



**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AEROBİK GRANÜLER AKTİF ÇAMUR İLE BAZI TIBBİ
İLAÇLARIN BİYOSORPSİYONU**

**Hazırlayan
Hamdi MIHÇIOĞUR**

**Danışman
Doç. Dr. Merve OĞUZ**

Doktora Tezi

**Eylül 2014
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AEROBİK GRANÜLER AKTİF ÇAMUR İLE BAZI TIBBİ
İLAÇLARIN BİYOSORPSİYONU
(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan
Hamdi MIHÇIÖKUR**

**Danışman
Doç. Dr. Merve OĞUZ**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBD-12-4019
kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hamdi MIHÇIOKUR



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Aerobik Granüler Aktif Çamur İle Bazı Tıbbi İlaçların Biyosorpsiyonu” adlı Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Hamdi MIHÇIÖKUR



Danışman

Doç. Dr. Merve OĞUZ



Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

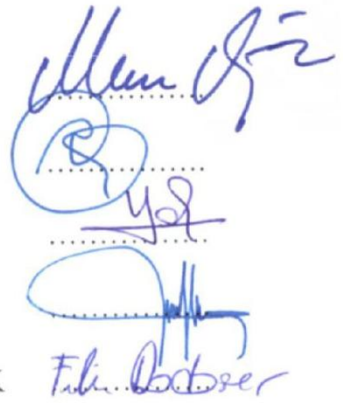
Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

Doç. Dr. Merve OĞUZ danışmanlığında **Hamdi MIHÇİOKUR** tarafından hazırlanan **“Aerobik Granüler Aktif Çamur ile Bazı Tıbbi İlaçların Biyosorpsiyonu”** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

11.09.2014

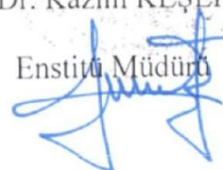
JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. Merve OĞUZ
Üye : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN
Üye : Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ
Üye : Doç. Dr. Levent ALTAŞ
Üye : Yrd. Doç. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **16/09/2014** tarih ve **2014/...42-06** sayılı kararı ile onaylanmıştır.


16 / 09 / 2014
Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU
Enstitü Müdürü


TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her safhasında deneyimi ve değerli bilgileriyle beni yönlendiren ve maddi manevi her konuda desteğini esirgemeyen sayın hocam, tez danışmanım Doç. Dr. Merve OĞUZ'a,

Çalışmanın şekil almasında olumlu eleştirileriyle katkı sağlayan tez inceleme komitesi üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ ve Yrd. Doç. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK'e,

Tez kapsamında adsorban maddenin infrared spektrumlarının yorumlanması konusunda emeğini ve katkısını esirgemeyen değerli arkadaşım Bozok Üniversitesi Fen Fakültesi Arş. Gör. Hatice ARI'ya,

Tez çalışmamda kullanılan etken maddelerin optimizasyonu hesaplamalarına imkan sağlayan TÜBİTAK ULAKBİM TR-Grid (Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi) portalı ve değerli çalışanlarına,

Tez çalışmasının yürütülmesinde maddi katkıları dolayısıyla Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine,

Etken maddelerin optimizasyon sonuçlarının ve adsorban maddenin infrared spektrumlarının yorumlanmasında değerli bilgileriyle katkı sağlayan ve ayrıca manevi yönden desteğini esirgemeyen sevgili eşim Özlem MIHÇIOKUR'a

Doktoramın son döneminde dünyaya gelerek bana moral ve motivasyon sağlayan biricik kızım Aylin MIHÇIOKUR'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım,

Hamdi MIHÇIOKUR

Kayseri, Eylül 2014

AEROBİK GRANÜLER AKTİF ÇAMUR İLE BAZI TIBBİ İLAÇLARIN BİYOSORPSİYONU

Hamdi MIHÇIÖKUR

Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Eylül 2014

Tez Danışmanı: Doç Dr. Merve OĞUZ

ÖZET

Bu çalışmada, aerobik granüler çamur kullanılarak, Amoxicillin, Ciprofloxacin, Oxytetracycline, Thioridazine ilaç etken maddelerinin sulu çözeltide adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Öncelikli olarak, granüler çamurun gözenek yapısı, yüzey alanı, tutulan etken maddelerin kimyasal yapısı, molekül boyutu, adsorpsiyon işlemindeki optimum operasyonel şartların (pH, karıştırma hızı, süre, başlangıç etken madde konsantrasyonu) belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra adsorpsiyon termodinamik ve kinetik yönden incelenmiş ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar neticesinde en iyi adsorpsiyonun Thioridazine etken maddesinde olduğu daha sonra sırası ile Oxytetracycline, Amoxicillin, Ciprofloxacin etken maddelerinde gerçekleştiği görülmüştür. Etken maddeler genellikle nötre yakın pH'larda (6-8) daha iyi adsorplanmıştır. Çalışmada iyonik şiddet arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Etken maddelerin adsorpsiyonu için uygun karıştırma hızları sırası ile; Ciprofloxacin: 200 rpm, Thioridazine: 90 rpm, Amoxicillin: 150 rpm ve Oxytetracycline: 200 rpm olarak belirlenmiştir. Ayrıca etken maddelerin adsorpsiyonu termodinamik yönden incelendiğinde adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmüştür. Tüm etken maddelerin adsorpsiyonunun Langmuir 1 izotermi ve 1. derece adsorpsiyon kinetiği ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. Adsorban özellikleri incelendiğinde, adsorban maddedeki C-H, C=N ve C=C fonksiyonel gruplarının adsorpsiyonda en çok etkileşim içinde bulunan gruplar olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan etken maddelerin moleküler büyüklükleri ile adsorbanın gözenek çapının adsorpsiyon için uygun olduğu ve adsorbatların hidrofobisitesinin adsorpsiyon verimini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Amoxicillin, Ciprofloxacin, Oxytetracycline, Thioridazine, Aerobik Granüler Çamur, Adsorpsiyon.

BIOSORPTION OF SOME PHARMACEUTICALS WITH AEROBIC GRANULAR ACTIVATED SLUDGE

Hamdi MIHÇIÖKUR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph. D. Thesis, September 2014

Thesis Supervisor: Doç. Dr. Merve OĞUZ

ABSTRACT

In this study, the adsorption specifications of pharmaceuticals such as Amoxicillin, Ciprofloxacin, Oxytetracycline, and Thioridazine were determined using aerobic granular sludge in aqueous solutions. Primarily, the pore structure and surface area of granular sludge, the chemical structure and the molecular sizes of adsorbed pharmaceuticals, the operating conditions, such as pH, stirring rate, initial concentration of pharmaceuticals, during adsorption process were verified. Subsequently, thermodynamic and kinetic aspects of the adsorption were examined and adsorption isotherm studies were carried out. The results showed that the best adsorption was observed in Thioridazine followed by Oxytetracycline, Amoxicillin and Ciprofloxacin. The pharmaceuticals were adsorbed better at pH values of 6-8. The adsorption efficiency increased with rising ionic strength. Stirring rates for the adsorption of pharmaceuticals were decided as 200 rpm for Ciprofloxacin; 90 rpm for Thioridazine; 150 rpm for Amoxicillin and 200 rpm for Oxytetracycline. Also, it was seen that the adsorption process was an exothermic process in terms of thermodynamics. The adsorptions of all the pharmaceuticals were well explained by the Langmuir 1 isotherm and first order adsorption kinetics. The C-H, C=N and C=C functional groups in the granular sludge were the best interacted groups. The molecular size of the pharmaceuticals and the pore diameter of adsorbent were appropriate for adsorption and the hydrophobicity of adsorbents increased the adsorption efficiency.

Keywords: Amoxicillin, Ciprofloxacin, Oxytetracycline, Thioridazine, Aerobic Granular Sludge, Adsorption.

İÇİNDEKİLER

AEROBİK GRANÜLER AKTİF ÇAMUR İLE BAZI TIBBİ İLAÇLARIN BİYOSORPSİYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
 GİRİŞ	 1

BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER

1.1. İlaç Etken Maddeleri ve Çevresel Riskleri	5
1.2. Aerobik Granüler Çamur	11
1.2.1. Hidrodinamik Kesme Kuvveti.....	12
1.2.2. Çöktürme Süresi	12
1.2.3. 2+ Değerlikli Metal İyonlarının Varlığı.....	12
1.2.4. Kesikli Besleme	13
1.2.5. Reaktör Konfigürasyonu.....	13
1.2.6. F/M Oranı.....	13
1.3. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon	14
1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	15
1.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği	20
1.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	22
1.4. Konu ile İlgili Çalışmalar.....	23

BÖLÜM 2

GEREÇ ve YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılacak Etken Maddelerin Belirlenmesi ve Özellikleri	26
2.1.1. Seçilen İlaç Etken Maddelerinin Özelliklerinin Belirlenmesi	27
2.2. Aerobik Granüler Çamurun Kültüve Edilmesi	28
2.2.1. Granüler Çamurun Özelliklerinin Belirlenmesi	32
2.3. İlaç Etken Maddelerinin Sulu Çözeltilerde ve Çamur Su Karışımında Ölçülmesi	33
2.2. Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	39

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1. Çevresel Risk Taşıyan Etken Maddelerin Belirlenmesi ve Özellikleri	41
3.2. Aerobik Granüler Çamurun Özellikleri	47
3.3. Biyosorpsiyona Etki Eden Fiziksel ve Kimyasal Parametreler.....	50
3.3.1. Biyosorpsiyona pH'ın Etkisinin Taranması	50
3.3.2 Biyosorpsiyona Karıştırma Hızının Etkisinin Taranması	51
3.3.3. Başlangıç Etken Madde Konsantrasyonu ve Zaman Taraması	51
3.3.4. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi	53
3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkilerinin Belirlenmesi	54
3.3.6. İyonik Şiddetin Adsorpsiyona Etkilerinin Belirlenmesi	55
3.3.7. Farklı İzoterm Modellerinin Granüler Çamur Adsorpsiyonuna Uygulanması	55
3.3.8. Film Difüzyonunun ve Por Difüzyonun Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi	65
3.3.9. Kinetik Modelleme.....	69
3.3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği	77
3.3.11. Sorpsiyon Katsayısı Değerlerinin Hesaplanması	80
3.3.12. İlaç Etken Maddelerinin Adsorpsiyon Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması.....	82

BÖLÜM 4

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Granüler Çamurun Özelliklerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri	83
4.1.1. Granüler Çamurun Fiziksel Özelliklerinin Adsorpsiyona Etkisi	83
4.1.2. Granüler Çamurdaki Fonksiyonel Grupların Adsorpsiyona Etkisi	84
4.2. Etken Maddelerin Özelliklerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri	87
4.3. Çözelti Kimyasının Adsorpsiyon Üzerine Etkileri	89
4.3.1. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkileri	89
4.3.2. İyonik Şiddetin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri	90
4.4. Fiziksel Özelliklerin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri	90
4.4.1. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	90
4.4.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi	91
4.4.3. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	91
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	91
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	92
4.6.1. Film ve Por Difüzyonu	93
4.7. Adsorpsiyon İzotermiği	94

BÖLÜM 5

DEĞERLENDİRMELER

KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	120

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Sucul Ortamlarda İlaç Etken Maddelerinin Konsantrasyonu [29].	6
Tablo 1.2. RL Değerlerine Göre Adsorpsiyonun Değerlendirilmesi [25].	18
Tablo 2.1. İlaç Etken Maddelerinin Değerlendirilmesi.	26
Tablo 2.2. 1 L Sentetik Atıksu Kompozisyonu [63].	29
Tablo 2.3. 1 L İz Element Kompozisyonu [63].	30
Tablo 2.4. Çalışmadaki Kullanılan Reaktörlerin İşletme Koşulları.	31
Tablo 2.5. Farklı Dalga Boylarında İlaç Etken Maddelerinin Tayin ve Gözlenebilme Sınırları.	36
Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Etken Maddeler	41
Tablo 3.1. Amoxicillin Etken Maddesinin Özellikleri [118].	42
Tablo 3.2. Ciprofloxacin Etken Maddesinin Özellikleri [119].	42
Tablo 3.3. Oxytetracycline Etken Maddesinin Özellikleri [120].	43
Tablo 3.4. Thioridazine Etken Maddesinin Özellikleri [121].	43
Tablo 3.5. Etken Maddelerin Konvansiyonel Biyolojik Arıtma Sonucu Giderim Oranları	44
Tablo 3.6. Etken Maddelerin Moleküler Büyüklükleri.	47
Tablo 3.7. Reaktörlerdeki Çamurların Çökme Hızları.	47
Tablo 3.8. Granüler Çamurun Yüzey Özellikleri.	50
Tablo 3.9. İlaç Etken Maddelerinin Biyosorpsiyonu için En Uygun Koşullar.	55
Tablo 3.10. Kullanılan İzoterm Modelleri ve Lineer Formları [25,88].	56
Tablo 3.11. Herbir İlaç Etken Maddesi için İzoterm Modelleri Katsayıları.	64
Tablo 3.12. Herbir Etken Madde için Film Difüzyon Hız Katsayıları.	68
Tablo 3.13. Herbir Etken Madde için Por Difüzyon Hız Katsayıları.	68
Tablo 3.14. Hesaplanan Kinetik Sabitleri	76
Tablo 3.15. Hesaplanan qe Değerleri ile Deneysel qe Değerleri Arasındaki Korelasyon Katsayıları ve k Değerlerindeki % Bağıl Sapma.	77
Tablo 3.16. Herbir Etken Madde için ΔG , ΔH ve ΔS Değerleri	77
Tablo 3.17. Herbir Etken Madde için Sorpsiyon Katsayısı Değerleri	80
Tablo 3.18. Herbir Etken Madde İçin Hesaplanan log Kow Değerleri.	81
Tablo 3.19. Çalışmalarda Elde Edilen En Yüksek Giderim Verimleri.	82
Tablo 4.1. Önemli Fonksiyonel Grupların Pik Verdiği Dalga Sayıları	86
Tablo 4.2. Adsorpsiyonun RL değerlerine göre Değerlendirilmesi	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Freundlich İzotermi.....	16
Şekil 1.2.	Langmuir İzotermi	18
Şekil 1.3.	BET İzotermi	20
Şekil 2.1.	EPI WEB 4.1 Programı Arayüzü	28
Şekil 2.2.	Kolon Tipi Ardışık Kesikli Reaktör.....	29
Şekil 2.3.	Çökelme Hızı Testindeki Reaktör Görüntüsü.....	32
Şekil 2.4.	Ciprofloxacin Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması	34
Şekil 2.5.	Thioridazine Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması	34
Şekil 2.6.	Amoxicillin Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması	35
Şekil 2.7.	Oxytetracycline Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması.....	35
Şekil 2.8.	Ciprofloxacin Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri .	37
Şekil 2.9.	Thioridazine Etken Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri	38
Şekil 2.10.	Amoxicillin Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri	38
Şekil 2.11.	Oxytetracycline Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri	39
Şekil 2.12.	Orbital Çalkalayıcı	40
Şekil 3.2.	Amoxicillin Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.	45
Şekil 3.3.	Ciprofloxacin Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.	45
Şekil 3.4.	Oxytetracycline Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.	46
Şekil 3.5.	Thioridazine Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.	46
Şekil 3.6.	Granüler Çamur ile Floküler Çamur Arasındaki Görsel Farklılıklar.....	48
Şekil 3.7.	Çalışmada Kullanılan Aerobik Granüler Çamurun SEM Görüntüleri.....	49
Şekil 3.8.	İlaç Etken Maddeleri için pH'ın Giderim Verimine Etkisi.....	50
Şekil 3.9.	İlaç Etken Maddeleri için Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi.	51

Şekil 3.10. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Farklı Başlangıç	
Konsantrasyonlarında 1 Gram Absorban için Tutulan Etken	
Maddenin Zamana Karşı Değişimi	52
Şekil 3.11. Thioridazine Etken Maddesi için Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında	
1 Gram Absorban için Tutulan Etken Maddenin Zamana Karşı Değişimi .	52
Şekil 3.12. Amoxicillin Etken Maddesi için Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında	
1 Gram Absorban için Tutulan Etken Maddenin Zamana Karşı Değişimi .	53
Şekil 3.13. Oxytetracycline Etken Maddesi için Farklı Başlangıç	
Konsantrasyonlarında 1 Gram Absorban için Tutulan Etken Maddenin	
Zamana Karşı Değişimi.....	53
Şekil 3.14. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	54
Şekil 3.15. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi.....	54
Şekil 3.16. İyonik Şiddetin Adsorpsiyona Etkisi	55
Şekil 3.17. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli	56
Şekil 3.18. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli	56
Şekil 3.19. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 3 İzoterm Modeli	57
Şekil 3.20. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli	57
Şekil 3.21. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli.....	57
Şekil 3.22. Ciprofloxacin Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli.....	58
Şekil 3.23. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli	58
Şekil 3.24. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli	58
Şekil 3.25. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 3 İzoterm Modeli	59
Şekil 3.26. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli	59
Şekil 3.27. Thioridazine Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli.....	59
Şekil 3.28. Thioridazine Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli	60
Şekil 3.29. Amoxicillin Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli	60
Şekil 3.30. Amoxicillin Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli	60
Şekil 3.31. Amoxicillin Etken Maddesi İçin Langmuir 3 İzoterm Modeli	61
Şekil 3.32. Amoxicillin Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli	61
Şekil 3.33. Amoxicillin Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli.....	61
Şekil 3.34. Amoxicillin Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli	62
Şekil 3.35. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli	62
Şekil 3.36. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli	62

Şekil 3.37. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 3 İzoterm Modeli	63
Şekil 3.38. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli	63
Şekil 3.39. Oxytetracycline Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli.....	63
Şekil 3.40. Oxytetracycline Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli	64
Şekil 3.41. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi	65
Şekil 3.42. Thioridazine Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi.....	66
Şekil 3.43. Amoxicillin Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi.....	66
Şekil 3.44. Oxytetracycline Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi.....	66
Şekil 3.45. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi	67
Şekil 3.46. Thioridazine Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi.....	67
Şekil 3.47. Amoxicillin Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi	67
Şekil 3.48. Oxytetracycline Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi.....	68
Şekil 3.49. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli ...	69
Şekil 3.50. Thioridazine Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli.....	70
Şekil 3.51. Amoxicillin Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli.....	70
Şekil 3.52. Oxytetracycline Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli	71
Şekil 3.53. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli.....	71
Şekil 3.54. Thioridazine Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli.....	72
Şekil 3.55. Amoxicillin Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli.....	72
Şekil 3.56. Oxytetracycline Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli....	73
Şekil 3.57. Ciprofloxacin Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli	73
Şekil 3.58. Thioridazine Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli	74
Şekil 3.59. Amoxicillin Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli	74
Şekil 3.60. Oxytetracycline Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli	75
Şekil 3.61. Granüler Çamur ve Ciprofloxacin FTIR Spektrumu	78
Şekil 3.62. Granüler Çamur ve Thioridazine FTIR Spektrumu	79
Şekil 3.63. Granüler Çamur ve Amoxicillin FTIR Spektrumu	79
Şekil 3.64. Granüler Çamur ve Oxytetracycline FTIR Spektrumu	80
Şekil 4.1. Granüler Çamurun FT-IR Spektrumu Aydınlatılması	85

GİRİŞ

Günden güne artan nüfus ve ilaç kullanım oranlarının, yüzeysel sular ve atıksularda ilaç konsantrasyonlarını yükselteceği kaçınılmazdır. Bundan dolayı ilaç etken maddelerinin sulardan giderimi için yapılacak olan laboratuvar ölçekli çalışmalar gelecekte oluşacak problemlerin çözümü için ışık tutacak ve bu çalışmalardan elde edilen bilgiler yardımıyla gerçek boyutlu arıtma alternatifleri geliştirilebilecektir.

Evsel atıksularda ve yüzeysel sularda antibiyotik ve antimikrobiyal ilaçlar 5-1000 ng/L düzeylerinde bulunmaktadır. Bununla birlikte bazı atıksularda örneğin hastane atıksuları gibi, 10- 600 mg/L aralığında bulunmaktadır [1]. Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda Hindistanda bazı ilaçların 31000 µg /L den daha fazla olarak arıtma tesisi çıkışlarında gözlemlendiği, yer altı ve yüzey sularında 2500 µg /L den daha yüksek olduğu, Taiwan’da arıtma tesisi çıkış sularında diklorofenak konsantrasyonun 20 µg /L düzeylerini geçtiği ayrıca Avrupa ve Amerika’da 1 µg /L nin üzerinde olduğu gözlenmiştir [2].

İlaç etken maddelerinin çeşitliliği, toksik yapıları ve biyolojik olarak zor parçalanabilirliğinden dolayı konvansiyonel arıtma metodları bu ilaçların sulardan uzaklaştırılmasında yetersiz kalmıştır [3]. Koagulasyon-flokulasyon, filtrasyon prosesleri ilaçların uzaklaştırılması için denenmiş ve yeteri kadar etkili verimler elde edilememiştir [3]. Çeşitli oksidasyon prosesleri bu ilaç etken maddelerinin sulardan uzaklaştırılması için denenmiş fakat bu yöntemler bazı ilaç etken maddelerinde oldukça verimli olmasına rağmen bazıları için yetersiz kalmıştır. Örneğin diklorofenak etken maddesi oksidasyon yöntemleriyle giderilememiş fakat carbadox, sulfonamidler gibi etken maddeler yüksek verimle sulardan uzaklaştırılmıştır. Ayrıca kimyasal oksidasyon proseslerinde tamamen oksidasyon gerçekleşmediğinde daha zararlı yan ürünlerin oluşma riskleride mevcut olduğundan bu proste ilaç etken maddeleri için tam olarak yeterli olamamıştır. Biyolojik olarak parçalanma oranları oldukça düşük olan bu etken

maddeler biyolojik arıtma tesisi çıkışlarında yüksek konsantrasyonlarda gözlenebilmiştir [3].

Bazı ilaç endüstrisi atıksuları organik madde ve azot yönünden zengin olabilmektedir. Bu atıksularda bulunan kirleticiler genellikle çözünmüş formdadır. Bu tip atıksulara ilk bakışta uygulanacak en iyi giderim yöntemi biyolojik arıtmadır. Fakat bu atıksulardaki organik maddeler biyolojik olarak ayrışamaz yapıda olduklarından mutlaka bir ön arıtıma ihtiyaç duyarlar [4]. Kimyasal sentez ile üretim yapan bir tesiste yapılan bir çalışmada mephenoxalone ve omeprazole atıksularının ön işleme tabi tutulmadan biyolojik olarak arıtilamadığı belirlenmiştir. Bu noktadan hareketle organik madde yapısının kolay ayrıştırılabilir forma dönüştürülmesi için oksidasyona tabi tutulmuş, kimyasal oksidasyon sonucu %25 civarında TOK giderilmiştir. Kimyasal oksidasyon sonrası biyolojik arıtmada ise % 80 KOİ giderimine erişilmiştir. Fakat mephenoxalone atıksuları kimyasal oksidasyon sonrası da biyolojik arıtmaya direnç göstermiştir [5]. İlaç etken maddeleri sadece ilaç endüstrisi atıksularında değil aynı zamanda evsel atıksularda da bulunmaktadır. Etken maddelerin birçoğu metabolizmadan hiç değişmeden atılmaktadır. İlaçların bu özelliği onları sucul ortamlar için potansiyel tehdit haline getirmiştir.

Pek çok ilaç etken maddesi yüksek oranda metabolize olmadan vücuttan atılır ve biyolojik olarak aktif halde sulara karışır [6,7]. Bu iddiayı kanıtlayan spesifik bilimsel makaleler mevcuttur. Örneğin Kummerer bir çalışmada anestezi için kullanılan ilaçların % 90 oranında metabolize olmadan atıldığını belirtmiştir [8]. Vücut tarafından metabolize olmayan ilaçlar genellikle biyolojik olarak parçalanabilirliği en az olan ilaçlardır [9]. Bu ilaçlar doğası gereği sucul ortamlarda ve çevrede biyolojik birikim oluşturmaktadırlar [10]. Ayrıca ilaç etken maddelerinin sadece insani ve veteriner amaçlı kullanımdan sonra değil aynı zamanda süresi dolmuş ilaçların bertarafı ve üretim faaliyetleri sonunda da çevreye yayıldığı bilinmektedir [6].

İlaç etken maddelerinin sucul ortamlarda oluşturduğu tüm bu olumsuzluklarından dolayı sucul ortama verilmeden önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Daha öncede bahsedildiği gibi tıbbi ilaçların çoğu organik madde ve nütrient giderimi için planlanmış olan konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilememektedir. Birçok çalışmada bu ilaçların arıtma tesisi çıkış sularında gözlemlendiği belirtilmiştir [11-15].

Tıbbi ilaçların konvansiyonel aktif çamur sistemlerindeki giderim mekanizmaları, kısmi biyolojik parçalanma, adsorpsiyon, sıyırma ve uçurma, abiyotik hidroliz ve abiyotik oksidasyondur [16]. Özellikle toksik organik bileşikler için, biyolojik olmayan, adsorpsiyon, sıyırma, uçurma gibi yöntemler, bazı durumlarda biyolojik giderimden daha etkin olabilmektedir [17].

Bu arıtma yöntemlerinin içinde adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemleri de ilaç etken maddelerinin sulardan uzaklaştırılmasında denenmiştir. En yaygın olarak kullanılan aktif karbon adsorbanı ile adsorpsiyon mümkündür fakat ticari olarak satılan bu ürün arıtma maliyetlerini arttırmaktadır. Ayrıca rejenarasyonları da oldukça pahalı proseslerdir. Adsorpsiyon için daha ucuz adsorbanlar kullanılması oldukça önemlidir.

İlaç etken maddeleri ve sorpsiyonla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, farklı türden adsorbanlar kullanılarak birçok ilaç etken maddesinin sorpsiyonu deneysel olarak çalışılmıştır [16,18-25]. Bakteriler tarafından biyosorpsiyon ile ilgili çalışmalarda belli oranlarda (%3-84) ilaç etken maddelerinin tutunduğu görülmüştür. Biyosorpsiyon çalışmaları genellikle konvansiyonel aktif çamur ile yapılmıştır [16,25].

Arıtma tesisi çıkışındaki atık aktif çamur biyokütleleri biyosorpsiyon için birçok çalışmada kullanılmıştır. Fakat kullanılan floküler çamurun arıtılmış atıksudan ayrılması güçlük yarattığından dolayı bu alternatifte yetersiz kalmıştır. Son araştırmalar aerobik granüllerin rahatlıkla SBR (ardışık kesikli reaktör) sistemlerinde kültüve edildiğini göstermektedir [26].

Aerobik granüller kompakt gözenek yapıları ve iyi çökme özelliklerinden dolayı biyosorbent olarak kullanılabilirliklerinin floküler biyokütlelere göre daha iyi olacağı düşünülmektedir [26].

Bu çalışmada biyosorpsiyon ile çevresel açıdan yüksek risk taşıyan bazı ilaç etken maddelerinin granüler çamur üzerinde tutunabilirliği araştırılmak istenmiş ve tutunma işleminin optimizasyonu için çalışmalar yapılmıştır. Bu sayede ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonu için daha önce kullanılmamış olan granüler çamurun etken maddeleri adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir sahibi olunacaktır. Ayrıca ileride bu tip ilaç etken maddelerinde bir arıtma alternatifinin oluşturulmasında gerekli ön bilgiler elde edilecektir.

Granüler çamurla ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonuna daha önce literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışma literatürdeki bu boşluğu dolduracak ayrıca, etken maddelerin adsorpsiyonunun en uygun hangi koşullarda gerçekleşeceği ve adsorpsiyonun yapısı ve mekanizması hakkında önemli bilgiler elde edilmiş olunacaktır. Adsorpsiyonun yapısı fiziksel mi ya da kimyasal mı, gibi soruların cevabı elde edilecek ve adsorpsiyonu etkileyen dış şartların belirlenmesi sağlanacaktır. Adsorpsiyonu etkileyen dış şartların belirlenmesi için, izole ve kontrollü bir ortama ihtiyaç vardır. Çalışmanın sulu çözeltilerde gerçekleştirilmesinin ana sebebidir budur. Bu araştırmada belirlenmek istenen granüler çamurda etken maddelerin tutunabilirliği hakkındaki bilgilerdir. Bu çalışma bu bağlamda genel bir ön bilgi oluşturmak ve ileriki çalışmalara ışık tutmak amacıyla yapılmıştır. Bu bağlamda çalışma için 6 temel amaç belirlenmiş ve bu amaçlar doğrultusunda araştırmalar yapılmıştır. Bunlar;

1. Tez çalışmasında kullanılacak, çevresel açıdan risk taşıyan etken maddelerin tespit etmek.
2. SBR sisteminde aerobik granüler çamuru kültüve etmek.
3. Granüler çamurun, gözenek yapısı yüzey alanı gibi özellikleri ortaya koymak.
4. Tutulan etken maddelerin kimyasal yapısı moleküler boyutları vb. özelliklerinin biyosorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılması.
5. Biyosorpsiyon işlemindeki operasyonel şartların (pH, karıştırma hızı, süre, başlangıç etken madde konsantrasyonu) araştırılması ve biyosorpsiyon için en uygun koşulların belirlenmesi.
6. Biyosorpsiyonun izoterm ve kinetik modellerinin oluşturulmasıdır.

Bu temel amaçlar gerçekleştikten sonra granüler çamur en çok bilinen ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan granüler aktif karbon ile tutunma açısından deneysel olarak karşılaştırılmış ve granüler çamurun adsorpsiyon mekanizması daha iyi anlaşılmasına çalışılmıştır.

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

1.1. İlaç Etken Maddeleri ve Çevresel Riskleri

İlaç etken maddeleri sadece ilaç endüstrisi atıksularında değil aynı zamanda evsel atıksularda da bulunmaktadır. Evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında ilaç etken maddesinin tespiti ilk olarak 1970’li yıllarda Amerika’da kolesterol düzenleyici bir ilaç etken maddesi olan klorofibrik asitin 0,8-2 µg/L aralığında tespiti ile olmuştur [27]. Daha sonraları düşük konsantrasyonları ölçebilen bilimsel metot ve analitik yöntemlerinin geliştirilmesiyle önceki yıllarda tespit edilemeyen birçok mikro kirletici tespit edilmeye başlanmıştır [28]. Mikro kirleticilerin birçoğu metabolizmadan hiç değişmeden atılmaktadır. İlaçlar bu özelliği ile sucul ortamlar için potansiyel tehdit haline gelmiştir.

Eser miktardaki ilaç kalıntılarının analizlerine yönelik farklı birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda yüzeysel sular, yer altı suları, arıtma tesisi giriş ve çıkış suları gibi çeşitli numune alma noktalarından numuneler alınarak farklı ilaç etken maddelerinin bu ortamlardaki konsantrasyonları ölçülmüştür. Özellikle arıtma tesisi çıkış sularında bu ilaç etken maddelerinin görülmesi, konvansiyonel arıtma ile ilaç etken maddelerinin arıtilamayacağının bir göstergesi olmuştur.

Etken maddelerin çeşitli numune alma noktalarındaki konsantrasyon aralıkları Tablo 1.1’deki gibidir.

Tablo 1.1. Sucul Ortamlarda İlaç Etken Maddelerinin Konsantrasyonu [29].

Etken Madde	Numune Alma Yeri	Ülke	Konsantrasyon (ng/L)	Kaynak
Diclofenac	Arıtma Tesisi Girişi	İngiltere	901-1036	[16]
Diclofenac	Arıtma Tesisi Girişi	İspanya	21-148	[30]
Diclofenac	Arıtma Tesisi Çıkışı	Belçika	32-1420	[30]
Diclofenac	Nehir Suyu	Almanya	26-72	[30]
Diclofenac	Elber Nehri	Almanya	42-67	[31]
Diclofenac	Hastane Atıksuyu	İspanya	30-1900	[32]
Ibuprofen	Arıtma Tesisi Girişi	İspanya	34000-168000	[14]
Ibuprofen	Arıtma Tesisi Girişi	İsviçre	1750-4500	[33]
Ibuprofen	Arıtma Tesisi Çıkışı	İsviçre	10-1200	[33]
Ibuprofen	Arıtma Tesisi Girişi	Kanada	4100-10210	[34]
Ibuprofen	Arıtma Tesisi Çıkışı	Kanada	2235-6718	[35]
Ketorolac	Hastane Atıksuyu	İspanya	200-59500	[32]
Mefenamicacid	Arıtma Tesisi Girişi	İngiltere	136-363	[16]
Mefenamicacid	Arıtma Tesisi Girişi	İngiltere	720-1100	[36]
Naproxen	Arıtma Tesisi Girişi	Kanada	1730-6030	[35]
Naproxen	Arıtma Tesisi Girişi	İsveç	3650-3800	[37]
Naproxen	Hastane Atıksuyu	Tayvan	698-915	[38]
Naproxen	Arıtma Tesisi Girişi	İspanya	109-455	[30]
Paracetamol	Yeraltı suyu	Amerika	380-425	[39]
Paracetamol	Arıtma Tesisi Girişi	Kore	13046-56944	[40]
Paracetamol	Hastane Atıksuyu	İspanya	500-29000	[41]
Amoxicillin	Hastane Atıksuyu	İtalya	16000-38000	[42]
Ciprofloxacin	Hastane Atıksuyu	İsviçre	3000-87000	[43]
Ciprofloxacin	Arıtma Tesisi Girişi	Kanada	382-481	[44]
Oxytetracycline	Nehir Suyu	Çin	235000-712000	[45]
Oxytetracycline	Arıtma Tesisi Girişi	Çin	(19500-920000) x10 ³	[45]
Thioridazine	Nehir Suyu	İngiltere	9-12	[46]
Thioridazine	Deniz Suyu	İngiltere	18-25	[46]

Tablo 1.1’de görüldüğü gibi pek çok ilaç etken maddesi atıksularda, nehirlerde, denizlerde, arıtma tesisleri giriş ve çıkışlarında farklı konsantrasyonlarda gözlenebilmektedir.

Pek çok ilaç etken maddesi tam anlamıyla metabolize edilmeden vücuttan atılır ve biyolojik olarak aktif halde sulara karışır [6-7]. Örneğin Kummerer, anestezi için kullanılan ilaçların % 90 oranında metabolize olmadan atıldığını belirtmiştir [8]. Vücut tarafından metabolize edilemeyen ilaçlar genellikle biyolojik olarak parçalanabilirliği en az olan ilaçlardır [9]. Bu ilaçlar doğası gereği sucul ortamlarda ve çevrede biyolojik birikim oluşturmaktadırlar [10]. Ayrıca ilaç etken maddelerinin sadece insani ve

veteriner amaçlı kullanımdan sonra değil aynı zamanda süresi dolmuş ilaçların bertarafı ve üretim faaliyetleri sonunda da çevreye yayıldığı bilinmektedir [6].

Tez çalışmasında kullanılacak etken maddelere karar vermek için birçok çalışma incelenmiş ve bu çalışmalarda bahsi geçen etken maddeler çevresel riskleri ve çalışmada kullanılabilirliği açısından değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, ilaçların çevresel önemi açısından değerlendirilmesi için EMEA (European Medicines Evaluation Authority) ve EPA (Environmental Protection Agency) tarafından geliştirilmiş bazı parametreler göz önünde bulundurularak bu parametrelerin değerlerine göre ilacın çevre açısından riskli ya da risksiz olduğuna karar verilmiştir.

Bu parametreler incelenecek olursa; tüm ilaçların çevresel açıdan değerlendirilmesinde anahtar olan iki parametre ön plana çıkmaktadır. Bunlar:

PEC (Predicted Environmental Concentration): Tahmin edilen çevresel konsantrasyon.

PNEC (Predicted No Effect Concentration) : Tahmin edilen etkisiz konsantrasyon.

PEC değeri aşağıdaki formül yardımıyla bulunmaktadır [41].

$$PEC \text{ (mg/L)} = \frac{10^4 \times A \times (100-R)}{365 \times P \times V \times D} \quad (1.1)$$

Burada;

A: Etken maddenin yıllık kullanım miktarı (kg)

R: Giderim oranı

P: Bölgede yaşayan kişi sayısı (kişi)

V: Kişi başına günlük oluşan atıksu miktarı (L/kişi.gün)

D: Çevresel seyrelme faktörü (genellikle 100)

PNEC değeri ise standart akut toksisite değerleri üzerinden hesaplanır. Akut toksisite değerleri balık, alg ve dafnia ile yapılan çalışmalardan elde edilen değerlerdir [47].

$$PNEC=EC/AF \quad (1.2)$$

dir.

Burada,

EC: En düşük etki konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$),

AF : Test datası ile gerçek çevre arasındaki düzeltme katsayısıdır.

PEC, PEC/PNEC değerlerine göre ilaç etken maddelerinin çevresel riskleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Eğer $PEC < 0,01 \mu\text{g/L}$ ise ilaç etken maddesi hakkında test ve araştırmaya gerek yoktur. Eğer, $0,01 < PEC < 0,1$ ise PEC/PNEC oranına bakılmaz. Eğer, $PEC/PNEC > 1$ ise ilaç etken maddesi çevresel risk taşıyordur ve bu ilaç etken maddesi hakkında araştırma yapılmalıdır [47].

Ayrıca Stockholm kent konseyinin ilaç etken maddelerinin çevresel risklerinin değerlendirilmesi açısından her yıl yayınladığı raporunda ilaç etken maddelerinin PEC/PNEC oranlarına göre sınıflandırması aşağıdaki gibidir [48].

Eğer,

$PEC/PNEC < 0,1$ ise, ilaç etken maddesi çevresel açıdan önemsiz

$0,1 < PEC/PNEC < 1$ ise, düşük önem düzeyine sahip

$1 < PEC/PNEC < 10$ ise, orta derecede önem düzeyine sahip

$PEC/PNEC > 10$ ise, yüksek derecede önemli çevresel risk taşıyor, denmiştir.

Bir çok çalışmada bu parametrelere göre ilaç etken maddeleri sınıflandırılmıştır. Örneğin bir çalışmada, İngiltere’de en çok kullanılan 25 ilaç etken maddelerinin riskleri hakkında tahmin yapılmıştır [41]. Bu çalışmada, çoğu ilaç etken maddesi vücut

tarafından tam metabolize olmadığı ve bağırsaklarda tam emilmeyerek dışkı yoluyla vücuttan atıldığı belirtilmiştir [41,49,50]. Ayrıca insanlar tarafından kolay elde edilebilen ve çok kullanılan ilaçların sucul ortamlardaki risk değerlendirilmesi yapılmıştır. Çalışmada ilaç etken maddelerinin PEC ve PNEC değerleri bulunmuş ve bu bilgilere göre ilaç etken maddeleri hakkında yorum yapılmıştır. PEC ve PNEC değerlerinin bazıları literatürden derlenmiş bazıları ise ECOSAR programı yardımıyla saptanmıştır. Etken maddelerin biyolojik parçalanabilirliği hakkında fikir sahibi olmak için STWIN paket programı ile tahmin yapılmıştır. İlaç etken maddelerinin PEC değerleri bulunurken, kişi başına günlük oluşan atıksu miktarı $0,18 \text{ m}^3$, ilaç etken maddesinin farklı proseslerle giderim oranı 0, ilaç etken maddesinin alıcı ortama verildiğindeki seyrelme oranı 100 alınmıştır. Ayrıca hesaplamalar, ilaç etken maddelerinin yıllık kullanım miktarının, etken maddenin yaklaşık olarak piyasaya sürülen miktara eşit olduğu ve kullanılan ilacın hesaplama yapılan tüm bölgede kullanılır olduğu varsayımlarına dayandırılmıştır. Çalışmada sonuç olarak, Amoxicilin: $\text{PEC/PNEC} = 588,02$ yüksek oranıyla dikkate alınması gerektiği, Eriythromcin biyolojik konsantrasyon faktörü 45,31 olduğundan ve çok kullanıldığından ve ayrıca toplam biyoparçalanabilirliği de % 0,13 olduğundan önemli olduğu, Diklorofenac Sodyum ise kullanım oranının yüksek olması [51] ve ayrıca toplam biyoparçalanabilirliği de % 0,09 olduğundan çevresel açıdan riskler taşıdığı anlaşılmıştır.

