



Sulardan Vitamin Arıtımı: Nikotinik Asit Adsorpsiyonu

Purification of Vitamins from Waters: Nicotinic Acid Adsorption

Elif Çalışkan Salihi^{1*}, **Selçuk Mirza Terzi²**, **Sinem Göktürk¹**

¹Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

²Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author*: caliskanelif@gmail.com

Geliş Tarihi / Received: 24.05.2020

Kabul Tarihi / Accepted: 30.10.2020

Atıf şekli/ How to cite: SALIHI E.Ç., TERZİ S.M., GÖKTÜRK S. (2021). Sulardan Vitamin Arıtımı: Nikotinik Asit Adsorpsiyonu. DEÜ FMD 23(68), 479-487.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2021236811

Öz

Hem farmasötik endüstrisinin atık suları hem de evsel kullanım sonucu doğadaki su ortamlarına karışan biyomoleküllerden biri olan nikotinik asitin sulardan arıtılması insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı önem taşımaktadır. Bu sebeple bu çalışmada nikotinik asitin sulardan arıtılması maliyet ve kullanım açısından pek çok avantaj taşıyan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Adsorban olarak seçilen granüler ticari aktif karbonun nikotinik asiti sulu ortamdan uzaklaştırma etkinliği ve sıcaklık, pH gibi faktörlerin adsorpsiyon sürecine olan etkisi araştırılmıştır. Farklı başlangıç derişimindeki nikotinik asit çözeltileri kullanılarak çalkalama süresinin adsorpsiyon miktarı üzerindeki etkisi takip edilerek öncelikle adsorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Elde edilen kinetik veriler Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. derece eşitlikleri ile modellenmiştir ve verilerin Lagergren 1. derece eşitliğine daha iyi uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun rol oynadığı ortaya koyulmuş ve hızı kontrol eden tek adımın tanecik içi difüzyon olmadığı anlaşılmıştır. Denge süresi boyunca yürütülen çalışmalardan elde edilen denge verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılarak modellenmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Giles sınıflandırmasına göre L tipine uyduğu gözlemlenen nikotinik asit adsorpsiyonunun Langmuir denklemine daha iyi uyduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın düşmesi ile arttığı, ortamın pH değerinin değişmesinden ise önemli ölçüde etkilendiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nikotinik asit, Aktif karbon, Adsorpsiyon, Vitamin, Biyomolekül

Abstract

Purification of nicotinic acid, one of the biomolecules contaminates natural waters as a result of both waste waters of pharmaceutical industry and household usage, is important due to negative effects on human and environmental health. Therefore, the removal of nicotinic acid from waters using adsorption method which has many advantages related to cost and utilization. Nicotinic acid removal performance of commercial activated carbon selected as adsorbent, and the effect of factors such as temperature, pH on the adsorption process was investigated. Time to reach equilibrium was determined initially by following up the effect of shaking time on adsorption quantity using nicotinic acid solutions having different initial concentrations. Kinetic data obtained was modeled by using Lagergren 1st order and Pseudo 2nd order equations and it was seen that experimental data better

fit the Lagergren 1st order equation. It was introduced that intraparticle diffusion plays a role in the adsorption mechanism and it is understood that intraparticle diffusion is not the only step controlling the adsorption rate. Equilibrium data were modeled by using Langmuir and Freundlich equations and isotherm constants were calculated. It was determined that nicotinic acid adsorption which is L-type according to Giles classification, fits better to the Langmuir equation and the adsorption capacity increases with a decrease in the temperature while any change in the pH of the medium effects it considerably.

Keywords: Nicotinic acid, Activated carbon, Adsorption, Vitamin, Biomolecule

1. Giriş

Biyomoleküllerin adsorpsiyonu ilaç taşınımı, biyosensör ve tıbbi cihaz kaplamaları gibi alanlardaki potansiyel uygulamalarından dolayı büyük bir önem taşır. Ayrıca biyomoleküllerin geri kazanımı ve suların arıtılması açısından da önemlidir [1-3]. Benzoik asit ve türevleri gıda, farmasötik, tekstil ve kozmetik sektörlerinde bir çok amaçla kullanıldıklarından, evsel ve endüstriyel atık sularında çoğunlukla bulunurlar. Çevrede yaratacakları zararlı etkiler sebebiyle, aromatik asitleri içeren atık suların doğadaki su ortamlarına karışmadan önce arıtılmaları gerekir [4]. Adsorpsiyon yöntemi organik kirleticilerin suların uzaklaştırılması konusunda bir çok avantaj taşınması ve maliyetinin düşük olması sebebiyle öne çıkmaktadır. Aktif karbon, organik moleküllerin adsorpsiyonu için toz ya da granüler halde kullanılan en eski ve kullanımı yaygın olan adsorban maddelerden biridir. Literatürdeki çalışmalar aktif karbonun organik maddelerin adsorpsiyonu için etkili olarak kullanıldığını göstermektedir [5-13].

