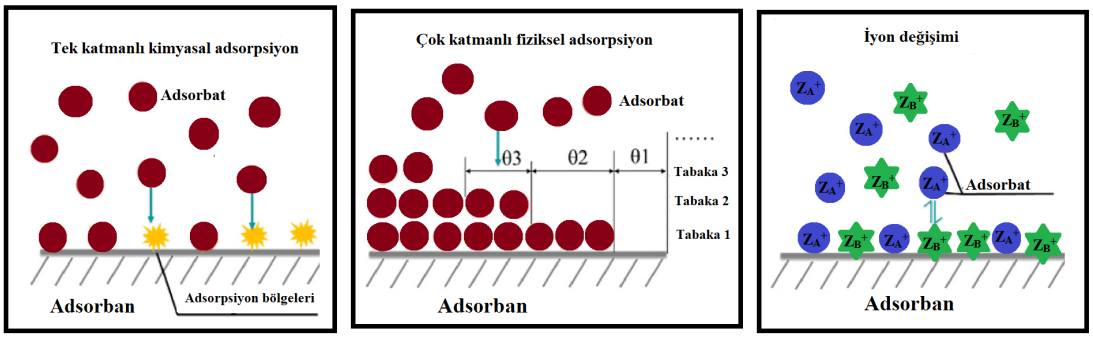
Tablo 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorban	Bir çok katı	Bazı katılar
Sıcaklık aralığı	Düşük sıcaklıklar	Yüksek sıcaklıklar
Adsorpsiyon ısısı	- 40 kJ/mol	-100 kJ/mol
Aktivasyon enerjisi	Düşük	Yüksek
Tabaka yapısı	Çok tabakalı	Tek tabakalı
Tersinirlik	Yüksek oranda tersinir	Sıcaklıkla tersinmez

1.5.4. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorbatların adsorbanlara aktarıldığı bir yüzey olgusudur. Geçtiğimiz on yıllarda, adsorpsiyon teknolojisi su ve atık su arıtımı için yaygın olarak uygulanmıştır çünkü düşük maliyetli, verimli, basit ve çevre dostudur. Adsorpsiyon mekanizmaları temel olarak kimyasal bağların oluşumuna karşılık gelen kimyasal adsorpsiyon, van der Waals kuvveti ile ilgili fiziksel adsorpsiyon ve iyon değişimini içerir [74] (Şekil 1.8.). Adsorpsiyon mekanizmalarının bilgisi, adsorbanların ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında büyük önem taşımaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon verilerinin izoterm modellerle modellenmesi en uygun ve en yaygın kullanılan yöntemdir. Ek olarak, adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbanların

performansının değerlendirilmesinde önemli olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sağlayabilir.



Şekil 1.8. Olası bazı adsorpsiyon çeşitleri[74]

Adsorpsiyon izotermleri arasında en yaygın olarak Langmuir izoterm modeli , Freundlich izoterm modeli, D-R izoterm modeli, Sips izoterm modeli ve BET izoterm modeli kullanılmaktadır[74].

1.5.4.1. Langmuir izoterm modeli

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından türetilen Langmuir izotermi, kimyasal adsorpsiyon için geliştirilmiştir. Langmuir izotermi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir

Adsorpsiyon izotermi bazı kabullere dayanmaktadır:

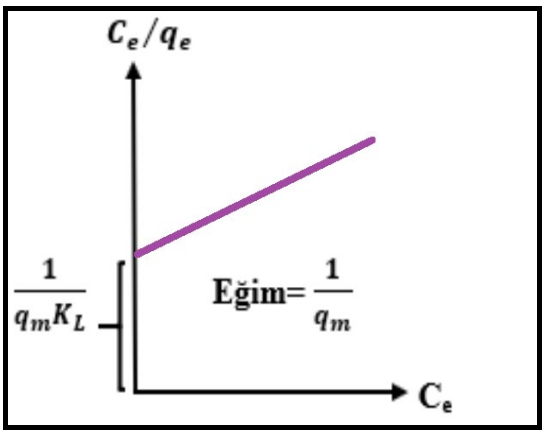
1. Adsorpsiyon tek tabakalı gerçekleşir.
2. Adsorpsiyon bölgeleri benzer yapıdadır, yüzeyler mükemmel düzeyde düzgündür.
3. Bir bölgedeki molekülün adsorplanabilirliği komşu bölgelerin boş veya dolu olmasından etkilenmez [74,75].

Lineer Langmuir izoterm denklemi verilmiştir(denk 1.2.).

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm.kL} + \frac{1}{qm} x\ Ce \qquad (1.2)$$

q_e adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g), C_e adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/L), q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_L Langmuir sabitini (L/mg) ifade etmektedir. Eşitlik (1.2)'e göre Ce/qe değerinin Ce değerine karşı grafiği çizildiğinde, denklemin eğimi 1/qm değerini,

denklemin kayma değeri ise 1/(qm.kL) değereini vermektedir. Bu verilerden KL ve qm hesaplanmaktadır.



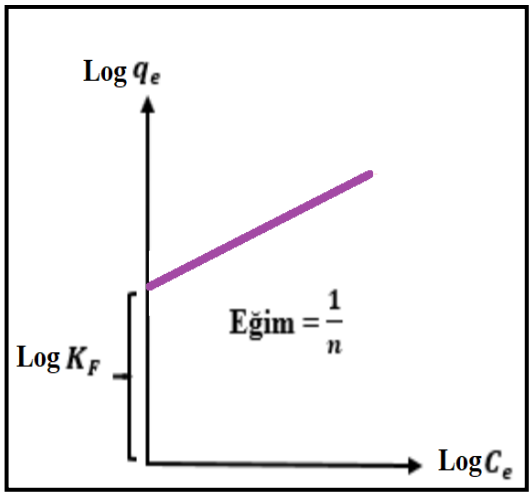
Şekil 1.9. Langmuir izoterm grafiği

1.5.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, heterojen yüzey adsorpsiyon karakteristiklerini yorumlamak için en çok kullanılan izotermdir. Freundlich izoterm modeli denkleminin lineerize hale getirilmiş denklemi verilmiştir (Denk 1.3).

$$Log\ qe = Log\ kf + \frac{1}{n}\ Log\ Ce \tag{1.3}$$

Eşitlik (1.3)'e göre $Log\ qe$ değerinin $Log\ Ce$ değerine karşı grafiği çizildiğinde, denklemin eğimi $\frac{1}{n}$ değerini, denklemin kayma değeri ise $Log\ kf$ değereini vermektedir. Bu verilerden K_f ve n hesaplanmaktadır.



Şekil 1.10. Freundlich izoterm grafiği

K_f Freundlich sabiti (L/mg), $\frac{1}{n}$ yüzey heterojenliği veya adorpsiyon yoğunluğunu q_e adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g) göstermektedir.

Formlün lineerize hali bize 1/n değerini rahatlıkla vermesinden dolayı yüzey hetrojenliğini daha iyi yorumlama imkanı vermektedir ve $\frac{1}{n}$ değerinin 0 ile 1 arasında olması gerektiği gibi, değer 0'a yaklaştıkça bize yüzeyin heterojen olup olmadığı hakkında bilgi verir[74,76].

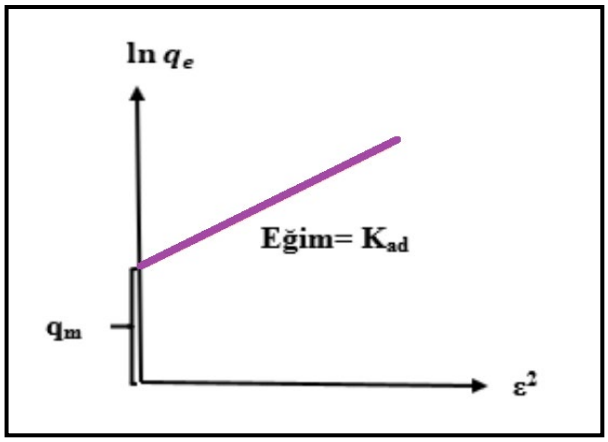
1.5.4.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin–Radushkevich izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özellikleri hakkında bilgi verir. Dubinin–Radushkevich izoterminin lineer hali aşağıdaki denklem 1.5 ile ifade edilmektedir.

$$\varepsilon = RTln(1 + \frac{1}{C_e}) \tag{1.4}$$

$$lnqe = lnq_m - K_{DR}\varepsilon^2 \tag{1.5}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \tag{1.6}$$



Şekil 1.11. Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm grafiği

q_e Denge durumunda adsorbandaki adsorbat miktarı (mg/g), K_{DR} Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/J^2), q_m adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), ε Polanyi

potansiyeli, R evrensel gaz sabiti (8,314J/molK), T mutlak sıcaklık(Kelvin) ve C_e adsorbatın denge konsantrasyonu(mg/L) göstermektedir.

E, adsorpsiyonun türünü belirlemek için sıklıkla uygulanmaktadır. E değeri, E < 8 kJ/ mol ise bu sonuç adsorpsiyonun fiziksel gerçekleştiği, 8 <E <16 kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir[74,77].

Eşitlik (1.5)'e göre $lnqe$ değerinin ε^2 değerine karşı grafiği çizildiğinde, denklemin eğimi K_{DR} eğerini, denklemin kayma değeri ise q_m değereini vermektedir.

1.5.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin zamana karşı gelişimini yansıtır. İkinci dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Ek olarak, sulu çözeltilerin arıtılmasında, adsorpsiyon işlemi, pH, iyonik kuvvet, sıcaklık, çözünen madde konsantrasyonu, sorbent dozu, adsorbanların dokusu gibi diğer deneysel parametrelere yakından bağlıdır ve bu bir adsorbatın herhangi bir adsorban üzerine adsorpsiyon kinetiğini etkiler. Bununla birlikte, yalancı birinci dereceden kinetik ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri, sıvı-katı etkileşimlerinde adsorpsiyon oranını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [78,79].

Sıvı adsorpsiyon çalışmalarında en çok uygulan kinetik modeller:

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

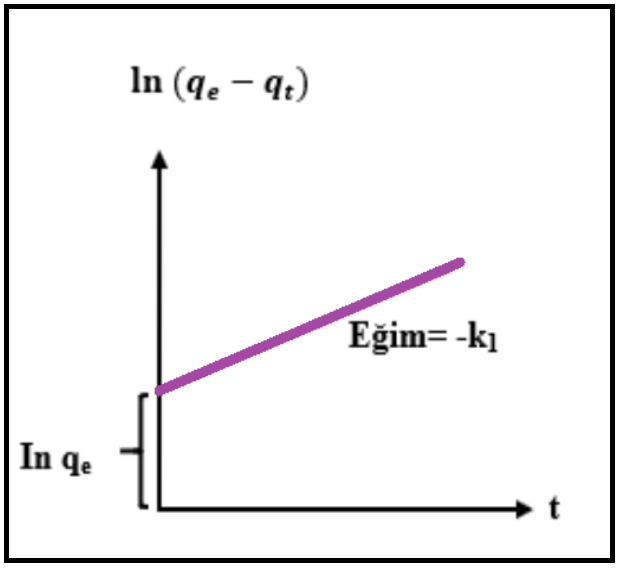
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

1.5.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon oranının, denklemde (q_e-q_t) olarak gösterilen, dengede ve t zamandaki adsorplama farkıyla doğrudan ilişkili olduğunu gösterir. Yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki formülle ifade edilir[78]:

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \qquad (1.7)$$

q_e dengede adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),q_t t (dakika) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve k_1 Yalancı birinci dereceden hız sabitini (1/dakika) temsil eder.



Şekil 1.12. Yalancı birinci dereceden kinetik modelin grafiği

Eşitlik (1.7)'e göreln$(q_e - q_t)$ değerinin t değerine karşı grafiği çizildiğinde, denklemin eğimi –k_1 eğerini, denklemin kayma değeri ise Lnq_e değereini vermektedir. Bu verilerden k_1 ve q_e hesaplanmaktadır.

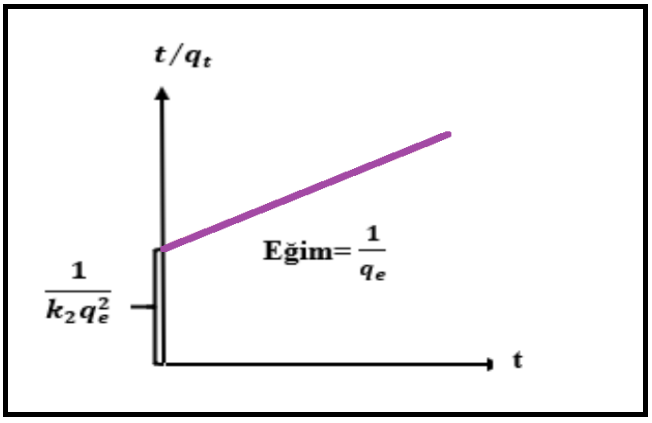
1.5.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Reaksiyon hızı, adsorban yüzeyindeki çözünen miktarına bağlıdır, itici kuvvet (qe ve qt), adsorbanda mevcut aktif alanların sayısı ile orantılıdır.Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki denklemle ifade edilir[78].

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{1.8}$$

q_e dengede adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_t t (dakika) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve k_2 Yalancı ikince dereceden hız sabitini (1/dakika) temsil eder.

Eşitlik (1.8)'e göre$\frac{t}{qt}$ değerinin t değerine karşı grafiği çizildiğinde, denklemin eğimi $\frac{1}{q_e}$ eğerini, denklemin kayma değeri ise $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ değereini vermektedir. Bu verilerden k_2 ve q_e hesaplanmaktadır.



Şekil 1.13. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin grafiği

1.5.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik fizibiliteyi belirlemek için, adsorpsiyon mekanizması ve termodinamik parametrelerin değerlendirmesi süreci önemli bir adımdır. Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entropi (ΔS) ve entalpi (ΔH) değişimleri olan termodinamik parametreler aşağıdaki termodinamik fonksiyonlarla elde edilmiştir:

$$kc = \frac{qe}{Ce} \tag{1.9}$$

$$Lnkc = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{1.10}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.11}$$

burada K_c, q_e, C_e, T, ve R, sırasıyla denge sabitini, dengede adsorbatın katı faz konsantrasyonunu (mg/L), çözelti içindeki denge konsantrasyonunu (mg/L), mutlak sıcaklığı (K) ve evrensel gaz sabiti (8.314 kJ/mol) ifade etmektedir[78].

2.MALZEME VE YÖNTEM

2.1.Malzeme

2.1.1.Çalışmada kullanılan araç ve gereçler

Elek

Etüv (Nüve)

Hassas terazi

Desikatör

pH metre

UV/Vis spekrofotometresi (Perkin Elmer)

Sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu (Wisebath)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM-FEİ)

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Perkin Elmer)

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA- Shimadzu)

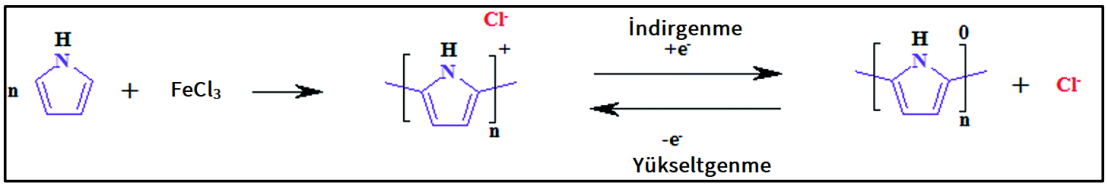
2.1.2.Kimyasallar

Pirol monomer(%97,Çin) ,oksidasyon için kullanılan demir (III) klorür ($FeCl_3$, %98,Almanya,) ve hidroklorik asit (HCl, %36) (Almanya) Merck firmasından temin edildi. Diklofenak sodyum Abdi İbrahim firmasından temin edilmiştir.Kompozit için kullanılan Zeolit, marmara bölgesinden çıkarılan doğal bir zeolittir. Kullanılmadan önce toz haline getirilmiştir. Deneylerde deiyonize su kullanılmıştır. Tüm bu reaktifler saflaştırılmadan kullanılmıştır.

2.2.Yöntem

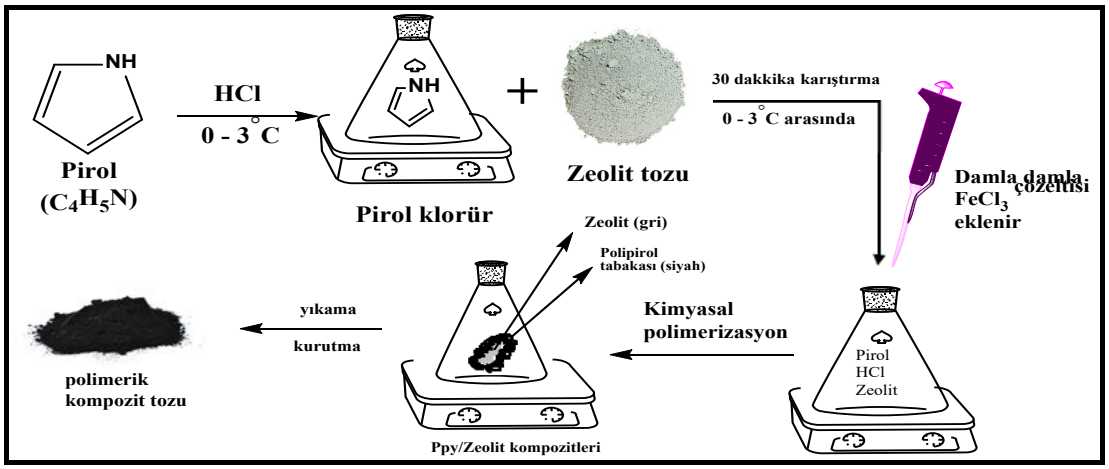
2.2.1.Polipirol/Zeolit kompozitinin kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezi

Ppy, iyi elektriksel iletkenlik, kolay sentez, termal ve çevresel stabilite ve çok sayıda potansiyel uygulama gibi benzersiz özellikleri nedeniyle son zamanlarda önemli ölçüde ilgi konusu olmuştur. Şekil 2.1.'de $FeCl_3$ oksidantı kullanılarak Py'in kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi ile Ppy redoks sentezi verilmiştir[58].



Şekil 2.1. Pirolden $FeCl_3$ oksidantı kullanarak kimyasal oksidasyon sentezi

Çalışmada iletken Ppy/Zeolit kompozitleri 0 - 3 °C arasında, 100 mL'lik beher içerisinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$ ile Py'ün sulu çözeltisi (100 mL) içerisine 1,0 g'lık zeolit örnekleri ilave edilerek kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Polimerizasyon sırasında dengeli bir karışım amacıyla, sürekli karışım sağlayan magnetik karıştırıcılardan yararlanıldı. Karışımın renginin hızlı bir şekilde önce yeşile, daha sonra siyaha dönmesinin gözlenmesi, polimerizasyon sürecinin başladığını ifade etmektedir. 5 saatlik polimerizasyon süresi sonunda çökelek süzülür. Süzülen çökelek önce 2 M HCl çözeltisi ile sonra distile su ile yıkanır. Yıkanmış çökelek etüvde 80°C'de 2 saat kurutulur. Şekil 2.2.'de şematik olarak Ppy/Zeolit kompoziti eldesi verilmiştir.



Şekil 2.2. Ppy/Zeolit kompozitinin şematik eldesi

2.2.2.Karakterizasyon

Örneklerin fonksiyonel grupları, oda sıcaklığında 400-1700 cm^{-1} dalga boyu aralığında kullanılarak Fourier Transform Infrared (FTIR) ile tanımlandı. Numunelerin morfolojisi, FEİ-Quanta FEG 250 marka kullanılarak elektron mikroskobu (SEM) taranarak toz formundaki numunelerin üzerinde çalışılmıştır. Numunelerin termal stabilitesi, Shimadzu DTG 60H – DSC 60 marka TGA cihazı kullanılarak termogravimetrik teknik ile incelenmiştir.

2.2.3.Adsorpsiyon çalışmaları

Polipirol ve polipirol/Zeolit kompozitinin adsorban olarak kullanılma çalışmaları için 50,70,90 ve 110 ppm'lik Diklofenak sodyum çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon denemelerinde 100 ml'ilk DCF çözeltisi için 0,001 gr adsorban kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra, kalan DCF konsantrasyonunu belirlemek için 3 mL çözelti UV spektrofotometreye yerleştirildi.