Bir başka çalışmada beş ilaç etken maddesinin gelecekte çevresel açıdan risk taşıyacağı belirtilmiştir [47]. Bunlar; Oxytetracycline, Amitriptyline, Thioridazine, Fluoxetine ve Dextropropoxyphene etken maddeleridir. Çalışmada bazı ilaç etken maddelerinin tamamen metabolize olmadan suya karışabildiği [10, 47]. Biyolojik olarak aktif olan ilaçların çevredeki konsantrasyonları düşük olmasına rağmen insan üzerindeki etkileri tam olarak bilinmediğinden bahsedilmiştir. Ayrıca özellikle antibiyotiklere değinilmiş ve antibiyotiklerin sadece zararlı mikroorganizmaları değil sucul ortamlardaki tüm mikroorganizmaları öldürebileceğinden bahsedilmiştir. Bu çalışmada vurgusu yapılan ilaç etken maddelerinin PEC/PNEC oranlarının yüksek olduğu görülmektedir. Çalışmada kullanılan ilaç etken maddelerinin PEC/PNEC oranları ve kullanım miktarları aşağıdaki gibidir.

Oxytetracycline (PEC/PNEC:26,8), Amitriptyline (PEC/PNEC:1,29), Dextropropoxyphene (PEC/PNEC:2,06) ve Thioridazine (PEC/PNEC:2,59) [47].

Bir başka çalışmada ise, Stockholm kent konseyi ilaçları çevresel olarak sınıflandırmış ve ilaç etken maddelerinin çevresel zararları ile ilgili yıllık raporlar yayınlamışlardır [48]. Bu yapılan çalışmalarda PEC ve PNEC değerleri yanında Persistent PBT (Persistent, Bioaccumulation, Toxicity) indeksi adı altında bir parametre kullanmışlar ve ilaçları çevresel risk açısından değerlendirirken bu parametreden de faydalanmışlardır. PBT indeksi 0-9 arasında değerler almış ve değer yükseldikçe çevresel risklerin arttığı söylenmiştir. PBT indeksi hesaplanırken üç ayrı parametreden yararlanılmış ve bu parametrelerin toplam değeri PBT indeksini oluşturmuştur. Bu parametreler;

Persistent (Kararlılık): Sucul ortamda biyolojik bozunmaya karşı kararlılık. (0-3)

Bioaccumulation (Biyolojik birikme): Sucul ortamlardaki organizmalarda birikme. (0-3)

Toxicity (Toksosite): Sucul ortamdaki organizmalar için muhtemel toksisitesi. (0-3)

Stockholm kent konseyi, PBT indeksi ve PEC, PNEC oranlarına göre yaklaşık 600 çeşit etken maddeyi incelemiş ve her yıl yayınlanan ilaçların çevresel sınıflandırılması raporunda bu etken maddelerin risklerini belirtmiştir. Yayınlanan rapora göre, ethinylestradiol etken maddesinin PEC/PNEC oranının 10'dan büyük olması ve PBT indeksinin 9 olması nedeniyle çevresel açıdan oldukça risk taşıdığı, propranolol etken maddesinin PEC/PNEC oranının 1-10 arasında olması PBT indeksinin 3 olması ayrıca yüksek toksisiteli olmasından dolayı çevresel risk taşıdığı, estradiol etken maddesinin PEC/PNEC oranının 1-10 arasında olması ve PBT indeksinin 9 olması nedeniyle çevresel açıdan oldukça risk taşıdığı, Amoxicillin etken maddesinin PEC/PNEC oranının 1-10 arasında olması PBT indeksinin 6 olması ayrıca yüksek toksisiteli ve kararlı olmasından dolayı çevresel risk taşıdığı, mycophenolic acid etken maddesinin PEC/PNEC oranının 1-10 arasında olması PBT indeksinin 6 olması ayrıca ayrıca yüksek toksisiteli ve kararlı olmasından dolayı çevresel risk taşıdığı, sertraline etken maddesinin PEC/PNEC oranının 1-10 arasında olması PBT indeksinin 6 olması ayrıca ayrıca yüksek toksisiteli ve kararlı olmasından dolayı çevresel risk taşıdığı kanaatine varılmıştır [48].

İlaç etken maddelerinin aktif çamur sistemlerinde biyolojik olarak parçalanabilirliği ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bu etken maddelerin bir çoğunun (Amoxicillin, Ciprofloxacin, Oxytetracycline, Thioridazine vb.) biyolojik olarak bozunmadığı görülmüştür [10,41,50,52,53].

Yaklaşık 50 ilaç etken maddesinin biyolojik olarak parçalanabilirliği ile ilgili yapılan bir çalışmada; Chlorhexidine, Clofibrate, Codeine Phosphate, Methyldopa, Metronidazole, Naproxen, Sulphasalazine, Tetracycline, Tolbutamide etken maddelerinin biyolojik arıtma tesislerinde ayrışmaya uğramadığı kanısına varılmıştır [10]. Başka çalışmalarda ise; Amitriptyline, Dextropropoxyphene, Meproamate, Sulphamethoxazole, Cyclophosphamide, İfosfamide, Metronidazole, Ciprofloxacin ve Oflaxacin etken maddelerinde biyolojik bozunmaya uğramadığı ortaya konmuştur [50,52,53].

1.2. Aerobik Granüler Çamur

Aerobik granüler çamur, taşıyıcı maddeye gerek duymadan çoğalabilen, içerisinde farklı bakteri türlerini içeren biyolojik agregalara denir [54]. Aerobik granüler çamur hafif ve yumuşak bir yapıya sahiptir. Fakat konvansiyonel aktif çamur ile kıyaslandığında daha yoğun ve kuvvetli bir mikrobiyal yapıdadır [54]. Temiz bir dış yüzeye sahiptir genellikle düzgün pürüzsüz ve küresele yakın yapıdadırlar. Yüksek organik yükleme hızlarına dayanıklı ve ağır metal toksisitesine karşı klasik aktif çamura oranla daha dirençlidir. Çok iyi çökme özelliğine sahip olduklarından sıvı fazdan ayrılmaları oldukça kolaydır [54,55]. Görsel olarak incelemeler yapıldığında aerobik granüllerin floküler çamurun morfolojik özelliklerinden tamamen farklı olduğunu gözlenmiştir. Çamur hacim indeksi açısından bakıldığında aerobik granüllerin çamur hacim indeksi 50 mL/g'ın altına inebilmektedir. Bu da çökelebilme özelliğinin oldukça iyi olduğunun bir göstergesidir. Aerobik granüler çamur 30-70 m/sa aralığında çökme hızına sahiptir ki bu değer aktif çamur flokların çökme hızının en az 3 katına denk gelmektedir [54,55].

Aerobik granüler çamur, ardışık kesikli reaktörler kullanılarak rahatlıkla elde edilebileceği ortaya konmuştur [54]. Granül çamurun elde edilmesindeki en önemli unsur; çökme süresinin kısa tutulmasıdır. Bu suretle kısa çökme sürelerinde çökelemeyen floküler çamurun ortamdan alınması ile granüler çamur oluşturan mikrobiyal kütle baskın hale getirilmektedir. Çalışmalarda ardışık kesikli reaktör

kullanılmasının sebebi, tek bir reaktörde çökelme işlemini gerçekleştirerek çöken çamurun reaktörde kalmasını sağlamak ve floküler çamurun kolayca üstten alınarak ortamdan uzaklaştırılabilmektedir [54-63]. Aerobik granüler çamurun oluşumunu etkileyen parametreler; hidrodinamik kesme kuvveti, çöktürme süresi, iki değerlikli metal iyonlarının varlığı, kesikli besleme, reaktör konfigürasyonu, F/M oranıdır.

1.2.1. Hidrodinamik Kesme Kuvveti

Artan hidrodinamik kesme kuvvetinin granül çamurun oluşumunu tetiklediği çalışmalar sonucu kanıtlanmıştır. Granüler çamurun elde edilmesi için yapılan birçok çalışmada kolon tipi reaktörler kullanılmıştır. Bunun sebebi hidrodinamik kesme kuvvetini arttırarak granül yapısını daha da şekillendirmek ve artan hidrodinamik kesme kuvveti yardımıyla hücre dışı polimerik madde miktarını arttırarak granül oluşumunu hızlandırmaktır [54,55,64,65].

1.2.2. Çöktürme Süresi

Çöktürme süresi granüler çamurun oluşumunda başlıca etkenlerden biridir çünkü çöktürme süresi sayesinde hızlı çökelebilen ve granül oluşturabilen bakterilerin ortamda kalması ve gelişmesi çökme özelliği iyi olmayan bakteri türlerinin de ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. [54, 66]. Reaktörlerde aklimasyon sonrası çökelme süreleri 5 dakika ve altına düşürüldüğünde başarılı bir şekilde granüler çamurun elde edildiği bildirilmiştir. 10-20 dakikalık çökelme süreleri kullanıldığında ise granüler ve floküler çamurun bir arada olduğu gözlenmiştir. Ayrıca çöktürme süreleri kısa tutulduğu zaman hücre dışı polimerik maddelerin bununla birlikte hücre hidrofobisitesinin arttığı gözlenmiştir [54, 55].

1.2.3. 2+ Değerlikli Metal İyonlarının Varlığı

İki değerlikli metal iyonlarından özellikle Ca, Fe ve Mg iyonları granülasyonu hızlandırmaktadır. Özellikle Ca ve Mg iyonlarının granülasyonu hızlandırdığı ve daha büyük granüller elde edilebildiğine dair birçok çalışma mevcuttur [67-69]. İki değerlikli metal iyonlarının granülasyonu arttırmasının sebebinin hücre duvarındaki polisakkaridlerde bulunan OH⁻ grupları ile iki değerlikli metal iyonları reaksiyona girerek jelimsi bir matriks oluşturması olduğu düşünülmektedir [68].

1.2.4. Kesikli Besleme

Kesikli besleme süresince meydana gelen açlık rejimi sayesinde bakterilerin hidrofobisitesinin arttığı belirtilmiştir. Hidrofobisite artışı granülasyonu tetikleyici etkenlerden biridir. Bakteri yüzeyi hidrofikliğinin artışı ile açlık süresi arasında orantılı bir ilişki vardır. Açlık koşullarında bakteriler daha hidrofobik olmuş bu da mikrobiyal adezyonu ve agregasyonu kolaylaştırmıştır [54,70].

1.2.5. Reaktör Konfigürasyonu

Aerobik granüler çamurun elde edilmesi ile ilgili çalışmaların çoğunda kolon tipi reaktörle kullanılmıştır. Bunun sebebi reaktör içerisindeki bakteri yumaklarının dairesel hareket etmesini sağlamak ve reaktör boyunca homojene yakın dairesel hareket eden yumakların hidrolik yıpranmasının artırılarak daha düzgün granüller elde etmektir. Gelişi güzel hareket eden bakteri yumakları daha az hidrolik yıpranmaya maruz kaldıklarından düzgün granüler yapıların oluşmadığı belirtilmiştir [54,55,60,61].

1.2.6. F/M Oranı

Granüler çamur oluşumu ile ilgili makeleler incelendiğinde F/M oranının granüler çamurun oluşumuna etkisine değinilmemiştir. Yalnızca bir makelede F/M oranındaki artışın granüler çamurun büyüklüğüne etki ettiği belirtilmiştir. 0,3-1,1 gün⁻¹ aralığında F/M oranları denenmiş hepsinde granüler çamur oluşumu gözlenmiş fakat F/M oranı arttıkça oluşan granüler çamurun büyüklüğünün arttığını belirtmişlerdir [71].

Substrat kompozisyonu, organik yükleme hızı, değişim oranı, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, pH, çamur yaşı gibi özelliklerde incelenmiş ve bu parametrelerin granül oluşumunu tetikleyici ve hızlandırıcı etkilerine rastlanmamıştır. [54,55,72,73].

Tüm bu özellikler incelendiğinde; bakteri hücrelerinin hidrofobisitesini arttıran düşük çöktürme süreleri ile kesikli besleme stratejisi ve hidrodinamik kesme kuvvetini arttıran reaktör konfigürasyonlarının ayrıca bakteriler arasındaki bağlanmayı kuvvetlendiren iki değerlikli metal iyonlarının granülasyonunu hızlandığı ifade edilebilir.

1.3. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon

Bir fazda bulunan maddelerin, molekül, atom yada iyonlarının bir başka fazın yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon denilmektedir [74]. Burada yüzeye tutunan maddeye adsorbat, tutan yüzeye sahip maddeye ise adsorban denilir [75]. Adsorpsiyon adsorbanın sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin dengesizliğinden ileri gelmektedir [76]. Adsorpsiyon yeteneği, tutunacak maddenin çözücünden ayrılma özelliğine ve tutunduğu yüzeye ilgisine bağlıdır [74].

Adsorpsiyon sudaki kimyasal maddelerin katı yüzeyde birikmesiyle oluşan bir olay iken biyosorpsiyon, organik ya da inorganik materyallerin biyolojik yapıları malzemeler tarafından ortamın şartlarına bağlı olarak aktif ya da pasif olarak tutulmasıdır. Pasif tutunma, biyolojik malzeme yüzeyindeki aktif merkezlere adsorpsiyon ya da kompleks oluşumu şeklinde gerçekleşir. Aktif tutunma ise, kirleticinin biyolojik hücre içine girişi şeklinde olmaktadır [74-76].

Biyosorpsiyon genellikle ağır metal giderimi için kullanılmıştır fakat organik ve diğer kirleticilerin giderimi içinde son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon, çevre dostu ve düşük maliyetli bir proses olarak düşünülmektedir. Klasik metodlara göre önemli avantajları vardır. Bunlardan en önemlisi kimyasal çamur oluşturmaması ve seçiciliğinin yüksek olmasıdır. Adsorpsiyonu etkileyen bütün parametreler biyosorpsiyonu da etkilemektedir [74-76].

Adsorpsiyon temelde üç türdür, bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetlerinde dolayı meydana gelmektedir. Burada adsorbat adsorbanın yüzeyinde gevşek bir tabaka halinde tutunmuştur. Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşlüdür ayrıca rejenerasyonu kolay ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Kimyasal adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisi daha yüksek ve geri dönüşsüzdür. Yüzey ile tutulan molekül arasında kimyasal bir bağ oluşmaktadır [74]. Kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir [76]. İyonik adsorpsiyon ise, yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle iyonik adsorbatın tutunması ile meydana gelmektedir [74].

Bir molekülün adsorplanma kabiliyetini ya da adsorplayıcının adsorplama kabiliyetlerini karşılaştırmak için en önemli parametrelerden biri sorpsiyon katsayısıdır. K_d ile gösterilir ve değeri Eşitlik 1.3 yardımıyla hesaplanabilir.

$$K_d = q_e / C_e \quad (1.3)$$

Burada; K_d : Sorpsiyon Katsayısı (L/g)

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

C_e : Denge durumunda çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), dır [16,25].

Ayrıca, Organik maddelerin çevresel ortamlardaki durumları konusunda oktanol/su ayrışma katsayısı (K_{ow}) değeri oldukça önemlidir. K_{ow} değerinin bilinmesi bir maddenin başka bir maddeye adsorplanma gücünün belirlenmesinde kullanılabilir. K_{ow} değeri bazense logaritmik olarak ifade edilmektedir. $\log K_{ow}$ değerinin büyük ve küçüklüğüne göre adsorpsiyon kabiliyeti aşağıdaki gibi belirlenebilir [16,25]. $\log K_{ow}$ değeri K_d değerlerinden yararlanılarak, Eşitlik 1.4 yardımıyla hesaplanabilir [25].

$$K_d = 0,39 + 0,67 K_{ow} \quad (1.4)$$

1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde tutulan madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasındaki denge oluşuncaya kadar devam eden bir süreçtir. İzoterm ise, sabit sıcaklıkta yüzeye tutulan madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasındaki matematiksel bağıntıları veren ifadeler olarak tanımlanabilir. Zamanla araştırmacılar, birçok farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bunlardan en çok kullanılan ve bilinenleri Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleridir [77-81].

1.3.1.1 Freundlich İzotermi

Freundlich, çözeltide adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki eşitliği öngörmüştür;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

Burada,

C_e : Denge durumunda çözeltide kalan madde miktarı (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine tutulan madde miktarı (mg/g)

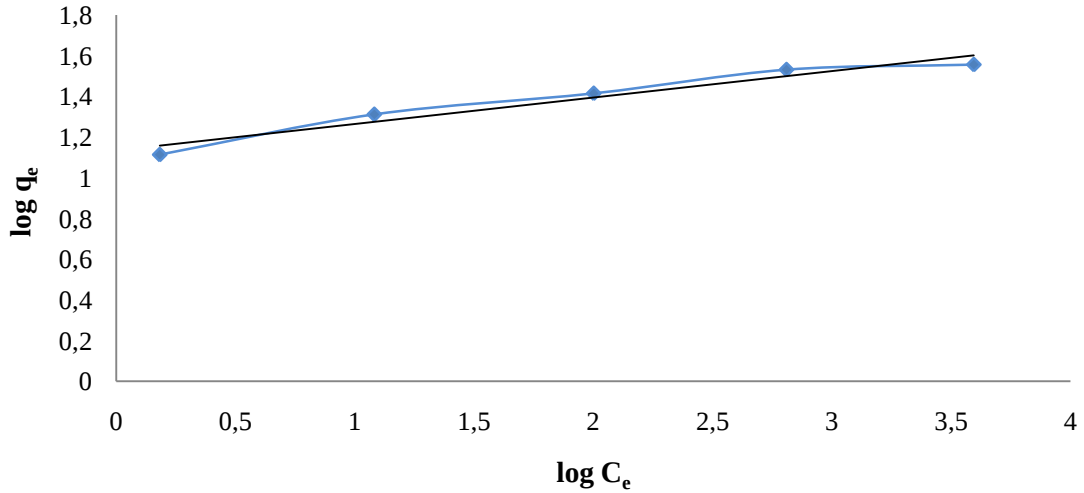
K_F : Adsorpsiyon kapasitesini veren bir sabit. Deneysel olarak saptanır.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu veren bir sabit. Deneysel olarak saptanır [16,25].

Freundlich izotermini lineerize etmek için her iki tarafın logaritmasını alırsak Eşitlik (1.6) elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (1.6)$$

Eşitlik (1.6) yardımıyla değişen $\log C_e$ değerlerine göre $\log q_e$ grafiğe geçirilirse Şekil 1.1 elde edilir.



Şekil 1.1. Freundlich İzotermi

Elde edilen izoterm grafiği yardımıyla, K_F ve n Değerleri hesaplanabilmektedir. Burada, doğrunun eksenini kestiği nokta $\log K_F$ değerini ve eğimi ise $1/n$ değerini vermektedir. $1/n$ (0-1) değeri adsorbanın heterojenliğini göstermektedir. Yüzey ne kadar heterojen olursa $1/n$ değeri sıfıra yaklaşmaktadır [25,82,83].

1.3.1.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon için uygundur. Bu izoterm modeli aşağıdaki varsayımları içermektedir.

- Yüzey tamamen homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir etkileşim mevcut değildir.
- Desorpsiyon hızı yüzeye tutunan madde miktarına bağlıdır.

Yukarıdaki varsayımlara göre izoterm modelinin matematiksel eşitlikleri aşağıdaki gibidir [25,82].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) \times C_e \quad (1.7)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times a_L \times C_e}{1 + (a_L \times C_e)} \quad (1.8)$$

$$q_e = \frac{K_L \times C_e}{1 + (a_L \times C_e)} \quad (1.9)$$

Burada;

q_e : Birim adsorban madde miktarında adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

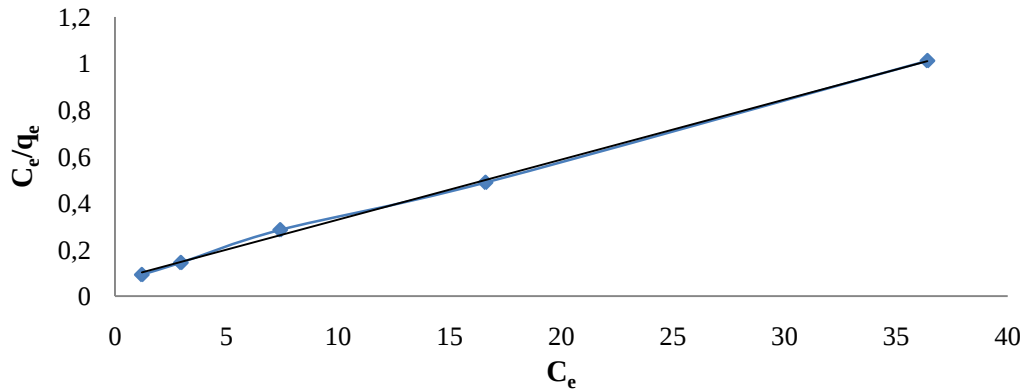
C_e : Denge durumunda adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonunu (mg/L),

a_L : Langmuir sabiti (L/mg),

K_L : Adsorptiviteye bağlı olan sabit (L/g).

$Q_{\max}$: Maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Eşitlik (1.7) yardımıyla değişen C_e değerlerine göre C_e/q_e grafiğe geçirilirse Şekil 1.2 elde edilir.



Şekil 1.2. Langmuir İzotermi

Elde edilen izoterm grafiği yardımıyla, K_L ve a_L Değerleri hesaplanabilmektedir. Burada, doğrunun eksenini kestiği nokta $1/K_L$ değerini ve eğrinin eğimi ise a_L/K_L değerini vermektedir.

Tek tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen sistemlerde, langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanmalıdır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [79,84-86]: R_L değeri eşitlik (1.10) yardımıyla hesaplanabilir.

$$R_L = 1/(1+(a_L \cdot C_0)) \quad (1.10)$$

Burada,

a_L :Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 :Başlangıçtaki madde konsantrasyonu (mg/L). [25]

R_L değerine göre adsorpsiyonun değerlendirilmesi Tablo 1.2'deki gibidir.

Tablo 1.2. R_L Değerlerine Göre Adsorpsiyonun Değerlendirilmesi [25].

R_L değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

1.3.1.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) İzotermi

Çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanması için daha kullanışlıdır. Bu izoterm modeline göre tutunan maddenin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır. Kısaca langmuir izoterminin her tabakaya uygulanmış şeklidir [25,87]. BET izoterminin matematiksel ifadesi eşitlik (1.11)'daki gibidir.

$$q_e = \frac{B \times C_e \times Q_0}{(C_s - C_e) \times [1 + ((B-1) \times (C/C_s))]} \quad (1.11)$$

Burada;

C_s : Çözünen doygunluk derişimi (mg/L),

B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

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

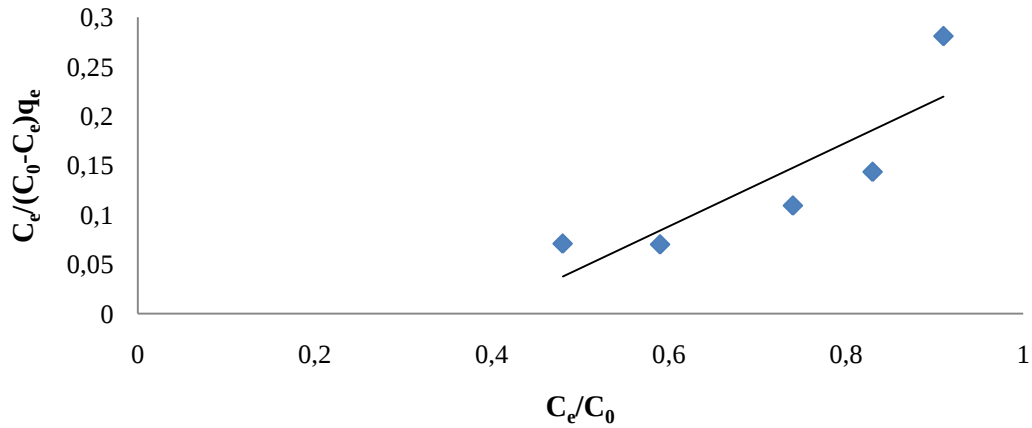
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Q_0 : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g) [25].

Eşitlik (1.11) lineerize edilirse, eşitlik (1.12) elde edilir [88].

$$\frac{C}{(C_s - C) \times q_e} = \frac{(B-1)}{B \times Q_0} + \frac{1}{B \times Q_0} \times \frac{C}{C_s} \quad (1.12)$$

Eşitlik (1.12) yardımıyla değişen C/C_s değerlerine göre $1/(C_s - C)q_e$ grafiğe geçirilirse Şekil 1.3 elde edilir.



Şekil 1.3. BET İzotermi

Elde edilen izoterm grafiği yardımıyla, B ve Q_0 değerleri hesaplanabilmektedir. Burada, doğrunun eksenleri kestiği nokta $1/BQ_0$ değerini ve eğrinin eğimi ise $B-1/BQ_0$ değerini vermektedir [88].

1.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Çözeltide bulunan maddenin adsorplanmasında 4 temel basamak vardır [25, 89-92].

1. Adsorbanı kapsayan bir film tabakasının sınırına doğru adsorbat difüze olur.
2. Adsorbat, adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu).
3. Adsorbat, adsorbanın gözeneklerinde hareket ederek adsorptif yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon).
4. Adsorbat, adsorbanın gözenekli yüzeyine tutunur.

Yeterince karıştırma ile 1. basamak ihmal edilebilir. Ayrıca 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiği için hız sınırlayıcı basamak olamaz. Burada 2. ve 3. basamaklar hız sınırlayıcıdır [25,84,91,92]. Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonu gerçekleştiği ve geri kalan sürelerde parçacık içi difüzyon gerçekleştiği için adsorpsiyon hızını etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu düşünülebilir [25,84,92].

Film difüzyon hız sabiti, Eşitlik (1.13) yardımıyla belirlenebilir.

$$-kt = 2,303 \log C_t/C_0 \quad (1.13)$$

Burada; C_t : Herhangi bir t anında suda kalan madde konsantrasyonu (mg/L),
 C_0 : başlangıçtaki sudaki madde konsantrasyonudur (mg/L) [16,25].

Eşitlik (1.13)'de $-\log(C_t/C_0)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilirse elde edilen grafiklerin ilk 10 dakikadaki kısmının doğrusallığına bakılarak film difüzyon etkisi belirlenebilir. Ayrıca grafiklerin eğimleri yardımıyla film difüzyon hız katsayısı da belirlenebilmektedir [16,25,84,91].

Parçacık içi difüzyon hız sabiti ise eşitlik (1.14) yardımıyla belirlenebilir,

$$-k_p = q_t/t^{0,5} \quad (1.14)$$

Burada; q_t : t anında adsorban tarafından tutulan etken madde miktarıdır (mg/g).

Eşitlik (1.14)'de q_t değerleri zamanın kareköküne karşı grafiğe geçirilirse elde edilen grafiklerin, ilk lineer kısımları dışarıda tutulacak şekilde geriye kalan lineer kısımlarının regresyonu ve denklemin eğiminden parçacık içi difüzyonun etkisi ve hız katsayıları hesaplanır [25,93].

Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

Lagergren birinci dereceden hız eşitliği:

$$\log (q_e - q_t)/q_e = -(k_{1ad} \cdot t)/2,303 \quad (1.15)$$

Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği:

$$t/q_t = (1/k_{2ad} \cdot q_{eq}^2) + (1/q_{eq})t \quad (1.16)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$1/(q_e - q_t) = (1/q_e) + kt \quad (1.17)$$

Burada;

k_{1ad} : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_{2ad} : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g),dır [16,25].

Yukarıdaki eşitlikler yardımıyla, $\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmeleriyle k_{1ad} , k_{2ad} ve k değerleri hesaplanabilmektedir [16,25].

1.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminde dağınmak olan adsorbat molekülleri yüzeyde biriktiği için bir düzen oluşturacak ve entropiyi düşürecektir. Adsorpsiyon işleminin istemli yada istemsiz olduğunun tespiti için eşitlik (1.18) deki ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif olması gerekir [25,94-96].

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (1.18)$$

Burada,

ΔG^0 : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/molK)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin) [25].

ΔG^0 değerini hesaplamak için eşitlik (1.19)'dan faydalanılabilir [95,96].

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c \quad (1.19)$$

Burada;

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

T : Sıcaklık (Kelvin)

K_c : Dağılma Katsayısıdır.

Dağılma katsayısı adsorbatın adsorplanan ve çözeltide kalan kısımlarının derişimlerinin oranını belirler ve Eşitlik 1.20'e göre hesaplanabilir.

$$K_c = C_a / C_e \quad (1.20)$$

Burada;

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonudur (mg/L).

Entalpi ve entropinin Belirlenmesi için ise Eşitlik 1.18 ve 1.19 düzenlenerek Eşitlik 1.21 elde edilebilir.

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (1.21)$$

Eşitlik 1.21 'e göre, $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_c$ grafiğı çizilerek grafiğın eğiminden ΔH° değeri ve ordinatı kesim noktasından ise ΔS° değeri saptanabilir [95,96].

1.4. Konu ile İlgili Çalışmalar

Atıksulardan ilaç etken maddelerinin sorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır, bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir.

Otera *et al.*, polimer adsorbanlar ve aktif karbon ile aspirin etken maddesi olan salisilik asidin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisini, tüm adsorbanlar için belirlemişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığını tespit etmişlerdir [18].

Aksu ve Tunç, aktif olmayan rhizopus arrhizus, aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamurla, penisilin G'nin sorpsiyonunu araştırmışlardır. Penisilin G'nin maksimum sorpsiyonu için uygun koşulları, 35 ° C ve pH=6.0 olarak gözlemlemişlerdir [19].

Ötger *vd.*, doğal zeolitle enrofloxacinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir, çalışmada pH, sıcaklık etkisi incelenmiş, Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk araştırılmıştır. Çalışma sırasında pozitif entalpi değerlerinden dolayı adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu bildirmişlerdir [20].

Ayrancı *vd.*, aktif karbonla halkalı organik asitlerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada benzoik asit, salisilik asit, p-aminobenzoik asit ve nikotinik asit adsorbe edilmeye çalışılmış. Adsorpsiyonun birinci derece hız denkleminin uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun olduğu belirtilmiştir [21].

Bridelli *et al.*, melanin ile gentamisin, methotrexate ve chlorpromazine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Elde edilen sonuçları, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Birçok adsorbatın adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluğunu tespit etmişlerdir [22].

Casas *et al.*, aktif karbonla xanthine türevlerinin adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyonun birinci derece kinetiğe uygun olduğunu ve tersinir olduğunu gözlemlemişlerdir [23].

Mestre *et al.*, sıvı fazdan ibuprofenin giderimi için mantar atıklarından toz aktif karbon hazırlamışlardır. Uygun pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir [24].

Seedher ve Sidhu, çay yapraklarını adsorban olarak kullanmışlar ve cefotaxime sodium, parasetamol, caffeine, chlorpromazine hydrochloride ve metronidazole'nin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini, chlorpromazine hydrochloride için elde etmişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun olduğunu gözlemlemişler ayrıca pH'ın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını belirtmişlerdir [97].

Budyanto *et al.*, aktif karbon ve doğal bentonit ile atıksulardan Amoxicillinin adsorpsiyonunu incelemişler. Çalışmada her iki adsorban için de Langmuir İzotermine uygun olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalarında doğal bentonitin pseudo birinci dereceden izoterme, aktif karbonun da pseudo ikinci dereceden izoterme uyum sağladığı belirtilmiştir [98].

Kabak, diklofenak, parasetamol, ibuprofen ve naproksenin kesikli sistemde canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonla giderimini incelemiştir, ilaçların her birinin belirli oranlarda adsorplandığını belirlemiştir. Giderim verimi ilaç türüne bağlı olarak %40-79 arasında değişim göstermiştir [16].

Savcı, veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunu incelenmiş, Eritromisin etken maddesi dışında diğer etken maddelerin belirli oranlarda adsorplandığını bildirmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyum sağladığı ve kinetik olarak yalancı ikinci derece kinetiği uyduğunu belirtmiştir [25].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı türden adsorbanlar kullanılarak birçok ilaç etken maddesinin sorpsiyonu deneysel olarak çalışılmıştır. Bakteriler tarafından biyosorpsiyon ile ilgili çalışmalarda belli oranlarda (%3-84) ilaç etken maddelerinin tutunduğu görülmüştür. Biyosorpsiyon çalışmaları genellikle konvansiyonel aktif çamur ile yapılmıştır [16,25]. Bu çalışmada aerobik granüllerin çok iyi çökme özelliği sayesinde çamurun sıvı fazdan ayrılması oldukça kolay olduğu için [54,55] diğerlerinden farklı olarak aerobik granüler çamur kullanılması düşünülmüştür.

Aerobik granüler çamurla yapılan adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde; Liu *et al.*, sulardan kadmiyum giderimi için aerobik garnüler çamurla biyosorpsiyon kinetiği çalışmaları yapmışlar. Aerobik granülün kadmiyumu adsorplama kapasitesinin 43-566 mg cd/g granül olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada ayrıca iyi çökebilme özelliklerinden dolayı granüler çamurun sıvı fazdan kolaylıkla ayrılabilceğini belirtmişlerdir [26].

Gao *et al.*, cansız aerobik granüler çamurla sulu çözeltilerden acid yellow 17 boyar maddesini gidermeye çalışmışlar ve granüler çamurun etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [99].

Xu *et al.*, nikelin aerobik granüler çamurla adsorpsiyonunda pH'ın etkeisini incelemişler ve en uygun pH'ı 6 olarak bulmuşlardır [100].

BÖLÜM 2

GEREÇ ve YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılacak Etken Maddelerin Belirlenmesi ve Özellikleri

Literatür çalışması sonucunda, tez çalışmasında kullanılacak ilaç etken maddelerine karar verilmiştir. Bu bağlamda diğer çalışmalar incelenmiş ve literatürde en sık rastlanan yaklaşık 800 ilaç etken maddesi gözden geçirilmiştir. Sonuç olarak çevre açısından risk oluşturacağı düşünülen ve çalışmada kullanılacak olan 4 farklı ilaç etken maddesi seçilmiştir. Bu etken maddelerin belirlenmesindeki en önemli kıstas, PEC/PNEC oranları ve biyolojik olarak parçalanmamaları olarak belirlenmiş ve seçimler buna göre yapılmıştır. İlaç etken maddelerinin özelliklerinin olduğu ayrıntılı bir tablo oluşturulmuş ve bu tablodaki ilaç etken maddeleri çevresel risklerine göre sıralanmıştır. Tablo 2.1’de çalışmada kullanılabilecek ilaç etken maddeleri ve değerlendirmesi mevcuttur.

Tablo 2.1. İlaç Etken Maddelerinin Değerlendirilmesi

İlaç Etken Maddeleri	Türü	Proses	Proses Sonucu	Bulunduğu Yer	PEC/PNEC	Referans
Amoxicillin	Antibiyotik	Biyolojik	Parçalanamaz [101] 0,09% [41]	Evsel AAT Model (STPWIN)	588,2 [9,10]	[9-41,101]
Ciprofloxacin	Antibiyotik	Biyolojik	Parçalanamaz [53]	Evsel AAT	40 [101]	[53,101]
Oxytetracycline	Antibiyotik	Biyolojik	Parçalanamaz [50]	Evsel AAT	26,8 [102]	[50,102]
Sulfamethoxazole	Antibiyotik	Biyolojik	Parçalanamaz [50]	Evsel AAT	11,4 [103]	[50,103]
Thioridazine	Antidepresan	Biyolojik	Parçalanamaz [50]	Evsel AAT	2,59 [102]	[50,103]
Dextropropoxyphene	Analjezik	Biyolojik	Parçalanamaz [50]	Evsel AAT	2,06 [102]	[50,103]
Amitriptyline	Antidepresan	Biyolojik	Parçalanamaz [50]	Evsel AAT	1,29 [101,102]	[50,103]
Metronidazole	Antibiyotik	Biyolojik	Parçalanamaz [10]	Evsel AAT	0,23 [101,102]	[10,101-102]
Naproxen	Analjezik	Biyolojik	Parçalanamaz [10]	Evsel AAT	0,09 [101,102]	[10,101-102]
Erythromycin	Antibiyotik	Biyolojik	Parçalanamaz [50] 0,13 % [47]	Evsel AAT	0,01 [9,10]	[9,10,50]
Diclofenac sodium	Analjezik	Biyolojik	Parçalanamaz [51] 0,09% [47]	Evsel AAT Model (STPWIN)	0,01 [51]	[60,51]

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde en yüksek PEC/PNEC etken maddeler Tablo 2.1'dekilerdir. Tablo 2.1 ayrıntılı olarak incelendiğinde özellikle antibiyotik türdeki ilaç etken maddelerinin çevresel açıdan daha fazla risk taşıdığı görülmektedir.

Çalışmada kullanılmak üzere Tablo 2.1'de görülen Amoxicillin, Ciprofloxacin, Oxytetracycline, Thioridazine etken maddelerinin seçilmesine karar verilmiştir. Bu etken maddelerin granüler çamurda tutunabilirliği her bir etken madde için ayrı ayrı olarak belirlenecektir. Bu etken maddelerden ilk üçü yüksek PEC/PNEC oranlarına göre çevresel açıdan oldukça riskli olduğu görülmektedir. PEC/PNEC oranlarının yüksek olması bu ilaçların çevresel konsantrasyonlarının yüksek olduğu ve en düşük etki konsantrasyonlarının düşük olduğunun bir göstergesidir. Thioridazine etken maddesi ise yüksek PEC/PNEC oranına göre çevresel açıdan riskli olması ve farklı bir ilaç etken madde türü olmasından dolayı çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir

2.1.1. Seçilen İlaç Etken Maddelerinin Özelliklerinin Belirlenmesi

İlaç etken maddelerinin özelliklerinin adsorpsiyona etkisinin belirlenmesinde bunların moleküler yapısı ve büyüklükleri dikkate alınmıştır. Literatür bilgisine ek olarak etken maddelerin molekül yapıları Gaussian Şirketi tarafından üretilen Gaussian 09 paket programı ile optimize edilmiştir. Optimizasyon DFT metoduyla, b3lyp/6-31 G taban seti kullanılarak yapılmıştır. Moleküler büyüklükleri belirlemek için program çıktıları incelenmiş, atomların kartezyen koordinatlarına göre en uçtaki atomların birbirlerine uzaklıkları hesaplanarak moleküllerin büyüklükleri yaklaşık olarak belirlenmiştir [104].

Etken maddelerin biyolojik arıtma sonucu akıbetlerini belirleyebilmek için örnek arayüzü Şekil 2.1'de verilen EPA'nın EPI WEB 4.1 paket programının STP Removal modulünde bekletme süreleri maksimum olarak seçilmiş ve program çıktıları değerlendirilmiştir [105].

EPI Suite - Welcome Screen

File Edit Functions Batch Mode Show Structure Output Fugacity STP Help

PhysProp Previous Get User Save User Search CAS Calculate Clear Input Fields

Draw

Input CAS #: 85721-33-1

Input Smiles: C1CNCCN1c2cc3N(C4CC4)C=C(C(=O)O)C(=O)c3cc2F

Input Chem Name: Ciprofloxacin

Name Lookup

Henry LC: atm-m³/mole Water Solubility: mg/L

Melting Point: Celsius Vapor Pressure: mm Hg

Boiling Point: Celsius Log Kow:

Water Depth: River Lake meters

Wind Velocity: 5 0.5 meters/sec

Current Velocity: 1 0.05 meters/sec

Molecular Weight: 331.35

Mol. For: C17 H18 F1 N3 O3

Results Window

Click here for file save/print options

Chemical Structure:

All Results | KOWWIN | MPBPVP | Water Solubility | ECOSAR | HENRYWIN | KOAWIN | BIOWIN | BioHCwin | AEROWIN | AOPWIN | KOCWIN | HYDROWIN | BCFBAF | Volatilization | STP

CAS Number: 85721-33-1

SMILES: C1CNCCN1c2cc3N(C4CC4)C=C(C(=O)O)C(=O)c3cc2F

CHEM: Ciprofloxacin

MOL FOR: C17 H18 F1 N3 O3

MOL WT: 331.35

EPI SUMMARY (v4.11)

☒ Use 10,000 hr default values

☐ Use BIOWIN output and EPA draft method for assigning half-lives.