Biyoyoumluluğu iyi bilinen karbon, vitaminler ve proteinler gibi biyomoleküllerin adsorpsiyonu için iyi bir alternatiftir. Biyomolekül adsorpsiyonunun hem ilaç endüstrisi hem de çevre uygulamaları açısından uygunluk taşır [1]. Bhatia ve diğ., izo-nikotinic asidin modifiye edilmiş karbon nanotüpler ve aktif karbon esaslı kompozitler üzerindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir [14, 15]. Nikotinic asitin adsorpsiyonu konusunda literatürde çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Datta ve diğ., nikotinic asit adsorpsiyonunu manyetik aktif karbon kullanarak incelemişlerdir [16]. Dancu ve diğ., nano boyuttaki hidroksiapatit ve modifiye edilmiş hidroksiapatit kullanarak nikotinic asit adsorpsiyonunu çalışmışlardır [17]. Hui-Wen ve diğ. ise nikotinic asitin demir yüzeyi üzerindeki

adsorpsiyonunu incelemiş ve adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymuşlardır [18].

Vitaminler, insanların sağlıklı gelişimi için gerekli olan bileşiklerdir ve suda çözünen ya da yağda çözünen vitaminler olarak sınıflandırılırlar [19]. Niasin ya da B3 vitamini olarak da bilinen nikotinic asit, suda çözünen ve diyetin gerekli bir parçası olan bir mikrobeseindir. Bununla birlikte kimya, biyokimya ve terapötik alanda geniş bir uygulaması bulunmaktadır. Gıda katkılarında, hayvan yemlerinde, kozmetikte ve bilim teknolojinin diğer bir çok alanında genişleyen uygulama alanları vardır [16]. Ayrıca dislipidemi tedavisinde yaygın olarak kullanılmakta ve yüksek kolesterol seviyelerini düşürmek ve kontrol etmeye yardımcı olacak çok önemli bir hipolipidemik ilaç olduğu düşünülmektedir [17].

Üretimi yapan farmasötik endüstrisi, kimyasal sentez prosesinin atık sularını kısmen arıtılmış ya da arıtılmamış olarak doğaya salmaktadır. Bu atık sular çözücüler, katkı maddeleri, reaktanlar, ara ürünler ve farmasötik ürünler içerirler. Farmasötiklerin doğadaki su ortamlarına karışmasının bir diğer yolu ise, insanların tüketimi sonucu kısmen ya da tamamen metabolize olmuş halde vücuttan atılmasıdır [20, 21]. Nikotinic asit gibi biyolojik olarak aktif moleküller içeren bu atık sular doğadaki su ortamlarına karışarak çevre ve canlı sağlığı üzerinde bir çok zararlı etkiye yol açabilir. İnsanlar tarafından nikotinic asitin yüksek dozlarının alınması kan damarlarının genişleyerek tansiyonun düşmesi, ciltte kızarma ve kaşıma, kuru cilt, deri döküntüsü, egzema, doğum kusuru, hiperürisemi, kan şekeri yükselmesi, makülopati gibi sağlık sorunlarına yol açabilir. Ayrıca hayvan sağlığını da benzer şekilde tehdit eder [17, 22].

Nikotinic asitin dünya çapında yıllık üretiminin yaklaşık 35000-40000 ton arasında olduğu düşünüldüğünde [23] ve çevre ile sağlık

üzerindeki bütün bu olumsuz etkilerinden dolayı, nikotinic asit içeren suların arıtılması büyük bir önem taşımaktadır. Bununla birlikte, vitaminler gibi biyobiyosiklerin kimyasal yolla üretiminin maliyeti çok yüksektir ve bu yüzden genellikle bitki ya da hayvansal ekstraktlardan üretilirler. Dolayısıyla bu üretimde etkili bir ayırma ve saflaştırma yöntemi de önem taşımaktadır. Arıtma ve saflaştırma için uygun bir yöntemin geliştirilmesi gerekmektedir [19, 24].