Adsorpsiyon işleminin verimliliğini değerlendirmek için, pH (6 – 9), başlangıç DCF konsantrasyonu (50–110 ppm), temas süresi (0−20 dak), adsorban dozajı (0,001 g) ve sıcaklık (20 - 40° C) araştırıldı. Deneyler iki kez gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler çalışmada rapor edilmiştir. Deneyler, optimum temas süresi, pH, DCF konsantrasyonu, adsorban dozajı ve sıcaklık koşulları altında gerçekleştirildi. Denge qe'de (mg/g) adsorbe edilen DCF miktarı ve uzaklaştırma yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplandı;

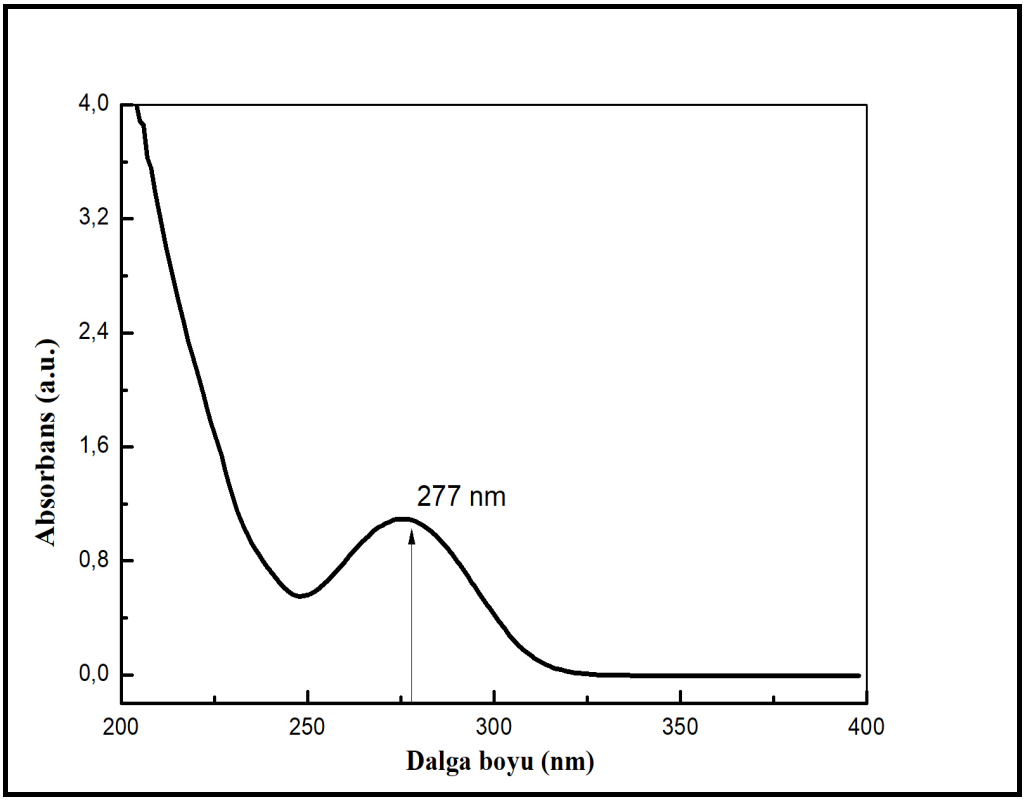
$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} x \, V \tag{2.1}$$

$$\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} x \, 100 \tag{2.2}$$

burada C_0 (mg / L) ve C_e (mg / L) sırasıyla DCF'in başlangıç ve denge konsantrasyonu ve V DCF çözeltisinin hacmi (L) ve m, DCF çözeltisine eklenen adsorban ağırlığıdır(g).

2.2.4. DCF molekülünün maksimum dalga boyunun bulunması

Şekil 2.3. DCF ilacının UV spektrumunda maksimum dalga boyunun 277 nm olduğu görülmüştür. Bu değerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür[80].



Şekil 2.3. DCF'in maksimum dalga boyunun bulunması

2.2.5. Kalibrasyon grafiğinin eldesi

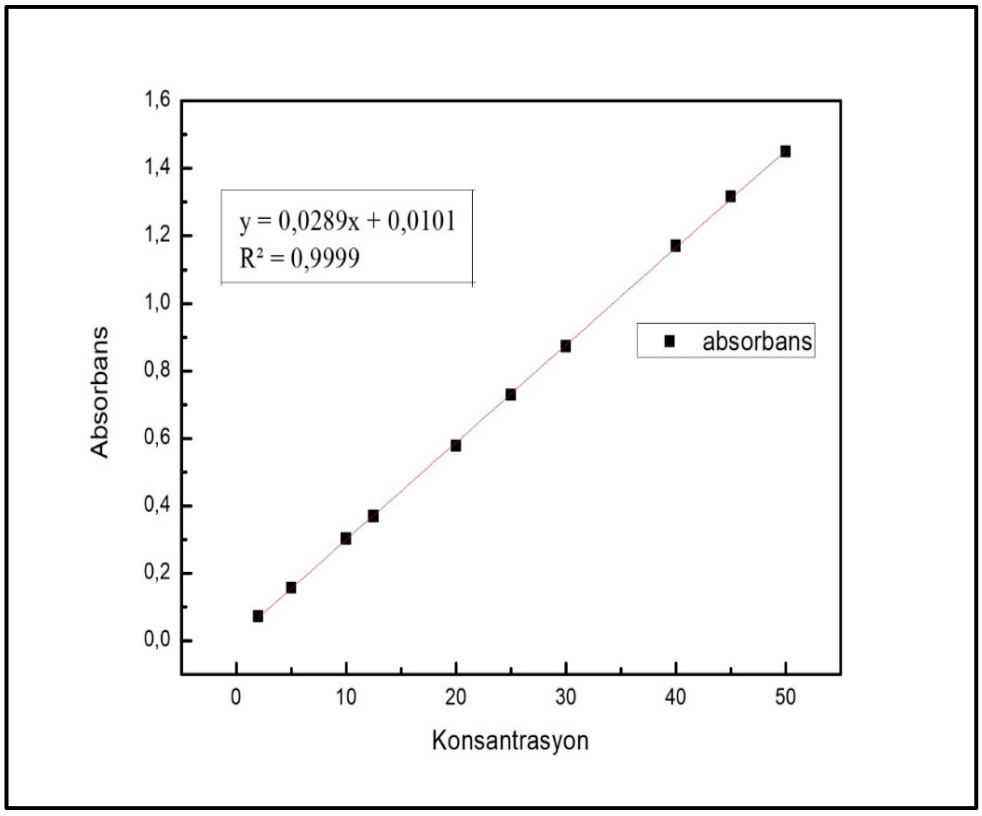
UV spektrofotometre kullanımdan önce suya karşı kalibre edilmiş, konsantrasyonları bilinen DCF çözeltilerinin absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu kalibrasyon eğrileri DCF konsantrasyonlarının bulunması için kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiğinde kullanılacak çözeltilerin konsantrasyon değerleri Lambeert-Beer kanununa uyacak şekilde belirlenmiştir.

Lambert-Beer eşitliği, moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma ile verilir. Bu eşitlik:

$$A = \varepsilon \times c \times l \qquad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte; A: Absorbans, ε : Molar absorpsiyon katsayısı ($Lmol^{-1}cm^{-1}$), l: Işığın çözelti içinde aldığı yoldur olarak tanımlanır.

Absorbans değeri de örneğe gelen ve çıkan ışığın şiddetine bağlı olarak değişir. Lambert-Beer kanunu 0,01 M'dan daha seyreltik çözeltiler için geçerlidir[81]. Şekil 2.4.'te Diclofenak sodyum için kalbrasyon grafiği ve verileri verilmiştir.

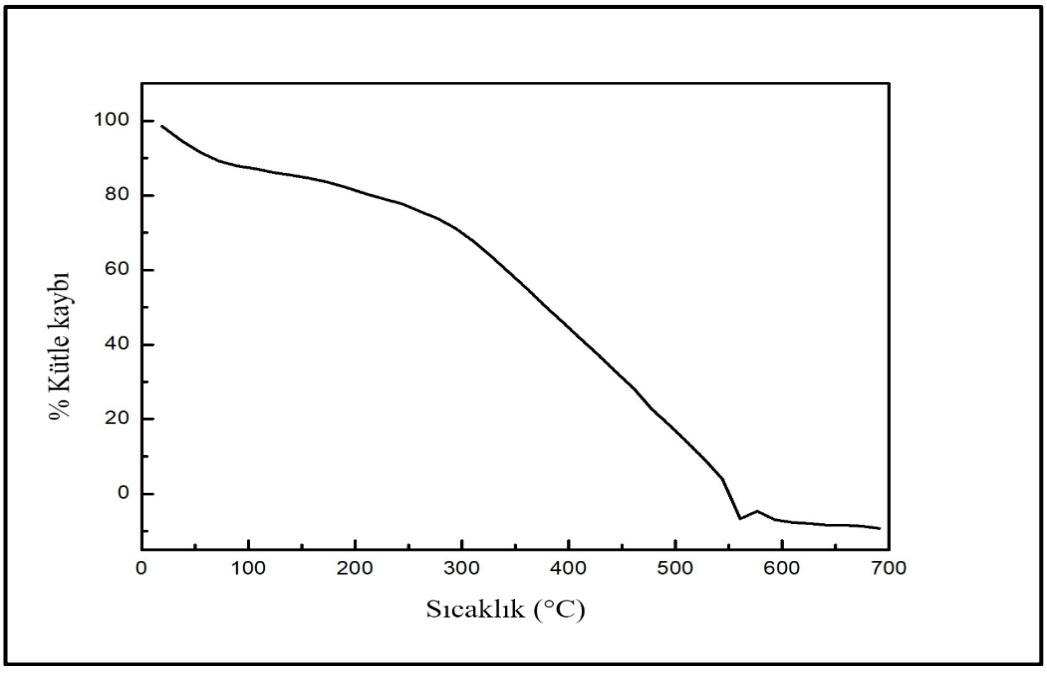


Şekil 2.4. Diklofenak sodyum için kalibrasyon grafiği ve verileri

3.ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. TGA

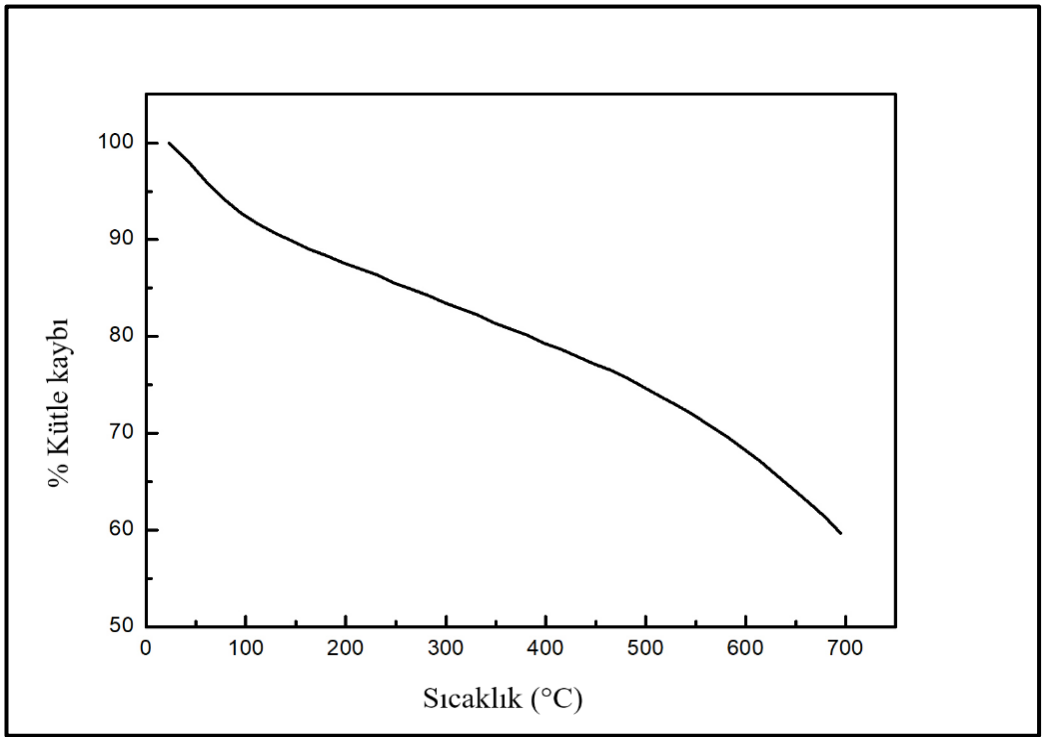
TGA analizi, Ppy ve Ppy/Zeolit numunelerinin 0°C'den 700°C'a kadar artan sıcaklığa bağlı olarak toplam kütle kütle kaybı analizi yapılmış ve Şekil 3.1. ve 3.2.'da verilmiştir. Ppy'in TGA grafiğine bakıldığında (Şekil 3.1.), sıcaklığın artmasıyla birlikte kütle kaybı gerçekleşmekte buna göre, 100 -150°C arasında Ppy'in içinde yer alan su buharlaşmaktadır. 280°C - 700°C arasında ise Ppy yapısındaki bozunmanın artarak 700°C tamamen bozunduğu görülmektedir. Yani, 300°C sıcaklığa kadar Ppy'in toplam bozunan kütle miktarı %26 olup, 300 ile 600°C arasında toplam kütle kaybının %100 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Ppy'in TGA grafiği

Ppy/Zeolit kompoziti için yapılan TGA analizi sonucunda(Şekil 3.2.), Ppy gibi Ppy/Zeolit kompozitinin de 25°C'den itibaren bozunmaya başladığı ve 100 ºC -150°C arasında Ppy/Zeolitinin içine hapsetmiş olduğu suyun buharlaştığı görülmektedir. Ppy'de 300 ºC – 700 ºC sıcaklık aralığında kütle kaybında hızlı bir azalma gerçekleşmiş olup bu azalma Ppy/zeolit TGA eğrisinde görülmemektedir.

Ppy/zeolit'te % 40 kütle kaybı görülmektedir. Bu durum, Ppy/Zeolit kompozitinin yapısında yer alan zeolitin polimerik yapıya termal kararlık sağlamasıyla açıklanabilir [82,83].

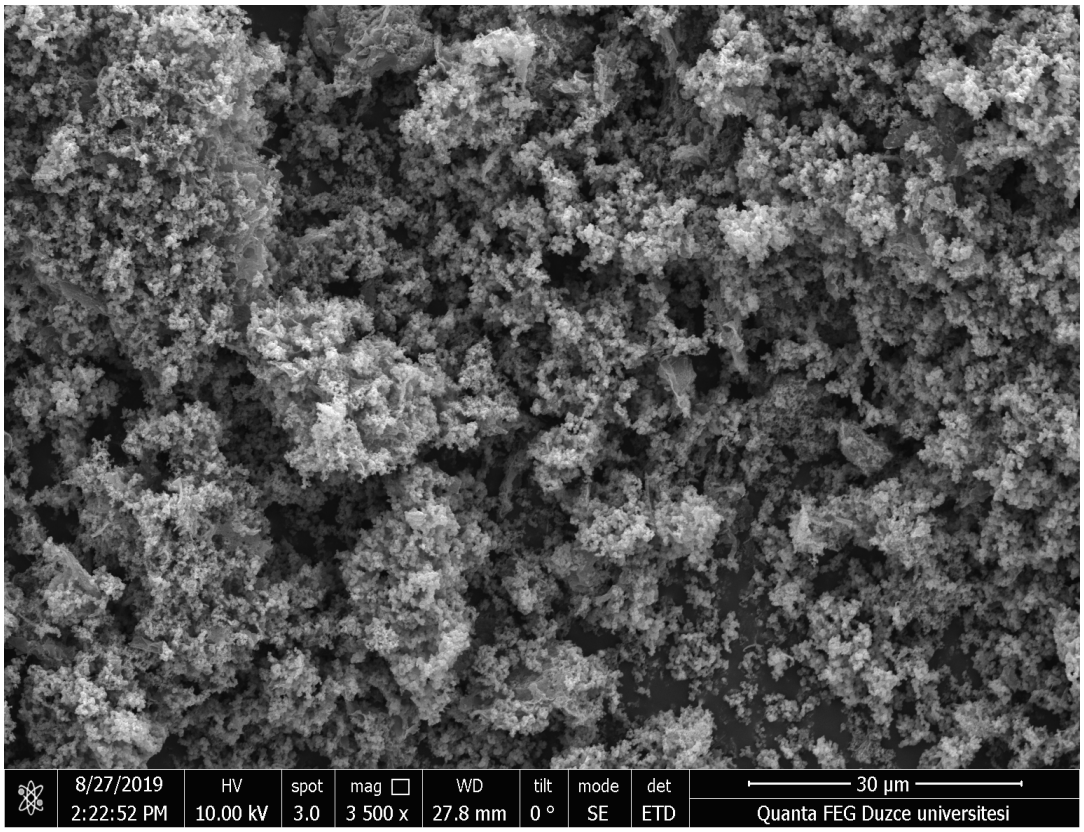


Şekil 3.2. Ppy/Zeolit'in TGA grafiği

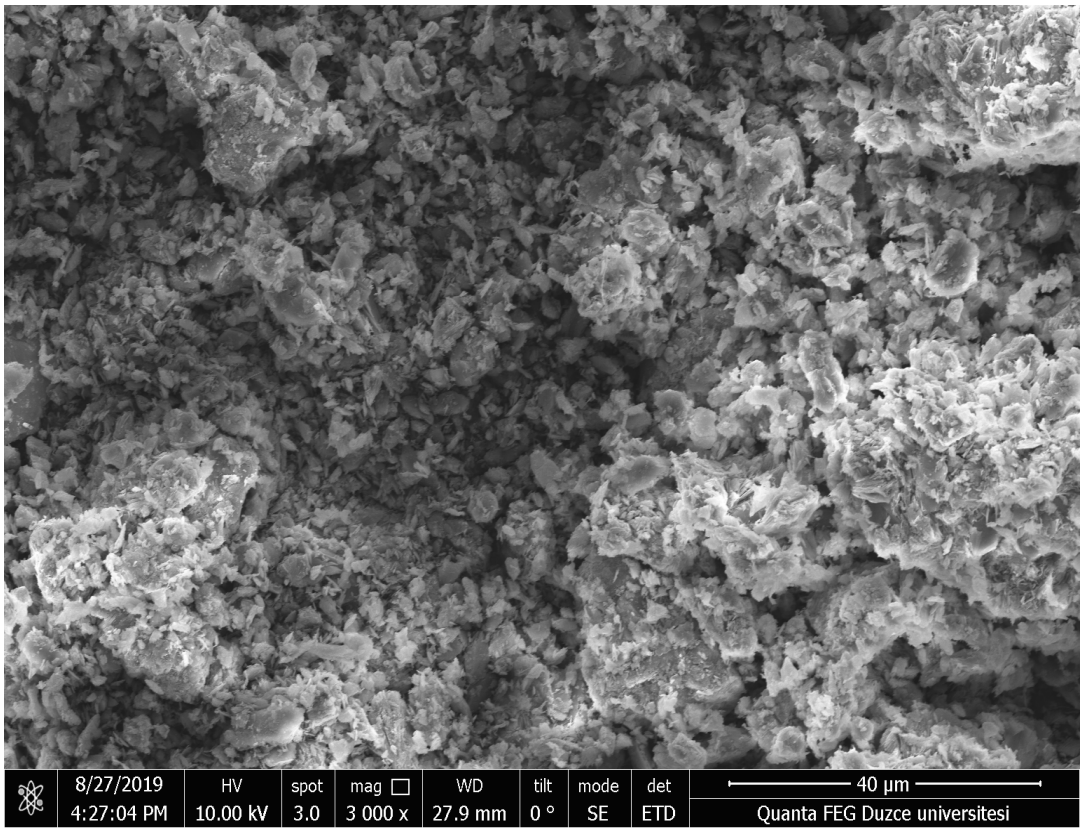
3.2. SEM

SEM yardımı ile Ppy ve Ppy/Zeolit yüzeylerinin topografi ve kompozisyonları hakkında detaylı yorumlama yapılabilmesi için SEM analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.3.-3.7. 'de verilmiştir. Ppy'in SEM görüntüsüne bakıldığında (Şekil 3.3.), Ppy'in, küresel tanelerden oluşan karnabahar benzeri bir morfolojide olduğu görülmektedir. Yani Ppy'in yüzey yapısının gözenekli olması nedeniyle, iyi bir adsorban özelliği taşıyabileceğini düşündürmektedir [84].