☐ Use Half-lives entered below (in hours):

Bio P (primary clarifier): 10000

Bio A (aeration vessel): 10000

Bio S (settling tank): 10000

Guidance for selecting Bio A half-lives:

1 hr = rapid biodegradation

3 hrs = moderate biodegradation

10 hrs = moderate-to-slow biodegradation

30 hrs = slow biodegradation

100 hrs = very slow biodegradation

BIOWIN Half-Life Relationships

	Bio P	Bio A	Bio S
Biowin3 <= weeks + Biowin5 > 0.5	10	1	1
Biowin3 <= weeks	30	3	3
Biowin5 > 0.5	100	10	10
Biowin3 = wk-mo	300	30	30
Biowin3 = months	1000	100	100
Biowin3 = recalcit	10000	10000	10000

Accept Cancel

Şekil 2.1. EPI WEB 4.1 Programı Arayüzü

Çalışmada kullanılan etken maddelerin CAS numaraları programa girdi olarak girildiğinde program kendi kütüphanesinden bu etken madde ile ilgili bir çok özelliği ekleyerek etken maddelerle ilgili sonuçlara varmaktadır.

2.2. Aerobik Granüler Çamurun Kültüve Edilmesi

Aerobik granüler çamur oluşumu için KASKİ atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan floküler çamurla çalışmalar başlatılmıştır. Çalışmalar ardışık kesikli kolon tipi reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 10 cm çapıda ve 40 cm su yüksekliğine sahip silindirik yapıdadır. Reaktörde SİS DOZ marka PRS-G model peristaltik pompalar kullanılmıştır. Pompaların otomasyonu dijital zaman ayarlı prizler yardımıyla yapılmış. pH günlük manuel olarak 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır [54]. Reaktörde kullanılan tüm pompalar kesintisiz güç

kaynağına bağlanmış ve muhtemel elektrik kesintisi durumlarındaki olumsuz etkiler ortadan kaldırılmıştır. Çalışmada kullanılan ardışık kesikli reaktör Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2. Kolon Tipi Ardışık Kesikli Reaktör

Çalışmalarda hem atıksu teminin kolay olması hemde sadece bakterileri beslemek amacı güdüldüğü için sentetik atık su kullanılmıştır. Ayrıca bu sayede bakterilere besin kaynağı olacak atıksuda herhangi bir ilaç etken maddesi karışma riskide ortadan kaldırılmıştır. Çalışmada kullanılan sentetik atıksu ve iz element çözeltisinin her bir litresi için kompozisyonu Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'deki gibidir.

Tablo 2.2. 1 L Sentetik Atıksu Kompozisyonu [63].

Bileşen	Miktar
$C_6H_{12}O_6$	1400 mg
Pepton	400 mg
Et Ekstresi	250 mg
NH_4Cl	200 mg
K_2HPO_4	45 mg
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	25 mg
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	150 mg [41]
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	21 mg
İz Element Çözeltisi	0,1 mL

Tablo 2.3. 1 L İz Element Kompozisyonu [63].

Bileşen	Miktar
H ₃ BO ₃	500 mg
ZnCl ₂	500 mg
MnSO ₄ . H ₂ O	500 mg
(NH ₄) ₆ MoO ₂₄ .4H ₂ O	500 mg
AlCl ₃	500 mg
CuCl ₂	300 mg
CoCl ₂ .6H ₂ O	500 mg
NiCl ₂	500 mg

Çalışmada başlangıç olarak reaktör 6 saatlik bir döngü sürecinde ve 30 dakikalık çökeltim sürelerinde işletilmiş ve daha sonraları çökeltim süresi yaklaşık 2 dakikaya kadar düşürülerek granüler çamuru ortamda hakim kılmak için floküler çamur ortamdan ayrılmıştır [54].

Çalışmada başlangıçta 2 paralel reaktör kullanılmıştır. Bunun sebebi hava hattının tıkanması yada buna benzer herhangi bir olumsuz durumda bakterilerin tamamını kaybetmeden çalışmaya devam edebilmektir. Kullanılan 2 paralel reaktörün günlük işletme koşulları Tablo 2.4'deki gibidir. Reaktörün günlük işletme koşullarındaki parametrelerden KOİ (SM. 5220 D.), AKM (SM. 2540 D.) , UAKM (SM. 2540 E.) ve ÇHİ (SM 2710 D.) parametreleri standart metodlara göre tayin edilmiştir [106]. F/M parametresi ise KOİ ve UAKM parametrelerinden yararlanılarak eşitlik (2.1) yardımıyla türetilmiştir.

$$F/M= Q.S_0/V.X \quad [17]. \quad (2.1)$$

Burada;

Q: Reaktörün günlük debisi (L/gün)

S₀:Reaktöre giren KOİ konsantrasyonu (mg/L)

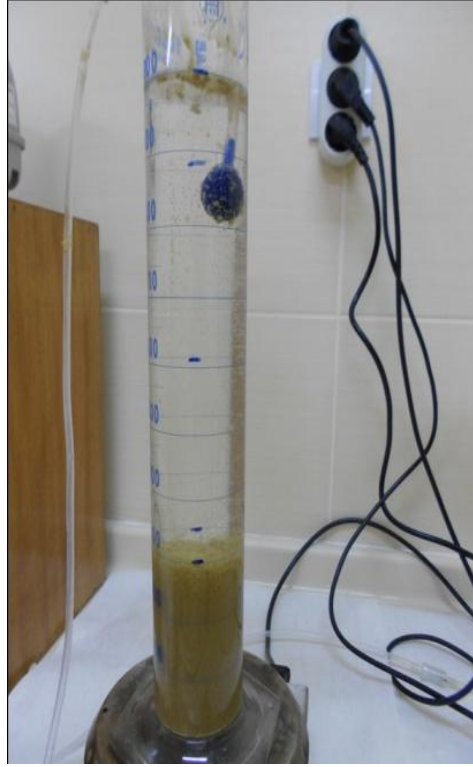
V: Reaktör hacmi (L)

X: Reaktördeki UAKM konsantrasyonudur (mg/L).

Tablo 2.4. Çalışmadaki Kullanılan Reaktörlerin İşletme Koşulları.

Zaman (Gün)	Giriş KOİ (mg/L)		Çıkış KOİ (mg/L)		MLSS (mg/L)		MLVSS (mg/L)		F/M (1/gün)		ÇHİ (mL/g)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	550	570	50	70	2144	1980	1508	1428	0,47	0,51	89	91
2	520	548	27	77								
3	490	526	37	31								
4	589	562	96	69								
5	478	494	20	88								
6	522	496	45	41								
8	540	579	42	21	2080	2100	1479	1612	0,48	0,48	87	86
9	535	554	128	52								
10	561	502	114	88								
11	503	499	68	20								
12	523	562	51	93								
13	489	520	54	41								
15	487	531	54	69	1980	2120	1414	1603	0,51	0,47	76	71
16	547	522	39	22								
19	499	481	41	38								
22	550	507	127	142								
23	552	571	70	81	1894	1965	1542	1489	0,53	0,51	74	71
24	550	576	57	62								
25	492	473	43	52								
26	543	486	20	85								
27	482	469	53	62								
29	489	528	53	105	2120	2115	1551	1440	0,47	0,47	57	57
30	534	546	75	87								
31	526	483	95	121								
32	518	548	79	59								
33	552	484	77	88								
34	471	518	78	94								
36	571	491	85	62	2216	1996	1497	1524	0,45	0,50	54	60
37	548	501	84	63								
38	551	579	126	77								
39	502	541	114	51								
40	528	511	68	95								
41	512	499	88	85								
43	524	520	65	46	1996	1978	1430	1429	0,50	0,51	50	51
44	551	504	100	92								
45	451	474	167	58								
46	469	506	81	61								
47	477	511	73	67								
48	491	488	77	78	2124	2109	1391	1540	0,47	0,47	47	47

Ayrıca paralel reaktörlerin 30. ve 45. günlerde çökeltme hızları incelenmiş ve çökeltme hızlarında artış olduğu görülmüştür. Çökeltme hızı testleri Şekil 2.3’de verilen su çamur arayüzeyinin zaman göre yüksekliğinin ölçülmesi ile bulunmuştur.



Şekil 2.3. Çökeltme Hızı Testindeki Reaktör Görüntüsü.

2.2.1. Granüler Çamurun Özelliklerinin Belirlenmesi

Granüler çamurun oluşumunu anlamak için fiziksel incelemeler yapılmış ve granüler çamurla floküler çamur arasındaki farklılıklar gözlenmiştir. Öncelikle granüler çamurun ve floküler çamurun ışık mikroskobu altında görüntüleri alınmıştır. Daha sonra granüler çamurdaki bakteri popülasyonu hakkında fikir sahibi olmak için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezinde alınmıştır. Yüzey alanının adsorpsiyona etkilerini belirlemek için, granüler çamurun yüzey alanı özellikleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezinde, BET yüzey alanı cihazı ile tayin edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak granüler çamurun çökeltme hızları testleride yukarıda belirtildiği gibi yapılmıştır. Granüler çamurda hangi fonksiyonel grupların bulunduğu

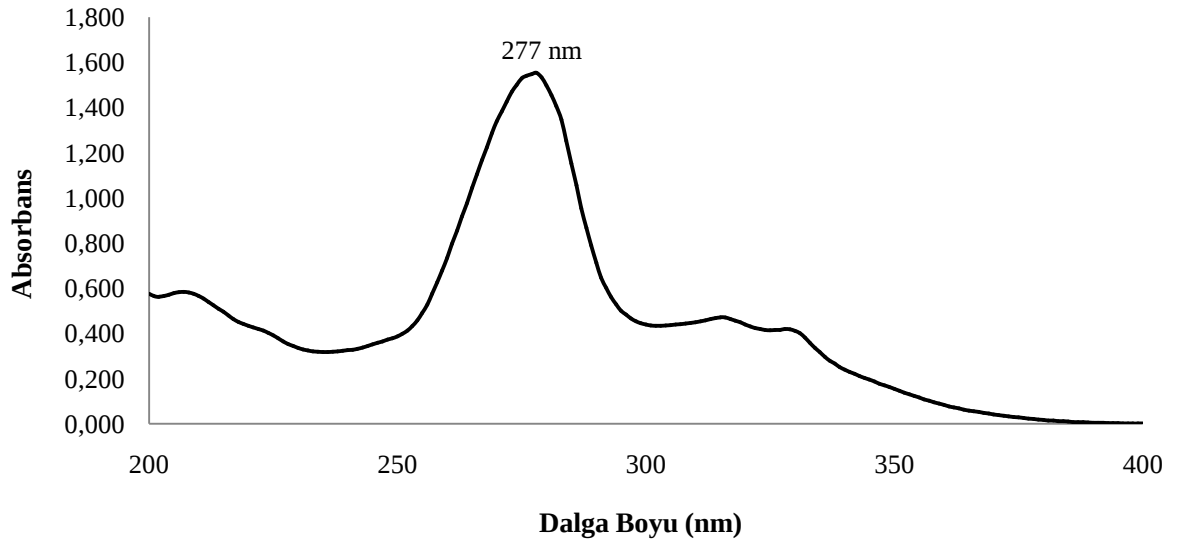
ve bu fonksiyonel grupların adsorpsiyona etkilerini belirlemek ayrıca adsorpsiyonun fiziksel mi ya da kimyasal mı olduğu hakkında fikir sahibi olmak ve bu sayede adsorpsiyonun yapısı etken maddelerin desorbe olma olasılıkları gibi bilgileri elde edebilmek için FT-IR spektrum analizleri Bozok Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde gerçekleştirilmiştir. Spekturumlar Perkin Elmer Spectrum two FTIR spektrometre&ATR' cihazı ile 4000-400 cm^{-1} arası bölgede alınmış ve kaydedilmiştir.

2.3. İlaç Etken Maddelerinin Sulu Çözeltilerde ve Çamur Su Karışımında Ölçülmesi

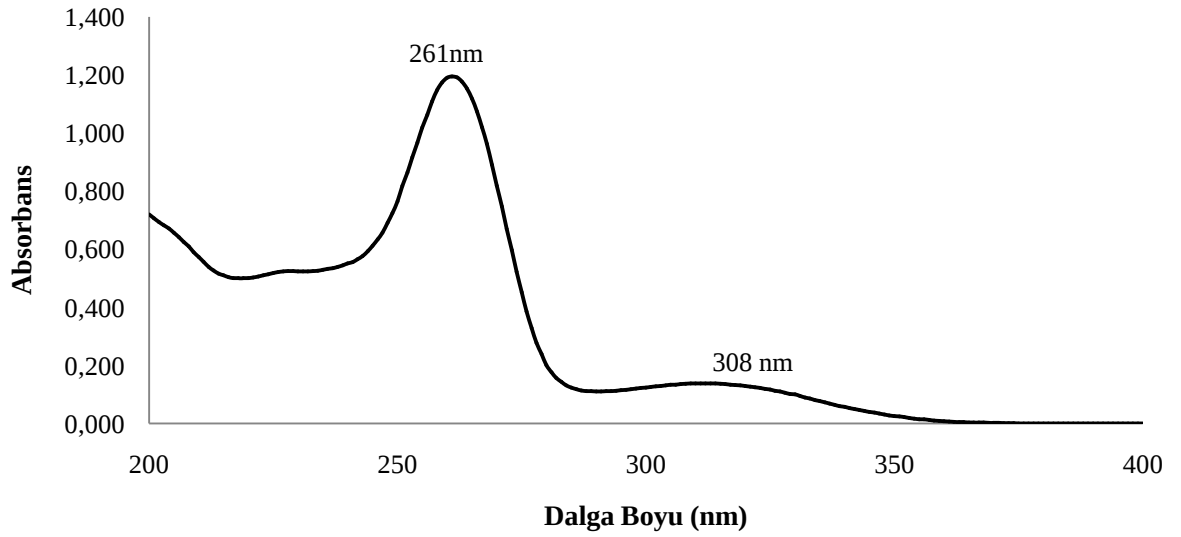
İlaç etken maddelerinin granüler çamura adsorbe olma özellikleri, yapısı ve davranışlarını belirlemek için çalışmalar sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi ilaç etken maddeleri ile granüler çamur arasındaki salt ilişkiyi belirleyebilmektir. Herhangi bir atık su kullanılması durumunda yapılacak çalışmalar sadece o atıksuyu temsil edeceğinden ve atıksu karakteristiğindeki değişimler hatalı sonuçlara sebep olacağından izole bir çalışma ortamında çalışmalar yapılmıştır. İzole bir ortamda adsorban ve adsorbat arasındaki ilişkiler daha kolay anlaşılabilir ve genelleme yapılabilir.

Dikkate alınan ilaç etken maddeleri literatür bilgileri ışığında spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [107-115]. Çalışmada kullanılan etken maddelerden, Amoxicillin AppliChem marka >%99 saflıkta, Ciprofloxacin sigma-aldrich marka >%98 saflıkta, Oxytetracycline sigma-aldrich marka >%99 saflıkta, Thioridazine sigma-aldrich marka >%99 saflıktadır. Stok çözeltiler etken maddelerden günlük olarak hazırlanmış ve gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen derişimler elde edilmiştir.

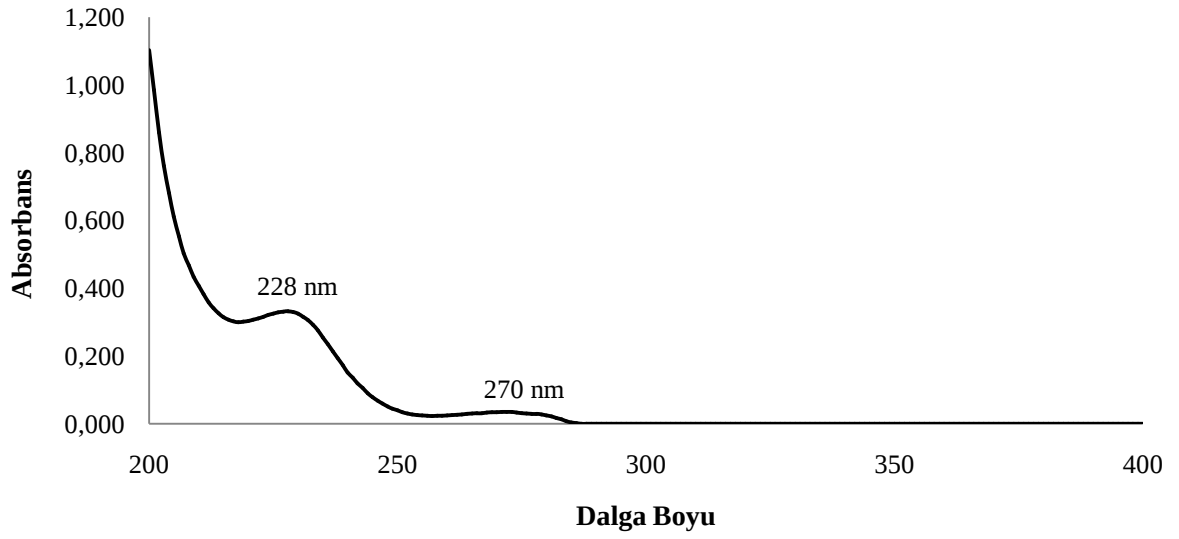
İlaç etken maddelerinin maksimum absorbans yaptıkları dalga boylarını belirlemek için Hach-Lange DR 5000 marka spektrofotometre ile her bir ilaç etken maddesi 200-400 nm aralığında, 2,5 mg/L etken madde konsantrasyonu için, 5 cm ışın yolu uzunluğunda ve spektral bant genişliği 1 nm seçilerek dalga boyu taraması yapılmıştır (Şekil 2.4-2.7). Yapılan dalga boyu taramaları sonucunda ilaç etken maddelerinin ölçümlerinin hangi dalga boyunda yapılacağı belirlenmiştir.



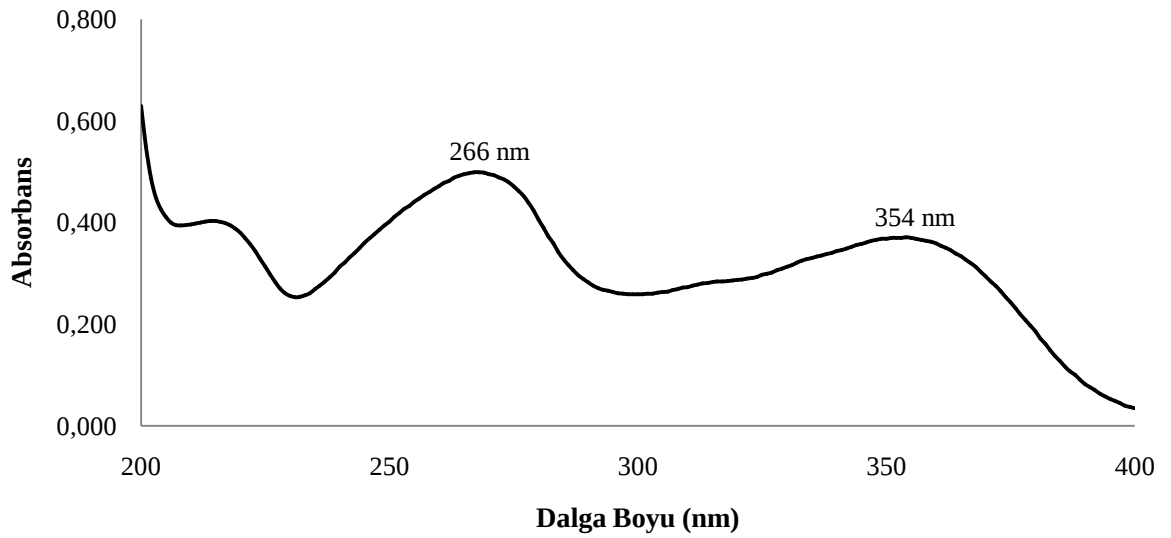
Şekil 2.4 Ciprofloxacin Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması



Şekil 2.5. Thioridazine Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması



Şekil 2.6. Amoxicillin Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması



Şekil 2.7. Oxytetracycline Etken Maddesi için Dalga Boyu Taraması

İlaç etken maddelerinin maksimum absorbands yaptıkları dalga boylarını belirlemek için yapılan spektrum taramaları incelendiğinde Ciprofloxacin etken maddesinin maksimum absorbands yaptığı dalgaboyu 277 nm olarak bulunmuştur. Thioridazine etken maddesi incelendiğinde 308 ve 261 nm dalga boylarında karakteristik iki pik verdiği gözlenmektedir. Amoxicillin etken maddesi 228 nm ve 270 nm’de iki pik vermiştir.

Oxytetracycline etken maddesi ise 354 nm ve 266 nm’de iki karakteristik pik vermiştir. İlaç etken maddelerinin dalga boyu taramalarındaki maksimum absorbans yaptıkları dalga boyları literatürdeki değerlerle uygun olduğu görülmektedir [107-115].

Daha sonra etken maddelerin maksimum absorbans yaptığı dalga boylarının her biri için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrileri ve kör çözelti okumaları sayesinde ilaç etken maddelerinin her bir dalga boyu için gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrileri oluşturulurken ve kör okumalarında biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan granüler çamur üst sıvısından alınan su kullanılmış ve ölçüm sonuçlarına granüler çamurdan oluşacak pozitif ve negatif girişimler bertaraf edilmeye çalışılmıştır. İlaç etken maddelerinin her biri için her bir dalga boyunda kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve her bir dalga boyu için 25 adet kör absorbans okuması yapılmış ve bu absorbansların standart sapmaları hesaplanmıştır. Daha sonra ilaç etken maddeleri için her bir dalga boyunda tayin ve gözlenebilme sınırları 3S/b ve 10S/b formüllerine göre hesaplanmıştır [116-117]. Burada; S, kör absorbans okumalarının standart sapması, b ise kalibrasyon doğrusunun eğimidir.

İlaç etken maddelerinin her biri için maksimum absorbans yaptıkları dalga boylarına göre tayin ve gözlenebilme sınırı Tablo 2.5’de gösterilmektedir.

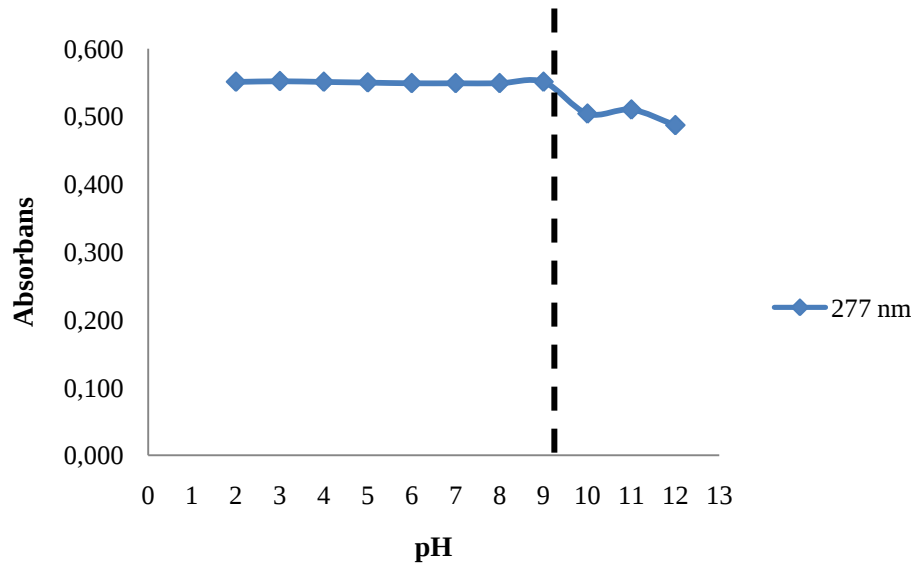
Tablo 2.5. Farklı Dalga Boylarında İlaç Etken Maddelerinin Tayin ve Gözlenebilme Sınırları.

	Amoxicillin		Ciprofloxacin	Thioridazine		Oxytetracycline	
Dalga Boyu (nm)	228	270	277	308	261	354	266
R ²	0,9989	0,9995	0,9997	0,9999	0,9998	0,9999	1,0000
SS	0,0592	0,0041	0,0048	0,0033	0,0041	0,0016	0,0042
Eğim	0,1217	0,0167	0,5859	0,0548	0,4652	0,1419	0,1984
G.S* (mg/L)	1,459	0,734	0,024	0,183	0,027	0,034	0,063
T.S** (mg/L)	4,864	2,447	0,081	0,610	0,089	0,114	0,211

*G.S:Gözlenebilme sınırı, ** T.S:Tayin sınırı

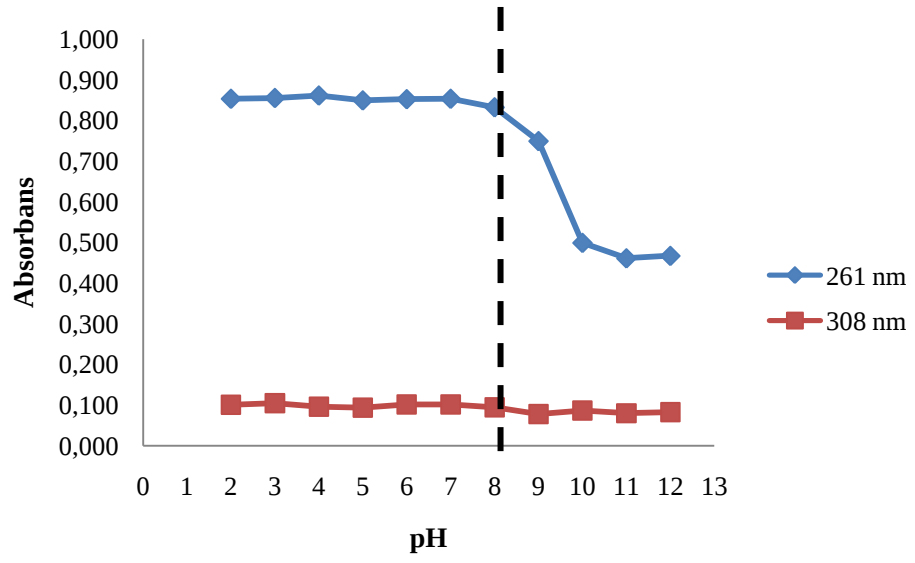
İlaç etken maddelerinin tayin sınırları belirlendikten sonra biyosorpsiyon çalışmalarının bu sınırlar içerisinde bulunmasına dikkat edilmiştir. İlaç etken maddelerinin sulu çözeltilerde ölçümlerinde iki ayrı pik veren etken maddeler için her iki dalga boyunda da ölçüm yapılmış ve sonuçlar birbiriyle kıyaslanmıştır.

Biyosorpsiyon çalışmalarında pH'ın biyosorpsiyon üzerinde etkisi taranacağı için, ilaç etken maddelerinin sulu çözeltilerinde değişen pH'larda konsantrasyon değişiminin olup olmadığının gözlenmesi için ilaç etken maddesi çözeltileri farklı pH'larda absorbansa dayalı ölçülerek pH'ın ilaç etken maddesinin tayinine etkisi araştırılmıştır. İlaç etken maddelerinin farklı pH'larda absorbans ölçümleri Şekil 2.8-2.11'de verilmektedir.



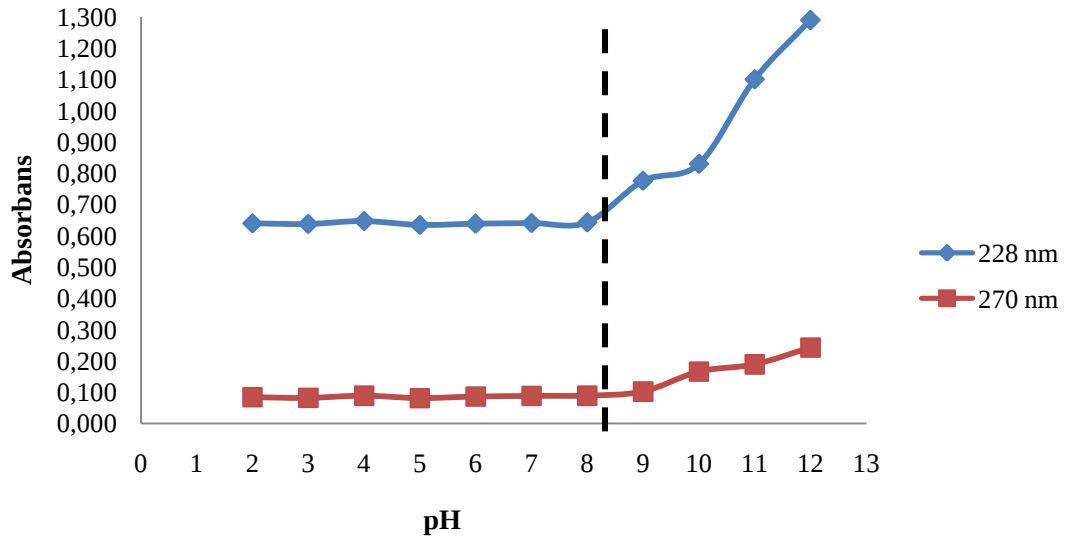
(C:1 mg/L)

Şekil 2.8. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri



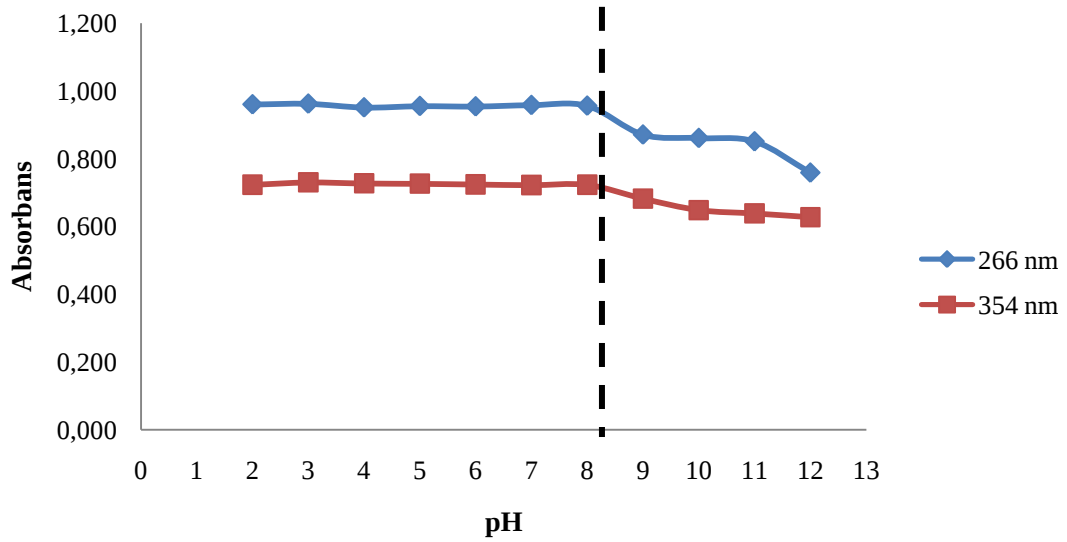
(C:2 mg/L)

Şekil 2.9. Thioridazine Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri



(C:5 mg/L)

Şekil 2.10. Amoxicillin Etken Maddesi için Farklı pH'larda Absorbans Ölçümleri



(C:5 mg/L)

Şekil 2.11. Oxytetracycline Etken Maddesi için Farklı pH’larda Absorbans Ölçümleri

Farklı pH’larda yapılan absorbans ölçümlerine göre, oxytetracycline ve Amoxicillin etken maddeleri için pH=8 değerinin üzerinde, Thioridazine etken maddesi için pH:7 değerinin üzerinde ve Ciprofloxacin etken maddesi için pH:9 değerinin üzerinde analiz yapmak hatalı sonuçlar oluşturacağı düşünülmektedir. Bundan dolayı biyosorpsiyon deneylerinde pH’ın biyosorpsiyonu etkisi incelenirken yukarıda belirtilen pH değerlerinin üzerine çıkılmamıştır.

2.2. Biyosorpsiyon Çalışmaları

Granüler çamur için yapılan biyosorpsiyon testleri, 100 mL’lik erlen içerisinde toplam 80’er mL’lik çamur ve ilaç çözeltilerinin karışımının orbital çalkalayıcılarda farklı karıştırma hızları, pH, başlangıç konsantrasyonları ve süre denemeleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. İstenilen derişimlerdeki ilaç çözeltileri son hacim 80 mL olacak şekilde hesaplanmış ve stok çözeltilerden mikropipet yardımıyla erlene eklenmiştir. Daha sonra karışımın kuru katı kütlesinde 0,1 gram adsorban olacak şekilde çamur ilavesi yapılmış ve 80 mL’ye safsu ile tamamlanmıştır.

Çalışmalarda kullanılan heidolph marka unimax 1010 model çalkalayıcı Şekil 2.12’deki gibidir. İşlem sonrası karışım nüve marka NF 1200 model santrifüj ile santrifüjlenmiş (4000 rpm, 20 dk) üstteki duru fazdan alınan örneklerle ölçüm yapılmıştır [16,25].



Şekil 2.12. Orbital Çalkalayıcı

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1. Çevresel Risk Taşıyan Etken Maddelerin Özellikleri

Çalışmalar sonucunda çevre açısından risk oluşturacağı düşünülen ve çalışmada kullanılacak olan 4 farklı ilaç etken maddesi seçilmiştir. Çalışmada kullanılacak etken maddeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

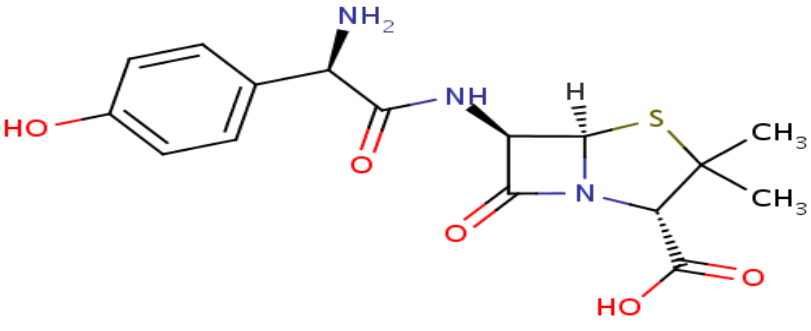
Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Etken Maddeler

İlaç Etken Maddeleri	Türü	PEC/PNEC
Amoxicillin	Antibiyotik	588,2 [30,31]
Ciprofloxacin	Antibiyotik	40 [60]
Oxytetracycline	Antibiyotik	26,8 [61]
Thioridazine	Antidepresan	2,59 [61]

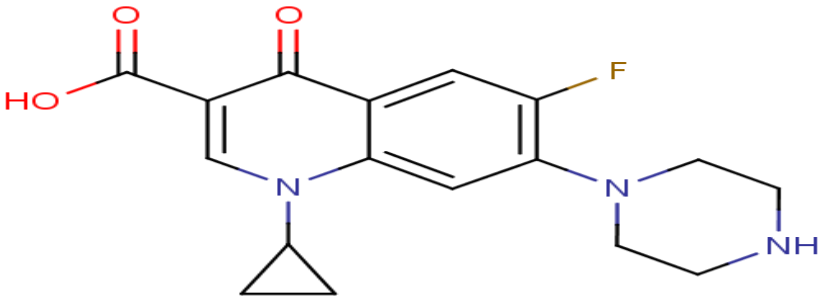
Seçilen etken maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hem literatür bilgileriyle hemde gaussian 0.9 ve EPI WEB 4.1 paket programlarıyla belirlenmiştir.

Çalışmalarda kullanılan etken maddelerin özellikleri Tablo 3.1-3.4’deki gibidir.

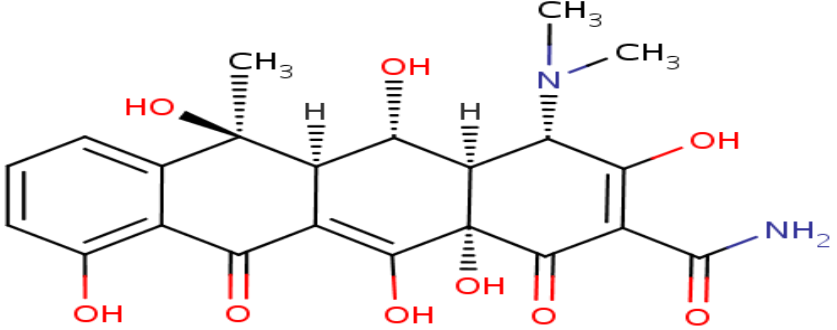
Tablo 3.1. Amoxicillin Etken Maddesinin Özellikleri [118].

Moleküler Yapı	
CAS NO	26787-78-0
Kapalı Formül	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Moleküler Ağırlık	365,404 gr/mol
IUPAC Adı	(2S,5R,6R)-6-[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphenyl)acetamido]-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylic acid
Taksonomi	Organik Molekül, Heterosiklik Yapı, Laktam, Beta Laktam
Erime Noktası	194 °C
Suda Çözünürlüğü	3430 mg/L

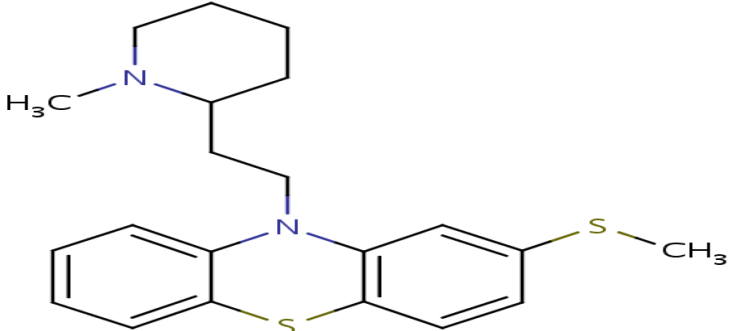
Tablo 3.2. Ciprofloxacin Etken Maddesinin Özellikleri [119].

Moleküler Yapı	
CAS NO	85721-33-1
Kapalı Formül	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Moleküler Ağırlık	331.3415
IUPAC Adı	1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid
Taksonomi	Organik Molekül, Heterosiklik Yapı, Quinolines, Quinoline Carboxylic Acids
Erime Noktası	255-257 °C
Suda Çözünürlüğü	3x10 ⁻⁴ mg/L

Tablo 3.3. Oxytetracycline Etken Maddesinin Özellikleri [120].

Moleküler Yapı	
CAS NO	79-57-2
Kapalı Formül	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉
Moleküler Ağırlık	460.434 gr/mol
IUPAC Adı	(4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-(dimethylamino)-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydrotetracene-2-carboxamide
Taksonomi	Organik Molekül, Benzenoids, Acenes, Naphthacenes
Erime Noktası	184.5
Suda Çözünürlüğü	313 mg/L

Tablo 3.4. Thioridazine Etken Maddesinin Özellikleri [121].

Moleküler Yapı	
CAS NO	50-52-2
Kapalı Formül	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ S ₂
Moleküler Ağırlık	370.575 gr/mol
IUPAC Adı	10-[2-(1-methylpiperidin-2-yl)ethyl]-2-(methylsulfanyl)-10H-phenothiazine
Taksonomi	Organik Molekül, Heterosiklik Yapı, Benzothiazines, Phenothiazines
Erime Noktası	73 ⁰ C
Suda Çözünürlüğü	0.0336 mg/L

Çalışmada kullanılacak etken maddelerin konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerindeki akıbetleri hakkında fikir sahibi olmak için EPA tarafından geliştirilmiş olan EPI WEB 4.1

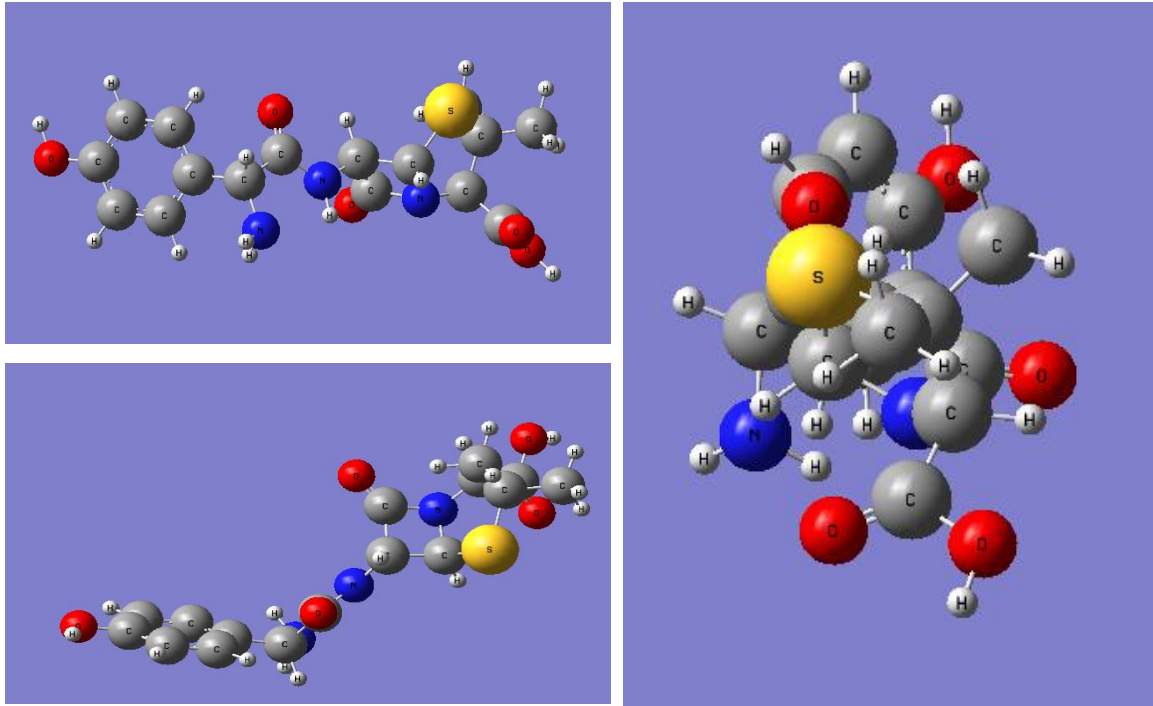
programı kullanılarak etken maddelerin biyolojik arıtımla arıtılabilirliği sorusuna cevap aranmıştır [41]. EPI WEB program çıktıları Tablo 3.5’ deki gibidir.