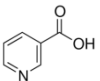
Literatürde nikotinic asidin adsorpsiyonu için ticari aktif karbonun kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bağlamda, bu çalışmanın amacı nikotinic asidin ticari granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesidir. Bu çalışma kapsamında, nikotinic asidin granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu farklı çalışma koşulları için incelenmiş [25], adsorpsiyon kapasitesi ortaya konmuş ve nikotinic asit ile aktif karbon arasındaki etkileşimler açıklanmıştır. Nikotinic asit adsorpsiyonu aynı koşullarda farklı adsorbanlar ile de yürütülerek aktif karbonun kapasitesi diğer adsorbanlar ile karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan malzemeler

Granüler aktif karbon Merck firmasından alınmıştır ve kullanılmadan önce 100°C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kullanılan aktif karbonun gaz adsorpsiyonu yöntemi ile yüzey alanı ve gözenekliliği ölçülmüş ve BET yüzey alanı 792 m²/g, mikrogözenek alanı 473 m²/g, mikrogözenek hacmi 0,193 m³/g olarak bulunmuştur. Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) değeri kütle titrasyonu yöntemi kullanılarak 9,59 olarak bulunmuştur [26]. Nikotinic asit (B3 vitamini) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Nikotinic asitin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Nikotinic asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Molekül formülü	Mol ağırlığı	Çözünürlüğü	pKa [27]	λ _{maks}
	123,11 g/mol	Suda iyi çözünmektedir.	2,14 4,82	263 nm

Nikotinic asit adsorpsiyonu için kapasitesi test edilen diğer adsorbanlar (bentonit, talk, Fuller's earth), Sigma-Aldrich firmasından temin

edilmiştir. Adsorbanlar yıkama ve kurutma dışında herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinden önce farklı miktarlarda adsorban ve adsorbat kullanılarak ön denemeler yapılmış ve en uygun adsorban/adsorbat oranı belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 50 mg adsorban ve 100 mL nikotinic asit çözeltileri kullanılarak 250 mL'lik erlenlerde yürütülmüştür. Adsorpsiyon sırasında ve sonrasında alınan numunelerden granüler aktif karbon santrifüj kullanılarak ayrılmıştır ve absorbanları Shimadzu (UV-1700) marka UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak 263 nm'de ölçülmüştür. Önceden hazırlanmış kalibrasyon eğrileri yardımıyla numunelerin derişimleri hesaplanmıştır. Yapılan her deney 3 kez tekrarlanmıştır.

Nikotinic asit adsorpsiyonunun denge süresini belirlemek için 25 ve 50 mg/L başlangıç derişimindeki adsorbat çözeltileri kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin absorbanları ölçülmüş ve adsorbat derişiminin zamana göre değişimi takip edilerek denge süresi belirlenmiştir. Ölçülen absorban değerleri ve kalibrasyon eğrileri aracılığıyla herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (q; mg/g) hesaplanmıştır (1). C₀; başlangıç derişimini (mg/L), C; herhangi bir t (saat) anındaki derişimi (mg/L), V; çözeltili hacmini (L), m ise adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Lagergren hız denklemi kullanılarak zaman (t) ve ln (q_e-q) değerleri arasında çizilen grafiklerin eğim ve kesme değerlerinden Lagergren modeli için kinetik parametreler hesaplanmıştır. q_e; denge anındaki q değerini ifade etmektedir. Yalancı ikinci derece hız denklemi kullanılarak ise t ve t/q değerleri arasında çizilen grafiklerin eğim ve kesme değerlerinden ise Yalancı ikinci derece modelinin kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

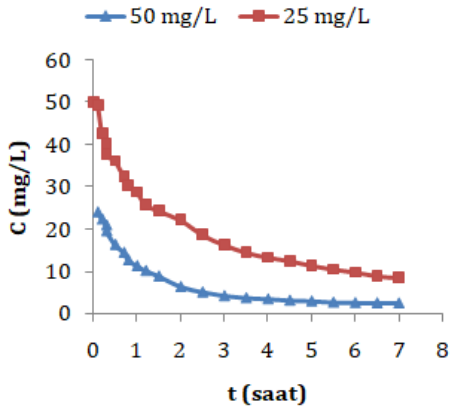
Aktif karbonun nikotinic asit için adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Farklı başlangıç derişimleri kullanılarak sabit sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde çalkalama süresi olarak daha

önce belirlenen denge süresi kullanılmıştır. Çizilen izotermelerden ilgili izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Giles izotermi de çizilerek adsorpsiyonun tipi tespit edilmiştir. Nikotinic asit adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla denge deneyleri farklı sıcaklıklarda yürütülmüştür. Adsorpsiyon sürecine ortam pH'nın etkisinin belirlenmesi amacıyla ise, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler kullanılarak adsorpsiyon deneyleri aynı düzende tekrar edilmiştir.

Aktif karbonun kapasitesinin karşılaştırılması amacıyla nikotinic asit adsorpsiyonu aynı adsorban/adsorbat oranı ve derişim aralığı kullanılarak farklı adsorbanlar ile de yürütülmüştür.