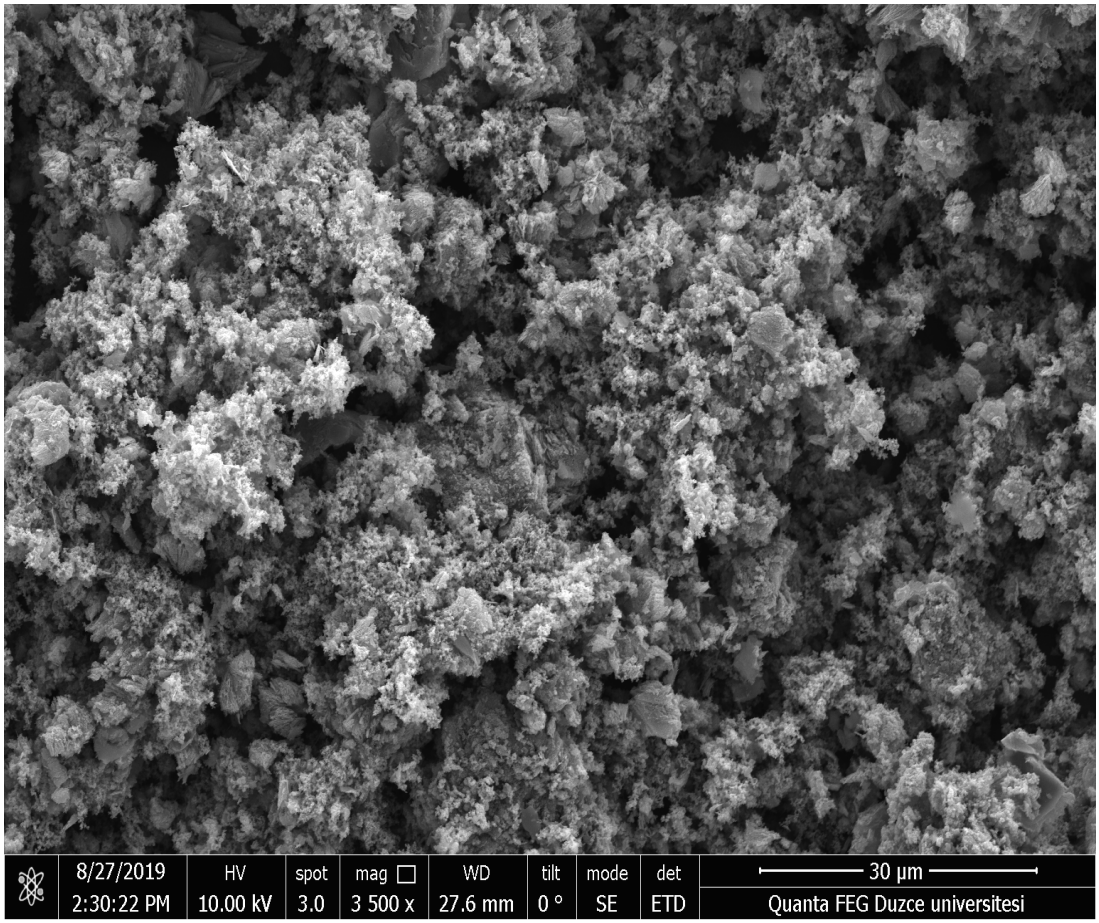
Doğal zeolitin morfolojisi, çeşitli şekil ve boyutlarda olabilmektedir. Bu nedenle, çalışmada kulllanılan doğal zeolitin yüzey morfolojisini daha iyi anlamak ve açıklanması için SEM analizi yapılmış ve Şekil 3.8'de görüldüğü gibi Zeolitin SEM yüzey görüntüsüne göre, yapının kristalimsi, büyük topak halinde ve yüzey yapısının Ppy'in tam tersi bir şekilde olduğu görülmüştür. Kimyasal Polimerizasyon sonunda elde edilen Ppy/zeolit kompozitinin morfolojik yapısı şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Ppy'in SEM görüntüsü



Şekil 3.4. Zeolitin SEM görüntüsü



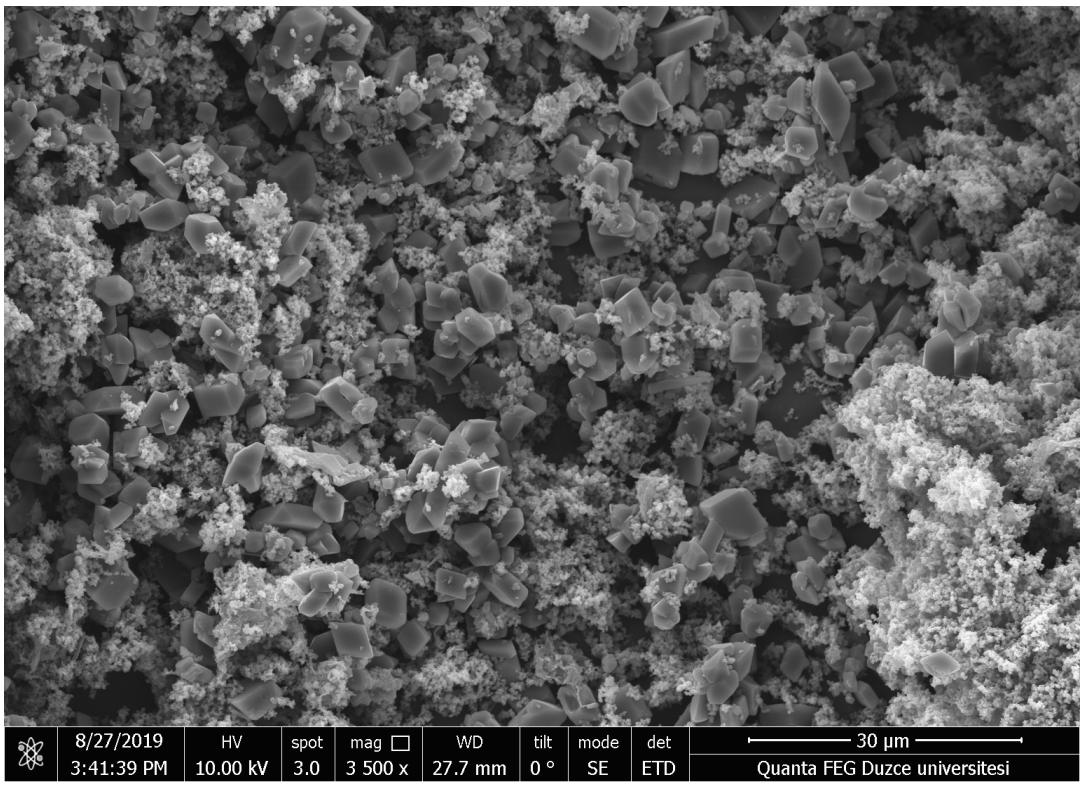
Şekil 3.5. Ppy/Zeolit kompozitinin SEM görüntüsü

Analiz sonucunda, yüzey tabanının zeolit gibi, kristalimsi ve topak yapıda olduğu ve bu yapı yüzeyinin Ppy'ün karnabahar görünümlü yapı ile kaplandığı görülmüştür.Çalışmamızda, DCF giderimi için Zeolit, Ppy ve Ppy/Zeolit kompoziti adsorban olarak denenmiş olup adsorpsiyon verimliliği sadece Ppy ve Ppy/zeolit kompoziti göstermiş zeolit ise DCF gideriminde beklenilen etkiyi yeterince göstermemiştir. Şekil 3.6 ve 3.7.'de adsorpsiyon sonunda SEM analizleri verilmiştir.

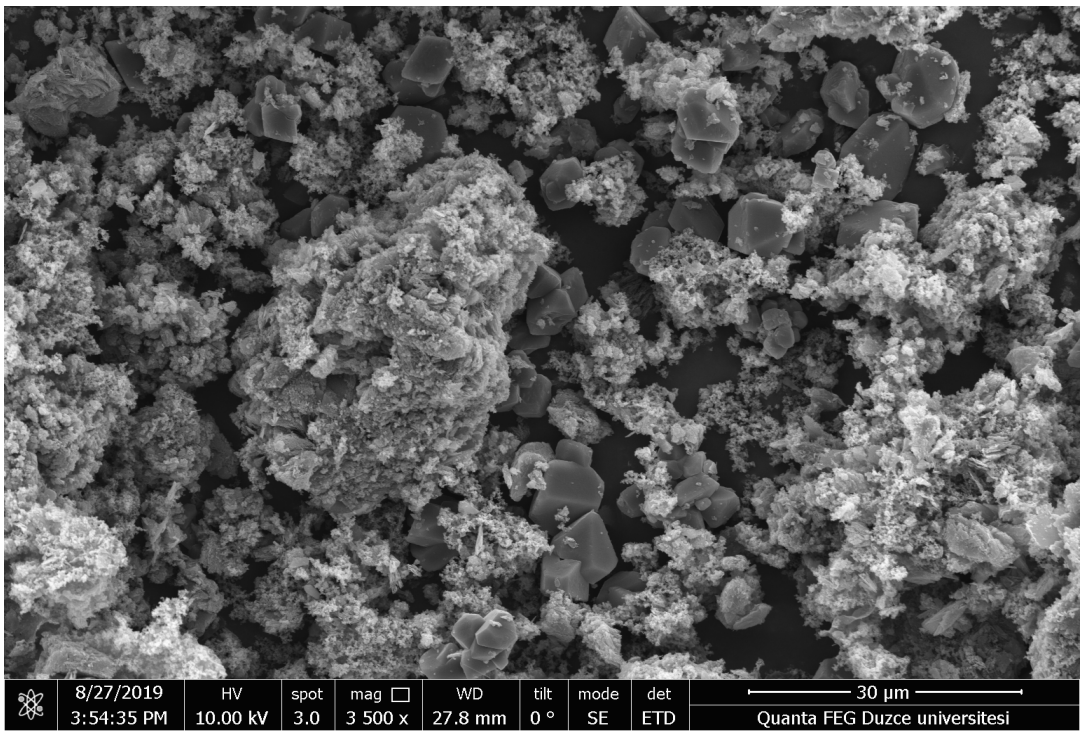
Ppy'in DCF adsorpsiyon işleminden sonraki SEM'ine bakıldığında,DCF molekülünün Ppy'in daha aktif karnabahar görünümlü yapısının yüzeyinde homojen ve kristal yapı katmanı şeklinde dağıldığı görülmektedir(Şekil 3.6.).

Ppy/Zeolit kompozitinin adsorpsiyon prosesinden sonra çekilen SEM görüntüsü Şekil 3.7. de verilmiştir. Buna göre, DCF ilaç etkin maddesinin kompozitin yüzeyinde bulunan Ppy ile etkileşimde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, DCF molekülünün

Ppy/Zeolit adsorbanı yüzeyinde aynı Ppy gibi homojen ve tek katmanlı bir şekilde tutunduğu görülmüştür.



Şekil 3.6. Ppy'in ilaç adsorpsiyonundan sonraki SEM görüntüsü



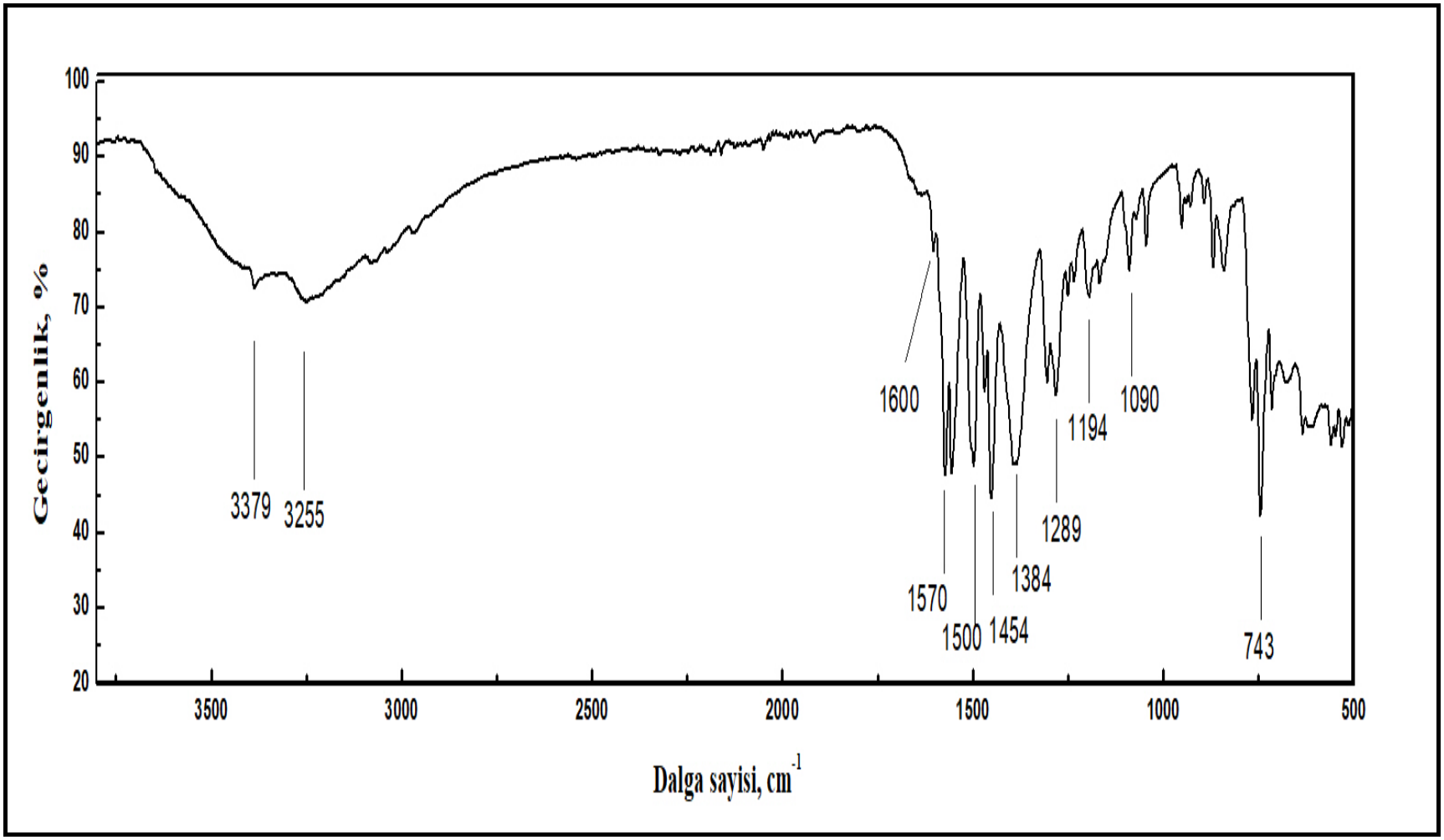
Şekil 3.7. PpyZeolitin ilaç adsorpsiyonundan sonraki SEM görüntüsü

3.3. FTIR

FTIR yöntemi ile adsorban olarak kullandığımız Ppy ve Ppy/zeolit'in ilaç adsorpsiyonu öncesi ve sonrası olmak üzere DCF ve polimerik ağ yapısına katılan doğal zeolitin, moleküler içi bağlar üzerine düşürülenn kızıl ötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme haraketleri ie soğurmasısı açıklamak için kullanılmış olup Şekil 3.8-3.11'de verilmiştir. Bu bağ titreşimlerini yorumlamak ve her bir malzemenin karakteristik pikleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

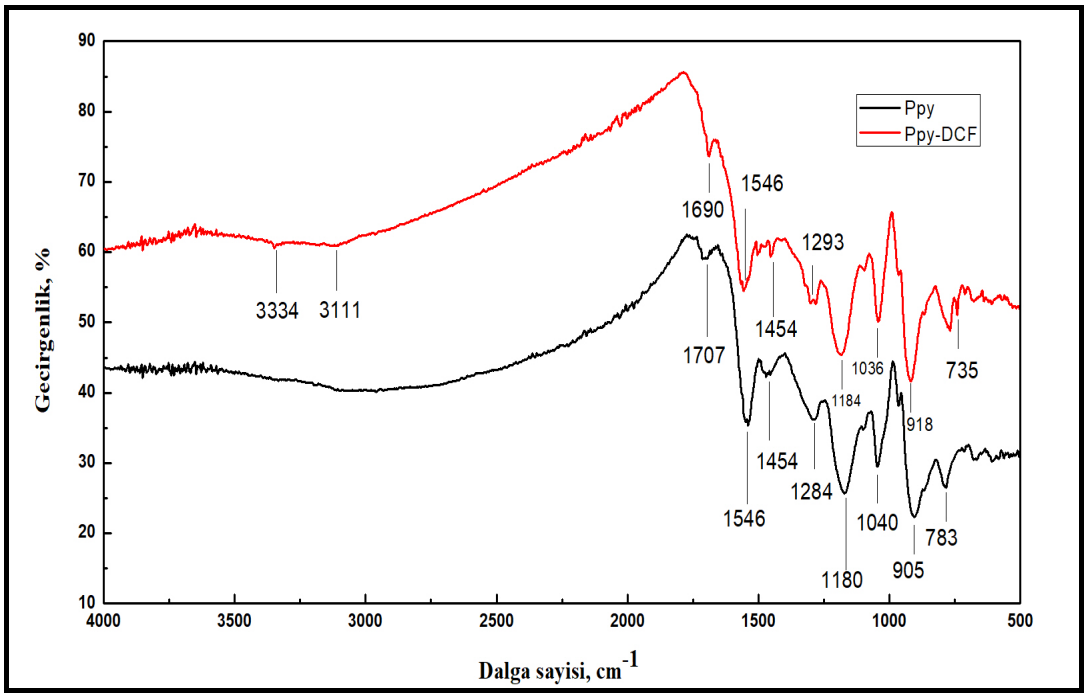
Tablo 3.1. FTIR spektrumu yorumunda kullanılan dalga boyları ve fonksiyonel grupları [85]

Dalga boyu	Fonksiyonel grup
3700-3100	DCF yapısındakiO-H gerilme titreşimi
3500-3300	DCF yapısındaki N-H gerilme titreşimi
1700-1500	Ppy ve DCF yapısındaki C=C gerilme titreşimi
1500-1400	DCF yapısındaki aromatik halkadaki iskelet C=C gerilmesi
1342-1266	Ppy yapısındaki aromatik C-N veya C-H gerilmesi
1300-1100	DCF yapısındaki karboksili asit C-O gerilmesi
1250-1020	Ppy yapısındaki C-N gerilmesi
1020-1005	Zeolitin yapısındaki Si- O gerilmesi
900-700	Aromatik düzlem dışı C-H bükülmesi
790-750	Zeolitin yapısındaki Si-O-Al veya Si-O gerilmesi
630-600	Zeolitin yapısındaki Si-O gerilmesi



Şekil 3.8. DCF molekülünün FTIR spektrumu

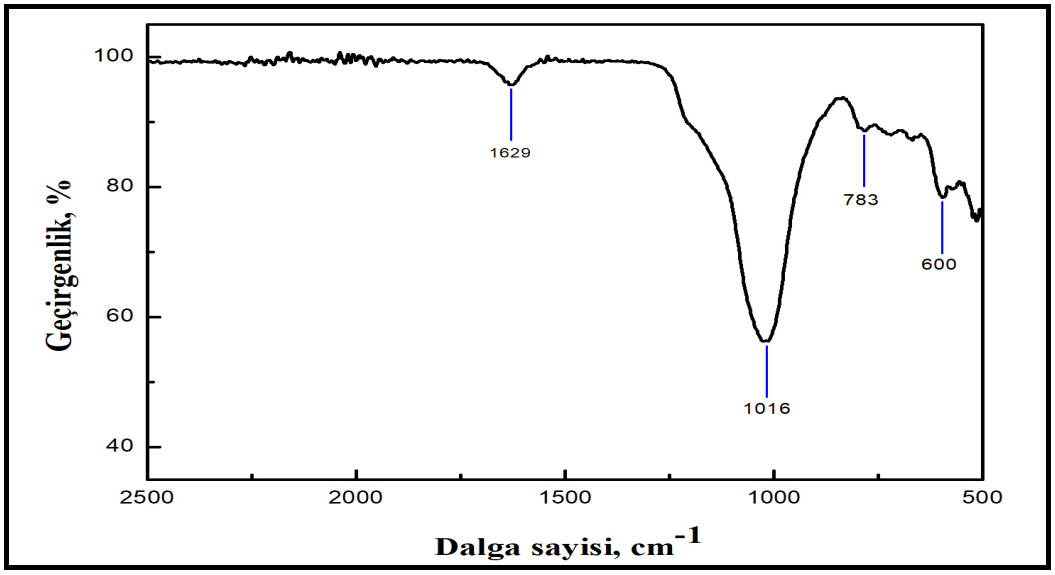
Şekil 3.8.'de DCF sodyum ilacının FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda DCF molekülünün yapısında bulunan ve geniş band olarak görülen N-H ikincil amin grubu 3379 cm^{-1} bandında gözlemlenmiştir. Ayrıca, aromatik halka iskeletinde bulunan =C-H ve C=C, benzen halkası ve aromatik halkaya bağı olan karboksil grubu C=O gerilme titreşim bağı bandlarını sırasıyala, 3255 cm^{-1}, 1570 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} vermiştir. CH_2 bandları sırasıyla 1454 cm^{-1}ve 1384 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Spekturumda bulunn 1289 cm^{-1},1194 cm^{-1}ve 1090 cm^{-1} bandları sırasıya, C-N, C=O ester yapısını ve C-O bağı gerilme titreşimini vermektedir. DCF yapısındaki benzen halkasına orto bağlı Cl'in (Cl-C) 743 cm^{-1} de olduğu görülmüştür. 800 cm^{-1}-500 cm^{-1} arasındaki bölgede yapıdaki C-H bağ titreşimleri görülmektedir[85].