Tablo 3.5. Etken Maddelerin Konvansiyonel Biyolojik Arıtma Sonucu Giderim Oranları

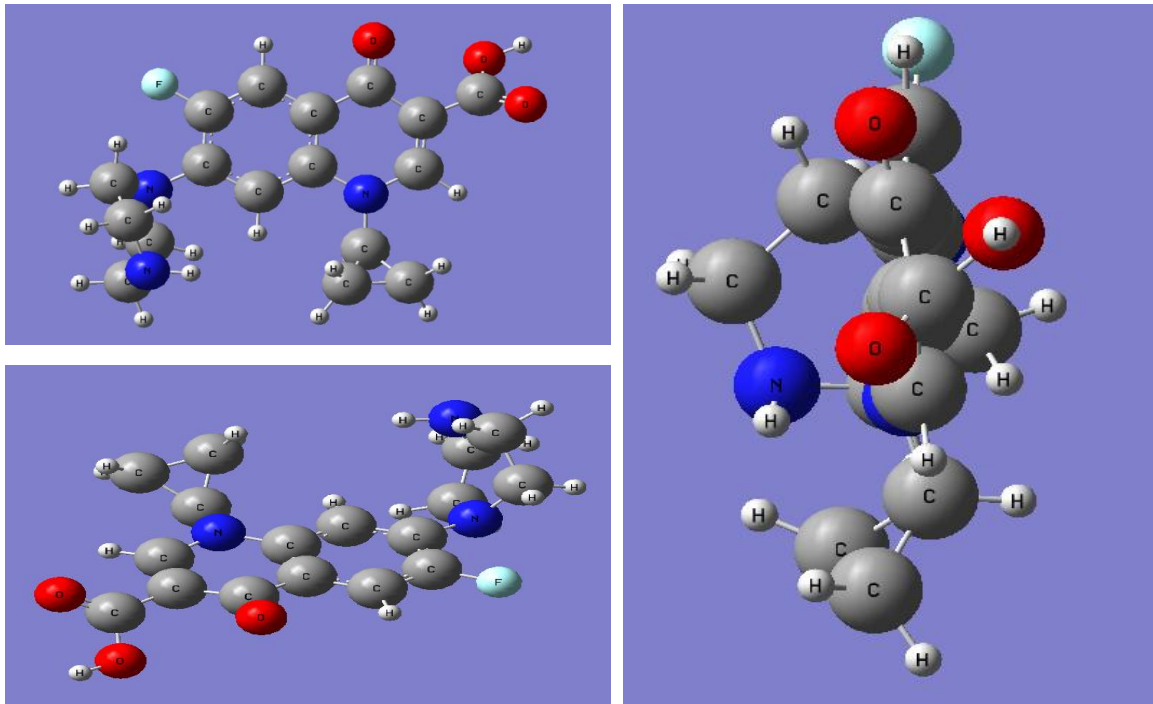
Amoxicillin		Ciprofloxacin	
Total Removal:	1.88 %	Total Removal:	1.85 %
Total Biodegradation:	0.09 %	Total Biodegradation:	0.09 %
Total Sludge Adsorption:	1.78 %	Total Sludge Adsorption:	1.76 %
Total to Air:	0.00 %	Total to Air:	0.00 %
Oxytetracycline		Thioridazine	
Total Removal:	1.85 %	Total Removal:	91.68 %
Total Biodegradation:	0.09 %	Total Biodegradation:	0.77 %
Total Sludge Adsorption:	1.75 %	Total Sludge Adsorption:	90.91 %
Total to Air:	0.00 %	Total to Air:	0.00 %

Tablo 3.5 incelenecek olursa, etken maddelerin hepsinin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca arıtma çamurlarına adsorpsiyon yüzdeleri de Thioridazine etken maddesi hariç oldukça düşüktür.

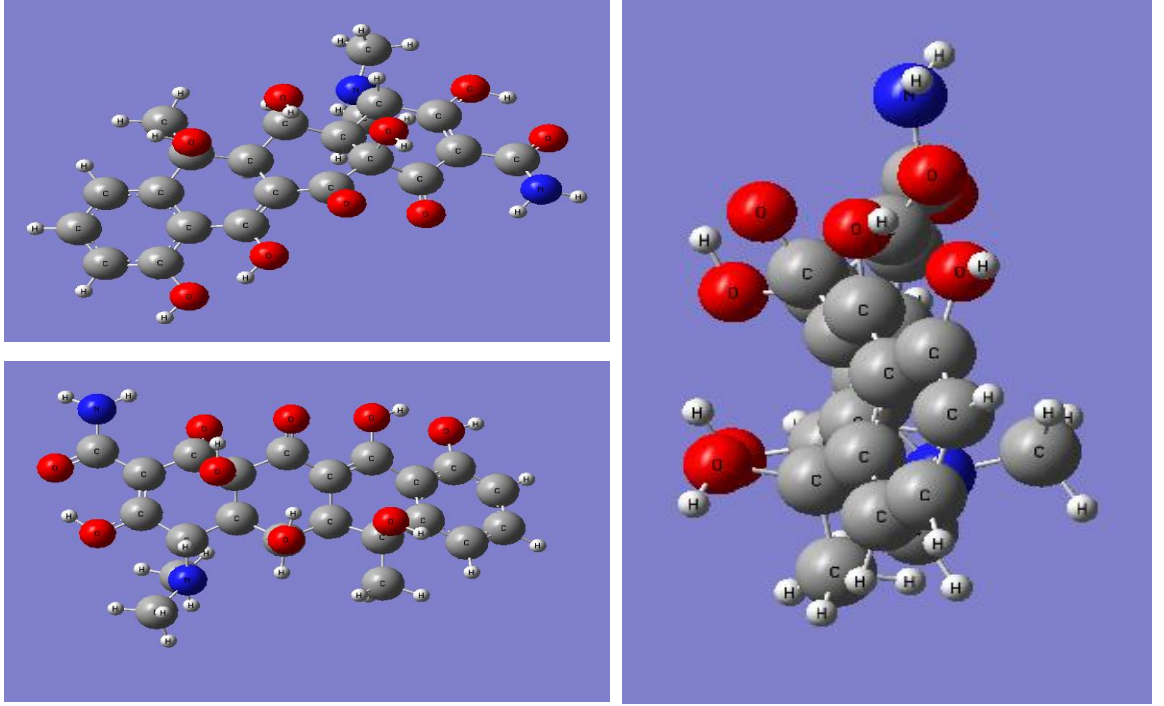
Çalışmada kullanılan etken maddelerin 3 boyutlu moleküler yapıları ve büyüklüklerinin adsorpsiyona etkilerini araştırmak için etken maddeler Gaussian 09 programında optimize edilmiş ve en kararlı molekül yapıları elde edilmiştir. Etken maddelerin kararlı molekül yapıları ve moleküler büyüklükleri Şekil 3.2-3.5 ve Tablo 3.6 da verilmiştir.



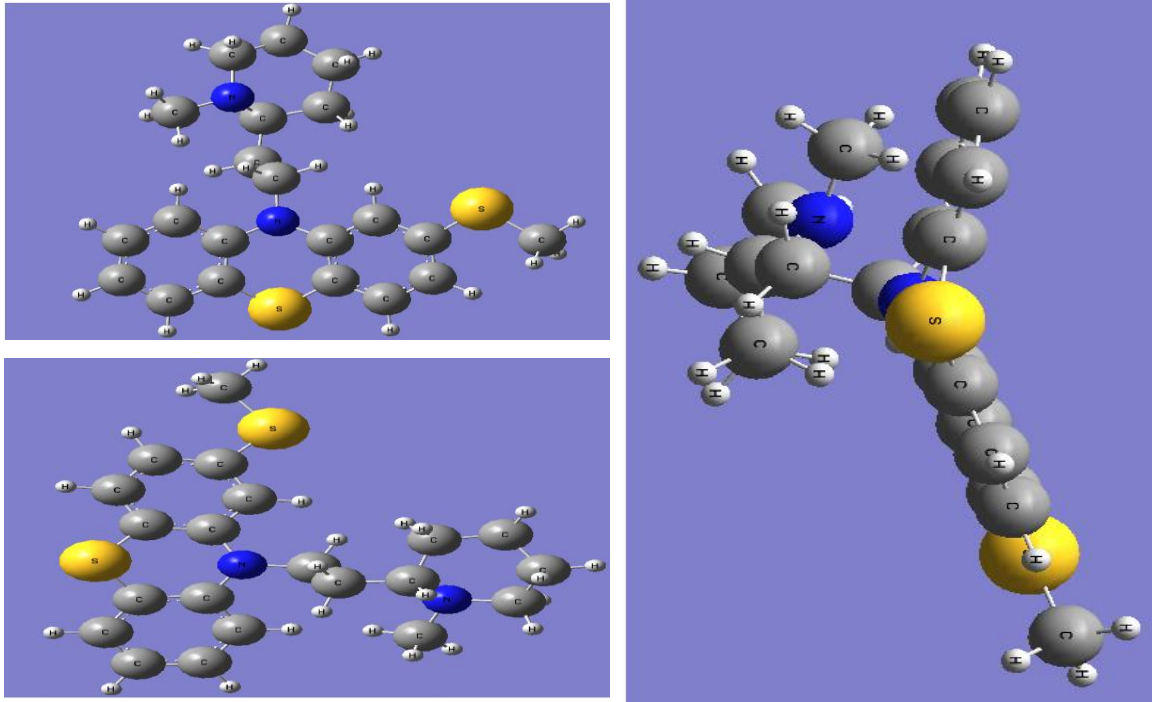
Şekil 3.2. Amoxicillin Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.



Şekil 3.3. Ciprofloxacin Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.



Şekil 3.4. Oxytetracycline Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.



Şekil 3.5. Thioridazine Etken Maddesinin Kararlı Moleküler Yapısı ve Farklı Açılardan Görüntüsü.

Tablo 3.6. Etken Maddelerin Moleküler Büyüklükleri.

	ΔX (nm)	ΔY (nm)	ΔZ (nm)
Amoxicillin	1,4761	0,5975	0,4434
Ciprofloxacin	1,2347	0,7860	0,3601
Oxytetracycline	1,2616	0,8240	0,5320
Thioridazine	1,1362	1,0148	0,4387

3.2. Aerobik Granüler Çamurun Özellikleri

Çalışmada adsorpsiyon amacıyla kullanılan aerobik granüler çamur laboratuvar ortamında sentetik atıksu ile beslenerek kültüve edilmiştir. Aerobik granüler çamurun yüzey alanı ve çökeltim hızı testleri yapılmış daha sonrada, morfolojik görüntüsünün elde edilmesi için ışık mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış ve çeşitli resimleri çekilmiştir.

Çökeltme hızı testleri reaktörün üst inter fazının zaman göre değişimi yardımıyla saptanmış ve çeşitli günlerdeki hızlar belirlenmiştir. Granüler çamur oluşumu gözlemlenirken çökeltme hızları da artış gözlenmiştir. Reaktörlerdeki çamurların farklı günlerdeki çökeltim hızları Tablo 3.7'deki gibidir.

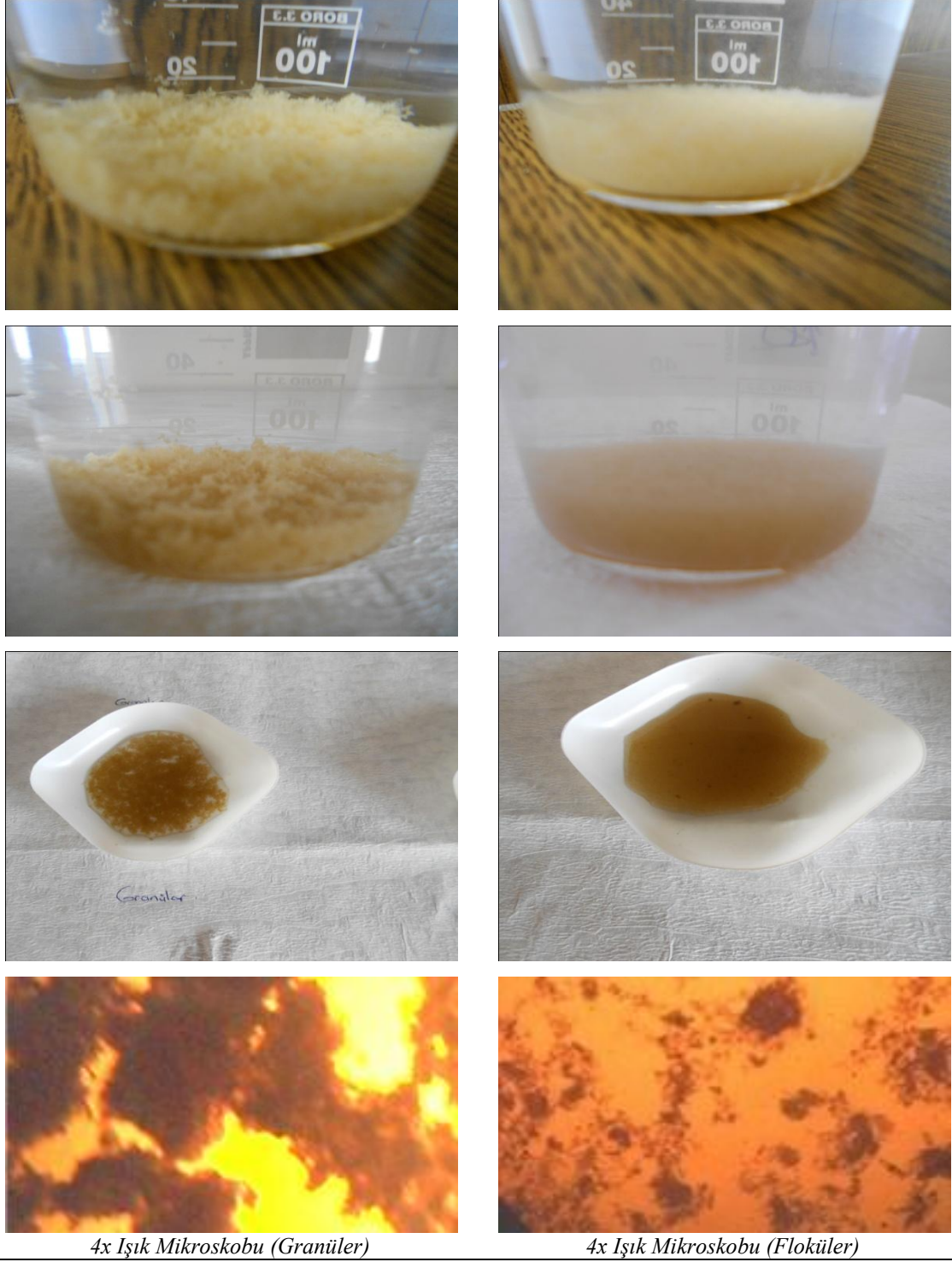
Tablo 3.7. Reaktörlerdeki Çamurların Çökme Hızları

	A	B
Ortalama Hız (m/sa) (30. Gün)	14,52	14,10
Ortalama Hız (m/sa) (45. Gün)	15,36	15,84
Ortalama Hız (m/sa) (90. Gün)	37,36	39,21

Özellikle 90. günde Tablo 3.7'deki çökeltme hızları floküler çamurdan (8-10 m/sa) oldukça hızlıdır. Granüler çamurla yapılan çökeltme testlerinde ortalama hızlarının yaklaşık 30-70 m/sa olduğu gözlenmiştir [54,55]. Çökeltme hızlarındaki iyileşme ve granüler çamurun oluştuğunun göstergesidir.

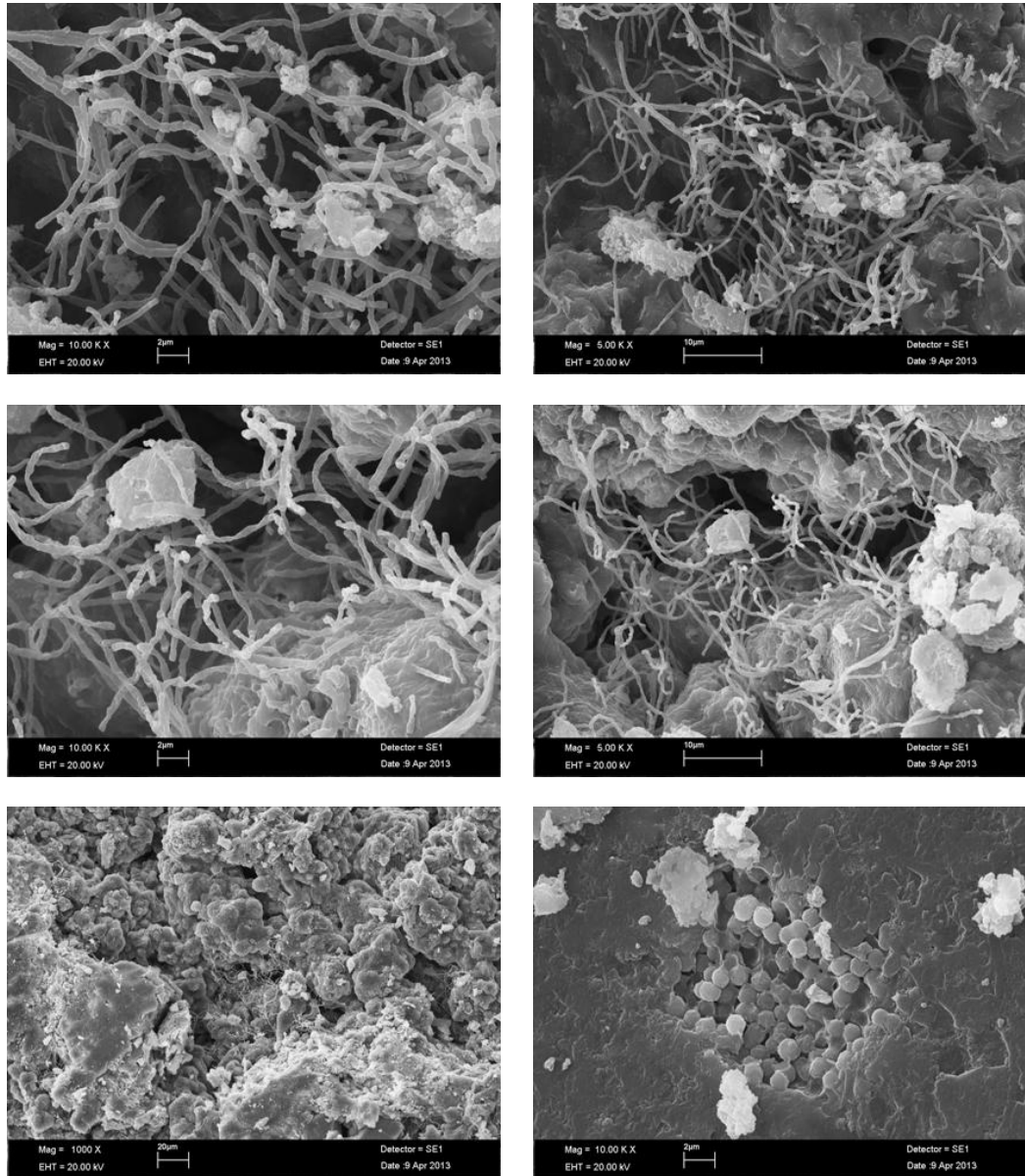
Granüler çamurun oluşumunu görsel olarak gözlemleyebilmek için granüler çamurun ve floküler çamurun hem mikroskop altında hem de fotoğraf makinesinde görüntüleri alınmıştır. Alınan görüntüler sonucu granüler çamurun morfolojik olarak oldukça farklı

olduğu gözlemlenmektedir. Granüler çamur ile floküler çamur arasındaki görsel farklılıklar Şekil 3.6'daki gibidir.



Şekil 3.6. Granüler Çamur ile Floküler Çamur Arasındaki Görsel Farklılıklar

Daha sonra kurutulmuş granüler çamur örneklerinin yapısı anlaşılması açısından Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde SEM görüntüleri alınmıştır. Çamurun SEM görüntüleri Şekil 3.7’deki gibidir.



Şekil 3.7. Çalışmada Kullanılan Aerobik Granüler Çamurun SEM Görüntüleri

Granüler çamurda farklı mikroorganizma yapılarının mevcut olduğu görülmektedir. Granüler çamur içerisinde daha çok filamentli mikroorganizmaların olduğu fakat bir kısım kok tipi mikroorganizmalarında bulunduğu görülmektedir.

Granüler aktif çamurun yüzey alanını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezinde granüler çamurun BET yüzey alanı testi uygulanmıştır. Yüzey alanı testleri konu 2.2.1’de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı testi sonucunda granüler çamurun özellikleri Tablo 3.8’deki gibidir.

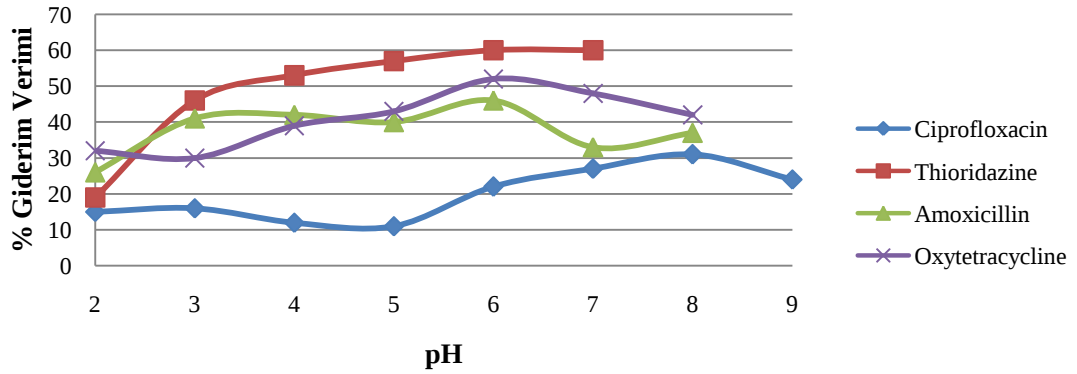
Tablo 3.8. Granüler Çamurun Yüzey Özellikleri

BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)
14,7442	0,063911	17,41344

3.3. Biyosorpsiyona Etki Eden Fiziksel ve Kimyasal Parametreler

3.3.1. Biyosorpsiyona pH’ın Etkisinin Taranması

Biyosorpsiyon çalışmalarında ortam pH’ı değerinin ilaç etken maddelerinin biyosorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve ilaç etken maddelerinin farklı pH’lar için giderim verimleri belirlenmiştir (Şekil 3.8).

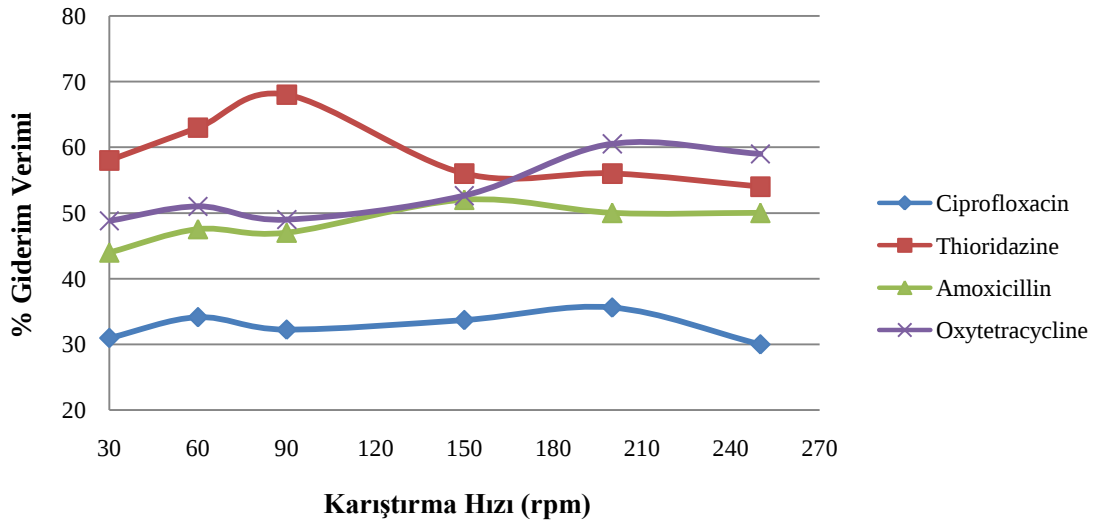


(Ciprofloxacin, Thioridazine, Oxytetracycline; $C_0=5$ mg/L, Amoxicillin: $C_0=10$ mg/L, $t:60$ dk., $V:100$ rpm, $T:20^\circ\text{C}$)

Şekil 3.8. İlaç Etken Maddeleri için pH’ın Giderim Verimine Etkisi

3.3.2 Biyosorpsiyona Karıştırma Hızının Etkisinin Taranması

Biyosorpsiyon için en uygun pH değerleri belirlendikten sonra biyosorpsiyon işlemi en uygun pH'larda her bir etken madde için farklı karıştırma hızlarında 1 saat gerçekleştirildi ve en uygun karıştırma hızları belirlendi. İlaç Etken maddelerinin biyosorpsiyonuna karıştırma hızlarının etkisi Şekil 3.9'da verilmiştir.

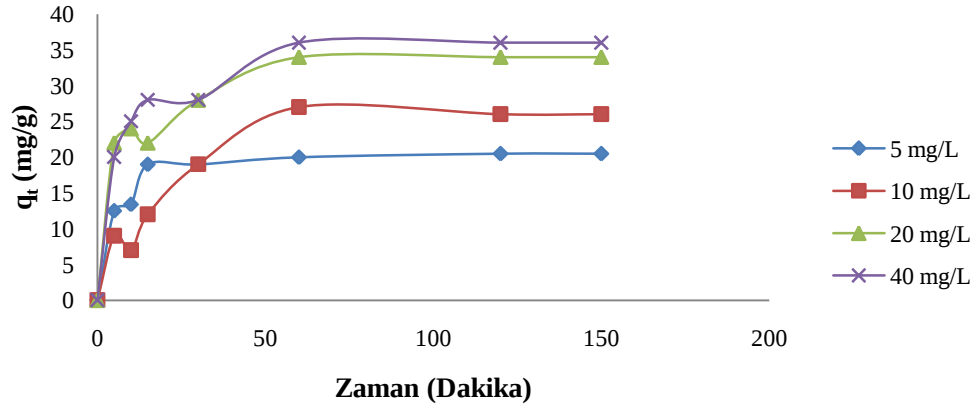


(Ciprofloxacin, Thioridazine, Oxytetracycline; $C_0=5$ mg/L, Amoxicillin: $C_0=10$ mg/L t:60dk., T:20°C)

Şekil 3.9. İlaç Etken Maddeleri için Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi.

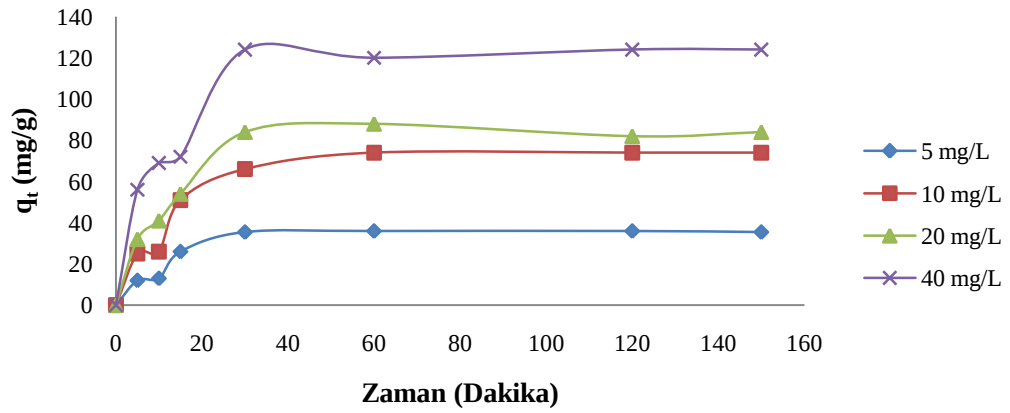
3.3.3. Başlangıç Etken Madde Konsantrasyonu ve Zaman Taraması

İlaç etken maddelerinin biyosorpsiyonu için en uygun karıştırma hızları ve pH'lar belirlendikten sonra bu etken maddelerin başlangıç konsantrasyonlarının ve zamanın etkisinin belirlenmesi için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 150 dakikalık temas süresinde biyosorpsiyon çalışmaları yapılmış ve 1 gram adsorban için giderilen etken madde miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. İlaç etken maddelerinin zaman ve konsantrasyon etkileri Şekil 3.10-3.13'te gösterilmiştir.



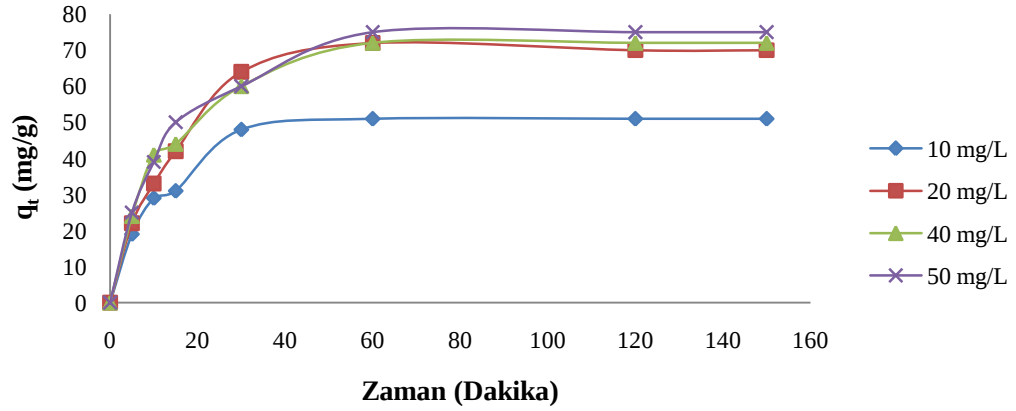
(Karıştırma Hızı: 200 rpm, pH: 8, t: 150 dk., T: 20°C)

Şekil 3.10. Ciprofloksasin Etken Maddesi için Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında 1 Gram Adsorban için Tutulan Etken Maddenin Zaman Karşı Değişimi.



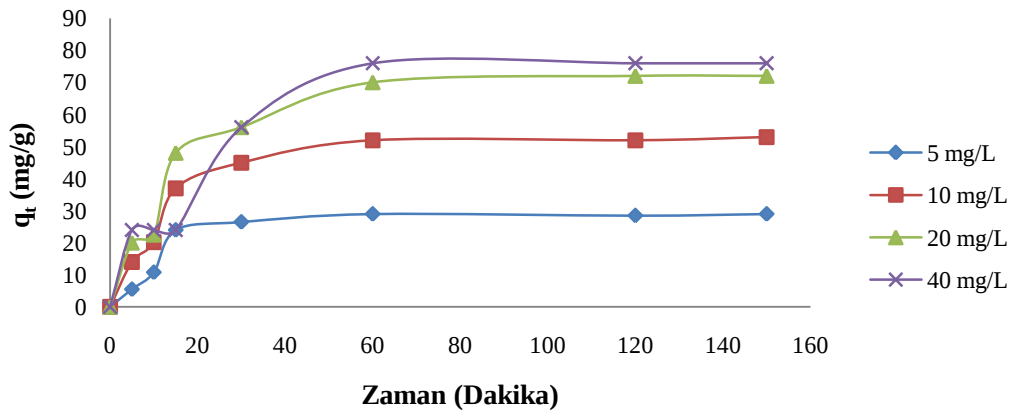
(Karıştırma Hızı: 90 rpm, pH: 6, t: 150 dk., T: 20°C)

Şekil 3.11. Tioridazin Etken Maddesi için Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında 1 Gram Adsorban için Tutulan Etken Maddenin Zaman Karşı Değişimi.



(Karıştırma Hızı: 150 rpm, pH:6, t:150 dk., T:20°C)

Şekil 3.12. Amoxicillin Etken Maddesi için Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında 1 Gram Adsorban için Tutulan Etken Maddenin Zaman Karşı Değişimi.

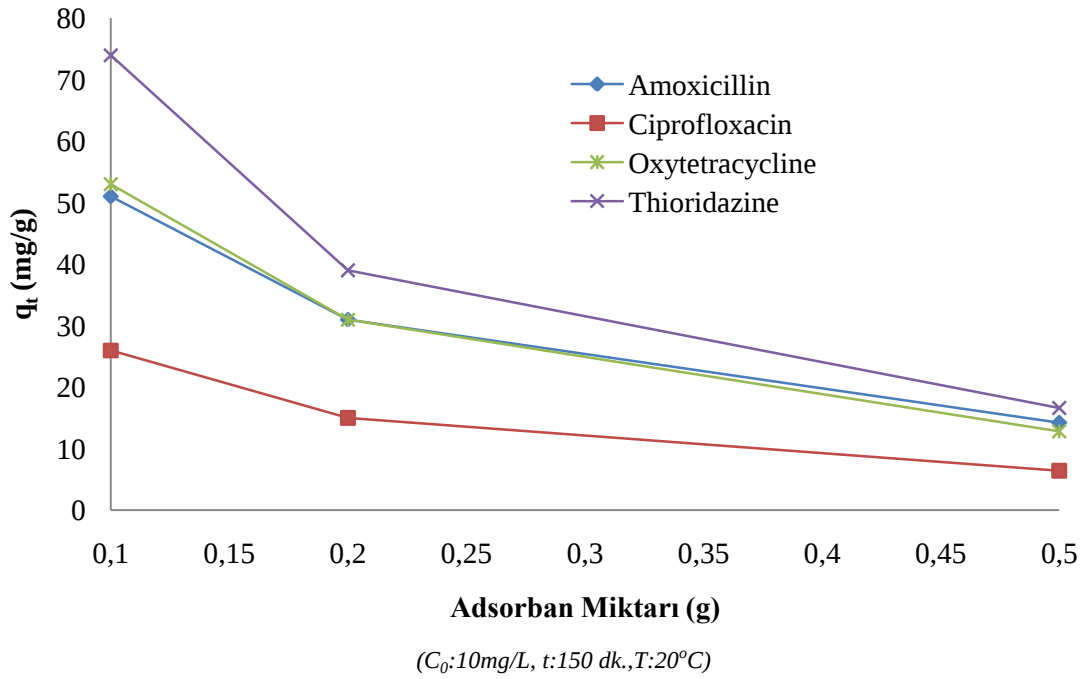


(Karıştırma Hızı: 200 rpm, pH:6, t:150 dk., T:20°C)

Şekil 3.13. Oxytetracycline Etken Maddesi için Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında 1 Gram Adsorban için Tutulan Etken Maddenin Zaman Karşı Değişimi.

3.3.4. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

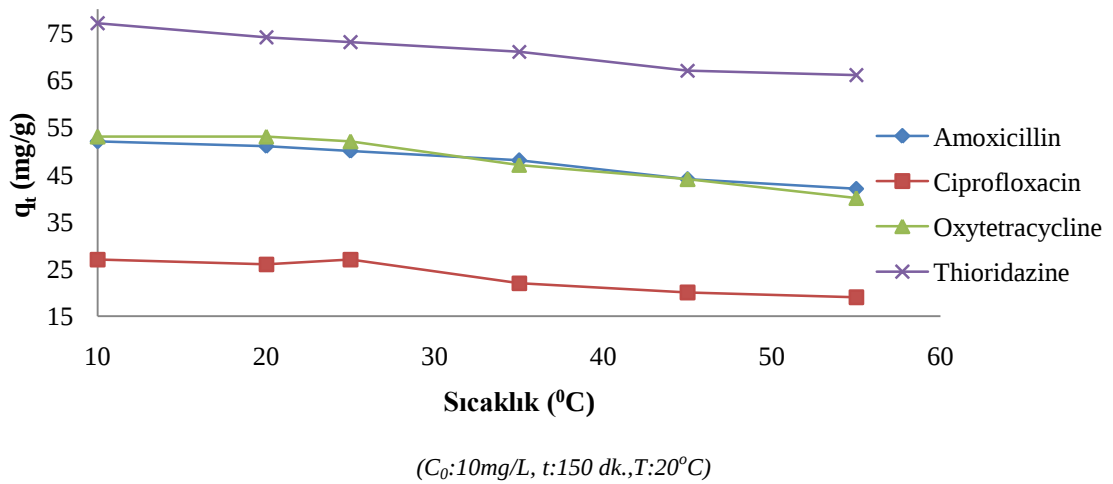
Başlangıç etken madde konsantrasyonu 10 mg/L seçilerek, 0,1, 0,2, 0,5 gram adsorban madde kullanılarak adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban maddenin adsorpsiyona etkisi Şekil 3.14'deki gibidir.



Şekil 3.14. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkilerinin Belirlenmesi

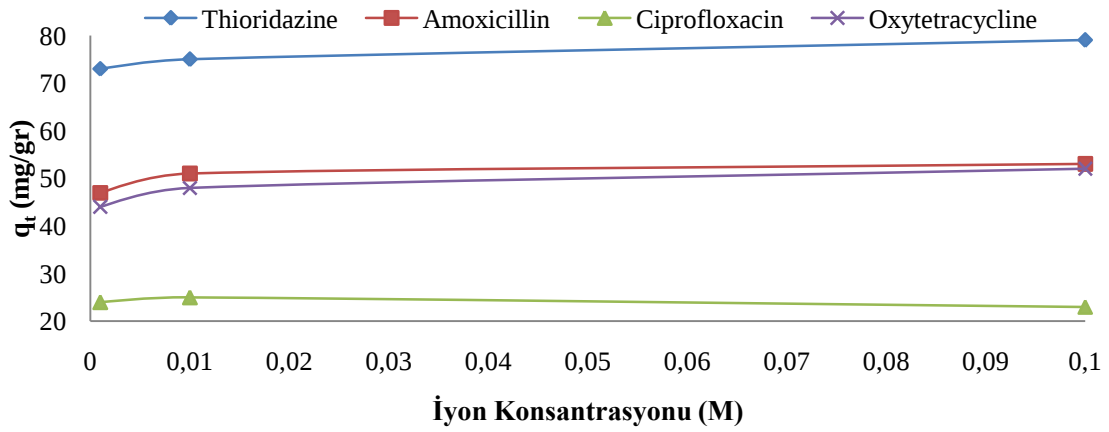
Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi için başlangıç etken madde konsantrasyonu 10 mg/L seçilerek, 10, 25, 35, 45, 55 $^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda 150 dakika adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi Şekil 3.15'deki gibidir.



Şekil 3.15. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

3.3.6. İyonik Şiddetin Adsorpsiyona Etkilerinin Belirlenmesi

Etken madde konsantrasyonu 10 mg/L seçilerek, farklı iyon konsantrasyonlarının (0,001, 0,01, 0,1 M) etken madde adsorpsiyonuna etkisi gözlemlendi. İyonik şiddetin adsorpsiyona etkisi Şekil 3.16'daki gibidir.



