

**TARIMSAL ATIK KARIşIMLARINDAN HAZIRLANAN AKTİF
KARBONLA SULU ORTAMLARDAN BAZI FARMASÖTİK
BİLEşİKLERİN GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Levent HARPUTLUGİL

141112101

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERDEM

Mayıs-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TARIMSAL ATIK KARIŞIMLARINDAN HAZIRLANAN AKTİF KARBONLA
SULU ORTAMLARDAN BAZI FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Levent HARPUTLUGİL

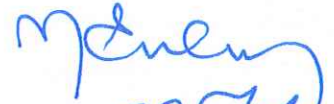
141112101

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Nisan 2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 2 Mayıs 2018

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Mehmet ERDEM (F.Ü)



Diğer Jüri Üyeleri :

Dr. Öğr. Üyesi Mehtap TANYOL (M.Ü)



Dr. Öğr. Üyesi Özlem TEPE (F.Ü)



Mayıs-2018

ÖNSÖZ

Yüksek lisans sürecimin tüm dönemlerinde ve özellikle tez çalışmalarımda bilgi ve deneyimleri ile bana öncülük yaparak fedakârlık gösteren kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimde yer alan molekül analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Uzm. Kimya Müh. Mehmet ŞAHİN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Hayatımın her aşamasında olduğu gibi tezimi hazırlama sürecinde de sürekli destek veren değerli eşim Fatma Nur HARPUTLUGİL'e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından MF.17.54 proje numarasıyla desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı FÜBAP'a da teşekkür ederim.

Levent HARPUTLUGİL
ELAĞIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. FARMASÖTİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	4
2.1. Farmasötik Bileşiklerin Sınıflandırılması.....	4
2.2. İlaçlar ve Etken Maddeler	6
2.2.1 Katı İlaçlar	6
2.2.2. Sıvı İlaçlar	6
2.2.3. Yarı Katı İlaçlar	6
2.3. En Yaygın Kullanılan Farmasötikler.....	7
2.4. Farmasötiklerin Vücuttaki Davranışları	9
2.4.1. Adsorpsiyon.....	9
2.4.2. Dağılım	10
2.4.3. Metabolizma (Biyotransformasyon).....	10
2.4.4. Atılma (Eliminasyon)	11
2.5. Su Ortamlarındaki Farmasötik Maddelerin Kaynakları	11
2.6. Farmasötiklerin Çevresel Etkileri.....	12
2.7. Farmasötik Maddelerin Sulardan Giderim Yöntemleri.....	15
2.7.1. Anaerobik Arıtma	15
2.7.2. Ozonizasyon	17
2.7.3. Fotoliz	18
2.7.4. Membran Biyoreaktör Sistemleri (MBR).....	19
2.7.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	19
2.7.6. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	22
2.7.7. Adsorpsiyon Prosesleri	24
2.7.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	25
2.7.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	26
2.7.7.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
2.7.7.3. Adsorpsiyon İzotermi	28
2.7.7.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	28
2.7.7.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	29
2.7.7.3.3. Brunauer/Emmett/Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi.....	31

2.7.7.3.4. Gibbs Adsorpsiyon İzotermi.....	31
2.7.7.3.5. Temkin İzotermi	33
2.7.7.3.6. Dubinin-Radushkevich-Kagener İzotermi.....	33
2.7.7.3.7. Frumkin İzotermi.....	34
2.7.7.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
3. SULARDAN FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİNE İLİŞKİN YAPILMIŞ BAZI ÇALIŞMALAR.....	36
4. MATERYAL ve METOT	40
4.1. Aktif Karbonun Temini	40
4.2. Çözeltilerin Hazırlanması	41
4.2.1. Amoksisilin Çözeltilisinin Hazırlanması	41
4.2.2. Parasetamol Çözeltilisinin Hazırlanması	41
4.2.3. Tetrasiklin Çözeltilisinin Hazırlanması	41
4.2.4. Naproksen Çözeltililerinin Hazırlanması.....	41
4.3. Adsorpsiyon Deneyleri	42
4.4. Desorpsiyon Testleri.....	42
4.5. Analiz ve Ölçümler.....	43
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
5.1. Amoksisilin, Parasetamol, Tetrasiklin ve Naproksenin Tekli Sistemlerde Giderimi... 44	
5.1.1. Aktif Karbon Dozunun Etkisi.....	44
5.1.2. Sıcaklığın Etkisi.....	46
5.1.3. Başlangıç Farmasötik Bileşik Konsantrasyonunun Etkisi.....	48
5.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	53
5.1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	54
5.2. Amoksisilin, Parasetamol, Tetrasiklin ve Naproksen Dörtlüsünün Birlikte Giderimi . 56	
5.3. Desorpsiyon Sonuçları.....	57
6. SONUÇLAR.....	60
7. KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	77

ÖZET

Farmasötik, kozmetik, gıda ve tarım sektörü başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmak üzere her geçen gün yeni moleküller sentezlenmektedir. Sentezlenen bu grup moleküllerden farmasötikler en yaygın kullanılan türlerdir. Tedavi, kontrol ve önleyici amaçlarla vücuda alınan farmasötiklerin bir kısmı metabolizma tarafından bağlanıp faydalı amacı için vücutta kullanılırken, diğer bir kısmı ise vücut ifrazatlarıyla atılmaktadır. Bu nedenle evsel atıksularda ve bunların verilmiş olduğu alıcı ortamlarda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Mikro mertebelerdeki konsantrasyonları dahi son derece riskli olan bu moleküllerin, alıcı ortamlara verilmeden gerek üretildiği endüstriyel tesislerin atıksularından gerekse de evsel atıksulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Biyolojik arıtma yöntemleriyle sulardan giderilemeyen bu dirençli organik bileşiklerin sulardan giderilmesinde; adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve membran prosesler gibi ileri arıtım teknolojilerinden faydalanılmaktadır. Bu prosesler arasında İOP'ler kontrollü tam bir mineralizasyon sağladığından ve ikincil bir atık riski oluşturmadığından en avantajlı yöntem olarak kabul edilmektedir. Ancak daha çok yüksek konsantrasyonlu atıksuların arıtımı için uygun olup oldukça pahalı yöntemlerdir. Düşük konsantrasyonlu kirleticiler için en yaygın uygulanan yöntem adsorpsiyondur. Aktif karbonlar; büyük yüzey alanları, gözenek hacimleri ve rejenerasyon kolaylıkları gibi nedenlerle endüstriyel uygulamalarda en fazla kullanılan adsorbenttir. Ancak hammadde ve üretim yöntemlerine bağlı olarak nispeten pahalıdırlar. Son zamanlarda üretim maliyetlerini düşürmek için tarımsal atıklar kullanılarak son derece avantajlı aktif karbonlar üretilmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında; tarımsal bir atık olan badem, kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu karışımlarından çinko klorür ($ZnCl_2$) kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış olan yeni bir aktif karbon kullanılarak, sulu ortamlardan birer antibiyotik olan amoksisilin ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) ve tetrasiklin ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), birer ağrı kesici türü olan parasetamol ($C_8H_9NO_2$) ve naproksen ($C_{14}H_{14}O_3$) giderilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla; her bir molekülün giderimi üzerine etkin olan aktif karbon dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç farmasötik konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen

veriler birinci-ikinci derece kinetik eşitliklere, Freundlich-Langmuir adsorpsiyon izotermi uygulanarak aktif karbonun her bir molekül için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Tekli sistemde optimize edilen şartlarda dört molekülü içeren sistemde, moleküllerin yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiş ve aktif karbonun her bir molekül için seçiciliği ortaya koyulmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kalıntısından moleküllerin desorpsiyonu farklı konsantrasyondaki metanol çözeltilerinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre:

500 ppb olan tekli amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin, 20°C sıcaklığında 0.66 g/L dozunda aktif karbon varlığında 60 dk'lık temas süresi sonunda % 98-99 oranında giderilebildiği belirlenmiştir.

Sıcaklık artışına bağlı olarak giderim verimlerinin ihmal edilecek mertebede kaldığı tespit edilmiştir. Moleküllerin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeden kinetiğe ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesinin amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen için sırasıyla 100, 50, 50 ve 100 mg/g olduğu bulunmuştur.

Başlangıç konsantrasyonunun artışına bağlı olarak giderim verimlerinde bir azalma olmasına rağmen söz konusu aktif karbonun incelenen dört molekülü 0.66 g/L gibi düşük bir dozla 20.000 ppb'ye kadar % 87'nin üzerinde giderdiği tespit edilmiştir. Aktif karbonun dörtlü sistemde incelenilen molekülleri; naproksen, parasetamol, amoksisilin ve tetrasiklin sırasıyla adsorpladığı belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kalıntısından adsorplanmış olan moleküllerin saf metanol varlığında kısmen desorbe olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Farmasötik; Aktif Karbon; Adsorpsiyon; Amoksisilin; Tetrasiklin; Parasetamol; Naproksen

SUMMARY

Removal of Some Pharmaceutical Compounds from Aqueous Solution by Using Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste Mixtures

New molecules are synthesized day by day to be used in many industrial areas including pharmaceutical, cosmetics, food and agriculture sectors. Among these group molecules synthesized, pharmaceuticals are the most widely used species. Some part of the pharmaceuticals taken in the body for treatment, control and preventive purposes are bound by metabolism and used in the body for beneficial purposes while others are excreted through body excretions. Therefore, they are found at very low concentrations in domestic wastewaters and in receiving environments. These molecules, which are extremely dangerous even in their micro-concentrations, have to be removed from the wastewaters of industrial plants where they are produced and even from domestic wastewaters without being supplied to the receiving medium. Advanced treatment technologies such as adsorption, advanced oxidation processes (AOP) and membrane processes are widely used for removal of these resistant organic compounds which can not be removed from the water by biological treatment methods. Among these processes, AOPs are considered as the most advantageous method because they provide complete mineralization controlled and do not create a secondary waste risk. It is more suitable for treatment of highly concentrated wastewater and is a rather expensive method. The most common method for low-concentration pollutants is adsorption. Activated carbons having large surface area and pore volume are the most commonly used adsorbents in industrial applications. However, they are relatively expensive depending on raw materials and production methods. Lately, highly advantageous activated carbons have been produced using agricultural wastes to reduce production costs.

In this thesis study; removal of amoxicillin ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) and tetracycline ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), paracetamol ($C_8H_9NO_2$), and naproxen ($C_{14}H_9NO_2$) from aqueous solution by using a new activated carbon prepared from almond, apricot and peach kernel shell mixtures by $ZnCl_2$ chemical activation has been investigated. For this purpose; the effects of parameters such as active carbon dose, contact time, temperature, and initial pharmaceutical concentration on each molecule removal were investigated. The obtained

data was applied to first and second order kinetics equations and Freundlich and Langmuir adsorption isotherms to calculate the maximum adsorption capacity of the activated carbon for each molecule. In a system containing four molecules under conditions optimized in a single system, the competitive adsorption of the molecules was investigated and the selectivity of the activated carbon for each molecule was demonstrated. In addition, desorption of the molecules from adsorption residue was investigated in the methanol solutions having different concentrations. According to the results obtained;

In a single system, amoxicillin, paracetamol, tetracycline and naproxen with an initial concentration of 500 ppb were found to be removed by 98-99 % after 60 min contact time at 20°C with 0.66 g/L activated carbon. It has been found that the recovery efficiencies did not change in a distinctive range depending on the temperature increase. It has been found that the adsorption of the molecules onto the activated carbon fits to the pseudo second order kinetic and the Langmuir adsorption isotherm and the maximum adsorption capacities of the activated carbon were found to be 100, 50, 50 and 100 mg/g for amoxicillin, paracetamol, tetracycline and naproxen, respectively.

Although the removal efficiencies were partially reduced with the increasing initial concentration, over 87 % of all the molecules investigated could successfully be removed up to 20.000 ppb in the presence of activated carbon with a low dose of 0.66 g/L.

It has been determined that the activated carbon can remove the molecules investigated in quadruple system in the order of naproxen, paracetamol, amoxicillin and tetracycline.

It has been found that the molecules adsorbed from the adsorption residue are partly desorbed in the pure methanol solution.

Key Words: Pharmaceutical; Activated Carbon; Adsorption; Amoxicillin; Tetracycline; Paracetamol; Naproxen.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Çevresel ortamlarda sıklıkla karşılan farmasötik gruplar.....	7
Şekil 2.2. Çevresel ortamlarda sık karşılaşılan farmasötikler	8
Şekil 2.3. Membranlardan ilaçların geçişleri.....	9
Şekil 2.4. Farmasötiklerin dağılımı	10
Şekil 2.5. Çevredeki su ortamlarında farmasötiklerin yayılımı.....	13
Şekil 2.6. İnsan ve hayvan kullanımları sonucunda çevresel ortamlara yayılan farmasötiklerin olası davranış durumları.....	14
Şekil 2.7. Farklı fazlar arasında kalan ara bölgenin belirtilmesi	32
Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan aktif karbon örneğinin SEM görüntüsü.....	40
Şekil 5.1. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisi	45
Şekil 5.2. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti son pH'larının değişimi	47
Şekil 5.3. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	49
Şekil 5.4. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti son pH'larının değişimi	50
Şekil 5.5. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine başlangıç farmasötik bileşik konsantrasyonunun etkisi.....	51
Şekil 5.6. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine başlangıç farmasötik bileşik konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti son pH'larının değişimi.....	52
Şekil 5.7. Amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen dördüsünü birlikte içeren çözeltiden aktif karbon yüzeyine moleküllerin yarışmalı adsorpsiyonu	58
Şekil 5.8. Adsorpsiyon kalıntısı katı maddeden amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin farklı derişimlerdeki metanol çözeltilerindeki desorpsiyonu.....	59

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Su ortamlarımdaki bazı mikrokirleticilerin kaynakları	3
Tablo 2.1. Geleneksel aktif çamur proseslerinde biyodegradasyon, MBR ve adsorpsiyon ile farmasötiklerin giderim verimlerinin karşılaştırılması	24
Tablo 2.2. Adsorpsiyonun türlerinin karşılaştırılması	27
Tablo 2.3. En çok yararlanılan adsorpsiyon izotermi.....	29
Tablo 2.4. Dağılım sabiti (RL) için izoterm türleri	30
Tablo 3.1. Sulardan farmasötik bileşiklerin giderimine ilişkin yapılmış bazı çalışmalar. ..	36
Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan aktif karbonun özellikleri.....	40
Tablo 5.1. Aktif karbon üzerine amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonunun yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe hız ifadelerine uygulaması	53
Tablo 5.2. Aktif karbon üzerine amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonunun yalancı yalancı ikinci mertebe hız sabitleri	54
Tablo 5.3. Amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi	55
Tablo 5.4. Aktif karbonla amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri	56

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisi; insan yaşamını kolaylaştırmak ve yaşam kalitesini yükseltmek amacıyla, insan yaşamında ve yaşam alanlarında kullanılmak üzere yeni ürünler üretmek için büyük bir yarış içerisinde. Bu amaçla her geçen gün birçok endüstriyel alanda kullanılmak üzere yeni moleküller sentezlenmekte ve ürünler üretilmektedir. Özellikle sentezlenen yeni moleküllerle çeşitli farmasötikler, kozmetik-kişisel bakım ürünleri, alev geciktiriciler, yalıtım/izolasyon malzemeleri, gıda katkıları, plastik malzemeler ve pestisitlerin üretildiği görülmektedir. Bu ürün grupları içerisinde farmasötikler, en yaygın kullanılan türlerdendir. Tedavi, kontrol ve önleyici amaçlarla vücuda alınan farmasötiklerin bir kısmı metabolize edilerek vücutta kullanılırken, bir kısmı ise vücut ifrazatlarıyla atılmaktadır. Bu nedenle evsel atıksularda ve bunların verilmiş olduğu alıcı ortamlarda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Çok düşük seviyelerdeki toksik etkileri nedeniyle varlıkları dikkat çekmiş ve atıksu arıtma tesisleri çıkışındaki izlenmeleri 1980'li yıllarda başlamıştır. Bu amaçla Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir araştırmada ilk olma özelliği taşımaktadır. Bu çalışmada, arıtım yapılmış atıksularda yaygın kullanılan bir farmasötik olan klofibril asitin varlığı, (0.8-2 µg/L) tespit edilmiştir (Keith, 1981). İlerleyen yıllarda bu araştırmalar artmış ve dünya genelinde birçok ülkede yapılan çalışmalarda su ortamında 60'ın üzerinde farmasötüğün varlığı rapor edilmiştir (Heberer, 2002; Kümmerer, 2009). Su ortamlarında en yaygın bulunan farmasötik türleri Tablo 1.1' de gösterilmektedir.

Bu kimyasallar kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı son derece dirençli maddelerdir, doğada çok uzun süre bozulmadan ya da ayrışmadan kalabilmeleri en önemli özellikleridir. Birçoğunun suda çözünürlükleri düşük olmasına rağmen yağda dolayısıyla da yağ içeren dokularda oldukça iyi çözünerek ve birikerek sağlık üzerinde zararlı etkilere neden olan bir grup kimyasaldır. Bu kimyasallar doğal sistemlerin maruz kalabilecekleri en sorunlu endüstriyel kimyasallar olup onları özellikle tehlikeli kılan özellikleri toksisiteleri, kalıcılıkları ve biyoakümülyasyonlarıdır. ng/L ile µg/L arasında eser konsantrasyonlarda varlıkları tespit edilen ve mikrokirleticiler olarak da isimlendirilen bu moleküllerin mikro konsantrasyonları dahi son derece riskli olup alıcı ortamlara verilmeden gerek üretildiği endüstriyel tesislerin atıksularından gerek evsel atıksulardan uzaklaştırılmalıdır (Clara vd., 2005; Alder vd., 2006; Luo vd., 2014; Kim ve Zoh, 2016).

Biyolojik arıtma yöntemleriyle sulardan giderilemeyen bu dirençli organik bileşiklerin sulardan giderilmesinde; adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve membran prosesler gibi ileri arıtım teknolojilerinden faydalanılmaktadır (Luo vd., 2014). Bu prosesler arasında İOP'ler kontrollü tam bir mineralizasyon sağladığından ve ikincil bir atık riski oluşturmadığından en avantajlı yöntem olarak kabul edilmektedir. Ancak daha yüksek konsantrasyonlu atıksuların arıtımı için uygun olup oldukça pahalı yöntemlerdir. Düşük konsantrasyonlu kirleticiler için ise en yaygın uygulanan yöntem adsorpsiyondur. Aktif karbonlar; büyük yüzey alanları, gözenek hacimleri ve rejenerasyon kolaylıkları gibi nedenlerle endüstriyel uygulamalarda en fazla kullanılan adsorbenttir (Yahya vd., 2015; Martins vd., 2016). Ancak hammadde ve üretim yöntemlerine bağlı olarak nispeten pahalıdırlar. Son zamanlarda üretim maliyetini düşürmek için tarımsal atıklar kullanılarak son derece avantajlı aktif karbonlar üretilmiştir (Savova vd., 2001; Dias vd., 2007; Yahya vd., 2015). Yapılan bu tez çalışmasında da daha önce Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yürütülmüş olan bir tez çalışması (Akçakal, 2017) kapsamında tarımsal bir artık olan badem, kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu karışımlarından $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış olan yeni bir aktif karbon kullanılarak sulu ortamlardan birer antibiyotik olan amoksisilin ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) ve tetrasiklin ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), birer ağrı kesici türü olan parasetamol ($C_8H_9NO_2$) ve naproksenden ($C_{14}H_{14}O_3$) giderilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla; her bir molekülün giderimi üzerine etkin olan aktif karbon dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç farmasötik konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler birinci ve ikinci derece kinetik eşitliklere ve Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanarak aktif karbonun her bir molekül için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve literatürde aynı amaçla kullanılan diğer aktif karbonlarla karşılaştırılmıştır.

Tekli sistemde optimize edilen şartlarda dört molekülü içeren sistemde, moleküllerin yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiş ve aktif karbonun her bir molekül için seçiciliği ortaya koyulmuştur. Bunların yanı sıra adsorpsiyon kalıntısından moleküllerin desorpsiyonu farklı konsantrasyondaki metanol çözeltilerinde incelenmiştir.

Tablo 1.1. Su ortamlarındaki bazı mikrokirleticilerin kaynakları (Luo vd., 2014).

Kategori	Önemli Alt Sınıflar	Başlıca Kaynaklar	
		Özgün Olan	Özgün Olmayan
İlaçlar	Ağrı Kesiciler Lipit düzenleyiciler Antikonvulsanlar Antibiyotikler β -blokerler ve uyarıcılar	Evsel atık sular, Hastane atıkları ve atıksuları	Bireye özgü olmayan kaynaklar Şunları içerir:
Kişisel bakım ürünleri	Parfümler, dezenfektanlar, UV filtreleri ve böcek kovucular	Evsel atık sular (yüzme, tıraş, püskürtme, banyo vs.)	
Steroid Hormonlar	Östrojenler	Evsel atık sular, Aşılar	
Yüzey aktif maddeler	İyonik olmayan aktif yüzeyli maddeler	Evsel atık su (banyo, çamaşırhane, bulaşık yıkama vs.), Endüstriyel Atıksular	Endüstriyel atık sular (İmalat sonrası) depolama, sızıntı suları (uygunsuz imha ve depolamadan kaynaklanan)
Endüstriyel kimyasallar, pestisitler	Böcek öldürücüler, insektisitler, herbisitler ve fungusitler	Evsel atık su (uygun olmayan temizlikten, bahçelerden, çimenlerden ve karayollarından akma vs.) Tarımsal akıntı	

2. FARMASÖTİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Farmasötikler başta tıp ve veterinerlik olmak üzere ziraat ve su ürünleri yetiştiriciliği gibi alanlarda birçok soruna çözüm olanağı oluşturan ve kendilerine özgü kimyasal yapıları olan kimyasallardır (Savci, 2013; 2015).

Farmasötikler hastalıkların tanımlanması, tedavi süreçleri ve hastalıktan korunma amacıyla kullanılabilen moleküllerdir. Fizikokimyasal yapıları ve daha birçok özelliği ile karışık yapıli maddelerdir. Bu maddelerin hemen hemen hepsinin molekül ağırlığı 500 daltonun altındadır. Organik ve inorganik yapılarda karşımıza çıkan farmasötikler lipofilik özelliklere sahiptir (Ikehata vd., 2006). Ayrıca mevcut farmasötiklerin yarısından fazlası kiral bileşiklerdir ve mikrobiyal bozunmalara neden olurlar (Sanganyado vd., 2017).

Farmasötikler vücuda alınmasının ardından absorbe olurlar daha sonra dışkı, idrar gibi vücut ifrazlarıyla vücuttan atılırlar. Bu nedenle kullanılan ilaçların etken maddeleri, çevresel ortamların hemen hemen her yerinde karşımıza çıkarlar. Dolayısıyla ekolojik sistemlerde bozucu etkilere sahiptirler (Halling, vd., 1998). Farmasötiklerin ekolojik sistemlerdeki varlığı, öncelikle 1970’de bilim insanları tarafından saptanmıştır. 1990’lara kadar bu konulardaki çalışmaların sayısı bir hayli azdır ancak son yıllarda birçok çalışma yapılmış ve farmasötik grupları, varlıkları ve etkileri belirlenmiştir (Kümmerer, 2009a; Karaalp., 2010; Savcı, 2013; Ahmed ve Hameed, 2018).

Farmasötikler içerisinde bulunan antibiyotik ve ağrıkesiciler, 21. yüzyılda penisilinin kaza sonucu Fleming tarafından keşfedilmesi sonucunda (1944) ve neden oldukları çevre sorunları sebebiyle küresel boyutta çalışmalara konu olmuştur. Antibiyotikler çevreye dört şekilde yayılmaktadır: Sentetik antibiyotiklerin üretimleri sırasında (Larsson vd., 2007), kanalizasyon vasıtasıyla (Jjemba, 2006; Lienert vd., 2007; Peng vd., 2009), arazi uygulamaları, belediye atıkları ve kullanılmayan veya son kullanma tarihi geçmiş uygunsuz şekilde bertaraf edilen ilaçlar (Yu vd., 2016).

2.1. Farmasötik Bileşiklerin Sınıflandırılması

Kullanılmakta olan ilaçların birçoğu bitkiler, hayvanlar, mineraller ve tamamen kimyasallar olmak üzere dört ana kaynaktan temin edilmektedirler. Farmasötikler doğal organik ve inorganik maddelerden elde edildiği gibi suni olarak da üretilmektedirler.

Özellikle bitkisel kaynaklardan önemli sağlık problemlerinin tedavisi için gerekli olan ilaçlar üretilmektedir. Teknoloji suni üretimleri hızlandırmasına rağmen halen bitkilerden sağlanan etken maddelerin yoğun bir şekilde kullanıldığı görülmektedir.

Birbirleriyle bağlantılı bilim dallarının gelişim göstermesi doğada nadir bulunan etken maddelerin laboratuvar ortamlarında elde edilebilmesini sağlamıştır (Nikolaou vd., 2007). Hayvanlardan alınan hormonlar ve enzimler gibi maddeler doğrudan ilaç olarak kullanılabildiği gibi çeşitli antibiyotiklerin eldesi için de kullanılabilmektedirler. Örneğin mantarlardan elde edilen penisilin buna en iyi örnektir (Murray vd., 2010).