3. Bulgular

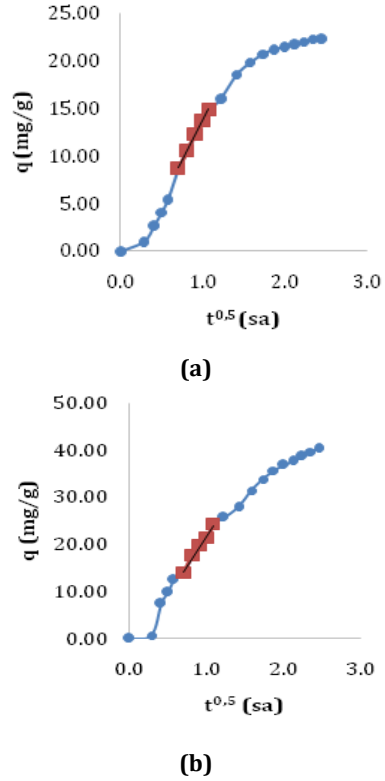
Nikotinic asitin granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi 25 mg/L ve 50 mg/L başlangıç derişimleri kullanılarak 25°C'da çalışıldı ve belli aralıklarla ölçülen derişim değerleri ile derişimin zamanla değişimi grafiği çizildi (Şekil 1). Şekilden de görüldüğü gibi bu adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 5,5 saattir.



Şekil 1. Nikotinic asitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda derişimin zamanda değişimi.

Derişimin zamanla değişimine ait veriler Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. Derece hız eşitlikleri kullanılarak modellendi ve kinetik parametreler hesaplandı (Tablo 2, grafikler gösterilmemiştir). Tablodan da görüldüğü gibi, nikotinic asit adsorpsiyonu Lagergren birinci

derece eşitliğine daha iyi uymuştur. Ayrıca tanecik içi difüzyon grafikleri çizildi (Şekil 2.a ve b). Tanecik içi difüzyon grafiklerinde farklı tipte derişimlerin olduğu üç farklı bölge görülmektedir. Birinci kısımda görülen eğrisel derişim sınır tabaka etkisini göstermektedir. İkinci kısımda derişim doğrusal olarak devam etmektedir ve bu doğrusal kısım tanecik içi difüzyonun varlığını gösterir. Nikotinic asit adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon rol oynamaktadır. Üçüncü kısımda görülen plato ise denge bölgesini gösterir. İkinci kısımda görülen doğrunun orijinden geçmiyor oluşu bu adsorpsiyonda hızı kontrol eden tek adımın tanecik içi difüzyon olmadığını göstergesidir [10].



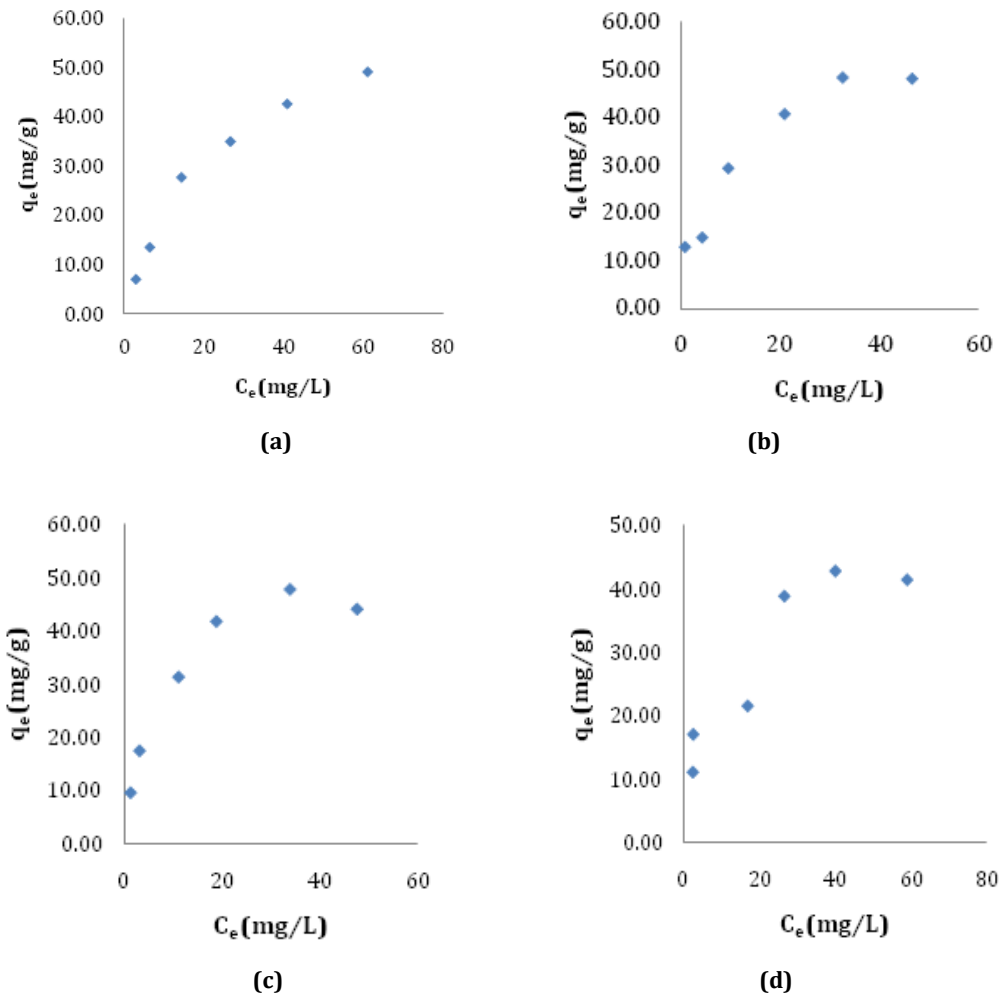
Şekil 2. Nikotinic asitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait 25 mg/L (a, R²=0,998) ve 50 mg/L (b, R²=0,987) başlangıç derişimleri için tanecik içi difüzyon grafikleri.