Şekil 3.16. İyonik Şiddetin Adsorpsiyona Etkisi

Tüm yapılan çalışmalar sonucunda ilaç etken maddelerinin biyosorpsiyonu için en uygun koşullar belirlenmiş ve Tablo 3.9'da gösterilmiştir.

Tablo 3.9. İlaç Etken Maddelerinin Biyosorpsiyonu için En Uygun Koşullar.

Etken Madde	Ciprofloxacin	Thioridazine	Amoxicillin	Oxytetracycline
Ölçüm pH'ı	≤ 9	≤ 7	≤ 8	≤ 8
Biyosorpsiyon pH'ı	8	6-7	6	6
Karıştırma Hızı (rpm)	200	90	150	200
Denge Süresi (dk.)	60	30	60	60

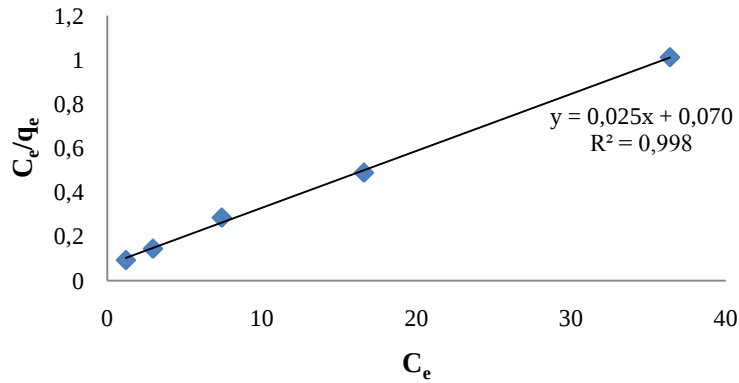
3.3.7. Farklı İzoterm Modellerinin Granüler Çamur Adsorpsiyonuna Uygulanması

Çalışmada en çok kullanılan izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve BET İzoterm modelleri kullanılmıştır. Bilindiği üzere Langmuir izoterm modelinin 4 ayrı lineer formu bulunmaktadır bu bağlamda her bir ilaç etken maddesi için Langmuir 1, 2, 3, 4, Freundlich ve BET izotermi kullanılmıştır. Kullanılan izoterm modelleri ve lineer halleri Tablo 3.10'daki gibidir.

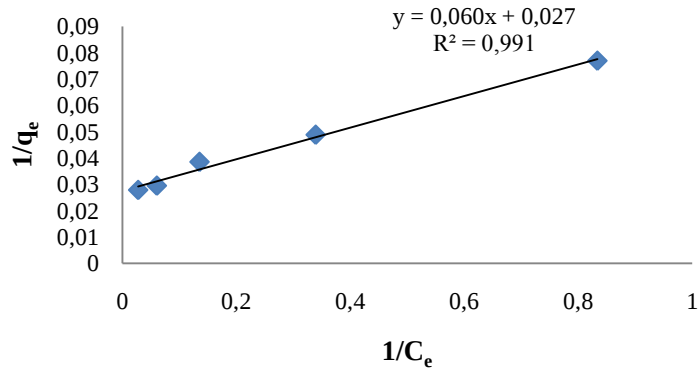
Tablo 3.10. Kullanılan İzoterm Modelleri ve Lineer Formları [25,88].

İzoterm	Denklemleri	Lineer Formu
Langmuir 1	$q_e = (q_m \cdot K_a \cdot C_e) / (1 + K_a \cdot C_e)$	$C_e/q_e = (1/q_m)C_e + 1/(K_a q_m)$
Langmuir 2		$1/q_e = (1/K_a q_m)(1/C_e) + 1/q_m$
Langmuir 3		$q_e = q_m - (1/K_a)(q_e/C_e)$
Langmuir 4		$q_e/C_e = K_a q_m - K_a q_e$
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(K_f) + 1/n \log(C_e)$
BET	$q_e = BC_e Q_0 / (C_0 - C_e) [1 + (B-1) (C_e/C_0)]$	$C_e / (C_0 - C) q_e = 1/BQ_0 + [(B-1)/BQ_0] (C_e/C_0)$

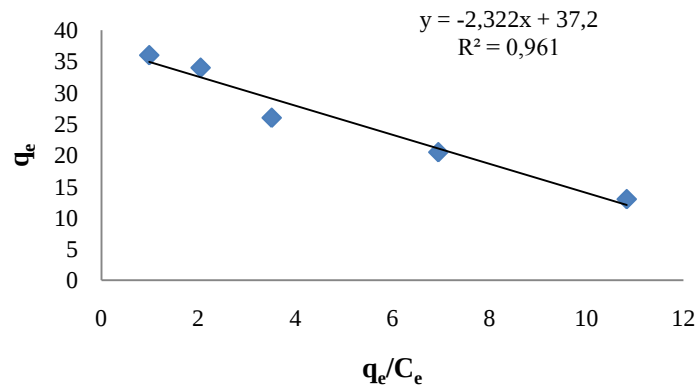
Ciprofloxacin, Thioridazine ve Oxytetracycline etken maddeleri için oluşturulan izoterm modellerinde 2,5-40 mg/L aralığında başlangıç konsantrasyonları seçilmiş, Amoxicillin etken maddesi için ise 5-50 mg/L aralığında başlangıç konsantrasyonları seçilmiştir. Tüm etken maddeler için temas süresi olarak 150 dakika seçilmiştir. Elde edilen izotermier Şekil 3.17-3.40'da verilmiştir.



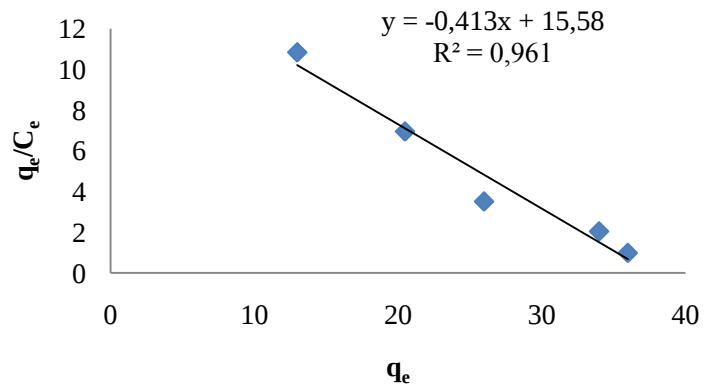
Şekil 3.17. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli



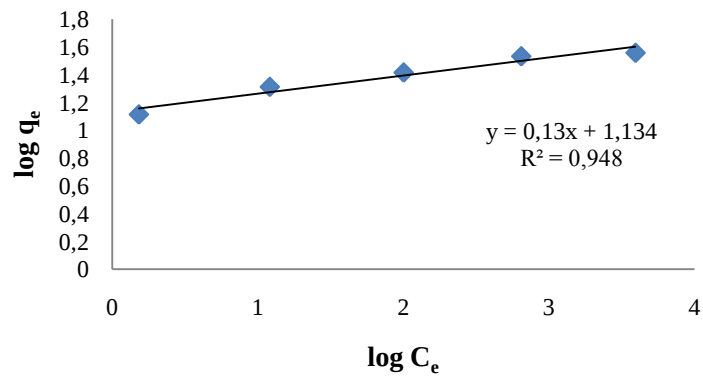
Şekil 3.18. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli



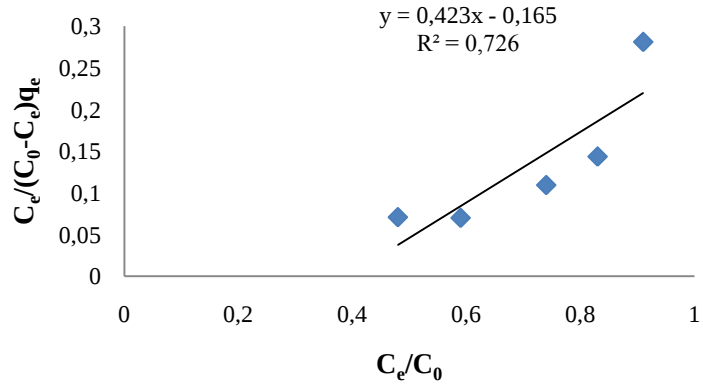
Şekil 3.19. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 3 İzoterm Modeli



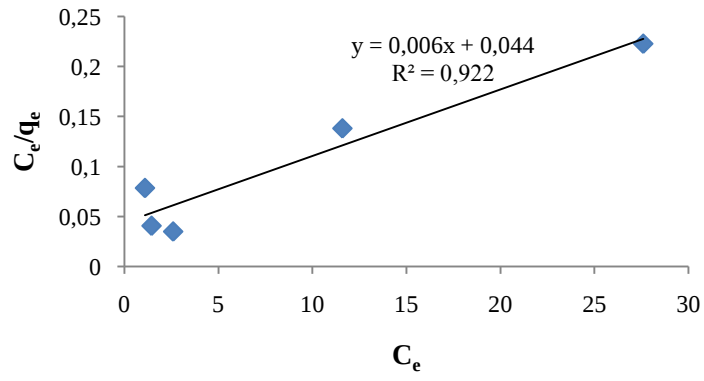
Şekil 3.20. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli



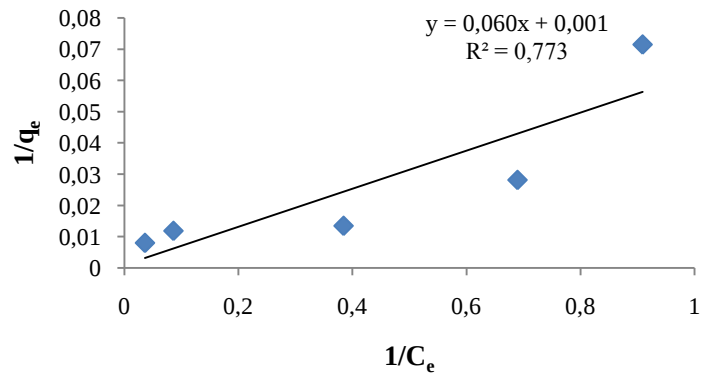
Şekil 3.21. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli



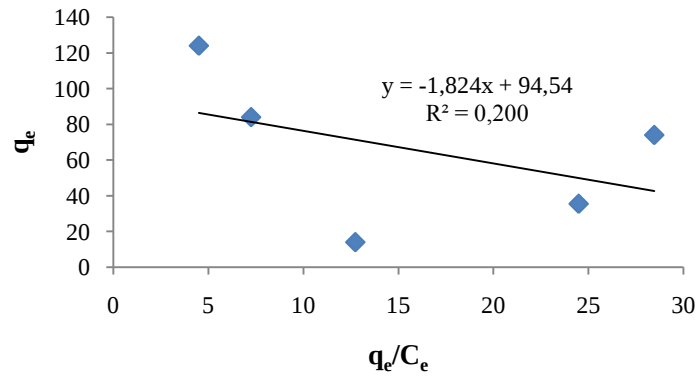
Şekil 3.22. Ciprofloxacin Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli



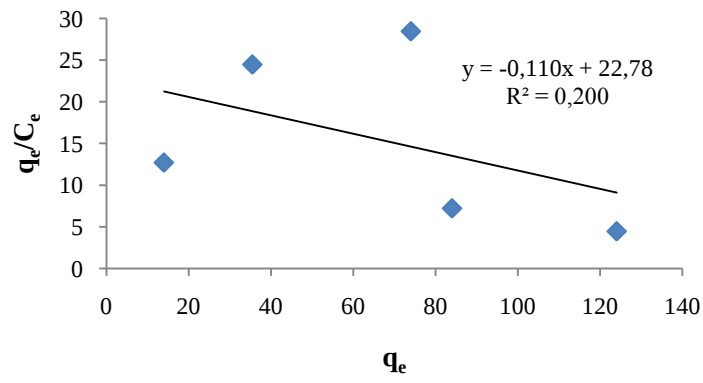
Şekil 3.23. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli



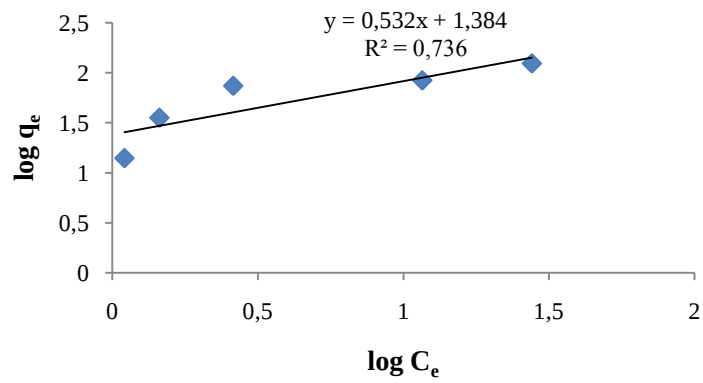
Şekil 3.24. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli



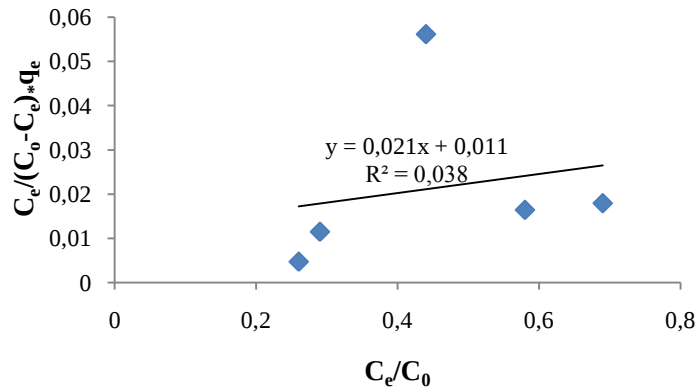
Şekil 3.25. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 3 İzoterm Modeli



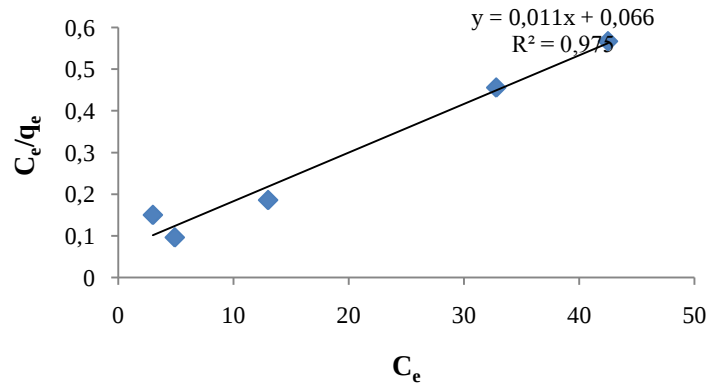
Şekil 3.26. Thioridazine Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli



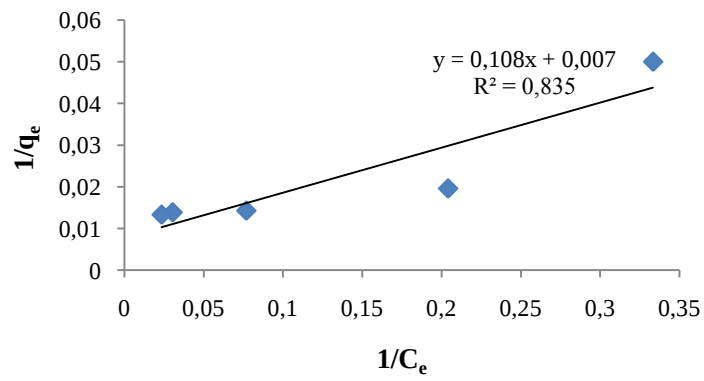
Şekil 3.27. Thioridazine Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli



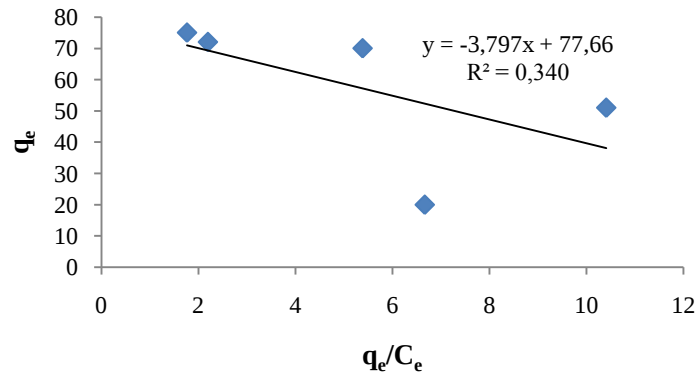
Şekil 3.28. Thioridazine Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli



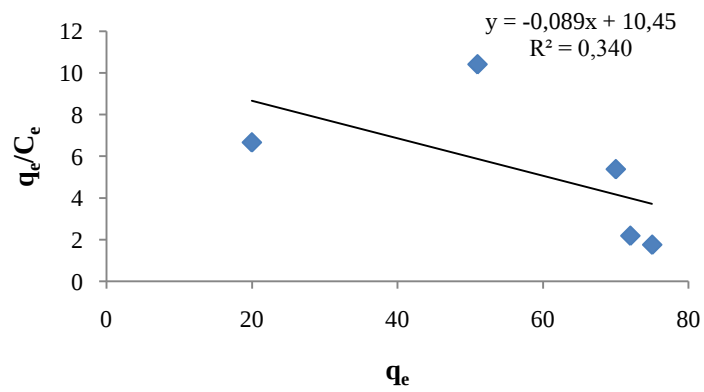
Şekil 3.29. Amoxicillin Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli



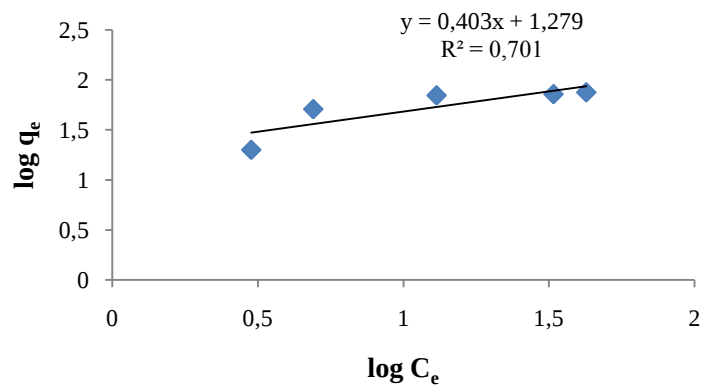
Şekil 3.30. Amoxicillin Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli



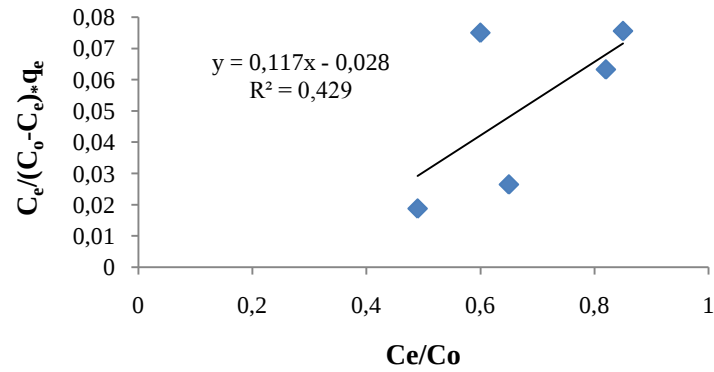
Şekil 3.31. Amoxicillin Etken Maddesi İçin Langmuir 3 İzoterm Modeli



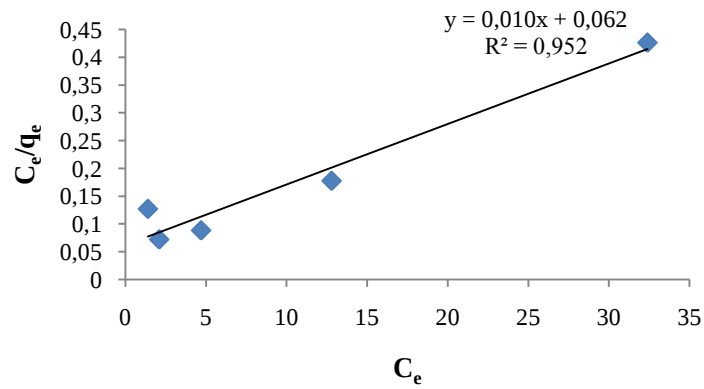
Şekil 3.32. Amoxicillin Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli



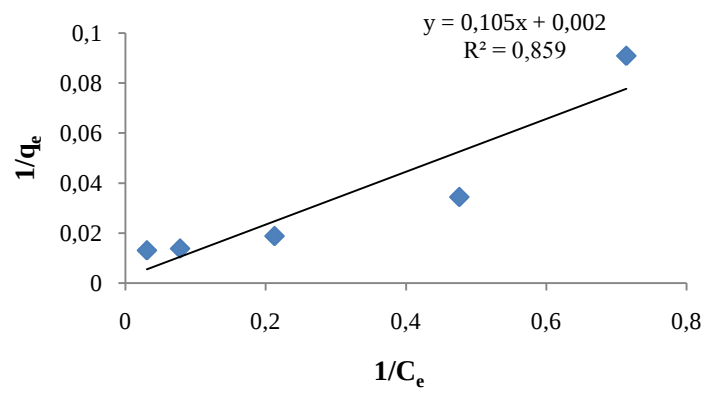
Şekil 3.33. Amoxicillin Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli



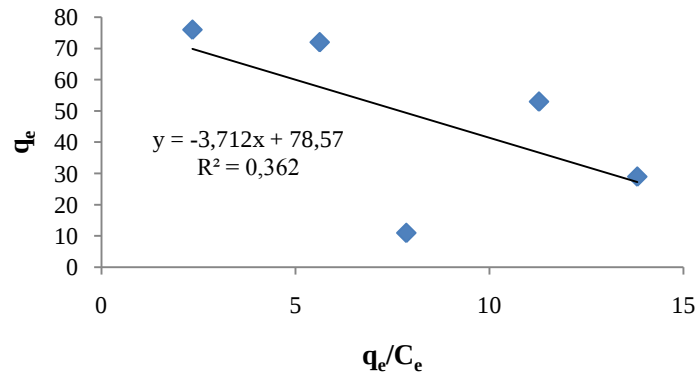
Şekil 3.34. Amoxicillin Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli



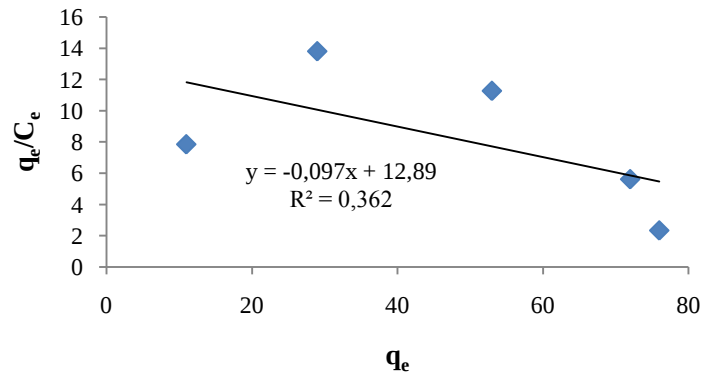
Şekil 3.35. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 1 İzoterm Modeli



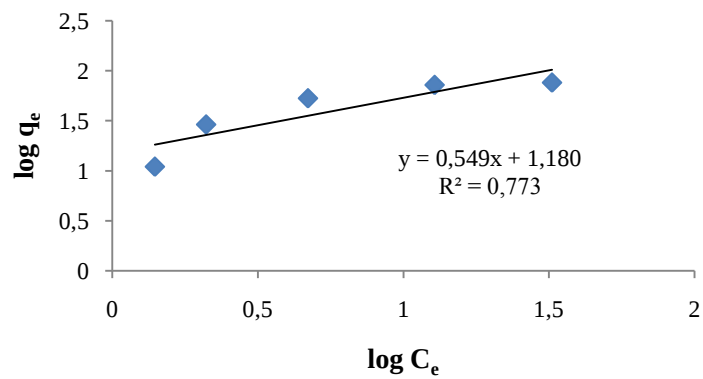
Şekil 3.36. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 2 İzoterm Modeli



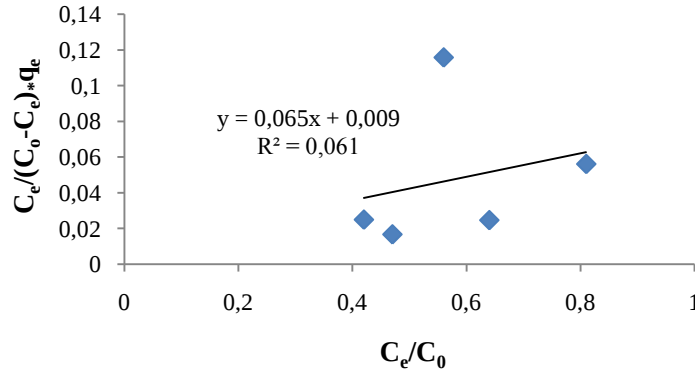
Şekil 3.37. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 3 İzoterm Modeli



Şekil 3.38. Oxytetracycline Etken Maddesi için Langmuir 4 İzoterm Modeli



Şekil 3.39. Oxytetracycline Etken Maddesi için Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 3.40. Oxytetracycline Etken Maddesi için BET İzoterm Modeli

Deneysel olarak elde edilen izoterm modellerinden sonra izoterm katsayıları hesaplanmış ve Tablo 3.11'deki değerler elde edilmiştir.

Tablo 3.11. Herbir İlaç Etken Maddesi için İzoterm Modelleri Katsayıları.

İzoterm	Ciprofloxacin			Thioridazine			Amoxicillin			Oxytetracycline		
	$(K_a)a_L$ (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	$(K_a)a_L$ (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	$(K_a)a_L$ (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	$(K_a)a_L$ (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
Langmuir 1	0,36	38,76	0,998	0,15	149,25	0,922	0,18	85,47	0,975	0,17	91,74	0,952
Langmuir 2	0,46	36,36	0,991	0,02	1000,00	0,773	0,07	128,21	0,835	0,02	434,78	0,859
Langmuir 3	0,43	37,20	0,961	0,55	94,54	0,200	0,26	77,67	0,340	0,27	78,58	0,362
Langmuir 4	0,41	37,66	0,961	0,11	206,91	0,200	0,09	116,51	0,340	0,10	131,93	0,362
	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2
Freundlich	13,62	7,69	0,948	24,21	1,88	0,736	19,02	2,48	0,701	15,15	1,82	0,773
	B	Q_0	R^2	B	Q_0	R^2	B	Q_0	R^2	B	Q_0	R^2
BET	-1,56	3,88	0,726	2,85	30,21	0,038	-3,14	11,21	0,429	8,01	13,28	0,061

Tablo 3.11 incelendiğinde ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonu için oluşturulan izoterm modellerinde tüm etken maddeleri için BET adsorpsiyon izoterm modeli açıklayıcı değildir. Ayrıca tablodaki korelasyon değerleri incelenecek olursa her bir etken madde için en iyi açıklayıcı model Langmuir 1 adsorpsiyon izoterm modelidir. Ayrıca Ciprofloxacin etken maddesi için BET adsorpsiyon izoterm modeli hariç diğerlerinde korelasyon oldukça iyi çıkmış ve her bir model için adsorpsiyon açıklanabilir düzeydedir. Langmuir izoterm modelleri incelendiğinde tüm etken maddeleri için q_m değerleri en yüksek Langmuir 2 izotermine çıkmıştır. Bundan dolayı korelasyonun Langmuir 1 e çok yakın olduğu durumlarda Langmuir 2 izotermi daha kullanışlı olabileceği düşünülmektedir. Freundlich izoterm modeli incelenecek olursa,

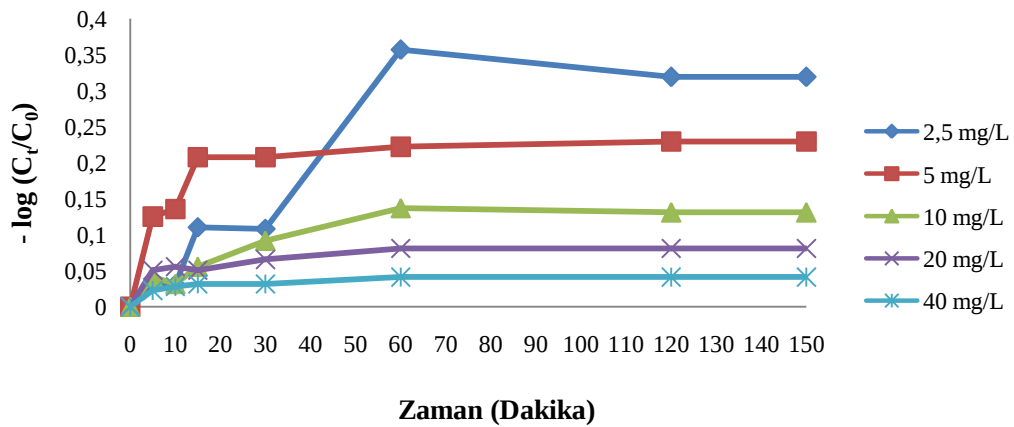
her bir etken maddenin adsorpsiyon işleminin elverişliliğinden söz etmek için n sabitinin değerlerine bakılması gerekmektedir. Eğer $n > 1$ ise adsorpsiyon işlemi elverişli denilebilmektedir [16,25]. Bu bağlamda her bir ilaç etken maddesi için n katsayıları incelendiğinde hepsinin de n katsayısının 1'den büyük olduğu görülmüştür. Fakat Ciprofloxacin etken maddesi için n katsayısı en yüksektir. Bundan dolayı Ciprofloxacin etken maddesi için adsorpsiyon Freundlich izoterm modeliyle de açıklanabilir.

3.3.8. Film Difüzyonunun ve Por Difüzyonun Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

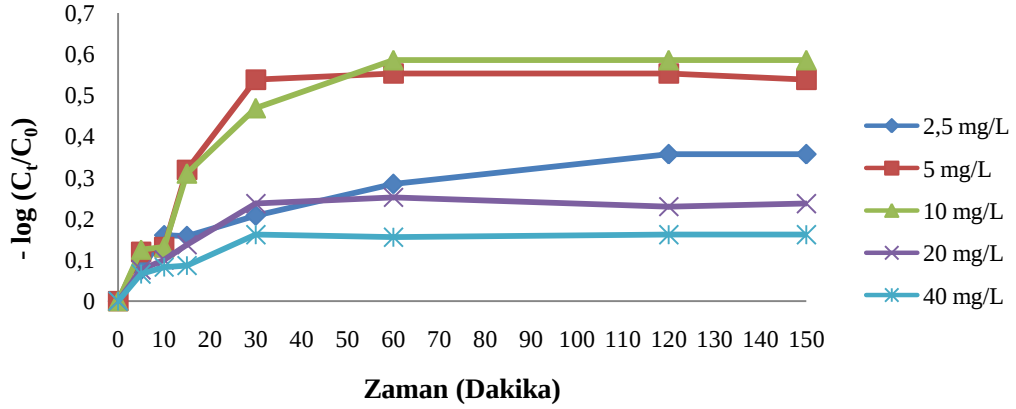
Adsorpsiyon esnasında adsorban madde üzerinde oluşacak film tabakasının adsorpsiyona etkisini belirlemek için film difüzyon eğrileri ve film tabakası aşıldıktan sonra parçacık içinde adsorbatların davranışlarını belirlemek için ise parçacık içi difüzyon eğrileri elde edilmiştir.

Film difüzyon ve parçacık içi difüzyon eğrileri ve katsayıları (1.13), (1.14) eşitlikleri yardımıyla konu 1.3.2'de anlatıldığı gibi belirlenmiştir.

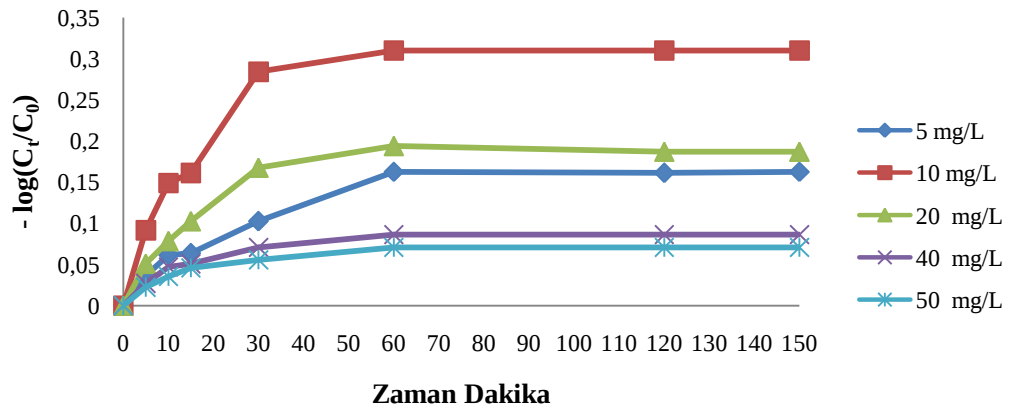
Tüm etken maddelerin adsorpsiyonu için elde edilen film difüzyon ve por difüzyon eğrileri Şekil 3.41-3.48'de verilmiştir.



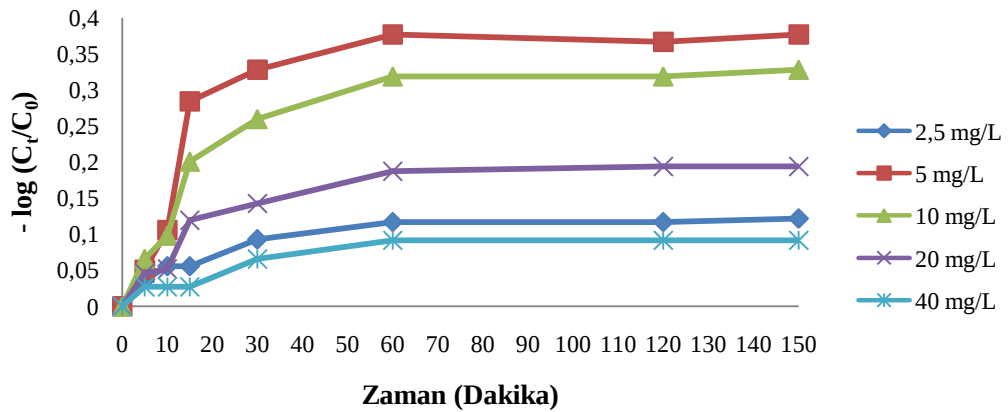
Şekil 3.41. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi



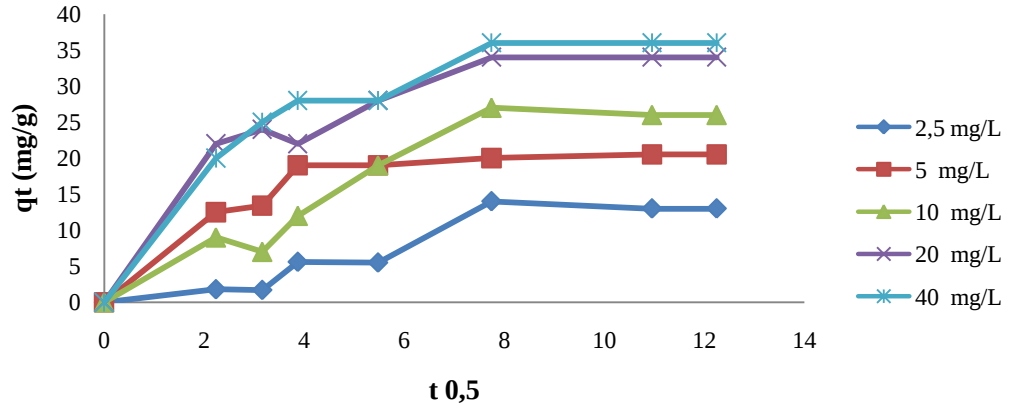
Şekil 3.42. Thioridazine Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi



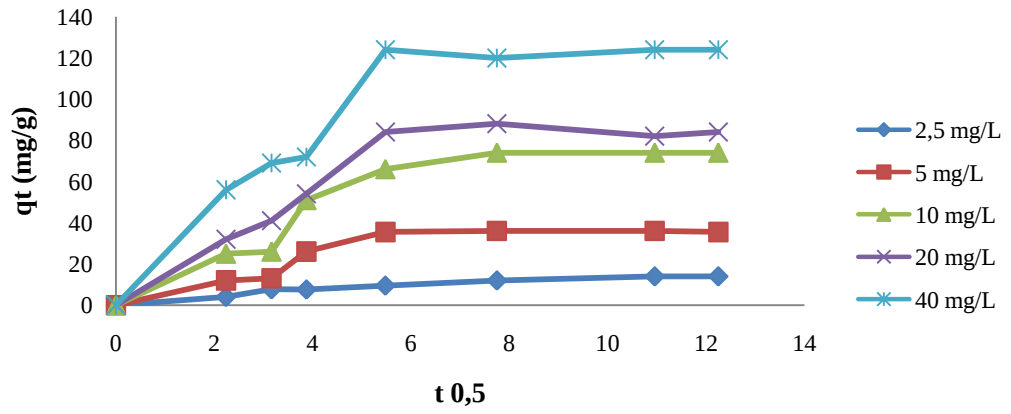
Şekil 3.43. Amoxicillin Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi



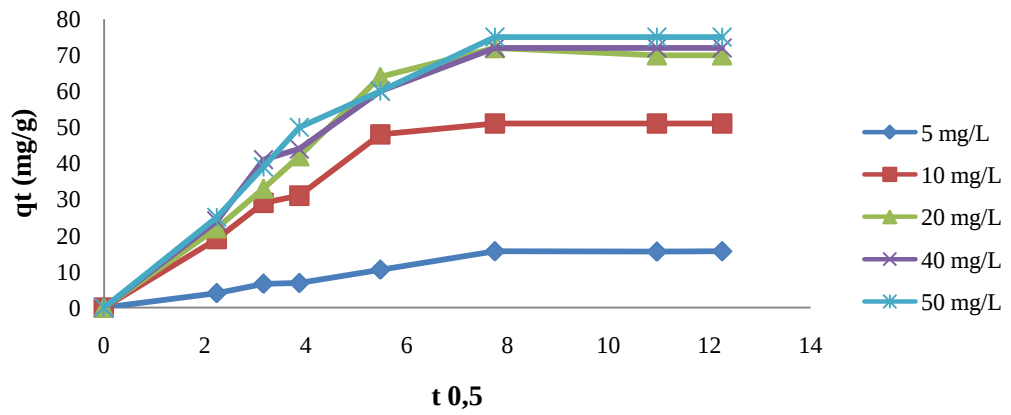
Şekil 3.44. Oxytetracycline Etken Maddesi için Film Difüzyon Eğrisi



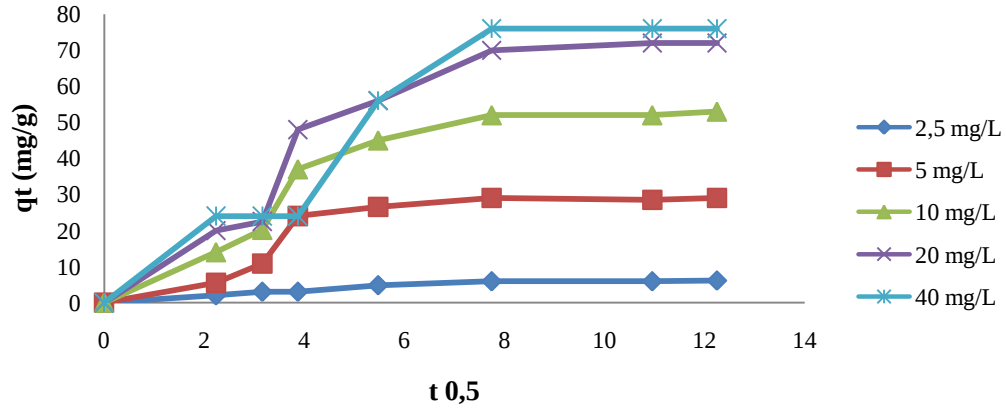
Şekil 3.45. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi



Şekil 3.46. Thioridazine Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi



Şekil 3.47. Amoxicillin Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi



Şekil 3.48. Oxytetracycline Etken Maddesi için Por Difüzyon Eğrisi

Yukarıdaki film difüzyon eğrileri ve por difüzyon eğrileri yardımıyla elde edilen film difüzyon katsayıları Tablo 3.12’de parçacık içi difüzyon katsayıları Tablo 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.12. Herbir Etken Madde için Film Difüzyon Hız Katsayıları