Farmasötikler; üretildikleri yere, kullanılan etken maddelere veya hazırlanma yöntemleri gibi değişkenlere bağlı olarak antibiyotik, antialerjik veya analjezik gibi gruplara ayrılırlar. Bunun yanı sıra ilaçların üretici işletmelerinin vermiş olduğu özel isimler de karşımıza sıklıkla çıkmaktadır. İlaçların veya etken maddelerin kimyasal formüllerinin verildiği kimyasal isimleri de kullanılabilmektedir (Nikolaou vd., 2007; Murray vd., 2010; Richardson ve Ternes, 2016).

Farmasötikler dört farklı grupta sınıflandırılabilir (Merey, 2017):

- a) **Farmakolojik Niteliklerine Göre:** Bu tip gruplandırmada ilaçlar birçok açıdan farklılık göstermektedir. Fizyolojik açıdan farklılıklara bağlı olarak giderim yöntemleri de farklı olmaktadır. Misal her ağrı kesicinin aynı etkiye sahip olması mümkün olmadığı gibi bunların giderimlerinin de farklı yöntem ve metotlarla yapılması gerekmektedir.
- b) **Kimyasal Niteliklerine Göre:** İlaçların birçoğu benzer organik sistemleri içermektedir. Adlandırılmaları noktasında bu benzerlik ve farklılıkları bazen kolaylık sağlamakta bazen de yanlış tanımlamalara yol açabilmektedir. Çünkü benzer yapılara sahip farklı farmasötiklerin her zaman aynı etkileri göstermediği kanıtlanmış bir durumdur.
- c) **Hedef Sisteme Göre:** Bu tip gruplandırma yapıldığında farmasötikler çözüm getirilmek istenen noktaya göre sıralanır. Hedef gösterilen nokta kendine özgü bir yapı olduğundan birçok farklılık bu gruplandırma içerisinde yer almaktadır.
- d) **Etki Edilecek Bölüme Göre:** Bu tip gruplandırma daha kendine özgüdür. Farmasötikler etki edeceği alıcılara veya bölümlere göre gruplandırılır.

2.2. İlaçlar ve Etken Maddeler

Etkenler ve diğer destekleyici maddelerin karıştırılması sonucunda metabolizmaya verilen; kendilerine özgü özellikleri içerisinde barındıran maddelere ilaç denilmektedir. İlaçlardaki etken maddelerin dozaj ve konsantrasyonlarının farklılıklarına da dozlam denilmektedir. Birçok parametreye göre farklılık gösteren ilaçları, katı, sıvı ve yarı katı ilaçlar olarak sınıflandırmak mümkündür (Merey, 2017).

2.2.1 Katı İlaçlar

Toz: İlaçların belirli tanecik boyutlarına kadar küçültülerek toz şeklinde piyasada bulunan türleridir. Genellikle oral olarak kullanılmasının yanında sürülmek kaydı ile de kullanılır.

Draje: İlaçların sindirim sisteminin belirli bir bölümünde aktifleşmesinin hedeflendiği durumlarda ilacın üzeri belirli şekillerde katmanlaştırılır. Bu şekilde karşımıza çıkan katı ilaçlar drajeler olarak tanımlanır.

Kapsül: Koruyucu bir katman içerisinde katı, sıvı ilaçların belirli tiplerde kullanıldığı türdür.

Tablet: Yukarıda tanımlanan toz halindeki ilaçların sıkıştırılmasıyla, belirli bir şekil verilen ilaç türüdür.

2.2.2. Sıvı İlaçlar

Solüsyon: İlaçların etken maddelerinin sıvı bir madde içerisinde eritilmesi ile elde edilir. Göz damlaları bu gruba örnek gösterilebilir.

Süspansiyon: Katı fazda bulunan ilacın sıvı içerisinde heterojen olarak çözünmesi şeklinde olan ilaçlardır.

Tentür: Organik ilaçların alkol vs. içerisinde çözünmesi ile edilen ilaçlardır.

Şurup: İçinde bakteri ve mantar üremeyen, şeker konsantrasyonu yüksek sıvı ilaçlardır.

Losyon: Ağrı kesici veya koruyucu olarak deri üzerinde kullanılan solüsyon şeklindeki ilaçlardır.

Aerosol: Eritilmiş olarak hazırlanmış ve soluma ile alınan ilaçlardır.

2.2.3. Yarı Katı İlaçlar

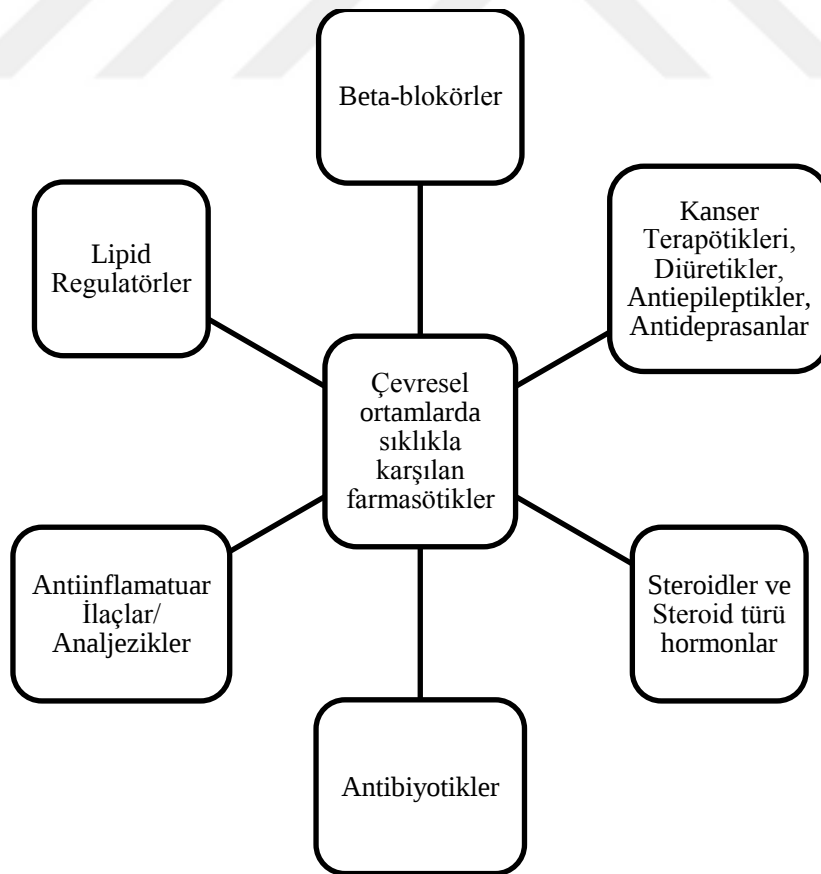
Merhem (Pomad): Deriye uygulanan katı yağ kıvamında ve birçok farklı katkı içeren ilaçlardır.

Transdermal Terapötik Sistem (TTS): İlacın etken maddesinin uygulanacak noktadan farklı bir yüzeysel maddeye emdirilmesi sonrasında bu maddenin kişiye yapıştırılması şeklinde kullanılan ilaçlardır.

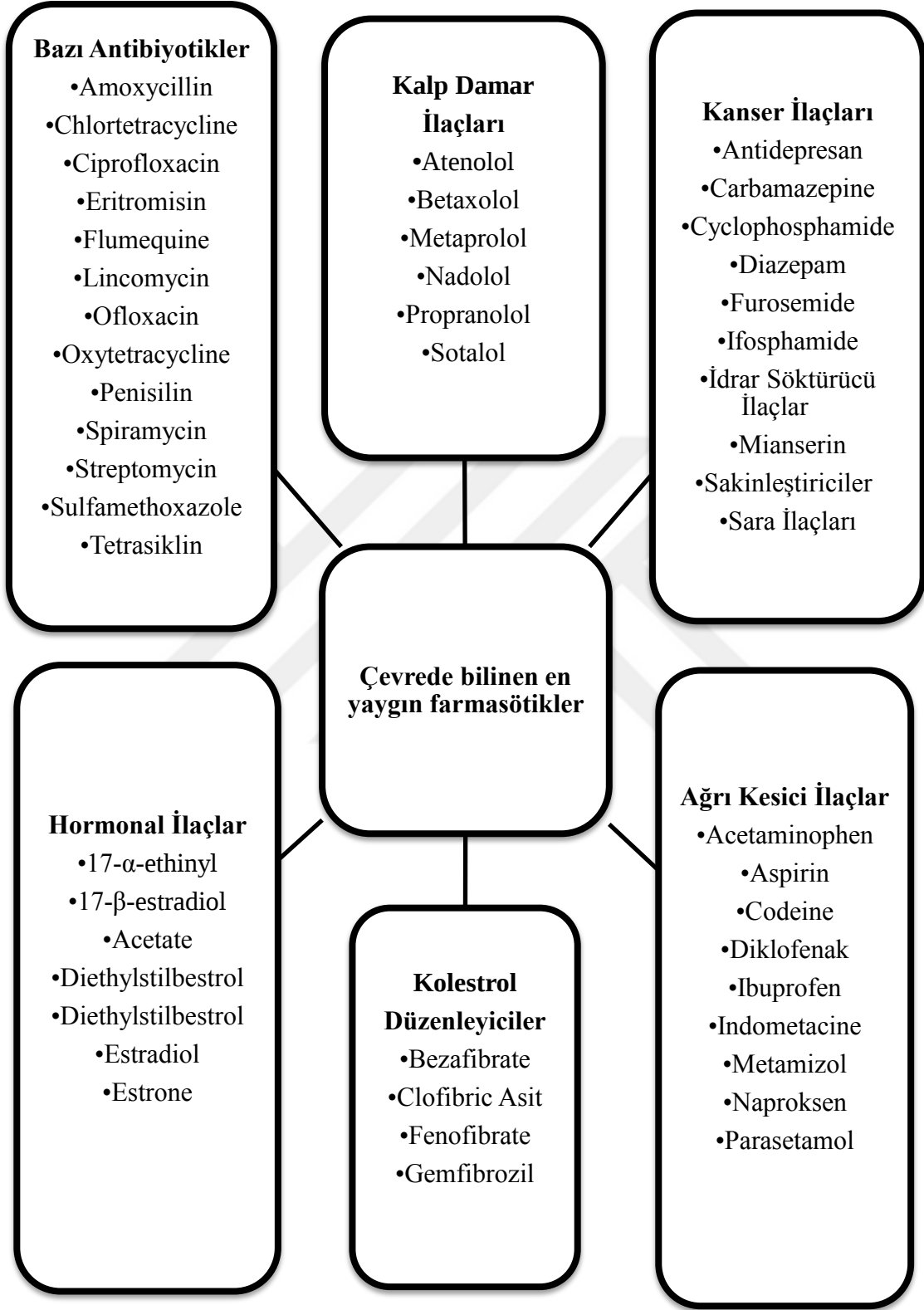
2.3. En Yaygın Kullanılan Farmasötikler

Günümüzde sıklıkla kullanılan farmasötikler; antibiyotikler, antipiretikler, kan-lipit regülatörleri, gebeliği önleyici ilaçlar, antidepresanlar, analjezikler ve kemoterapik ajanlar olarak sınıflandırılabilir (Ikehata vd., 2006; Nikolaou vd., 2007). Son dönemlerde endokrin sistemini etkileyen birçok farmasötik, uluslararası toplumlarda dikkat çekmektedir.

Hem insan hem de hayvan sağlığında kullanılan birçok farmasötik çevresel kirletici olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kirleticiler vücutta birikme özelliğinin yanı sıra çevrede su kaynakları, göl, deniz ve yer altı suları ile atıksularda düşük oranlarda tespit edilebilmektedir (Kümmerer, 2009b). Şekil 2.1' de insan ve hayvan sağlığı alanında sıklıkla karşılaşılan farmasötikler sınıflandırılmıştır. Birçok alanda ve sıklıkla kullanılan farmasötikler Şekil 2.2' de gösterilmiştir (Nikolaou vd., 2007).



Şekil 2.1. Çevresel ortamlarda sıklıkla karşılan farmasötik gruplar



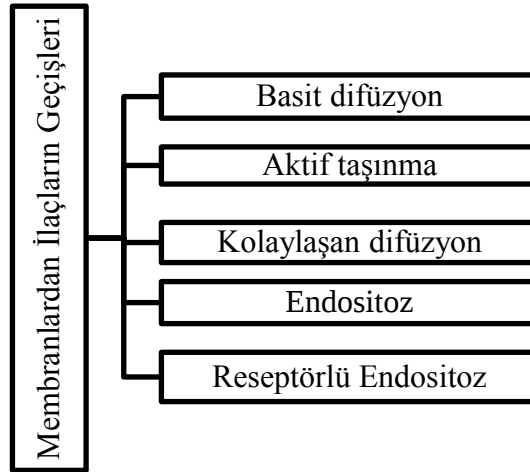
Şekil 2.2. Çevresel ortamlarda sık karşılaşılan farmasötikler (Nikolaou vd., 2007).

2.4. Farmasötiklerin Vücuttaki Davranışları

Metabolizma tarafından kullanılan farmasötikler, vücut içerisinde yapısal bozulmalara maruz kalarak adsorbe olurlar yani kana karışırlar. Kan yoluyla organlara dağılır ve enzimlerle çeşitli tepkimelere girerler. Hedef noktaya ulaşması ardından tedaviyi sağlar ve daha sonra dışkı veya üre olarak metabolizma dışına atılırlar. Farmasötiğin beklenen tesiri; hastanın yaşından vücut ağırlığına, vücut sıcaklığından cinsiyete kadar birçok kavramın etkisi altındadır. Birçok değişken nedeniyle ilaçların tedavi süreci, olumlu veya olumsuz etkilenebilir. Metabolizma içerisinde rutin olarak süregelen bazı reaksiyonlar, kullanılan farmasötik türüne göre bozulabilir (Whalen, 2015).

2.4.1. Adsorpsiyon

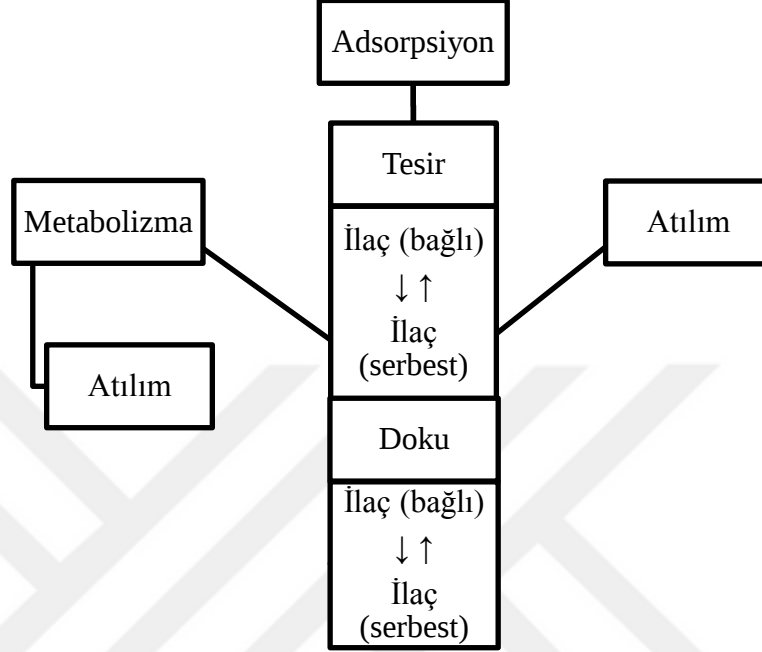
Farmasötiklerin kullanılması sonrasında dolaşım sistemine geçmelerine emilim denmektedir. Bölgesel bir tesir noktası belirlenmişse farmasötiğin emilimi tercih edilmemektedir. Ayrıca farmasötiğin etkisinin hızı, emilim hızı ile doğru orantılıdır. İlacın uygulandıktan sonra etkisini gösterebilmesi için bazı katmanlardan geçmesi gerekir. Bu aşamalar Şekil 2.3’ de verilmiştir (Whalen, 2015).



Şekil 2.3. Membranlardan ilaçların geçişleri

2.4.2. Dağılım

Farmasötikler adsorbe edildikten sonra dolaşım sistemi dışına, hücrelere dağılırlar. Bu Farmasötiklerin vücuttaki dağılımları Şekil 2.4’ de görülmektedir (Whalen, 2015).



Şekil 2.4. Farmasötiklerin dağılımı

2.4.3. Metabolizma (Biyotransformasyon)

Enzimler vasıtası ile farmasötiklerin yapısal farklılaşması olayına biyotransformasyon denilmektedir. Biyotransformasyon ile farmasötiklerin tesir dereceleri değişir. Böylelikle etki gösteremeyecek bir etken madde vücutta etkin hale getirilebilir. Bu duruma; pro-drug ve inaktif prekürsör denir. Biyotransformasyon sonucunda tesiri değişmeyen farmasötiklerde bulunmaktadır. Bunlar metabolizmaya girdikten sonra daha kutupsal bir yapıya dönüşürler, çözünürlük miktarlarının artması ile vücut dışına kolaylıkla atılırlar. Biyotransformasyonu sağlayan enzimler, metabolizma içerisindeki her noktada eşit derecede bulunmazlar. Bu enzimlerin en fazla bulunduğu organımız karaciğerdir. Ayrıca karaciğer dışında da mide ve böbrekler gibi birçok organda da ilaçlar metobolize olabilmektedir. Bu olay sıklıkla iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada oksidasyon ve kopma gibi tepkimeler gerçekleşir. İkinci aşamada ise farmasötikler veya bunların yan ürünleri diğer yapılarla birleşir, buna konjugasyon tepkimeleri denir. Bu

tepkimler her zaman gerçekleşmeyebilir bu durumda birinci aşama sonrasında atılım gerçekleşir (Whalen, 2015).

2.4.4. Atılma (Eliminasyon)

Farmasötiklerin metabolizmaya alınması sonrasında dışarıya atılmasında birçok organ görev almaktadır. Farmasötikler karaciğer vasıtası ile vücuda yayılırlar. Böbrek, akciğer, tükürük ve ter aracılığıyla dışarı atılımları sağlanmaktadır (Whalen, 2015).

2.5. Su Ortamlarındaki Farmasötik Maddelerin Kaynakları

Günümüzde başta tıp alanında olmak üzere birçok farmasötiğe ihtiyaç duyulmaktadır. İngiltere ve Almanya gibi ülkelerde yılda yüz bin kilogramdan fazla farmasötik kullanılmaktadır (Arslan-Alaton vd., 2005). Türlü farmasötik ve onların yan ürünleri su ortamlarına dolaylı veya doğrudan ulaşmaktadır. İnsan kullanımına bağlı olarak ilaçlar, atıksuların taşınması ile birlikte atıksu arıtma tesislerine (AAT) ve oradan da su kaynaklarına ulaşmaktadırlar. AAT’lerde arıtım sonucu meydana gelen arıtma çamurları ve hayvansal kaynaklı gübrelerin tarımda kullanılması nedeniyle mikrokirleticilerin yeraltı sularına karışmaları muhtemeldir. Canlıların bu farmasötiklere maruz kalmaları artmakta ve her geçen gün artan farmasötik sayısı ile tolerans ve eşik aralıkları değişmektedir. Şekil 2.5’ de su ortamlarındaki bazı farmasötikler ve kaynakları sunulmuştur. Bu maddelerin ve yan ürünlerinin temel kaynakları belediye ve hastanelerin atıksularıdır. Kimyasal yapılarından dolayı birçok kirletici AAT’lerde arıtılamamaktadır. Dolayısıyla alıcı ortamlara yapılan deşarjlar farmasötiklerin çevresel ortamlara yayılmasına neden olurlar.

Veterinerlik alanında farmasötikler oldukça büyük bir öneme sahiptir. Organik olarak bozunmalara dirençli olan bu farmasötiklerin imalatı aşamasında kullanılan birçok madde toksik özelliklere sahiptir. Kimyasal reaksiyonlar neticesinde üretilen etkenlerin farklı miktarlarda katkılarla birleştirilmesi ile istenilen dozajlar sağlanmaktadır. Bu yöntemle formülasyon denilmektedir ve bu metot nedeniyle meydana gelen atıksular KOİ, BOİ ve AKM açısından yüksek değerlerdedir. Organik olarak bozunmaya dirençli bu sular, arıtma proseslerine geldiğinde tam bir giderim sağlanamamaktadır. Dolayısıyla yüzeysel ve yer altı su kaynaklarına ulaşan bu sular çevrede kalıcı problemlere neden olmaktadır. Ayrıca farmasötikler ve yan ürünlerinin etkileri bütünüyle bilinmemektedir. Birçoğu AAT’lerde giderilememektedir. Farmasötikler ve metabolitlerin konsantrasyonlarına da

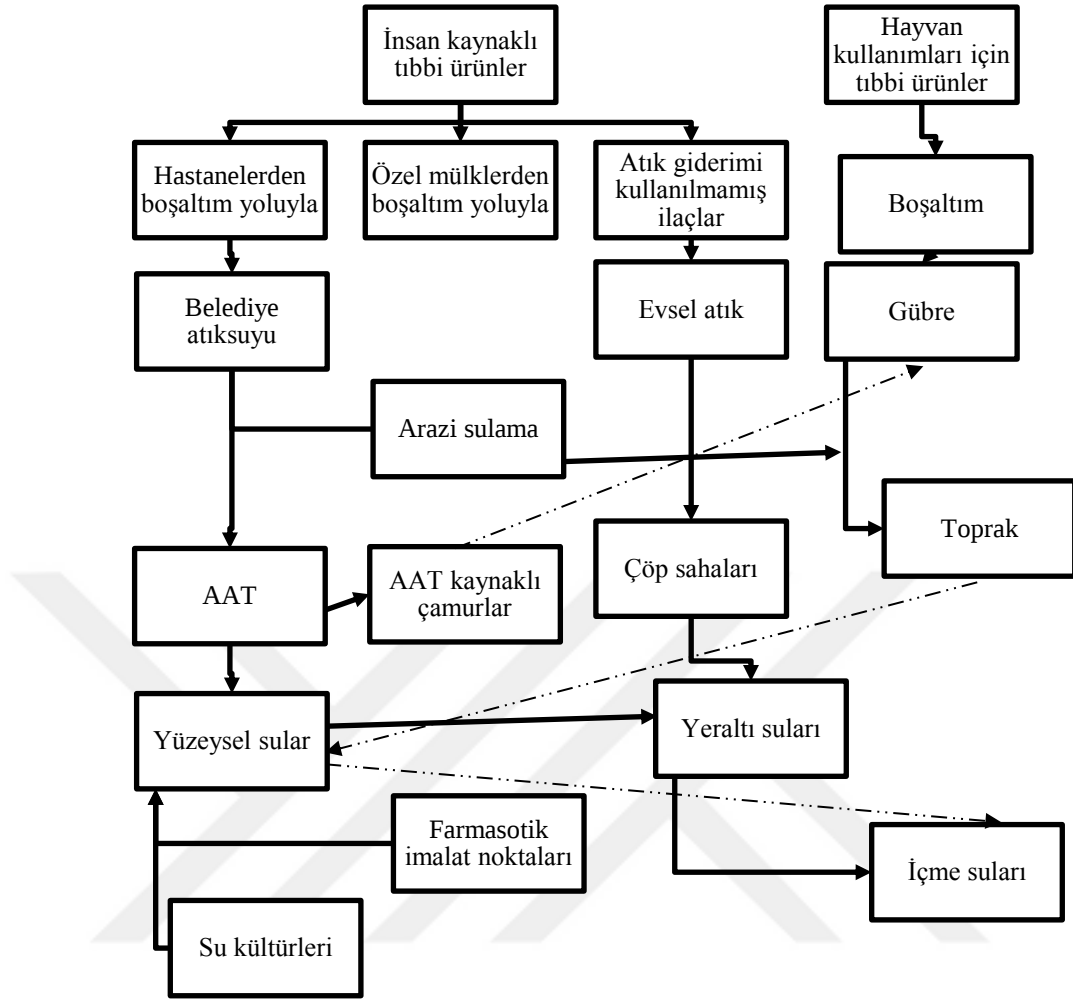
bağlı olmak üzere çevrede birçok problemin kaynağı durumundadırlar (Daughton ve Ternes 1999; Arslan-Alaton vd., 2005).

Hastalıkların iyileştirilmesi, dezenfeksiyon yöntemleri ve analizler esnasında da birçok farmasötiğe ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanı sıra kanser tedavi süreçlerinde radyoaktiflerin ön plana çıktığı bilinmektedir. Gerek hastaneler gerekse kişisel kullanımlar sonucunda ve ihtiyaçlar dâhilindeki tüm bu ilaçlar, atılım yoluyla AAT'lere ulaşmaktadırlar. Sağlık merkezlerinde kullanılan ilaçlar kayıt altına alınmaları nedeniyle deşarj miktarları ve konsantrasyonları hesaplanabilirken kişisel kullanımlarda bu tespitler mümkün olmamaktadır (Kümmerer vd., 2000a, 2000b). Bu sebeplerden ötürü farmasötiklerin ekolojik tesirlerini tespit etmek için yürütülen proje ve araştırmalar artmış ve yeni sonuçların elde edilmesi hedeflenmiştir.