Tablo 2. Nikotinic asidin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik veriler.

C ₀ (mg/L)	Lagergren modeli			Yalancı ikinci derece modeli		
	k ₁ (1/sa)	q ₁ (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg sa)	q ₂ (mg/g)	R ²
25 mg/L	0,849	21,31	0,998	0,027	28,16	0,980
50 mg/L	0,648	36,21	0,992	0,015	49,26	0,982

Tanecik içi difüzyon grafiklerinin doğrusal kısmının eğiminden tanecik içi difüzyon katsayısı (k_d) nikotinic asitin 25 ve 50 mg/L

başlangıç derişimleri için sırasıyla 16,63 mg/g sa^{1/2} ve 26,16 mg/g sa^{1/2} olarak hesaplanmıştır.



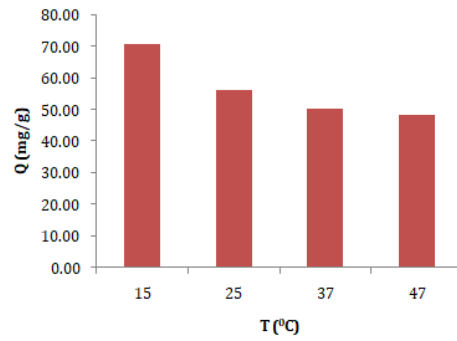
Şekil 3. Nikotinic asidin aktif karbon üzerinde çeşitli sıcaklıklarda (a: 15°C, b: 25°C, c: 37°C ve d: 47°C) yürütülen adsorpsiyonlarına ait Giles izotermeleri.

Tablo 3. Nikotinic asidin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

T (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q (mg/g)	b (L/g)	R ²	N	K	R ²
15	70,92	0,04	0,991	0,65	3,84	0,966
25	56,18	0,14	0,969	0,36	12,52	0,905
37	50,51	0,20	0,989	0,42	10,30	0,956
47	48,54	0,10	0,929	0,88	9,38	0,876

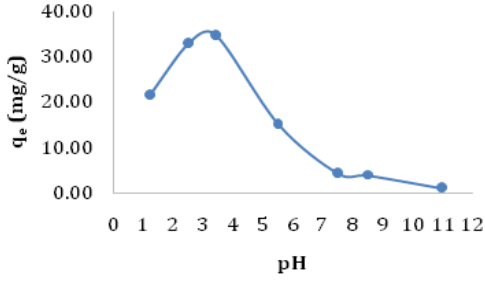
Granüler aktif karbon üzerindeki nikotinic asit adsorpsiyonu 10-100 mg/L derişim aralığında 15°C, 25°C, 37°C ve 47°C sıcaklıklarda çalışıldı. Nikotinic asitin granüler aktif karbona olan ilgisinin belirlenmesi amacıyla Giles izotermi çizildi (Şekil 3). q_e ile C_e arasında çizilen grafikler Giles sınıflandırmasına göre L tipine uymaktadır. L tipi izoterm başlangıç eğiminin değişimi, adsorbant üzerindeki aktif bölgelerin dolması sonucu adsorbant moleküllerinin boş adsorpsiyon bölgeleri bulmalarının zorlaştığını, moleküllerin dikey olarak yerleşmediğini ve çözücü ile kuvvetli bir yarışmanın olmadığını gösterir [28].

Elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile modellendi. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla C_e/q_e ve C_e arasında çizilen Langmuir izotermi (Grafikler gösterilmemiştir.) eğim ve kesmelerinden Langmuir sabitleri Q ve b hesaplandı. $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen Freundlich izotermi (Grafikler gösterilmemiştir.) eğim ve kesmelerinden Freundlich sabitleri n ve k hesaplandı. Bulunan izoterm parametreleri Tablo 3'te verildi. Nikotinic asit adsorpsiyonunun Langmuir modeline Freundlich modelinden daha iyi uyduğu tablodan görülmektedir.