Şekil 3.9. Polipirol için DCF adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spekturumu

Sentezlenmiş olan polipirolün adsorpsiyon öncesi (Ppy) ve adsorpsiyon sonrası (Ppy - DCF) FTIR analizleri yapılmış ve sonuçlar şekil 3.9'da sunulmuştur. Ppy spektrumunda, 1707 cm^{-1}'de zayıf bir pikin aromatik halka yapısına bağlı olan C-H bağı titreşimi görülmektedir. Spekturumda görülen pirolün karakteristik pikleri olan 1554 cm^{-1} bandı ve 1452cm^{-1} zayıf bandı sırasıyla, pirol halkasında bulunan C = C ve C-C gerilmme titreşimini göstermektedir [84-86]. 1296 cm^{-1}'deki band C-H ve C-N'in düzlem deformasyon biçiminin gerilme titreşimini göstermektedir [85,86,88]. Ayrıca,sırasıyla 1167 cm^{-1},1035 cm^{-1}ve 904 cm^{-1} ile 783 cm^{-1} arasındaki bandlar C-N,

C-H ve C-H aromatik düzlem dışı gerilme titreşimini göstermetedir. Ppy-DCF spektrumunda, polimerin ve DCF moleküne ait karakteristik pikler görülmüştür. Adsorpsiyon öncesi verilen Ppy spektrumunda olmayan, DCF spektrumunda (Şekil 3.8.) görünen 3379 cm^{-1} ve 3255 cm^{-1} 'deki N-H ve =C-H karakteristik bandlar, adsorpsiyon sonrası çekilen spektrumda 3334 cm^{-1}'de ve 3111 cm^{-1} 'e 743 cm^{-1} de görülen benzen halkasına orto bağlı Cl'in (Cl-C) piki Ppy- DCF spektrumunda 735 cm^{-1}'e kaymıştır– (Şekil 3.9.). Ayrıca Ppy 'ün karakteristik bantları Ppy-DCF FTIR eğrisinde de görülmekte olup, dalga boylarında kaymalar gerçekleşmiştir. Mesela Ppy de görülen aromatik halka yapısına bağlı olan C-H bağı titreşimi 1707 cm^{-1} den 1690 cm^{-1}' e kaymıştır. Bu da, Ppy ile DCF moleküllerinin birbiri ile etkileşimde olduğunu göstermektedir[84].

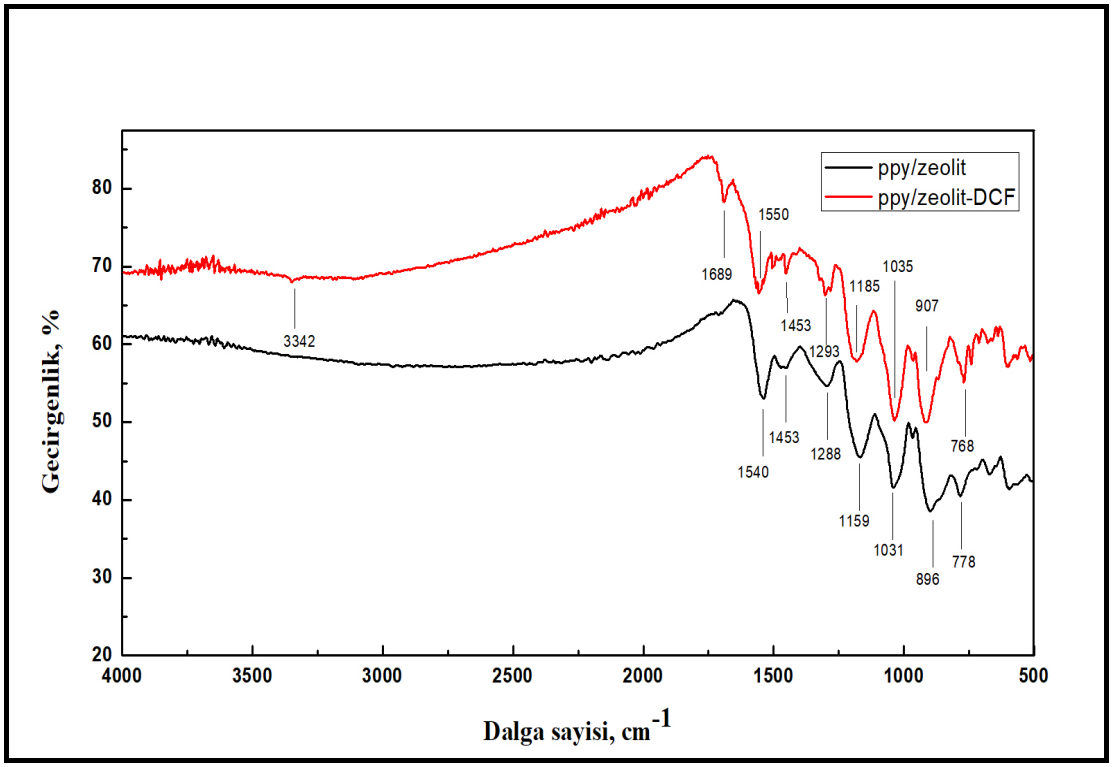


Şekil 3.10. Zeolitin FTIR spekturumu

Şekil 3.10.'da sunulan Zeolit spektrumunda, 609 cm^{-1}, 793 cm^{-1} ve 1011 cm^{-1} civarında gözlenen soğurma badları , sırasıyla Si-O veya Al-O bükülmesi, çift halka bükülmesi ve $Si\text{-}O_4$ ve $Al\text{-}O_4$ asimetrik gerilmesinin titreşimlerine karşılık gelmektedir [89]. 1611 cm^{-1} gözlenen band zeolit tarafından adsorplanmış sudan gelmektedir[90](Şekil 3.10.).

Sentezlemiş olan polipirol zeolit adsorpsiyon öncesi (Ppy/zeolit) ve adsorpsiyon sonrası (Ppy/zeolit-DCF) FTIR analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.11'de sunulmuştur. Ppy'ün ve zeolitin tüm karakteristik pikleri, Ppy/Zeolit kompozit spektrumunda görülmekle birlikte, Ppy/Zeolit FTIR spektrumunda dalga boylarında hafif kaymalar gözlenmiştir. Ppy'in karakteristik pikleri, Py halkasında bulunan C=C

ve C-C gerilme titreşimleri' 1546 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1} görülürken Ppy/Zeolit FTIR spekturumunda bu değerlere karşılık 1540 cm^{-1} ve 1453 cm^{-1} pikleri gözlemlenmiştir. Kompozitin spektrumunda karakteristik zeolitin kafes yapısında bulunan Al-O ve Si-O bandları sırasıyla 1041 cm^{-1} ve 901 cm^{-1} olduğu görülürken saf zeolitte bu bandlar 1011 cm^{-1} ve 793 cm^{-1}'e karşılık gelmektedir.

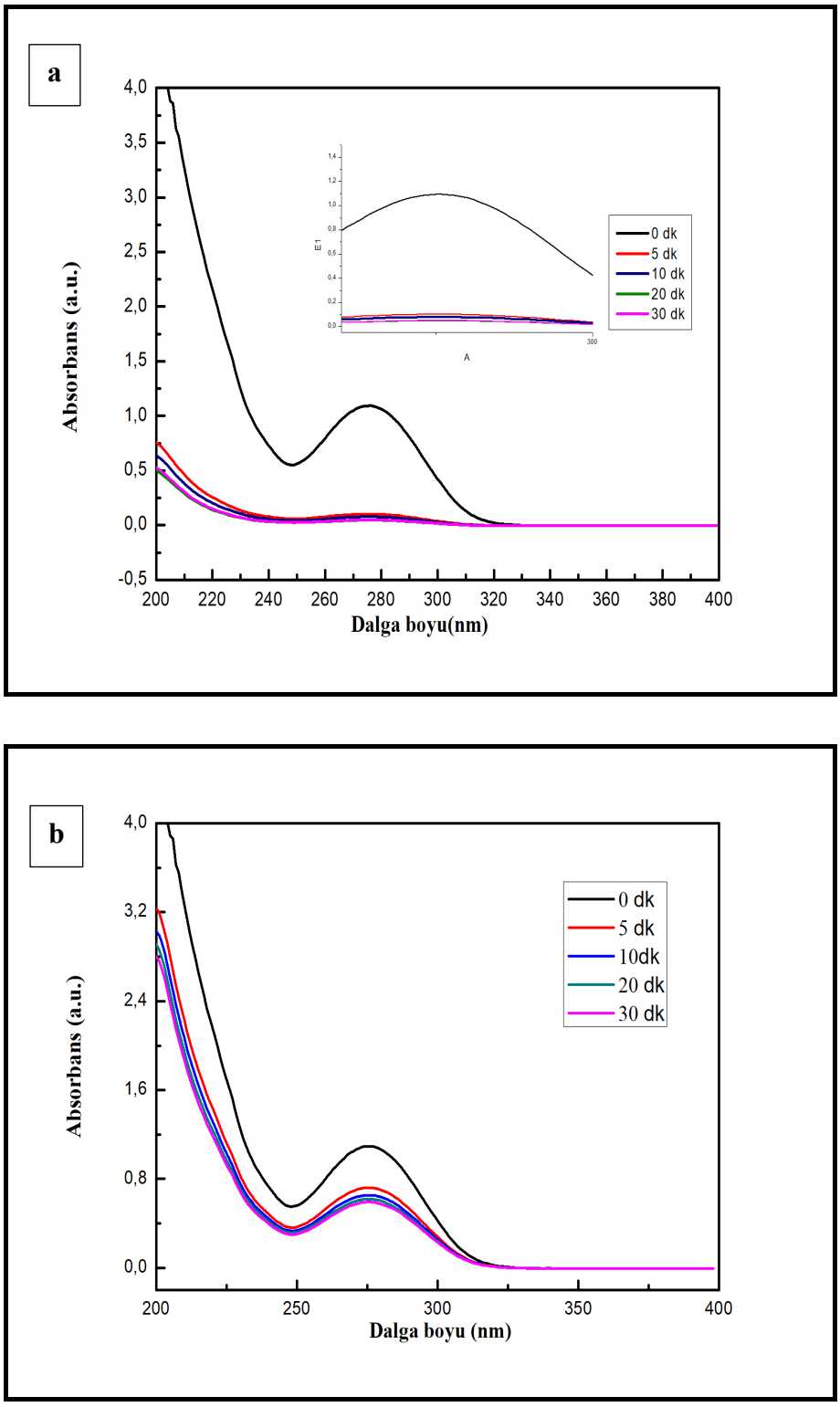


Şekil 3.11. Polipirol/Zeolit için DCF adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spekturumu

Pirol halkasında bağlı bulunan C-N ve C-H ve bağı, C-H aromatik düzlem dışı gerilme titreşimini sırasıyla , Ppy formunda 1180 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} ve 905 cm^{-1}'de iken kompozit formunda band titreşimleri 1159 cm^{-1}, 1031 cm^{-1} ve 896 cm^{-1} vermektedir. Sonuç olarak, FTIR spektrumunda zeolit ile Ppy arasında bir etkileşim olduğunu ve zeolitin polimerik ağ yapısı girdiğini ve aralarında göstermektedir.(Şekil 3.11.) Aynı şekil de Ppy/Zeolit-DCF spektrumuna bakıldığında, karakteristik pik olan C=C piki Ppy/Zeolit spekturumun da 1540 cm^{-1}'de görünürken adsorpsiyon sonrasında bu karakteristik pik 1560 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bununla birlikte, Ppy/Zeolit spektrumunda görülmeyen ancak DCF Sodyumun spektrumunda (Şekil 3.8.) 3379 cm^{-1} görünen N-H karakteristik bandı adsorpsiyon sonrası çekilen FTIR spektrumunda 3342 cm^{-1}'de kaymıştır[85].

3.4.Diklofenak Sodyum İlacının Giderim Çalışmaları

3.4.1.DCF adsorpsiyonunda maksimum dalga boyu ve maksimum adsorpsiyon süresinin bulunması



Şekil 3.12. Maksimum dalga boyuna karşılık gelen adsorbans-zaman grafiği, a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

Adsorpsiyon prosesini etkilen parametrelerden biri zaman faktörüdür. DCF'in sulu ortamdan gideriminde gerekli olan maksimum süre için, 50 ppm'lik DCF çözeltisi için 0,001 gr Ppy ve Ppy/zeolit adsorbanları kullanılarak sırasıyla 0.,5.,10.,20. ve 30. dakikalarda 200-400 nm dalga boyu aralığında her bir adsorban için gerçekleştirilmiş olup, Şekil 3.12.'de verilmiştir. Buna göre, maksimum dalga boyu 277 nm tayin edildiğinden bu dalga boyuna karşılık gelen adsorban değeri dikkat edilmiştir. (Şekil 3.12.)[90]. Ppy adsorbanı için 20. dakikaya gelindiğinde DCF'tamamına yakını gideriliken, Ppy/zeolit adsorbani için, 30. dakika sonunda alınan ölçüm ile 20. dakikadaki ölçüm arasında çok küçük farklık olduğu ve önemli bir giderim olmamasından dolayı maksimum temas süresinin 20 dakika olarak belirlenmiştir.

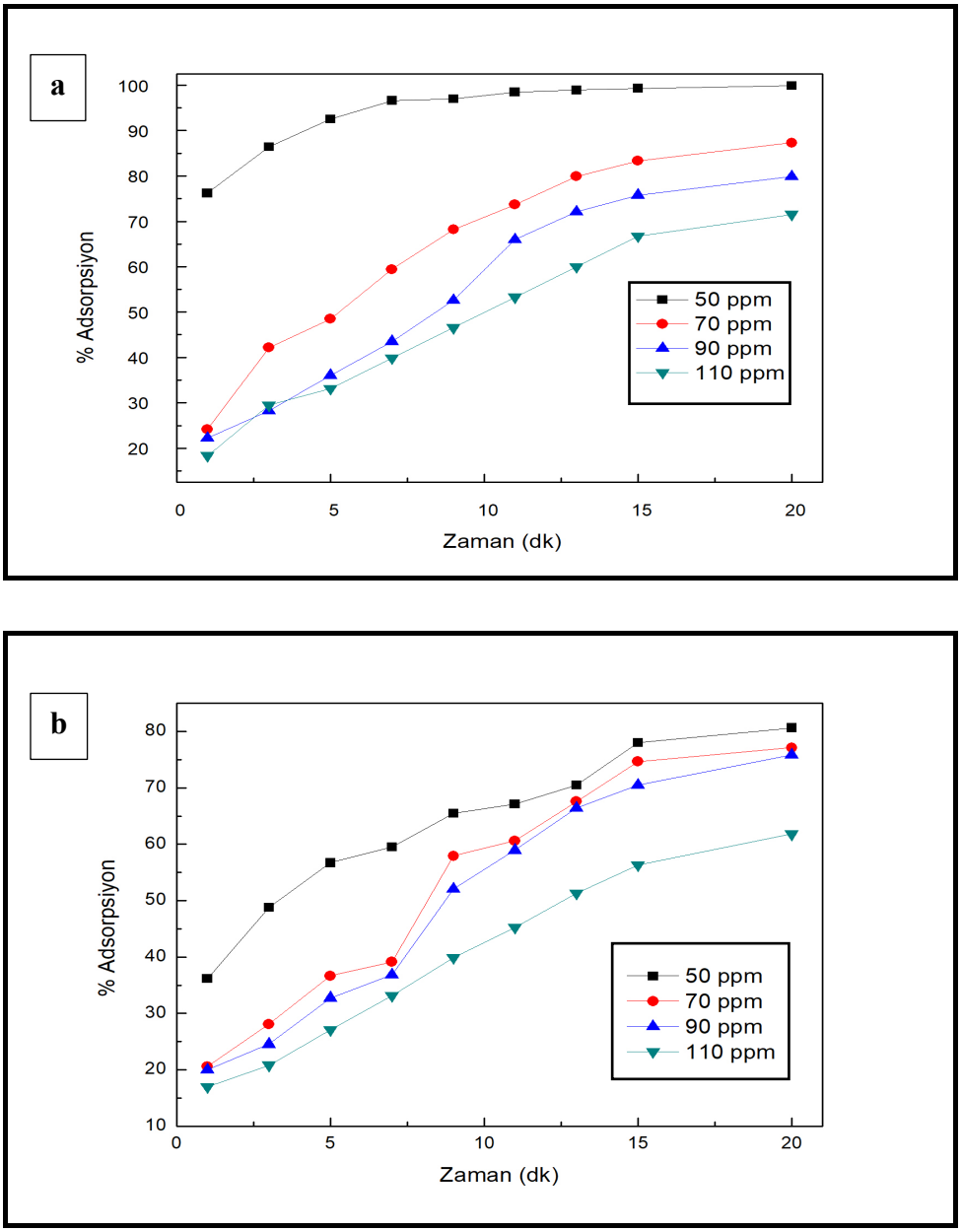
3.4.2. Başlangıç DCF çözelti derişimi etkisi

Başlangıç DCF miktarının adsorpsiyon prossesine etkisi araştırmak amacıyla, sabit pH (pH 6) ve sabit sıcaklıkta (20°C) 0,001 g adsorban içeren DCF (50-110 mg/l) gideriminde Adsorban veriminin zamanla değişimi Şekil 3.13.'te verilmiştir.

Deneysel verilerin sonucunda , farklı derişimlerde hazırlanmış olan DCF'in (50-110 ppm) gideriminde kullanılan Ppy'in % 90'a varan verim ile gerçekleştiği görülürken (Şekil 3.13.a) , Ppy'in zeolit ile yaptığı kompozitin 50 ppm'de adsorpsiyon gideriminin % 63 olmasına karşın 110 ppm'lik çözelti içerisinde verimin % 39 olduğu görülmektedir(Şekil 3.13b). Buna göre DCF derişimi arttıkça % adsorpsiyon giderim verimi azalmıştır. Burada kullanılan adsorban aktif yüzey alanı kadar molekül adsorplamakta, DCF konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanacak olan DCF molekülünün sayısı artmakta, dolayısıyla fazla olan DCF molekülü adsorplanmadan çözeltide kalmaktadır . Yani adsorplanan madde derişimi arttıkça adsorpsiyon verimi azalmaktadır[71].

Yaptığımız deneysel çalışmalar sonucunda, zeolitin DCF gideriminde tek başına yeterince adsorban etkinliğinin olmadığı, ancak polimerik ağ yapısına katıldıktan sonra Ppy'in etkisiyle de adsorban etkinliğinin arttığı görülmüştür. DCF'in ortamdan uzaklaştırmak için kullanılmış her iki adsorbanının lineer artan bir şekilde giderim sağlarken 15. dk'dan sonra adsorbanların DCF gideriminin azaldığı ve adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaya başladığı görülmektedir. Bu da adsorbanların 15.dk'da maksimum doygunluk kapasitesine ulaştığını göstermektedir.

Her iki adsorban da 15.dk sonra belirgin bir adsorpsiyon göstermemiştir yüzde adsorpsiyon yaklaşık sabit değer aralığında değişmiştir.