2.6. Farmasötiklerin Çevresel Etkileri

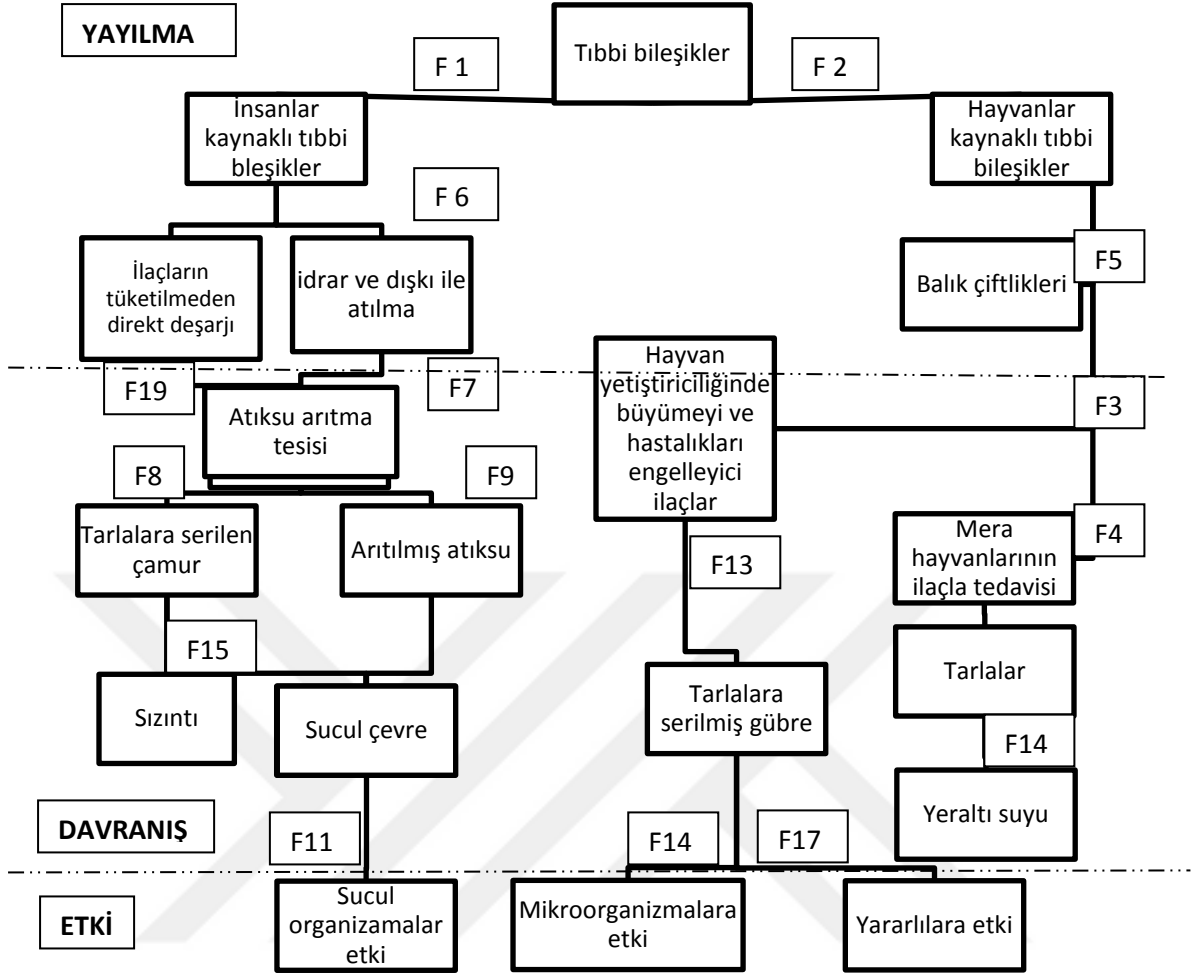
İlaçlar, etken maddeleri ve onların metabolitleri, ilaçbilim alanında sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Organik ve inorganik yapıları içeren farmasötikler mol ağırlıkları açısından diğer maddelere göre küçük yapılardır. Günümüzde tanımlanmış ve kendilerine özgü nitelikleri olan çeşitli farmasötikler vardır. Başta antibiyotik ve ağrı kesici grupları olmak üzere birçok ilaç bu farmasötik gruplarını oluşturmaktadır. Kullanıldıktan sonra bu ilaçların bir bölümü vücut tarafından kullanılırken diğer bir bölümü boşaltım sistemi yoluyla vücuttan uzaklaştırılır ve AAT'lere ulaşırlar. Arıtma proseslerinde değişkenlere bağlı olarak bütünüyle giderilemeyen bu mikro kirleticilerle göl, gölet ve yer altı suları gibi su ortamlarında karşılaşılabilir (Tabmobi vd., 2010).

Canlıların farmasötik kullanımları sonrasında bu maddelerin çevresel ortamlardaki durumlarının gösterimi Şekil 2.6' da görülmektedir. İlaçlar insan (f1) ve hayvan (f2) kullanım alanlarına göre gruplara ayrılmıştır. Diğer bir farmasötik kullanım alanı ise kanatlı ve küçük-büyük baş hayvan sektörüdür (f3). Açık arazilerde yetiştirilen hayvanlarda kullanılan farmasötikler (f4), su ürünleri üretiminde ihtiyaç duyulan yemlerin içerdiği farmasötik ve kalıntıları (f5), çiftliklerde kullanılan ilaçların hayvan gübreleri ile çevreye geçmesi (f12), hayvanların açık alanda ilaç kullanımı sonucunda doğrudan boşaltım yoluyla



Şekil 2.5. Çevredeki su ortamlarında farmasötiklerin yayılımı (Halling vd., 1998; Yasojima vd.,2006).

atılması (f16), bu tip atıklar yine hayvansal kullanımlar sonucunda çevrede yayılırlar. Genellikle belediyelerin atıksu toplama sistemlerine verilen insan kaynaklı farmasötikler (f6): AAT'lere ulaşan mikrokirleticiler (f7). AAT'lerde giderilemeyen mikrokirleticilerin su kaynaklarına deşarj ile ulaşması (f9). Farmasötikler ve yan ürünlerinin suda yaşayan canlıları olumsuz etkilemesi (f11). Atıksu arıtma tesislerinde proses sonucunda oluşan atık çamurlarda bulunan mikrokirleticilerin toprakta bulunan canlı yapıları olumsuz etkilemesi (f13) sonucunda toprakta bulunan canlıların etkilenmesi (f14). Genellikle kurutma amacıyla toprak üzerinde bekletilen çamur veya gübrelerin yer altı sularına ulaşarak



Şekil 2.6. İnsan ve hayvan kullanımları sonucunda çevresel ortamlara yayılan farmasötiklerin olası davranış durumları (Halling vd., 1998).

olumsuz etkiler göstermesi (f15). ve sonucunda toprakta bulunan faydalı küçük canlı yapıların etkilenmesi (f17). Özellikle atık depolama vs. eylemler sonucunda yağışlar ile birlikte yeraltı su kaynaklarına mikrokirleticilerin ulaşması (f18). (f19) ise ilaçların insan kullanımı sonucunda atık olarak atık su toplama sistemine verilmesiyle AAT'lere gelmesidir (Halling vd., 1998; Tabmobi vd., 2010).

2.7. Farmasötik Maddelerin Sulardan Giderim Yöntemleri

Ülkemizde ve Dünya genelinde atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtma, filtrasyon ve çökeltim gibi farklı metotlar kullanılmaktadır. Sanayi tesislerindeki giderimlerde ise sıklıkla aktif çamur yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir (Adams vd., 2002; Kim vd., 2014).

Çamur sistemlerinde oksijenli ve oksijensiz ortamda karbon bazlı yapıların parçalanması hedeflenmektedir. Bu sayede toksik açıdan zararlı olan kimyasal bileşiklerin alıcı ortamlara ulaşması engellenmeye çalışılır. Atıksu miktarlarının fazla olduğu tesislerde genellikle bu yöntemler kullanılır (Adams vd., 2002). Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen bir arıtma çalışmasında tetrasiklinlerin % 75 ve yan ürünlerinin % 90 oranında giderildiği tespit edilmiştir (Zhang ve Li 2011).

Arıtma tesislerinde yapılan incelemelerde trimetrofil, sulfonamid ve matrolid moleküllerinin yüzde yirmi oranında giderilebildiği tespit edilmiştir. Sisteme çökeltme, flokleştirme ve filtreleme işlemlerinin eklenmesiyle giderim verimlerinin yüzde otuzlara çıkarılabildiği görülmüştür. Giderim miktarlarının kâfi gelmemesinden dolayı farklı arıtma yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç hasıl olmuştur (Li ve Zhang, 2011; Kim vd., 2014).

2.7.1. Anaerobik Arıtma

Farmasötiklerin arıtma proseslerinde belirlenen sınır değerlerin altına indirgenmesi, ilaçların çeşitliliğinden ve farklı niteliklerinden dolayı bir hayli zor olabilmektedir. Mikrokirleticilerin organik bozunmalara karşı güçlü olması nedeniyle basit arıtma yöntemleriyle giderilmeleri mümkün olamamaktadır. Bu sebeplerdendir ki farmasötiklerin güçlü kimyasal yapılarını olabildiğince bozmak, çevresel açıdan önem arz etmektedir. Daha önceden yapılmış bir yayında bilinen basit arıtma yöntemleri ile AAT'lerde farmasötiklerin organik açıdan verimli olarak gideriminin mümkün olmadığı görülmüştür (Zhang ve Li, 2011). Aynı zaman da birçok bilimsel araştırma da göstermiştir ki tek başına biyolojik giderim yöntemleri, farmasötiklerin giderimi açısından yetersiz kalmaktadır. Klasik yöntemlere ek olarak İOP'lerin gerekmede olduğu tespit edilmiştir. Farmasötiklerin birçoğu kolay kolay biyolojik bozunmaya uğramadıklarından çamur üzerine tutunurlar. Biyolojik arıtma proseslerinde etkin rol oynayan mikro boyuttaki canlıların bu farmasötik ve kalıntılarından olumsuz etkilendiği kanıtlanmıştır. 2008 yılında yapılan bir çalışmada antibiyotik konsantrasyonu 10 ppm 'den yüksek ise nitrit bağlayan mikro canlıların

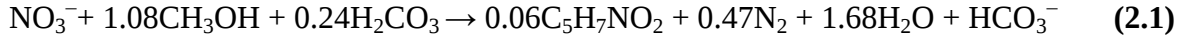
olumsuz etkilendiği kanıtlanmıştır (Fountoulakis vd., 2008). Araştırmalar neticesinde son dönemlerde farmasötiklerin enzim ve organik bozunmaları ile alakalı çalışmalara da rastlanılmaktadır. Fitalat ve dimetil fitalat, esterler, alkil benzen, sülfonatlar, florokinolonlar, ofloksasin vs. farmasötiklerin anaerobik yöntemler ile giderildiği çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca farklı bir çalışmada anaerobik ortam koşullarında tetrasiklin ve klortetrasiklin giderimi sırasıyla % 27 ve % 43 olarak sağlanmıştır. (Fountoulakis vd., 2008; Wen vd., 2010; Shi vd., 2011).

Atıksuyun anaerobik şekilde arıtılması organik ve inorganik maddelerin moleküler oksijenin bulunmadığı bir ortamda anaerobik mikroorganizmalar tarafından çözülmesi ile gerçekleşir. Bu biyolojik işlem sırasında organik maddeler asit yapıcılar diye adlandırılan mikroorganizmalar tarafından organik asitlere dönüştürülür. Bundan sonra organik asitler metan yapıcı organizmalar tarafından metan ve karbondioksit gazlarına dönüştürülür. Anaerobik arıtmanın en çok uygulandığı birimler çamur çürütme tankları, anaerobik filtreler, anaerobik havuz ve lagünlerdir. Mikrobiyolojik olarak giderilen kirleticiler neticesinde değerli bir enerji kaynağı olan biyogaz eldesi mümkündür. Anaerobik arıtma sistemleri genel olarak dört aşamada gerçekleşir:

- **Hidroliz:** Karmaşık atıksu organiklerinin hidrolizi (proteinler, polisakkaritler ve yağlar)
- **Asidogenez:** Yağ asitleri ve alkollerinin anaerobik oksidasyonu ve amino asitlerin ile karbonhidratların uçucu yağ asitlerine fermentasyonu (örn. butiratlar ve propiyonatlar ve hidrojen gazı)
- **Asetojenez:** Bütiratın ve propiyonatların asetatlara dönüşümü.
- **Methanogenesis:** Asetatların hidrojen ve karbondioksite dönüşümleri ile metan oluşumu.

Bu proseslerde birçok anaerobik ve fakültatif bakteri türü sorumludur: *Bacillus*, *Clostridium*, *Proteus*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Vibrio*.

Anaerobik arıtma proseslerinden denitrifikasyon işlemi ise nitratin azot gazına indirgenmesidir. Anaerobik ortamda, fakültatif heterotrofik bakteriler (*Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* ve *Thiobacillus*) tarafında nitrat her zaman N_2 'ye indirgenmeyebilir ve çeşitli azot bazlı gazlar üretilebilir. Denitrifikasyona örnek olarak aşağıdaki karbonlu reaksiyon gösterilebilir (Horan, 1990).



Bu denklem, denitrifikasyon için sadece oksijenin gerekli olmadığını gösterir fakat daha da önemlisi, denitrifikasyon sonucu nitrifikasyon ile tüketilen alkalilerin yaklaşık yarısı denitrifikasyon ile rejenere edilir. Bu durum nitrifikasyon – denitrifikasyon sistemlerinde oldukça önemlidir.

Endüstriyel atıksularda bulunan birçok toksik madde, anaerobik arıtmayı sağlayacak bakteriler için zararlıdır. Dolayısıyla anaerobik arıtma yapılacaksa ağır metal gibi maddeler çöktürülür ve fenol gibi toksik yapılar ise toksik olmayan formlarına dönüştürülür. Ayrıca anaerobik havuzlarda giderim neticesinde katı madde birikimi olmaktadır. Bu birikmeye bağlı olarak anaerobik giderim verimlerinin düşmemesi için 1-3 yıl arasında havuzlarda temizlik yapılması gerekmektedir (Mara Duncan, 2014).

2.7.2. Ozonizasyon

Diğer yöntemlere göre pahalı ve enerji ihtiyacı fazla olan ozonizasyon, son zamanlarda geliştirilmiş bir giderim yöntemidir. Fayda-maliyet hesaplamaları yapıldığında ekonomik görülmeyen bu metot bu nedenle az kullanılır. Normal bir AAT'nin ozonizasyon ile işletme maliyetlerinin yaklaşık olarak iki katına çıkacağı bilinmektedir. Ozonizasyon metodunun en avantajlı yönü ozonlama sonucunda kanser yapıcı maddelerin oluşmuyor olmasıdır (Andreozzi vd., 2005).

Ozonizasyon işlemi sırasında atık konsantrasyonları oldukça önemli olup yöntem sıcaklığa ve pH'da bağlıdır (Andreozzi vd., 1999). Bu yöntem, fazla miktarda kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamaktadır. Buna karşın giderim mekanizması içerisinde mineralize olmalarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntem debi ve atık karakterizasyonunun değişken olduğu durumlarda etkili olabilmektedir. Fakat yatırım, onarım ve işletme maliyetlerinin pahalı olması yöntemin dezavantajıdır.

2003 yılında yapılan bir çalışmada 1 litre atık suya 5 miligram oranında verilen ozon ile 0.62 mg/L konsantrasyonundaki sülfametaksazolü tamamen giderebilmiştir (Ternes vd., 2003). Bu çalışmada alınan sonuçlara yakın veriler başka araştırmalarda da elde edilmiştir (Huber vd., 2003, 2005). Organik toplam karbonun, ozonlama işlemi neticesinde % 90 oranından giderildiği görülmüştür fakat ozonlama sonrasında oluşan

metabolitlerin temel kirleticiden daha fazla toksisitesinin olduğu ortaya konulmuştur (Li vd., 2015).

Ozonlama ile makrolid, kinolon, sülfonamid ve tetrasiklin gibi bazı farmasötiklerin giderimi için denenmiştir (Ternes vd., 2003; Qiang vd., 2004; Gómez-Pacheco vd., 2011; Li vd., 2015). TOC giderimi ve organik maddelerin % 75'in üzerinde bozulduğu görülmüştür. Giderim verimlerini yükseltmek için UV veya çeşitli katalizörlerin kullanılması da önerilmiştir (Richardson ve Ternes, 2011).

2.7.3. Fotoliz

Farmasötiklerin önemli bir kısmı ışığa, sıcaklığa veya neme bağlı olarak yapılarında çeşitli bozunmalara uğrarlar. Bu bilgiler farmakoloji veya tıp literatüründen edinilebilir. Özellikle ışığa bağlı bozunma yaşayan maddelerin gideriminde bu yöntem karşımıza çıkmaktadır. Yüzeysel sularda kendiliğinden gerçekleşebilen fotoliz, AAT'lerde çıkış noktalarında da bu maddelerin giderimi için kullanılabilir (Kümmerer, 2009b; Wang vd., 2017). Bu yöntemin verimi, ışık kaynağı ve frekans değeri ile bağlantılıdır. Özellikle ışığın kırılmasını sağlayan veya iletimini engelleyen durumlarda fotoliz gerçekleşmeyebilir. Farmasötiklerin tamamı ışık aracılığı ile giderilmeye uygun değildirler. Fakat kinolon gibi bazı bileşikler ışığa duyarlılık gösterirler (Topal vd., 2013).

Çevresel ortamlarda farmasötiklerin fotolizinde seviyeler tüm bileşikler de aynı olmamaktadır. Işığa bağlı olarak giderim metodu olarak nitelendirdiğimiz fotoliz olayı ile organik madde düzeyleri arasındaki bağlantıyı inceleyen çalışmalar sınırlı sayıda (Sukul vd., 2008; Kümmerer, 2009b). Çalışmalar sucul ortamlarda farmasötiklerin akıbetini görmek açısından faydalı olacaktır. Denizlerde bazı tetrasiklinlerin ışık duyarlılıkları konusunda yapılan bir çalışmada, bakteriyel etkinlikleri durdurabilecek maddelerin deniz tabanındaki sedimentte bulunduğu tespit edilmiştir (Samuelson, 1989). Florokinolonların ultra viyole ile bozuldukları görülmüştür (Lorenzo vd., 2008). Tilosi ışığa bağlı olarak belirli oranlarda giderilmiş ve aktiviteleri durdurulmuştur (Werner vd., 2007; Topal vd., 2013).

2.7.4. Membran Biyoreaktör Sistemleri (MBR)

Membranların en büyük faydalarından biri atık çamurların bekleme zamanlarının diğer giderim metotlarından sağlananın üstüne çıkarılmasıdır. Bu konuda yapılmış çalışma ve araştırmaların genelinde MBR'lerin karmaşık yapılı birçok bileşiği yüksek seviyelerde giderdiği görülmüştür (Kim vd., 2014; Kim vd., 2018).

MBR'lerde diğer bir ekolojik kazanım ise canlı sağlığını tehdit eden çeşitli bileşiklerin arıtılması ve su ortamlarının bu maddelerden korunmasıdır. Apolar organikler çökelti üzerine tutunurlar dolayısıyla tüm bakteri formları proses içerisinde kalmaktadır. Arıtılmak istenen maddeler ancak bakteri gruplarının sisteme entegrasyonu ile sağlanır. Atıksularda giderim mekanizmalarında ultrafiltrasyon MBR'ler sıklıkla kullanılmaktadır (Gou vd., 2018; Kim vd., 2018). 2009 yılında yapılmış bir pilot çalışmada membran kullanılarak hastane atıksularında, giderilen farmasötikler ve giriş konsantrasyonları şu şekildedir: Aceclofenac (0.49 µg/L), carbamazepine (0.31 µg/L), diclofenac (0.7 µg/L), enalapril (1.4 µg/L) ve trimethoprim (0.09 µg/L). Deneyler neticesinde; aceclofenac % 50, carbamazepine % 0, diclofenac % 80, enalapril > % 95, trimethoprim > % 95 oranlarında giderilmiştir (Celiz vd., 2009; Cecconet vd., 2017). Ayrıca farmasötiklerin MBR ile giderilmesiyle alakalı yapılmış bazı çalışmalar Tablo 2.1' de verilmiştir (Tiwari vd., 2017).

2.7.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Farmasötiklerin birçoğunu sucul ortamlardan gidermek veya daha az zararlı bileşenlerine parçalamak için çeşitli kimyasal yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu metotlardan oksidasyon proseslerinde, oksitleyicilerle birlikte ultra viyole ışınlarının kullanılması sonucunda gerçekleşmiştir. İOP'ler temel olarak hidroksil kökenli maddelerin (OH) üretiminden meydana gelir (Yalap ve Balcıoğlu, 2008). Proses içerisindeki OH radikalleri, organikler ile tepkime sonucunda karbondioksit ve su meydana getirirler. OH radikalleri, O₃ ve H₂O₂'den daha önce tepkimeye girmesi nedeniyle işletme giderleri ve sistemin boyutları küçülür. Hidroksil diğer maddelere göre daha az seçim gösterdiği için sık kullanılan bir maddedir. İOP'lerde verim oksitleyici madde konsantrasyonu, pH ve temas süresi vs. değişkenlere bağlı olarak değişmektedir (Le-Minh vd., 2010).

Yakın dönemlerde bazı antibiyotik türlerinin fotokatalitik bozunması ve ozonla oksitlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Sucul ortamda bulunan yapılar ve organikler,

İOP verimini değiştirmektedir. Antibiyotiklerin bu metotla giderilmesi ve etkileri ile alakalı çalışma yapılmamıştır (Yalap ve Balcıoğlu, 2008; Le-Minh vd., 2010).

Oksidasyonun normal koşullardaki pH aralıklarında antibiyotik içerikli atık sularda giderim için etkili olabileceği, çeşitli çalışmalarda görülmüştür (Arslan-Alaton ve Caglayan, 2005; Le-Minh vd., 2010). Diğer bir araştırmada ise fazla oksidant miktarı, O₃ ve H₂O₂ Entegrasyonu ile farmasötik içeren temiz su örneklerinde giderim için tavsiye edilmiştir (Zwiener ve Frimmel, 2000).

Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton ise yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımına 1960'lerden sonra rastlamaktadır. Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe²⁺ iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



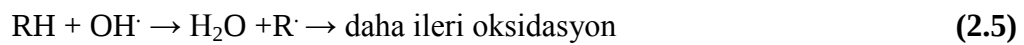
Demir iyonu; H₂O₂'in ayrışmasını başlatır, kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.

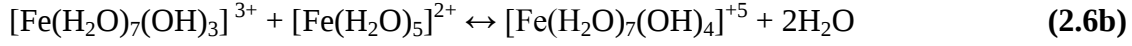
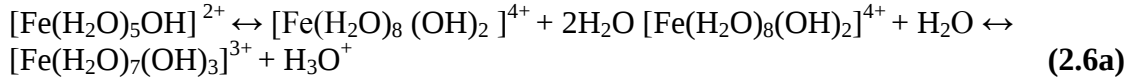


Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



Organik serbest radikaller Fe⁺³ ile okside edilebilir, Fe⁺² ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir. Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksil kompleksler

oluşturmak üzere reaksiyona girerler. pH 3 ve 7 arasında bu kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir:



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Neyens ve Baeyens, 2003). Fenton prosesi, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995). Fenton prosesi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{2+} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtmada oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Fenton prosesinin başlıca avantajları şunlardır;

- Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

Daha önce yapılmış bir çalışmada 3 farklı farmasötik (norfloksasin, doksisisiklin ve mefenamik asit) 15W düşük basınçta UV-C lamba kullanılarak fotodegrede edilmiştir. Analizler, hidrojen peroksit veya sodyummonopersulfat varlığında/yokluğunda tekrarlanmış ve inorganik oksitleyiciler kirleticileri önemli ölçüde gidermiştir (Rivas vd., 2010). Farklı bir çalışmada ise asetaminofen, atenolol, karbamazepin, ibuprofen, ifenprodil, indometazin, mefenamik asit ve propranolold farmasötikleri saf suda 100 mg/L oranında karıştırılmıştır. Doğrudan güneş ışığı altında yapılan çalışmalarda p-Nitroasetofenon-piridin çözeltileri aktinometreler olarak kullanılmıştır. Elde edilen veriler neticesinde görülmüştür ki propranolol, indometasin ve ifenprodild kolayca fotodegrede edilmiş (yarı ömür <24 saat), diğer beş bileşiğin ise güneş ışığına karşı kararlı oldukları belirtilmiştir (Yamamoto vd., 2009). Farklı bir deneyde ise atıksuda, amoksisilin (10 mg/L) karbamazepin (5 mg/L) ve diklofenak (2.5 mg/L) karışımı, UV-A lambalar kullanılarak giderimler ve mikrobiyolojik etkiler (*D. Magna*, *P. Subcapitata*, *L. Sativum*) incelenmiştir (Rizzo vd., 2009b; Fatta-Kassinis D. vd., 2011).