**Şekil 4.** Nikotinic asit aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Ayrıca Langmuir denklemi kullanılarak çalışılan her sıcaklık için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırıldı ve nikotinic asidin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda sıcaklığın düşmesinin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görüldü (Şekil 4). Sıcaklığın etkisiyle gerçekleşen adsorpsiyon kapasitesindeki bu değişim ekzotermik ve fiziksel bir adsorpsiyon sürecine işaret etmektedir. Sıcaklık azaldıkça nikotinic asit molekülleri ile aktif karbon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri güçlenmiştir [29].

Adsorpsiyona ortam pH'nın etkisi 1,2-11 pH değerleri aralığında incelendi ve ortam pH'nın nikotinic asidin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna önemli ölçüde etki ettiği görüldü (Şekil 5).

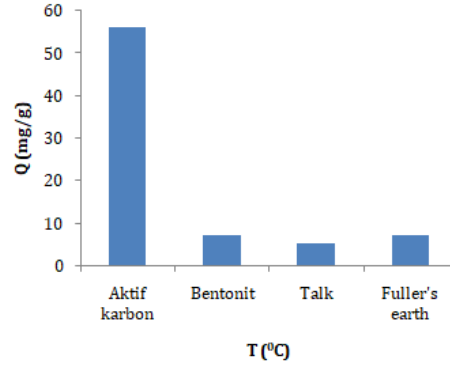


Şekil 5. Nikotinic asitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi

Ortam pH'ının artması yaklaşık pH 3 değerine kadar adsorpsiyonda artış sağlamış ancak bu değerden sonra önemli ölçüde bir azalma gözlemlenmiştir. Nikotinic asit adsorpsiyonu için en yüksek kapasite değeri yaklaşık pH 3 değerinde gözlemlenmiştir. Ortam pH'ının adsorpsiyon üzerindeki etkisi hem nikotinic asitin sulu ortamdaki türleşmesi (pKa değerleri= 2,14; 4,82 [27]) hem de aktif karbonun pH_{PZC} değeri (9,59) dikkate alınarak değerlendirildi. pH 2,14 değerinden sonra adsorpsiyonda gözlenen artış pozitif yüklü aktif karbon yüzeyi ile artık negatif yük taşıyan nikotinic asit arasında elektrostatik çekimin devreye girmesi sonucu olmuştur. Çünkü bu bölgede nikotinic asit molekülü karboksil grubundaki hidrojeni ortama vererek negatif yük kazanmıştır. Nikotinic asit ayrıca piridin halkasındaki azotun taşıdığı pozitif yük sayesinde aktif karbon yüzeyinde katyon değişimi yoluyla da adsorplanabilmektedir. Fakat 4,82'den daha yüksek pH değerlerinde nikotinic asidin ortamdaki baskın türü anyoniktir. Nikotinic asit aktif karbon yüzeyine sadece zayıf fiziksel adsorpsiyon yoluyla adsorbe olabilmektedir. Ortam pH'ı, aktif karbonun pH_{PZC} değerine yaklaştıkça yüzeyindeki pozitif yükler azalır ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon kapasitesi de önemli ölçüde düşer. pH 11 değerinde ise aktif karbon yüzeyi artık negatif yük taşımaktadır ve anyonik nikotinic asit molekülü ile arasındaki elektrostatik itme moleküllerin adsorbe olmasına engel olur. Ortam pH'ının nikotinic asit adsorpsiyonuna olan etkisi, bu adsorpsiyona sıcaklık etkisinin tespit edildiği deney sonuçları ile uyum göstermiştir.

Kullanılan ticari aktif karbonun nikotinic asidi uzaklaştırma kapasitesi diğer potansiyel adsorbanlar ile karşılaştırılmıştır (Şekil 6). Bulunan sonuçlar Şekil 6'da özetlenmiştir.

Karşılaştırılan kapasite (Q) değerleri Langmuir modeli kullanılarak bulunmuştur. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlara göre önemli bir üstünlük göstermiştir.



Şekil 6. Nikotinic asit adsorpsiyonu için aktif karbon ve diğer adsorbanların karşılaştırılması (Bentonit, Talk ve Fuller's earth için R² değerleri sırasıyla: 0,989 ; 0,977; 0,988).

4. Tartışma ve Sonuç

Vitaminler gibi biyomoleküllerin doğadaki su ortamlarına karışmasının önlenmesi için, atık suların arıtılmaları gerekmektedir. Bu çalışmada, atık suların arıtılmasında maliyet ve işletim avantajları sağlayan adsorpsiyon yöntemi [30] ve ticari granüler aktif karbon kullanılarak suların nikotinic asit (B3 vitamini) giderimi incelenmiştir. Nikotinic asitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun 5,5 saatte dengeye geldiği görülmüştür. Kinetik veriler Lagergren birinci derece ve Yalancı ikinci derece denklemleri kullanılarak modellenmiş ve bu adsorpsiyonun Lagergren birinci derece modeline daha iyi uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun rol oynadığı ve film difüzyonu ile birlikte hızı kontrol eden adımlar oldukları tespit edilmiştir.