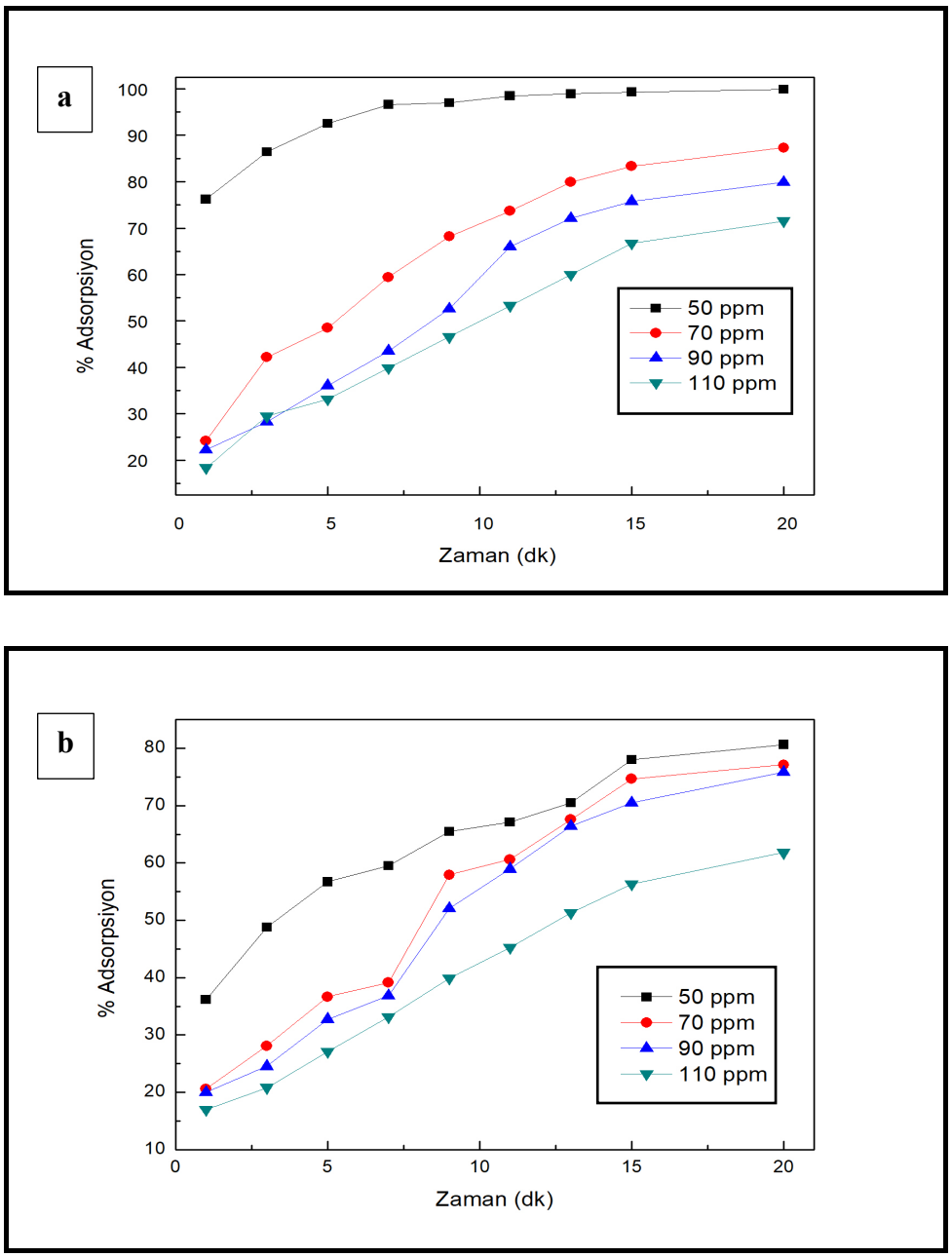


Şekil 3.13. DCF'in % adsorbsiyon- zaman eğrileri , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

3.4.3. pH etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen parametreden biri pH değeridir[46]. Çözelti halindeki DCF sodyum molekülünün çeşitli pH'larda farklı özellikleri olduğu bulunmuştur. DCF sodyumun en etkili pH aralığının 5,5 ile 10,5 değerleri arasında olduğunu Bajpai ve ark. bulmuştur[92]. Çalışmada, pH değerinin DCF için asidik yönde sınır değeri sayılan pH 6 seçilirken bazik yönde ise pH 9 seçilmiş ve bu iki pH aralığında adsorban

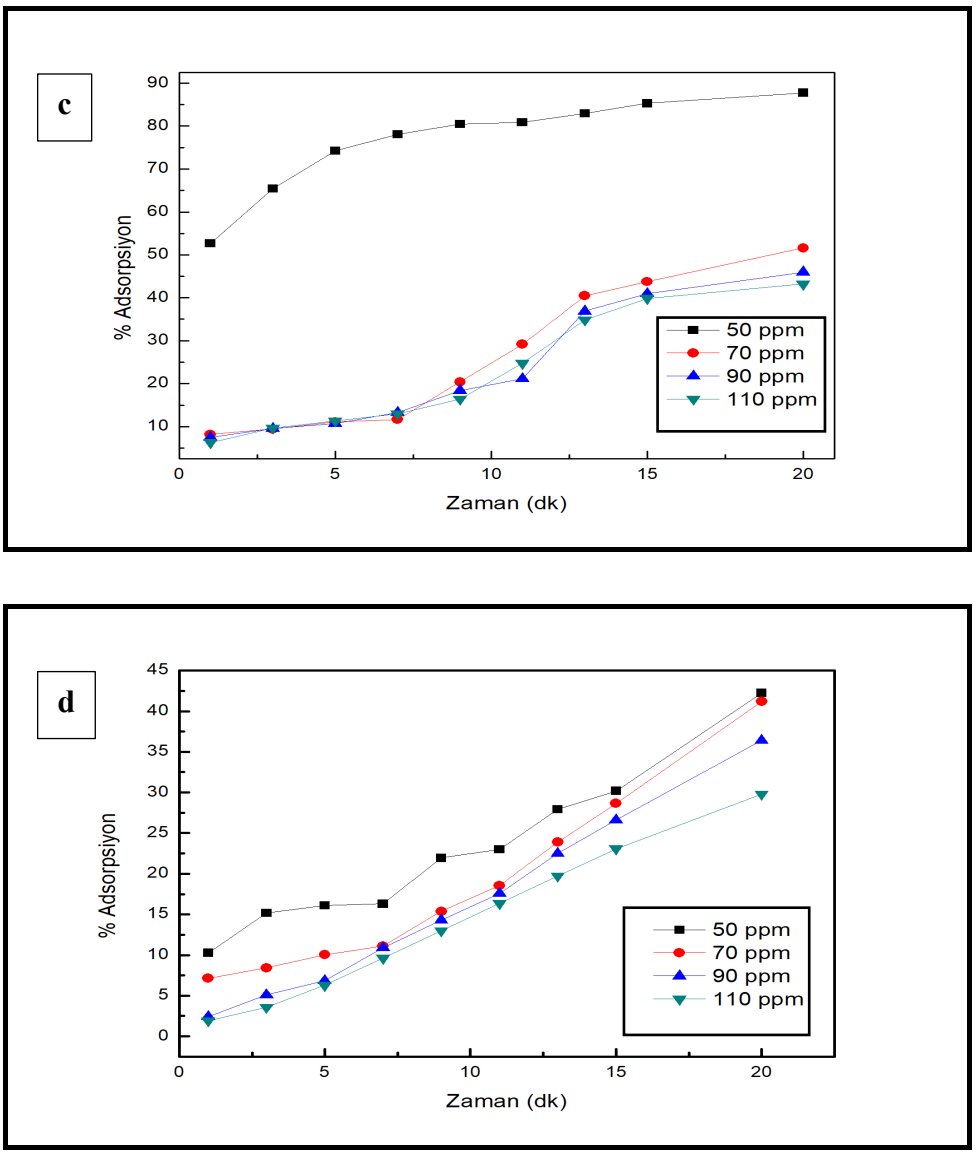
olarak kullanılan Ppy ve Ppy/Zeolit kompozitin pH'a bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 3.14. a-d'da gösterilmektedir.



Şekil 3.14. pH'ın adsorpsiyona etkisi, pH 6 için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit pH 9 için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit

pH 6 'da 50 ppm, 70 ppm, 90 ve 110 ppm'lik DCF çözeltilerin gideriminde Ppy kullanıldığında verim sırasıyla %98, %85, %77 ve % 70 iken, Ppy/Zeolit kompoziti için sırasıyla %82,%76, %74 ve %60'dır (Şekil 3.14. a,b). pH 9 olduğunda DCF'nin aynı konsatrasyonları için Ppy kullanımında adsorpsiyon verimi sırasıyla %85, %75, %56 ve %40 iken Ppy/Zeolit için %43,%41,%37 ve %30 olarak belirlenmiştir. Buna

göre artan DCF konsantrasyonu ve pH'a bağlı olarak %adsorpsiyon verimi azalmıştır. Burada DCF konsantrasyonunun artmasıyla adsorbanın aktif yüzeyi kadar molekül adsorplanmakta olup, geri kalan DCF molekülü adsorplanmadan çözeltide kalmaktadır[71].



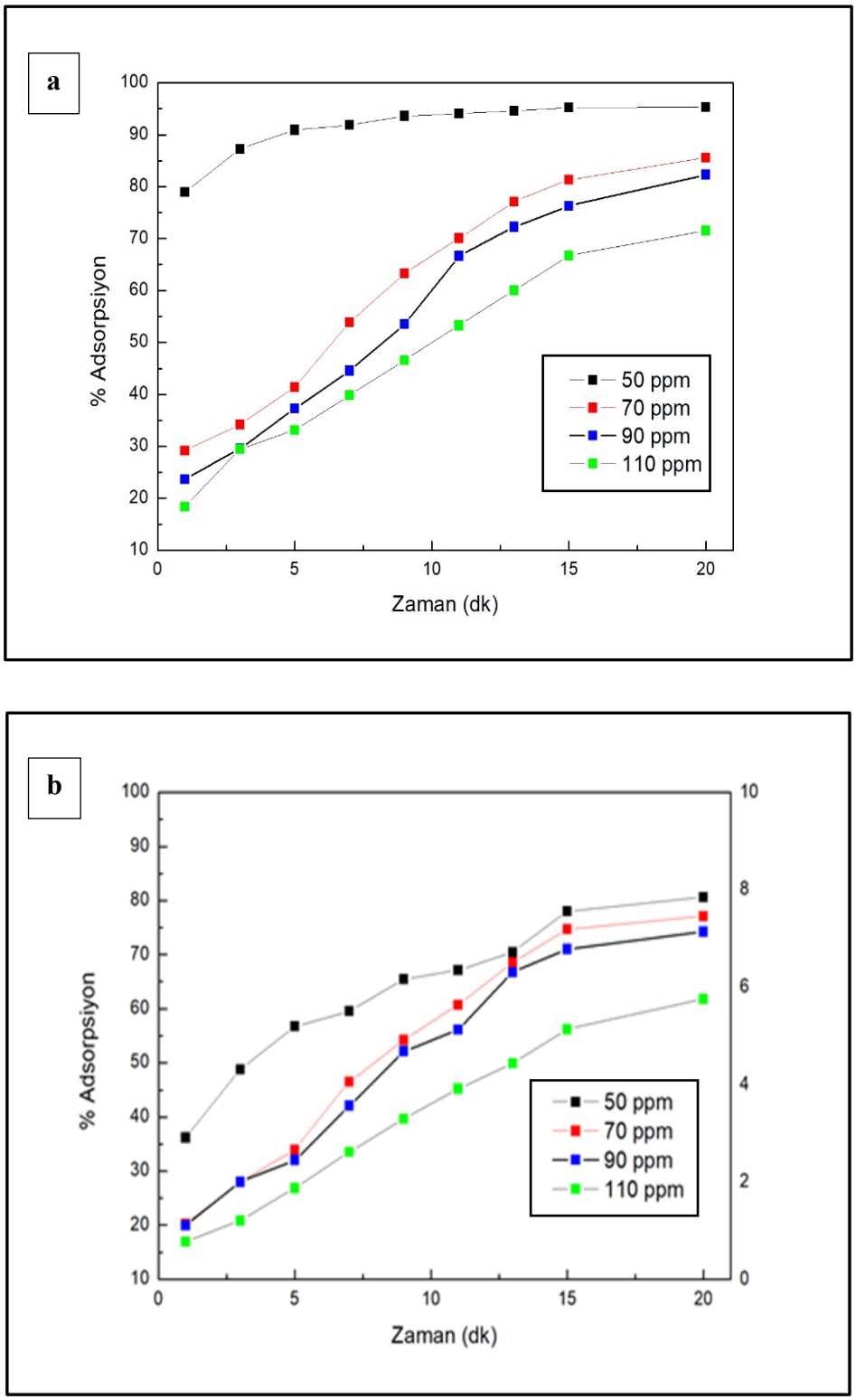
Şekil 3.14.(Devam) pH'ın adsorpsiyona etkisi, pH 6 için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit, pH 9için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit

Ppy ve Ppy/Zeolit kompozitinin adsorban olarak kullanıldığı DCF moleküllerinin giderimi düşük pH 'ta (6) yüksektir. Bu durum, adsorbanın yüzey yükü ve çözeltide iyonlaşan molekül yükü ile doğrudan ilişkilidir. pH6 'da DCF molekül yükü negatif, adsorbanın yüzey yükü pozitiftir. Buna göre negatif yüklü DCF iyonu ile pozitif yüklü adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle DCF adsorbsiyonu

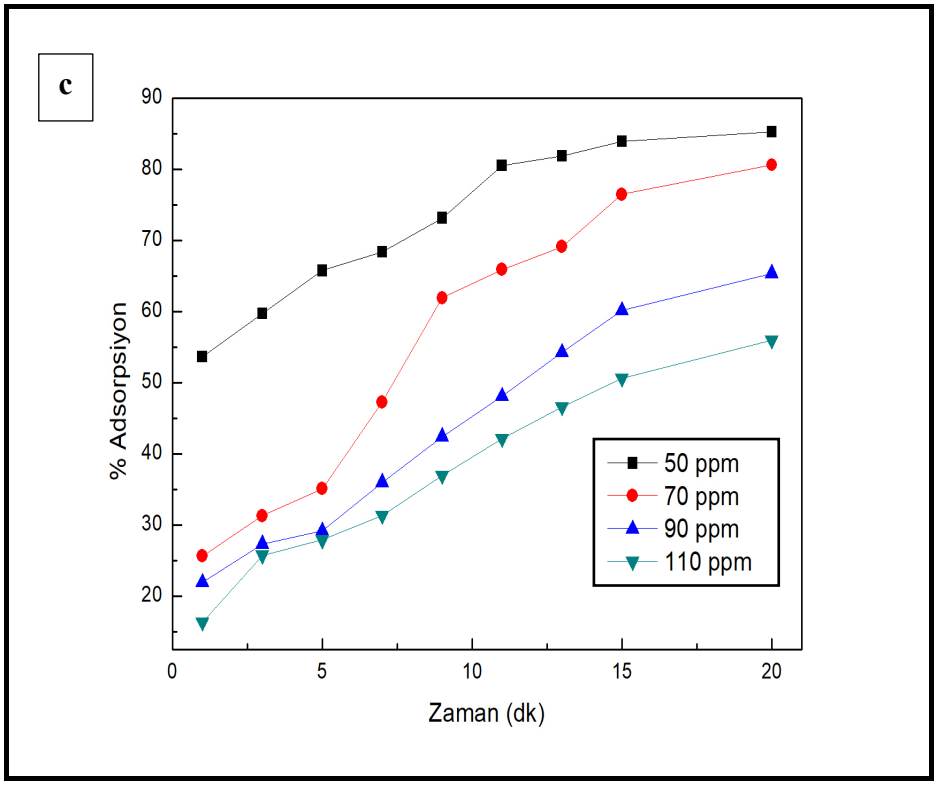
artmıştır. pH 9 da ise çözeltinin bazik olması nedeniyle, hidroksil iyonları pozitif yüklü adsorban yüzeyine adsorplanarak, adsorbanın yüzey yükünü negatif yapmıştır. Çözeltide negatif yüklü bulunan DCF iyonu ile hidroksil iyonları nedeniyle negatif yüklenmiş olan adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri etkisiyle pH 9 da ise % adsorpsiyon giderim verimi azalmıştır[93]. Literatürde yapılan çalışmalarda da Tao ve ark. DCF gideriminde yeni katyonik polimer nano kompozit kullanmışlar ve sonuç olarak en iyi DCF giderimin pH 5-10 arasında bulmuşlar, Haihua ve ark. ise Çekirdek-kabuk CS@PANI@LDH kompoziti sentezlemişler yaptıkları pH denemelerinde ise DCF gideriminde çözelti pH'ı için en iyi sonucun pH 5,5 olduğunu bulmuşlardır [92,94,95]. Elde ettiğimiz sonuçlardan DCF gideriminde en verimli pH etkinliği 6 olarak belirlenmiş olup bu sonuç literatür verileriyle de desteklenmiştir[94,95].

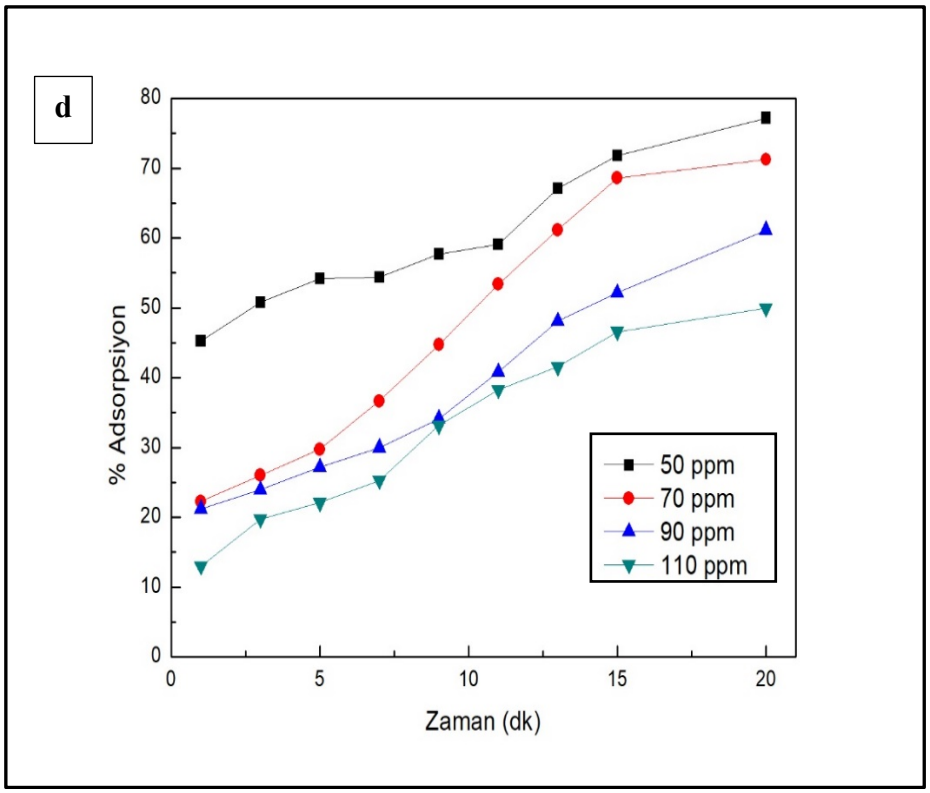
3.4.4. Sıcaklık etkisi

pH 6'da, 0,001gr Ppy ve Ppy/Zeolitin adsorban olarak kullanıldığı, 50 ppm-110 ppm DCF çözeltilerinin sıcaklığa bağlı olarak adsorbsiyon veriminin zamana bağlı değişimi Şekil 3.15.'de sunulmuştur. 20℃ için , Ppy adsorbanında 50 ppm, 70 ppm, 90 ppm ve 110 ppm DCF çözeltilerin adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 92, % 81, %78 ve %67 iken Ppy/Zeolit kullanıldığında aynı konsantrasyonlar için sırasıyla , %80, %75, %69 ve %54 olarak belirlenmiştir(Şekil 3.15.a,b). Sıcaklık 30℃'a çıktığında Ppy kullanımında aynı konsantrasyonlar için yüzde veriminin %83, %79, %62 ve %54 ilen Ppy/Zeolit kompozitinin adsorban olarak kullanıldığında verimin %79, %71, %58 ve %48 olduğu hesaplanmıştır(Şekil 3.15.c,d). Sıcaklık 40℃'ye yükseltildiğinde Ppy'in ve Ppy/Zeolit'in DCF giderim verimi 20C ve 30℃'deki sıcaklıktaki gideriminden daha düştüğü gözlemlenmiştir. Ppy için verim, %79, %66, %56 ve %45'ken Ppy/Zeolit kompoziti için ise sırasıyla %70, %63, %52 ve %40'dir.(Şekil 3.15e,f). Buna göre elde edilen sonuçlardan sıcaklığın artmasıyla adsopsiyon verimi azalmıştır. Bu durum, DCF'in Ppy ve Ppy/Zeolit yüzeyine bağlı olduğu van der waals bağı ve elektrostatik etkileşmelerin artan sıcaklıkla azalarak adsorpsiyon veriminin düşmesiyle açıklanabilir.[95]. Yapılan deneylerde, DCF'in gideriminde en iyi adsorpsiyon sıcaklığının 20℃'olduğu belirlenmiştir. Çözelti sıcaklığının, 40℃'e geldiğinde, 20℃' ile arasında verim farkı değerlendirilmesi yapıldığında, adsorpsiyon verimdeki bu düşüş en fazla Ppy/Zeolit adsorbanında gerçekleşmiştir.