Ciprofloxacin			Thioridazine			Amoxicillin			Oxytetracycline		
C_0 (mg/L)	k (dak ⁻¹)	R^2	C_0 (mg/L)	k (dak ⁻¹)	R^2	C_0 (mg/L)	k (dak ⁻¹)	R^2	C_0 (mg/L)	k (dak ⁻¹)	R^2
2,5	0,0037	0,6452	2,5	0,0158	0,9989	5	0,0064	0,9875	2,5	0,0059	0,9640
5	0,0158	0,7696	5	0,0152	0,7790	10	0,0156	0,9791	5	0,0105	0,9993
10	0,0042	0,4478	10	0,0155	0,7400	20	0,0083	0,9667	10	0,0105	0,9563
20	0,0065	0,7789	20	0,0110	0,9008	40	0,0048	0,9917	20	0,0006	0,8039
40	0,0031	0,8754	40	0,0092	0,8741	50	0,0037	0,9729	40	0,0032	0,7000

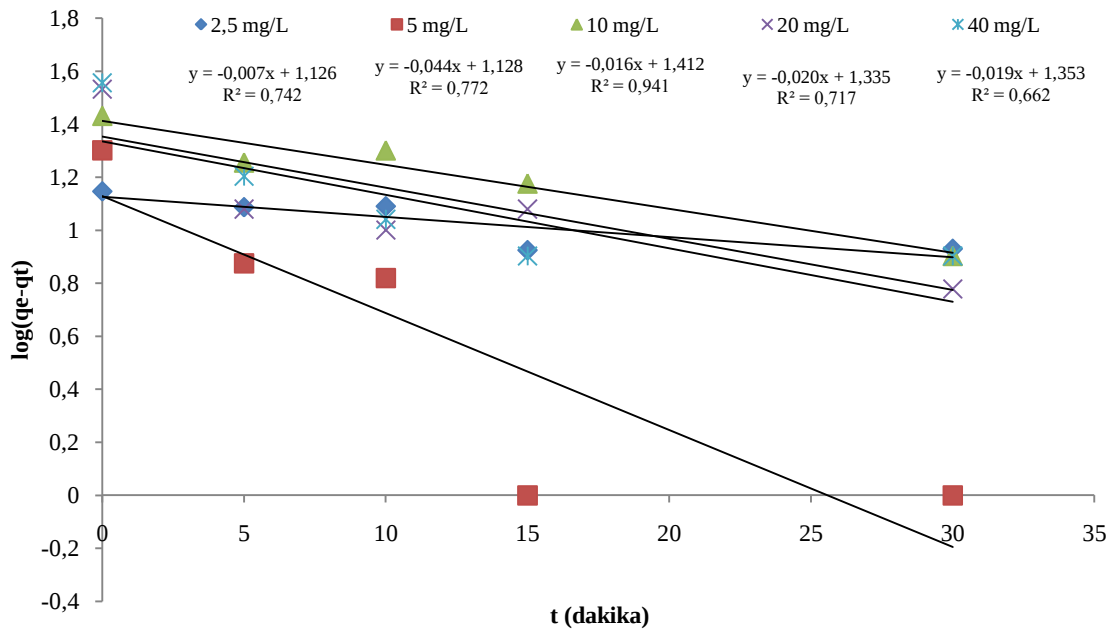
Tablo 3.13. Herbir Etken Madde için Por Difüzyon Hız Katsayıları

Ciprofloxacin			Thioridazine			Amoxicillin			Oxytetracycline		
C_0 (mg/L)	k_p	R^2	C_0 (mg/L)	k_p	R^2	C_0 (mg/L)	k_p	R^2	C_0 (mg/L)	k_p	R^2
2,5	0,9965	0,6794	2,5	0,7775	0,9508	5	0,9902	0,7662	2,5	0,315	0,7359
5	0,2053	0,9205	5	0,8178	0,4401	10	1,8218	0,5497	5	0,516	0,7167
10	1,521	0,6998	10	2,3291	0,6796	20	2,6306	0,5612	10	1,6941	0,7714
20	1,3091	0,7470	20	2,361	0,3668	40	2,9517	0,7195	20	2,8364	0,8360
40	1,0784	0,7604	40	4,3606	0,4562	50	2,8559	0,7727	40	5,3642	0,6989

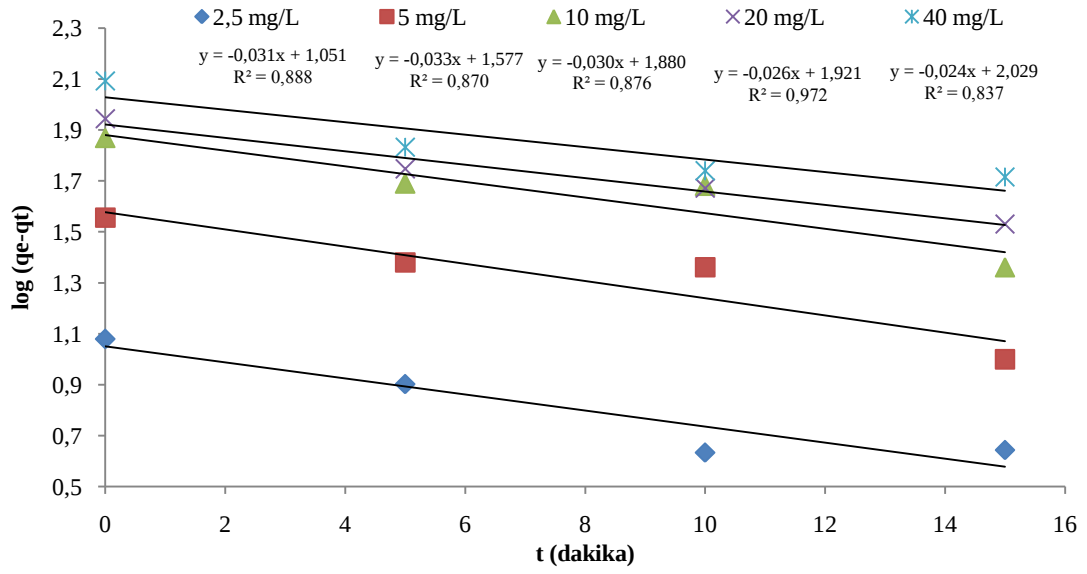
3.3.9. Kinetik Modelleme

Adsorpsiyonun kinetik olarak modellere uygunluğunun belirlenmesi için 1. Derece Lagergren, Yalancı 2. Derece ve 2. Derece kinetik modelleri oluşturulmuş ve her bir etken maddenin adsorpsiyonunun hangi kinetik modele uyduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Kinetik modeller (1.15), (1.16), (1.17) eşitlikleri yardımıyla konu 1.3.2’de anlatıldığı gibi oluşturulmuş ve k_{1ad} , k_{2ad} ve k değerleri hesaplanmıştır.

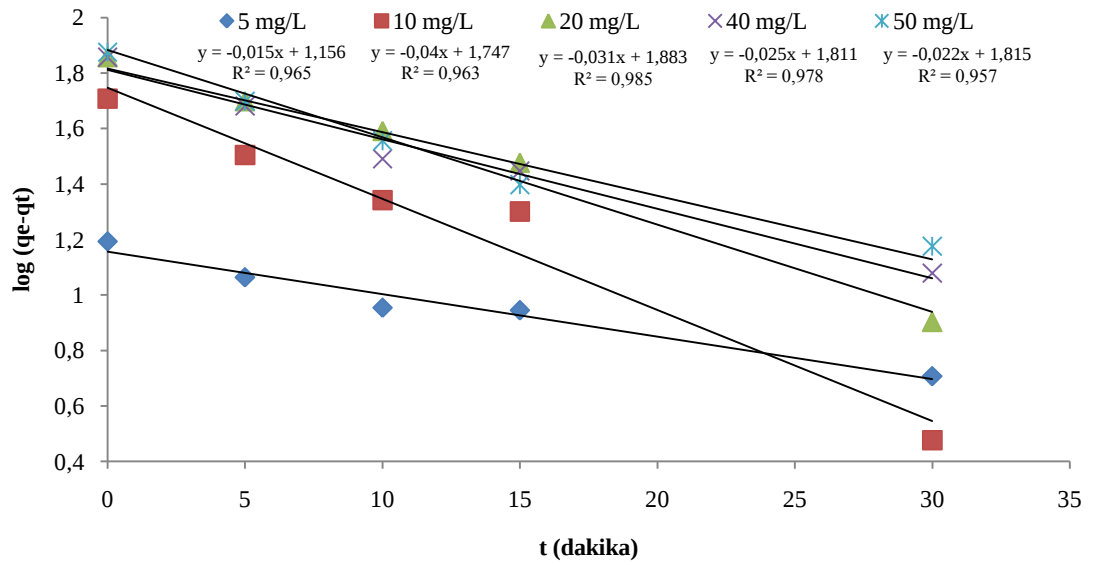
Yukarıdaki eşitlikler yardımıyla elde edilen grafikler Şekil 3.49-3.60’da ve hesaplanan, kinetik katsayıları, kinetik katsayılarının korelasyonları ve hesaplanan adsorbe edilen madde miktarları Tablo 3.14’te gösterilmiştir.



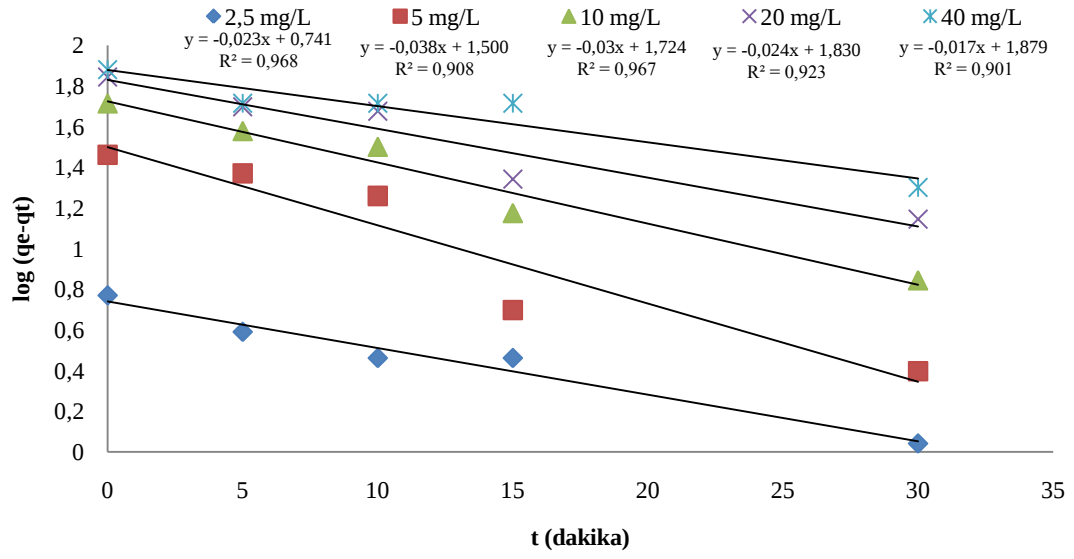
Şekil 3.49. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli



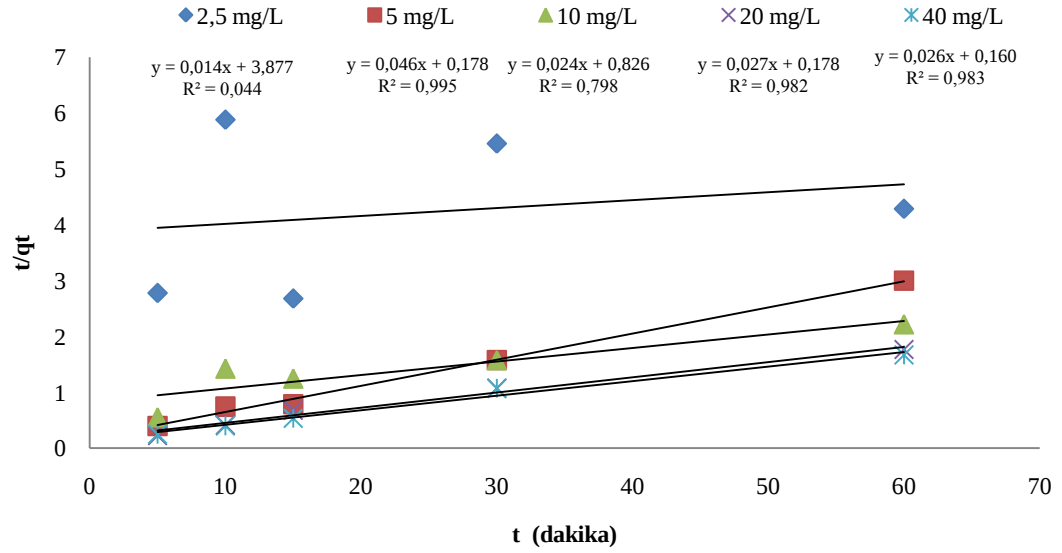
Şekil 3.50. Thioridazine Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli



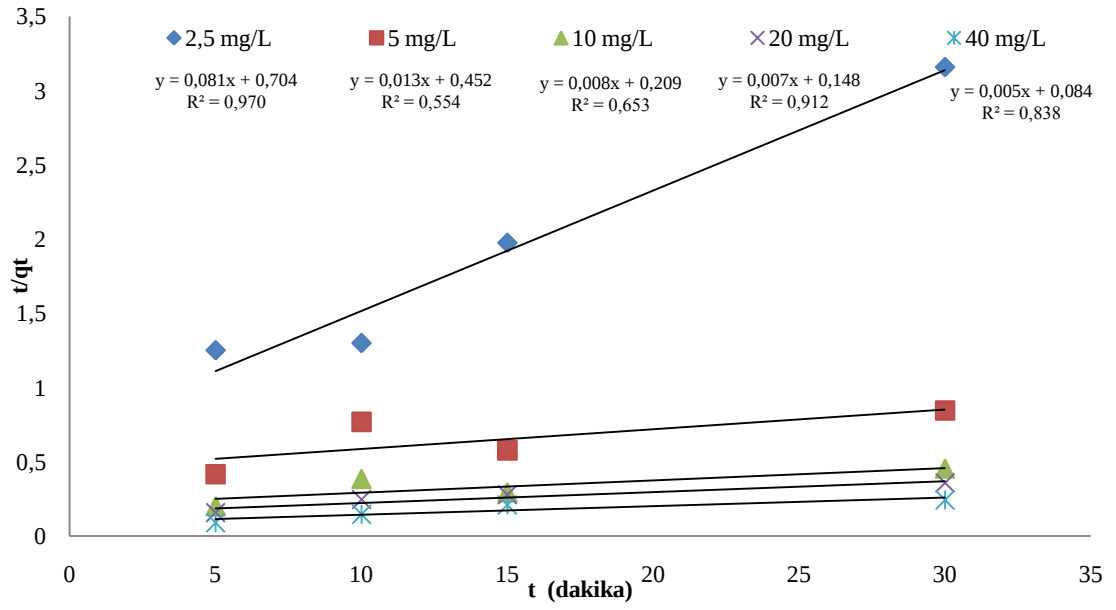
Şekil 3.51. Amoxicillin Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli



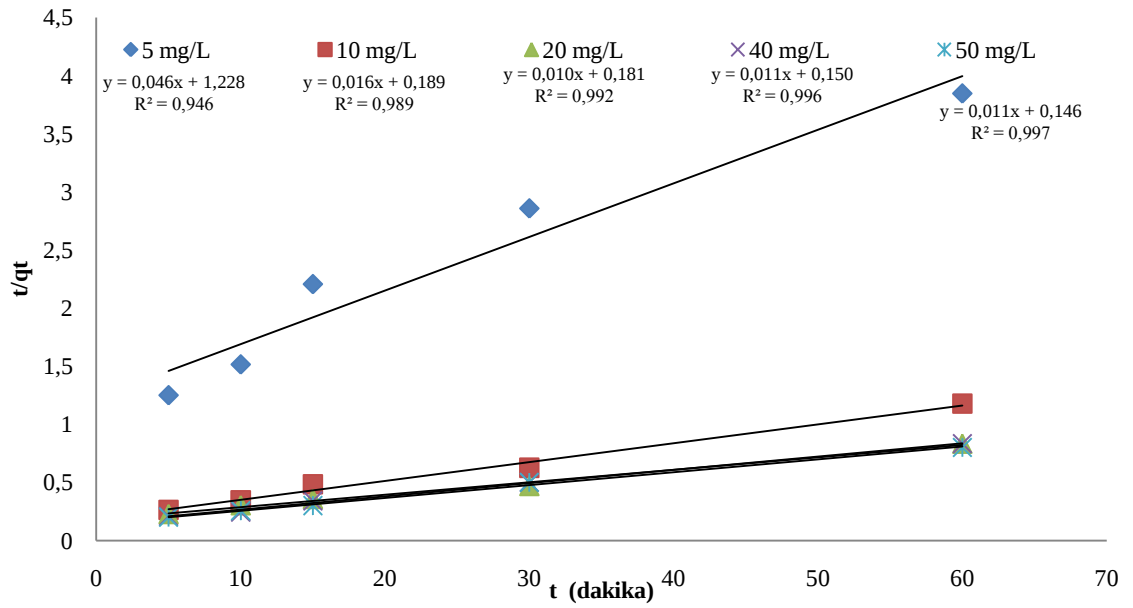
Şekil 3.52. Oxytetracycline Etken Maddesi için Lagergren 1. Derece Kinetik Modeli



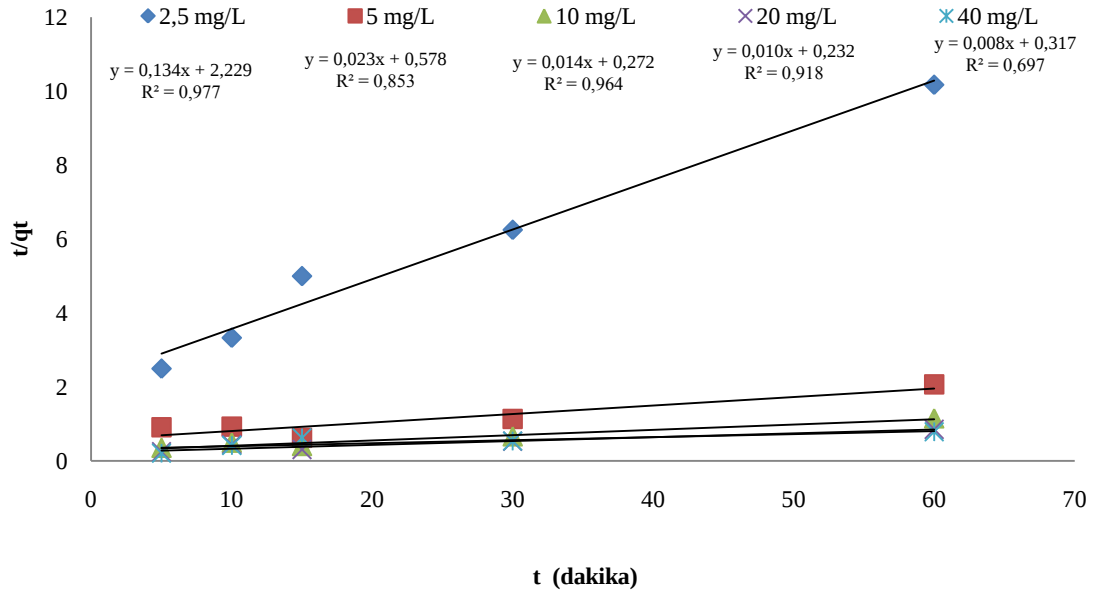
Şekil 3.53. Ciprofloxacin Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli



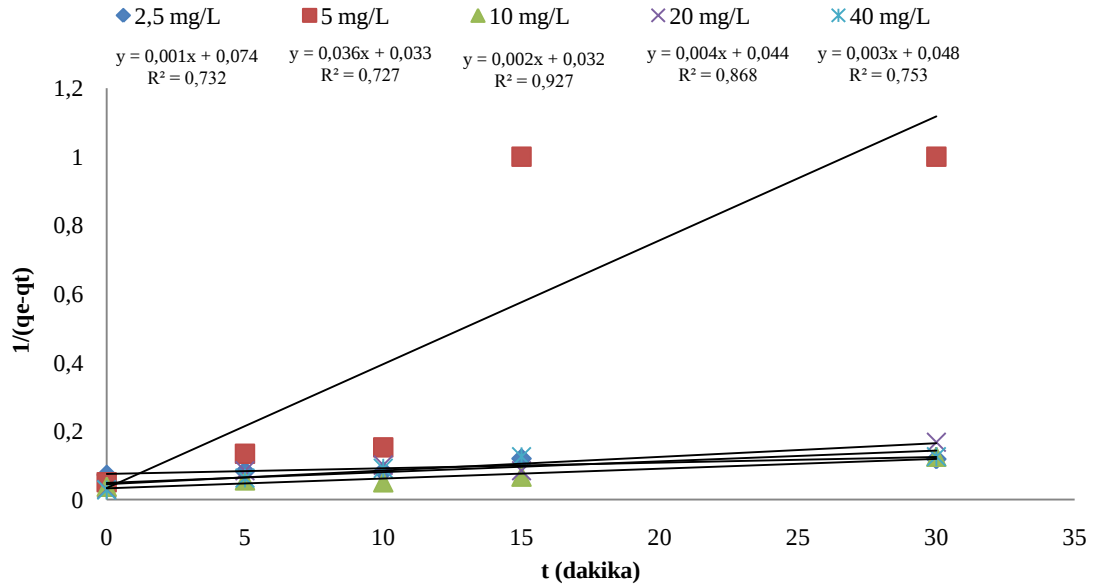
Şekil 3.54. Thioridazine Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli



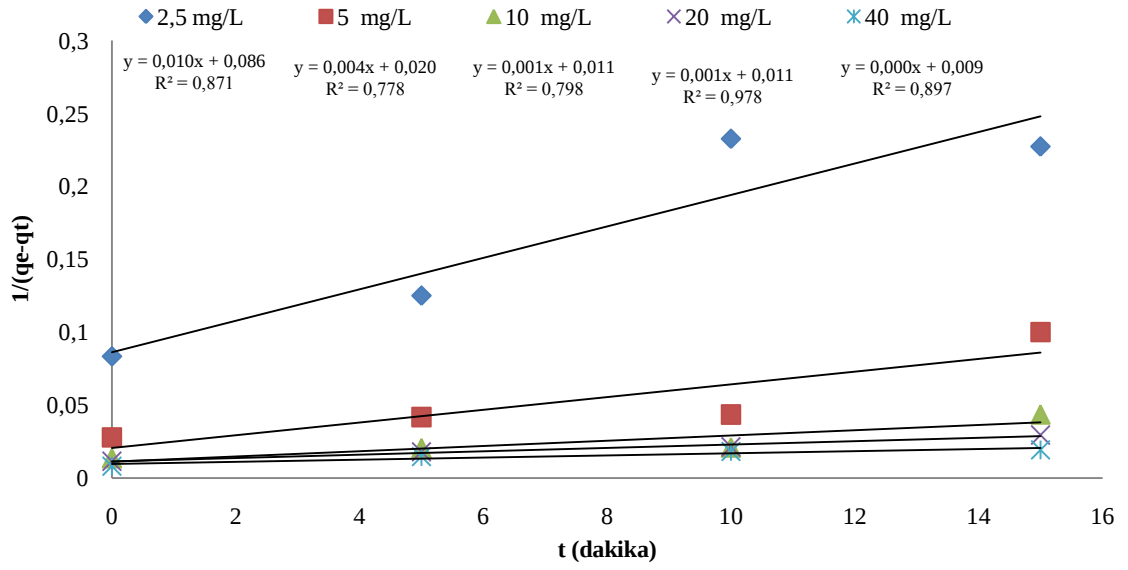
Şekil 3.55. Amoxicillin Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli



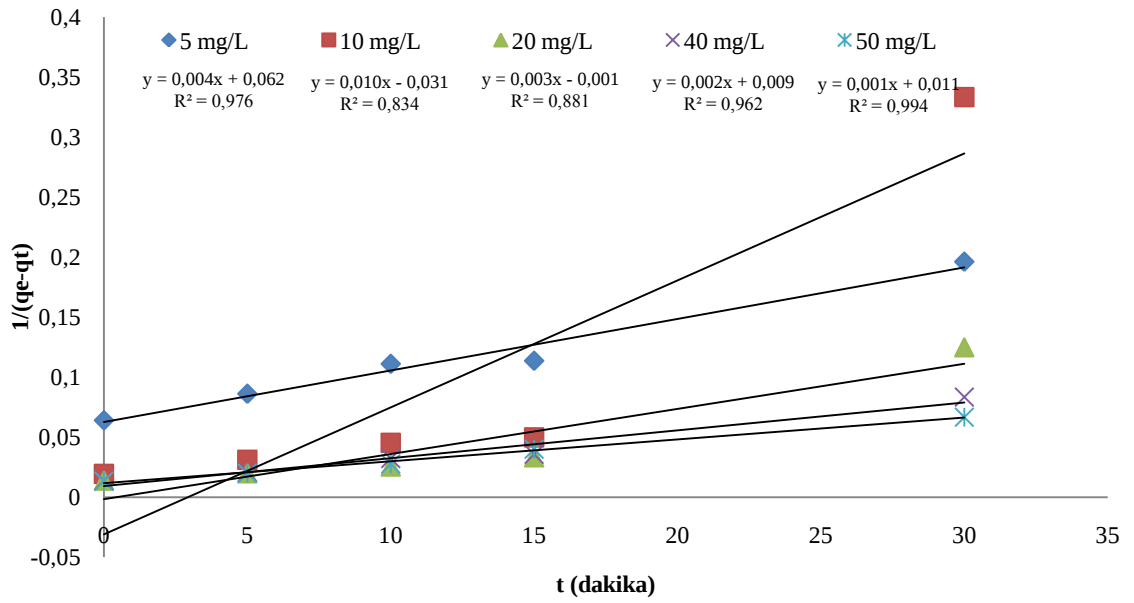
Şekil 3.56. Oxytetracycline Etken Maddesi için Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli



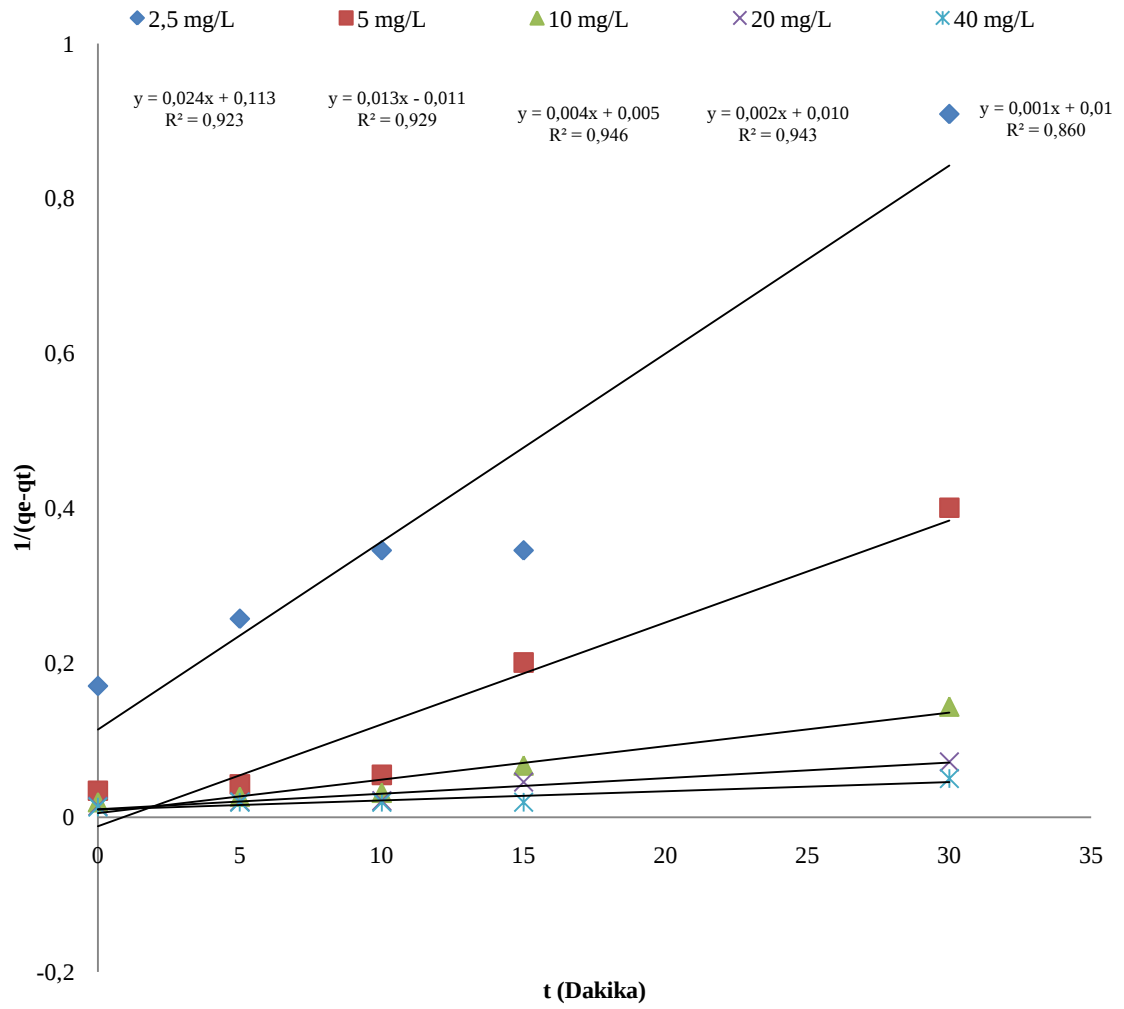
Şekil 3.57. Ciprofloxacin Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli



Şekil 3.58. Thioridazine Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli



Şekil 3.59. Amoxicillin Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli



Şekil 3.60. Oxytetracycline Etken Maddesi için 2. Derece Kinetik Modeli

Şekil 3.49-3.60 yardımıyla hesaplanan kinetik sabitleri Tablo 3.14'deki gibidir.

Tablo 3.14. Hesaplanan Kinetik Sabitleri

	1. der. Rxn. Kinetiği			Yalancı 2. der. Rxn. Kin.			2. der. Rxn. Kin.			
	Ciprofloxacin									
Derişim	R ²	k _{lad}	q _{eq}	R ²	k _{2ad}	q _{eq}	R ²	k ₂	qe _{eq}	q _{exp}
2,5	0,7420	0,01612	13,4	0,0448	5,13E-05	70,92	0,7321	0,0017	13,2	14,0
5	0,7722	0,10133	13,4	0,9957	1,23E-02	21,32	0,7271	0,0362	30,2	20,0
10	0,9410	0,03685	25,8	0,7986	7,09E-04	41,32	0,9270	0,0029	30,8	27,0
20	0,7174	0,04606	21,6	0,9826	4,14E-03	36,76	0,8686	0,0040	22,4	34,0
40	0,6623	0,04376	22,5	0,9335	4,22E-03	38,46	0,7530	0,0032	20,7	36,0
	Thioridazine									
	R ²	k _{lad}	q _{eq}	R ²	k _{2ad}	q _{eq}	R ²	k ₂	qe _{eq}	q _{exp}
2,5	0,8880	0,07254	11,2	0,9706	9,34E-03	12,33	0,8713	0,0108	11,6	12,0
5	0,8700	0,07761	37,8	0,5546	3,91E-04	75,19	0,7789	0,0044	48,8	36,0
10	0,8760	0,07047	75,9	0,6536	3,29E-04	120,48	0,7981	0,0018	90,9	74,0
20	0,9720	0,06057	83,4	0,9122	3,69E-04	135,14	0,9781	0,0012	88,5	88,0
40	0,8370	0,05642	106,9	0,8388	3,83E-04	175,44	0,8970	0,0007	105,3	124,0
	Amoxicillin									
	R ²	k _{lad}	q _{eq}	R ²	k _{2ad}	q _{eq}	R ²	k ₂	qe _{eq}	q _{exp}
5	0,9650	0,03524	14,3	0,9461	1,73E-03	21,69	0,9762	0,0043	15,9	15,6
10	0,9630	0,09212	55,8	0,9895	1,38E-03	61,73	0,8346	0,0106	-32,3	51,0
20	0,9850	0,07254	76,4	0,9923	6,30E-04	93,46	0,8815	0,0038	-666,7	72,0
40	0,9780	0,05758	64,7	0,9967	8,79E-04	86,96	0,9626	0,0023	106,4	72,0
50	0,9570	0,05274	65,3	0,9970	8,24E-04	90,91	0,9949	0,0018	85,5	75,0
	Oxytetracycline									
	R ²	k _{lad}	q _{eq}	R ²	k _{2ad}	q _{eq}	R ²	k ₂	qe _{eq}	q _{exp}
2,5	0,9680	0,05297	5,5	0,9779	8,08E-03	7,45	0,9236	0,02430	8,8	5,9
5	0,9080	0,08751	31,6	0,8532	9,22E-04	43,29	0,9294	0,01320	-80,6	29,0
10	0,9670	0,06909	53,0	0,9643	7,51E-04	69,93	0,9466	0,00430	185,0	52,0
20	0,9230	0,05527	67,6	0,9180	4,56E-04	97,09	0,9435	0,00200	97,1	70,0
40	0,9010	0,03915	75,7	0,6970	2,12E-04	121,95	0,8601	0,00120	100,0	76,0

Tablo 3.14'teki değerlerden yararlanılarak hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve aralarındaki korelasyon tespit edilmiştir. Ayrıca kinetik katsayılar için % bağıl sapmalar hesaplanmış ve birbirlerine yakınlıkları tayin edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 3.15'deki gibidir.

Tablo 3.15. Hesaplanan q_e Değerleri ile Deneysel q_e Değerleri Arasındaki Korelasyon Katsayıları ve k Değerlerindeki % Bağlı Sapma.

Etken Madde	Kinetik model	R^2	% Bağlı Sapma
Ciprofloxacin	1. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,6080	42,99
	Yalancı 2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,2010	74,97
	2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,0350	110,83
Thioridazine	1. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9820	10,70
	Yalancı 2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9650	132,69
	2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9050	80,95
Amoxicillin	1. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9300	26,15
	Yalancı 2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9910	34,32
	2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,0500	53,51
Oxytetracycline	1. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9960	28,03
	Yalancı 2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,9780	114,97
	2. Derece Reaksiyon Kinetiği	0,3740	86,67

Tablo 3.15. incelenecek olursa hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında en güçlü bağıntı 1. derece reaksiyon kinetiğinde görülmüştür. Ayrıca hesaplanan k katsayılarındaki % bağıl sapmalar incelenecek olursa yine 1. Derece reaksiyon kinetiğinde sapmalar en azdır. Bu verilere göre ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonu 1. derece kinetik modeline uyduğu söylenebilir.

3.3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

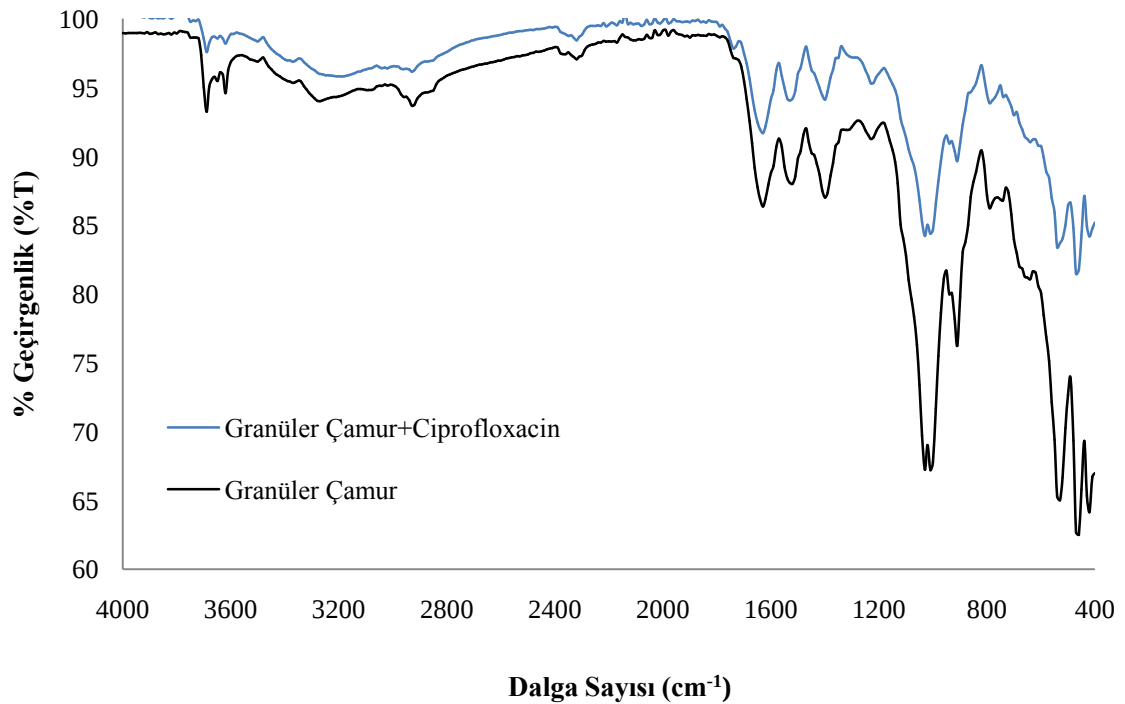
Adsorpsiyon olayının istemli ya da istemsiz geliştiğini bulmak için ΔG , ΔH ve ΔS değerleri, (1.19), (1.21) eşitlikleri yardımıyla, konu 1.3.3'te anlatıldığı gibi bulunmuştur. Her bir etken madde için ΔH , ΔS ve farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri Tablo 3.16'daki gibidir.

Tablo 3.16. Herbir Etken Madde için ΔG , ΔH ve ΔS Değerleri

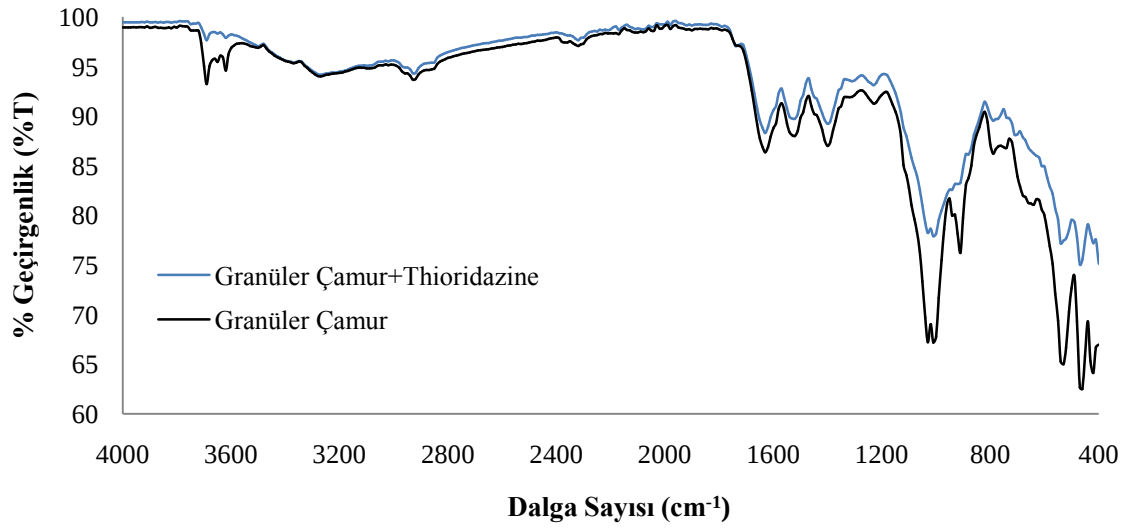
Etken Madde	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)	ΔG (kJ/mol)					
			10 C ⁰	20 C ⁰	25 C ⁰	35 C ⁰	45 C ⁰	55 C ⁰
Ciprofloxacin	-8,974	-0,039	2,182	2,576	2,773	3,167	3,562	3,956
Thioridazine	-9,584	-0,024	-2,823	-2,584	-2,465	-2,226	-1,987	-1,748
Amoxicillin	-7,329	-0,025	-0,299	-0,051	0,073	0,322	0,570	0,819
Oxytetracycline	-9,747	-0,033	-0,496	-0,169	-0,005	0,322	0,648	0,975

Tablo 3.16 incelenecek olursa, tüm etken maddeler için ΔH değerleri negatif çıkmıştır buda adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. ΔH değerlerine göre adsorpsiyonun fiziksel olduğu düşünülebilir. Ayrıca ΔS değerlerinin de negatif oluşu sistemin düzensizliğinin azaldığının gösterir ve ΔG değerlerinin negatif oluşu adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu gösterir [16,25,123-126].