Nikotinic asit adsorpsiyonu Giles sınıflandırmasına göre L tipine uymuştur. 15°C, 25°C, 37°C ve 47°C'da elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyon süreci Langmuir denkleminin Freundlich denkleminde daha iyi uymuştur ve sıcaklıktaki azalma ekzotermik ve fiziksel bir adsorpsiyonun göstergesi olarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. En yüksek

kapasite değeri 70,92 mg/g olarak bulunmuştur. Vücut sıcaklığı olan 37°C'da ise kapasite değeri 50,51 mg/g olarak bulunmuştur. Bu durum aktif karbonun nikotinik asitin sulardan gideriminde kullanılabileceği kadar aynı zamanda aşırı doz alımlarında bu maddenin toksik etkilerinin vücuttan uzaklaştırılması için mideden ve bağırsaktan adsorpsiyon amacıyla gastrointestinal adsorban olarak da kullanılabileceği ve adsorpsiyon kapasitesi konusunda fikir vermiştir. Asidik ortamda adsorpsiyonun yüksek olması, bu avantajı kuvvetlendirmektedir.

Nikotinik asidin adsorpsiyonu konusunda literatürde çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak, bulduğumuz kapasite değerlerini nikotinik aside yapı olarak benzerlik gösteren izoniyazid'in aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun [31] kapasite değerleri ile karşılaştıracak olursak, kapasite değeri moleküllerin taşıdığı kısmi yüklerin adsorpsiyondaki önemli etkisini gösterir şekilde izoniyazid adsorpsiyonu için daha yüksek bulunmuştur. Bu benzer iki molekülün adsorpsiyonuna ortam pH'ının etkisi ise benzer eğilimi göstermektedir.

Ortam pH'ı nikotinik asit adsorpsiyonuna önemli ölçüde etki etmiştir ve en yüksek kapasite değeri yaklaşık pH 3'te bulunmuştur. Fiziksel adsorpsiyonla atık giderimi aktif karbonun kullanım sonrası rejenerasyonu açısından avantaj taşımaktadır. Adsorpsiyonun ortam pH'ından önemli ölçüde etkileniyor olmasından dolayı, ilerideki çalışmalar için nikotinik asit gideriminde kullanılmış olan aktif karbonun bazik ortamda rejenerasyonu planlanmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan ticari granüler aktif karbonun sulardan biyomolekülleri uzaklaştırmak için etkili olduğu model vitamin olarak seçilen nikotinik asit üzerinde gösterilmiştir. Mevsimsel sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Elde edilen bilgilerin, geleneksel atık su arıtma tesislerine verilmeden önce ön bir işlemde geçirilmesi gereken özellikle farmasötik endüstrisi atık sularının ve evsel atık suların arıtımında faydalı olacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

- [1] The Carbon Society of Japan. 1996. Introduction of New Carbon Materials. Realize Inc. Press.
- [2] Shen, W., Wang, H., Guan, R., Li, Z. 2008. Surface modification of activated carbon fiber and its adsorption for vitamin B1 and folic acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Cilt 331(3), s. 263-267.
- [3] Ana María, R., Otero, M., Rodrigues, A.E. 2004. Recovery of Vitamin B12 and cephalosporin-C from aqueous solutions by adsorption on non-ionic polymeric adsorbents, *Separation and Purification Technology*, Cilt 38(1), s. 85-98.
- [4] Howe-Grant, M. 1992. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (vol. 4). John Wiley & Sons, New York.
- [5] Ayrancı, E., Duman, O. 2006. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 136(3), s. 542-552.
- [6] Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J. 2002. Influence of oxygen-containing functional groups on activated carbon adsorption of selected organic compounds, *Fuel Process. Technol.* Cilt 79, s. 265-271.
- [7] Abe, M., Kawashima, K., Kozawa, K., Sakai, H., Kaneko, K. 2000. Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface, *Langmuir*. Cilt 16, s. 5059-5063.
- [8] Mahramanlioglu, M., Bicer, I., Misirli, T., Caliskan, E., Guel, S., Misirli, C. 2006. The removal of anionic naphthalene derivatives by the adsorbents produced from used tires. *Fresenius Environmental Bulletin*. Cilt 15, s. 1150-1155.
- [9] Haghseresh, F., Nouri, S., Lu, G.Q. 2002. Effects of the solute ionization on the adsorption of aromatic compounds from dilute aqueous solutions by activated carbon. *Langmuir*. Cilt 18, s. 1574-1579.
- [10] Çalışkan, E., Göktürk, S. 2010. Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, Cilt 45(2), s. 244-255.
- [11] Cantürk Talman, R.Y., Çalışkan Salihi, E., Göktürk, S., Baştuğ, A.S. 2015. Removal of ethacridine lactate from aqueous solutions onto bentonite and activated carbon. *Fresenius Environmental Bulletin*, Cilt 24(11), s. 3603-3608.
- [12] Caliskan Salihi, E. 2017. Adsorption of Metamizole sodium by activated carbon in simulated gastric and intestinal fluids. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, Cilt 5(1), s. 237-246.
- [13] Otero, M., Grande, C.A., Rodrigues, A.E. 2004. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. *Reactive & Functional Polymers*, Cilt 60, s. 203-213.
- [14] Bhatia, D., Datta, D., Joshi, A., Gupta, S., Gote, Y. 2019. Adsorption of isonicotinic acid from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes/Fe3O4. *Journal of Molecular Liquids*, Cilt 276, s. 163-169.
- [15] Bhatia, D., Datta, D., Joshi, A., Gupta, S., Gote, Y. 2018. Adsorption study for the separation of isonicotinic acid from aqueous solution using activated carbon/Fe3O4 composites. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Cilt 63(2), s. 436-445.