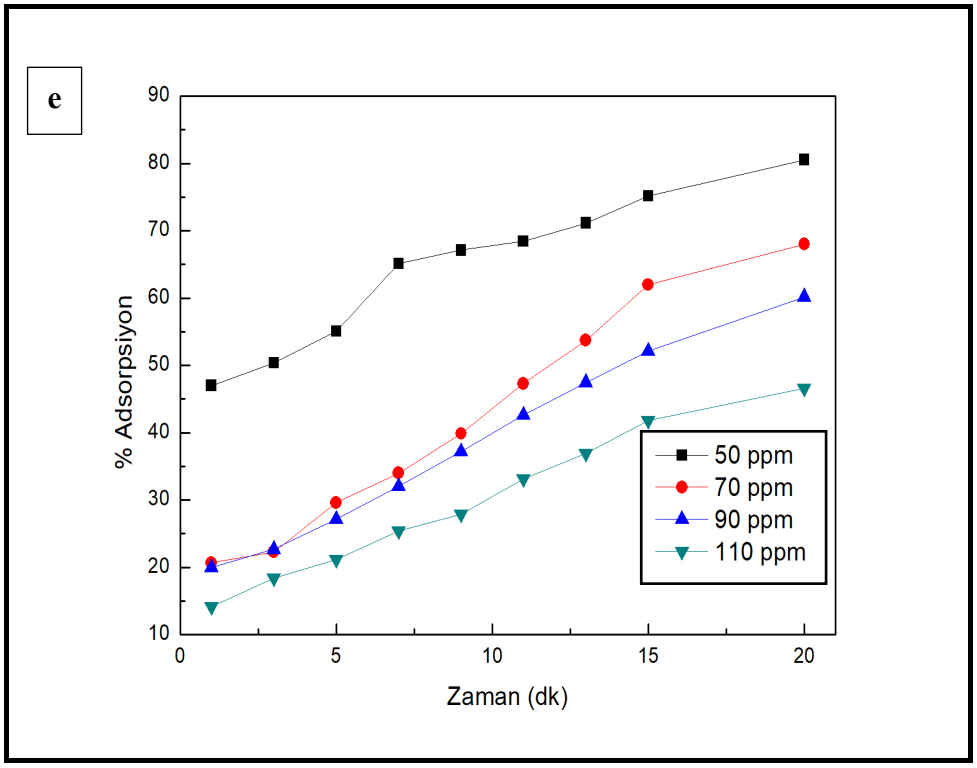


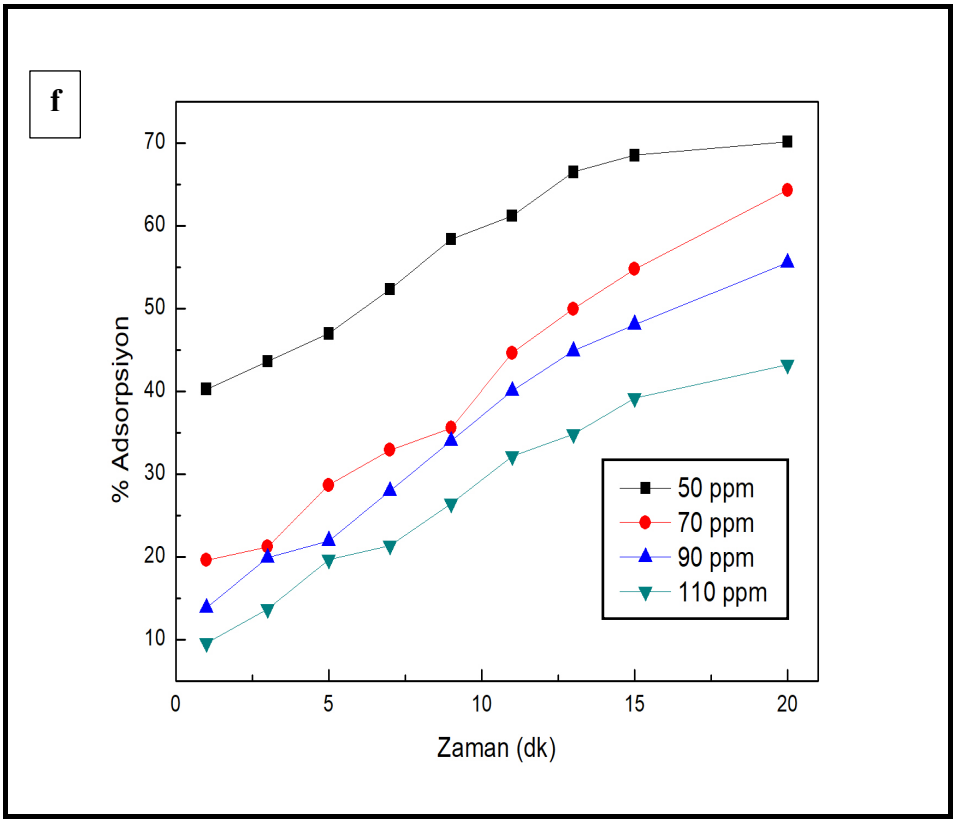
Şekil 3.15. Sıcaklığa bağlı olarak % Adsorpsiyon- Zaman Eğrileri,20℃ için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit , 30℃ için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit,40℃ için e) Ppy ve f) Ppy/Zeolit





Şekil 3.9.(Devam) Sıcaklığa bağlı olarak % Adsorpsiyon- Zaman eğrileri ,20°C için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit , 30°C için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit,40°C için e) Ppy ve f) Ppy/Zeolit





Şekil 3.15.(Devam) Sıcaklığa bağlı olarak % Adsorpsiyon- Zaman Eğrileri,20°C için a) Ppy ve b) Ppy/Zeolit , 30°C için c) Ppy ve d) Ppy/Zeolit,40°C için e) Ppy ve f) Ppy/Zeolit

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Genel olarak izoterm ifadesi, önceden belirli bir sıcaklıktaki katı fazın denge adsorpsiyon miktarı ile sıvı fazdaki denge adsorbat konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade eder. Adsorpsiyon sonrası elde edilen denge adsorpsiyon verileri, izotermler kullanılarak modelleme yapılabilir, bu izotermler aracılığı ile adsorpsiyon mekanizmaları ve adsorbanların özellikleri incelenebilir[96].

Bu çalışmada izoterm modellerinden , langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modeli ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeli kullanılmıştır.

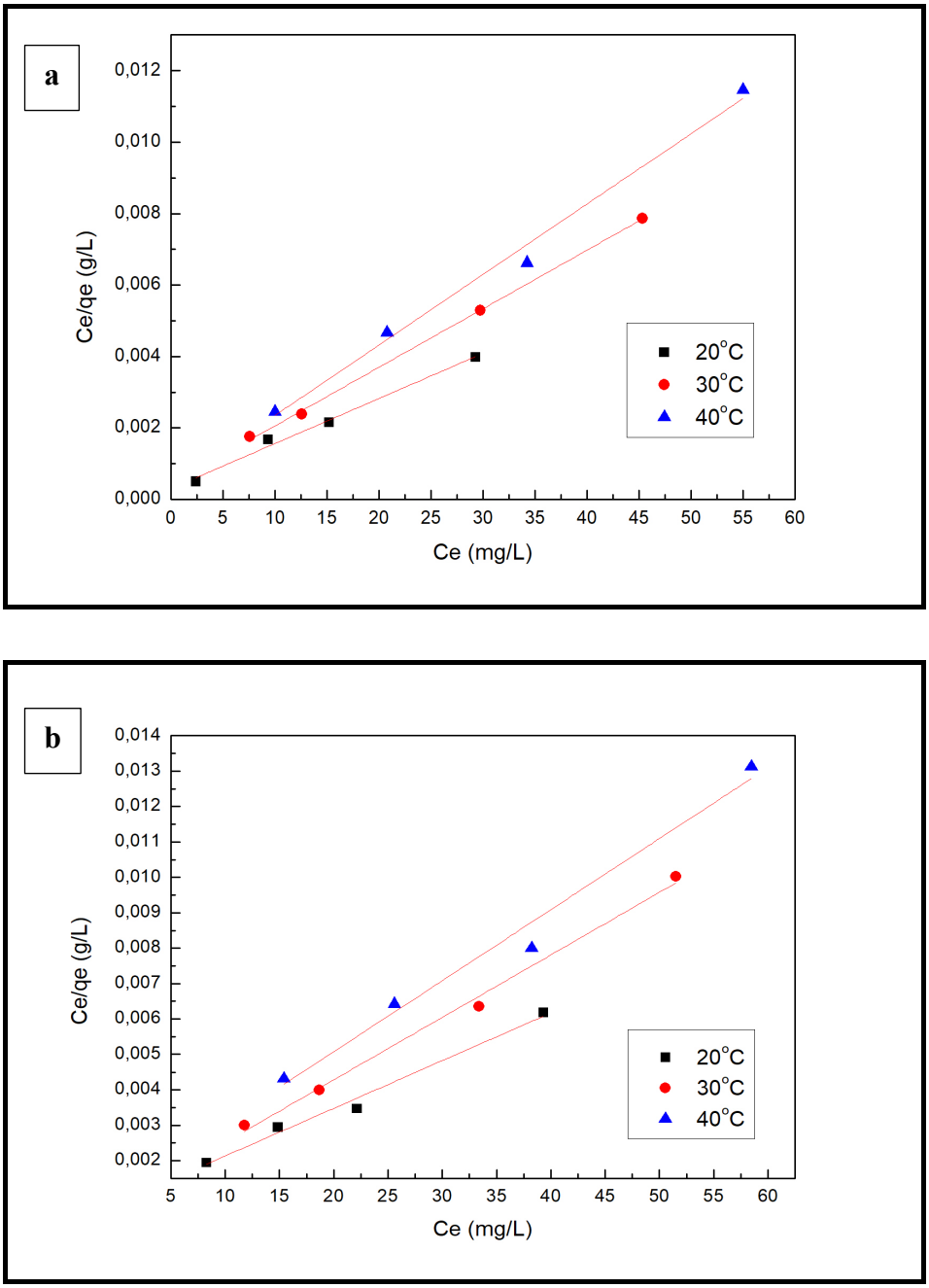
Langmuir modeli, adsorban üzerinde dinamik olarak etkileşime girmeyen çözünen maddelerin yalnızca monomoleküler bir tabakasının oluştuğu ve tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanmaktadır. Öte yandan Freundlich modeli, farklı adsorpsiyon enerjilerine ve adsorpsiyon oranlarına sahip adsorpsiyon bölgeleri ile heterojen yüzeyler üzerindeki tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır.

Dubinin Radushkevich (D-R) modeli, varsayımın homojen yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyeline dayanmadığı daha genel bir modeldir ve adsorbanın biyokütle gözenekliliği ve adsorpsiyon enerjisi hakkında fikir verir. Ayrıca, Adsorpsiyon enerjisinin değeri adsorpsiyon işleminin doğası gereği fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu konusunda bilgi verir [78].

Adsorpsiyonun doğasını anlamak için , E değeri, adsorpsiyon tipinin tahmininde kullanılır; E değeri <8 kJ / mol ise fiziksel adsorpsiyon olarak sınıflandırılır. Ppy ve Ppy/zeolit adsorbanların kullanılmasıyla elde edilen Langmur adsorpsiyon izotermi, Freundlich izotermi ve D-R izoterm eğrileri sırasıla Şekil 3.16., 3.17. ve 3.18. verilmiştir. Bu izoterm eğrilerinden eldilen izoterm değerleri Tablo 3.2.'de sunulmuştur.

Daha önce eşitlik 1.2 ile verilen langmuir izoterm modeli kullanılarak, Ce'e karşı C_e/q_e grafiği çizilmiş, elde edilen doğrunun eğiminden q_{max}, kaymasından K_L değerleri hesaplamanmıştır(Şekil 3.16. ve Tablo 3.2.). Veriler yakından incelendiğinde, Ppy için

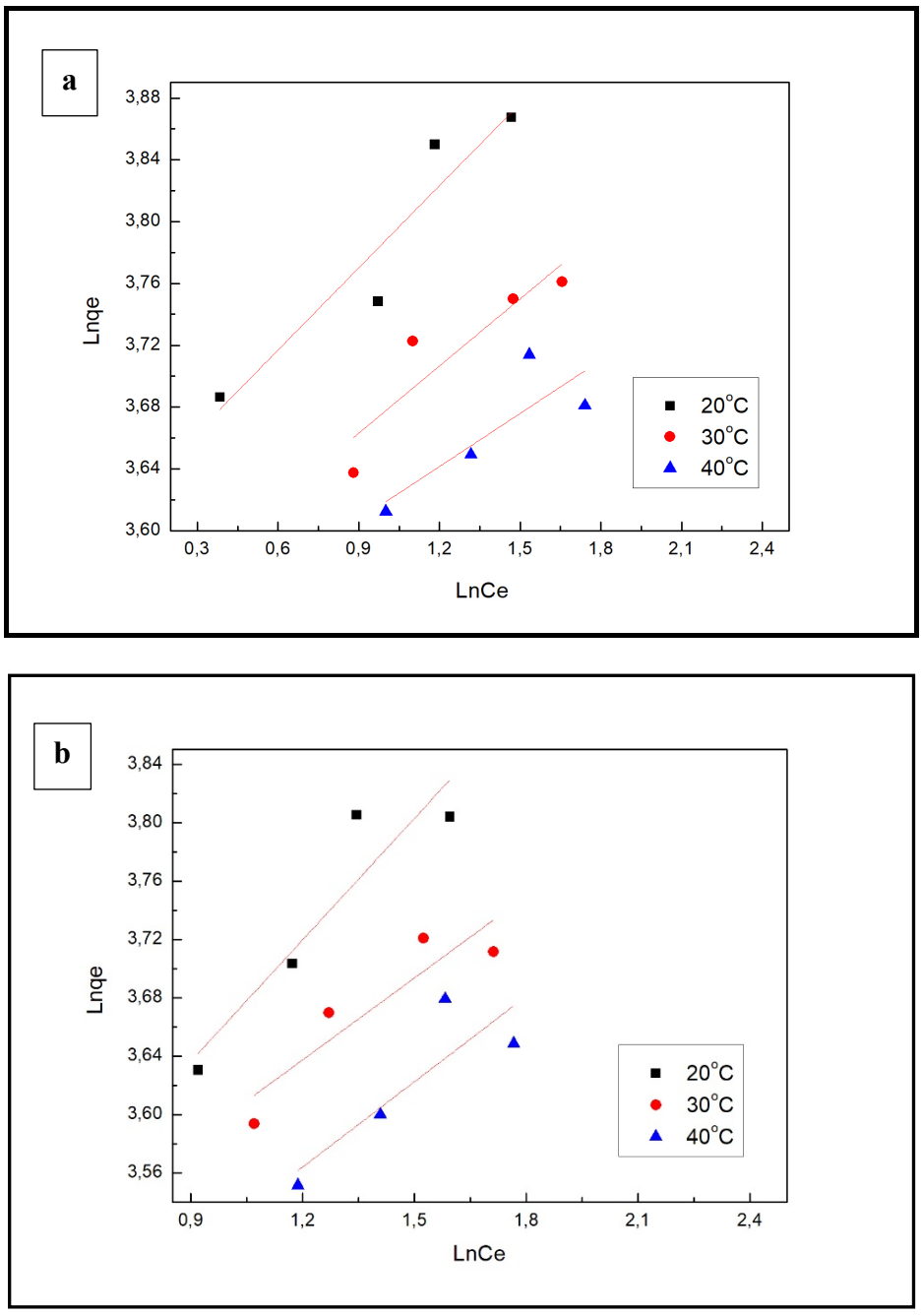
Korelasyon katsayıları (R^2) 0,99 ile 0,98 değerleri arasında iken, Ppy/Zeolit kompoziti için bu değerlerin 0,99-0,97 arasında olduğu görülmüştür.



Şekil 3.16. Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

Ppy için q_m değerleri; 293 K'de 8333 mg/g, 303 K'de 6134 mg/g ve 313 K'de 5263mg/g iken, Ppy/Zeolit için q_m değerleri, 293 K'de 7692mg/g, 303 K'de 5882mg/g ve 313 K'de 5000mg/g hesaplanmıştır. Sıcaklığın artması ile her iki adsorban için q_{max} değerlerinde düşüş olduğu, en iyi adsorpsiyon veriminin 293 K sıcaklığında olduğu

bulunmuştur. Ayrıca, iki adsorban arasında kıyaslama yapıldığında, Ppy'in maksimum adsorpsiyon kapasitesinin Ppy/zeolit'ten daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.17. Freundlich izoterm modeli eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

Freundlich izoterm modeli ile adsorpsiyon tanımlaması için, bu izoterm modelinin lineer formülü seçilmiş(eşitlik 1.3), LnCe karşı Lnqe grafiği çizilmiş, doğrunun eğiminden K_F, kaymasından 1/n yani n değerleri hesaplanmıştır(Şekil 3.17. a,b ve Tablo 3.2.). Bu sonuçlara göre, kolerasyon katsayısının (R^2) Ppy için 0,85-0,54

arasında, Ppy/Zeolit kompoziti için 0,8-0,61 değerleri arasında olduğu hesaplanmıştır(Tablo 3.2.) .

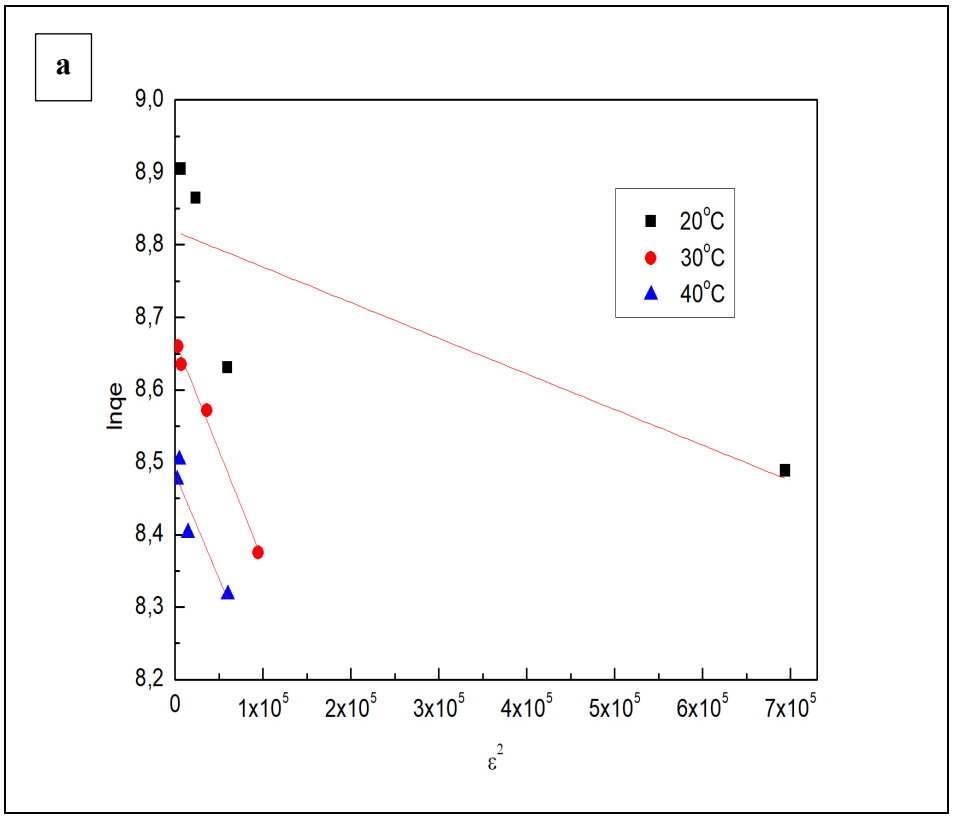
Langmuir izoterm metodu ile elde edilen R^2 değerleri ile Freundlich izoterm metotu karşılaştırıldığında, langmuir izotermi sıcaklık artsa bile R^2 değerlerinin, bire daha yakın iken, Freundlich izotermine bakıldığında sıcaklık arttıkça R^2 değerlerinin 1' den uzaklaşıldığı yani lineerlikten saptıkları görülmüştür.

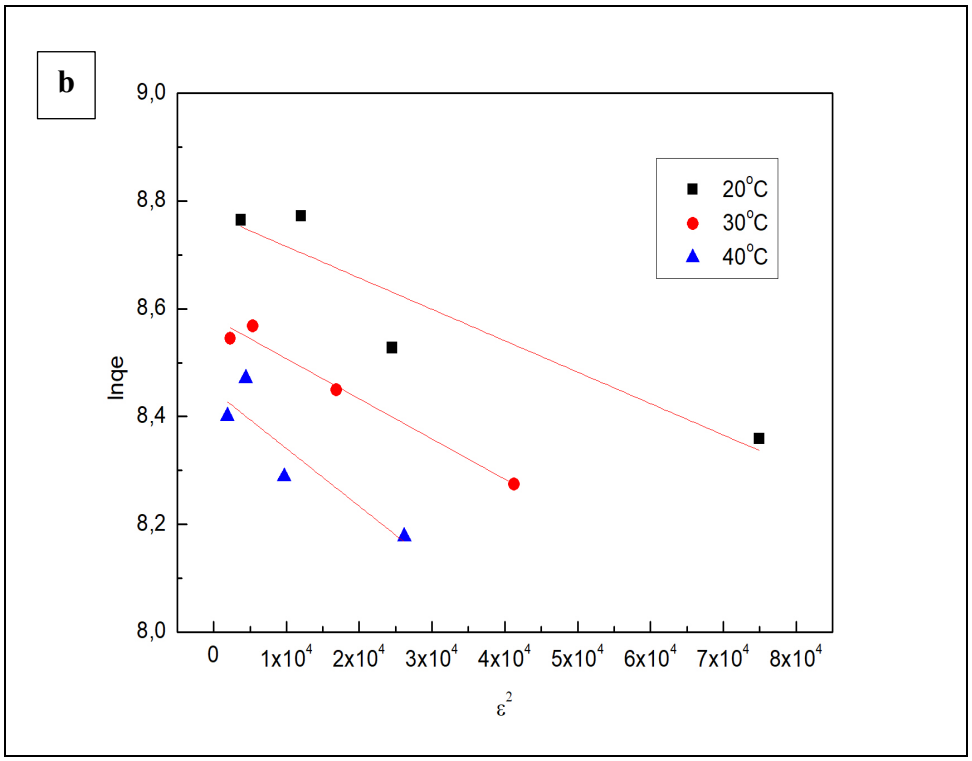
Langmuir izoterm metodu ile elde edilen R^2 değerleri ile Freundlich izoterm metotu karşılaştırıldığında, langmuir izotermi sıcaklık artsa bile R^2 değerlerinin, bire daha yakın iken, Freundlich izotermine bakıldığında sıcaklık arttıkça R^2 değerlerinin 1' den uzaklaşıldığı yani lineerlikten saptıkları görülmüştür. Buna göre, ,yüzey heterojenliğini gösteren 1/n değerinin her iki adsorban için sıfıra yaklaşmaması ve kolerasyon katsayılarındaki sapmanın fazla olması nedeniyle, her iki adsorban için, adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığı ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir.

D-R izoterm modeli ile adsorpsiyon tanımlaması için, bu izoterm modelinin lineer formülü seçilmiş(Eşitlik 1.5), ε^2'e karşı Ln qe grafiği çizilmiş, doğrunun eğiminden K_{DR}, q_d R^2 ve E hesaplamaları yapılmıştır (Şekil 3.18.a,b ve Tablo 3.2.).