Bu konu ile ilgili 2015 yılında yapılan bir çalışmada, 1000 mg/L konsantrasyonundaki amoksisilin, demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) katalizörü ile fenton prosesi

ile giderilmeye çalışılmıştır. Yapılan deney esnasında pH 4 ve reaksiyon süresi 70 dakikadır. Bu şartlarla yapılan fenton süreci sonucunda amoksisilinin % 80 oranında giderildiği ve bu prosesin aktif çamur sistemi için bir ön işlem olarak uygulanabileceği görülmüştür (Guo vd., 2015). Bir diğer çalışmada ise 24 mg/L konsantrasyonundaki tetrasiklin, potasyum ferrioksalat ve demir (III) nitrat katalizörleri ile pH 2.5 ve 60 dakika reaksiyon süresince fenton prosesi uygulanmıştır. Analizler neticesinde 60 dakika sonra % 72 tetrasiklin giderildiği belirlenmiştir (Bautitz ve Nogueira, 2007). Fenton prosesi ile farmasötik gideriminin uygulandığı bir başka çalışmada ise 50 mg/L konsantrasyonundaki parasetamol için, potasyum ferrioksalat ve demir sülfat katalizörleri ile pH 2.5 ve 2.8 aralığında 25 °C ve 5 saatlik reaksiyon süresince fenton prosesi çalışılmıştır. % 100 parasetamol giderimi FeSO_4 ile 2 saat sonra sağlanırken FeO_x ile 3 saat sonra sağlanmıştır (Trovo vd., 2012; Amir Mirzaei vd., 2017).

Benzer şekilde, 2012 yılında yapılan bir çalışmada önemli bir farmasötik olan amoksisilin UV ve UV+ Hidrojen peroksit kullanılarak giderilmiştir. Çalışmada elde edilen verilere göre 60 dakika boyunca sadece UV uygulandığında % 20 giderim sağlanmıştır. Yine 60 dakikalık deney süresinde UV ve hidrojen peroksit uygulandığında ise % 99 giderim olduğu görülmüştür (Jung vd., 2012). Aynı yıl yapılan farklı bir analizde ise UV kullanılarak 120 dakika içerisinde % 100 tetrasiklin giderimi sağlanmıştır. Farklı bir çalışmada ise seçilmiş koşullar altında aktif klorinli veya aktif klor türevi olmayan sentetik çözeltilerin elektro-oksidasyonu için parasetamolün toplam organik karbon (TOK) bozunmasının yüzdeleri incelenmiştir. Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde ve pH 3.0 şartlarında bor katkılı elktrot kullanılarak yapılan elektrooksidasyon prosesinde % 98 TOK giderimi sağlanmıştır (Brillas vd., 2005; José vd., 2013)

2.7.6. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtma yöntemleri, aerobik ve anaerobik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılabilir. Bütün aerobik arıtma proseslerinde organik atıklar, sentez ve oksidasyon yolu ile yok olurlar. Diğer bir deyimle organik maddelerin bir kısmı yeni hücrelere dönüşürken (sentez) geri kalan kısım gerekli enerjiyi üretmek amacı ile oksidasyona tabi tutulurlar. Organik maddeler yok olmaya başlayınca biyolojik hücrelerin bir kısmı gerekli enerjiyi sağlamak amacı ile kendi kendini oksitler (içsel solunum).

Aktif çamur sistemi aerobik biyolojik aktif ürünlerin (mikroorganizma) atıksu ile havalandırılarak karıştırıldığı ve oluşan flokların ayrı bir yerde çökeltildiği sürekli bir sistemdir. Bu sistemde üretilen biyolojik çamurun bir kısmı aşı çamuru olarak geri beslenip sürekli gelen atıksu ile karıştırılır. Aktif çamur sisteminde mikroorganizmalar atıksudaki organik maddeleri çözümleyip oksidasyon-sentez işlemi ile organik maddeleri CO₂, NO₃ ve SO₂ gibi son ürünlere dönüştürmektedir. Sistemde istenilen verim bekletme süresinin ve aktif flokların konsantrasyonunun kontrol altında tutulması ile sağlanır. Sistemde havalandırma, basınçlı havalandırma (difüzör) veya yüzeysel karıştırıcılar ile sağlanmaktadır. Konvansiyonel aktif çamur sisteminde akım modeli, piston akış şeklindedir.

Biyolojik giderim yöntemleri, deşarj ile çevresel ortamlara taşınan organik kirleticilerin giderilmesi için bilinen ve sık kullanılan metottur. Buna karşın bazı endüstriyel atık sularda kullanılan kimyasal vs. yöntemleri gerek işletme giderleri gerekse kirletici madde türü ve dozajlarına bağlı olarak farklılık göstermesi nedeniyle pratik olarak yaygınlaşmamaktadır. Özellikle tekstil sanayisinden kaynaklı atık sulardaki boya maddelerinin giderilmesi için bakterilerin kullanılması fikri ve uygulamaları bulunmaktadır. Biyolojik giderim sistemleri ekonomik avantajları ile kimyasal yöntemlerin önüne geçebilmektedir.

Proses sonunda oluşan çamur miktarının az olması ve ikincil atıkların meydana gelmemesi gibi nedenler sularda giderim mekanizmalarının seçilmesinde etkili olmaktadır. Fakat günümüzde bunlara ek olarak mikrokirletici olarak tanımlanan atıkların da giderilmesi ve alıcı ortamlara ulaşmaması hedeflenmektedir. Çünkü bilindiği üzere bu maddeler toksik ve kanser edici niteliklidirler (Metcalf ve Eddy, 2003; Le-Minh vd., 2010). Farmasötiklerin biyolojik yöntemlerle giderilmesi ile alakalı yapılmış çalışmalar Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Geleneksel aktif çamur proseslerinde biyodegradasyon, MBR ve adsorpsiyon ile farmasötiklerin giderim verimlerinin karşılaştırılması (Tiwari vd., 2017).

Farmasötik	% Giderim MBR	% Giderim Aktif Çamur Sistemi	% Biyolojik Bozunma	% Giderim, Adsorpsiyon	Referanslar
Ibuprofen	99	99	90-100	<5	(Joss vd., 2006; Samaras vd., 2013)
Naproxen	95	94	55-85	<5	(Joss vd., 2004; Jelic vd., 2011)
Diclofenac	32	50	45	<5	(Behera vd., 2011)
Ketoprofen	99	50	70	0	(Jelic vd., 2011)
Mefenamic acid	63	36	55-58	<30	(Sipma vd., 2010; Jelic vd., 2011)
Atenolol	96	64	<70	<5	(Jelic vd., 2011; Behera vd., 2011)
Sulfamethoxazole	81	51.9	50-90	0	(Behera vd., 2011)
Indomethacin	50	-	40	<5	(Jelic vd., 2011; Radjenovic vd., 2009)
Carbamazepine	28	<25	<40	<5	(Kim vd., 2014)
Gemfibrozil	30-40	-	90	<5	(Radjenovic vd., 2009; Jelic vd., 2011)
Metoprolol	47	0	35	<5	(Radjenovic vd., 2009; Jelic vd., 2011)
Fenofibric acid	99	99	0	100	(Jelic vd., 2011)
Trimethoprin	90	90	90	<5	(Verlicchi vd., 2012)
Sotalol	30	10	<50	<5	(Radjenovic vd., 2009; Jelic vd., 2011)
Iopromide	59	51	20-95	<5	(Joss vd., 2004 ; Sipma vd., 2010)
Azithromycin	78	50	49	20	(Kim vd., 2014)
Tetracycline	97	71	0	98	(Kim vd., 2014)
Norfloxacin	90	80-90	0	98	(Kim vd., 2014)
Ciprofloxacin	89	-	0	98	(Kim vd., 2014)
Acetaminophen	99.8	99.1	100	0	(Sipma vd., 2010; Kim vd., 2014)
Ofloxacin	93.5	75	0	86	(Sipma vd., 2010; Kim vd., 2014)

2.7.7. Adsorpsiyon Prosesleri

Tanım olarak adsorpsiyon bir akışkan ortam içerisinde bulunan atom, iyon ve moleküllerin katı bir yüzey üzerine tutunması olayıdır. Yüzeye tutan katı maddeye adsorbent veya adsorplayıcı, tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Farmasötiklerin giderimi ve toksik seviyelerin azaltılmasında kullanılan en etkili metotlardanır. Adsorpsiyon, klasik yöntemler ile giderilmeyen veya çeşitli zor süreçlerin yaşandığı kirleticilerin giderilmesinde verimli sonuçlar verebilmektedir. Bu amaçla ticari aktif karbonlar başta olmak üzere tarımsal artıklar, bazı biyokütleler ve mikroorganizmalar,

değişik yöntemlerle elde edilen aktif karbonlar, bazı endüstri yan ürünleri ve atıkları, killeri, zeolitler, kalsit, hematit, ve apatit gibi bazı mineralleri içeren inorganik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca farmasötiklerin adsorpsiyonla giderilmesi ile alakalı yapılmış bazı çalışmalar Tablo 2.1’ de verilmiştir (Yu vd., 2016; Tiwari vd., 2017).

2.7.7.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda amaç, giderilmek istenen kirleticinin, adsorbente olan seçilimidir. Bu seçicilik bağlanma türünün farklı olmasına ve adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olarak iki ana türe ayrılmasına neden

2.7.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yani kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadropol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, van der waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “van der waals adsorpsiyonu” da denmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında absorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

2.7.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, absorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C derecenin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır (Karakaya, 2008).

Kimyasal adsorpsiyon egzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklara reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003). Tablo 2.2' de adsorpsiyon türleri kıyaslanmaktadır.

Tablo 2.2. Adsorpsiyonun türlerinin karşılaştırılması (Lin ve Juang, 2009; Grassi vd., 2012).

Değişken	Fiziksel Adsorpsiyonlar	Kimyasal Adsorpsiyonlar
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Belirli sıcaklık aralığındaki, gaz halindeki tüm maddeler	Kimyevi açıdan reaktif, gaz halindeki bazı maddeler
Sıcaklık Değerleri	↓ (Düşük)	↑ (Yüksek)
Adsorpsiyon ısı miktarları	↓	↑
Aktivasyon Enerji seviyesi	↓	Aktif olmayan: ↓ Aktif: ↑
Yüzeyesel Örtme	Çok Katmanlı	Tek Katmanlı
Tersinirlik	↑	↓
Avantajları	Gözenek boyutlarının ve yüzeyel alanların tespit edilmesi mümkündür.	Yüzeyesel reaksiyonlarda kinetik durumların belirlenmesi ve aktif merkezlerde alanın ölçülmesi

2.7.7.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon yönteminde maddenin yapısında depoladığı her türlü enerji, entropi ve denge sabiti vasıtasıyla bulunabilir. Bu durumu gösteren denklemler aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.7a)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.7b)$$

Bu eşitliklerde ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 ifadeleri sırasıyla Gibbs serbest enerjisi, standart entalpi, standart entropidir. $1/T$ 'nin ile $\ln K_c$ grafiğindeki kesim noktalarından ΔH^0 ile ΔS^0 bulunur. Adsorpsiyonda denge sabiti aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.8)$$

Bu denklemde C_{ads} denge anında tutulan kirleticinin miktarları (mg/L), C_e 'de adsorblanamayan ve sıvı faz içerisinde kalan kirleticici madde konsantrasyonunu ifade eder (mg/L) (Acemioğlu, 2004).

2.7.7.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon yönteminde giderimi yapılmak istenen kirletici madde ve giderime ait verim, adsorbent konsantrasyonu ve sürecin sıcaklığı gibi değişkenlere tabidir. Sıcaklığın stabil olduğu durumlarda giderilen kirletici seviyesi, çözeltinin fonksiyonel özelliği olarak seçilir. Adsorpsiyon sonrasında tutunamayan kirletici bileşiklerin konsantrasyonuna göre kullanılan adsorbent miktarında çözünenin tutunan miktarı grafik haline getirilerek adsorpsiyon izotermi sağlanmış olur (Lin ve Liu, 2000). En çok kullanılan izoterm: Freundlich, Langmuir ve Brunauer'dir. Ayrıca Emmet ve Teller'in BET izotermi de çok aşamalı adsorplama işlemlerinde kullanılmaktadır (Lin ve Juang, 2009).

2.7.7.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Bu adsorpsiyon izoterminde, Langmuir izotermindeki a_L ve q_e 'nin bir fonksiyonu şeklinde değişikliğe uğradığı, homojen olmayan yüzeysel enerjiler için ifade edilmiş fonksiyonel bir durumdur. Bu eşitlikler aşağıda verilmektedir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözelti içerisindeki moleküllerin derişimi (mg/L)

q_e : Birim adsorbent ağırlığına adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

K_F : Freundlich sabiti

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Bu denklemde n ve K_F değerleri başta sıcaklık olmak üzere adsorplanacak ve adsorplayıcı maddelere göre değişmektedir. Burada n değeri her zaman birden büyüktür ($n > 1$). Bu doğrultuda adsorplamanın gerçekleşebileceği görülmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003; Sawyer vd., 2003). Formül (2.9) aşağıdaki (2.10) denklemin çift yönlü olarak logaritmasının alınması ve doğrusallık kazandırılmasıyla bulunmuştur. En çok yararlanılan adsorpsiyon izotermi Tablo 2.3' de gösterilmiştir.

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (2.10)$$

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye göre farklılıkları grafik haline getirilirse bu durumda n ile K_F sabit değerleri tespit edilir. Bu grafikte çizilen doğru ve eksen (y) arasındaki eğim $\frac{1}{n}$ değerini, kesişim noktaları ise $\ln K_F$ değerini sağlamaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003; Sawyer vd., 2003).

Tablo 2.3. En çok yararlanılan adsorpsiyon izotermi

İzoterm	Avantaj	Dezavantaj
Langmuir	Rahat yorumlanan parametre	Tek katmanlı adsorpsiyonlarda
Freundlich	İfade sel anlamda rahatlık sağ laması	Konsantrasyon aralığının fazla oldu ğu durumlarda sabitlerde farklılık çıkması
Freundlich+Langmuir	Langmuir ve Freundlich Modellerinin Bileşimi	Karmaşık ifade
Radke Prausnitz	Basit ifade	Ampirik, üç parametre kullanıyor
Redlich-Peterson	Basit ifade Geniş bir derişim aralığından kullanılabilir	Linearizasyonu zor
BET (Brauner–Emmet–Teller)	Birden fazla katmanlı adsorpsiyonlarda geçerlidir	Karmaşık İfade
Temkin	Isı (adsorpsiyon) ile alakalı yaklaşımlar	

2.7.7.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonlarda kullanılan en sade modeldir. Bu izotermde katıların yüzeylerindeki adsorplama seviyeleri eşittir. Dolayısıyla yüzeydeki enerjinin homojen oldu ğu söylenebilir. Adsorpsiyon sonrasında tutulan maddelerin, molekülleri aralarında bağlantı bulunmamaktadır. Buna ba ğlı olarak yüzeyde tutulan maddelerin, adsorpsiyonun gerçekleşme hızına bir tesiri bulunmamaktadır. Adsorplama prosesi benzer bir sisteme ba ğlı meydana gelir ve tutulan tüm maddeler aynı yapıdadırlar. Bu izoterm gere ği yapılan di ğer bir varsayıma göre adsorpsiyon tek katman halinde meydana gelir ve en yüksek adsorpsiyon verimi, adsorbent üzerine tutunan moleküllerin yeterince yoğun bir katman halini aldı ğı zaman sağlanır. Ayrıca adsorplanan maddelerin koparılması yani desorpsiyon seviyesi, yalnız yüzey kısmında tutunmuş molekül miktarlarına ba ğlı olarak de ğişir. Bu bilgiler ışığında aşağıda verilen denklemler ile bu izotermi açıklamamız mümkün olacaktır (Aksu ve Yener, 2001; Sawyer vd., 2003; Lin ve Juang, 2009).

$$C_e/q_e = 1/bQ_m + C_e/Q_m \quad (2.11)$$

$$q_e = \frac{Q_{max}a_L C_e}{1+a_L C_e} \quad (2.12)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1+a_L C_e} \quad (2.13)$$

Bu eşitliklerde;

q_e :Adsorbent yüzeyine denge anında tutunan madde miktarı (mg/g)

C_e :Sıvı çözelti içerisinde adsorplanan maddenin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L)

b :Langmuir sabiti (L/mg)

K_L :Adsorbatın adsorptivite sabiti (L/g)

Q_{max} :Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Birçok farklı maddenin bir arada bulunduğu durumlarda Langmuir İzotermi, dengenin sağlandığı koşulları tam anlamıyla belirtebilir. Adsorpsiyon verimliliğini tespit etmek için dağılım sabit sayısı hesaplanır (denklem 2.14) ve bulunan değerin sıfır ve bir aralığında olması, adsorpsiyonun gerçekleşebileceği anlamına gelir (Sawyer vd., 2003). Tablo 2.4’ de dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri gösterilmiştir (Lin ve Juang, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.14)$$

Ayrıca $C_e/q_e - C_e$ grafiğindeki eğrinin eğimiyle a_L/K_L sabiti bulunurken, kesişim noktaları ise $1/K_L$ sabitini verir.

Tablo 2.4. Dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri

Dağılım Sabit Sayısı (R_L)	İzoterm Türü
$R_L > 1$	İstemsiz
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.7.7.3.3. Brunauer/Emmett/Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Sıklıkla birden fazla adsorpsiyon katmanının bulunduğu ve bu katmanların aynı düzeyde adsorpsiyon enerjilerini içerdiği kabullerini yapan izotermdir (Sawyer vd., 2003; Lin ve Juang, 2009). Bu izoterme ait formülasyon denklem 2.15' de verilmiştir.

$$q_e = \frac{BC_e Q_{max}}{(C_s - C_e) + (B + 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right)} \quad (2.15)$$

Bu denklemde ;

C_s : Çözünen madde içerisindeki derişim (mg/L)

B : Yüzeydeki etkileşim enerji düzeyini belirten sabit sayı

C_e : Sıvı çözelti içerisindeki adsorpsiyona uğramayan madde toplamı (mg/L)

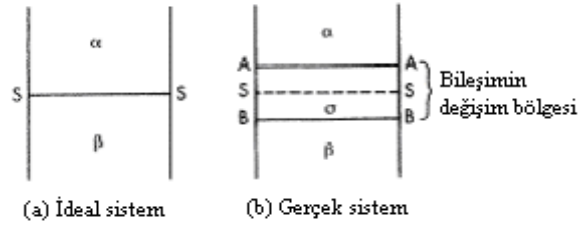
q_e : Adsorbent üzerinde tutunan madde toplamı (mg/g)

Q_{max} : Adsorbentın tutma kapasitesi (mg/g)

Adsorpsiyon çalışmalarını açıklamak; analizler sonucunda elde edilen sonuçların tüm izoterm formüllerine uygulanması ve elde edilen grafiklerin yorumlanması ile mümkün olacaktır. Bu grafiklerdeki eğrilerin doğrusal olması uygun izoterm çeşidinin seçilmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte birden fazla izoterm ile de doğrusal eğriler elde edilebilir.

2.7.7.3.4. Gibbs Adsorpsiyon İzotermi

Bu izotermde yüzeysel gerilim değerleri ile sıvı yüzeylerdeki adsorpsiyon miktarının tespit edilebileceğini, ilk kez 1878 senesinde J.W. Gibbs tespit etmiştir. Bu denklemde kimyasal açıdan sahip olunan potansiyellerden yararlanılmıştır. Yüzeydeki nicel süreç, büyük bir bilinmeyi içinde barındırır. Maddenin farklı hallerinin temas yüzeylerindeki durumu, Şekil 2.7' de gösterildiği üzere düzlemsel şekilde ele almak doğru olacaktır ancak bu bakış açısı, reel şartlarda geçerli olmayacaktır. Arada kalan S yüzeyi bir kalınlığa sahiptir fakat fazların yoğunlukları ve molekül yapıları sayesinde meydana gelen ara bölge farklılık gösterebilir.



Şekil 2.7. Farklı fazlar arasında kalan ara bölgenin belirtilmesi

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{dy}{dc} \quad (2.16)$$

Gibbs izotermi, denklem 2.16 formülü ile gösterilir. Bu denklemdeki;

Γ : Belirli bir yüzeydeki adsorbat seviyesi (mol. m^{-2})

C : Konsantrasyon miktarı (mol.L^{-1})

R : Sabit (gaz) ($\text{J.mol}^{-1}.K^{-1}$)

T : Sıcaklık (mutlak)

$\frac{dy}{dc}$: Çözeltideki konsantrasyona bağlı olarak çözeltideki yüzeysel gerilim artma hızı ($\text{J.L. mol}^{-1}\text{m}^{-2}$)

Gibbs izoterminde $\frac{dy}{dc}$ oranının yükselmesine bağlı olarak yüzeysel gerilim değişir ve Γ (+) değer olur. Gibbs izotermi iyonik olmayan sürfaktant çözeltilerde kullanılabilir.

Gibbs izoterminin temel şekli olan ($dy = - \sum \Gamma_i d\mu_i$) şekli hemen hemen tüm adsorpsiyon süreçlerinde esastır ancak yüzeylerin sınırlarına istinaden temel prosesler için üretilmiş eşitliğin analizlerle sağlanmasının yapılması gereklidir. Önceden yapılan çalışmalarda sürfaktant çözeltisinden sağlanan hava kabarcıkları (köpük) toplanmış ve kabarcıklarının yüzeylerinin alanı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde elde edilen değerler tam anlamıyla gerçeği yansıtmamıştır çünkü adsorpsiyon prosesindeki dengesel hal sağlanmamıştır. Gibbs izoterminin verimliliğini ispatlamaya çalışan birkaç araştırmacı, bu durumu yapmış olukları analizler ile sağlamışlardır. 0.1 mm kalınlığa sahip yüzeysel katmanlar, daha önceden hazırlanmış bir ortamda hidrosinamik asit ve fenol çözeltilerinde kesilerek daha ufak boyutlu hale getirilmiştir. Bu parçalar üzerinde yapılan deneylerde yüzeylerdeki madde miktarları tespit edilmiş ve değerlerin yüzeysel gerilimden tespit edilmiş konsantrasyonlar ile yüksek oranda benzerlik gösterdiği görülmüştür. Farklı bir çalışmada ise yüzeydeki madde miktarları, radyoaktif haldeki izotopların çözünmüş olan

maddenin etkileşimi ve yüzeye bırakılan Geiger sayacı vasıtasıyla tespit edilen radyoaktif pik noktalarının analizi ile sağlanmıştır (Sawyer vd., 2003; Lin ve Juang, 2009).

2.7.7.3.5. Temkin İzotermi

Endirekt yollardan adsorpsiyona katılmış çeşitli maddelerin birbirleriyle olan bağlantılarının incelenmesini temel alan bu izoterm, adsorpsiyon katmanlarındaki ısılarının yüzeysel alandaki madde miktarının artması ile orantılı bir şekilde azalacağını kabul etmektedir (Sawyer vd., 2003). Bu kabuller aşağıdaki şekilde denklem (2.17) formüle edilmiştir.

$$q_d = \frac{RT}{b(\ln AC_d)} \quad (2.17)$$

Denklem (2.17)'in belirli düzenlemelerden geçirilmesi neticesinde;

$$q_d = B \ln A + B \ln C_d \quad (2.17a)$$

Bu durumda;

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.17b)$$

olacaktır. Adsorpsiyon analiz sonuçları denklem (2.17a) ile değerlendirilebilir. Eşitliklerdeki sabitler (A,B) , $\ln C_d/q_d$ grafiği sayesinde bulunmaktadır. Denklem 2.17b' deki B değeri ise adsorpsiyon esnasındaki ısı ile bağlantılıdır (Sawyer vd., 2003).

2.7.7.3.6. Dubinin-Radushkevich-Kagener İzotermi

Çok küçük boyutlardaki yapıların incelenmesinde ve sıklıkla az seviyelerdeki basınç düzeylerinde bu izoterm kullanılmaktadır. Gözeneklerin hacimlerinin tespit edilmesi ve boyutlarının dağılımlarının tespitinde de kullanılan bu izoterm aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Sawyer vd., 2003; Lin ve Juang, 2009).

$$\log W = \log W_0 - \frac{R^2 T^2 k}{2.303 \beta^2} \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2.18)$$

Bu eşitlikteki;

W_0 : Toplam hacim (mikro gözeneklerin)

- W : Relatif basınç (P_0/P' da gözenekte tutulan madde hacmi)
k : Adsorbentta ait gözeneklerin dağılımsal boyutlarının kategorisel parametreleri
 β : Etki katsayısı (Adsorbent)

2.7.7.3.7. Frumkin İzotermi

Temel adsorpsiyon eşitliğindeki n'nin 1 olduğu durumlarda frumkin izotermi elde edilir. Bu eşitlik;

$$\ln(\theta/C(1-\theta)) = 2a\theta + \ln K \quad (2.19)$$

60, 40 ve 25°C gibi farklı sıcaklık düzeylerinde sepiyolit ile surfaktanın bir arada bulunduğu sistem neticesinde sağlanan sonuçlar, denklem 2.19'a göre uygulanmıştır. Grafikteki eğrinin eğimi $2a$ 'yı kesişim noktaları ise K_a 'yı vermiştir (Sawyer vd., 2003; Lin ve Juang, 2009).

2.7.7.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin aşamalarını belirleyen ve kirletici parametrelerin adsorbent üzerinde tutulmasını açıklayan farklı kinetikler bulunmaktadır. Bahsi geçen bu kinetik yapılar; 1. derece yalancı kinetik (Pseudo-first order kinetik model), 2. derece yalancı kinetik (pseudo second order kinetik model) ve parçacık içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç grupta değerlendirilmektedir.

a) Yalancı 1. Derece Kinetik Model

Bu modele Lagergren modeli de denilmektedir. Ayrıca bu denklem, adsorpsiyona ait oran ve kapasiteye bağlı olarak değerlendirilen 1. dereceden bir denklemdir. Matematiksel ifadesi Eşitlik 2.20'deki gibi ifade edilir (Sawyer vd., 2003; Lin ve Juang, 2009; Ho, 2013).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.20)$$

Bu denklemde;

q_e : Birim adsorbentte tutulmuş madde miktarı (mg/g)

q_t : Belirli bir sürede birim adsorbent üzerine tutunmuş miktar (mg/g)

k_1 : Birinci mertebeye hız sabiti (dk^{-1})

t : Temas süres, (dk)

$\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinden k_1 elde edilirken bu grafikteki kesişim noktasından ise q_e değerine ulaşılır.

b) Yalancı 2. Derece Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebe hız ifadesi Ho eşitliği olarak bilinmektedir. Y.S.Ho tarafından geliştirilen bu model aşağıdaki gibi verilmektedir (Ho, 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (2.21)$$

Eşitlikte;

q_e : Dengenin sağlandığı durumda adsorbent üzerinde tutulan madde miktarı (mg/g)

q_t : Belirli bir zaman diliminde adsorbent üzerinde tutulan madde miktarı (mg/g)

k_2 : İkinci derece hız sabiti (g/mg.dk)

$h = k_2 q_e^2$: Adsorpsiyonun başlangıcındaki hız

Hız sabiti olan k_2 ve q_e parametreleri $\frac{t}{q_t}$ nin t 'ye karşı grafiğindeki kesişim noktasından ve eğimden belirlenir.

c) Partikül İçi Difüzyon Modeli

Bu model Morris ve Weber tarafından geliştirmiş olup aşağıdaki şekilde formülize edilmiştir (Lin ve Juang, 2009; Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.22)$$

Bu denklemdaki parçacık içindeki difüzyona ait hız sabitinin birimi (mg/g.dak²)'dir. C ise adsorbent ile tutunan madde arasındaki katmanın boyutlarını belirleyen sabit sayıdır. k_i , $(q_t - \frac{1}{2})$ grafiğinden elde edilir, C saibiti ise kesişim noktalarından bulunur.

3. SULARDAN FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİNE İLİŞKİN YAPILMIŞ BAZI ÇALIŞMALAR

Tablo 3.1. Sulardan farmasötik bileşiklerin giderimine ilişkin yapılmış bazı çalışmalar.

Adsorbent	Adsorbent	Temas Süresi	Sıcaklık	pH	Bulgular	Referans
Amoksisilin	Granüler Aktif Karbon	40 dk	25°C	5.5	$Q_{e_{max}} = 4.4$ (mg/g)	Franco vd., 2017
Parasetamol ve Amoksisilin	Demir benzoat ve kobalt (MAC-1), demir oksalat ve kobalt (MAC-2)	5 dk	50°C	7	$Q_{e(MAC-1)} = 245$ (mg/g) $Q_{e(MAC-2)} = 414$ (mg/g)	Sellaoui vd., 2017
Karbamazepin (CBZ) ve Siprofloksasin (CPX)	Aktif karbon (AC-F400, AC-PS, AC-RH, CNF ve MWNT)	4 saat	30°C	6.5	$Q_{e_{cbz}} = 242$ (mg /g) $Q_{e_{cpx}} = 264$ (mg /g)	Alvarez-Torrellas vd., 2017
Diklofenak Sodyum	Okside edilmiş aktif karbon	24 saat	25 °C	4.2	$Q_e = 490$ (mg/g)	Bhadra vd., 2016
Arbamazepine (CBZ), Sulfamethoxazole (SMX) ve Trimethoprim (TMP).	Farklı oranlarda lağım çamuru ve balık atıklarının kompozisyonu. (% 100, % 90, % 75 ve % 25)	1 saat	30 °C	3	Maximum giderim _{CBZ} = % 77 Maximum giderim _{SMX} = % 83 Maximum giderim _{TMP} = % 55	Nielsen ve Bandosz, 2016
Amoksisilin	Guava tohumlarından üretilmiş aktif karbon	240 dk	25 °C	4	$Q_e = 570.48$ (mg/g)	Pezoti vd., 2016
Sodyum Diklofenak ve Nimesulid	Kakao kabuğundan elde edilmiş aktif karbon	120 dk	25 °C	7	Q_e Sodyum diklofenak = 63,47 (mg/g) Q_e Nimesulid = 74,81 (mg/g)	Saucier vd., 2015
Naproksen (NPX), Diklofenak (DCF) ve İbuprofen (IBP)	Aktifleştirilmiş biyokömür (N-/O-)	60 dk	25 °C	7	N-biochar ve O-biyokömür için DCF, NPX ve IBP maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 372, 290, 311 mg/g ve 214, 228, 286 mg/g dır.	Jung vd., 2015
İbuprofen ve Amoksisilin	Zeytin çekirdeklerinden elde edilmiş aktif karbon	15 saat	25 °C	4.3	Q_e İbuprofen = % 57 Q_e Amoksisilin = % 46	Mansouri vd., 2015
Amoksisilin	Aktif Karbon	24 saat	323 K	7	$Q_e = 345.4$ (mg/g)	Chayid ve Ahmed, 2015
Tetrasiklin	Fındık kabuklarından	180 dk	25 °C	8.74	$Q_e = 455.33$ (mg/g)	Martins vd., 2015

	NaOH aktivasyonu ile elde edilmiş aktif karbon					
Sulfametoksazol	Kâğıt fabrikalarının sulu çamurlarından piroliz ile elde edilmiş karbon	150 dk	298 K	10.5	Q_e Sulfametoksazol = 1.39 ± 0.04 mg/g	Calisto vd., 2015
Trimetoprim	Ahşap esaslı aktif karbon ve kükürt katkılı kompozitler	48 saat	298 K	5.7	Q_e Trimetoprim = 0.7-0.8 mmol/g	Vidal vd., 2015
Kafein ve Diklofenak	Granüler Aktif Karbon	50 dk	22 °C	6.3	Kafein ve diklofenak için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 190.9 ve 233.9 (mg/g)'dır.	Sotelo vd., 2014
Tetracycline Amoxicillin, Cephalexin ve Penicillin G	Asma ağacından hazırlanmış aktif karbon	8 saat	45 °C	2	Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline, ve Pnicillin G için sırasıyla 228, 276, 261, 290 (mg/g)'dır	Pouretedal ve Sadegh, 2014
Ciprofloxacin Norfloxacin	Albizia lebbeck adlı baklagil tohumlarından elde edilen aktif karbon	60 dk	303 K	8.7	Q_e Ciprofloxacin = 131.14 mg/g Q_e Norfloxacin = 166.99 mg/g	Ahmed ve Theydan, 2014
Tetrasiklin	Fındık kabuklarından NaOH aktivasyonu ile elde edilmiş aktif karbon	10 saat	22 °C	4.35	Q_e = 769,231 (mg/g)	Li vd., 2013
Oksitetrasiklin, Tetrasiklin, Klortetrasiklin, Doksisiklin	Mayetik parçacıklar ile geliştirilmiş grafen oksit	10 dk	25°C	4	Q_e Oksitetrasiklin = 45.0 (mg/g) Q_e Tetrasiklin = 39.1 (mg/g) Q_e Klortetrasiklin = 42.6 (mg/g) Q_e Doksisiklin = 35.5 (mg/g)	Lin vd., 2013
Oksitetrasiklin	Karbon nanotüpler	90 dk	295 K	5	Q_e Oksitetrasiklin = 1530 ± 51.9 mg/g	Oleszczuk ve Xing, 2011
2,4,6-triklorofenol TCP	Hindistan cevizi kabuğu esaslı aktif karbon	15 dk	30 °C	2	Q_e = 168,89 (mg/g)	Hameed vd., 2009
p-chloronitrobenzene (Pcnb)	Mezogözenekli silis (HMS)	1 dk	298 K	5.8	Q_e = 1.22 mg/g (% 81.5giderim)	Zhang vd., 2009
İbuprofen	CAC ve CPAC Aktif Karbonları (Mantardan Sağlanmış)	4 saat	25 °C	9	Q_e = 430.4 (mg/g)	Mestre vd., 2009
Poliakrilamidin	Sepiyolit	8 saat	25°C	5.5	Q_e = 124.95 (mg/g)	Tekin vd., 2006
Nikotinik Asit,	Aktif karbon	0-90 dk	30 °C	7	Q_e Nikotinik Asit = 1.25 ± 0.083 (mmol/g)	Ayranci ve Duman,

Aminobenzoik Asit, Benzoik Asit Ve Salisilik Asit					Q_e Aminobenzoik Asit = 0.931 ± 0.027 (mmol/g) Q_e Benzoik Asit = 388 ± 32.4 (mmol/g) Q_e Salisilik Asit = 3.03 ± 0.19 (mmol/g)	2006
Kafein ve theophylline	Aktif karbon	200 dk	20 °C	-	Q_e Kafein = 270 (mg/g) Q_e theophylline = 274 (mg/g)	Casas vd., 2006
Fenol ve lignin	sepiolit	60 dk	293 K	7.5	Fenol 171 mg/g ve Lignin 360.5 mg/g	Uğurlu vd., 2005
Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB)	0.5 g perlit/ 50 mL	1 saat	40°C	9	$Q_m = 3.65$ (mol/g) $\times 10^5$	Alkan vd., 2005
2.4-dichlorophenolxy Asetik Asit	Aktif Karbon	5 dk	45°C	2	45 ° C ve pH = 2'de en yüksek giderim sağlanmış olup adsorpsiyon kapasitesi 518 mg/g olarak tespit edilmiştir (başlangıç konsantrasyonu 600 mg/l).	Aksu ve Kabasakal, 2005
Penicillin G	Kurutulmuş aktif çamur	30 dk	25 °C	6	Kurutulmuş aktif çamurla 375 mg/gr, diğer çamur örneğiyle 330 mg/g ve Rhizopus arrhizus ile 459 mg/g	Aksu ve Tunç, 2005
Carbamazepine Diazepam Diclofenak Estradiol Estrone Ethinyalestradiol Galaxolide İbuprofen İpromidedir Naproxen Roxitromycin Sulfamethoxazole Tonalide	Birincil ve İkincil Arıtıma (kaba ve ince ızgaralar, kum ve yağ tutucular, çöktürme havuzları ve son olarak aktif çamur sistemi)	1 gün	25°C	-	Birincil giderim metotları ile tonalide ve galaxolide % 50 civarında arıtılabilmiştir. Sonuç olarak AAT verimleri incelendiğinde parfümleri % 70, asitli bileşik yapılar % 45-70, estradiol % 70 ve antibiyotikler % 57 sonuçları alınmıştır.	Carballa vd., 2005
Enrofloxacinin	Doğal zeolitle	1 gün	50 °C	7	$Q_m = 22.6$ (mg/g)	Otker ve Akmeahmet-Balcioğlu, 2005

Naproxen,İbuprofen, Karbamazepin, Diazepam, , Diklofenak, Östradiol Ve Etinilestradiol Fluoksetin, Sitalopram	Aktif çamur sistemi (Nitrifikasyon ve denitrifikasyon neticesinde)	1 gün	22 °C	7.5	naproxen 68 % ibuprofen 82 % Karbamazepin 7 % Diazepam 8 % Diklofenak 20 % Östradiol,Etinilestradiol,Fluoksetin, Sitalopram $\approx$ 90 %	Suárez vd., 2005
Sulfamethoxazole	Karbon nanotüpler	15 dk	293 K	6.0	$Q_m = 90 \pm 1$ (mg/g)	Kim vd., 2004
Salisilik Asidin	Aktif karbon	150 dk	293 K	-	$Q_e = 351$ (mg/g)	Otero vd., 2004
P-Klorofenol (P-Cp)	Bentonit ve perlit	15 dk	25°C	7	Tek tabaka kapasiteleri bentonit ve perlit için 10.63 mg/g ve 5.84 mg/g olarak bulunmuştur.	Koumanova vd., 2002

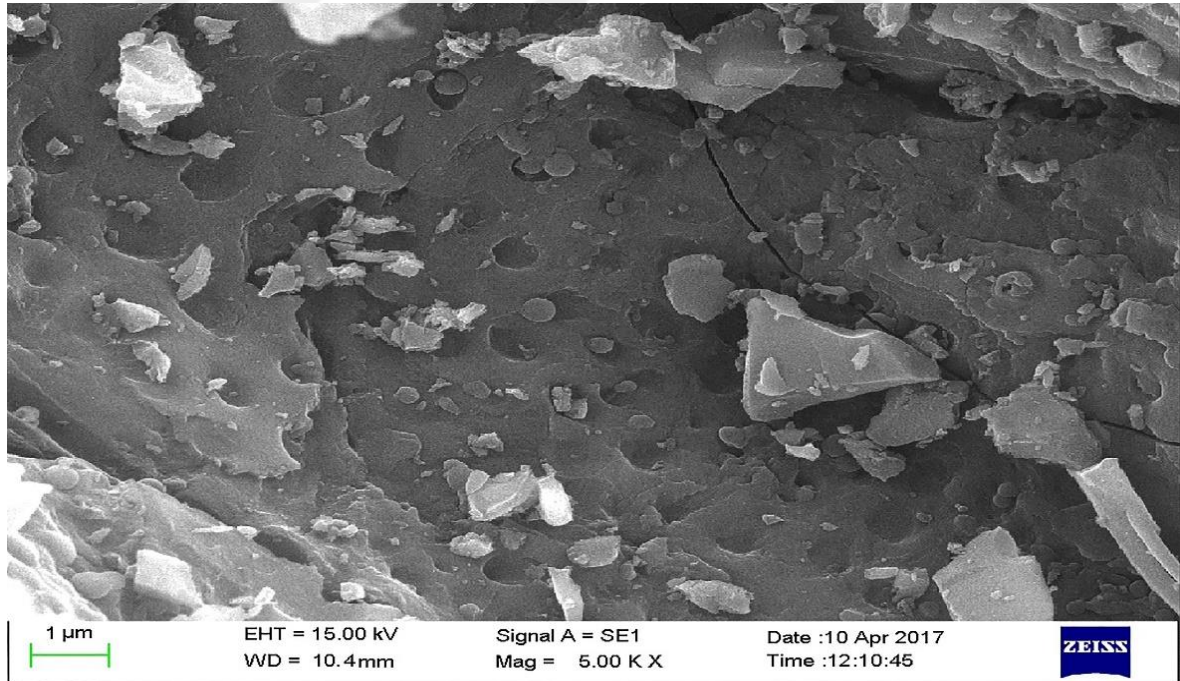
4. MATERYAL ve METOT

4.1. Aktif Karbonun Temini

Çalışmada Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yürütülen bir yüksek lisans tez çalışmasında badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeği karışımından çinko klorür kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiş olan ve genel özellikleri Tablo 4.1 ve Şekil 4.1’ de verilmiş olan aktif karbon adsorbent olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan aktif karbonun özellikleri (Akcakal, 2017).

BET-yüzey alanı, m ² /g	1618.34
Toplam por hacmi, cm ³ /g	0.7655
Por çapı, nm	1.8920
Kül içeriği	% 0.18
Karbon içeriği	% 96.19
Yüzey fonksiyonel grupları, mmol/g	Toplam asidik: 0.380 Toplam bazik: 0.256
pHzpc	5.80



Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan aktif karbon örneğinin SEM görüntüsü

4.2. Çözeltilerin Hazırlanması

4.2.1. Amoksisilin Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan amoksisilin çözeltileri 10 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99.3 saflıktaki Amoxicillin Trihydrate'dan (LGCFOR0232.00) hazırlandı. Bunun için Amoxicillin Trihydrate'dan 0.0213 g tartılıp 1000 ml' lik balon jodede bir miktar destile su ve 2 mL metanol ile çözüldükten sonra yine destile su ile 1000 ml' ye tamamlandı.

4.2.2. Parasetamol Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan parasetamol çözeltileri 10 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99.96 saflıktaki Paracetamol'dan (LGCFOR0042.00) hazırlandı. Bunun için Paracetamol'dan 0.0118 g tartılıp 1000 ml' lik balon jodede bir miktar destile su ve 2 mL metanol ile çözüldükten sonra yine destile su ile 1000 ml'ye tamamlandı.

4.2.3. Tetrasiklin Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan tetrasiklin çözeltileri 10 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 96.3 saflıktaki Tetracycline Hydrochloride'den (LGCFOR0452.00) hazırlandı. Bunun için Tetracycline Hydrochloride'den 0.0108 g tartılıp 1000 ml' lik balon jodede bir miktar destile su ve 2 mL metanol ile çözüldükten sonra destile su ile 1000 ml' ye tamamlanarak hazırlandı.

4.2.4. Naproksen Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan naproksen çözeltileri 10 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99.9 saflıktaki Naproxen'den (MM0152.00) hazırlandı. Bunun için Naproxen'den 0.0136 g tartılıp 1000 ml' lik balon jodede bir miktar destile su ve 2 mL metanol ile çözüldükten sonra yine destile su ile 1000 ml' ye tamamlandı.

4.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Sulu çözeltilerden aktif karbonla amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin ayrı ayrı ve dörtlü karışımlarının gideriminin araştırıldığı bu tez çalışmasında her bir farmasötik molekülün adsorpsiyonu üzerine etkin olan aktif karbon dozu, temas süresi, başlangıç farmasötik konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleriyle incelenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri, farklı miktarlarda aktif karbon ve değişen konsantrasyonlarda farmasötik çözeltiyi içeren 50 ml' lik santrifüj tüplerinde yapılmıştır. Tüpler 150 dev/dk çalkalama hızında çalışan sıcaklık ayarlı GFL marka bir çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve 5-180 dk arasındaki farklı sürelerde çalkalanmıştır. Her bir deney sonrasında karışımlar 0.22 µm şırınga ucu membran filtre kullanılarak süzölmüş ve süzöntülerde önce son pH ölçümü ve daha sonra ilgili farmasötik molekülün analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4. Desorpsiyon Testleri

Aktif karbon yüzeyine adsorplanmış olan farmasötik moleküllerin uzaklaştırılarak aktif karbonun rejenere olup olmadığını ortaya koymak için desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler % 0 - % 100 arasında değişen farklı metanol çözeltilerinde her bir molekül için optimize edilen şartlarda belirlenmiş olan giderim verimlerinin doğruluğunu ve adsorpsiyon prosesinin tekrarlanabilirliğini ortaya koymak amacıyla yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinden geriye kalan adsorpsiyon kalıntıları kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla; adsorpsiyon kalıntıları önce 60°C'de kurutuldu, daha sonra sıvı/katı oranı 1 g/L olacak şekilde desorpsiyon çözeltileriyle karıştırıldı ve 20°C'deki su banyosunda 60 dk süreyle çalkalandı. Her bir deneyin sonunda karışımlar 0.22 µm şırınga ucu membran filtre ile süzöldü ve süzöntülerde ilgili farmasötik molekülün analizleri yapıldı. Aktif karbon yüzeyine tutunan molekül miktarı ile desorpsiyon çözeltisinde varlığı tespit edilen moleküllerin konsantrasyonu dikkate alınarak desorpsiyon oranları ve aktif karbonun rejenere olabilirliği ortaya koyuldu.

4.5. Analiz ve Ölçümler

Çözeltilerdeki farmasötik moleküllerin analizleri API marka 3200 QTrap model LCMSMS kullanılarak yapıldı. Analizlerde C18, 2.7 μm , 2.1 x 100 mm Analitik HPLC/UHPLC kolon kullanıldı. Mobil faz olarak; mobil faz A: % 0.1 formik asitli metanol ve mobil faz B: % 0.1 formik asitli su kullanıldı. Akış hızı ve enjeksiyon hacmi sırasıyla 0.25 ml/min ve 100 μL , MS dedektörde amoksisilin 365.4 g/mol, parasetamol 151.163 g/mol, tetrasiklin 444.435 g/mol, molekül ağırlığında pozitif iyonlaştırıldı. Naproksen 230.259 g/mol, molekül ağırlığında negatif iyonlaştırılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerdeki pH ölçümlerinde Orion 4star pH-metre kullanıldı.



5. BULGULAR ve TARTIŞMA

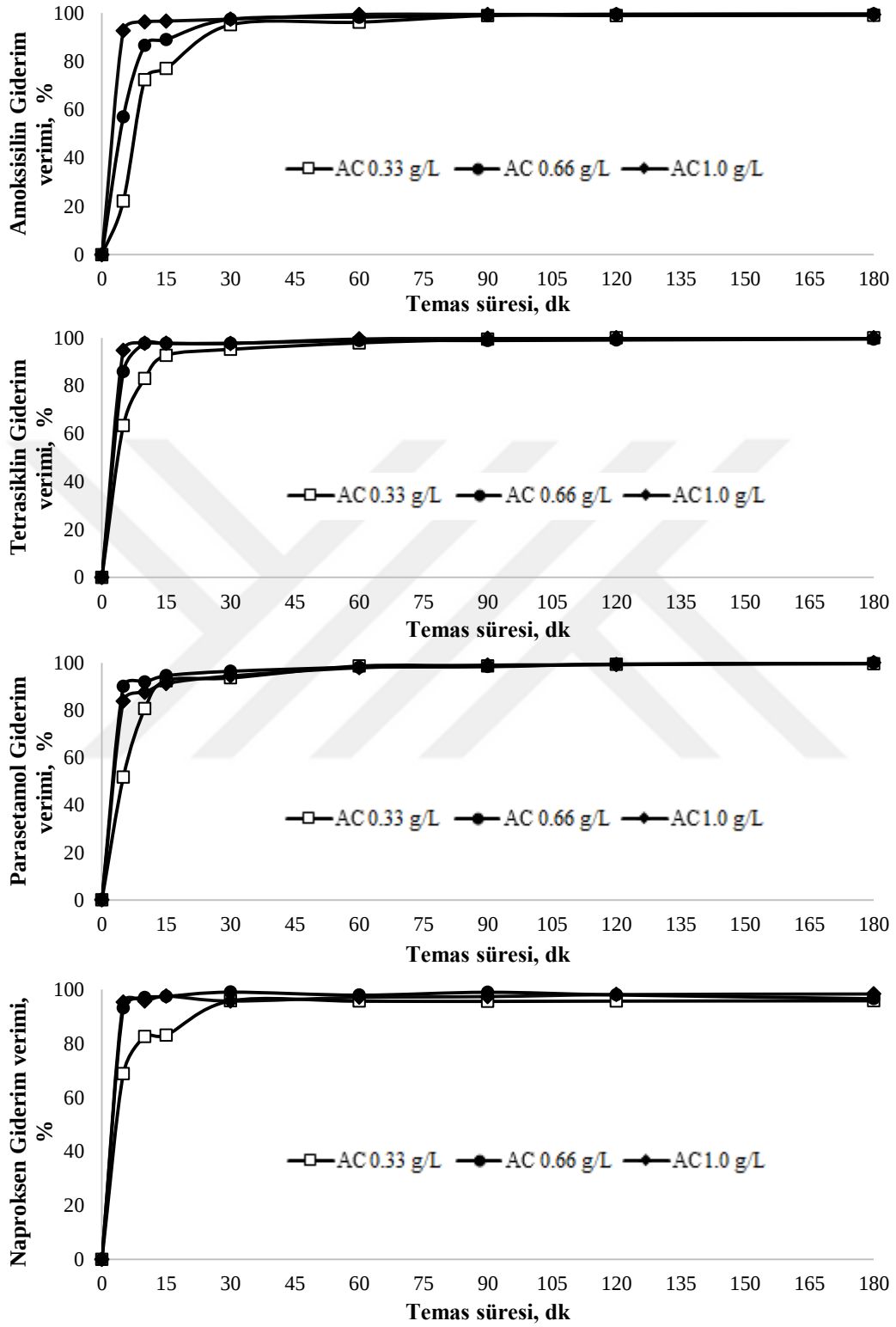
Sulu çözeltilerden amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeği karışımından çinko klorür kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiş olan yeni bir aktif karbonla gideriminin araştırıldığı bu tez çalışmasında her bir farmasötik molekülün ayrı ayrı ve birlikte bulunduğu ortamlardaki giderimi üzerine aktif karbon dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç farmasötik konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.1. Amoksisilin, Parasetamol, Tetrasiklin ve Naproksenin Tekli Sistemlerde Giderimi

5.1.1. Aktif Karbon Dozunun Etkisi

Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisi, başlangıç konsantrasyonu 500 ppb olan çözeltilere 0.33, 0.66 ve 1.0 g/L dozlarında aktif karbon ilave edilerek 20°C’de temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan farmasötik bileşikler organik yapıları olup stabiliteleri pH ve sıcaklıkla önemli oranda değişmektedir. Düşük pH ve yüksek sıcaklıklarda moleküller parçalanarak yapıları değişmektedir. Çalışmada şartlara bağlı olarak herhangi bir yapısal bozunmaya neden olmamak için pH’nın etkisi incelenememiştir. Bu nedenle tüm deneyler çözeltilerin doğal pH’sında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1’ de verilmiştir.

Şekil 5.1’ de görülebileceği gibi aktif karbon dozu ve temas süresindeki artışa bağlı olarak farmasötik bileşiklerin giderim verimleri artmıştır. En yüksek giderim verimleri 0.66 ve 1.0 g/L aktif karbon dozlarının varlığında elde edilmiştir. Amoksisilin hariç diğer üç molekülün önemli bir kısmının ilk 5 dk içerisinde giderildiği tespit edilmiştir. Bu durum, söz konusu aktif karbonla incelenen moleküllerin adsorpsiyonunun fiziksel bir tutunmayla gerçekleştiğini düşündürmektedir. Aktif karbon dozu artışıyla ortamdaki moleküllerin giderimi için gerekli olan temas süresi de bir miktar kısalmıştır. Hemen hemen tüm moleküllerin aktif karbon dozu ve temas süresine bağlı olarak giderim etkinliklerinin aynı eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Her bir molekül 0.66 g/L aktif karbon varlığında ve 60 dk’lık temas süresi sonunda tamamen giderilmiştir. Bu nedenle 0.66 g/L aktif karbon dozu en uygun doz olarak seçilmiş ve diğer parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerde bu doz sabit tutulmuştur.



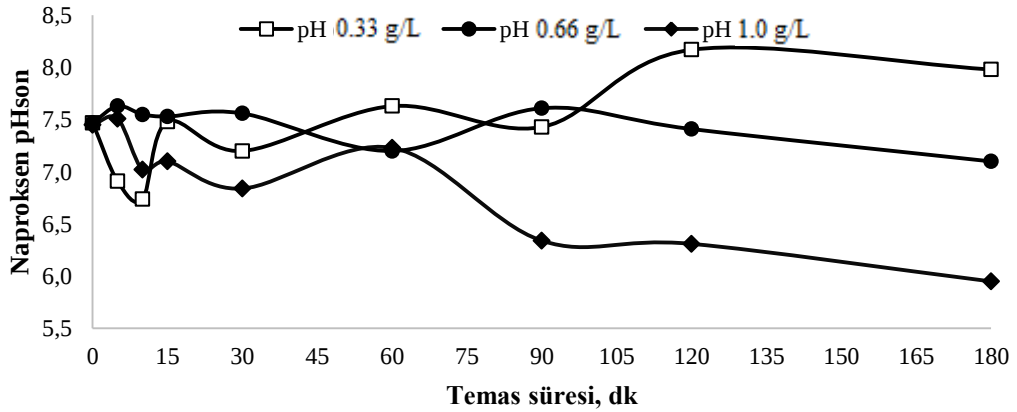
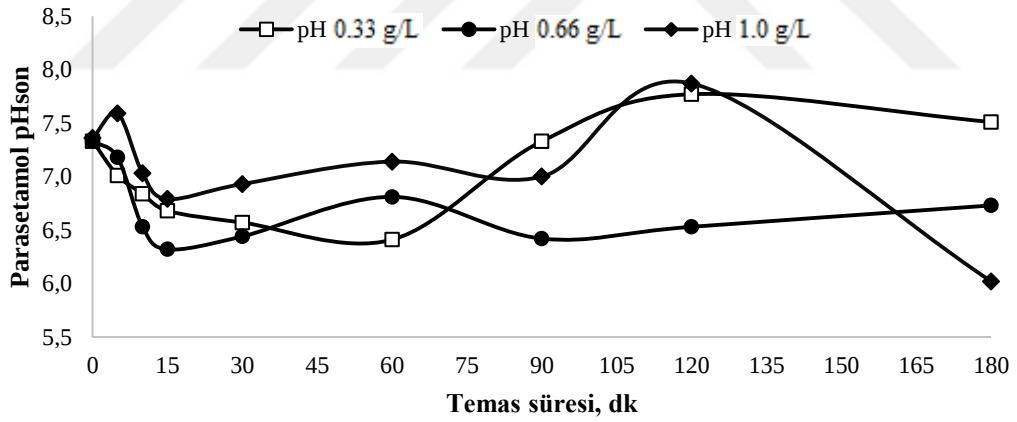
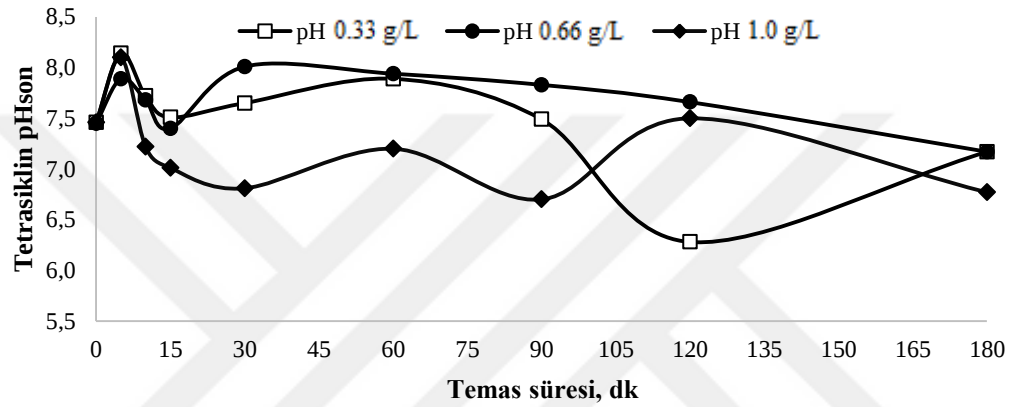
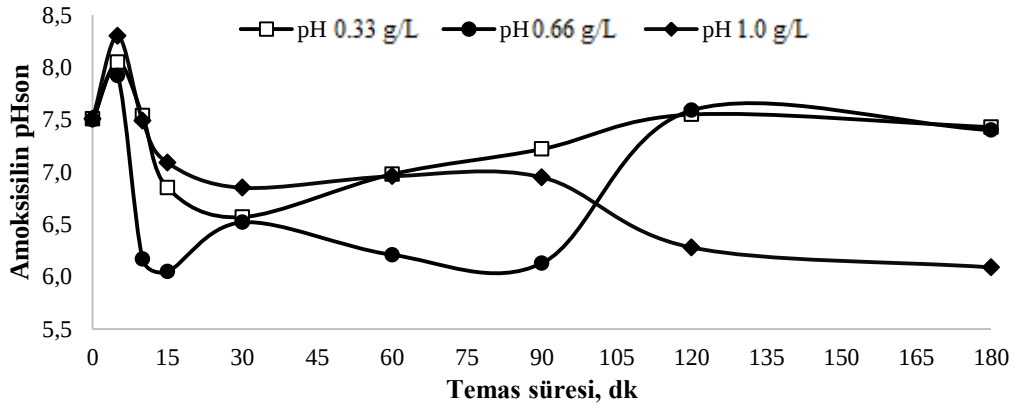
Şekil 5.1. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisi

Giderimi incelenen moleküllerin analizi doğrudan ana molekülün kromatografik yöntemle tayinine dayanmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon sonrasında ana molekülün ortamda tespit edilen değeri başlangıç konsantrasyonuyla oranlanarak giderim verimleri hesaplanmaktadır ancak, organik yapıli bileşikler için ana molekülün tespit edilememesi her zaman giderildiği anlamına gelmemektedir. Çünkü deneysel şartlara bağlı olarak ana molekülün parçalanması veya farklı moleküllere dönüşmesi ortamda tespit edilememesine neden olabilmektedir. Bu durum daha çok düşük pH ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bir olay olduğundan giderim mekanizmasının aydınlatılmasında büyük önem taşımaktadır. Çalışmada moleküler bir değişime neden olamamak için sıcaklık sabit tutulmuş ve pH değişimi veya ayarlaması yapılmamıştır. Ancak deneylerde kullanılan aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının etkisiyle olası bir pH değişimini ortaya koymak için, adsorpsiyon sonunda elde edilen her bir çözeltinin son pH'sı da takip edilmiştir.

Şekil 5.2, çözeltilere ait son pH değerlerinin aktif karbon dozu ve temas süresine bağlı olarak değişimini vermektedir. Başlangıç pH'ları 7.33 ile 7.51 arasında değişen ana çözeltilerin incelenen şartlarda son pH'larının 6 ile 8 arasında değiştiği belirlenmiştir. Nötrale yakın olan bu pH'lara bağlı olarak giderimin yapısal bozunmayla değil adsorpsiyonla gerçekleştiği söylenebilir.

5.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyonda sıcaklık önemli parametrelerden biridir. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen giderimi üzerine sıcaklığın etkisini ortaya koymak için başlangıç konsantrasyonu 500 ppb olan orijinal pH'sındaki çözeltilere, 0.66 g/L dozunda aktif karbon ilave edilip 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında temas süresine bağlı olarak deneyler yapılmıştır. İncelenen sıcaklık değerlerinde moleküllerin stabilitesini ortaya koymak yani moleküllerin yapısal değişime uğrayıp uğramadığı belirlemek amacıyla aktif karbon ilave edilmeyen şahit deneyler de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan her bir molekül için hesaplanan giderim verimleri ve çözelti pH'larındaki değişimler sırasıyla Şekil 5.3 ve 5.4' de verilmiştir.



Şekil 5.2. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti son pH'larının değişimi

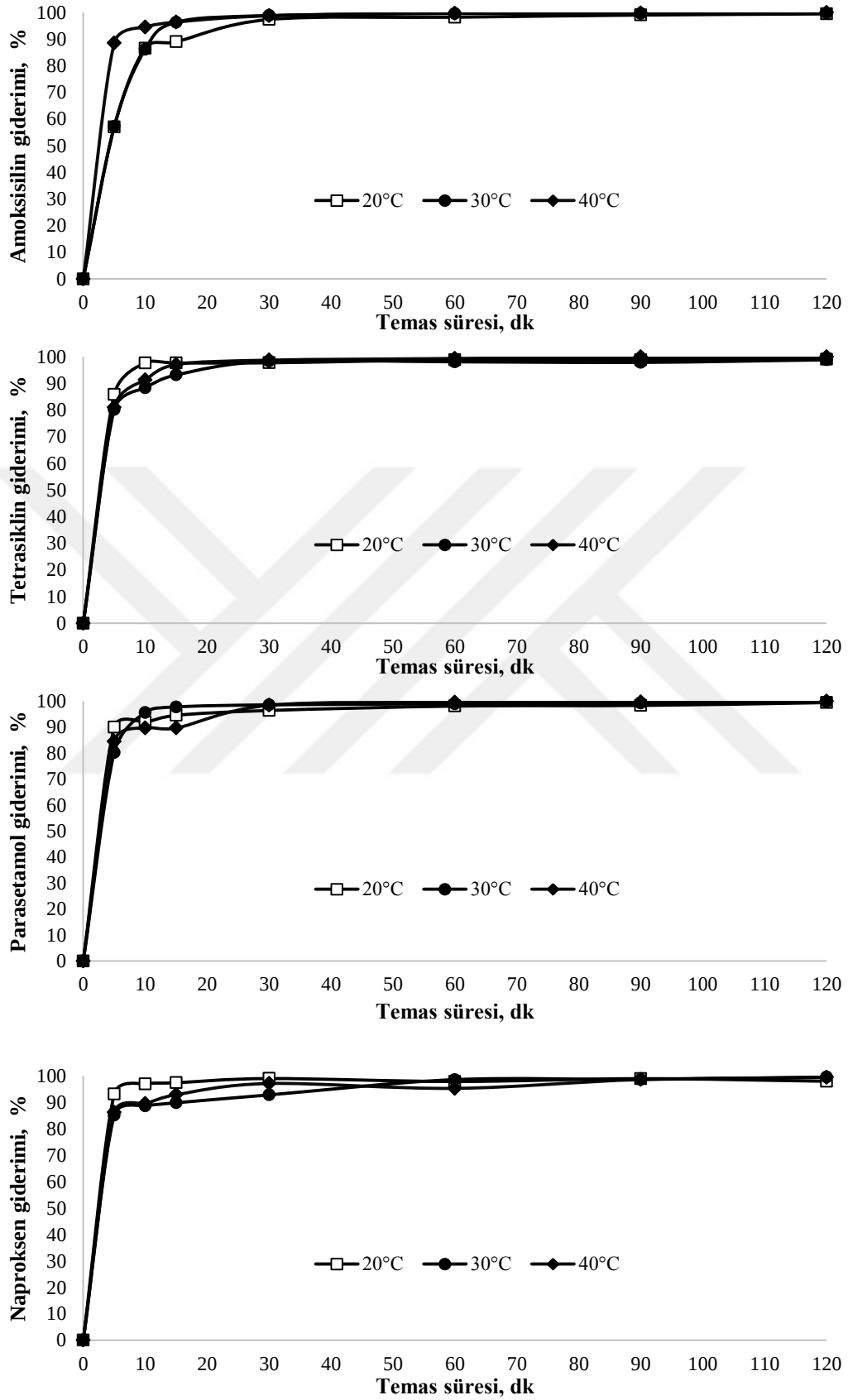
İncelenen 20-40°C sıcaklık aralığında her bir molekülün giderim veriminin sıcaklıkla anlamlı bir değişim göstermediği tespit edilmiştir. Özellikle en yüksek giderim verimlerinin elde edilmiş olduğu 60 dk'lık temas süresi sonunda hemen hemen incelenen tüm sıcaklıklarda aynı giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 5.4). Artan sıcaklığa bağlı olarak çözelti son pH'ları bir miktar azalma eğilimi göstermiştir. Yapılan şahit deneylerde, çalışma sıcaklıklarında moleküllerin stabilitelerinde bir değişikliğin olmadığı ve her bir temas süresi sonunda başlangıç konsantrasyonlarının elde edildiği tespit edilmiştir. Bu durum yine giderimin bir adsorpsiyonla meydana geldiğini göstermektedir.

5.1.3. Başlangıç Farmasötik Bileşik Konsantrasyonunun Etkisi

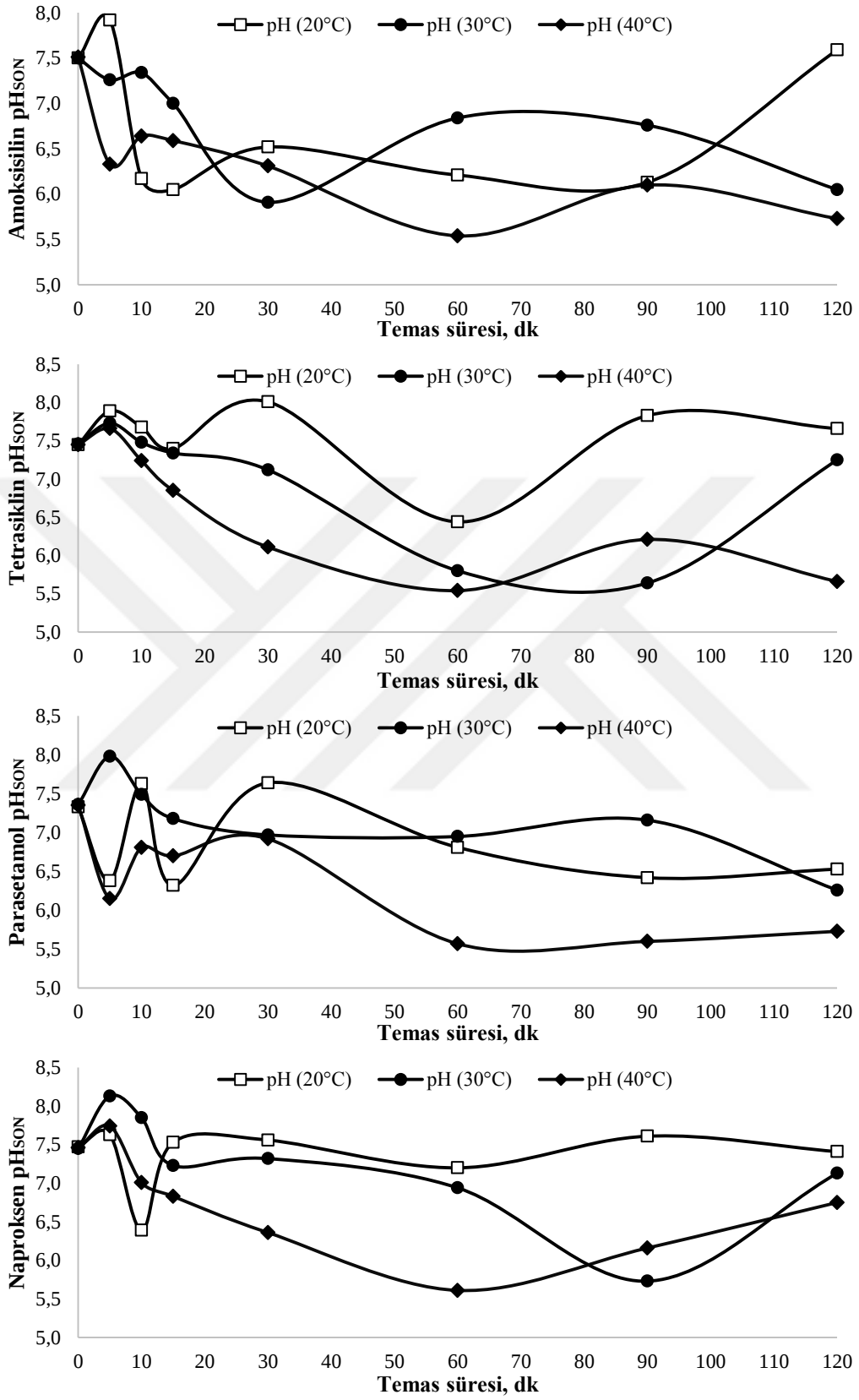
Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen giderimi üzerine başlangıç farmasötik bileşik konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak için başlangıç konsantrasyonu 500 ile 100.000 ppb (0.5 – 100 ppm) arasında değişen orijinal pH'sındaki çözeltilerle, 0.66 g/L dozunda aktif karbon varlığında 60 dk süreyle sıcaklığa bağlı olarak deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5 ve 5.6' da verilmiştir.

Konsantrasyon artışına bağlı olarak giderim verimlerinde beklenildiği gibi bir azalmanın olduğu ancak birim aktif karbon başına adsorplanan molekül miktarının ise arttığı belirlenmiştir (Şekil 5.5). Başlangıç konsantrasyonu artışına bağlı bir azalmaya rağmen, söz konusu aktif karbonun incelenen dört molekülü 0.66 g/L gibi düşük bir dozla 20.000 ppb'ye kadar % 87'nin üzerinde giderdiği tespit edilmiştir. 20°C'deki değerler dikkate alındığında aktif karbonun başlangıç konsantrasyonu 20.000 ppb olan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin sırasıyla % 93.75; % 94.95; % 90.15 ve % 83.05 oranında giderdiği belirlenmiştir. Bu durum, büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonun değişik molekül yapılı ve molekül ağırlıklı farmasötik bileşikler için etkin bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

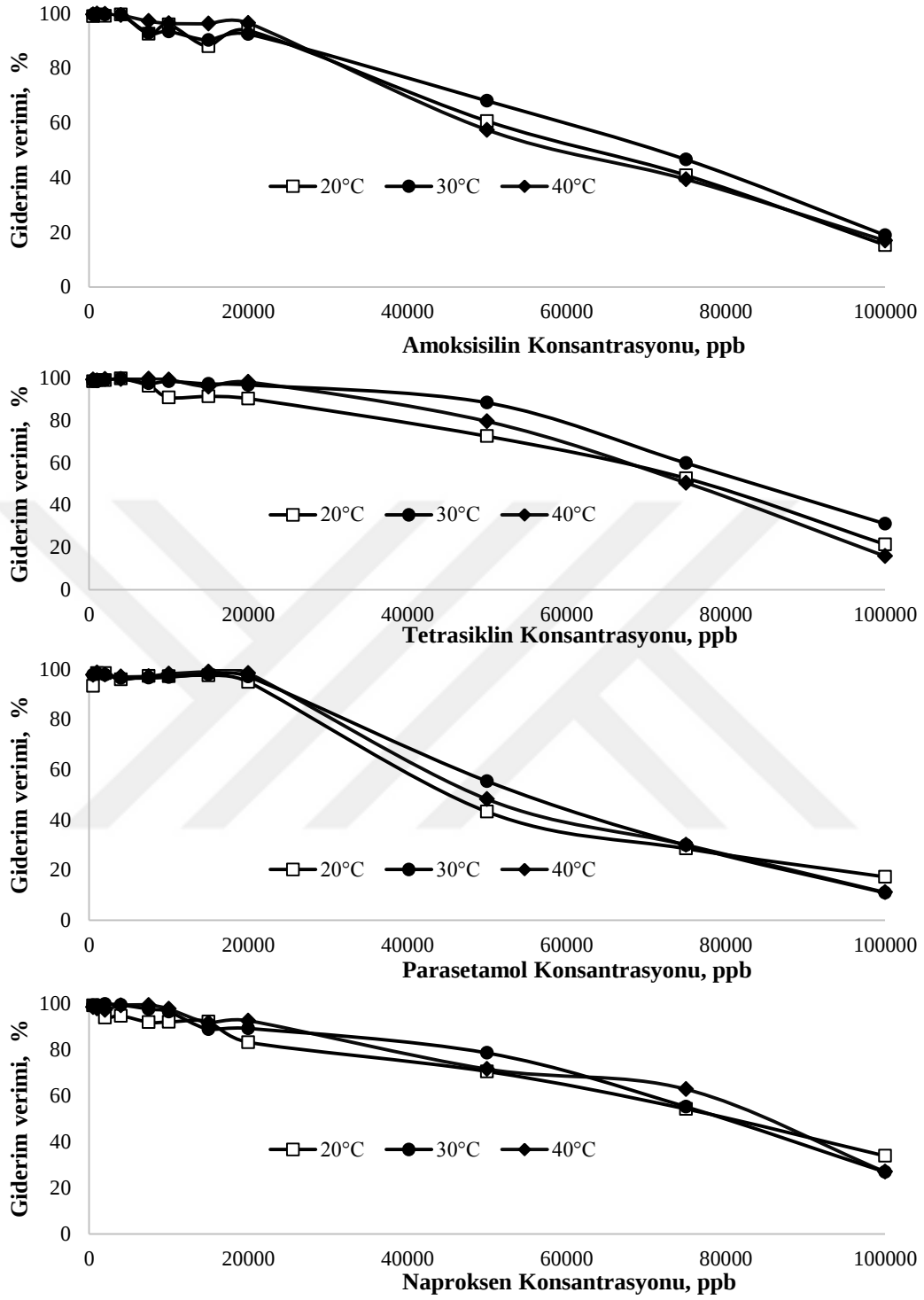
Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde olduğu gibi yüksek konsantrasyon varlığında da sıcaklığın etkisinin ayırt edici bir özellik taşımadığı yani sıcaklıkla giderim verimlerinin fazla değişmediği tespit edilmiştir (Şekil 5.5). Çözelti son pH'larının ise 5.22. ile 7.67 arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 5.6). Yapılan şahit deneyler yine incelenen şartlarda moleküllerin yapısal bir değişime uğramadığını göstermiştir.



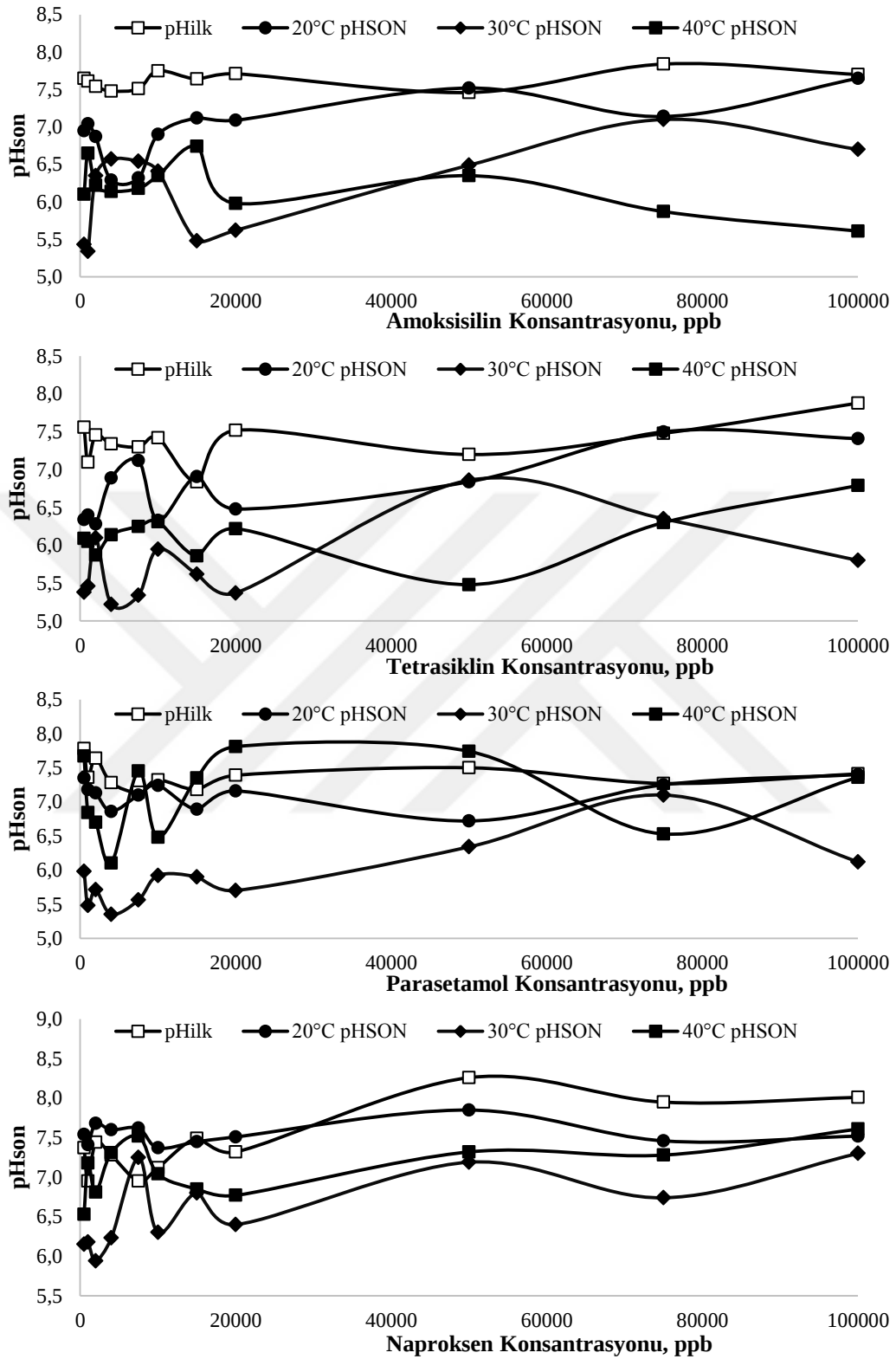
Şekil 5.3. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 5.4. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti son pH'larının değişimi



Şekil 5.5. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine başlangıç farmasötik bileşik konsantrasyonunun etkisi



Şekil 5.6. Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin giderimi üzerine başlangıç farmasötik bileşik konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti son pH'larının değişimi

5.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Sulu ortamdan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin aktif karbonla giderim mekanizmasını açıklamak için temas süresine bağlı olarak elde edilen veriler Eşitlik 2.20 ve 2.21’de lineer denklemleri verilen yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebeden kinetik ifadelere uygulanmıştır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.20)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (2.21)$$

Sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, adsorpsiyon kinetiğini ortaya koymak amacıyla yalancı birinci mertebe Lagergren eşitliği ve Ho’nun yalancı ikinci mertebe hız ifadeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel veriler her iki kinetik ifadeye uygulanmış ve elde edilen grafikler ve eşitliklere uygunluğun göstergesi olan regrasyon katsayıları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Aktif karbon üzerine amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonunun yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe hız ifadelerine uygulaması

Sıcaklık. °C	Molekül	Yalancı 1. Mertebe Hız İfadeleri	R ²	Yalancı 2. Mertebe Hız İfadeleri	R ²
20	Amoksisilin	y = -0.3011x + 1.9947	0.9567	y = 1.2617x + 9.3067	0.9936
	Tetrasiklin	y = -0.2x - 0.9765	0.9677	y = 1.3145x + 1.4539	1
	Parasetamol	y = -0.2713x + 2.0191	0.9575	y = 1.319x + 1.4564	1
	Naproksen	y = -0.0442x - 2.1007	0.9533	y = 1.3195x + 2.5868	0.9999
30	Amoksisilin	y = -0.0045x - 1.0233	0.3887	y = 1.2513x - 0.4745	1
	Tetrasiklin	y = -0.2611x - 0.4731	0.9144	y = 1.3104x + 1.302	1
	Parasetamol	y = -0.2347x - 1.1948	0.9815	y = 1.3164x + 0.9188	1
	Naproksen	y = -0.0505x - 2.3485	0.9872	y = 1.3161x + 2.2713	0.9999
40	Amoksisilin	y = -0.0043x - 1.046	0.3773	y = 1.2466x + 2.2351	0.9995
	Tetrasiklin	y = -0.3073x - 0.3236	0.9527	y = 1.3058x + 1.2252	1
	Parasetamol	y = -0.3495x - 0.5064	0.9897	y = 1.3142x + 0.7537	1
	Naproksen	y = -0.1187x - 1.9998	0.9875	y = 1.3134x + 1.7601	1

Tablo 5.1’den görüldüğü gibi yalancı birinci mertebeden kinetik eşitlik için elde edilen lineer doğrulara ait regresyon katsayıları 0.3773-0.9897 arasında değişirken ikinci mertebe hız ifadeleri için regresyon katsayıları 0.9936-1 arasında kalmıştır. Bu durum incelenen moleküllerin aktif karbonla adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeden kinetiğe daha uygun olduğunu göstermektedir. Doğruların eğim ve kaymaları kullanılarak hesaplanan hız sabitlerinin ise artan sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir (Tablo 5.2). Bu durum incelenen farmasötik bileşiklerin aktif karbon yüzeyine olan adsorpsiyonunun endotermik ve kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2. Aktif karbon üzerine amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonunun yalancı yalancı ikinci mertebe hız sabitleri

Sıcaklık, °C	k ₂ , ikinci mertebe reaksiyon hız sabitleri, g/mg.dk			
	Amoksisilin	Tetrasiklin	Parasetamol	Naproksen
20	0.690256	1.188608	1.194721	0.672997
30	0.692705	1.318943	1.886293	0.762653
40	0.695418	1.391753	2.29164	0.980282

5.1.5. Adsorpsiyon İzotermi

Badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeği karışımından çinko klorür kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiş olan aktif karbonun sulu çözeltilerden amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen giderim kapasitesini belirlemek için başlangıç konsantrasyonu 500-100.000 ppb arasında değişen farklı konsantrasyonlara sahip çözeltilerle 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında deneyler yapıldı ve elde edilen veriler Eşitlik 2.10 ve 2.11’de lineerleştirilmiş Freundlich ve Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygulandı.

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (2.10)$$

$$C_e/q_e = 1/bQ_m + C_e/Q_m \quad (2.11)$$

Tablo 5.3’ de amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen giderime ait Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri ve verilerin her iki izoterm uygunluğunun bir

göstergesi olan regrasyon katsayıları (R^2) görülmektedir. 0.9'un üzerindeki R^2 değerleri, incelenen sıcaklıklarda aktif karbon yüzeyine olan farmasötik moleküllerin adsorpsiyonunun Langmuir İzotermine daha iyi uyduğunu göstermektedir. Bu durum aktif karbon yüzeyine farmasötik adsorpsiyonunun tek tabakalı gerçekleştiğini göstermektedir.

Her bir molekül için farklı sıcaklıklarda elde edilen ve Tablo 5.3' deki denklemlerin eğim ve kaymalarından hesaplanan Langmuir sabitleri de Tablo 5.4' de verilmiştir. Tablo 5.4'deki veriler ile adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelenmiş olduğu çalışmalardan elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, incelenen sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasiteleri çok düşük miktarlarda bir değişim göstermiştir. Ancak incelenen moleküller için bu değişimin farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 5.3. Amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi

Molekül	Sıcaklık	Langmuir İzotermi	R^2	Freundlich İzotermi	R^2
Amoksisilin	20°C	$y = 1E-05x + 0.0192$	0.9048	$y = 0.4732x + 6.5853$	0.9016
	30°C	$y = 1E-05x + 0.018$	0.9094	$y = 0.4322x + 6.8343$	0.9184
	40°C	$y = 1E-05x + 0.0085$	0.9237	$y = 0.442x + 7.0241$	0.9124
Tetrasiklin	20°C	$y = 2E-05x + 0.0174$	0.9099	$y = 0.4651x + 6.4622$	0.8964
	30°C	$y = 2E-05x + 0.0091$	0.9425	$y = 0.4152x + 6.863$	0.7912
	40°C	$y = 2E-05x + 0.0046$	0.9143	$y = 0.4311x + 6.9987$	0.8106
Parasetamol	20°C	$y = 1E-05x + 0.0206$	0.9172	$y = 0.6303x + 5.6006$	0.8979
	30°C	$y = 1E-05x + 0.0145$	0.9154	$y = 0.6104x + 5.7667$	0.9010
	40°C	$y = 1E-05x + 0.0106$	0.9405	$y = 0.5898x + 6.0636$	0.8696
Naproksen	20°C	$y = 2E-05x + 0.0338$	0.8635	$y = 0.4695x + 6.0791$	0.9121
	30°C	$y = 2E-05x + 0.0161$	0.9237	$y = 0.4291x + 6.7444$	0.9052
	40°C	$y = 2E-05x + 0.008$	0.9537	$y = 0.4347x + 6.5869$	0.7996

Tablo 5.4. Aktif karbonla amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri

Molekül	Sıcaklık	Langmuir	
		b (l/g)	Q° (mg/g)
Amoksisilin	20°C	0.5208	100
	30°C	0.5555	100
	40°C	1.1764	100
Tetrasiklin	20°C	1.1494	50
	30°C	2.1978	50
	40°C	4.3478	50
Parasetamol	20°C	0.4854	50
	30°C	0.6896	50
	40°C	0.9433	50
Naproksen	20°C	0.5970	100
	30°C	1.2422	100
	40°C	2.5000	100

5.2. Amoksisilin, Parasetamol, Tetrasiklin ve Naproksen Dörtlüsünün Birlikte Giderimi

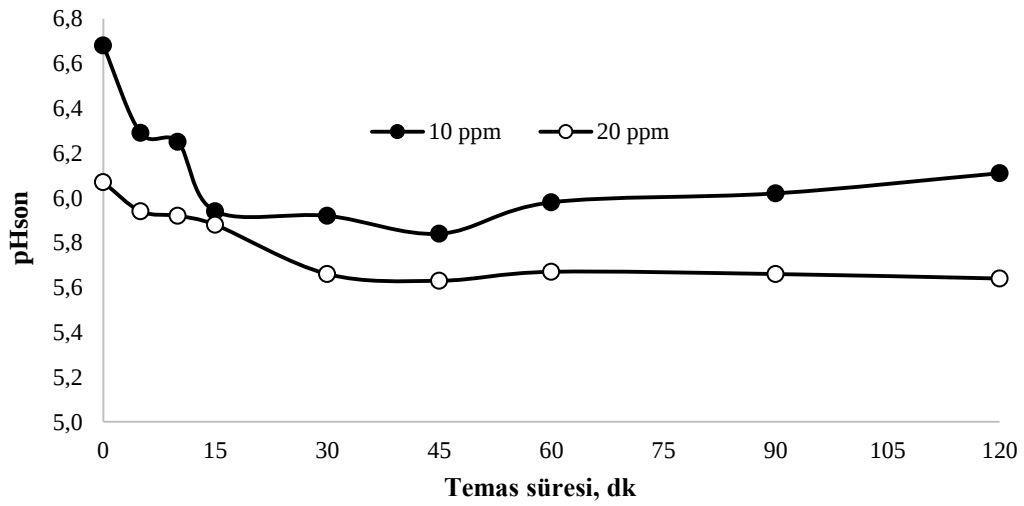
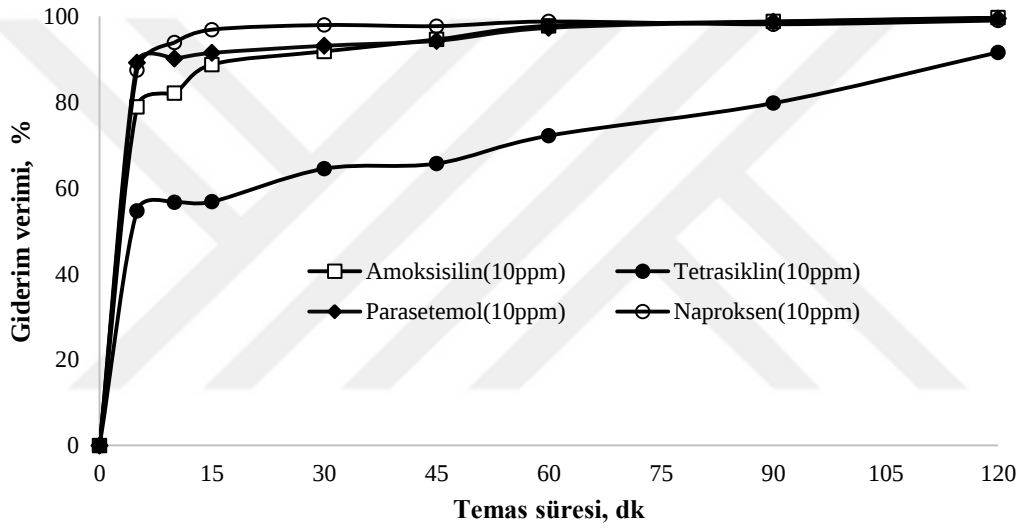
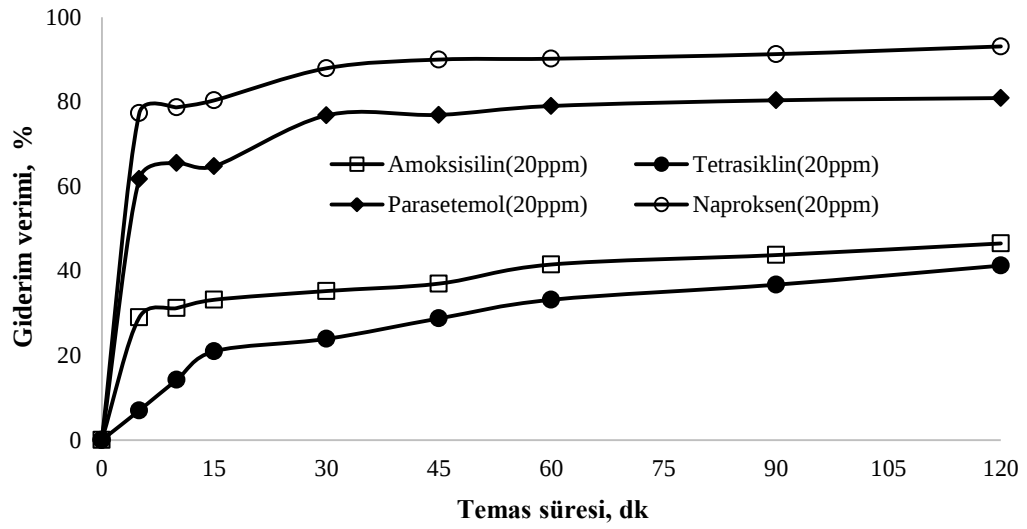
Tekli sistemlerde optimize edilen şartlarda amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen dörtlüsünü birlikte içeren çözeltilerden moleküllerin yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla her bir molekülün başlangıç konsantrasyonu 10 ve 20 ppm olacak şekilde dörtlü molekülü içeren toplamda 40 ve 80 ppm’lik çözeltiler hazırlandı. 25°C sıcaklıkta ve 0.66 g/L aktif karbon varlığında temas süresine bağlı deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlarla hesaplanan yüzde giderim değerleri ve ölçülen son pH değerleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Şekil 5.7’de dörtlü karışımdaki moleküllerin aktif karbon tarafından farklı etkinlikle alındığını göstermektedir. Moleküllerin giderim verimleri ve temas süresine bağlı değişimler dikkate alındığında kullanılan aktif karbonun çalışılan molekülleri naproksen, parasetamol, amoksisilin ve tetrasiklin sırasında adsorpladığı görülebilir. İncelenilen her iki ortamda tetrasiklin hariç giderim verimlerinin belirli süre sonunda dengeye eriştiği görülmektedir. Her bir molekülün 10 ppm konsantrasyonda olduğu ortamlarda dengelenme süresi tekli sistemde olduğu gibi 60 dk olurken bu süre sonunda ortamdaki moleküllerin hemen hemen tamamı giderilmiştir. 20 ppm başlangıç

konsantrasyonlu olan ortamda 30 dk sonunda dengenin kurulduğu, giderim verimlerinin ise düşük kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.7). 30 dk'lık dengelenme süresinin sonunda ortamdaki amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin sırasıyla % 35.25, % 76.78, % 24 ve % 87.93 oranında giderilebildiği tespit edilmiştir.

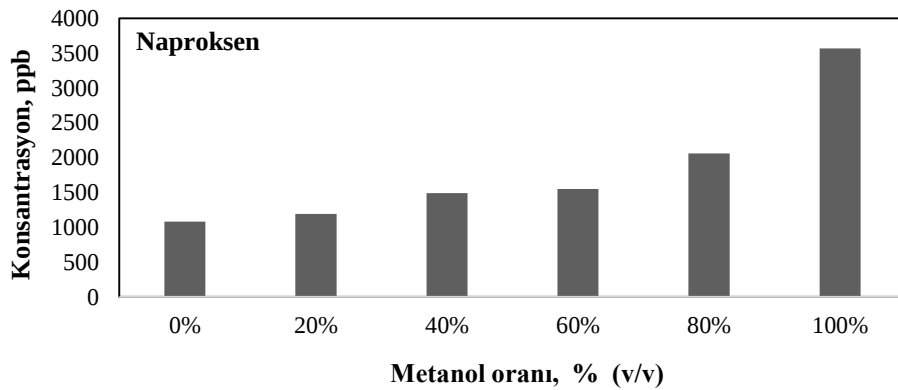
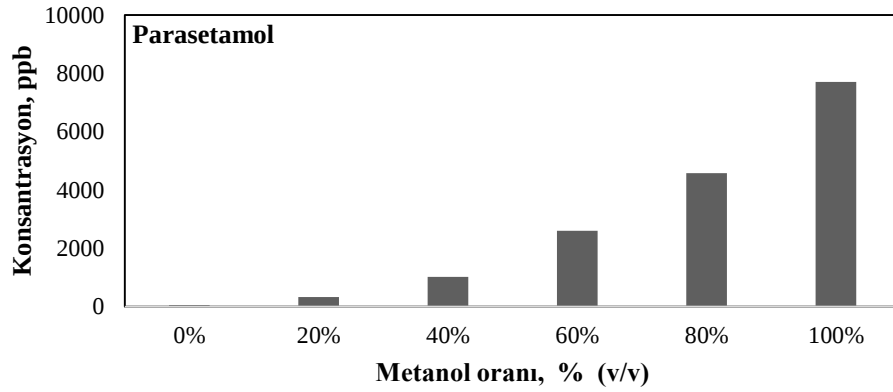
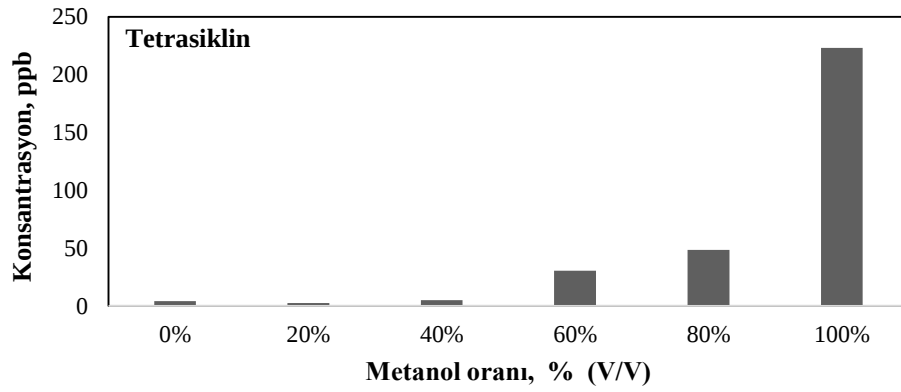
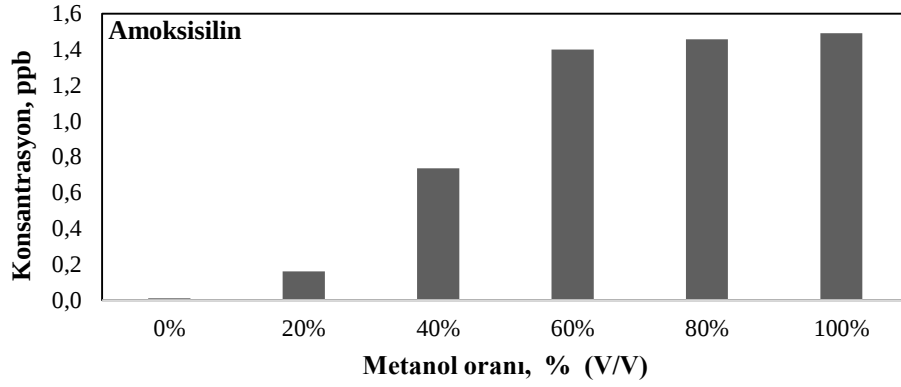
Temas süresine bağlı olarak moleküllerin etkileşimi sonucu olası bir konsantrasyon değişiminin olup olmadığını belirlemek amacıyla aktif karbon ilave edilmemiş çözeltilerin benzer koşullarda çalkalanmasıyla deneyler yapılmıştır. Yapılan bu şahit deneylerde çözeltideki moleküllerin temas süresine bağlı konsantrasyonunda bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. 5.63 ile 6.29 arasında değişen çözelti son pH'ları da böyle bir etkileşimin olmadığını göstermektedir (Şekil 5.7). Her bir çözelti için başlangıç pH'sı olan 6.68 ve 6.07 değerlerinde moleküler parçalanmaya neden olabilecek önemli bir değişim olmamıştır. Kullanılan aktif karbonun incelenen dört molekülü aynı ortamlarda bulunduran çözeltilerde bile oldukça etkin bir giderim sağladığı tespit edilmiştir. Özellikle hastane atıksularında karışık moleküllerin varlığı ve bulunduğu konsantrasyonlar dikkate alındığında test edilen yeni aktif karbonun moleküler adsorpsiyonda etkin bir adsorbent olduğu ve bu tür suların arıtımında bir alternatif olabileceği söylenebilir.

5.3. Desorpsiyon Sonuçları

Sulu ortamlardan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin aktif karbon ile giderilmesi sonucunda geriye kalan adsorpsiyon kalıntısı katı maddeden adsorplanmış olan moleküllerin desorplanma eğilimlerini ortaya koymak ve bu sayede aktif karbonun rejenere edilebilirliğini belirlemek için optimize edilmiş şartlarda elde edilmiş olan adsorpsiyon kalıntılarıyla desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Desorpsiyon deneylerinde saf su ve % 20 - % 100 arasında değişen farklı konsantrasyonlarda metanol içeren çözeltiler rejenerasyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Uygulanan desorpsiyon işlemleri sonucunda, metanol konsantrasyonu artışına bağlı olarak desorplanan molekül konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir (Şekil 5.8). Saf su ortamında 0.01 ppb amoksisilin, 54.7 ppb parasetamol, 4.29 ppb tetrasiklin ve 1080 ppb konsantrasyonunda naproksenin suya geçtiği tespit edilmiştir. Su ortamında yüzdeyle ifade edilemeyecek kadar düşük ppb mertebesinde geçen moleküllerin % 100 metanol içeren ortamlarda nispeten yüksek oranlarda desorbe olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kalıntısında tutunmuş olan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin sırasıyla % 0, % 38.5, % 1.11 ve % 17.85'inin metanole geçtiği belirlenmiştir.



Şekil 5.7. Amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen dördlüsünü birlikte içeren çözeltiden aktif karbon yüzeyine moleküllerin yarışmalı adsorpsiyonu



Şekil 5.8. Adsorpsiyon kalıntısı katı maddeden amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin farklı derişimlerdeki metanol çözeltilerindeki desorpsiyonu

6. SONUÇLAR

Badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu karışımından $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış olan yeni bir aktif karbon kullanılarak sulu ortamlardan birer antibiyotik türü olan amoksisilin ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) ve tetrasiklin ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), birer ağrı kesici türü olan parasetamol ($C_8H_9NO_2$) ve naproksenin ($C_{14}H_{14}O_3$) tekli ve dördü sistemlerdeki giderimi araştırılmıştır. Elde edilen genel sonuçlar şu şekildedir:

- 1- Başlangıç konsantrasyonu 500 ppb olan tekli amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin, 20°C sıcaklığında 0.66 g/L dozunda aktif karbon varlığında 60 dk'lık temas süresi sonunda % 98-99 oranında giderilebildiği belirlenmiştir.
- 2- 500 ppb amoksisilin, tetrasiklin, parasetamol ve naproksen çözeltilerinin aktif karbonla giderilmesi üzerine sıcaklığın etkisi, 0.66 g/L aktif karbon varlığında 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarında, 0-120 dk aralığındaki temas sürelerinde incelenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak giderim verimleri çok düşük de olsa bir artış göstermiştir. Ancak bu artışların ihmal edilecek mertebede kaldığı tespit edilmiştir.
- 3- Aktif karbon yüzeyine amoksisilin, tetrasiklin, parasetamol ve naproksen adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeden kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Amoksisilin, tetrasiklin, parasetamol ve naproksen için adsorpsiyon hız sabitlerinin sırasıyla 0.690256, 1.188608, 1.194721 ve 0.672997 g/mg.dk olduğu belirlenmiştir.
- 4- Aktif karbonla amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonunun Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uyduğu ve herbir molekül için aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 100, 50, 50 ve 100 mg/g olduğu bulunmuştur.
- 5- Başlangıç konsantrasyonu 500 ile 100.000 ppb arasında değişen kendi pH'sındaki amoksisilin, tetrasiklin, parasetamol ve naproksen çözeltileri ile 0.66 g/L aktif karbon dozunda, 60 dk süreyle sıcaklığa bağlı olarak başlangıç molekül konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonun artışına bağlı olarak giderim verimlerinde bir azalmaya rağmen, söz konusu aktif karbonun incelenen dört molekülü 0.66 g/L gibi düşük bir dozla 20.000 ppb'ye kadar % 87'nin üzerinde giderdiği tespit edilmiştir. 20°C'deki değerler dikkate alındığında aktif karbonun başlangıç konsantrasyonu 20.000 ppb olan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin sırasıyla % 93.75; % 94.95; % 90.15 ve % 83.05

oranında giderdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisinin ise konsantrasyon artışına bağlı olarak yine ayırt edici bir özellik taşımadığı yani sıcaklıkla giderim verimlerinin fazla değişmediği tespit edilmiştir. Çözelti son pH'larının ise 5.22. ile 7.67 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yapılan şahit deneyler yine incelenen şartlarda moleküllerin yapısal bir değişime uğramadığını göstermiştir.

- 6-** Her bir molekülü 10 ve 20 ppm konsantrasyonunda olacak şekilde dörtlü molekülü içeren toplamda 40 ve 80 ppm'lik çözeltiler hazırlanmış ve 25°C'de ve 0.66 g/L aktif karbon varlığında temas süresine bağlı yarışmalı adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılan aktif karbonun çalışılan molekülleri; naproksen, parasetamol, amoksisilin ve tetrasiklin sırasıyla azalan şekilde adsorpladığı görülmüştür. Her bir molekülün 10 ppm konsantrasyonda olduğu ortamlarda dengelenme süresi tekli sistemde olduğu gibi 60 dk olurken bu süre sonunda ortamdaki moleküllerin hemen hemen tamamı giderilmiştir ancak, 20 ppm başlangıç konsantrasyonlu olan ortamlarda 30 dk sonunda dengenin kurulduğu, giderim verimlerinin ise düşük kaldığı tespit edilmiştir. 30 dk'lık dengelenme süresinin sonunda ortamdaki amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin sırasıyla % 35.25, % 76.78, % 24 ve % 87.93 oranında giderilebildiği tespit edilmiştir.

Aktif karbonlar üretim sürecinde spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, karbon içeriği ve bazı yüzey özellikleri ile karakterize edilirler. Bu özellikler aktif karbonların uygulama alanları için de oldukça önemli bir göstergedir. Genellikle üretilen karbonize materyaller aktif karbona özgül yüzey alanı ($400 \text{ m}^2/\text{g}$ üzeri), toplam gözenek hacmi ($0.2\text{-}0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve karbon içeriğine (% 85 ve üzeri) bağlı olarak belirli değerlere sahipse bu materyaller aktif karbon olarak adlandırılmaktadırlar. Aktif karbon olarak üretilen materyaller ise uygulama alanlarına özgül bazı testlerden ve denemelerden geçirilirler. Yapılan bu çalışmada kullanılan aktif karbonun üretimine ilişkin daha önceden yapılmış olan tez çalışmasında, aktif karbonun önemli fizikokimyasal özellikleri detaylı olarak belirlenmiştir. Ancak değişik yapıdaki kirleticileri gidermedeki etkinlikleri incelenmemiştir. Yapılan bu tez çalışmasıyla tarımsal atıklar karışımından hazırlanan ve ticari aktif karbonlara göre oldukça ucuz, büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan aktif karbonun sulu ortamlardan moleküler yapılı kirleticileri gidermede oldukça etkin olduğu ortaya konulmuştur ancak, ilave çalışmalarla anyonik ve katyonik yapılı kirleticilerin giderimine

de uygulanarak sıvı faz uygulamalarının tam olarak ortaya koyulması ve gaz faz ayırma işlemlerine de uygulanarak gaz faz ayırma işlemlerindeki etkinliğinin ortaya koyulması da gerekir.



7. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B.**, 2004. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes, *Bioresource Technology* **93**, 99-102.
- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K. ve Meyer, M.**, 2002, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, *J. Environ. Eng.*, **128**, 253–260.
- Ahmed, M.J. ve Hameed, B.H.**, 2018. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **149**:257-266.
- Ahmed, M.J., Theydan, S.K.**, 2014. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 219e226.
- Akçakal, O.**, 2017. Badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeğinden hazırlanan ligno-selülozik karışımdan kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Aksu, Z. ve Kabasakal, E.**, 2005. Adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution on powdered activated carbon. *J. Environ. Sci. Health B.*, **40(4)**: 545-70.
- Aksu, Z. ve Tunc, O.**, 2005. Application of biosorption for penicillin g removal; comparison with activated carbon, *Process Biochemistry*, **40**: 831–847.
- Aksu, Z. ve Yener, J.**, 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, **21**: 695-702.
- Alder, A.C.**, 2006. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management edited by Thomas A. Ternes and Adriano Joss., *Published by IWA Publishing, London, UK*.
- Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M. ve Demirbaş, O.**, 2005. Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions, *J Colloid Interface Sci.*, **15**;291(2):309-18.

- Alvarez, T.S., Peres, J.A., Gil, A.V., Ovejero, G. ve García, J.,** 2017. Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials, *Chemical Engineering Journal*, **320**: 319-329
- Amir, M.Z.C., Fariborz, H. ve Laleh, Y.,** 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes, *Chemosphere*, **174**:665-688.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R. ve Paxeus, N.,** 2005. Antibiotic removal from wastewaters; the ozonation of amoxicillin, *J. Hazard. Mater.*, **122**, 243e250.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R.,** 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53**, 51e59.
- Arslan-Alaton, I. ve Caglayan, A.E.,** 2005. Ozonation of procaine penicillin g formulation effluent - Part I: Process Optimization and Kinetics, *Chemosphere*, **59**, 31–39.
- Arslan-Alaton, I. ve Gurses, F.,** 2004. Photo-fenton-like and photo-fenton-like oxidation of procaine penicillin g formulation effluent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165**,165-175).
- Ayranci, E. ve Duman, O.,** 2006. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, *J Hazard Mater*, **25**, 136(3):542-52.
- Bautitz, I.R. ve Nogueira, R.F.P.,** 2007. Degradation of tetracycline by photo-Fenton processdsolar irradiation and matrix effects, *J. Photochem.*, **187**, 33e39.
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., Park, H.S.,** 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Sci. Total Environ.*, **409 (20)**, 4351–4360.
- Bhadra, B.N., Seo, P.W. ve Jhung, S.H.,** 2016. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, **301**:27–34.
- Bidga, R.J.** 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress.*, **91:(12)**, 62-66.

- Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodríguez, R.M. ve Garrido, J.A.,** 2005. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere*, **58**, 399–406.
- Calisto, V., Ferreira, C.I., Oliveira, J.A., Otero, M., Esteves, V.I.,** 2015. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons, *J. Environ. Manag.*, **152**, 83e90.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García, C., Rodriguez, I., Gómez, M., ve Ternes, T.,** 2005. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain, *Water Sci. Technol.*, **52(8)**:29-35.
- Casas, R. N., Rodriguez, A. G., Bueno, F. R., Lara, A. E., Calahorra, C. V., A. Guijosa, A., N.,** 2006. Interactions of xanthines with activated carbon 1. kinetics of the adsorption process, *Applied Surface Science* 252: 6022–6025.
- Cecconet, D., Molognoni, D., Callegari, A. ve Capodaglio, A.G.,** 2017. Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**:3590-3603.
- Celiz, M.D., S. Pérez, D. ve Barceló, D.S., Aga,** 2009. Trace analysis of polar pharmaceuticals in wastewater by LC-MS-MS: comparison of membrane bioreactor and activated sludge systems, *J. Chromatogr. Sci.* **47**:19–25.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. ve Kroiss, H.,** 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances an endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants, *Water Res.* **39**:4797-4807.
- Daughton, CG. ve Ternes, TA.,** 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change, *Environ Health Perspect*, **6**:907-38.
- Demirbaş, Ö.,** 2001. Viktorya Maviinin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M.,** 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment, *J Environ Manage*, **85**, 833-846.

- Doğan, M. ve Alkan, M.,** 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, **50(4)**:517-28.
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I. ve Kümmerer, K.,** 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, **85**:693-709
- Fountoulaki, M.S., Stamatelato, K. ve Lyberatos, G.,** 2008. The effect of pharmaceuticals on the kinetics of methanogenesis and acetogenesis. *Bioresour Technol.*, **99(15)**:7083-90.
- Franco, M.A.E., Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., Pelegrini, Soares, R., Feeris, L.A,** 2017. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production*, **161**:947e956.
- Gómez-Pacheco, C.V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. ve López-Peñalver, J.,** 2011. Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation, *Chemical Engineering Journal*, **178**, 115-121.
- Gou, J., Farid, MU., Lee, EJ., Yuk-Shing Yan, D., Jeong, S. ve An, AK.,** 2018. Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater, *Journal of Membrane Science*, **551**, 12-19.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. ve Lofrano, G.,** 2012. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, *G. Lofrano (ed.), “Emerging Compounds Removal from Wastewater”c, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*, **007**-3916-1_2,.
- Guo, R., Xie, X. ve Chen, J.,** 2015. The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system, *Environ. Technol.*, **36**, 844e851.
- Gürtekin, E., ve Şekerdağ, N.,** 2008. Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Proses, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14:3**: 229-236.

- Halling, S.B., Nors, N.S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten, L.H.C. ve Jorgensen, S.E.,** 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment, *Chemosphere*, **36**, 357 – 393.
- Hameed, BH., Ta, IA. ve Ahmad, AL.,** 2009. Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: optimization using response surface methodology, *J Hazard Mater*, **30**;164(2-3):1316-24.
- Heberer, T.,** 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment, *Toxicology Letters*, **131**: 5–17.
- Ho, YS.,** 2013. Using of "pseudo-second-order model" in adsorption, *Environ Sci Pollut Res Int.*, **21(11)**:7234-5.
- Ho, YS.,** 2016. Comments on using of "pseudo-first-order model" in adsorption, *Int J Biol Macromol*, **88**: 505-6.
- Horan, N.J.,** 1990. Biological wastewater treatment systems, theory and operation, published in Chichester by Wiley, New York.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y. ve Gunten, V.U.,** 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environmental Science and Technology*, **37**, 1016–1024.
- Huber, M.M., Gobel, A., Joss, A., Hermann, N., Loffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. ve Gunten, U. V.,** 2005. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents, *Environmental Science and Technology*, **39**, 4290–4299.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. ve El-Din, M.G.,** 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes, *Ozone: Science and Engineering*, **28**, 353–414.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sanchez, R., Ventura, F., Petrovic, M. ve Barcelo, D.,** 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.*, **45 (3)**, 1165–1176.

- Jjemba, P.K.**, 2006. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicol. Environ.*, **63**:113e130.
- José, R.U., Manuel, S.P., María, A.F.G., Gonzalo, P.J. ve Raúl, O.P.**, 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water, *Chemosphere*, **93**:1268-1287.
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P.R., Siegrist, H.**, 2004. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environ. Sci. Technol.*, **38 (11)**, 3047–3055.
- Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffmann, B., Loffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H.**, 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res.*, **40 (8)**, 1686–1696.
- Jung, C., Boateng, L.K., Flora, J.R.V., Oh, J., Braswell, M.C., Son, A., Yoon, Y.**, 2015. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study, *Chemical Engineering Journal*, **264**:1–9.
- Jung, Y.J., Kim, W.G., Yoon, Y., Kang, J.W., Hong, Y.M. ve Kim, H.W.**, 2012. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes, *Sci. Total Environ.*, **420**, 160–167.
- Karaalp, D.**, 2010. İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Karakaya, G.**, 2008. Removal of copper (II) and cobalt (III) ions by adsorption method from waste waters, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.
- Keith, L.H.**, 1981. Organic pollutants in water: identification and analysis, *Environ Sci Technol.*, **15(2)**:156-62.
- Kim ve M.K. ve Zoh, K.D.**, 2016. Occurrence and their removal of micropollutants in water environment, *Environ. Eng.Res.*, **21(4)**:319-332.

- Kim, M., Guerra, P., Shah, A., Parsa, M., Alaei, M. ve Smyth, S.A., 2014.** Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant, *Water Sci Technol.*, **69(11)**:2221-9.
- Kim, S., Chu, K.H., Al-Hamadani, Y.A.J., Park, C.M., Jang, M., Kim, D.H., Yu, M., Heo, J. ve Yoon, Y., 2018.** Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal*, **335**, 896-914.
- Kim, Y.H., Heinze, T.M., Kim, S.J. ve Cerniglia, C.E., 2004.** Adsorption and clay-catalyzed degradation of erythromycin A on homoionic clays, *J Environ Qual.*, **33(1)**: 257-64.
- Koumanova, B. ve Peeva-Antova, P., 2002.** Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite, *J Hazard Mater*, **29;90(3)**:229-34.
- Kümmerer, K., 2009.** Antibiotics in the aquatic environment, *Chemosphere*, **75(4)**: 417-34.
- Kümmerer, K., 2009.** Antibiotics in the aquatic environment, *Chemosphere*, **75(4)**:435-41.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. ve Mersch-Sundermann, V., 2000.** Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria *Chemosphere*, **40**, 701-710.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Bertram, B. ve Wießler, M., 2000.** Biodegradability of antineoplastic compounds in screening tests: influence of glucosidation and of stereochemistry, *Chemosphere*, **40**, 767-773.
- Larsson, D.G.J., Pedro, C., Paxeus, N., 2007.** Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials*, **148**:751-755.
- Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E. ve Stuetz, R.M., 2010.** Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water Res.*, **44(15)**:4295-323.
- Li, B. ve Zhang, T., 2011.** Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*, **83(9)**:1284-9.

- Li, G., Zhang, D., Wang, M., Huang, J., Huang, L.,** 2013. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions, *Ecotoxicol. Environ.*, **98**, 273e282.
- Li, X., Shi, H., Li, K. ve Zhang, L.,** 2015. Combined process of biofiltration and ozone oxidation as an advanced treatment process for wastewater reuse, *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, **9(6)**: 1076–1083.
- Lienert, J., Güdel, K. ve Escher, B.I.,** 2007. Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes, *Environ Sci. Technol.*, **15;41(12)**:4471-8.
- Lin, C.C. ve Liu, H.S.,** 2000. Adsorption in a centrifugal field: basic dye adsorption by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39(1)**:161-167.
- Lin, S.H. ve Juang, R.S.,** 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents, *J Environ Manage*, **90(3)**:1336-49.
- Lin, Y., Xu, S., Li, J.,** 2013. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles, *Chem. Eng. J.* **225**, 679e685.
- Lorenzo, F., Navaratnam, S., Edge, R. ve Allen, NS.,** 2008. Primary photophysical properties of moxifloxacin--a fluoroquinolone antibiotic. *Photochem Photobiol*, **84(5)**:1118-25.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, HH., Nghiem, LD., Hai, FI., Zhang, J., Liang, S. ve Wang, XC.,** 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci Total Environ.*, **1**;473-474:619-41.
- Mansouri, H., Carmona, R.J, Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A. ve Ania, C.O.,** 2015. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons, *J Colloid Interface Sci.*, **449**:252-60.
- Mara, D.,** 2004. Domestic wastewater treatment in developing countries, *Sterling, VA : Earthscan Publications*, London.

- Martins, A.C., Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Yamazaki, D.A., Bandoch, G.F., Asefa, T., Visentainer, J.V., Almeida, V.C.,** 2015. Removal of tetracycline by NaOHactivated carbon produced from macadamia nut shells, *Chem. Eng. J.* **260**, 291e299.
- Martins, M., Šljukić, B., Sequeira, C.A., Metin, Ö., Erdem, M., Sener, T., Santos, D.M.,** 2016. Biobased carbon-supported palladium electrocatalysts for borohydride fuel cells., *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 10914-10922.
- Merey, G.,** 2017. İlaç kimyası ve endüstriyel uygulamaları ders notları, http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_24.02.2016_2N9Y.pdf, 6 Aralık 2017.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M., Parra, J.B., Carvalho, A.P. ve Ania, C.O.,** 2009. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure, *Bioresour Technol.*, **100(5)**:1720-6.
- Metcalf ve Eddy, Inc.,** 2003. Wastewater Engineering; Treatment and Reuse, *George Tchobanoglous Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel*, pp. 1-53, McGraw-Hill Pub., New York.
- Murray, K.E., Thomas, S.M. ve Bodour, AA.,** 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environ Pollut.*, **158(12)**:3462-71.
- Neyens, E. ve Baeyens, J.,** 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J Hazard Mater.*, **17;98(1-3)**:33-50.
- Nielsen, L. ve Bandosz, T.J.,** 2016. Analysis of the competitive adsorption of pharmaceuticals on waste derived materials, *Chemical Engineering Journal*, **287**:139–147.
- Nikolaou, A., Meric, S. ve Fatta, D.,** 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments, *Anal Bioanal Chem.*, **387(4)**:1225-34.
- Oleszczuk, P. ve Xing, B.,** 2011. Influence of anionic, cationic and nonionic surfactants on adsorption and desorption of oxytetracycline by ultrasonically treated and non-treated multiwalled carbon nanotubes, *Chemosphere*, **85**, 1312e1317.

- Otero, M., Grande, CA. ve Rodrigues, AE.,** 2004. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal, *Reactive & Functional Polymers* **60**, 203–213.
- Otker, H.M. ve Akmehmet-Balcioğlu, I.,** 2005. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite, *J Hazard Mater*, **15**;122(3):251-8.
- Peng, X., Tang, C., Yu, Y., Tan, J., Huang, Q., Wu, J., Chen, S., Mai, B.,** 2009. Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China, *Environ. Int.*, **35**,303e309.
- Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Souza, L.S., Martins A.C., Silva T.L., Júnior O.O.S., Visentainer, J.V. ve Almeida, V.C.,** 2016. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, **174**: 117-125.
- Pouretedal, H.R. ve Sadegh, N.,** 2014. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, **1**:64–73.
- Qiang, Z., Adams, C. ve Surampalli, R.,** 2004. Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin, *Ozone Sci. Eng.*, **26**, 525e537.
- Radjenovic , J., Petrovic , M., Barceló, D.,** 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment., *Water Res.* **43 (3)**, 831–841.
- Richardson, SD. ve Ternes, TA.,** 2016. Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal Chem.*, **15**;83(12):4614-48.

- Rivas, J., Gimeno, O., Borralho, T. ve Carbajo, M.,** 2010. UV-C photolysis of endocrine disruptors, The influence of inorganic peroxides, *J. Hazard. Mater.*, **174**, 393–397.
- Rizzo, L., Meric, S., Guida, M., Kassinos, D. ve Belgiorno, V.,** 2009b. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals, *Water Res.*, **43**, 4070–4078.
- Samaras, V.G., Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N.S. ve Lekkas, T.D.,** 2013. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion, *J. Hazard. Mater.*, **244**, 259–267.
- Samuelson, O.B.,** 1989. Degradation of oxytetracycline in seawater at two different temperatures and light intensities, and the persistence of oxytetracycline in the sediment from a fish farm, *Aquaculture*, **83**, 7–16.
- Sanganyado, E., Lu, Z., Fu, Q., Schlenk, D. ve Gan, J.,** 2017. Chiral pharmaceuticals: A review on their environmental occurrence and fate processes, *Water Res.*, **124**:527-542.
- Saucier C., Adebayo M.A., Lima E.C., Cataluña R., Thue P.S., Prola L.D.T., Puchana-Rosero M.J., Machado F.M., Pavan F.A. ve Dotto G.L.,** 2015. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *J Hazard Mater.*, **30;289**:18-27.
- Savci, S.,** 2013. A review of occurrence of pharmaceuticals in sediments, *African Journal of Biotechnology*, **12(29)**: 4539-4541.
- Savci, S.,** 2015. Investigation of the Veterinary Drug Adsorption Characteristics by Live Activated Sludge, *5th International Conference on Environment Science and Engineering*, İstanbul, 24-25 Nisan, **Volume 83** of IPCBEE.
- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M. ve Minkova, V.,** 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass Bioenerg.*, **21**, 133-142.
- Sawyer, C., McCarty, P. ve Parkin, G.,** 2003. Chemistry for Environmental Engineering and Science, *McGraw Hill Inc., 5th International Edition*, America.

- Sellaoui, L., Lima EC., Dotto, G.L., Lamine, A.B.,** 2017. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies, *Journal of Molecular Liquids*, **234**:375–381.
- Shi, Y.J., Wang, X.H., Qi, Z., Diao, M.H., Gao, M.M., Xing, S.F., Wang, S.G. ve Zhao, X.C.,** 2011. Sorption and biodegradation of tetracycline by nitrifying granules and the toxicity of tetracycline on granules, *J Hazard Mater*, **15**;191(1-3):103-9.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., Rodriguez-Roda, I.,** 2010. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, **250** (2), 653–659.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J.,** 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chemical Engineering Journal* **240**:443–453.
- Suárez, S., Ramil, M., Omil, F. ve Lema, J.M.,** 2005. Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying-denitrifying plants, *Water Sci Technol.*, **52(8)**:9-14.
- Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S. ve Spiteller, M.,** 2008. Photolysis of 14C-sulfadiazine in water and manure, *Chemosphere*, **71(4)**:717-25.
- Tabmobi, J. L., Yamanaka, I. Y., Jorge, H., Regina, J., Peralta, F. ve Oreira, M.,** 2010. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP), *Quim Nova*, **33**:2,411-420.
- Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, O. ve Alkan, M.,** 2006. Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite, *J Hazard Mater*, **30**;134(1-3):211-9.
- Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. ve Teiser, B.,** 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater, *Water Res.*, **37(8)**:1976-82.
- Tiwari B., Balasubramanian S., Yassine O., Patrick D. ve Gerardo B.,** 2017. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach, *Bioresource Technology*, **224**,1-12.

- Topal, M., Uslu, G., Arslan, Topal E.I. ve Obek, E.,** 2013. Antibiyotiklerin tespiti ve artırılması, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **29(2)**: 185-199.
- Trovo, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. ve Malato, S.,** 2012. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species, *Water Res.*, **46**, 5374e5380.
- Ugurlu, M., Gurses, A., Yalcin, M. ve Dogar, C.,** 2005. Removal of phenolic and lignin compounds from bleached kraft mill effluent by fly ash and sepiolite, *Adsorption*, **11**: 87–97.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D.,** 2012. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.*, **430**, 109–118.
- Vidal, C.B., Seredych, M., Rodríguez-Castellon, E., Nascimento, R.F., Bandosz, T.J.,** 2015. Effect of nanoporous carbon surface chemistry on the removal of endocrine disruptors from water phase, *J. Colloid Interface Sci.*, **449**, 180e191.
- Wang, Y., Roddick, F.A. ve Fan, L.,** 2017. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon, *Chemosphere*, **185**:297-308.
- Wen, X., Jia, Y. ve Li, J.,** 2010. Enzymatic degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude manganese peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium*, *J Hazard Mater.*, **15**;177(1-3):924-8.
- Werner, J.J., Chintapalli, M., Lundeen, R.A., Wammer, K.H., Arnold, W.A. ve McNeill, K.,** 2007. Environmental photochemistry of tylosin: efficient, reversible photoisomerization to a less-active isomer, followed by photolysis, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 7062–7068.
- Whalen, K. (ed.),** 2015 Lippincott Illustrated Reviews: Pharmacology, *6th Edition Copyright Wolters Kluwer*, London.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z. ve Ngah, C.Z.,** 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production, *Renew Sust Energ Rev.*, **46**, 218-235.

- Yalap, K.S. ve Balcioğlu, I.A.,** 2008. Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi, *İTÜ dergisi su kirlenmesi kontrolü*, **18, 2-3**, 51-60.
- Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A. ve Sekizawa, J.,** 2009. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment, *Water Res.*, **43**, 351–362.
- Yasojima, M., Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y. ve Tanaka, H.,** 2006. Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan, *Water Science&Technology*, **53**:11:227-233.
- Yu, F., Li, Y., Han, S. ve Ma, J.,** 2016. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials, *Chemosphere*, **153**:365-85.
- Zhang, D., Chen, Z., Xu, Z. ve Shen, J.,** 2009. Adsorptive removal of p-chloronitrobenzene (pcnb) by mesoporous silica hms from aqueous solution, *International Conference on Energy and Environment Technology*, China, 401-404.
- Zhang, T. ve Li, B.,** 2011. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants, *Environmental science and technology*, **41(11)**, 951-998.
- Zwiener, C. ve Frimmel, F. H.,** 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, **34**, 1881-1885.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Levent HARPUTLUGİL
Doğum Yeri	Elazığ
Doğum Tarihi	06.12.1988
E-Mail	leventharputlugil@gmail.com
Telefon	424-2484701-1552 / 530 640 84 61

LİSANS EĞİTİM BİLGİLERİ

Üniversite	Sakarya Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölüm	Çevre Mühendisliği

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurum	Elazığ Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Müdürlüğü
Görevi/Pozisyonu	Çevre Mühendisi
Tecrübe Süresi	5 yıl

KATILDIĞI

Sertifika Programları	Çevre Görevlisi C Sınıfı İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı Atıksu Arıtma Tesis İşletme Yetki Belgesi ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemleri ISO 14001 Çevre Yönetim Sistemleri
Seminer/Sempozyum	TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 4.Öğrenci Kurultayı 14.Çevre Sorunlarına Öğrenci Yaklaşımları Sempozyumu İTÜ Sürdürülebilir Ekosistem Günleri Sakarya Üniversitesi Nano Teknoloji Günleri