- [16] Datta, D., Sah, S., Rawat, N., Kumar, R. 2017. Application of magnetically activated carbon for the separation of nicotinic acid from aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Cilt 62(2), s. 712-719.
- [17] Dancu, A.C., Barabas, R., Bogya, E.S. 2011. Adsorption of nicotinic acid on the surface of nanosized hydroxyapatite and structurally modified hydroxyapatite. *Central European Journal of Chemistry* 9, Cilt 4, s. 660-669.
- [18] Tian, H.W., Li, W.H., Wang, D.P., Hou, B.R. 2012. Adsorption mechanism of nicotinic acid onto a passive iron surface. *Acta Physico-Chimica Sinica*, Cilt 28(1), s. 137-145.
- [19] Guo, Z., Zhu, G., Gao, B., Zhang, D., Tian, G., Chen, Y., Zhang, W., Qiu, S. 2005. Adsorption of vitamin B12 on ordered mesoporous carbons coated with PMMA. *Carbon*, Cilt 43 (11), s. 2344-2351.
- [20] Kang, J., Zhan, W., Li, D., Wang, X., Song, J., Liu, D. 2011. Integrated catalytic wet air oxidation and biological treatment of wastewater from Vitamin B6 production. *Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C*, Cilt 36(9-11), s. 455-458.
- [21] Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G.D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V.K., Marathe, K.V. 2014. Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Cilt 53(29), s. 11571-11592.
- [22] Mohammad, A., Inamuddin, Amin, A., Naushad, M., El-Desoky, G.E. 2013. Nicotinic Acid Adsorption Thermodynamics Study on Carboxymethyl Cellulose Ce(IV) Molybdophosphate Composite Cation-Exchanger. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Cilt 111, s. 831-838.
- [23] Cantarella, L., Gallifuoco, A., Malandra, A., Martinková, L., Spera, A. and Cantarella, M. 2011. High-yield continuous production of nicotinic acid via nitrile hydratase-amidase cascade reactions using cascade CSMRs. *Enzyme and microbial technology*, Cilt 48(4-5), s. 345-350.
- [24] Anbia, M., Parvin, Z., Sepehrian, M. 2019. Application of modified nanoporous materials in ascorbic acid adsorption. *Particulate Science and Technology*, Cilt 37(6), s. 750-756.
- [25] Terzi, S.M. 2018. Aktif Karbon Üzerinde Nikotinik Asit Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75 s, İstanbul.
- [26] Noh, J.S., Schwarz, J.A. 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid Interface Sci.*, Cilt 130, s. 157-164.
- [27] Gritti, F., Guiochon, G. 2009. Characteristics of the adsorption mechanism of acido-basic compounds with two pKa in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Cilt 1216 (41), s. 6917-6930.
- [28] Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.J., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, Cilt 786, s. 3973-3993.
- [29] Salihi, E.Ç. and Mahramanlioğlu, M., 2014. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. *Applied Clay Science*, Cilt 101, s. 381-389.
- [30] Gök, O., Çimen Mesutoğlu, Ö. 2018. Adsorpsiyon Kolon Sisteminde Pirina Kullanılarak Ağır Metal Giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 20, Sayı 60, s. 1000-1009.
- [31] Çalışkan Salihi, E. and Aydın, E. 2017. Adsorptive characteristics of isoniazid on powdered activated carbon: π - π Dispersion interactions at the solid-solution interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Cilt 38(4), s. 457-462.