D-R izoterm modeli ile hesaplanan E değeri (Eşitlik 1.6), 293 K,303 K ve 313 K sıcaklık için Ppy adsorbanı kullanıldığında 1,010, 0,406 ve 0,0415 kj/mol iken, Ppy/zeolit adsorbanı kullanıldığında sırasıyla 0,292, 0,258 ve 0,216 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisinin, 8 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu gösterir.

D-R izoterm modeli ile hesaplanan E değeri (Eşitlik 1.6), 293 K,303 K ve 313 K sıcaklık için Ppy adsorbanı kullanıldığında 1,010, 0,406 ve 0,0415 kj/mol iken, Ppy/zeolit adsorbanı kullanıldığında sırasıyla 0,292, 0,258 ve 0,216 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisinin, 8,0 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu gösterir.





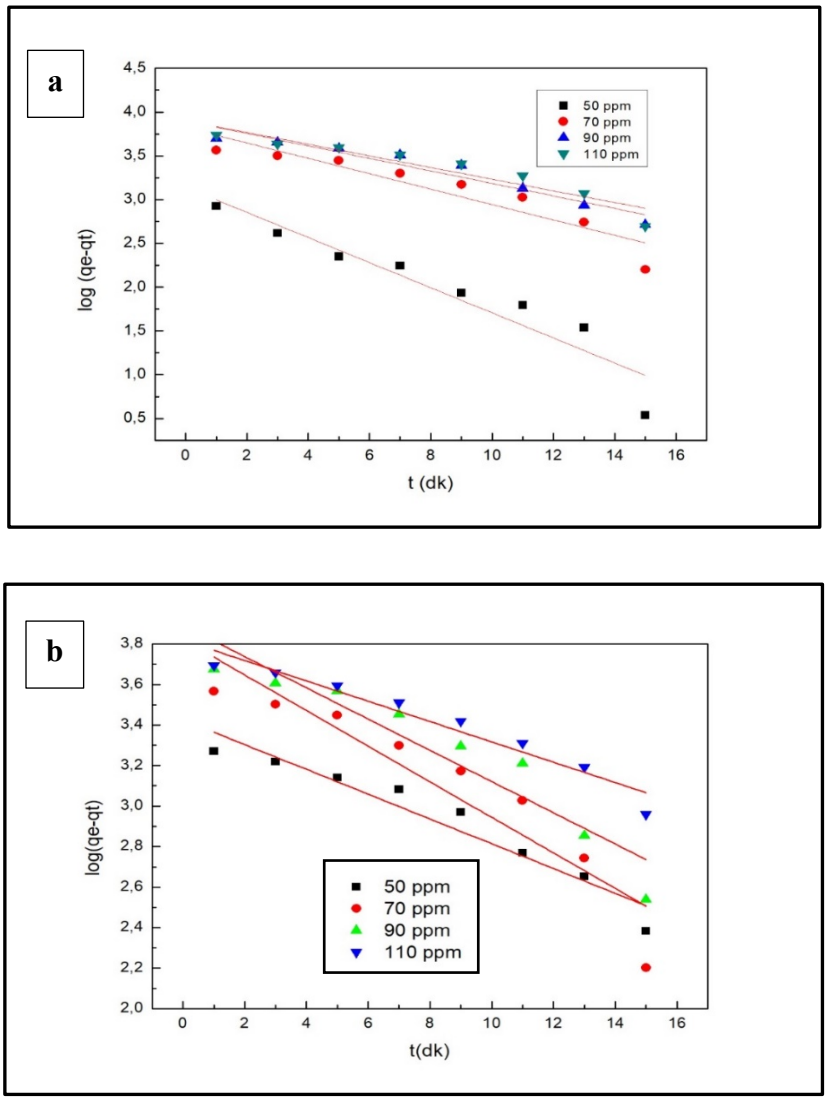
Şekil 3.18. D-R izoterm modeli eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

Tablo 3.2. Ppy ve Ppy/Zeolit'in Langmuir , Freundlich ve D-R izoterm değerleri .(pH 6)

		Langmuir			Freundlich				D-R			
		$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm.kL} + \frac{1}{qm} x\ Ce$			$Log\ q = Log\ kf\ \frac{1}{n}\ Log\ Ce$				$Lnqe = lnq_d - \beta\varepsilon^2$			
Numune	Sıcaklık K	q_m mg/g	k_L L/mg	R^2	k_F (mg/g)	1/n	n	R^2	B ($x10^{-6}$)	R^2	q_d (mg/g)	E (kj/mol)
	293	8333	0,400	0,987	4073	0,17	5,882	0,85	0,49	0,53	6700	1,010
Ppy	303	6134	0,390	0,99	3388	0,144	6,94	0,741	3,03	0,988	5767	0,406
	313	5263	0,513	0,98	3162	0,114	8,77	0,54	2,89	0,80	4817	0,415
	293	7692	0,165	0,98	2398	0,277	3,361	0,8	5,83	0,79	6438	0,292
Ppy/Zeolit	303	5882	0,223	0,99	2570	0,187	5,334	0,742	7,46	0,964	5324	0,258
	313	5000	0,200	0,97	2137	0,194	5,16	0,61	1,07	0,73	4628	0,216

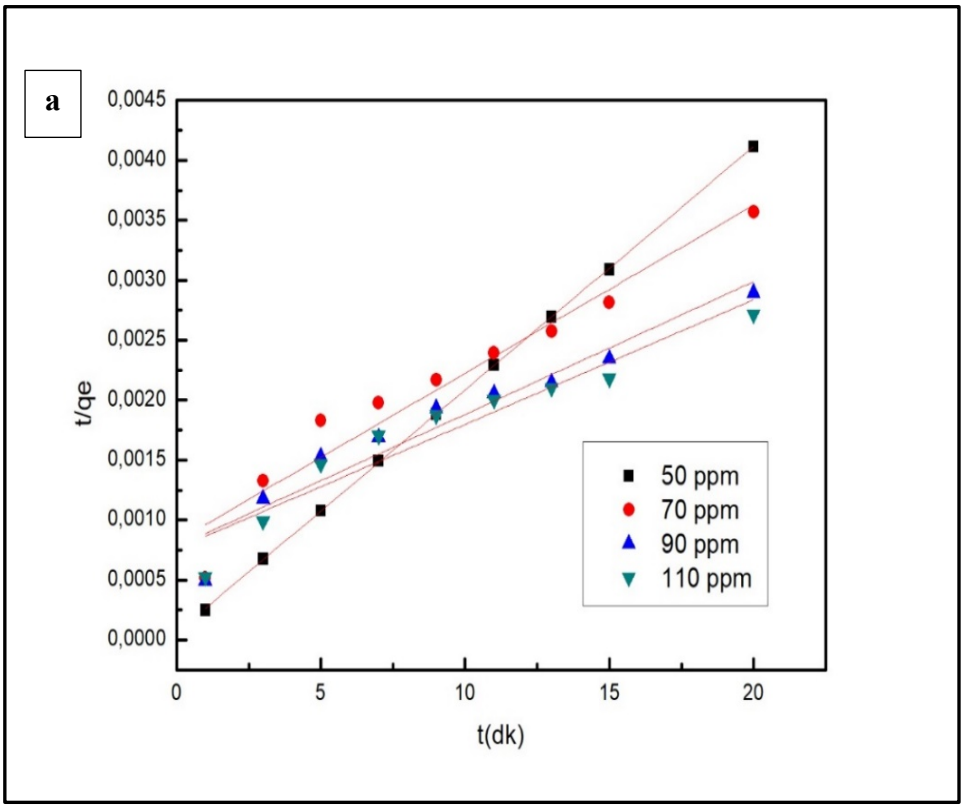
3.6. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Ppy ve Ppy/Zeolit üzerine DCF adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygulanarak incelenmiştir. Deney koşulları, pH (pH=6) ve 20-40°C arası sıcaklıklardaki DCF'in 50-110 ppm'lik çözeltileri için 0,001g Ppy ve Ppy/Zeolit adsorbanları kullanılmıştır. Elde edilen veriler, yalancı birinci derece kinetik modeli için log(qe-qt) karşı t grafiği, yalancı ikinci derece kinetik modeli için ise t/q_t karşı t grafikleri çizilmiş Şekil 3.19 ve 3.20'de verilmiştir. Grafiklerin eğimi ve kaymasında hesaplanan kinetik parametreler denklem 1.7 ve 1.8 hesaplananarak Tablo 3.3'de sunulmuştur

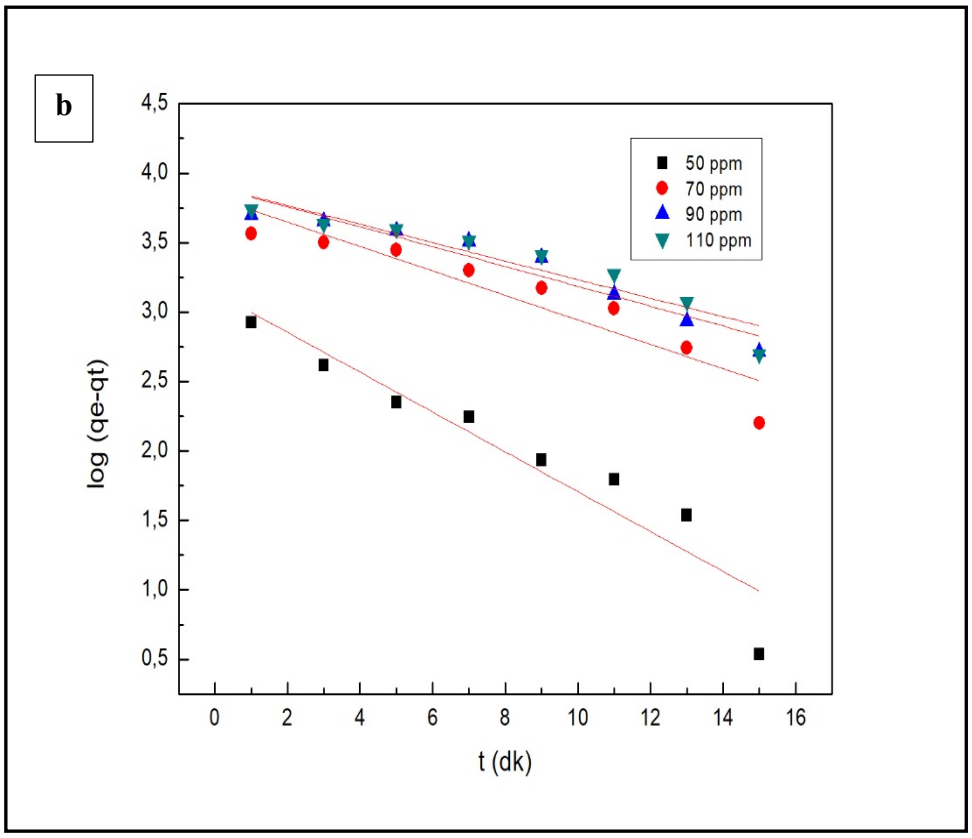


Şekil 3.19. Yalancı birinci derece modeli eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

Her iki kinetik modellemeye göre, konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon hızı düşmüştür. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinici dereceden kinetik modellerin Ppy için Kolerasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,93-0,88 , 0,99-0,91 iken Ppy/zeolit kompoziti için bu değer , 0,94-0,86, 0,98-0,91 arasında olduğu görülmüştür.Kolerasyon katsayılarının haricinde, her iki modelleme için hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerleri mukayese edildiğinde, Ppy kullanıldığında 50 ppm'lik DCF çözeltisinin, yalancı birinci kinetik derece model için ve yalancı ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan q_e sırasıyla 1383 ve 4850 mg/g iken deneysel q_e ise 4858,1 mg/g olduğu görülmüştür. Bu kıyaslama sonucu, DCF adsorpsiyon reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile açıklanabildiği göstermiştir.açıklanabildiği göstermiştir. Bu uygunluk DCF adsorpsiyonun, dış film difüzyon ve yüzey sorpsiyonun olduğunu açıklamıştır. Ayrıca Xionga T ve ark'ın yalancı ikinci dereceden kinetik model incelemesine göre bakıldığında, DCF adsorpsiyon prosesinin, DCF'in C_0 konsantrasyonun düşük konsantrasyonda olması ve adsorbanların yüzeyinin bol aktif bölge içermesi de prosesin yalancı ikinci dereceden kinetik modele yatkın olduğunu göstermiştir[97].



Şekil 3.20. Yalancı ikinci derece hız eğrisi a) Ppy. b) Ppy/Zeolit



b

Şekil 3.20.(Devam) Yalancı ikinci derece hız eğrisi a) Ppy. b) Ppy/Zeolit

Tablo 3.3. Yalancı birinci ve Yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri verilmiştir.

	Yalancı 1. Derece parametreleri			Yalancı 2. Derece			
	$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t$			$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
Ppy pH 6	R^2	k_1 (1/dk)	q_e hesaplan (mg/g)	R^2	k_2 (x10^{-4}) (g/mg.dk)	q_e hesaplan (mg/g)	q_e deneysel (mg/g)
50 ppm	0,89	0,33	1383	0,99	0,658	4950	4858,1
70 ppm	0,93	0,181	6025	0,98	0,146	8264	5602,8
90 ppm	0,92	0,164	7943	0,93	0,156	9090	6904,8

Tablo 3.3.(Devam) yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri verilmiştir.

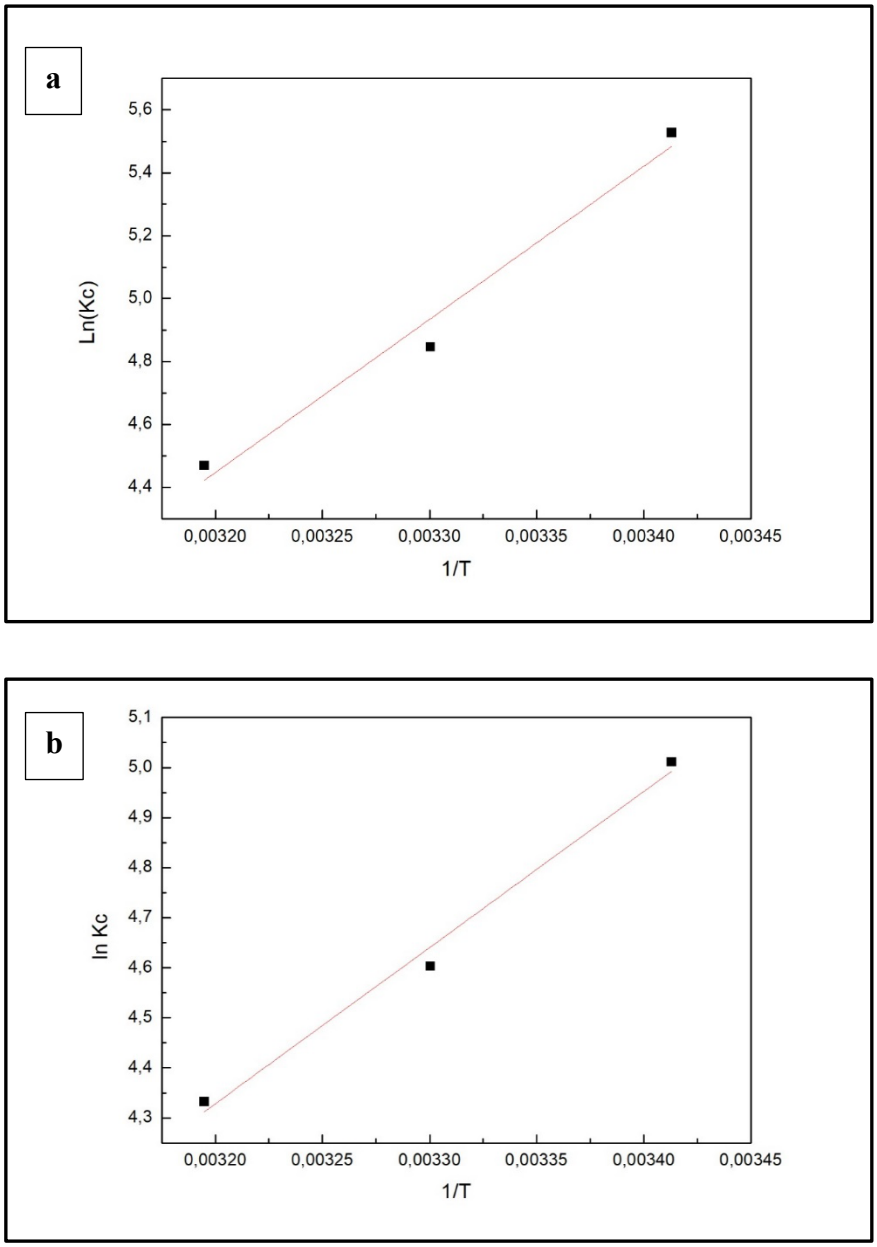
	Yalancı 1. Derece parametreleri			Yalancı 2. Derece			
	$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t$			$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
PPY pH 6	R^2	k_1 (1/dk)	q_e hesaplan (mg/g)	R^2	k_2 (x10^{-4}) (g/mg.dk)	q_e hesaplan (mg/g)	q_e deneysel (mg/g)
110 ppm	0,88	0,151	7943	0,91	0,142	9615	7369,5
Ppy/Zeolit pH 6							
50 ppm	0,93	0,140	2951	0,98	0,854	4629	4270
70 ppm	0,86	0,200	6637	0,91	0,188	6944	5052,4
90 ppm	0,89	0,177	7789	0,91	0,202	7462	6455
110 ppm	0,94	0,115	6576	0,91	0,2	7692	6182

3.7. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları

Ppy ve Ppy/zeolit yüzeyine adsorbe olan DCF molekülünün termo dinamik davranışını açıklamak için, 20°C, 30°C ve 40°C'de, 50 mg/L DCF çözeltisinde ve 0,001g adsorban miktarı kullanılarak adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Denklem 1.10 eşiliğinden yararlanılarak ln K_c'ye karşı 1/T grafiği çizilerek denklemin eğimden ΔH ve kaymadan da ΔS değerleri elde edilmiştir (Şekil 3.21.a,b).

DCF in gideriminde kullanılan Ppy ve Ppy/zeolit'in termodinamik özellliklerinin belirlenebilmesi için Ln(k_c) karşı 1/T grafikleri çizilmiş elde edilen doğrunun eğimi ve

kaymasından hesaplananlar Tablo 3.4.'te verilmiştir(Şekil 3.21.). ΔG'nin değeri -20 ve 0 kJ mol^{-1} arasında ise adsorbent-adsorbat arasında elektrostatik etkileşim yoluyla fiziksel adsorpsiyon; -80 ve -400 kJ mol^{-1} arasında ise yük paylaşımı veya transferiyle kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir.



Şekil 3.21. LnKc'in 1/T'ye karşı olan eğrisi , a) Ppy, b) Ppy/Zeolit

Veriler incelendiğinde her iki adsorban için (ΔG), Ppy 'in 293K, 303 K ve 313 K sıcaklıkları için sırasıyla ΔG değerleri -13,36 kJ/mol, -12,44 kJ/mol ve -11,51 kJ/mol ve Ppy/Zeolit için -12,18 kJ/mol, -11,71 kJ/mol ve – 11,25 kJ/mol'dur. ΔG değerlerinin negatif olması, adsorpsiyon reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Ayrıca, ΔG değerinin -20-0 kJ/mol arasında olması nedeniyle DCF-Ppy ve DCF-Ppy/Zeolit adsorpsiyonun fiziksel olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak ΔG° değerleri azalmıştır. ΔG enerjisinin düşmesinin temel sebebi, fiziksel adsorpsiyon prosesinde adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşiminin van der waals etkileşimin olmasından dolayı artan sıcaklıkla moleküllerin titreşimlerinin artmasından dolayı aralarındaki bu etkileşim düşer ve adsorpsiyon veriminde azalmaya sebebiyet vermektedir. ΔS'nin negatif olması adsorban yüzeyine tutunan DCF'in daha düzenli bir şekilde tutunarak çözelti adsorban ilişkisinin daha düzenli hale geldiğini gösterirken, ΔH'in negatif değeri Ppy-ilaç ve Ppy/Zeolit-ilaç adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir(Tablo 3.4)

Tablo 3.4. DCF adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri

Numune	Sıcaklık (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔH (kJ/mol)
Ppy	293	-13,36	-0,0925	-40,47
	303	-12,44		
	313	-11,51		
Ppy/Zeolit	293	-12,18	- 0,0469	-25,93
	303	-11,71		
	313	-11,25		

.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, iki aşamadan oluşmakta olup, ilk aşması adsorban olarak kullanılan polimer (Ppy) ve polimer kompozitin (Ppy/Zeolit) kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi aşamasıdır. Ppy/Zeolit kompozitinin sentezi ise, zeolitin yüzeyine Py monomeri disperse edilmiş ve kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile zeolitin polimerik matris içinde yerleştirimesi yapılmıştır.

İkinci aşamada ise laboratuvar ortamında Ppy ve Ppy/Zeolitinin karakterizasyonu ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları için, FTIR, SEM ve TGA analizleri yapılmıştır.