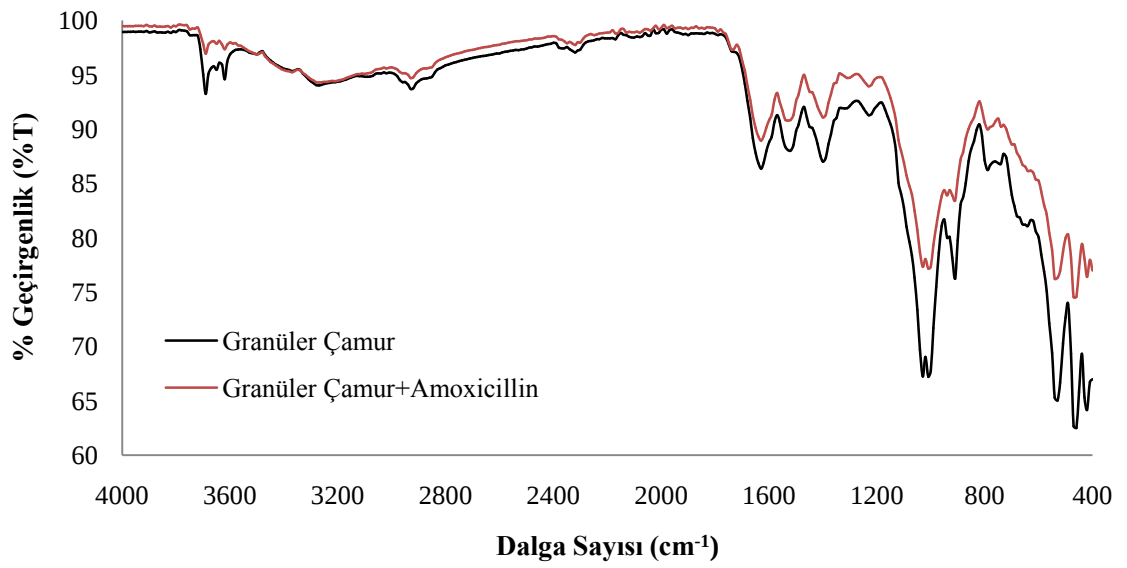
Ayrıca adsorpsiyonun fiziksel mi ya da kimyasal mı olduğunu daha net tespit edebilmek ve granüler çamurdaki adsorpsiyona katkıda bulunan etkileşimlerde yer alan fonksiyonel grupları belirlemek için, etken maddelerle adsorpsiyona tabi tutulmuş granüler çamur ve ham granüler çamurun infrared spektrumları alınmış ve piklerdeki değişimler gözlenmiştir. Ham granüler çamur ve etken maddelerle adsorpsiyona uğramış granüler çamurun IR spektrumları Şekil 3.61-3.64'te verilmiştir.



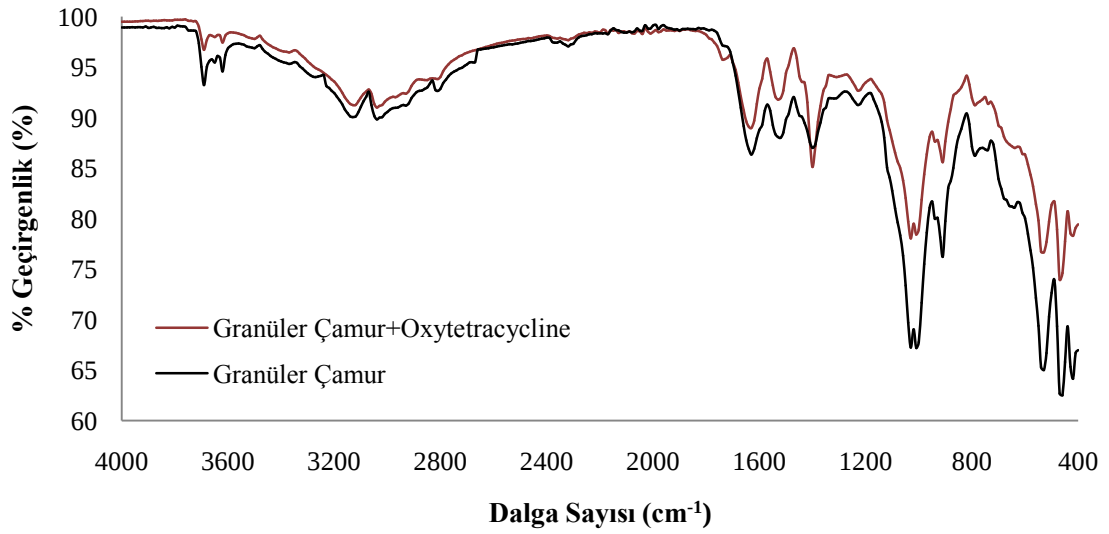
Şekil 3.61. Granüler Çamur ve Ciproflozacın FTIR Spektrumu



Şekil 3.62. Granüler Çamur ve Thioridazine FTIR Spektrumu



Şekil 3.63. Granüler Çamur ve Amoxicillin FTIR Spektrumu



Şekil 3.64. Granüler Çamur ve Oxytetracycline FTIR Spektrumu

3.3.11. Sorpsiyon Katsayısı Değerlerinin Hesaplanması

Her bir etken madde için farklı başlangıç konsantrasyonlarında sorpsiyon katsayısı değerleri, Eşitlik 1.3 yardımıyla hesaplanmış ve Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17. Herbir Etken Madde için Sorpsiyon Katsayısı Değerleri

	Co (mg/L)	K _d (L/kg)	K _d (L/kg) (ort)
Ciprofloxacin	2,5	10833	4867
	5,0	6949	
	10,0	3514	
	20,0	2048	
	40,0	989	
Thioridazine	2,5	12727	15481
	5,0	24483	
	10,0	28462	
	20,0	7241	
	40,0	4493	
Amoxicillin	5,0	6667	5284
	10,0	10408	
	20,0	5385	
	40,0	2195	
	50,0	1765	
Oxytetracycline	2,5	7857	8183
	5,0	13810	
	10,0	11277	
	20,0	5625	
	40,0	2346	

Tablo 3.17 incelenecek olursa K_d adsorpsiyon katsayılarına göre ilaç etken maddelerinin granüler çamura adsorplanabilme kapasiteleri sırasıyla Thioridazine> Oxytetracycline> Amoxicillin> Ciprofloxacin şeklindedir. Bu sonuçlar Tablo 3.16'deki serbest enerji değerleri ile örtüşmektedir.

Daha öncede belirtildiği gibi organik maddelerin çevresel ortamlardaki durumlarının belirlenmesi için oktanol/su ayrışma katsayısı (K_{ow}) değeri oldukça önemlidir. Her bir etken madde için farklı başlangıç konsantrasyonlarında (K_{ow}) değerleri Eşitlik 1.4 yardımıyla hesaplanmış ve Tablo 3.18'de verilmiştir.

Tablo 3.18. Herbir Etken Madde İçin Hesaplanan log Kow Değerleri

	C_o (mg/L)	log K_{ow}	log K_{ow} (ort)
Ciprofloxacin	2,5	4,21	3,72
	5,0	4,02	
	10,0	3,72	
	20,0	3,49	
	40,0	3,17	
Thioridazine	2,5	4,28	4,27
	5,0	4,56	
	10,0	4,63	
	20,0	4,03	
	40,0	3,83	
Amoxicillin	5,0	4,00	3,81
	10,0	4,19	
	20,0	3,91	
	40,0	3,52	
	50,0	3,42	
Oxytetracycline	2,5	4,07	4,02
	5,0	4,31	
	10,0	4,23	
	20,0	3,92	
	40,0	3,54	

log Kow değerlerine göre etken maddelerin adsorplanma potansiyeli aşağıdaki şekilde değerlendirilebilir buna göre;

log K_{ow} < 2,5 ise, etken madde düşük sorpsiyon potansiyeli

2,5 < log K_{ow} < 4 ise, etken madde orta sorpsiyon potansiyeli

log K_{ow} > 4.0 ise, etken madde yüksek sorpsiyon potansiyeline sahiptir [16, 25].

Tablo 3.18 incelenecek olursa Thioridazine ve Oxytetracycline etken maddeleri yüksek sorpsiyon potansiyeline sahip Amoxicillin ve Ciprofloxacin etken maddeleri orta derece sorpsiyon potansiyeline sahiptir.

3.3.12. İlaç Etken Maddelerinin Adsorpsiyon Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

İlaç etken maddelerinin adsorpsiyonu için elde edilen maksimum giderim verimleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca ticari olarak satılan aktif karbon adsorban maddesi ile etken maddeler adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve giderim verimi açısından karşılaştırılmıştır. İlaçların adsorpsiyonu için elde edilen maksimum giderim verimleri ve aktif karbon ile elde edilen giderim verimleri Tablo 3.19'daki gibidir.

Tablo 3.19. Çalışmalarda Elde Edilen En Yüksek Giderim Verimleri.

Etken Madde	% Giderim Verimi (Granüler Çamur)	% Giderim Verimi (Aktif Karbon)*
Ciprofloxacin	56	92
Thioridazine	74	95
Amoxicillin	51	88
Oxytetracycline	58	95

*pH:6, Karıştırma hızı: 200 rpm

Tablo 3.19 incelenecek olursa aktif karbonda adsorpsiyon, granüler çamura göre daha iyidir. Bunun sebebinin aktif karbonun yüksek yüzey alanına (846 g/m^2) sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Granüler çamurun yüzey alanı yaklaşık olarak $14,7 \text{ g/m}^2$ 'dir.

BÖLÜM 4

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Granüler Çamurun Özelliklerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri

4.1.1. Granüler Çamurun Fiziksel Özelliklerinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyona etki eden en önemli unsurlardan biri adsorbanın yüzey alanıdır. Spesifik yüzey alanı gaz adsorpsiyonu deneyiyle belirlenebilir [127,128]. Birçok çalışmada adsorpsiyon için yüzey alanı önemli bir faktördür ama tek başına yeterli olmadığı belirtilmektedir [127,129-135].

Lin ve Xing, bir çalışmalarında yüksek yüzey alanlı bir karbon nanotüp düşük yüzey alanlı bir başka karbon nanotüpe göre daha az adsorpsiyon gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir [130]. Benzer gözlem Wnag ve ark., büyük gözenek çapının daha fazla dispersiyona sebep olduğunu ve çaplar azaldıkça adsorban molekülünün temas alanının azalacağını bununda düşük adsorpsiyona sebep olacağını belirtmişlerdir [127,135 136].

Bir çok çalışmada, yüzey alanın yanında gözenek yapısının da adsorpsiyona büyük etkisinin olduğu belirtilmiştir [127,131,137-143]. Adsorbanın gözenek çapı dağılımı adsorplanan molekül büyüklüklerine göre adsorpsiyon davranışına etki etmektedir [127]. IUPAC gözenek çaplarını sınıflandırmıştır. Buna göre gözenek çapı; <20Å ise mikro, 20-500Å ise mezo ve >500 Å ise makro gözenek olarak nitelendirmiştir [127,144]. Bazı çalışmalarda yüksek yüzey alanlı aktif karbon ile karbon nanotüpler karşılaştırılmış karbon nanotüplerin daha az yüzey alanına sahip olmasına rağmen bazı organik molekülleri daha iyi adsorpladığı görülmüştür. Karbon nanotüplerin tetracycline gibi büyük organik yapıları molekülleri daha iyi adsorplaması, bu adsorbanda daha fazla mezo gözenek olduğuna bağlanmıştır. Aktif karbonun daha fazla yüzey alanına sahip olmasına rağmen mikro gözenekleri daha fazla ve mezo gözenekleri daha azdır

[131,137-141]. Tez çalışmasında kullanılan granüler çamurun spesifik yüzey alanı $14,7 \text{ gr/m}^2$ 'dir. Çalışmada kullanılan aktif karbonunki ise $846,2 \text{ gr/m}^2$ 'dir. Bu bağlamda aktif karbonun çok fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve buna oranla granüler çamurun çok daha az adsorpsiyon gerçekleştirmesi gerekmektedir. Fakat adsorpsiyon kabiliyetleri yüzey alanlarıyla direk orantılı değildir. Tablo 3.19 incelenecek olursa bu açıkça görülmektedir. Granüler çamur ve aktif karbonun gözenek çapları incelendiğinde granüler çamurun ortalama gözenek çapı $174,13 \text{ Å}^0$ aktif karbonunki ise $17,020 \text{ Å}^0$ 'dur. Aktif karbonda daha çok mikro gözenek, granüler çamurda ise mezo gözenek mevcuttur. Buda Tablo 3.19'daki adsorpsiyon verimlerinin yüzey alanıyla doğru orantılı olmadığını açıklamaktadır. Ayrıca gözenek yapısının yüzey alanı kadar önemli olduğunu bir göstergesidir. Bu bağlamda granüler çamur büyük yapıli organik moleküllerin adsorplanması için bir potansiyel oluşturmaktadır denilebilir.

4.1.2. Granüler Çamurdaki Fonksiyonel Grupların Adsorpsiyona Etkisi

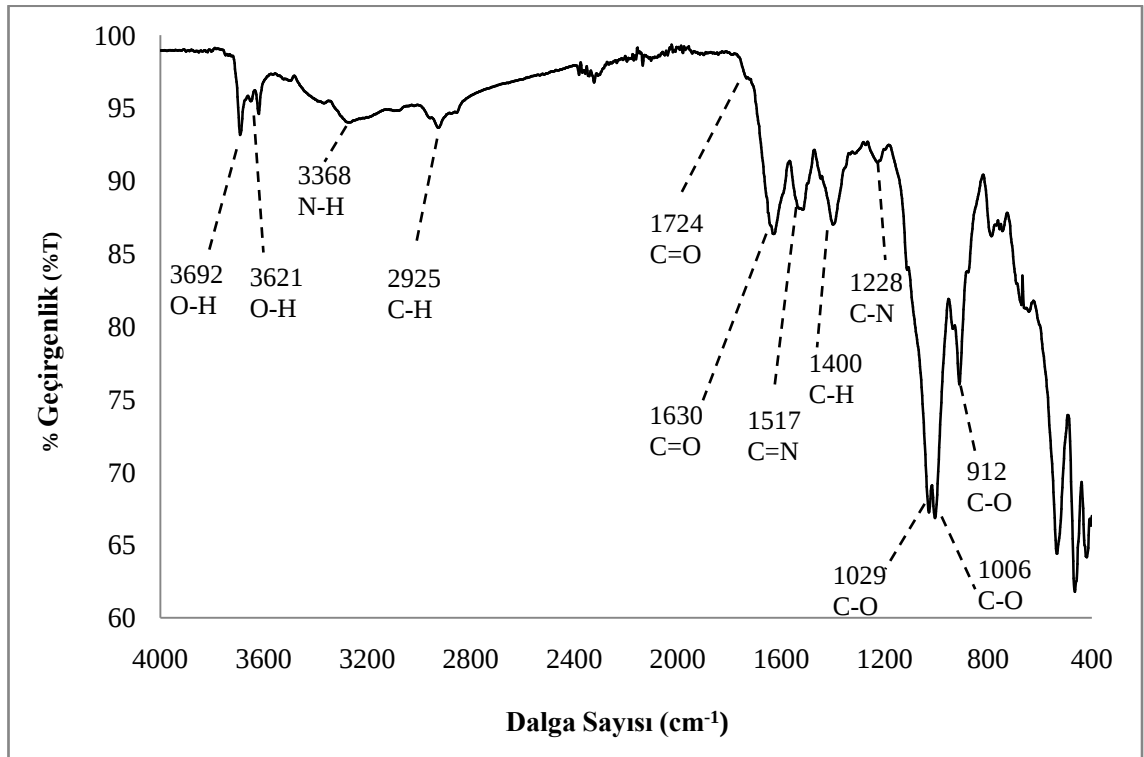
Adsorbanın adsorbat molekülüyle etkileşimini, π - π geçişleri, hidrofobisite ve hidrojen bantlarındaki elektrostatik itki belirler. Adsorban maddedeki fonksiyonel gruplar bu özellikleri değiştirebileceğinden adsorpsiyon verimi üzerine etkileri bulunmaktadır [127,145].

Örneğin, adsorban maddede oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı adsorbe olacak moleküllerin adsorban yüzeyine erişimini engelleyebilir [127,146,147]. Oksijen grupları polar yüzeylerdeki elektrostatik itkiyi tetikler buda adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir [127,148]. Fonksiyonel gruplar adsorbanı daha hidrofilik yapar. Fonksiyonel grupların varlığı düşük molekül ağırlığına sahip polar bileşiklerin adsorpsiyonunu arttırabilir fakat hidrofobik organiklerin adsorpsiyonuna bir etkisi olmaz [127,133].

Granüler çamur başlıca bakteri, protozoa ve hücre dışı polimerik materyallerden oluşmaktadır. Bakterilerin hücre duvarı, protozoa ve ökaryotik hücrelerin membran dış yüzeyleri ve hücre dışı polimerik maddeler başlıca protein, lipid, polisakkarit ve nükleik asit içermektedir. Bundan dolayı granüler çamurda, karboksilik asit (COOH), aldehit (COH), hidroksil (CHOH) ve amin (NH_2) gibi organik fonksiyonel gruplarının olması

beklenir. Bu fonksiyonel gruplar adsorpsiyona pozitif ya da negatif katkı sağlayabilmektedirler [99].

Granüler çamurdaki mevcut fonksiyonel grupları belirlemek için, $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında FT-IR spektrumu alınmıştır. Alınan spektrumun temel fonksiyonel grup açıklamaları Şekil 4.1'deki gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Granüler Çamurun FT-IR Spektrumu Aydınlatılması

Şekil 4.1 incelenecek olursa, 3692 ve 3621 cm^{-1} 'deki pikler O-H gerilme titreşiminden dolayı oluşmaktadır. 3368 cm^{-1} 'deki pik N-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Buda amin gruplarının granüler çamurun yüzeyinde olduğunu göstergesidir. 2925 cm^{-1} 'deki pik C-H asimetrik titreşiminin göstergesidir. 1724 cm^{-1} 'deki pik aldehit gruplarındaki C=O gerilmesinden ileri gelmektedir. 1630 cm^{-1} 'deki pik proteinlerin peptid bağlarındaki C=N (amid I) ve C=O gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1517 cm^{-1} 'deki pik proteinlerin peptid bağlarındaki C=N, C=C gerilme titreşimi ve bunların gerilme titreşiminin kombinasyonundan ileri geldiği düşünülmektedir. 1400 cm^{-1} 'deki pik karboksilat grubundan ileri gelen CCH bükülme titreşiminden

kaynaklanmaktadır. 1228 cm^{-1} 'deki pik amid III grubundaki C-N gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. 1029 , 1006 ve 912 cm^{-1} 'deki pikler polisakkaritlerdeki C-O gerilme titreşiminden ileri geldiği düşünülmektedir [99,149,150].

Granüler çamurdaki C=O karboksilat ve O-H fonksiyonel grupları adsorpsiyonu bir miktar engelleyici etki yapabilmektedirler [127,146-148]. Buna karşın çamurdaki amid grupları adsorpsiyon etkileşimlerine pozitif katkı sağlamaktadırlar [99]. Şekil 3.61-3.64'deki IR piklerinin daha iyi anlaşılması açısından önemli fonksiyonel grupların pik verdiği dalga sayılarının karşılaştırılması Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Önemli Fonksiyonel Grupların Pik Verdiği Dalga Sayıları

Fonksiyonel Gruplar	Granüler Çamur	Granüler Çamur + Ciprofloxacin	Granüler Çamur + Amoxicillin	Granüler Çamur + Oxytetracycline	Granüler Çamur + Thioridazine
	Dalga Sayısı (cm^{-1})				
$\nu_{\text{O-H}}$	3692	3692	3692	3692	3692
$\nu_{\text{O-H}}$	3621	3621	3621	3621	3619
$\nu_{\text{N-H}}$	3368	3368	3368	3368	3368
$\nu_{\text{C-H}}$	2925	2929	2927	2931	2925
$\nu_{\text{C=O}}$	1724	1724	1724	1724	1724
$\nu_{\text{C=O, C=N}}$	1630	1630	1630	1630	1630
$\nu_{\text{C=C, C=N}}$	1517	1523	1522	1529	1522
δ_{CCH}	1400	1400	1400	1400	1400
$\nu_{\text{C-N}}$	1228	1228	1230	1228	1232
$\nu_{\text{C-O}}$	1029	1029	1029	1029	1029
$\nu_{\text{C-O}}$	1006	1006	1006	1006	1006
$\nu_{\text{C-O}}$	912	912	912	912	912

Tablo 4.1. deki dalga sayıları incelenecek olursa, adsorpsiyondan önce 2925 cm^{-1} dalga sayısında görülen C-H fonksiyonel grubuna ait pik, adsorpsiyondan sonra Ciprofloxacin, Amoxicillin, Oxytetracycline etken maddeleri için sırası ile 2929 , 2927 , 2931 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. Buda C-H fonksiyonel grubunun, Ciprofloxacin, Amoxicillin, Oxytetracycline etken maddeleri ile etkileşimde bulunduğu göstergesidir. Ayrıca Thioridazine etken maddesi 3621 cm^{-1} dalga sayısında çıkan O-H

grubu ile etkileşimdedir. Adsorpsiyon sonrası dalga sayısı 3619 cm^{-1} 'e kaymıştır. Adsorpsiyon öncesi 1517 cm^{-1} de görülen C=N ve C=C fonksiyonel gruplarının pikleri adsorpsiyon sonrası etken maddeler için sırası ile Ciprofloxacin; 1523 cm^{-1} , Amoxicillin; 1522 cm^{-1} , Oxytetracycline; 1529 cm^{-1} , Thioridazine; 1522 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. Buda peptidik bağlardaki amid gruplarının adsorpsiyonda etkileri olduğunu göstermektedir. Ayrıca Adsorpsiyon öncesi 1228 cm^{-1} dalga sayısında görülen amidlerdeki C-N fonksiyonel grubunun piklerinde Amoxicillin (1230 cm^{-1}), Thioridazine (1232 cm^{-1}) etken maddelerinin adsorpsiyonunda kayma olmuştur. Buda amin gruplarıyla etkileşimin göstergesidir. Ayrıca piklerin gözlemlendiği bölgelerde pik şiddetlerine de bakılmış ve pik şiddetlerinde adsorpsiyon sonrası azalma olduğu belirlenmiştir. Pik şiddetlerindeki azalmalar fonksiyonel gruplarla etken maddelerin adsorpsiyon etkileşiminde bulunduğu göstermektedir. Tablo 4.1 genel olarak incelenecek olursa adsorban üzerindeki C-H, C=C ve C=N gruplarının adsorpsiyonda en çok etkileşim içinde bulunan gruplar olduğu görülmektedir [99,149,150].

4.2. Etken Maddelerin Özelliklerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesine, organik bileşiklerin moleküler büyüklüğü, moleküler konfigürasyonu (düzlemsellik), sübstütasyon grupları, hidrofobisitesi, aromatikliği etki etmektedir [127,129,134,135,143,151-153].

Adsorban maddenin gözenek boyutunun absorbat molekülünü içerisine alacak büyüklükte olması adsorpsiyonu daha etkin kılar. Çünkü absorbat bu şekilde iç yüzeylerde tutunabilmektedir. Tablo 3.6'daki etken maddelerin moleküler büyüklükleri incelenecek olursa, X:Y:Z koordinantları için en büyük boyutlar sırası ile, $1,4761, 1,0148, 0,5320\text{ nm}$ 'dir. Bu bağlamda adsorban maddenin gözenek çapı yaklaşık olarak 17 nm (Tablo 3.8) olduğu için bu etken maddelerin adsorplanması için moleküler boyutları uygundur diyebiliriz.

Etken maddelerin moleküler düzlemselliği incelenecek olursa, Şekil 3.2-3.5'e bakıldığında Oxytetracycline ve Thioridazine etken maddelerinin düzlemselliğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Moleküler düzlemsellik arttıkça adsorpsiyon etkileşimleri artmaktadır. Özellikle molekül içerisinde halkalı yapılardaki düzlemsellik ne kadar fazla ise $\pi-\pi$ etkileşimleri o kadar kuvvetli olmaktadır. Ayrıca düzlemsel moleküller daha

etkin bir şekilde adsorpsiyon sitelerine yerleşmektedir [127,134]. Etken maddeler incelendiğinde halkalardaki kıvrılmalar Thioridazine etken maddesinde daha azdır buda π - π etkileşimlerini daha kuvvetli hale getirebilmektedir. Thioridazine etken maddesinin diğer etken maddeler göre daha iyi adsorplanmasının sebeplerinde biride düzlemselliğinin yüksekliğinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Organik bileşiklerdeki sübstütasyon adsorpsiyona olumlu etki sağlamaktadır. Sübstütasyon arttıkça adsorpsiyonun daha etkin gerçekleştiğini belirten çalışmalar mevcuttur [127,134]. Çalışmada kullanılan etken maddeler incelenecek olursa en fazla sübstütasyon Oxytetracycline etken maddesinde vardır. Bu bağlamda en iyi adsorplanan bu etken madde denilebilir fakat, burada sübstütasyonun çeşide de önemlidir. Örneğin bir çalışmada sübstütasyon gruplarının adsorpsiyon etkiliği; $N>Cl>CH_3$ şeklinde sıralanmıştır [154]. Thioridazine etken maddesinde bir adet azot grubu ve iki adette metil grubu sübstütasyonu vardır. Oxytetracycline etken maddesinde ise bir adet azot grubu ve bir adette metil grubu sübstütasyonu vardır. Deneysel çalışmalar sonucunda Thioridazine etken maddesinin adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğundan dolayı, sübstütasyonun sayısından ziyade türü daha önemlidir kanısına varılabilir. Yani halkalara hangi türlerin bağlı olduğu bağlı olan tür sayısından daha önemli olduğu söylenebilir.

Hidrofobik ve nonpolar bileşikler daha iyi yüzeyde birikirler, Bir çok çalışmada adsorpsiyon etkinliği hidrofobisite ile korele edilmiştir [127,129,135,152,155,156]. Bir organik maddenin hidrofobisitesi oktonal-su ayrıştırma katsayısının (K_{ow}) hesaplanmasıyla belirlenebilir [16,25,127]. Ayrıca $\log K_{ow}$ değerlerine göre adsorpsiyon verimi hakkında yorum yapılabilir [16, 25]. Tez çalışmasında kullanılan etken maddeler incelenecek olursa, Tablo 3.18'e göre etken maddelerin $\log K_{ow}$ değerleri; Ciprofloxacin: 3,72, Amoxicillin: 3,81, Oxytetracycline: 4,02, Thioridazine: 4,72 dir. Etken maddelerin hidrofobisitesi yansıtan $\log K_{OW}$ değerleri aynı zamanda etken maddelerin adsorpsiyon verimiyle de örtüşmektedir. Deneysel çalışmalar sonucu en iyi adsorbe olan etken maddeler sırası ile Thioridazine > Oxytetracycline > Amoxicillin > Ciprofloxacin şeklindedir. Buda hidrofobisitenin adsorpsiyonda önemli bir faktör olduğu ve diğer çalışmalardaki adsorpsiyon verimi ile hidrofobisitenin korele edilebildiğinin bir kanıtıdır.

Organik moleküllerdeki aromatiklik, adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Bunun sebebi halkalı yapılardaki π - π elektron etkileşimleridir. Halkalı yapı sayısı arttıkça π elektronlarının etkinliği artmaktadır [127,134]. Etkin maddeler incelendiğinde en çok halkalı yapı Oxytetracycline etken maddesindedir. Oxytetracycline etken maddesi Amoxicillin ve Ciprofloxacin etken maddelerinden daha iyi adsorplanmıştır. Fakat Thioridazine etken maddesinden daha az verimle adsorplanmıştır. Bunun sebebinin halkalı yapılardaki π elektronlarının Thioridazine etken maddesinde daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3. Ortam Kimyasının Adsorpsiyon Üzerine Etkileri

4.3.1. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkileri

pH'nın adsorpsiyon üzerindeki etkisi pozitif ve negatif etkilerinin balansına bağlıdır [127]. pH'nın artışı iyonlaşabilir organik bileşiklerin çözelti içerisindeki dağılımını arttırabilir ve belkide adsorpsiyona pozitif yönde katkısı olabilir [127,131,134,148,154,157]. Buna ek olarak pH'ın yükselmesi adsorban madde üzerindeki ve su ortamındaki oksijenli fonksiyonel gruplardaki deprotonizasyonu artırır ve adsorban maddenin yüzeylerindeki karbonil gurupları ile organik madde arasındaki elektron alıcı-verici etkilerini engeller bu sayede adsorpsiyon verimi düşer [127,137,158,159]. Bununla birlikte pH artması adsorban yüzeyinde ve iyonlaşabilir organik maddedeki negatif yük miktarını arttırarak elektrostatik itmeyi arttırır ve adsorpsiyonu düşürür [127,131,137,134]. Fenolik maddelerin adsorpsiyonunda en önemli faktör π - π elektron alıcı verici etkileşimleridir [134]. Bir çalışmada pH'ın yükselmesi, adsorban yüzeyindeki asidik fonksiyonel gruplardaki deprotonizasyonu arttırdığı ve oksijen atomunun OH'dan daha kuvvetli elektron alıcı olmasından dolayı π elektron alıcı kabiliyetini arttırdığı belirtilmektedir [131]. Bir başka çalışmada ise, pH arttığında elektrostatik itmenin arttığı ve hidrofobisitenin azaldığı belirtilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde pH artışının ve azalışının adsorpsiyon üzerinde pozitif ve negatif etkilerinin olduğu ifade edilebilir. Bu pozitif ve negatif etkilerin toplamı pH'ın adsorpsiyon üzerindeki esas etkisini belirler. Çalışmada pH'ın adsorpsiyon üzerine etkileri taranmış ve en uygun adsorpsiyon pH'ları sırası ile, Ciprofloxacin: 8 Amoxicillin: 6, Oxytetracycline: 6, Thioridazine: 6-7 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalara göre yüksek veya düşük pH'larda adsorpsiyon

verimi düşmektedir. Etken maddeler genellikle nötre yakın pH'larda daha iyi adsorplanmıştır. Buda bize yüksek ve düşük pH'lardaki olumsuz etkilerin adsorpsiyonda daha önem kazandığını göstermektedir. En uygun pH aralığı tüm etken maddeleri kapsamak üzere pH=6.0-8.0 bulunmuştur.

4.3.2. İyonik Şiddetin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri

İyonik şiddetin adsorpsiyon üzerine etkileri bir çok çalışmada belirtilmiştir [127,137,153,157,160]. İyonik tuzlar çözelti içerisindeki ve adsorban yüzeyindeki adsorbatların etkileşimi için çeşitli mekanizmalar içermektedir. İyonik tuzlar adsorbanın yüzey yükünü değiştirebilirler. Adsorbatın konfigürasyonunu, hidrofobisitesini ve elektrostatik yapısını değiştireceği için iyonik şiddetin adsorpsiyonu etkilemesi beklenir bir durumdur [127]. İyonik şiddetin artırılması adsorbatın çözünürlüğünü düşürdüğü için adsorpsiyona pozitif bir katkı sağlayabilir. Tuzlardaki pozitif yüklü iyonlar adsorban ve adsorbat yüzeyindeki negatif grupları nötrledikleri için elektrostatik itkiyi azalttıkları ve bununda adsorpsiyonu artırdığı düşünülmektedir [127,161].

Tez çalışmasında Şekil 3.16 incelenecek olursa, iyonik şiddet arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmektedir. Birim adsorban madde başına adsorplanan miktarlarda artış olmuştur. Bunun da iyonik şiddetin elektrostatik itkiyi azalttığından ileri geldiği düşünülmektedir.

4.4. Fiziksel Özelliklerin Adsorpsiyon Üzerine Etkileri

4.4.1. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Adsorban madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için Şekil 3.14 incelenecek olursa, adsorban madde miktarı arttıkça birim adsorban madde miktarı başına adsorplanan madde miktarında azalma olduğu görülmektedir. Burada adsorbat miktarı sabit olduğu için bu durumun gözlenmesi beklenebilir. Adsorban miktarıyla beraber aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması sonucu daha fazla etken madde adsorplanır, buda adsorpsiyon yüzdesini arttırır. Fakat, sabit etken madde konsantrasyonunda, adsorban miktarı arttırılırsa doymamış adsorpsiyon yüzeyleri oluşur ve gram adsorban başına adsorplanan etken madde miktarı azalır [124].

4.4.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi

Etken maddelerin adsorpsiyonunda en iyi adsorpsiyon verimi elde etmek için karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisi izlenmiştir. Tablo 3.9 incelenecek olursa en uygun karıştırma hızları sırası ile; Ciprofloxacin: 200 rpm, Thioridazine: 90 rpm, Amoxicillin: 150 rpm ve Oxytetracycline: 200 rpm'dir. Bu hızların üzerinde adsorpsiyon veriminin düşmesi adsorbe olan etken maddelerin şiddetli karıştırma sayesinde tekrar desorbe olmaya başlamasından kaynaklanmaktadır [162]. Ayrıca düşük hızlardaki adsorpsiyon veriminin düşüklüğü ise adsorbanla adsorbat arasındaki sıvı film tabakasının oluşturduğu dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir [84,91,92]. Tüm ilaç etken maddeleri için en uygun aralık 100-200 rpm bulunmuştur.

4.4.3. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığı adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 10-55 C⁰ sıcaklık aralığında adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Şekil 3.15 incelenecek olursa, yapılan testler sonucu etken maddelerin adsorpsiyonunun sıcaklık arttıkça düştüğü görülmektedir. 25 C⁰ sıcaklıktan sonra adsorpsiyondaki düşme oldukça belirgindir. 20 C⁰ sıcaklıkta Ciprofloxacin, Thioridazine, Amoxicillin ve Oxytetracycline etken maddeleri için birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı sırası ile 26, 74, 51, 53 mg/g iken 55 C⁰'de sırasıyla, 19, 66, 42, 40 mg/g'dır. Sıcaklıkla adsorpsiyonun azalması adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Sıcaklıkla adsorpsiyondaki azalmanın sebebinin, sıcaklık arttıkça Van der Waals kuvvetlerindeki azalmadan dolayı olduğu düşünülmektedir [123].

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamiğini anlamak açısından Tablo 3.16 incelenecek olursa, tüm etken maddeler için ΔH değerleri negatif çıkmıştır buda adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Ayrıca ΔS değerlerinin de negatif oluşu sistemin düzensizliğinin azaldığının gösterir. Genellikle çözeltide çözünmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan daha düzenli katı faza geçmek isterler. Entropinin negatif çıkmasıda moleküllerin entropilerini düşürme eğiliminden kaynaklanmaktadır [123]. ΔG değerleri 20 C⁰ için Ciprofloxacin etken maddesi hariç negatif değerdedir. Buda 20 C⁰'de diğer etken maddeler için adsorpsiyonun

kendiliğinden olarak gerçekleştiğinin göstergesidir. Ciprofloxacın etken maddesi için bu durum geçerli değildir. Ciproflaxacin etken maddesi katı yüzeyde birikme yerine çözeltide kalma eğilimlidir. Farklı sıcaklıklar için hesaplanan ΔG değerleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça tüm etken maddeler için adsorpsiyonun kendiliğinden olma olasılığı düşmektedir. Sadece Thioridazine etken maddesi tüm sıcaklıklarda negatif ΔG değerine sahiptir ve adsorpsiyon denenen tüm sıcaklıklar için kendiliğinden gerçekleşebilir [16, 25, 123-126]. Yapılan bir çalışmada fiziksel adsorpsiyon için ΔH değerinin 40 kJ/mol'den düşük olması gerektiği ve ΔG değerinin ise -20 - 0 kJ/mol değerleri arasında olması gerektiği söylenmiştir [126]. Bu bağlamda Tablo 3.16 incelenecek olursa tüm etken maddeler için adsorpsiyon fizikseldir denilebilir.

Ayrıca adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğunu daha iyi anlamak için Şekil 3.61-64 incelenecek olursa, adsorpsiyondan önce ve sonra alınan infrared spektrumlarında 3-5 cm^{-1} den daha büyük bir değişiklik olmadığı görülmektedir. İnfrared spektrum piklerinde herhangi bir yeni pik oluşmamıştır. Buda bize yeni kimyasal bağların oluşmadığını göstermektedir. Bundan dolayı adsorpsiyonun fiziksel kuvvetlerle sınırlı kaldığı ve kimyasal yapıda değişikliğe yol açmadığını söylenebilir.

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi anlaşılması açısından Tablo 3.14'deki R^2 değerleri incelenecek olursa tüm kinetik modeller için hemen hemen bütün etken maddelerde oldukça birbirine yakındır ve tam olarak hangi kinetik modele uyduğu hakkında net bir yorum yapılamamaktadır. Tablo 3.14'teki değerlerden yararlanılarak hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve aralarındaki korelasyon tespit edilmiştir. Ayrıca kinetik katsayılar için % bağıl sapmalar hesaplanmış ve birbirlerine yakınlıkları tayin edilmiştir. Bu bilgilerden yararlanılarak oluşturulan Tablo 3.15'incelenecek olursa, hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerleriyle korelasyonu en iyi Lagergren birinci derece reaksiyon kinetiğindedir. Ayrıca hesaplanan kinetik katsayılar arasındaki % bağıl sapmalar incelenecek olursa en düşük sapma yine Lagergren birinci derece reaksiyon kinetiğindedir. Bu bilgilere göre tüm etken maddeler için en açıklayıcı kinetik model birinci derece adsorpsiyon kinetiği olduğu söylenebilir.

4.6.1. Film ve Por Difüzyonu

Çözeltide bulunan maddenin adsorplanmasında 4 temel basamak vardır [25, 89-92].

1. Adsorbanı kapsayan bir film tabakasının sınırına doğru adsorbat difüze olur.
2. Adsorbat, adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu).
3. Adsorbat, adsorbanın gözeneklerinde hareket ederek adsorptif yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon).
4. Adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Yeterince karıştırma ile 1. basamak ihmal edilebilir. Ayrıca 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiği için hız sınırlayıcı basamak olamaz. Burada 2. ve 3. basamaklar hız sınırlayıcıdır [25,84,91,92].

Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için öncelikle 2. Basamak daha sonrada 3. Basamağın ardıl olarak gerçekleşmesi gerekmektedir. Yani 2. Basamak olmadan 3. Basamağın gerçekleşmesi düşünülemez. Bundan dolayı film difüzyonu ve por difüzyonu kavramlarını adsorpsiyon için daha önemlidir diye ayırmak mümkün değildir. Bu iki basamaktan biri adsorpsiyonda hız sınırlayıcı basamak olarak düşünülmektedir. Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'deki değerler incelenecek olursa, düşük derişimlerde film difüzyon hız katsayılarının daha yüksek, yüksek derişimlerde daha düşük olduğu görülmektedir. Buda düşük konsantrasyonlarda etken maddelerin film tabakasını kırmakta zorlandığını yüksek konsantrasyonlarda ise daha kolay film tabakasından difüze olduklarını göstermektedir. Bu sonuca göre film difüzyonu düşük derişimlerde hız sınırlayıcı olarak daha etkindir denilebilir. Ayrıca por difüzyonu açısından incelenecek olursa por difüzyonu hız katsayısı yüksek derişimlerde daha fazladır, bunun sebebi etken madde konsantrasyonu arttıkça gözeneklerin içerisine girecek moleküllerin birbirleriyle yarışmasıdır. Bu sonuca göre de yüksek derişimlerde por difüzyonu hız sınırlayıcıdır denilebilir. Adsorpsiyon bütün olarak düşünüldüğünde, adsorpsiyonun ilk 5-10 dakikasında film difüzyon etkisinin etkin olduğu ve geri kalan sürelerde parçacık içi difüzyon etkisinin etken olduğu düşünülürse hız sınırlayıcı olarak parçacık içi difüzyon etkisinin öneminin yadsınamaz olduğu ortaya çıkmaktadır [25,84,92,122].

4.7. Adsorpsiyon İzotermi

İlaç etken maddelerinin adsorpsiyon izotermelerini incelemek için Tablo 3.11'deki R^2 değerlerine dikkat edilirse, hepsinin Langmuir 1 izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir. Bu da etken maddelerin tek tabakada adsorplandığını ortaya çıkarmaktadır. Langmuir izotermi oluşturulurken yüzeyin homojen olduğu varsayımı yapılmaktadır. Tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz. Bundan dolayı boyutsuz R_L (dağılma sabiti) hesaplanır. Dağılma sabiti 0 ile 1 arasında değerler alır ve adsorpsiyon elverişliliği bu değerlere göre değerlendirilir [25,79,84-86, 163,164]. Her bir etken madde için R_L sabitleri Eşitlik (1.10)'a göre hesaplanıp Tablo 1.2'ye göre değerlendirilirse, etken maddelerin R_L sabitleri ve adsorpsiyona elverişliliği Tablo 4.2'deki gibi olur.

Tablo 4.2. Adsorpsiyonun R_L değerlerine göre Değerlendirilmesi

Etken Madde	C_0 (mg/L)	R_L	Değerlendirme
Ciprofloxacin	2,5	0,526	Elverişli
	5	0,357	Elverişli
	10	0,217	Elverişli
	20	0,122	Elverişli
	40	0,065	Elverişli
Thioridazine	2,5	0,727	Elverişli
	5	0,571	Elverişli
	10	0,400	Elverişli
	20	0,250	Elverişli
	40	0,143	Elverişli
Amoxicillin	5	0,526	Elverişli
	10	0,357	Elverişli
	20	0,217	Elverişli
	40	0,122	Elverişli
	50	0,100	Elverişli
Oxytetracycline	2,5	0,702	Elverişli
	5	0,541	Elverişli
	10	0,370	Elverişli
	20	0,227	Elverişli
	40	0,128	Elverişli

Tablo 4.1'e göre Langmuir 1 Adsorpsiyon izotermi açıklayıcıdır. Çünkü tüm başlangıç etken madde konsantrasyonlarında RL değerleri 0-1 aralığında çıkmıştır. Ayrıca Tablo 3.11'deki langmuir 1 izotermi için qm değerleri incelenecek olursa, qm değerlerine göre birim adsorban madde miktarı başına en çok adsorplanan 149,25 mg/g değeri ile Thioridazine etken maddesidir. Bunu sırası ile Oxytetracycline: 97,74 mg/g, Amoxicillin: 85,47 mg/g, Ciprofloxacin: 38,76 mg/g etken maddeleri izlemektedir. Bu sonuçlarda deneysel sonuçlarla tutarlıdır. Ayrıca, Langmuir adsorsiyon sabitlerinin büyüklüğüne göre adsorpsiyonun farklı derişimlerdeki uyumluluğu belirlenebilmektedir. Adsorpsiyon sabiti büyük olması, adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin düşük konsantrasyon aralıklarında iyi olduğunun bir göstergesidir [76,165]. Bu bağlamda Tablo 3.11'deki Langmuir 1 adsorpsiyon sabitleri incelenecek olursa, $K_a(a_L)$ değeri en yüksek Ciprofloxacin etken maddesindedir. Daha sonra sırası ile Amoxicillin, Amoxicillin ve Thioridazine etken maddeleri gelmektedir. Bu sonuçlara göre bir etken maddenin düşük konsantrasyonlarda daha iyi adsorplanması demek yüksek konsantrasyonlarda iyi adsorplanmaması demektir. Bu bağlamda yine en iyi adsorplanan etken madde Thioridazine olacaktır.

Tablo 3.11'deki Freundlich izotermi sabiti K_f değerleri incelenecek olursa en yüksek K_f değeri Thioridazine etken maddesinde daha sonra sırası ile Amoxicillin, Oxytetracycline, Ciprofloxacin etken maddelerindedir. K_f değerleri sorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür ve büyük olması demek daha iyi adsorplanabilme özelliğini göstermektedir [76]. Bu bağlamda yine en iyi adsorplanan Thioridazine etken maddesi ve en az adsorplanan Ciprofloxacin etken maddesidir. Fakat Amoxicillin ve Oxytetracycline etken maddelerinin sorpsiyon katsayıları değerleri deneysel sonuçlarla uyum sağlamamaktadır. Bu durum etken maddelerinin Freundlich izoterm modeline uymayışının bir sonucu olarak görülebilir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline doğrusallık açısından en uygun etken madde adsorpsiyonu Ciprofloxacin etken maddesi için geçerlidir. Ayrıca Tablo 3.11'deki n değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun izoterm modelinin uygun ve açıklayıcı olması için $1/n$ değerlerinin 0-1 aralığında olması gerekir ve bu değer ne kadar sıfıra yakınsa adsorpsiyon sistemi o kadar heterojendir denilebilir [76]. Bu bağlamda tüm etken maddeler için $1/n$ değeri 0-1 aralığında olduğu için izoterm modeli kısmi olarak açıklayıcıdır diyebiliriz. Fakat Tablo 3.11'de görüldüğü üzere heterojenliğe en yakın Ciprofloxacin etken maddesinin

adsorpsiyonudur. Heterojen sistemlerin adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modeline göre daha uygun olduğu için aslında Ciprofloxacin etken maddesinin adsorpsiyonu Freundlich izoterm modeliyle de rahatlıkla açıklanabilir.

BET adsorpsiyon izotermi, çok tabakalı adsorpsiyon izotermi açıklamaya çalışmaktadır. Bu izotermde, iki adsorpsiyon tabakası olduğu ve bu tabakaların eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımı yapılmaktadır [25,87]. Tablo 3.11'deki BET adsorpsiyonu için R^2 değerleri, incelenecek olursa, BET adsorpsiyon izoterm modelinin doğrusallıktan oldukça uzak olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 3.11'deki B sabiti değeri yüzeyle adsorban arasındaki etkileşim enerjisini göstermektedir [25,87,88]. B değerleri Ciprofloxacin ve Amoxicillin etken maddeleri için negatiftir. Buda yüzeyle adsorban arasında bir etkileşim olmadığını gösterir. Bu deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Çünkü yüzeyle adsorban arasında herhangi bir etkileşim olmazsa adsorpsiyon olayı gerçekleşmeyecektir. Ayrıca B değerleri pozitif çıkan Thioridazine ve Oxytetracycline etken maddeleri için R^2 değerleri çok düşüktür. Bu sonuçlara göre BET adsorpsiyon izoterm modeli etken maddelerin adsorpsiyonunu açıklayamamaktadır.

BÖLÜM 5

DEĞERLENDİRMELER

Tez çalışmasının başlangıcında, araştırmaların bir düzen içerisinde gitmesi açısından, çalışmayla ilgili amaçlar belirlenmiş ve bu amaçlar doğrultusunda tez çalışması yürütülmüştür. Tez çalışmasının başlangıcında belirlenen amaçlar aşağıdaki gibidir.

1. Çevresel açıdan risk taşıyan etken maddeleri tespit etmek.
2. SBR sisteminde aerobik granüler çamuru kültüve etmek.
3. Granüler çamurun, gözenek yapısı yüzey alanı gibi özellikleri ortaya koymak.
4. Tutulan etken maddelerin kimyasal yapısı moleküler boyutları vb. özelliklerinin biyosorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılması.
5. Biyosorpsiyon işlemindeki operasyonel şartların (pH, karıştırma hızı, süre, başlangıç etken madde konsantrasyonu) araştırılması ve biyosorpsiyon için en uygun koşulların belirlenmesi.
6. Biyosorpsiyonun izoterm ve kinetik modellerinin oluşturulmasıdır.

Sonuç olarak çalışmanın başlangıcında belirlenen amaçlar gerçekleştirilmiş ve bu amaçlar doğrultusunda elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- ✓ Çalışmada kullanılan etken maddelerin PEC/PNEC değerleri oldukça yüksektir. Risk açısından değerlendirildiğinde etken maddeler sırası ile Amoxicillin>Ciprofloxacin>Oxytetracycline>Thioridazine şeklinde sıralanabilir. Ayrıca bu etken maddelerin biyolojik olarak arıtma tesislerinde bir arıtmaya uğramadığı ve biyolojik parçalanmaya maruz kalmadığı da literatür çalışmaları sonucunda belirlenmiştir.

- ✓ Çalışmada kullanılan granüler çamurun yüzey alanının aktif karbondan oldukça düşük olmasına rağmen adsorpsiyon verimleri aynı oranda düşük ya da yüksek değildir. Aktif karbonun giderim verimi granüler çamurdan yüksek olmasına rağmen bu verimler tamamen yüzey alanı ile doğru orantılı değildir. Etken maddelerin adsorpsiyonunda gözenek çapıda önemlidir ve granüler çamurun mezo gözenek yapısı daha fazladır ve bundan dolayı büyük yapılı organik maddeleri tutmaya uygundur. Çalışma sonucu görülmüştür ki büyük yapılı organik maddelerin adsorpsiyonunda yüzey alanı yanında gözenek çapıda önemli bir parametredir.
- ✓ Adsorban madedeki fonksiyonel grupları adsorpsiyona etkisi incelendiğinde görülmüştür ki, adsorban üzerindeki C-H, C=N ve C=C gruplarının adsorpsiyonda en çok etkileşim içinde bulunan gruplarıdır.
- ✓ Çalışmada kullanılan etken maddelerin moleküler büyüklükleri etken maddelerin adsorplanması için uygundur. Çünkü çalışmada kullanılan adsorbanın gözenek çapı etken maddeleri gözenekleri içerisine alabilecek kadar büyüktür.
- ✓ Etken maddelerin moleküler düzlemselliğinin ve halkalardaki düzlemselliğin adsorpsiyonda etkili olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan etken maddelerden en düzlemselleri Oxytetracycline ve Thioridazine etken maddeleridir. Adsorpsiyon denemelerinde diğer etken maddelere göre daha yüksek verimde adsorbe olmaları bunu kanıtlamaktadır.
- ✓ Organik bileşiklerdeki sübstütasyon adsorpsiyona olumlu etki yaptığı görülmektedir. Özellikle sübstütasyonun türü adsorpsiyonda önem kazanmaktadır. Yani halkalı yapılara bağlanan fonksiyonel grupların türü adsorpsiyon verimi açısından önemlidir.
- ✓ Adsorpsiyonda adsorbatların hidrofobisitesi adsorpsiyonu direk etkilemektedir. Çalışmada kullanılan etken maddelerin hidrofobisitesi hakkında bilgi edinmek için $\log K_{ow}$ değerleri hesaplanmıştır. $\log K_{ow}$ değerlerindeki sıralama ile yani hidrofobikliğindeki sıralama ile adsorpsiyon verimleri arasındaki sıralama bire bir örtüşmektedir. Bu çalışma sonucu hidrofobisitenin adsorpsiyon verimi açısından oldukça önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

- ✓ Organik moleküllerdeki aromatiklik, adsorpsiyon verimini etkilediği özellikle halkalı yapılardaki çifte bağların fazla oluşu $\pi - \pi$ etkileşimini arttıracığından dolayı aromatikliğin adsorpsiyonu arttırdığı görülmüştür.
- ✓ Etkin maddelerin genellikle nötre yakın pH'larda daha iyi adsorplanmıştır. Deneysel çalışmalara göre yüksek veya düşük pH'larda adsorpsiyon verimi düşmektedir. Bu da bize yüksek ve düşük pH'lardaki pH'ın olumsuz etkilerinin adsorpsiyonda daha etkin olduğunu göstermektedir. Yüksek ve düşük pH'daki olumlu etkiler adsorpsiyonda etkin değildir.
- ✓ Çalışmada iyonik şiddet arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmektedir. Bunun da iyonik şiddetin elektrostatik itkiyi azalttığından ileri geldiği düşünülmektedir.
- ✓ Adsorban madde miktarı artırıldıkça birim adsorban madde miktarı başına adsorplanan etkin madde miktarında düşüş olmuştur. Bunun sebebinin, sabit etkin madde konsantrasyonunda, adsorban miktarı artırıldığında doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasından ileri geldiği düşünülmektedir.
- ✓ Etkin maddelerin adsorpsiyonunda en iyi adsorpsiyon verimi elde etmek için karıştırma hızları incelendiğinde en uygun karıştırma hızları sırası ile; Ciprofloxacin: 200 rpm, Thioridazine: 90 rpm, Amoxicillin: 150 rpm ve Oxytetracycline: 200 rpm'dir. Bu hızların üzerinde adsorpsiyon veriminin düşmesi adsorbe olan etkin maddelerin şiddetli karıştırma sayesinde tekrar desorbe olmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca düşük hızlardaki adsorpsiyon veriminin düşüklüğü ise adsorbanla adsorbat arasındaki sıvı film tabakasının oluşturduğu dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir.
- ✓ Sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun azalması adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bunun sebebinin, sıcaklık arttıkça Van der Waals kuvvetlerindeki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

- ✓ ΔG değerleri 20 C⁰ için Ciprofloxacine etken maddesi hariç negatif değerdedir. Buda 20 C⁰'de diğer etken maddeler için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin gostergesidir. Ciprofloxacine etken maddesi için bu durum geçerli değildir. Ciprofloxacine etken maddesi katı yüzeyde birikme yerine çözeltide kalma eğilimlidir. Sadece Thioridazine etken maddesi tüm sıcaklıklarda negatif ΔG değerine sahiptir ve adsorpsiyon; denenen tüm sıcaklıklarda kendiliğinden yürüyebilmektedir. Ayrıca ΔH değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun tüm etken maddeler için fiziksel olduğu görülmektedir.
- ✓ Etken maddelerin infrared spektrum piklerinde herhangi bir yeni pik oluşmamıştır. Buda bize yeni kimyasal bağların oluşmadığını ve adsorpsiyon sırasında etkileşimlerin fiziksel çekim kuvvetleriyle sınırlı kaldığını göstermektedir.
- ✓ Etken maddelerin adsorpsiyon kinetikleri incelendiğinde, tüm etken maddeler için en açıklayıcı model birinci derece adsorpsiyon kinetiği olduğu görülmüştür.
- ✓ Tüm etken maddeleri adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm modeli, Langmuir 1 adsorpsiyon izotermidir. Ayrıca etken maddeler için Freundlich izoterm modeli incelendiğinde, Ciprofloxacine etken maddesinin adsorpsiyonu bu izoterm modeline görede açıklanabilir olduğu görülmüştür.
- ✓ Etken maddeler için bulunan K_d adsorpsiyon katsayılarına göre ilaç etken maddelerinin granüler çamura adsorplanabilme kapasiteleri sırasıyla Thioridazine> Oxytetracycline> Amoxicillin> Ciprofloxacine şeklindedir. Bu sonuç diğer deneysel sonuçlarla örtüşmektedir.

KAYNAKLAR

1. Sponza, D.T., Çelebi, H., 2012. Removal of oxytetracycline (OTC) in a synthetic pharmaceutical wastewater by a sequential anaerobic multichamber bed reactor (AMCBR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system: Biodegradation and inhibition kinetics. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, **87**(7): 961-975.
2. Phillips, P.J., Smith, S.G., Kolpin, D.W., Zaugg, S.D., Buxton, H.T., Furlong, E.T., Esposito, K., Stinson, B., 2010. Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents. **Environmental Science Technology**, **44**(13): 4910-4916
3. Wunder, D.B., 2010. Fate and Impact of Antibiotics in Slow-Rate Biofiltration Processes. The Faculty of The Graduate School of The University of Minnesota, Doctor of Philosophy, Minnesota, 199 p.
4. Duman, E., 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 135 s.
5. Gürel M., Kabdaşlı, I., Tünay O., 1998. Kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği. **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, **8**(3): 13-20.
6. Boxall, A., Breton, R., 2003. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: regulatory drivers and research needs. **QSAR and Combinational Science**, **22**(3): 399-409.
7. Buhner, S.H., 2002. The Lost Language of Plants- The Ecological Importance of Plant Medicines to Life on Earth. Chelsea Green Publishing: White River Junction, Vermont, 327 pp.
8. Kummerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources- a review. **Chemosphere**, **45** (6-7): 957-969.

9. Stuer-Lauridsen, F., Birkved, M., Hansen, L.P., Holten Lutzhoft, H.C., Halling-Sorensen, B., 2000. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. **Chemosphere**, **40** (7): 783-793.
10. Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lansky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C., Jorgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. **Chemosphere**, **36** (2): 357-393.
11. Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, **32** (11): 3245–3260.
12. Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A., Mitra, S., 2003. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **The Science of the Total Environment**, **311**(1-3): 135-149.
13. Gagneet, F., Blaise, C., Andre, C., 2006. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*) hepa tocytes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **64** (3): 329-336.
14. Gomez, M.J., Martinez, M.J., Lacorte, S., Fernandez-Alba, A.R., Aguera, A., 2006. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the mediterranean coast. **Chemosphere** **66**(6): 993-1002.
15. Roberts, P.H., Thomas, K.V., 2006. The Occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of lower tyne catchment. **The Science of the Total Environment**, **356**(1-3): 143-153.
16. Kabak, H., 2008. Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 138 s.
17. Metcalf and Eddy, 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw- Hill Pub., New York, 1824 pp.

18. Otera, M., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2004. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. **Reactive & Functional Polymers**, **60** (Special Issue in honor of Michael Streat): 203-213.
19. Aksu, Z., Tunç, Ö., 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. **Process Biochemistry**, **40**(2): 831–847.
20. Ötoker, H.M., Akmehmet-Balcıoğlu, İ., 2005. Adsorption and Degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, **122**(3): 251–258.
21. Ayrançı, E., Duman, O., 2006. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. **Journal of Hazardous Materials**, **136**(3): 542–552.
22. Bridelli, M.G., Ciati, A., Crippa, P.R., 2006. Binding of chemicals to melanins re-examined: adsorption of some drugs to the surface of melanin particles. **Biophysical Chemistry**, **119** (2): 137-145.
23. Casas, R.N., Rodriguez, A. G., Bueno, F. R., Lara, A. E., Calahorra, C.V., Gujosa, A., 2006. Interactions of xanthenes with activated carbon I. kinetics of the adsorption process. **Applied Surface Science**, **252**(17): 6022–6025.
24. Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P., 2007. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, **45**(10): 1979-1988.
25. Savcı, S., 2010. Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 203 s.
26. Liu, Y., Yang, S.F., Xu, H., Woon, K.H., Lin, Y.M., Tay, J.H., 2003. Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge. **Process Biochemistry**, **38**(7): 997-1001.

27. Garrison, A.W., Pope, J.D., Allen, F.R., 1976. GC/MS Analysis of Organic Compounds in Domestic Wastewaters in: Keith, C.H. (Edt.), Identification And Analysis of Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 600 pp.
28. Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals, review. **Aquatic Toxicology**, **76**(23): 122-159.
29. Santos, L.H., Araujo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, **175**(1-3): 45-95.
30. Hernando, M.D., Heath, E., Petrovic, M., Barcelo, D., 2006. Trace-level determination of pharmaceuticals residues by LC-MS/MS in natural and treated waters, A pilot survey study. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **385**(6): 985-991.
31. Weigel, S., Kallenborn, R., Hühnerfuss, H., 2004. Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, **1023**(2): 183-195.
32. Gomez, M.J., Petrovic, M., Fernandez-Alba, A.R., Barcelo, D., 2006. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. **Journal of Chromatography A**, **1114**(2): 224-233.
33. Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2002. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. **Water Research**, **39**(9): 1761-1772.

34. Verenitch, S.S., Lowe, C.J., Mazumder, A., 2006. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, **1116**(1-2): 193–203.
35. Lee, H.B., Peart, T.E., Svoboda, M.L., 2005. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, **1094**(1-2): 122-129.
36. Hilton, M.J., Thomas, K.V., 2003. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, **1015**(1-2): 129–141.
37. Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.D., Rodrigues, S.V., Baumann, W., 1999. Polar drug residue in sewage and natural waters in the state of RiodeJaneiro, Brazil. **Science Total Environment**, **225**(1-2): 135–141.
38. Lin, A.Y.C., Tsai, Y.T., 2003. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical product ion facilities. **Science Total Environment**, **407**(12): 3793–3802.
39. Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States groundwater. **Science Total Environment**, **402**(2-3): 192–200.
40. Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C.K., Kim, M., Kim, H.S., Kim, P., 2008. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of HanRiver, Korea. **Science Total Environment**, **405**(1-3): 120–128.
41. Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. **Water Research**, **36**(20): 5013–5022.

42. Martins, A.F., Mayer, F., Confortin, E.C., Frank, C.S., 2009. A Study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillinin hospital wastewater. **Clean**, **37**(4-5): 365–371.
43. Hartmann, A., Alder, A.C., Koller, T., Widmer, R.M., 1998. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuc genotoxicity in native hospital wastewater. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **17**(3): 377–382.
44. Lee, H.B., Peart, T.E., Svoboda, M.L., 2007. Determination of ofloxacin, norflxacin, and ciproflxacin in sewage by selective solid phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, **1139**(1): 45–52.
45. Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y., Li. K., 2008. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **27** (1): 80-86.
46. Zhang, Z.L., Zhou, J.L., 2007. Simultaneous Determination of Various Pharmaceutical Compounds in Water by Solid-Phase Extraction–Liquid Chromatography– Tandem Mass Spectrometry, **Journal of Chromatography A**, **1154**(1-2): 205–213.
47. Sebastine, I.M., Wakeman, R.J., 2003. Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK. **Process Safety and Environmental Protection**, **81**(4): 229-235.
48. Stockholm County Council, 2012. Environmentally Classified Pharmaceuticals Report, 49 pp.
49. Ternes T., 2000. Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment: an overview, **Journal of American Chemical Society.**, **94**(9): 219- 301.

50. Richardson ML, Bowron, J.M. 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, **37**(1): 1-12.
51. Ayscough, N.J., Fawell, J., Franklin, G., Young, W., 2000. Review of Human Pharmaceuticals in the Environment: Technical Report, Environmental Agency, Bristol, England, 390 pp.
52. Kummerer, K., Steger-Hartmann, T., Meyer, M., 1997. Biodegradability of the antitumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. **Water Research**, **3**(11): 2705–2710.
53. Kummerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. **Chemosphere**, **40**(7): 701–710.
54. Mağden Aleksanyan, K., 2010. Aerobik Granül Çamurun Oluşumu ve Yapısının İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 145 s.
55. Tay, J.H., Liu, Q.S., Liu, Y., 2004. The effect of upflow air velocity on the structure of aerobic granules cultivated in a sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, **49**(11-12): 35-40.
56. Van Loosdrecht, M.C.M., 2004. Aerobic granular sludge technology: an alternative to activated sludge, **Water Science and Technology**, **49**(11-12): 1-7.
57. De Kreuk, M.K., Pronk, M., Van Loosdrecht, M.C.M., 2005. Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures. **Water Research**, **39**(18): 4476-4484.
58. De Kreuk, Van Loosdrecht, M.C.M., 2006. Formation of aerobic granules with domestic sewage. **Journal of Environmental Engineering**, **132**(6): 694-697.

59. Jianlong, W., Linlin, H., Xianghua, W., Yi, Q., 2005. The formation of aerobic granules in sequencing batch reactor (SBR) by seeding anaerobic granules. **Process Biochemistry**, **40** (1): 5-11.
60. Kong, Y., Liu, Y.Q., Tay, J.H., Wong, F.S., Zhu, J., 2009. aerobic granulation in sequencing batch reactors with different reactor height/diameter ratios. *Enzyme and Microbial technology*, **45**(5): 379-383.
61. Liu, Q.S., Liu, Y., Tay, J.H., 2002. Characteristics of aerobic granules grown on glucose and acetate in sequential aerobic sludge blanket reactors. **Environmental Technology**, **23**(8): 931-936.
62. Morgenroth, E., Sherden, T.I, Van Loosdrecht, M.C.M., 1997. Rapid communication aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. **Water Research**, **31**(12): 3191-3194.
63. Shu-Fang, Y., Tay, H.J., Liu, Y., 2003. A novel granular sludge sequencing batch reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater. **Journal of Biotechnology**, **106**(1): 77-86.
64. Liu, Y., Tay, J.H., 2002. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. **Water Research**, **36**(7): 1653–1665.
65. Tay, J.H., Liu, Q.S., Liu, Y., 2001. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules. **Applied Microbiology Biotechnology**, **57**(1-2): 227-233.
66. Qin, L., Tay, J.H., Liu, Y., 2004. Selection pressure is a driving force of aerobic granulation in sequencing batch reactors. **Process Biochemistry**, **39**(5): 579-584.
67. Li, X.M., Liu, Q.Q., Yang, Q., Guo, L., Zeng, G.M., Hu, J.M., Zheng, W., 2009. Enhanced aerobic sludge granulation in sequencing batch reactor by Mg^{2+} augmentation. **Bioresource Technology**, **100**(1): 64-67.

68. Jiang, H.L., Tay, J.H., Liu, Y., Tay, S.T.L., 2003. Ca^{++} augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors. **Biotechnology Letters**, 25(2): 95–99.
69. Sanin, D., Vesilind, P.A., 2000. Bioflocculation of activated sludge: the role of calcium ions and extracellular polymers. **Environmental Technology**, 21(12): 1405-1412.
70. Mcswain, B.S., Irvine, R.L., Wilderer, P.A., 2004. The effect of intermittent feeding on aerobic granule structure. **Water Science and Technology**, 49(11-12): 19-25.
71. Li, A.J., Li, X.Y., Yu, H.G., 2011. Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules. **Process Biochemistry**, 46(12): 2269–2276.
72. Giokas, D.L., Daigger, G.T., Sperling, M., Kim, Y., Paraskevas, P.A., 2003. Comparison and evaluation of empirical zone settling velocity parameters based on sludge volume index used a unified settling characteristics database. **Water Research**, 37(16): 3821-3836.
73. Tay, J.H., Liu, Q.S., Liu, Y., 2001. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. **Journal of Applied Microbiology**, 91(1): 168-175.
74. Vergili, İ., 2006. Sulardan Adsorpsiyonla Organik Madde Gideriminin Spektral Adsorpsiyon Katsayısı (SAK254) Parametresiyle İzlenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 166 s.
75. Tekir O., 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 65.
76. Hatay İ., 2006. Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 72 s.

77. Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. **Chemosphere**, **52**(6): 1021-1030.
78. Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, **39**(6): 695-704.
79. Aksu, Z., Yener, J., 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. **Waste Management**, **21**(8): 695-702.
80. Aksu, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, **7**(1): 79-84.
81. Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., 1999. Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms. **Process Biochemistry**, **34**(5): 483-491.
82. McKay, G., 1996. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutants From Wastewater. CRC Press, New York, 186 pp.
83. Chiou, M.S., Ya-Li, H., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. **Journal of Hazardous Materials**, **B**(93): 233-248.
84. Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system. **Process Biochemistry**, **38**(9):1311-1316.
85. Ho, Y. S., Wang, C. C., 2003. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. **Process Biochemistry**, **39**(6): 761-765.
86. Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. the case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). **Journal of Hazardous Materials**, **95**(3): 251-273.

87. Weber, J.R. 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, USA, 672 pp.
88. Dinçyürek, Ö., 2006. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 95 s.
89. Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption by peat. **Chemical Engineering Journal**, **34**(0):115-124.
90. Sawyer, C.N., McCarty P.L., 1978. Chemistry for Environmental Engineering. McGraw-Hill Inc., Singapore, 519 pp.
91. Chu, H.C., Chen, K.M., 2002. Reuse of activated sludge biomass: I. removal of basic dyes from wastewater by biomass. **Process Biochemistry**, **37**(6):595-600.
92. Keskinan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). **Process Biochemistry**, **39**(2):179-183.
93. Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). **Environmental Pollution**, **125**(3):385-392.
94. Tünay, O., Kabdaşlı, N.I., 1996. I. Fiziksel Kimya, İTÜ Yayınları, İstanbul, 168s.
95. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, **53**(6):655-665.
96. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research**, **6**(4):533-540.
97. Seedher, N., Sidhu, K., 2007. Studies on the use of tea leaves as pharmaceutical adsorbent. **International Journal of Biological Chemistry**, **1**(3): 162-167.

98. Budyanto, S., Soedjono, S., Irawaty, W., Indraswati, N., 2008. Studies of adsorption equilibria and kinetics of amoxicillin from simulated wastewater using activated carbon and natural bentonite. **Journal of Environmental Protection Science**, 2(0): 72-80.
99. Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., 2010. Biosorption of acid yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, 174(1-3): 215–225.
100. Xu, H., Liu, Y., Tay, J.H., 2006. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, 97(3): 359–363.
101. Kummerer, K., 2004. Pharmaceuticals in The Environment: Sources, Fate, Effects And Risks. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 521 pp.
102. Webb, SF., 2000. Risk Assessment Approaches for Pharmaceuticals. in: Proceedings Of The International Seminar on Pharmaceuticals in the Environment, Technological Institute, March, Brussels.
103. Remtsma, T., Jekel, M., 2006. Organic Pollutants in the Water Cycle: Properties, Occurrence, Analysis and Enviromental Relevance of Polar Compounds. Water Chemical Society, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 350 pp.
104. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin,

- R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, v.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., 2010. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
105. US Environmental Protection Agency, 2001. Estimation program interface EPI; Suite, version 3.10. Environmental protection agency, Office of pollution prevention and toxic's, Washington DC USA.
 106. Standart Methods, 1998. Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater. A.P.H.A.-A.W.W.A-W.P.C.F, 19. Ed., Washington DC USA.
 107. Cazedey, E.C.L., Salgado, H.R.N., 2012. Spectrophotometric determination of ciprofloxacin hydrochloride in ophthalmic solution. **Advances in Analytical Chemistry**, 2(6), 74-79.
 108. Nijhu, R.S., Jhanker, Y.M., Sutradhar, K.B., 2011. Development of an assay method for simultaneous determination of ciprofloxacin and naproxen by UV spectrophotometric method. **Stamford Journal Pharmaceutical Sciences**, 4(1): 84-90.
 109. Zoltan, T., Vargas, F., Izzo, C., 2007. UV-Vis spectrophotometrical and analytical methodology for the determination of singlet oxygen in new antibacterials drugs. **Analytical Chemistry Insights**, 2(0): 111–118.
 110. Gujral, S.R., Haque, S.M, 2010. Simultaneous determination of potassium clavulanate and amoxicillin trihydrate in bulk, pharmaceutical formulations and in human urine samples by UV spectrophotometry. **International Journal of Biomedical Science**, 6(4): 335-343.
 111. Dikran, S.B., Hussan, M.J.M., 2009. First and second order derivative spectrophotometry for individual and simultaneous determination of amoxicillin and cephalixin. **National Journal of Chemistry**, 34(0): 260-269.

112. Gallego, J.M.L., Arroyo, J.P., 2002. Spectrophotometric determination of hydrocortisone, nystatin and oxytetracycline in synthetic and pharmaceutical preparations based on various univariate and multivariate methods, **Analytica Chimica Acta**, **460**, 85–97.
113. Prasad, A.R.G., Rao, V.S., 2010. Spectrophotometric methods for the microdetermination of oxytetracycline and hostacycline. **Science World Journal**, **5** (1): 1-4.
114. Joanna Karpińska, J., Sokol, M., 2003. UV derivative spectrophotometric study of the photochemical degradation of thioridazine hydrochloride. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, **21**(4): 649-663.
115. Didamony, A.E., Hafeez, S., 2012. Spectrophotometric determination of thioridazine hydrochloride in tablets and biological fluids by ion-pair and oxidation reactions. **Spectroscopy: An International Journal**, **27**(3): 129-141.
116. Şahan, S., Şahin, U., 2011. An automated solid phase extraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Pb(II) in high salt content samples. **Talanta**, **86**(0): 128-132.
117. Çetin, T., Tokaloğlu, Ş., Ülgen, A., Şahan, S., Özentürk, İ., Soykan, C., 2013. Synthesis/characterization of a new chelating resin and on-line solid phase extraction for the determination of Ag(I) and Pd(II) from water, cream, anode slime and converter samples by flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **105**(0): 340-346.
118. The metabolomics innovation centre (TMIC), <http://www.drugbank.ca/drugs/DB01060> (Erişim Tarihi: Haziran 2014).
119. The metabolomics innovation centre (TMIC), <http://www.drugbank.ca/drugs/DB00537> (Erişim Tarihi: Haziran 2014).
120. The metabolomics innovation centre (TMIC), <http://www.drugbank.ca/drugs/DB00595> (Erişim Tarihi: Haziran 2014).

121. The metabolomics innovation centre (TMIC), <http://www.drugbank.ca/drugs/DB00679> (Erişim Tarihi: Haziran 2014).
122. Keskinan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M., Forster, C.F., 2004. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). **Bioresource Technology**, **92**(2):197-200.
123. Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu  z ltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması.Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 74 s.
124.  zdeş, D., Gündoğdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., şentürk, H.B., 2009. Rodamin 6G boyarmaddesinin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonu. **Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **20**(0): 19-30.
125. Al-Bayati, R. A., 2010. Adsorption-desorption isotherm of one of antidiabetic drug from aqueous solutions on some pharmaceutical adsorbents. **European Journal of Scientific Research**, **40**(4):580-588.
126. Wu, C.H., 2007. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, **144**(1-2): 93–100.
127. Shao, T., 2010. Factors Influencing The Adsorption of Synthetic Organic Compounds by Carbon Nanotubes in Aquatic Environments.Graduate School of Clemson University, Master of Science Thesis, Clemson, 123 pp.
128. Cinke, M., Li, J., Chen, B.; Cassell, A.; Delzeit, L.; Han, J.; Meyyappan, M., 2002. Pore structure of raw and purified HiPco single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**,**365**(1-2): 69-74.
129. Yang, K.; Zhu, L.; Xing, B., 2006. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. **Environmental Science&Technology**, **40**(6): 1855-1861.

130. Lin, D., Xing, B., 2008. Tannic acid adsorption and its role for stabilizing carbon nano-tube suspensions. **Environmental Science&Technology**, **42**(16): 5917-5923.
131. Yang, K., Xing, B., 2009. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. **Environmental Pollution**, **157**(4): 1095-1100.
132. Pan, B., Lin, D., Mashayekhi, H., Xing, B., 2008. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, **42**(15): 5480-5485.
133. Chen, G., Shan, X., Wang, Y., Wen, B., Pei, Z., Xie, Y., Liu, T., Pignatello, J. J., 2009. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II). **Water Research**, **43**(9): 2409-2418.
134. Lin, D., Xing, B., 2008. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. **Environmental Science& Technology**, **42** (19): 7254-7259.
135. Wang, X., Tao, S., Xing, B., 2009. Sorption and competition of aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes. **Environmental Science&Technology**, **43**(16): 6214-6219.
136. Gotovac, S., Yang, C.M., Hattori, Y., Takahashi, K., Kanoh, H., Kaneko, K., 2007. Adsorption of polyaromatic hydrocarbons on single wall carbon nanotubes of different functionalities and diameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, **314**(1): 18-24.
137. Lu, C., Su, F., 2007. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, **58**(1): 113-121.
138. Chin, C. J. M., Shih, L. C., Tsai, H. J., Liu, T. K., 2007. Adsorption of o-xylene and p-xylene from water by SWCNTs. **Carbon**, **45**(6): 1254-1260.
139. Ye, C., Gong, Q. M., Lu, F. P., Liang, J., 2007. Adsorption of uraemic toxins on carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, **58**(1): 2-6.

140. Su, F., Lu, C., 2007. Adsorption kinetics, thermodynamics and desorption of natural dissolved organic matter by multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, **42**(11): 1543-1552.
141. Yan, H., Gong, A. J., He, H. S., Zhou, J., Wei, Y.X., Lv, L., 2006. Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. **Chemosphere**, **62**(1): 142-148.
142. Liao, Q., Sun, J., Gao, L., 2008. Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃. **Carbon**, **46**(3): 553-555.
143. Ji, L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D., 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. **Environmental Science & Technology**, **43**(7): 2322-2327.
144. Lastoskie, C., Gubbins, K.E., Quirke, N., 1993. Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: A density functional theory model. **Langmuir**, **9**(10): 2693-2702.
145. Pan, B., Xing, B., 2008. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. **Environmental Science & Technology**, **42** (24): 9005-9013.
146. Zhu, J., Kim, J. D., Peng, H. Q., Margrave, J. L., Khabashesku, V. N., Barrera, E.V., 2003. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. **Nano Letters**, **3**(8): 1107-1113.
147. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., Prato, M., 2003. Soluble carbon nanotubes. **Chemistry-A European Journal**, **9**(17): 4000-4008.
148. Liao, Q., Sun, J., Gao, L., 2008. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **312**(2-3): 160-165.
149. H. Xu, Y. Liu, 2008. Mechanisms of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ biosorption by aerobic granules. **Separation Purification Technology**, **58**(2008): 400-411.

150. Fu, F.N., De,D.B., Oliveira,W.R., Trumble, H.K., Sarkar, B.R., Singh, 1994. Secondary structure estimation of proteins using the amide III region of fourier transform infrared spectroscopy: application to analyze calcium-binding induced structural changes in calsequestrin. **Application Spectroscopy**, **48**(1994): 1432–1441.
151. Shen, X.E., Shan, X.Q., Dong, D.M., Hua, X.Y., Owens, G., 2009. Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, **330**(1): 1-8.
152. Chungsyng, L., Fengsheng, S., Suhkai, H., 2008. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, **254** (21): 7035-41.
153. Chen, J., Chen, W., Zhu, D., 2008. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry. **Environmental Science&Technology**, **42** (19): 7225-7230.
154. Yang, K., Wu, W.H., Jing, Q.F., Zhu, L.Z., Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Science & Technology**, **42** (21): 7931-7936.
155. Wang, X., Lu, J., Xing, B., 2008. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: Influence of adsorbed organic matter. **Environmental Science & Technology**, **42** (9): 3207-3212.
156. Yang, K., Xing, B., 2007. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. **Environmental Pollution**, **145** (2): 529-537.
157. Wang, S.G., Liu, X.W., Gong, W.X., Nie, W., Gao, B.Y., Yue, Q.Y., 2007. Adsorption of fulvic acids from aqueous solutions by carbon nanotubes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, **82** (8): 698-704.

158. Peng, X.J., Li, Y.H., Luan, Z.K., Di, Z.C., Wang, H.Y., Tian, B.H., Jia, Z.P., 2003. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, **376** (1-2): 154-158.
159. Lu, C. S., Chung, Y. L., Chang, K. F., 2005. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. **Water Research**, **39** (6): 1183-1189.
160. Hyung, H., Kim, J.H., 2008. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters. **Environmental Science & Technology**, **42**(12): 4416-4421.
161. Fontecha-Camara, M. A., Lopez-Ramon, M. V., Alvarez-Merino, M. A., Moreno Castilla, C., 2007. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, **23** (3): 1242-1247.
162. Levankumar, L., Muthukumaran, V., Gobinath, M.B., 2009. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods. **Journal of Hazardous Materials**, **161** (2-3): 709–713.
163. Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, **B** (105): 121-142.
164. Han R., Zhang J., Shi J., Lui H., 2005. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. **Journal of Hazardous Materials**, **125**(1-3):113-135.
165. Bütün M., 2006. Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestanesi ile Adsorpsiyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 128 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Hamdi MIHÇIÖKUR

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 18 Ağustos 1979, Kayseri

Medeni Durumu: Evli

Tel: +90 352 207 66 00/32827

email: hamdi@erciyes.edu.tr

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği
Bölümü Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü (Çevre)	2009
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü (Kimya)	2007
Lisans	CU Çevre Mühendisliği	2002
Lise	Melikgazi Lisesi, Kayseri	1996

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2006- Halen	Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği	Arş. Gör.

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

- 1) Oğuz M., **Mihçioğur H.**, 2014. Environmental Risk Assessment of Selected Pharmaceuticals in Turkey. Environmental Toxicology And Pharmacology, 38, 79-83.
- 2) **Mihçioğur H.**, Peker İ., 2013. Batch Study And Kinetics Of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Anion Exchange Resin (Dowex 21 KCl). Desalination And Water Treatment, 51, 2116-2120.
- 3) Özkan O., **Mihçioğur H.**, Azgın Ş.T., Özdemir Ö., 2010. Characterisation of Medical-Waste Sterilisation-Plant Wastewater and A Preliminary Study of Coagulation-Flocculation Treatment Options. Water Science and Technology, 62,(5):266-272.