TGA analizine göre, Ppy 550℃ geldiğinde tamamı bozunurken, Ppy/Zeolit ise 700℃'ye kadar ısıtılmasına ramen %40'ı bozunmadan kalmıştır. Bu da Ppy'in matris yapısında bulunan zeolitin yüksek sıcaklıklarda bozunmama fiziksel özelliğinden kaynaklanmaktadır(Şekil 3.1.,3.2.).

Ppy, zeolit, Ppy/Zeolit, Ppy ve Ppy/Zeolit'in DCF adsorpsiyonu sonrası SEM analizi yapılmıştır(Şekil 3.3.-3.7.).Ppy'in yapısının karnıbahar görünümlü Zeolit'in yapısının Ppy'göre farklı olup, kristalimsi bir yapı görülmüştür. PPy/Zeolit kompozitinin yapısının, hem PPy hemde zeolite benzer yapılara rastlanmıştır. DCF adsorpsiyonu sonunda ki yapı analizi yapıldığında her iki adsorbanın yüzeyinde tek katmanlı ve düzensiz tutunan DCF kristal molekülleri görülmektedir. Her iki adsorbanın yüzeyinde fiziksel olarak tutundukları görülmektedir.

Ppy ve Ppy/Zeolit'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spekturumları incelendiğinde, adsorpsiyon sonrasında, DCF molekülüne ait karakterisitik pikler adsorpsiyon sonunda FTIR spekturumunda gözlenmektedir. FTIR spektrumlarında adsorban ile adsorbat arasında kimyasal reaksiyon ile fonksiyonel gruplarda değişim olmadığı sadece aralarında bir etkileşim gerçekleştiği görünmektdir. (Şekil 3.8.-3.11.)

Adsopsiyon işlemlerinde daha önce yapılan çalışmalarda iletken poimerlerin ve onların kompozitlerinin çalışıldığı görülmüştür. Çalışmanın amacı, sentezlenen Ppy

ve Ppy/zeolit'in adsoban olarak kullanıldığında başlangıç DCF konsantrasyonu, sıcaklık ve pH ile olan ilişkisi incelenmiştir. Başlangıç DCF konsantrasyonu olarak 50-110 ppm'lik çözeltilerde 50 ppm'lik çözeltide en yüksek verim elde edildiği görülmüştür(Şekil 3.13) Ppy ve Ppy/Zeolit adsorbanları için sırasıyla karşılaştırma yapıldığında, %97 ve %80'lik verim elde edilirken DCF konsatrasyonu arttığında bu verimin dahada düştüğü görülmektedir. DCF adsorpsiyonuna pH'ın etkisi çözelti pH 6 ve 9 için incelenmiş (Şekil 3.14). Buna göre en iyi sonuçları pH 6'da % adsorpsiyon veriminin artarken, pH 9'a % adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesini etkileyen bir diğer etken ise sıcaklıktır. Oda sıcaklığından başlanarak artan sıcaklıkla % adsopsiyon verimleri incelenmiş, elde edilen deneysel değerlerden sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.

DCF moleküllerinin Ppy ve Ppy/Zeolit üzerine bağlanma mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri kullanılmış, izoterm eğrilerden hesaplanan izoterm parametreleri ve grafiklere ait korelasyon katsayıları ve q_{max} değerleri dikkate alındığında adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir (Tablo 3.2.). Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, homojen ve tek katmanlı ilerlediği görülmektedir. Ayrıca D-R izotermine bakıldığında hesaplanan E değeri < 8 kJ/mol'den küçük olmasından dolayı adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği görülmüştür. Her iki adsorban için zamana bağlı olarak yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleme yapılmış,elde edilen değerlerden DCF adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik hız modeline uyduğu belirlenmiştir.

Son olarak, Ppy, Ppy/Zeolit adsorbanları kullanılarak atık su ortamından DCF giderim adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemelerinde, ΔH, ΔS ve ΔG gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Tüm çalışma ortamlarında ΔG nin negatif olması adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden olduğunu, ΔG değerinin -20 kJ/mol 'den düşük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. ΔH değerlerinin negatif olmasıylada, adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğu belirlenmiştir.

Bütün bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, pirolün kimyasal polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen Ppy ve Ppy/zeolitin DCF'nin atık sudan uzaklaştırılmasında çok düşük miktarlarda kullanıldığında yüksek adsorpsiyon kapasitesine, hızlı

uzaklaştırma ve yeterli stabiliteye sahip olması nedeniyle, potansiyel adsorbanlar olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Rodríguez-Álvarez T., Rodil R., Quintana, J. B., Triñanes, S., Cela R., Oxidation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with aqueous permanganate, *Water research*, 2013, **47**(9), 3220-3230.

[2] Larsson N., Petersson E., Rylander M., Jönsson J. Å., Continuous flow hollow fiber liquid-phase microextraction and monitoring of NSAID pharmaceuticals in a sewage treatment plant effluent, *Analytical Methods*, 2009, **1**(1), 59-67.

[3] Green R.E., Newton I., Shultz S., Cunningham A.A., Gilbert M., Pain, V D.J. Prakash, Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent, *Journal of Applied ecology*, 2004, **41**(5), 793–800.

[4] Orias F, Perrodin Y., Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: a review, *Science of the Total Environment*, 2013, **454**, 250–276.

[5] Taggart M.A, Cuthbert R., Das D, Sashikumar C, Pain D.J., Green R.E., Feltrer Y., Shultz S,. Cunningham A.A, Meharg A.A., Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines, *Environmental Pollution*, 2007, **147**(1), 60–65.

[6] Silvestri, S., Burgo, T. A., Dias-Ferreira, C., Labrincha, J. A.,Tobaldi, D. M, Polypyrrole-TiO2 composite for removal of 4-chlorophenol and diclofenac, *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **146**, 104401.

[7] Cuthbert R.J., Prakash V., Saini M., Upreti S., Swarup D., Das, R.E. Green A., Taggart M, Are conservation actions reducing the threat to India's vulture populations ?, *Current Science*, 2011, 1480–1484.

[8] Acuña, V., Ginebreda, A., Mor, J.R., Petrovic, M., Sabater, S., Sumpter, J., Barceló, D., Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: diclofenac as an example, *Environment international*, 2015, **85**, 327–333.

[9] Lonappan, L., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y., An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics, *Bioresource technology*, 2018, **249**, 386-394.

[10] Busar H.-R., Poiger T., Müller M.D., Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake, *Environmental science & technology,* 1998, **32**(22), 3449–3556.

[11] G.R. Boyda, H. Reemtsmaa, D.A. Grimmb, S. Mitrac, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana,USA

and Ontario, Canada, *Science of the total Environment*, 2003, **311**(1-3), 135–149.

[12] Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C.S., Ternes T.A., Thomsen A., Siegrist H., Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme, *Water reserch*, 206, **40**(8), 1686–1696.

[13] Boyd G.R., Zhang S., Grimm D.A., Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes, *Water reserch*, 2005, **39**(4) 668–676.

[14] Esplugas S., Bila D.M., Gustavo L., Krause T., Dezotti M., Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of hazardous materials*, 2007, **149**(3), 631–642.

[15] Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment international*, 2009, **35**(2) 402–417.

[16] Suriyanon, N., Permrungruang, J., Kaosaiphun, J., Wongrueng, A., Ngamcharussrivichai, C., Punyapalakul, P., Selective adsorption mechanisms of antilipidemic and non-steroidal anti-inflammatory drug residues on functionalized silica-based porous materials in a mixed solute, *Chemosphere*, 2015, **136**, 222-231.

[17] Sotelo J.L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., Galán J., García J., Competitiveadsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chemical engineering journal*, 2014, **240**, 443–453.

[18] Beltrán F.J., Pocostales P., Alvareza P., Oropesa A., Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163** (2-3) 768–776.

[19] Angélica F.M.,Streit Gabriela C.,Collazzo,Susanne P.,Druzian Rodrigo S.,Verdi Edson L.,Foletto Luis F.S.,Oliveira Guilherme L., Dotto A., Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry, *Chemosphere*, 2021, **262**, 128322.

[20] El-Sheikh A. H., Qawariq R. F., & Abdelghani J. I.,. Adsorption and magnetic solid-phase extraction of NSAIDs from pharmaceutical wastewater using magnetic carbon nanotubes: Effect of sorbent dimensions, magnetite loading and competitive adsorption study, *Environmental Technology & Innovation*, 2019, **16**, 100496.

[21] Pap S., Taggart M. A., Shearer L., Li Y., Radovic S., Sekulic M. T., Removal behaviour of NSAIDs from wastewater using a P-functionalised microporous carbon, *Chemosphere*, 2021, **264**, 128439.

[22] Liu M. L., Li L., Sun Y. X., Fu Z. J., Cao, X. L.,Sun, S. P., Scalable conductive polymer membranes for ultrafast organic pollutants removal, *Journal of Membrane Science* , 2021, **617**, 118644.

[23] Nakyama M, Yano J, Nakaoka K, Ogura K. Spectroscopic studies on the incorporation of polypyrrole into zeolite channels, *Synthetic metals*, 2003, **138**(3), 419–22.

[24] Salem T.M., Lin X., Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, *Chemosphere* , 2013, **93**(9), 2076-2085.

[25] Bhandari S., Polyaniline: Structure and Properties Relationship, Polyaniline Blends, *Composites, and Nanocomposites*, 2018, 23–60.

[26] Mekonnen M. M., Hoekstra A. Y., Four billion people facing severe water scarcity, *Science advances*, 2016, **2**(2), e1500323.

[27] Inzelt G., *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.

[28] Halvaee M., Didehban K., Goodarzi V., Ghaffari M., Ehsani M.,Saeb M. R., Comparison of pristine and polyaniline-grafted MWCNT s as conductive sensor elements for phase change materials: Thermal conductivity trend analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**(47), 45389.

[29] Zarrintaj P., Vahabi H., Saeb M. R., & Mozafari, M., Application of polyaniline and its derivatives, *In Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*, 2019, 259-272.

[30] Zarrintaj P., Yazdi M. K., Jouyandeh M., Saeb, M. R., PANI-based nanostructures, *In Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline* 2019, 121-130.

[31] Khalili R., Zarrintaj P., Jafari S. H., Vahabi H., Saeb, M. R., Electroactive poly (p-phenylene sulfide)/r-Graphene Oxide/Chitosan as a novel potential candidate for tissue engineering, *International journal of biological macromolecules*, 2020, **154**, 18-24.

[32] Ravichandran R., Sundarrajan S., Venugopal J. R., Mukherjee S., Ramakrishna S., Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering, *Journal of the Royal Society Interface*, 2010, *7*(suppl_5), S559-S579.

[33] Balint R., Cassidy N.J., Cartmell S.H., Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomater*, 2014, **10**(6), 2341–2353.

[34] Zhao Y., Liu B., Pan L., Yu G., 3D nanostructured conductive polymer hydrogels for high-performance electrochemical devices, *Energy & Environmental Science* , 2013, **6**(10), 2856–2870.

[35] Shi Y., Peng L., Yu G., Nanostructured conducting polymer hydrogels for energy storage applications, *Nanoscale*, 2015, **7**(30), 12796–12806.

[36] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pyrrole (Ziyaret Tarihi: 21 Mayıs 2021).

[37] Xie Y., Electrochemical performance of transition metal-coordinated Polypyrrole: a mini review, *The Chemical Record*, 2019, **19**(12), 2370-2384.

[38] Eftekhari A, Jafarkhani P., Polymerization of aniline through simultaneous chemical and electrochemical routes., *Polymer journal*. 2006, **38**, 651-8.

[39] Rahaman M, Aldalbahi A, Almoiqli M, Alzahly S., Chemical and electrochemical synthesis of polypyrrole using carrageenan as a dopant: Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Polymers*, 2018, **10**, 632.

[40] Raghavan V., Materıals Scıence And Engıneerıng: A First Course, 5th ed., PHI, 2.

[41] Sapurina I., Stejskal J., The mechanism of oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polymer International*, 2008, **57**,1295–1325.

[42] Bocchi V., Chierici L., Gardini G.P., Mondelli R. On pyrrole oxidation with hydroge peroxide, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 4073-4032

[43] Diaz A.F., Bargon J., *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986.

[44] Weckhuysen B.M., Yu, J., Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chemical Society Reviews*,2015, **44**(20), 7022 – 7024.

[45] Coombs, D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D.R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmanns E., Vezzalini G., Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *The Canadian Mineralogist*, 1997, **35**, 1571 – 1606.

[46] Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew. 2012, 315 – 414.

[47] Iijima, A.: Geology of natural zeolites and zeolitic rocks, *Pure & Applied Chemistry*, 1980, **52**, 2115 – 2130.

[48] Fischer M.: Structure and bonding of water molecules in zeolite hosts: Benchmarking plane-wave DFT against crystal structure data, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2015, **230**(5), 325 – 336.

[49] Moshoeshoe M., Silas Nadiye-Tabbiruka M., Obuseng V., A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, *American Journal of Materials Science*, 2017, **7**(5), 196-221

[50] Król, M. Natural vs. synthetic zeolites, 2020, **10**(7), 622.

[51] Li Y., Li L., Yu J., Applications of zeolites in sustainable chemistry, *Chem*, 2017, **3**(6), 928-949.

[52] Rosato D. V., *Designing with reinforced composites*, Hanser Gardner Publications, 1997.

[53] Chawla K.K., *Composite Materials: Science and Engineering*, Springer Science Business Media New York, 2012, 73-98.

[54] Onat, A., Kompozit Malzemeler, https://docplayer.biz.tr/12475078-Sakarya-meslek-yuksekokulu-makina-ve-metal-teknolojileri-bolumu-metalurji programi-kompozit-malzemeler-ders-notu.html, (Ziyaret Tarihi : 21 Mayıs 2021).

[55] Rashidzadeh A., Olad A., S. Ahmadi, Preparation and characterization of polypyrrole/clinoptilolite nanocomposite with enhanced electrical conductivity by surface polymerization method, *Polymer Engineering & Science*, 2013, **53**(5) , 970–975.

[56] Flores-Loyola E, Cruz-Silva R, Romero-García J, Angulo-Sánchez JL, Castillon FF, Farías MH., Enzymatic polymerization of aniline in the presence of different inorganic substrates, *Materials chemistry and physics*, 2007, **105**(1):136-41.

[57] Do Nascimento GM, Temperini ML., Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials, A spectroscopic study, *European polymer journal*, 2008, **44**(11), 3501-11.

[58] Jaymand, M., Conductive polymers/zeolite (nano-) composites: under-exploited materials, *RSC Advances*, 2014, **4**(64), 33935-33954.

[59] Malkaj P, Dalas E, Vitoratos E, Sakkopoulos S., pH electrodes constructed from polyaniline/zeolite and polypyrrole/zeolite conductive blends, *Journal of applied polymer science,* 2006, **101**(3), 1853-6.

[60] Kamonsawas J, Sirivat A, Niamlang S, Hormnirun P, Prissanaroon-Ouajai W., Electrical conductivity response of poly (Phenylene-vinylene)/zeolite composites exposed to ammonium nitrate, *Sensors*, 2010, **10(**6), 5590-603.

[61] Thuwachaowsoan K, Chotpattananont D, Sirivat A, Rujiravanit R, Schwank JW., Electrical conductivity responses and interactions of poly (3-thiopheneacetic acid)/zeolites L, mordenite, beta and H2, *Materials Science and Engineering: B*, 2007, **140**(1-2), 23-30.

[62] Sakellis I, Papathanassiou AN, Grammatikakis J., Effect of composition on the dielectric relaxation of zeolite-conducting polyaniline blends, *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(6), 064109.

[63] Jaymand M., Conductive polymers/zeolite (nano-) composites: under-exploited materials, *RSC Advances*, 2014, **4(**64), 33935-54.

[64] Kovala-Demertzi D., Recent advances on non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs: organotin complexes of NSAIDs, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, **691**(8), 1767-1774.

[65] Ahmed M. J., Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons, *Journal of environmental management*, 2017, **190**, 274-282.

[66] Caracciolo AB, Topp E, Grenni P., Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities, *A review. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2015, **106**, 25-36.

[67] Barbosa M.O., Moreira N.F.F., Ribeiro A.R., Pereira M.F.R., Silva A.M.T.,. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU decision 2015/495, *Water research,* 2016, **94**, 257–279.

[68] Sathishkumar, P., Meena, R. A. A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., & Gu, F. L., Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota-a review, *Science of The Total Environment*, 2020, **698**, 134057.

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

[70] Tien C., Introduction to Adsorption Basics, Analysis, and Applications, Elsevier Inc. 1st Edition, 2019, 1-6.

[71] Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in colloid and interface science*, 2014, **209**, 172-84.

[72] Yener, J., Organik kirletici adsorpsiyonunun dinamik incelenmesi, Doktora Tezi,. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak. 2004.

[73] Berger, A. H., & Bhown, A. S., Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO2 from flue gas using temperature swing adsorption, *Energy Procedia*, 2011, **4**, 562-567.

[73] Wang, J., & Guo, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 2020, 127279.

[74] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, Mica and platinum, *Journal of the American Chemical society,* 1918, **40** (9), 1361–1403.

[75] Freundlich H.M.F., Über die adsorption in löosungen. Z, *Phys. Chem*, 1906, **57**, 385.

[76] Dubinin M.M., Radushkevich L.V., The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proceedings of the Academic of Sciences USSR*, 1947, **55**, 331-333.

[77] Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A., Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of hazardous materials*, 2020, **393**, 122383.

[78] Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Maghat, H., Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, *Karbala International Journal of Modern Science,* 2018, **4**(2), 244-254.

[80] Digambar M.D., Santosh J., Pandurang M., Ashpak T., Department of Pharmaceutics, India Development and Validation of UV Spectrophotometric Estimation of Diclofenac Sodium Bulk and Tablet Dosage form using Area under Curve Method, *PharmaTutor,* 2015, **3**(4), 21-25.

[81] Skoog D., Holler F., Nieman T., Karakterizasyon, Editörler: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz Kitabı*, 5. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara,253-431, 1992.

[82] Tarmizi E., Baqiah H.,Talib Z.A., Kamari H.M., Preparation and physical properties of polypyrrole/zeolite composites, *Results in Physics*, 2018, **11**, 793 – 800.

[83] Wang W, Feng Q, Liu K, Zhang G, Liu J, Huang Y., A novel magnetic 4A zeolite adsorbent synthesised from kaolinite type pyrite cinder (KTPC), *Solid State Sciences*, 2015, **39**, 52–58.

[84] Aarab N., Mohamed L. ,Habiba E., Lakhmiri R., Kabli H., Albourine A., Experimental and DFT studies of the removal of pharmaceutical metronidazole from water using polypyrrole, *International Journal of Industrial Chemistry*, 2019, **10**(3), 269–279.

[85] https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html (Ziyaret Tarihi : 20 Mayıs 2021)

[86] Abdi S., Nasiri M., Mesbahi A., M.H. Khanib, Investigation of uranium (VI) adsorption by polypyrrole, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **332**, 132–139.

[87] Lim, C.W., Song, K., Kim, S.H., Synthesis of Ppy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(1), 24-28.

[88] Attia, T. M. S., & Hu, X. L., Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, *Chemosphere*, 2013, **93**(9), 2076-2085.

[89] Lonappan, L., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y., An in-sight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface che-mistry, and thermodynamics, *Bioresource technology*, 2018, **249**, 386-394.

[90] Salam MA, Obaid AY, El-Shishtawy RM, Mohamed SA. Synthesis of nanocomposites of polypyrrole/carbon nanotubes/silver nano particles and their application in water disinfection, *RSC advances*, 2017, **7**, 16878-16884.

[91] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac#section=Other-Experimental-Properties (Ziyatet tarihi: 21 Mayıs 2021).

[92] Bajpai S. K., Bhowmik M., Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies , applied polymer, *Journal of applied polymer science*, 2010, 3615-3622.

[93] Zhang X., Bai R., Tong Y.W.,Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents, *Separation and purification technology*, 2014,**4**, 17805-17811.

[94] Liu T., Xie Z., Zhang y., Fan j., Liu Q., Preparation of cationic polymeric nanoparticles as an effective adsorbent for removing diclofenac sodium from water, *Rsc Advances*, 2017, **7**(61), 38279-38286.

[95] Xu H., Zhu S., Xia M., Wang F., Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core-shell CS@PANI@LDH composite: Experimental and adsorption mechanism study, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**, 123815.

[96] Sellaoui L., Mechi N., Lima É.C., Dotto G.L., Ben A., Lamine A.B., Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size, *Journal of physics and chemistry of solids*, 2017, **109**, 117-123.

[97] Wang J., Guo X. , Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 2020, 127279.

[98] Xionga T., Yuana X., Wanga H. , Wuc Z., Jianga L., Lengd L., Xia K. , Caoa X., Zenga G., Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **366**, 83–91.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Çimlek İ.E**, Zor S., Ppy Ve Ppy/Zeolit Adsorbanı Kullanılarak Diklofenak İlaç Etkin Maddesinin Atık Sulardan Giderimi, *31. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 10-13 Eylül 2019.

ÖZGEÇMİŞ

İrem Ecenur ÇİMLEK. Lise öğrenimini Kadıköy Kemal Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 2011 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde 2015 yılında tamamladı. Aynı yıl içinde İngiltere Londra'da bulunan International House London okulunda dil eğitimine devam etti. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı.