

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BAZI İLAÇ MİKROKİRLETİCİLERİNİN SULARIN YENİDEN KULLANIMINA
ETKİLERİNİN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

BAREERA MARYAM

DOKTORA TEZİ

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BAZI İLAÇ MİKROKİRLETİCİLERİNİN SULARIN YENİDEN
KULLANIMINA ETKİLERİNİN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK AÇISINDAN
DEĞERLENDİRİLMES

BAREERA MARYAM

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

SAMSUN
2019

Her hakkı saklıdır/

TEZ ONAYI

Bareera MARYAM tarafından hazırlanan “Bazi Ilac Mikrokirleticilerinin Suların Yeniden Kullanımına Etkilerinin Sürdürülebilirlik Açısından Değerlendirilmesi” adlı tez çalışması .../.../2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Hanife Büyükgüngör
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr.
..... Üniversitesi
..... Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr.
..... Üniversitesi
..... Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr.
..... Üniversitesi
..... Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.../.../2019

.....

Prof. Dr.
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim

.... / / 2019

.....

Bareera MARYAM

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI İLAÇ MİKROKİRLETİCİLERİNİN SULARIN YENİDEN KULLANIMINA ETKİLERİNİN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bareera MARYAM

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

İklim değişikliği, hızlı kentleşme, sanayileşme ve turizm ile büyük miktarda atık su deşarjı, atık su geri kazanımı, Türkiye'nin çok büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Atık suyun geri kazanılması ve yeniden kullanılması, değerli tatlı su kaynaklarını korumak için oldukça önemlidir. Tarımsal kullanım gibi düşük kaliteli suyun yeniden kullanım uygulamaları şu an için yeterli olsa da, gelecekte, geri kazanılan daha yüksek kalitede ki suyun yeniden kullanımı beklenmektedir. Bu nedenle, yüksek kaliteli suyu değerlendirme ve yeniden kullanımında ileri atıksu arıtımı için optimum çözümü belirlemek adına iki teknik, adsorpsiyon ve nanofiltrasyon çalışmaları incelenmiştir. Giderim potansiyeli, laboratuvar, ng / L ile g / L değerleri arasında değişen eser konsantrasyonlarda ve atık su içinde tespit edilen üç refrakter farmasötik (ibuprofen, diklofenak ve parasetamol) için incelenmiştir. Deneyler, bilinen miktarlarda farmasötik ilavesiyle sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Membranlar, mikro-kirleticilerin (ilaçların) geri kazanımı sağlanan suya geçişini engellemek için kullanılabilir. Bu çalışmada, seçilen ilaçların sentetik atık sulardan filtrasyonu için iki tip nanofiltrasyon membranı test edilmiştir. pH'ın membran verimliliği üzerinde ki etkisi oldukça fazladır. Farklı pH'larda ilaçların davranışının değiştiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar, DIC (% 99.7) > IBU (% 81.2) > PARA (% 49) ile birlikte TOC (% 95.3) ve COD (% 84) olup, ilaçlar üzerinde etkileyici şekilde giderim olduğunu göstermektedir. IBU tableti içeren atık su ve ilaç karışımı için de nanofiltrasyon yapılmıştır. Orta ile yüksek giderim değerleri, sadece ilaçların moleküler boyutlarının değil aynı zamanda ilaçların hidrofobikliğinin de etkili olduğunu göstermiştir. Farmasötiklerin portakal kabuğundan üretilen biyokömür adsorpsiyonları test edilmiştir. Biyokömür ile ilaç adsorpsiyon çalışmaları, zaman, pH, ilaç konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi farklı koşullar altında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar PAC ile karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi, dengede maksimum adsorpsiyonu doğrulamak için kullanılmıştır. Portakal kabuğu biyokömürün karakterizasyonu SEM, XRD, FTIR ve BET kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışma portakal kabuğundan elde edilen biyokömür, ilaçların sulu çözeltilerden gideriminde umut verici, düşük maliyetli, çevre dostu ve aktif karbona alternatif olarak bulunmuştur. Portakal kabuğu biyokömüründen elde edilen ilaçların yüzde giderim verimleri, DIC>IBU>PARA olarak gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Suyun yeniden kullanımı, Nanofiltrasyon, Portakal kabuğu biyokömür, Toz aktif karbon, İlaç, Parasetamol, Ibuprofen ve Diklofenak

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

ASSESSMENT OF SOME PHARMACEUTICAL MICROPOLLUTANTS EFFECTS ON WATER REUSE IN THE FRAME OF SUSTAINABILITY

Bareera MARYAM

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Climate change, rapid urbanization, industrialization, tourism with a huge amount of wastewater discharge means that wastewater reuse has a great potential in Turkey. Reclamation and reuse of wastewater is the promising candidate to conserve the valuable fresh water sources. While low quality reuse applications such as agricultural use have dominated until now, future reuse is expected to focus more on high-grade water reuse applications. Therefore, two techniques, adsorption and nanofiltration have been studied to identify the optimum solution for advanced wastewater treatment in high quality water reclamation and reuse. The removal potential was examined in lab for three refractory pharmaceuticals (ibuprofen, diclofenac, and paracetamol) typically detected in effluent in trace concentrations ranging from ng/L to µg/L. The experiments were conducted at the synthetic Wastewater by spiking known quantities of pharmaceuticals. Membranes can be used to inhibit the passage of micropollutants (drugs) into water that can be further reused. In this study, two types of nanofiltration membranes were tested for the filtration of selected drugs from synthetic wastewater. Effect of pH on membrane efficiency showed that behavior of drugs altered with changing pH. Results showed impressive treatment of drugs in the order, DIC (99.7%) > IBU (81.2%) > PARA (49%) along with TOC (95.3%) and COD (84%) removal. Nanofiltration of wastewater containing IBU tablet and Cocktail of drugs was also performed. Moderate to high rejection values were not only due to the molecular sizes of the model drugs but hydrophobicity of drugs also played role. Adsorption of the pharmaceuticals on biochar derived from orange peel was tested. Drug adsorption studies with biochar were carried out under different conditions like, time, pH, drug concentration and adsorbent dose. Results were compared with PAC. Adsorption kinetics and isotherms were also applied to verify maximum adsorption at equilibrium. Characterization of the orange peel biochar was carried out using SEM, XRD, FTIR and BET. The present study found biochar from Orange peel to be a promising low-cost, environment friendly and an alternative to activated carbon to remove drugs from aqueous solutions. Percentage removal of drugs obtained from orange peel biochar was in the order of DIC > IBU > PARA.

Key Words: Water reuse, Nanofiltration, Orange peel biochar, Powdered activated carbon, Pharmaceuticals, Paracetamol, Ibuprofen and Diclofenac

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora tezimi hazırlama çalışmalarımnda her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Prof.Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR’e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan değerli iş arkadaşım Arş. Gör. Sevde ÜSTÜN ODABAŞI’na, tez yazım aşamamda bana yardımcı olan Sevda Hatun ALTIN, Buse ARAL ve Ayşegül AKBULUT’a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesi olarak tezin ilerlemesinde yol gösterici önerileri için Prof. Dr. Gülfem BAKAN’a ve Yrd.Doç.Dr. Berker FIÇICILAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman, her konuda sonsuz bir sabırla destek olan sevgili eşim Sufian MAZHAR ve beni bugünlere getirmek için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2019, Samsun

Bareera MARYAM

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLERDİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Atık Su Kullanımının Önemi.....	1
1.2. Türkiye'deki Suyun Değerlendirilmesi, Geri Dönüşümü ve Yeniden Kullanımı Durumu.....	3
1.3. Suyun Yeniden Kullanım Uygulamalarında Önemli Kirleticiler.....	5
1.3.1. Organik Mikro Kirleticiler.....	5
1.4. Çalışma İçin Seçilmiş Organik Mikro Kirleticiler.....	6
1.4.1. İbuprofen.....	6
1.4.1.1. İbuprofen'in Zararlı Etkileri.....	7
1.4.2. Parasetamol.....	8
1.4.2.1. Parasetamol'un Zararlı Etkileri.....	8
1.4.3. Diklofenak.....	9
1.4.3.1. Diklofenak'ın Zararlı Etkileri.....	9
1.5. Atıksu Yeniden Kullanma Kılavuzları ve Mevzuatı.....	10
1.6. Atıksu Yeniden Kullanımında Membran Teknolojisi.....	11
1.6.1. Nanofiltrasyon.....	11
1.7. Adsorpsiyon.....	14
1.7.1. Biyokömürler ile Adsorpsiyon.....	16
1.7.2. Portakal Kabuğu biyokömür.....	17
1.8. Araştırma Geçmişi ve Çalışmanın Amaçları.....	19
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZET.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1. Çalışmada Kullanılan Tıbbi İlaçlar ve Özellikleri.....	38
3.2. Nanofiltrasyon Deneyleri.....	38
3.2.1. Membran Proses İçin Sentetik Atık Su Hazırlama.....	38
3.2.2. Nanofiltrasyon Membran Özellikleri.....	39
3.2.3. Nanofiltrasyon Pilot Tesisi.....	39
3.2.4. Nanofiltrasyon İçin Analitik Metotlar ve Ölçümler.....	40
3.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	42
3.3.1. Adsorbentler.....	42
3.3.2. Portakal Kabuğu Ham Maddesinin Hazırlanması.....	43
3.3.3. Portakal Kabuğu Biyokömürü Hazırlanması.....	44
3.3.4. Adsorpsiyon İşlemi İçin Sentetik Atıksu Hazırlama.....	44
3.3.5. Portakal Kabuğu Biyokömürü (OPBC) İle Adsorpsiyon Deneyleri.....	45

.....3.3.6. Toz Aktif Karbon (PAC) İle Adsorpsiyon Deneyleri.....	45
. 3.3.7. Biyokömür için Analitik Yöntemler ve Ölçümler.....	45
3.4. Kinetik Modeller.....	45
3.4.1. Yalancı-Birinci Dereceden Denklem.....	47
3.4.2. Yalancı-İkinci Dereceden Denklem.....	48
3.5. Adsorpsiyon İzotermleri.....	49
3.5.1. Langmuir İzotermleri.....	49
3.5.2. Freundlich İzotermleri.....	50
3.6. OPBC ve PAC'ın Karakterizasyonu.....	52
3.6.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	52
3.6.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	52
3.6.3. BET Yüzey Alanı (SA).....	52
3.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Nanofiltrasyon ile Filtrasyon.....	54
4.1.1. pH'ın Etkisi.....	55
4.2. IBU Tablet ve Membran Verimliliği.....	57
4.3. İlaç karışımı ve Membran Verimliliği.....	58
4.4. Membran Tıkanması (kirlenme).....	59
4.5. Mikroskopi İle Membran Karakterizasyonu.....	61
4.6. Biyokömür ve Toz Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	62
4.6.1. BET Analizi.....	63
4.6.2. FTIR Analizi.....	63
4.6.3. XRD Analizi.....	65
4.6.4. SEM Analizi.....	66
4.7. OPBC İle Adsorpsiyon Deneyleri.....	71
4.7.1. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi.....	71
4.7.2. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi.....	72
4.7.3. İlk Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi.....	74
4.7.4. Adsorban Dozajının Etkisi.....	75
4.8. Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin PAC İçin Adsorpsiyon Parametreleri.....	76
4.9. OPBC Ve PAC İle İlaçların Giderimi Oranı.....	79
4.10. Kinetik Analiz.....	80
4.10.1. Diklofenak.....	80
4.10.2. İbuprofen.....	82
4.10.3. Parasetamol.....	85
4.10.4. Toz Aktif Karbon (PAC).....	87
4.11. Adsorpsiyon İzotermleri.....	90
4.11.1. Langmuir İzotermleri.....	90
4.11.2. Freundlich İzotermleri.....	91
4.12. Farmasötiklerin Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyonu Arasındaki Karşılaştırma.....	93
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	95
KAYNAKLAR.....	98
EK1.....	

EK2.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	113



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Atm	Atmosfer
%	Yüzde
µg	Mikrogram
b	Langmuir Costant (Langmuir Sabiti)
C	Konsantrasyon
C _e	Concentration at Equilibrium (Adsorplanan Maddenin Derişimi)
C _i	Initial Concentration (Başlangıç Derişimi)
J	Joule
K	Kelvin
K ₁	Yalancı-Birinci Derece Hız Sabiti
K ₂	Yalancı-İkinci Derece Hız Sabiti
K _f	Freundlich Adsorption Capacity Parameter (Freundlich Sabiti)
K _L	Langmuir Sabiti
L	Litre
Log K _{ow}	Octanol Water Partition Coefficient
m ³	Metre Küp
mg	Miligram
n	Freundlich Adsorption Intensity (Freundlich Sabiti)
ng	Nanogram
°C	Santigrat
P	Pressue (Basınç)
Pk _a	Acid Dissociation Constant
q _e	Adsorption Capacity at Equilibrium (Kütlesinin Adsorpladığı Madde Miktarı)
q _m	Maximum Adsorption (Maksimum Adsorpsiyon)
q _t	Adsorption at Specific Time (Sürede Kütlesinin Adsorpladığı Madde Miktarı)
rpm	Rate Per Minute (Dakikada Devir)
R _L	Denge parametresi
T	Temprature (Sıcaklık)
T	Zaman
V	Volume (Hacim)
Da	Dalton
P	Phosphates
N	Nitrates
Km ²	Kilometer squre

KISALTMALAR

ABD	Amerika Birleşik Devletleri (United States of America)
AC	Activated Carbon (Aktif Karbon)
ACS	American Chemical Society
AOPS	Advance Oxidation Processes (İleri oksidasyon İşlemleri)
BAC	Biyolojik Aktif Karbon
BET	Brunauer-Emmett-Teller İzotermi
BPCA	Isotopic Analysis of Carbon Using Benzene Polycarboxylic Acids
CEC	Cation Exchange Capacity
COD	Chemical Oxygen Demand
DIC	Diclofenac
DNA	Deoxyribonucleic acid
EPA	Environmental Protection Agency
EQS	Environmental Quality standards
FAO	Food and Agriculture Organisation
FOEN	Federal office of the Environment
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
HA	Humik Asit
IBU	Ibuprofen
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IWMI	International Water Management Institute (Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü)
KITAM	Karadeniz İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
MDGI	Millennium Development Goals Indices
MF	Microfiltration
MWCO	Molecular Weight Cut Off (Moleküler Ağırlığı Ayırma Sınırı)
NF	Nanofiltration
NHMRC	National Health and Medical Research Council
NRC	National Research Council
NSAIDS	Steroid Olmayan Antienflamatuar İlaçlar
NSAIDS	Non-Steroid Anti-Inflammatory Drugs
OPBC	Orange Peel Biochar
PAC	Powdered Activated Carbon
PARA	Paracetamol
PhACs	Pharmaceutically Active Compounds
PPCPS	Pharmaceuticals and Personal Care Products
RNA	Ribonucleic acid
RO	Reverse Osmosis
SA	Surface Area
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
SHW	State Hydraulic Works
TOC	Total Organic Carbon
TSI	Turkey Statistical Institute

TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UF	Ultrafiltration
UN	Unite Nations
UV	Ultra Violet
WFD	Water Framework Directive
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
WRG	Water Research Group
WWTAP	Wastewater Treatment Action Plan
WWTP	Wastewater Treatment Plant
WPCR	Turkish Water Pollution Control Regulation
XRD	X-Ray Diffraction



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Basınçla çalışan membranların sınıflandırılması ve şematik gösterimi.	12
Şekil 1.2.	Nanofiltrasyon membranlarıyla filtrasyona katılan mekanizmalar.....	14
Şekil 1.3.	Gözenekli bir adsorban tarafından adsorpsiyon sırasındaki taşıma işlemleri (Weber ve Smith, 1987).....	15
Şekil 1.4.	Biyokömür üretim yöntemlerinin ve uygulama şartlarının özeti.....	18
Şekil 1.5.	Farklı parametrelerin biyokömür özellikleri ve türleri üzerindeki etkileri.....	19
Şekil 3.1.	Nanofiltrasyon membran kurulumunun sistematik diyagramı.....	40
Şekil 3.2.	Seçilmiş üç ilaç için kalibrasyon eğrileri, IBU (İbuprofen), PARA (Parasetamol) ve DIC (Diklofenak).....	42
Şekil 3.3.	Biyokömür hazırlama aşamaları (a) yıkamave kurutma işleminden sonra portakal kabukları (b) öğütmeden sonra portakal kabukları (c) portakal kabuğu biyokömürü.....	44
Şekil 3.4.	Adsorpsiyon deneyleri için Seçilmiş üç ilacın Kalibrasyon eğrileri, IBU (İbuprofen), PARA (Parasetamol) ve DIC (Diklofenak).....	46
Şekil 3.5.	Langmuir İzotermi, 1. tek tabakası kapsamı, 2. Denge modeli, 3. Tüm adsorpsiyon bölgeleri eşit derecede dağılmış ve 4. İkinci dereceden bir reaksiyon varsayar.....	50
Şekil 3.6.	Freundlich Isotherm, elverişli adsorpsiyon, $n < 1$ ve $1/n > 1$ 'dir.....	51
Şekil 4.1.	İki tip Nanofiltrasyon ile üç ilacın ortalama yüzde giderimi.....	54
Şekil 4.2.	KOI ve TOK testlerine göre membran verimleri arasındaki karşılaştırma.....	55
Şekil 4.3.	pH'ın NF50 membran verimliliği üzerine etkisi.....	56
Şekil 4.4.	IBU tablet ve saf IBU standardı için NF50 membran verimliliği.....	58
Şekil 4.5.	İlaçların karışımı ile NF50 performansı.....	59
Şekil 4.6.	Yeni NF50 ve NF10'un geçirgen akısı ve üç model ilaçlar (IBU, DIC, PARA) için akı değişim hızı.....	60

Şekil 4.7.	SEM nanofiltrasyon membranlarının filtrasyon öncesi ve sonrası fotoğrafı. (a) NF50 kullanmamış (b) filtrasyondan sonra NF50 (c) kullanmamış NF10 (d) filtrasyondan sonra NF10.....	62
Şekil 4.8.	Adsorbanların FTIR spektrumları (a) pirolizden önce portakal kabuğu (b) pirolizden sonra portakal kabuğu (OPBC) (c) Toz halindeki aktif karbon (PAC).....	65
Şekil 4.9.	OPBC ve PAC'nin XRD spektrumları. (Çizelge de 2-tetadaki tepeleri göstermektedir).....	66
Şekil 4.10.	(a) Pirolizden önceki portakal kabuğunun SEM görüntüsü (b) Portakal kabuğu biyokömür (OPBC) SEM görüntüsü (c) Toz Aktif Karbon PAC'nin SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.11.	(a) DIC, (b) IBU ve (c) PARA 'nın adsorpsiyondan sonra OPBC'nin SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.12.	PAC'nin SEM ile (a) DIC, (b) IBU ve (c) PARA adsorpsiyondan sonra görüntüleri.....	70
Şekil 4.13.	OPBC'lin ilaçlara temas süresinin etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$; adsorban dozu = 0.5 g L^{-1} ; pH = 6.65)	71
Şekil 4.14.	pH'nin Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin OPBC üzerindeki adsorpsiyona etkisi. ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$; Adsorban dozu = 0.5 g L^{-1}). Hata çizgileri standart sapmadır.....	73
Şekil 4.15.	İlk ilaç konsantrasyonunun, OPBC ile Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin adsorpsiyonu üzerine etkisi (Adsorban dozu = 0.5 g L^{-1} , pH = 2, PARA için pH = 12)	74
Şekil 4.16.	İlk konsantrasyonun DIC, IBU ve PARA'nın OPBC ile giderime etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2, PARA için pH = 12)	76
Şekil 4.17.	Temas süresinin PAC'li üç ilaç üzerinde etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$; adsorban dozu = 0.5 g L^{-1} ; pH = 2)	77
Şekil 4.18.	İlk ilaç konsantrasyonunun Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin PAC ile adsorpsiyonu üzerine etkisi (Adsorban dozu = 0.5 g L^{-1} , pH = 2, PARA için pH = 12)	78
Şekil 4.19.	Adsorban dozunun DIC, IBU ve PARA'nın PAC ile giderilmesine etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2, PARA için pH = 12)	78
Şekil 4.20.	pH 2'de İbuprofen, Diklofenak ve Parasetamolün üç ilaç dozu için OPBC ve PAC üzerine giderim verimleri.....	79

Şekil 4.21.	(a) Yalancı-birinci dereceden kinetik, (b) Yalancı-ikinci dereceli kinetik (DIC = 2, 5, 10 mgL ⁻¹ ; OPBC dozu = 0.5, 0.25, 0.1 g L ⁻¹ ; zaman = 2 saat; pH = 2).....	81
Şekil 4.22.	Diclofenac için kinetik modellerin q_e hesaplanan ile q_e deneysel değerlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 4.23.	(a) Yalancı-birinci dereceden kinetik model, (b) Yalancı-ikinci dereceden kinetik model (IBU = 2, 5, 10 mg L ⁻¹ ; OPBC dozu = 0.5, 0.25, 0.1g L ⁻¹ ; zaman = 2.6 saat; pH = 2).....	83
Şekil 4.24.	IBU için kinetik modellerin q_e hesaplanan ile q_e deneysel değerlerinin karşılaştırılması.....	84
Şekil 4.25.	(a) Yalancı-birinci dereceden kinetik, (b) Yalancı-ikinci dereceli kinetik (PARA = 2,5,5, 10 mg L ⁻¹ ; OPBC dozu = 0,5, 0,25, 0,1 g L ⁻¹ ; zaman = 3 h; pH = 12).....	86
Şekil 4.26.	PARA için kinetik modellerin q_e hesaplanan ile q_e deneysel değerlerinin karşılaştırılması.....	87
Şekil 4.27.	(a) Yalancı-birinci derece den kinetik model (b) Yalancı-ikinci dereceden kinetik model (İlaç dozu = 2 mg L ⁻¹ ; PAC dozu = 0.5, 0.25, 0.1 g L ⁻¹ ; zaman = 0.8 saat (PARA ve IBU), 2.1 saat (DIC), pH = 2 (IBU ve DIC), 12 (PARA).....	88
Şekil 4.28.	PAC üzerine adsorbe edilen üç ilaç için, kinetik modellerle hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerlerinin karşılaştırılması.....	90
Şekil 4.29.	OPBC ve PAC üzerine adsorbe edilen üç ilaç için Langmuir izoterm (a) ve Freundlich izoterm (b) grafikleri.....	92
Şekil 4.30.	Nanofiltrasyon ve adsorpsiyon ile ilaçların optimum giderilmesi.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Türkiye'nin su kaynakları potansiyeli (Dilek vd, 2007; SHW, 1997)..	2
Çizelge 1.2.	Türkiye'de çalışan atıksu arıtma tesisi tipleri.....	4
Çizelge 1.3.	Basınçla çalışan nanofiltrasyon membran işlemlerine ve özelliklerine genel bakış (Van der Bruggen vd, 2002).....	13
Çizelge 1.4.	Birim arıtma işlemleri ve ilaçların uzaklaştırılmasındaki işlemler (Snyder vd, 2003).....	20
Çizelge 2.1.	NF membranların MWCO ve bileşimleri ile seçilen ilaçların giderimi (%).....	35
Çizelge 2.2.	İlgili ilaçların (İbuprofen, Parasetamol, Diklofenak) literatürde bildirilen tarımsal atıklardan hazırlanan biyokömürlere adsorpsiyonu.....	36
Çizelge 3.1.	Analjezik grubundan üç ilacın fizikokimyasal özellikleri, (Steroid olmayan anti-enflamatuar ilaç (NSAID) (Padhye vd, 2011; Feng vd, 2013; Albero vd, 2014; Ding vd, 2011).....	38
Çizelge 3.2.	Nanofiltrasyonda kullanılan membranın özellikleri.....	39
Çizelge 3.3.	PAC'ın fiziko kimyasal özellikleri (Toz Aktif Karbon).....	43
Çizelge 3.4.	RL Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	50
Çizelge 4.1.	N ₂ adsorpsiyonu ile belirlenen OPBC ve PAC'nin fiziksel özellikleri	63
Çizelge 4.2.	Diklofenak için yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece Kinetik parametreler.....	80
Çizelge 4.3.	İbuprofen için Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece modeller için kinetik parametreler.....	84
Çizelge 4.4.	Parasetamol için Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik model parametreleri.....	85
Çizelge 4.5.	Toz Aktif Karbon için Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece modelleri için Kinetik parametreler.....	89
Çizelge 4.6.	Langmuir ve Freundlich denklemlerinin doğrusal olmayan formları kullanılarak elde edilen izoterm parametreleri.....	91

1. GİRİŞ

Son yirmi yılda, su kıtlığı koşulları nedeniyle, suyun yeniden kullanımı entegre su kaynakları yönetiminde önemli bir unsur haline gelmiştir. Atık su arıtımının işlenmesi kolaydır ancak atık suyun yeniden kullanımı için bu kalite yeterli değildir bu nedenle ileri arıtım yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Asano vd, 2007). Suyun geri kazanım uygulamaları, ilaç ve endokrin bozucu maddeler gibi mikro kirleticilerin birçoğu için sağlık temelli bir kritere ihtiyaç duymaktadır (Kampa vd, 2010). Dünyadaki en kabul edilebilir ve atıksuyun yeniden kullanım faaliyetleri dört kategoriye ayrılmıştır: 1) tarımsal sulama, 2) akiferin şarj edilmesi, kentsel, eğlence ve çevresel kullanımlar, 3) soğutma ve 4) yukarıdakilerin kombinasyonlarını içeren çok amaçlı planlar (Huertas vd, 2008). Şimdiye kadar, Türkiye'deki atıksuyu değerlendirme ve yeniden kullanımı yaygın değildir, oysa ki Türkiye'nin atık suyu yeniden kullanım potansiyeli çok fazladır.

1.1. Atık Su Kullanımının Önemi

2030 Su Araştırma Grubu'nun (2009) öngördüğü gibi, mevcut su kullanım oranı ile, 2030 yılında yıllık küresel su ihtiyacı 6900 milyar m³ olacağı yönündedir. Bunun, toplam erişilebilir su kaynağının % 64'ünden (4200 milyar m³) fazla olması, iklimi kötüleştirebileceği anlamına gelmektedir (2030 WRG, 2009). Türkiye'nin toplam, teknik ve ekonomik olarak kullanılabilir yüzey ve yeraltı su potansiyeli 112 milyar m³ 'tür. Türkiye sınırları içerisinde bulunan nehirlerden gelen su 96 milyar m³ (% 86), ülke sınırları dışından gelen dış nehirlerden 3 milyar m³ (% 3) ve yer altı su kaynaklarından 12 milyar m³ 'tür (% 11). Türkiye'nin su kaynağı potansiyeli çizelge 1.1 'de verilmiştir.

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), 2030 yılına kadar Türkiye'nin nüfusunun 100 milyona ulaşma ihtimaline karşı, kişi başına düşen suyun mevcudiyetinin 1.120 m³/yıl'a düşeceğini öngörmüştür (Gurel vd, 2006; TSI, 2008). Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (IPCC), güney Avrupa ve Akdeniz havzalarında yıllık yağışlarda % 12'lik bir düşüş öngörmektedir. Bu durum, Türkiye'deki nehirlerin su potansiyelinin de azalabileceği anlamına gelmektedir (IPCC, 2007; Durdu, 2010). Ocak vd (2013) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin yıllık kaynaktan su kullanımının, yıllık yenilenebilir su miktarının % 20'sini

gececeğini bildirilmiştir. Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü'ne göre, Türkiye fiziksel su kıtlığına yatkın durumda olabilir, çünkü nehir akışının ve artezyen akışının % 60'ından fazlası ülkenin ihtiyaçlarını karşılamak için kullanmaktadır (Doğdu ve Sagnak, 2008). Birleşmiş Milletler'in Su Programı da, bahsi geçen planda, 2005-15'te, yaklaşık 1,2 milyar insanın fiziksel kıtlık alanlarında yaşadığını ve 1,6 milyar insanın (dünya nüfusunun dörtte biri) ekonomik su kıtlığıyla karşı karşıya kaldığını belirtmiştir (UN, 2013; Segrave vd, 2007). Türkiye büyük yüz ölçümüne sahip bir ülke olup her bölgede aynı iklim koşulları yaşanmamaktadır ve bu nedenle araştırmacılar bu bölgelerdeki su kaynaklarının aynı seviyede olmadığını ifade etmektedirler (Önol ve Ünal, 2014). Türkiye genel olarak yeterli suya sahip olmasına rağmen, gerçek ihtiyaçları karşılamak için su her zaman bulunamamaktadır. Ortalama yıllık yağış, buharlaşma ve yüzeysel akış çok değişkendir (Kendirli vd, 2005).

Çizelge 1.1. Türkiye'nin su kaynakları potansiyeli (Dilek vd, 2007; SHW, 1997)

Kaynak	Değeri
Yıllık ortalama yağış	643 mm/year
Türkiye'nin toplam arsa alanı	783.577 km ²
Yıllık yağış	501 milyar m ³
Buharlaşma	274 milyar m ³
Yeraltı suyu sızıntısı	41 milyar m ³
Yüzey suyu	
Yıllık akış	186 milyar m ³
Kullanılabilir yüzey suyu	98 milyar m ³
Yeraltı suyu	
Yıllık içme suyu miktarı	14 milyar m ³
Toplam mevcut su (net)	112 milyar m ³
Geliştirme durumu	
Sulamada kullanılan	32 milyar m ³
İçme suyunda kullanılan	7 milyar m ³
Endüstride kullanılan	5 milyar m ³
Toplam su tüketimi	44 milyar m ³

Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü (IWMI) su kıtlığı göstergelerine bakıldığında, Türkiye'de su kıtlığı yoktur ya da çok az miktarda vardır. 2025'te beklenen su talebi,

mevcut tüketiminin yaklaşık yüzde 183'üdür. Ancak, son yıllarda bile bölgesel su kıtlıkları Türkiye'de meydana gelmektedir (Seckler vd, 1998). Su kaynaklarının doğru yönetilmemesi, dengesiz su kaynakları dağılımı, son on yılda ki nüfus artışı (1960'larda 28 milyondan şu anda neredeyse 80 milyona kadar) nedeniyle Türkiye artık su konusunda neredeyse yetersizdir. Türkiye'nin mevcut sulama ihtiyaçlarını sürdürmek için yenilenemeyen yeraltı sularını kullanması, 1960'lardan bu yana üç katına çıkmıştır (Ocak vd, 2013). Türkiye'nin toplam su talebinin % 74'ü tarımsal sulamada, % 15'i eve ait ve % 11'i endüstriyel amaçlı kullanılmaktadır (FAO, 2009).

1.2. Türkiye'deki Suyun Değerlendirilmesi, Geri Dönüşümü ve Yeniden Kullanımı Durumu

Su geri kazanımı, yağmur suyunun, endüstriyel atık suyun ve belediye atık sularının faydalı kullanımı için arıtılmasını ifade eder (NRC, 2012). Atık su arıtma tesisleri koagülasyon, flokülasyon, çökeltme, kum filtrasyonu, dezenfeksiyon ve ozonlama (ileri arıtma tesisleri) gibi geleneksel arıtma yöntemlerini kullanır (Xia vd, 2004; Sarkar vd, 2007). Bununla birlikte, geleneksel su arıtma tesisleri, toksin, böcek ilacı, farmasötik, arsenik ve herbisit gibi ortaya çıkan kirleticilerin (mikro kirletici maddelerin) bir kısmını giderebilmekte veya hiçbirini giderememektedir (Harisha vd, 2010; Radjenović vd, 2008). Türkiye'nin konvansiyonel atık su arıtma tesisleri ülke genelinde mevcuttur ancak su kalitesi nedeniyle, yeniden kullanım amacıyla kullanılamaz.

Türkiye'de 81 şehir var, başlangıçta atık su arıtma tesisinin hiçbirisi suyun yeniden kullanımı amacıyla inşa edilmemiştir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, önceki bir eylem planını kullanmasına rağmen 2015-2023 yılları için atıksu arıtımı adına yeni bir eylem planı hazırlamıştır (WWTAP, 2015). Eylem planında KOİ, NH₄-N, NO₃-N, TP, organik ve inorganik kirlilik gibi parametreler tartışılmıştır. 1990'larda geleneksel aktif çamur sistemi kullanılmış, ancak 2005'ten sonra azot ve fosfor giderimi için biyolojik tesislerin inşası yaygınlaşmıştır. Türkiye'de uygulanan en yaygın atık su arıtma yöntemleri; ön arıtım, mekanik (birincil) arıtım, biyolojik (ikincil) ve ileri arıtım yöntemleridir. Kentsel atık suyun toplanması ve daha sonra uygun bertaraf yöntemleriyle (kabul edilen standartlara göre) arıtılarak deşarjı, belediyelerin sorumluluğundadır. Mevcut 597 atıksu arıtma tesisi

arasında 303'ü ikincil arıtma, 13'ü birincil arıtma (fiziksel/fizikokimyasal arıtma), 40'ında derin deniz deşarj teknikleri, 40 küçük arıtma tesisi (MBR'ler gibi küçük üniteler), 124'ü doğal arıtma (Fitoremediasyon, inşa edilmiş sulak alanlar, lagünler ve gölet sistemleri) ve 77 ünite ileri arıtma (ters osmoz) sahiptir. Mevcut durumdaki tesislerde yaklaşık 14 m³ atıksu arıtılmaktadır. (WWTAP, 2015).

Son yıllarda, geleneksel arıtma işlemleri yerine, bazı durumlarda membran işlemlerinin (MBR) ve dezenfeksiyon ünitesinin kullanımı da göz önünde bulundurulmaktadır. Ultraviyole ışınlarıyla dezenfeksiyondan sonra arıtılmış atık su farklı amaçlar için yeniden kullanılabilir. Nüfusa göre Türkiye'de üç ana tip arıtma tesisi yaygındır: küçük topluluklar için, dengeleme havuzları (<20.000 kişi), orta ölçekli topluluklar için damlatmalı filtre ve büyük bir topluluk için aktif çamur veya havalandırılmış aktif çamurdur (Bdour vd, 2009; WWTAP, 2015). Türkiye'de en yaygın kullanılan arıtma tesisi türlerinin ve şemalarının tanımı çizelge 1.2 'de verilmiştir. İleri oksidasyon işlemleri (AOP'ler), nanofiltrasyon (NF) ve Aktif karbon (AC) gibi gelişmiş yöntemlerde, farmasötikler gibi organik mikro kirleticilerin giderimi dikkate alınmıştır

Çizelge 1.2. Türkiye'de çalışan atıksu arıtma tesisi tipleri

Arıtma/İşlem Yöntemi	Açıklama
İkincil Atıksu Arıtımı	P ve N giderimi sağlanmakta, çift filtrasyon ve klor ile dezenfeksiyon işlemleri kullanılmakta, geri kazanım, kentsel uygulamalar, yeşil peyzaj alaları ve endüstriyel işlemlerde kullanımı söz konudur.
Yüksek Kaliteli, İkincil Atıksu Arıtımı	P ve N giderimi sağlanmakta, çift membran filtrasyonu (MF veya UF/RO) ve UV ile dezenfeksiyon işlemleri uygulanmaktadır. Arıtılmış yüksek kaliteli su, birçok uygulamada (endüstriyel,kentsel vb.) tekrar kullanılmaktadır.
Dezenfeksiyon	İkincil atık su arıtımı ve ardından klorlama işleminden sonra arıtılmış suyun, sulama için kısıtlı koşullar altında tekrar kullanılmasını sağlamaktadır.
Membran Biyo Reaktörü (MBR)	Evlerde tekrar kullanılmak üzere atık suların MBR sistemi tarafından küçük çapta arıtılmasıdır. (örneğin, tuvalet sifonu olarak).

Arıtma/İşlem Yöntemi	Açıklama
Toprak Akifer Arıtımı	P ve N gideriminden sonra, boruların yardımı ile toprağa sızdırma işleminden sonra, çıkarılan su sınırsız sulama için kullanımı sağlanmaktadır.
İnşa Edilmiş Sulak Alanlar	Doğal bir arıtma aşaması olarak inşa edilmiş sulak alanlar tarafından P ve N giderimi sağlanmaktadır. Arıtılmış atık su, doğanın korunması veya tarım için elverişli olmaktadır.
Lagün/Gölet sistemleri	Atık suların lagünlerle arıtılması, Akdeniz ülkelerinde kullanılan ve klorlamadan sonra sınırlı sulama için uygulanan bir yöntemdir.
Paket Arıtma	Önceden tasarlanmış, fabrika ve sahada inşa edilmiş konfigürasyon sistemlerinden oluşan aerobik ve biyolojik atık su arıtma sistemlerinden oluşmaktadır. Endüstrinin, ticari tesislerin, belediyelerin ve özel durumların ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılmaktadır. Paket arıtıma, günde 1.000 galondan günde beş milyon galon'a kadar taşıma kapasitesine sahiptir.
Derin Deniz Deşarjı	Boru hattı veya tünel yardımı ile deniz suyu altındaki kentsel, endüstriyel atık suların deşarjı sağlanmaktadır. kentsel atık sularda, atık sular birincil işlemlerle veya işlem görmeden deşarj edilmektedir.

1.3. Suyun Yeniden Kullanım Uygulamalarında Önemli Kirleticiler

Su Kirlenme riski ve kontrol önlemleri, su kaynağına ve kirleticilere bağlıdır. Üç sınıf bileşen, suyun yeniden kullanımı konusunda özel bir öneme sahiptir; Patojenler gibi, atık su ve yağmur suyunun organik bileşenlerini (farmasötikler, endüstriyel kimyasallar, böcek ilaçları, kullanılmış ev temizliği kimyasalları, kişisel bakım ürünleri ve diğer kalıcı kirleticiler) ve inorganik bileşenleri (ağır metaller) bu sınıflardandır (Pedrouzo vd, 2011)

1.3.1. Organik Mikro Kirleticiler

Su ortamında organik mikro kirleticilerin oluşumu küresel bir sorun olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda, son yirmi yıldan beri gittikçe artan bir şekilde tespit edilebildikleri için “yeni ortaya çıkan kirleticiler” sınıfına girmektedirler. Araştırmalar, su döngüsünde, özellikle atık su arıtma tesislerinde ve yüzey sularının atık sularında, ilaçların, kişisel bakım ürünlerinin ve endüstriyel kimyasalların varlığının, $\mu\text{g/L}^{-1}$ 'den ng/L^{-1} 'ye kadar düşük

konsantrasyonlarda olduğunu göstermiştir (Ternes, 2006; Heberer, 2002; Kolpin vd, 2002; Schwarzenbach vd, 2006; Roig, 2010). Antibiyotikler, antienflamatuarlar, antiromatikler, analjezikler, antidepresanlar, antiepileptikler, anti-konvülzan, betablokerler, kontraseptifler, iyotlanmış kontrast madde ve lipid düzenleyicileri gibi farklı sınıflardaki farmasötik ajanlar (Snyder vd, 2003; Ternes and Joss, 2006; Roig 2010) tespit edilmiştir ve giderek daha hassas analitik yöntemlerle, hemen hemen her ilaç ajanının ve metabolitlerinin, su ortamında ve sediman, toprak ve çamur gibi diğer ilgili bölümlerde de bulunması beklenmektedir (Sanderson vd, 2004). Farmasötik'lerin moleküler ağırlığı 200 - 500 ila 1000 Da arasındadır. Farmasötikler arasında, steroid olmayan antienflamatuar ilaçlar (NSAID'ler), sucul ortamlarda sıklıkla görüldüğünden, potansiyel bir çevresel kirleticidir. NSAID'ler, ibuprofen, diklofenak ve parasetamol gibi analjezik, antipiretik ve anti-enflamatuar etkileri olan ilaçlardır.

1.4. Çalışma için Seçilmiş Organik Mikro Kirleticiler

Bu çalışmada nanofiltrasyon ve portakal kabuğu biyokömür veriminin araştırılması için aktif bileşik (PhACs) olarak, 3 farmasötik seçilmiştir. Bileşikler, moleküler ağırlık, polarite ve yük durumları göz önüne alınarak belirlenmiştir. Seçilen mikro kirleticilerin genel görünümü ve kimyasal yapıları çizelge 3.1'de verilmiştir. İbuprofen, Parasetamol ve Diklofenak en sık kullanılan ağrı kesicilerdir ve neredeyse her evde bulunmaktadır. Biyolojik gideriminin etkili olmamasından dolayı, biyolojik arıtma işlemleriyle arıtım çok düşüktür. Bunların, iz düzeylerde yüksek çevresel risk taşıyan bileşikler olduğu tespit edilmiştir (Wols vd, 2013). Farmasötikler, biyolojik olarak aktif olacak şekilde tasarlanmış ve hedef olmayan organizmaları da etkileyebilmektedirler (Padhye, vd, 2014). İbuprofen, parasetamol ve diklofenak gibi anti-enflamatuar ilaçların bakterilere toksik olduğu bilinmektedir (Hinson vd, 2004; Prescott vd, 1980; Kolpin vd, 2002). 2011 yılında “Fierce Pharma” dan bir rapor da, küresel olarak en çok kullanılan parasetamol 1. İbuprofen 5. ve diklofenak 12. molekül olarak listelemiştir (Eric, 2011).

1.4.1. İbuprofen

Bu yaygın nonsteroidal anti-enflamatuar ilaç (NSAIDs), öncelikle küçük ağrı, ateş ve enflamasyonu tedavi etmek için kullanılır. İbuprofen, enflamasyona neden olan

prostaglandin sentezini inhibe ederek çalışır (Britannica, 2012). Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca ibuprofen üzerinde önemli ölçüde daha nicel araştırmalar yapılmıştır. Bir çalışma, İbuprofenin % 77-85'inin idrarla atıldığını göstermiştir (Rainsford, 1999). 2002'de, yüzlerce farklı ilacı test etmek için Amerika Birleşik Devletleri'nde 139 nehir üzerinde bir çalışma yapılmıştır (Kolpin vd, 2002). Test edilen nehirlerin % 9,5'inin içinde minimum ibuprofen izleri olduğu ve minimum konsantrasyonun $0,018 \mu\text{gL}^{-1}$ ve en fazla yaklaşık $1,0 \mu\text{gL}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmadan sadece beş yıl sonra, Amerika'daki aynı nehirler test edilmiş ve konsantrasyonun 2002'den daha fazla $1,0 \mu\text{gL}^{-1}$ 'ye yakın olduğu bulunmuştur. Almanya'da aynı dönemde, aynı ilaçların çoğunu içeren atık sular ile ilgili bir çalışma yapılmış ve ibuprofen, ortalama $0.22 \mu\text{gL}^{-1}$ konsantrasyonda bulunmuştur (Heberer vd, 2002). ABD'de başka bir çalışmada atık su ve geri kazanılmış su kaynaklarında $0.90 - 2.11 \mu\text{gL}^{-1}$ ibuprofen ve içme suyunda yaklaşık $1.35 \mu\text{gL}^{-1}$ bulunmuştur (Sirocki vd, 2013).

1.4.1.1. İbuprofen'in Zararlı Etkileri

İbuprofen gibi ilaçların çevrede bulunma riskleri henüz tam olarak bilinmemektedir. Bulunan nispi miktarlarda ibuprofen oldukça küçük olsa da, bir organizmanın sindirim sisteminde metabolize olurken ilacın değişime uğradığını bilmek gerekmektedir. İbuprofen metabolitleri arasında hidroksi ve karboksibuprofen bulunur (Nikolaou vd, 2007). Suda yaşayan yaşam hakkında ibuprofen konsantrasyonlarının bu türleri nasıl etkileyebileceğini aramaya yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İbuprofen bazı midye ve balık türlerinde genetik ve sistematik zarara neden olabilir (Ericson, vd, 2010). *Gammarus pulex*'in ibuprofen nedeniyle, $10 - 100 \mu\text{gL}^{-1}$ aralığında bile davranışsal tepkilerinde önemli bir değişiklik olduğunu tespit etmiştir. Bir siyanobakteri, *Synechocystis* sp., spesifik olarak ördek otu, (*Lemna minor*) adında bir su bitkisi türü ile birlikte ele alınmıştır (Zuccato vd, 2005). İki organizmada doğal olmayan büyüme, farklı konsantrasyonlarda büyüme yeteneğini test etmişlerdir. *Synechocystis*, tüm ibuprofen konsantrasyonlarında güçlü ve hızlı bir büyüme göstermiştir. Öte yandan *Lemna*, üssel azalan bir şekilde büyüme yeteneğinin azaldığını göstermiştir. Küçük bir ekosistemde, bir organizmanın kaybı, ekosistemdeki diğer tüm organizmalar için felaket anlamına gelmektedir. Bir çalışmada ayrıca, su ortamında yararlı mikro-yeşil alglerin (*Chlorella vulgaris*) büyümesinin inhibe

edildiği de tespit edilmiştir (Rubasinghege, vd, 2018). İnsanlarda, ibuprofenin uzun süreli kullanımı endişelerin artmasına sebep olmuştur. Birçok sağlık uzmanı ibuprofenin gastrointestinal, kardiyovasküler, böbrek ve beyin koşullarına neden olabileceğinden de endişe duyulmaktadır. İbuprofen'e maruz kalmak endokrin hücrelerde baskıya neden olur; bu da ters üreme ve fiziksel sağlık bozukluklarına yol açmaktadır (Kristensen vd, 2018).

1.4.2. Parasetamol

Asetaminofen olarak da bilinen Parasetamol, antipiretik ve analjezik özelliklerinden dolayı küresel olarak doktor reçetesine ihtiyaç duyulmadan kullanılan ilaçlardan biridir (Lourenção vd, 2009; Solé vd, 2010; Yang vd, 2008; Xu vd, 2008). Suda orta derecede ve alkolde kolayca çözünen beyaz, kokusuz, kristalin bir tozdur. Genellikle, NSAIDs olarak sınıflandırılmamaktadır çünkü belirgin bir anti-enflamatuar etki göstermemektedir (Rossiter, 2014). Normal dozajlarda uygulanan parasetamol hızlı bir şekilde idrarla, toksik olmayan metabolitlerle sonuçlanır (Patel vd, 1992). Şah ve diğerlerine (2011) göre parasetamol; asit, baz, ısı ve oksidatifliğe maruz kaldığında bile bozulmamaktadır (Shah vd, 2011). Parasetamol genellikle küçük konsantrasyonlarda ($\mu\text{g L}^{-1}$) bulunur. Nehirler/göller gibi doğal suların yaklaşık % 75'inde (Stackelberg, 2007) tespit edilmiştir. Avrupa atıksu tesislerinde parasetamolün konsantrasyon değeri , $6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ternes, 1998), ABD doğal sularında $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kolpin vd, 2002) ve Tyne Nehri, İngiltere'de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ 'in üstünde (Roberts vd, 2006) bulunmuştur. Buna rağmen, parasetamolün organizmalardaki potansiyel etkileri üzerine ekotoksikolojik çalışmaların sayısı halen azdır.

1.4.2.1. Parasetamol'un Zararlı Etkileri

Parasetamolun çevrede bıraktığı olumsuz etkisi, sucul ortamdaki varlığından kaynaklanmaktadır. Parasetamolun olumsuz etkileri temel olarak, DNA ve RNA hasarı, membran lipidlerinin oksidasyonu ve bazı grupların hücresel proteinler üzerinde modifikasyonu gibi toksik etkilere neden olan metabolitlerinden (Farre vd, 2008) kaynaklanmaktadır ve bu durum, nekroz ve hücresel ölümle sonuçlanmaktadır (Cover vd, 2006). Asetaminofen'in tipik bozunma ürünü, aminofenoldür ve aminofenol, hücrelerin erken ölümü olan nekrozla sonuçlanabilir. Bir çalışmada, asetaminofen'in kurbağa yavruları, Rana pipenlerin (Kuzey Leopard kurbağa), üzerindeki ekolojik etkileri

sıralanmıştır. Birkaç kurbağa yavrusu, çeşitli asetaminofen konsantrasyonlarına maruz bırakılmış ve suyun altında veya üstünde hareketsiz halde durdukları görülmüştür (Melvin, 2016). Parasetamol, yüksek dozlarda oldukça toksiktir ve hem hayvanlarda hem de insanlarda meydana gelebilecek bir durum olan hepatotoksiklere neden olmaktadır (Lourenção vd, 2009; Solé vd, 2010; Yang vd, 2008; Xu vd, 2008; Jaeschke ve Bajt, 2005).

1.4.3. Diklofenak

Diklofenak, steroid olmayan antienflamatuar ilaçlara (NSAID'ler) ait etkili bir ilaçtır. Vücutta inflamasyon ve ağrıya neden olan hormonları azaltarak çalışmaktadır. Bu farmasötik, oral yoldan, enjeksiyon şeklinde ve dış kullanım için krem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bazı Atıksu Arıtma Tesislerinden gelen atık sular, düşük giderim oranları ve düşük biyolojik parçalanma nedeniyle yüksek konsantrasyonlar içerdiği belirtilmiştir (Vieno ve Sillanpää, 2014). Atıksu tesislerden dolayı Alman nehirlerinde maksimum $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ DIC konsantrasyonu tespit edilmiştir (Ternes, 1998), ve Barcelona, İspanya yeraltı suyunda 290 ng L^{-1} ölçülmüştür (López-Serna vd, 2013). Atık su arıtma tesislerinde, Atık su giriş ve atık su çıkış arasında diklofenak konsantrasyonlarının % 11 ve % 28 oranında azaldığı gözlemlenmiştir (Ericson vd, 2010; Cuklev vd, 2011) ve bazı durumlarda ise atık su konsantrasyonlarının, atık su girişindeki oranlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Zorita vd, 2009). Bakteriler, ilk ilacı, metabolik süreçler nedeniyle, atık su içinde konjuge bir formda kısmen bulundurur (Pérez ve Bacelo, 2008), bu durum diklofenakın çevreye yeniden salınmasına neden olmaktadır (Zorita vd, 2009). Ayrıca, diklofenakın atıksu arıtma tesisleri içindeki mikrobiyal toplulukları değiştirebileceğini de öne sürülmüştür (Kraigher vd, 2008).

1.4.3.1. Diklofenak'ın Zararlı Etkileri

Diklofenak, böbrek ve gastrointestinal dokulara zarar veren en toksik anti-enflamatuar ilaçlardandır (Haap vd, 2008). Böbrek yetmezliğine neden olan diklofenak kalıntıları, oryantal beyaz sırtlı akbaba popülasyonunda > % 95'lik bir düşüşün ana nedenidir (Swan vd, 2006; Das vd, 2011). Ayrıca, sucul ortamda $1 \mu\text{g L}^{-1}$ diklofenak, 2004 yılında Schwaiger vd, tarafından yapılan çalışmada, Gökkuşluğu alabalığının karaciğer, böbrek ve solungaçlarına zarar verdiği tespit edilmiştir. Diklofenak ve metabolitlerin, balıklarda ve

midyelerde biyolojik olarak biriktiği gözlemlenmiştir (Ericson vd, 2010; Brozinski vd, 2013; Triebkorn vd, 2007). Diklofenak'ın toksik etkileri, yumurta ve embriyoların zarar görmesi (Hallare vd, 2004) ve genlerin mutasyona uğraması (Cuklev vd, 2011) gibi durumlar söz konusu olmaktadır. Örneğin, Yeşil yengeçlerde (*Carcinus maenas*) düşük konsantrasyonda ($10 \mu\text{gL}^{-1}$) diklofenakta osmoregülasyonun bozulmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Eades ve Waring, 2010). Biomarker kullanılarak daha yeni çalışmalar yapılmış ve deniz yaşamında oksidatif stres, solungaç ve sindirim bezi zararı, değişmiş proteinler, bozulmuş immünolojik sistem ve enerji metabolizması değişiklikleri gibi çeşitli olumsuz durumların diklofenaktan kaynaklandığı bulunmuştur (Turja vd, 2015, Mezzelani vd, 2016).

1.5. Atıksuyun Yeniden Kullanım Kılavuzları ve Mevzuatı

İlaçlar da aktif olan bileşiklerin çoğu için bilimsel temelli standartların üretilmesi oldukça karmaşıktır, ancak yüksek kalitede yeniden kullanım uygulamalarında uzaklaştırılması gereken istenmeyen kirletici maddelerin kabul edilmeleri önemlidir. Türkiye'de, arıtılmış atık suyun, sulama suyu olarak kullanımına ilişkin kanun ve yönetmelikler, Ek 7'de 20.03.2010 tarih ve 27527 sayılı Atıksu Arıtma Tesisi Prosedürlerine ilişkin Teknik Bildirimde sunulmuştur (Official Gazette, 2010). Aynı bildiri, arıtılmış atık suyun endüstriyel işlemlerde yeniden kullanılması için de kılavuz olmaktadır (endüstriyel soğutma). Daha önce bu düzenlemeler Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Yönleri Bülteni'nde, Referans No: 20748, 1991'de yayınlanmıştır (WPCR, 1991). 2015-2023 Atıksu Arıtımı Eylem Planında (WWTAP, 2015), mevcut atıksu arıtma tesislerinin ihtiyaçlara göre atık suyun tekrar kullanılması için arıtılmaları gerektiği vurgulanmıştır fakat özellikle mikro kirletici maddeler için uygulanması gereken prosesler henüz belirlenmemiştir.

Uluslararası olarak, Avustralya Ulusal Sağlık ve Tıbbi Araştırma Konseyi, ilaçların güvenli bir şekilde imha edilmesine yönelik bir politika izlemektedir. Buna göre, farmasötik atık yakılmalı ve atık depolama alanlarına gönderilmemeli veya kanalizasyona boşaltılmamalıdır (NHMRC, 1999).

Su Çerçve ve Direktifi (WFD), yeni kritik bileşiklerin dahil edilmesini sağlamak için tehlikeli maddeler listesinin periyodik olarak gözden geçirilmesini talep etmektedir. İlaçlar henüz Avrupa mevzuatında yer almamakla birlikte, bazı üye devletler, suda ki eser miktardaki ilaçların eser konsantrasyonları konusunu incelemeye başlamıştır. Önlem prensibine dayanarak Almanya, yüzey sularındaki farmasötikler gibi yeni ortaya çıkan birçok mikro kirleniciye EQS olarak 0,1 µg / L uygulamaktadır. İsviçre Federal Çevre Dairesi, İsviçre su koruma yönetmeliğini değiştirmeyi önermiş ve atık su arıtımı sırasında % 80 oranında azaltılması gereken beş gösterge bileşeni seçmişlerdir (Karbamazepin, diklofenak, sülfametoksazol, benzotriazol ve Mecoprop). Federal Çevre Dairesi (FOEN) İsviçre, 2006 yılında “Micropoll stratejisi” ni başlatmış ve Diklofenak'ın, belediye atık sularından % 80'e kadar giderilmesi amaçlanmıştır (FOEN, 2012).

1.6. Atıksuyun Yeniden Kullanımında Membran Teknolojisi

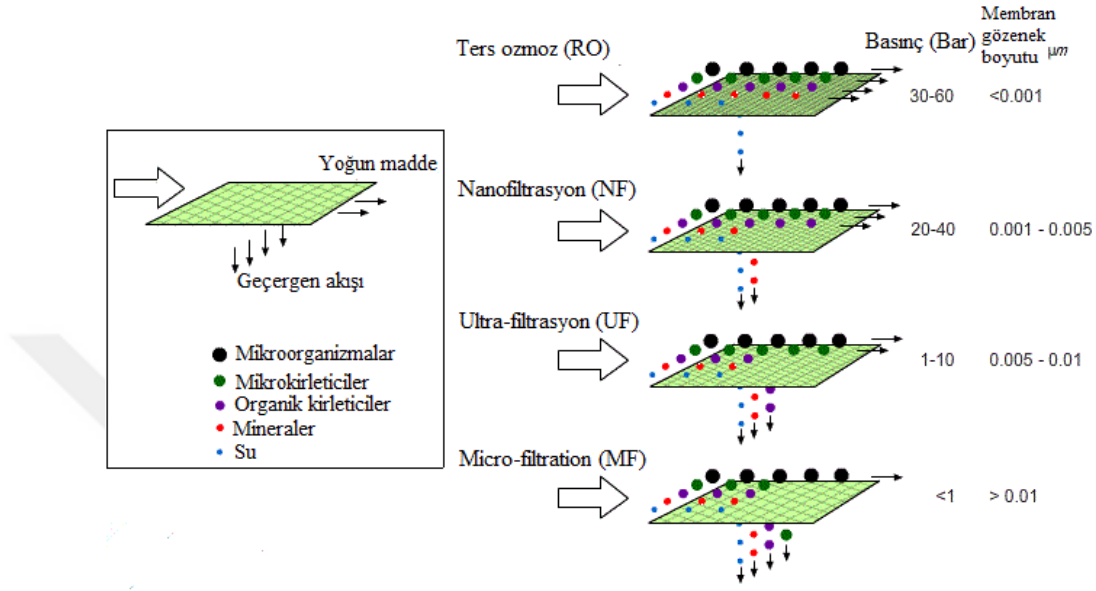
Membran işlemleri şu anda yaygın olarak kullanılmakta ve ikincil ve üçüncül belediye atık sularının arıtılması yoluyla çeşitli su niteliklerinin geri dönüşümü için bir araç olarak uygulanmaktadır.

Membran, 'yarı geçirgen bir ince malzeme tabakası olarak tanımlanır ve membran boyunca kuvvet uygulandığında malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre filtre etmektedir (Radjenović vd, 2008). Membranlar organik polimerler, metaller, seramikler, kimyasal tabakalar, sıvılar ve gazlardan oluşabilir (Johns, 2000). Kirlenicilerin membran tarafından giderim derecesi; gözenek boyutu (Yangali Quintanilla, 2010), şekli ve içerisinde ki yüke (Van der Bruggen vd, 2002) göre belirlenmektedir. Membranlar, şekil 1.1'de gösterildiği gibi, ayırma mekanizmasına göre, mikro filtrasyon (MF), ultra filtrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) olarak dört tipte sınıflandırılabilir.

1.6.1. Nanofiltrasyon

NF membranlarının gözenek boyut UF'ninkinden daha küçüktür, tipik olarak yaklaşık 1 nm'dir; bu, yaklaşık 300 Da moleköl ağırlığı olan çözünmüş bileşiklerin giderimi için kullanılmaktadır. Farmasötiklerin, böcek ilaçlarının, endokrin bozucu maddelerin ve diğer organik kirlenici maddeler gibi iz organiklere karşı etkili bir bariyer görevi görmekte

(Yangali-Quintanilla vd, 2010) ve genel olarak içme suyu standartlarının % 96'sını başarıyla elde etmektedir (Zhang vd, 2004).



Şekil 1.1. Basınçla çalışan membranların sınıflandırılması ve şematik gösterimi

Öncelikle, Şekil 1.2'de gösterildiği gibi, Üç etkileşim, çözünen maddelerin membran tarafından uzaklaştırılmasını etkilemektedir. 1) sterik engel etkisi, 2) şarj itme/Donnan etkisi ve 3) çözünen, çözücü ve membran arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlerdir (Bellona vd, 2004; Radjenovi vd, 2008; Verliefde vd, 2009). Polimerik NF membranları, atık sularda bir yüzey yüküyle sonuçlanan karboksilik veya sülfonik asit gruplarını içermektedir. Yük, membran ve çözelti arasındaki denge, bir elektrik potansiyeli (Donnan potansiyeli) ile karakterize edilmektedir. Bu mekanizma (Donnan potansiyeli), membranın gözenek boyutunun altında bir büyüklükteki iyonların giderilmesini sağlamaktadır. Nötr iz organiklerinin NF ve RO membranları tarafından giderilmesinin boyut farketmeksizin etkilendiği düşünülmektedir. Polar iz organiklerinin giderimi, yüklü membranlarla Donnan etkisinden kaynaklanmaktadır (Bartels vd, 2005).

NF, endüstriyel, tarımsal ve içilebilir kalitede su üretmeyi amaçlayan, suyun yeniden kullanım uygulamaları için etkili bir sistemdir (Bellona vd, 2007). NF sistemleri, MF/UF'ye kıyasla daha iyi bir su kalitesi sağlamaktadır. Ters ozmoz membranları ise düşük

geçirgenliktedir ve yüksek basınç gerektirir bundan dolayı çok fazla enerji harcamaktadır. Dolayısıyla, NF gibi membranlar düşük basınç gerektirir ve RO'ya kıyasla yüksek akı ile sonuçlanır (Kim vd, 2008). NF'nin özellikleri çizelge 1.3'te verilmiştir.

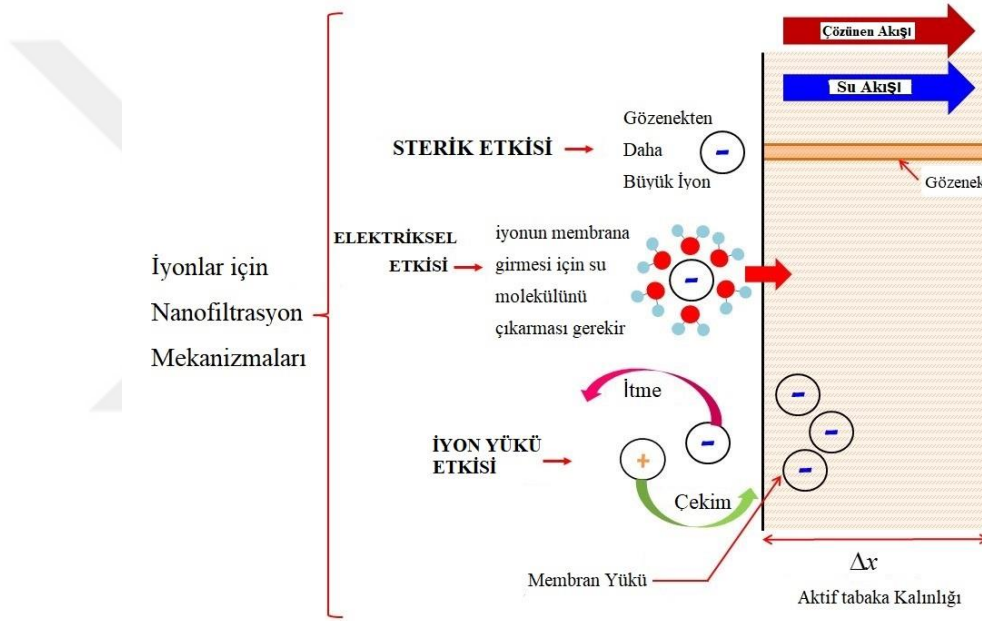
Çizelge 1.3. Basınçla çalışan nanofiltrasyon membran işlemlerine ve özelliklerine genel bakış (Van der Bruggen vd, 2002)

Özellikleri	NF
Geçirgenlik ($L^{-1}m^2.h.bar$)	1.5-30
Basınç (bar)	3-20
Gözenek büyüklüğü (nm)	0.5-2
Filtrasyon verimleri	
Tek değerlikli iyonlar	Düşük giderim verimi
Çok değerlikli iyonlar	Yüksek giderim verimi
Küçük organik bileşikler	Yüksek/düşük giderim verimi
Makromoleküller	Yüksek giderim verimi
Parçacıklar	Yüksek giderim verimi
Ayırma mekanizması	Eleme / iyon çekimi etkisi
Uygulamalar	İyonların ve nispeten küçük organiklerin, mikrokirleticilerin, ilaçların giderilmesi

Nanofiltrasyon (NF) membranları, RO membranları için iyi bir alternatiftir, çünkü birçok avantajları vardır. NF'nin tek dezavantajı, tek değerli iyon sayısının gideriminin önemsenmesidir (Ong vd, 2012). Bununla birlikte, NF, monovalent iyonların varlığının önemli olmadığı veya bunların giderilmesinin gerekli olmadığı durumlarda daha etkili bir uygulamadır. Geri dönüşümü sağlanmış suyun amacına bağlı olarak, atık suyun su kalitesi değişmektedir. Örneğin, sulama için sodyum ve klorür iyonları gibi gerekli monovalent iyon seviyeleriyle su üretmek için NF kullanılabilir. NF arıtma sistemleri, yeniden kullanım uygulamalarında, özellikle farmasötik olan çözünmüş organik maddeleri ve mikro kirleticileri temizleyerek yüksek kalitede su üretir ancak bazı dezavantajları vardır. Bunlar; a) Membran kirlenmesi/tıkanma, b) Farmasötik olarak aktif bileşiklerin ve endokrin bozucu bileşiklerin kısmen yok edilmesi, c) Konsantre / retentat yönetimi ve imhası, d) Yüksek enerji ve maliyet (Bellona ve Drewes, 2007; Bellona vd, 2012)'dir.

Diklofenak ve İbuprofen gibi negatif yüklü kirleticilerin çoğu NF tarafından tamamen giderilmektedir (Bellona vd, 2012). Verliefde vd, (2008), bu pozitif yüklü kirleticilerin (Parasetamol), elektrostatik itme nedeniyle negatif yüklü NF membranları

tarafından negatif yüklü mikro kirleticilere göre daha az verimli bir şekilde giderildiği sonucuna varmıştır. Radjenovi vd, (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, ilaçların giderilmemesi üzerine bir çalışma daha yapmış ve ilaçların NF ile aynı etkileşime girmediğini bildirilmiştir. Yapılan bazı çalışmalarına göre, geleneksel atıksu artıma uygulamalarıyla, NF ile birleştirmek, NF'nın kirlenme problemlerini azaltabilecek ve ilaçların giderilmesini etkili bir şekilde sağlayabilecektir (Zhang vd, 2002; Listiarini vd, 2010).

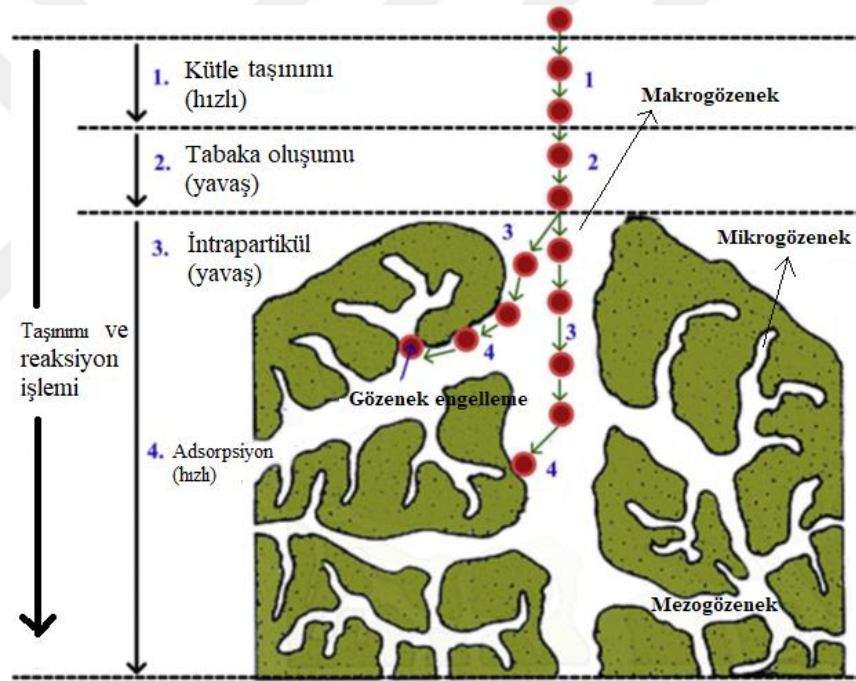


Şekil 1.2. Nanofiltrasyon membranlarıyla filtrasyona katılan mekanizmalar (Schaep vd, 1998)

1.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, materyalin (adsorbat) bir gaz veya sıvı fazdan geçtiği ve katı veya sıvı bir fazda (adsorban) bir tabaka olduğu bir işlem olarak tanımlanabilir. Kimyasal bağların yardımı ile spesifik yüzey ve çözünen moleküller arasında elektron değişimini içeren adsorpsiyon 'kimyasal adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Cecen ve Aktas, 2011). Organiklerin adsorpsiyon mekanizması dört farklı şekilde açıklanmaktadır (1.3 Şekil). Kirletici madde içeren çözeltiden, moleküllerin adsorpsiyon ile taşınımı şu şekilde olmaktadır: 1) Adsorbatlar (organikler) ilk önce çözeltiden aktif karbon partikülünü

çevreleyen sıvı faz ile taşınmaktadır 2) Harici difüzyon: itici kuvvetin konsantrasyon farkı olduğu moleküler difüzyon ile sıvı film boyunca adsorbe edilmektedir ve difüzyon hızı, sistemin hidrodinamik özelliklerine bağlıdır. 3) İntrapartikül (iç) difüzyonu. Bu, adsorbatın adsorban yüzeyinden adsorban içindeki alanlara transferini içermektedir. Bu, bir sistemdeki hidrodinamik koşullara bağlıdır. 4) Adsorpsiyon: adsorbatın mevcut bir karbon partikül bölgesine taşınmasından sonra bir adsorpsiyon bağı oluşturmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda ise, adsorbatın fiziksel olarak adsorban üzerine bağlanması hızlı bir şekilde olmaktadır. Ancak, adsorpsiyonda kimyasal reaksiyonun da olması durumunda , reaksiyon hızında yavaş görülmektedir.



Şekil 1.3. Gözenekli bir adsorban tarafından adsorpsiyon sırasındaki taşınma işlemleri (Weber ve Smith, 1987).

Adsorpsiyon teknolojisinde, iki adsorban madde aynı deney koşullarına sahip olmadan (aynı kirletici için bile) karşılaştırılamaz. Tüm prosedürü güçlü bir şekilde etkileyen temel parametrelerden bazıları (i) pH dengesi, (ii) temas süresi, (iii) ilk kirleticinin konsantrasyonu, (iv) sıcaklık, (v) ajitasyon hızı, (vi) adsorbat hacmi, (viii) çözeltinin iyonik gücü, (ix) adsorbent dozu, vb'dir. Koşullardan herhangi biri değişirse, deney aynı olmayacak ve sonuç olarak hiçbir karşılaştırma doğru olmayacaktır.

1.7.1. Biyokömürler ile Adsorpsiyon

Son yıllarda, endüstriyel proseslerin yan ürünler ve tarımın atıkları olan biyomalzemeler fazla dikkat çekmektedir. Biyokömür, sıfır veya düşük oksijen koşulları altında, 700 °C sıcaklıklarda biyokütlenin yavaş ekzotermik ayrışması sırasında üretilen, karbon bakımından zengin bir organik maddedir (Chen vd, 2008). Atık malzemelerin biyokömüre dönüştürülmesi ekonomik değer katmakta, atık bertaraf maliyetinin azaltılmasına yardımcı olmaktadır ve mevcut ticari aktif karbon'a göre potansiyel olarak daha ucuz bir alternatif sunmaktadır. Bununla birlikte, atık su arıtma tesislerinde biyokömürün mikro kirleticilerin adsorpsiyonundaki rolü üzerine hala çalışmalar yapılmaktadır. Bu ümit verici tarımsal atık maddeler, mikro kirleticilerin doğal formlarında ve fiziksel veya kimyasal modifikasyonlardan sonra giderimde kullanılmaktadır (Lee vd, 2005) (Çizelge 2.2). Çalışmalar, bu adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin fiziksel veya kimyasal aktivasyonları ile artırılabilirliğini göstermiştir (Chen vd, 2011). Genel olarak, ham lignoselülozik biyo-sorbentler, adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için çeşitli metotlarla modifiye edilmektedir, çünkü mikro kirletici maddelerin bağlanmasının karboksil, amino veya fenolik gibi kimyasal fonksiyonel gruplar yoluyla gerçekleştiğine inanılmaktadır.

Atık sudaki mikro kirleticilerin giderilmesinde biyokömürün etkinliği seçilen biyokütle kaynağına ve piroliz koşullarına, yani hızlı piroliz, yavaş piroliz, gazlaştırma, kalma süresi, oksijen ve hidrojen oranı ve sıcaklığına bağlıdır (Jung, vd, 2013). Atık sudaki mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasında biyokömürün etkinliği seçilen biyokütle kaynağına ve piroliz koşullarına, yani hızlı piroliz, yavaş piroliz, gazlaştırma, kalma süresi, oksijen ve hidrojen oranı ve sıcaklığına bağlıdır (Jung, vd., 2013). Örneğin, yüksek sıcaklıkta, organik bileşiklerin adsorpsiyonunu artıran daha fazla mikro gözenekleri üretilebilir. Alifatik karbonların ve fonksiyonel grupların daha yüksek oranları, düşük bir sıcaklıkta öngörülmektedir (Chen, vd, 2008). Biyokömür üretim ve uygulama işlemlerinin tamamı Şekil 1.4'te özetlenmiştir.

Piroliz sıcaklığı 350 °C'nin üzerinde olduğunda, düşük biyoçar verimi, alifatik bileşiklerin yoğunlaşması ve CH₄, H₂ ve CO kaybı nedeniyle elde edilebilir (şekil 1.5). Hidroksil

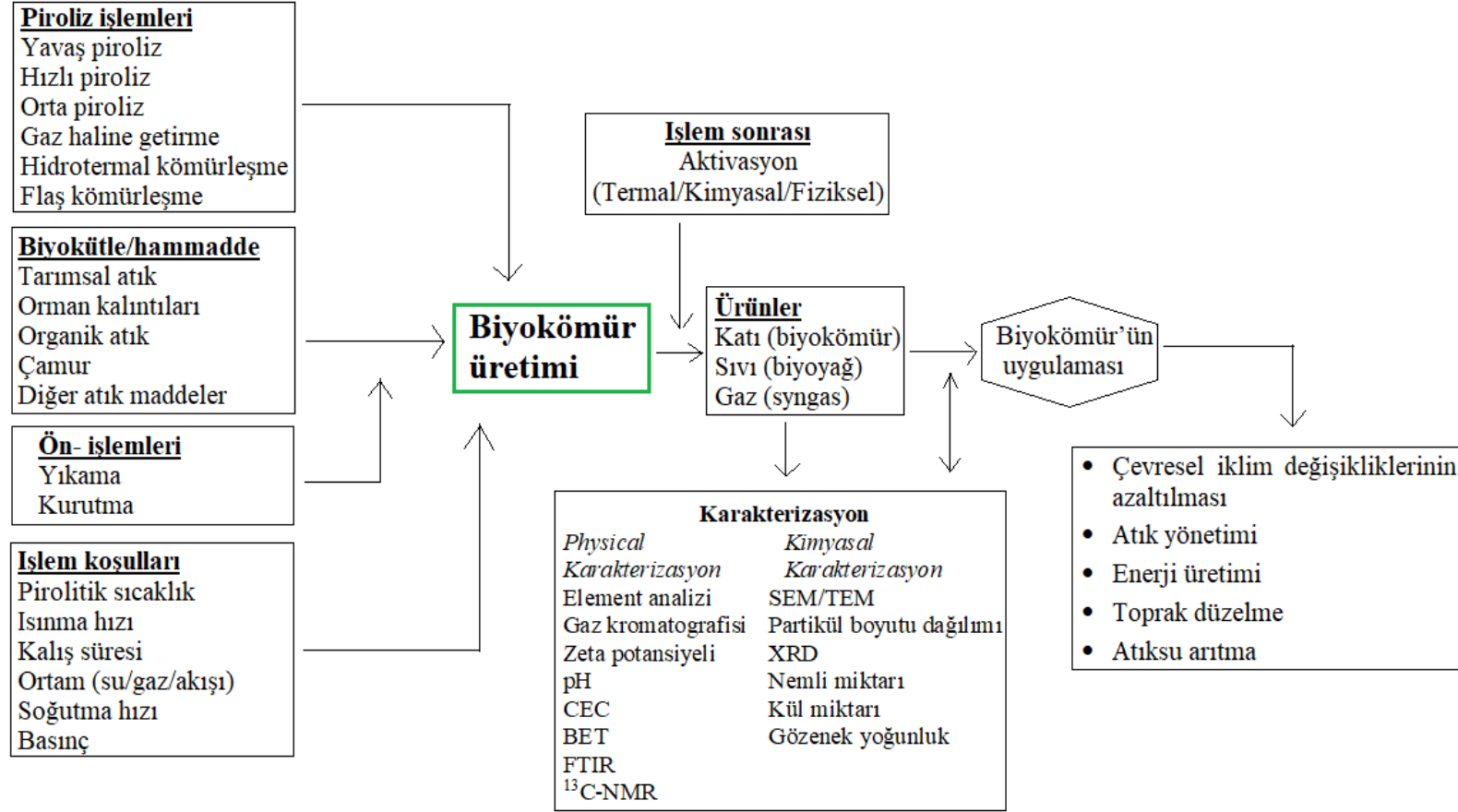
gruplarının dehidrasyonu ve ligno-selüloz yapılarının ısı bozulması da 550 ila 650 °C arasında gerçekleşmektedir. Yer fıstığı kabukları, pekan kabukları, mısır koçanı, kümes hayvanı atıkları ve diğer birkaç tarımsal atıktan üretilen biyocharların piroliz verimi konusunda da bu sıcaklık aralığında, benzer sonuçlar bildirilmiştir (Liu vd, 2010; Hashemian vd, 2014).

1.7.2. Portakal Kabuğu Biyokömür

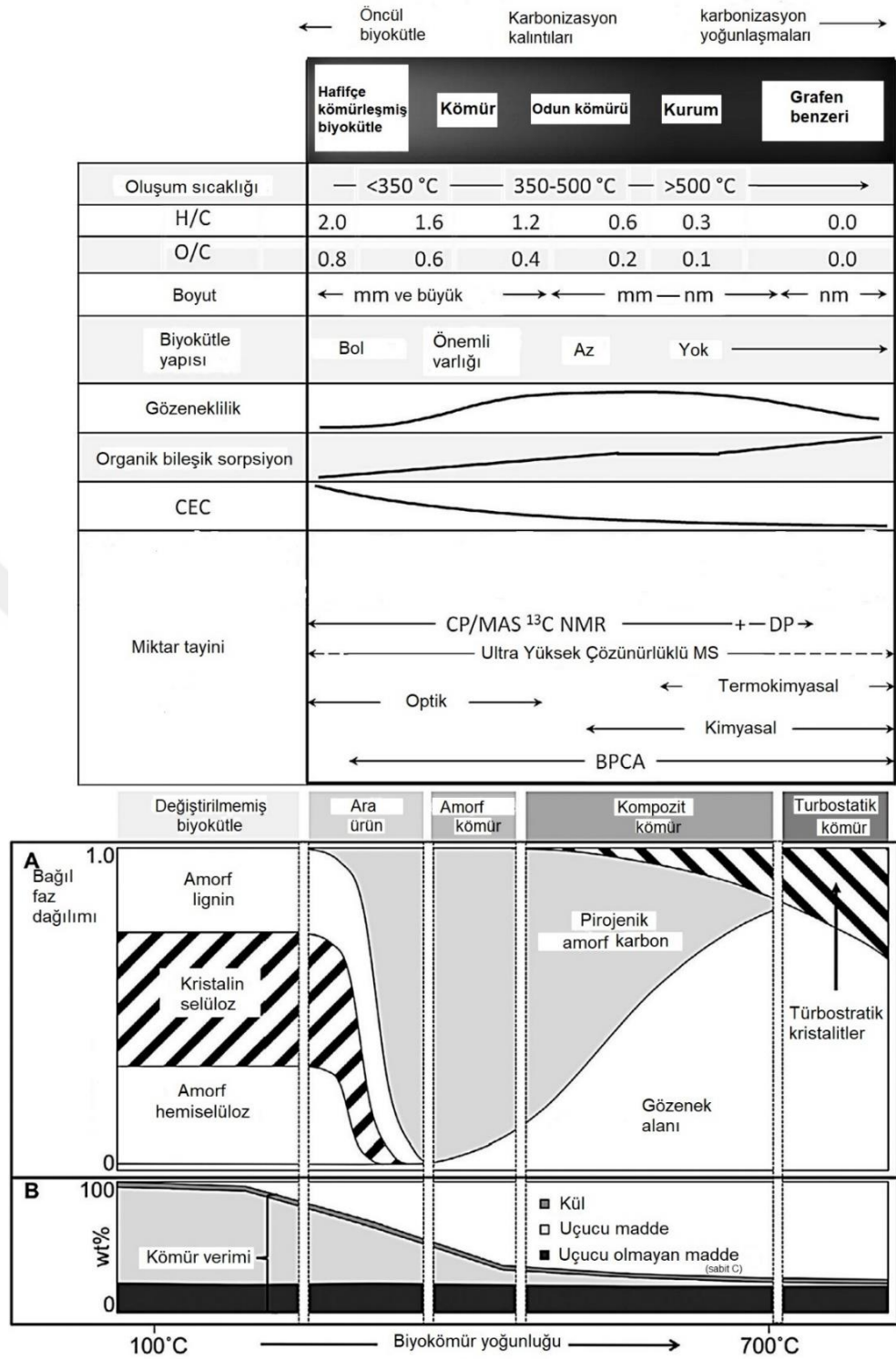
Narenciye (Portakal), dünyanın her yerinde, büyük miktarlarda bulunmaktadır. Portakal kabuğu, meyve suyu, meşrubat ve reçel endüstrisinden atılan değerli tarımsal katı atık maddelerinden biridir. Yılda 60 milyon tonun üzerinde portakal üretimi ve portakal atığı olduğu tahmin edilmektedir (Ángel Siles López, vd, 2010). Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) 'ya göre, 2010 yılında yıllık portakal meyvesi üretiminin yan ürün olarak yaklaşık 32 milyon tonluk kabuğa dönüşmesi, 64 milyon ton olarak öngörülmektedir (Spreen, 2010).

Endüstrilerde portakal atığının birikimi, bu atıkların atılmasından dolayı fenolik bileşiklerle toprak işgal ve kirliliği olmak üzere iki önemli sorunla sonuçlanmıştır. Portakal kabuğu çoğunlukla selüloz, pektin, hemi-selüloz, lignin, klorofil pigmentlerinden ve birçok hidroksil fonksiyonel grubu içeren diğer düşük molekül ağırlıklı hidro-karbonlardan oluşur, bu nedenler portakal kabuğunu birçok kirletici için potansiyel bir sorbent yapar. Tıbbi amaçlarla portakal özlerinin kullanımı yüzyıllar boyunca iyi bilinmektedir, ancak atığını faydalı ürüne dönüştürmek üzerine hala çalışılmaktadır.

Portakal kabuğu, portakal işleme endüstrilerinden ücretsiz olarak temin edilebildiğinden, birçok araştırmacı, çeşitli su kirletici maddelerin giderilmesi için sorbent olma potansiyelini araştırmıştır. Örneğin metallerin giderimleri incelenmişti, ancak portakal kabuğunun ilaçları giderim potansiyeli henüz test edilmemiştir. Kullanılmış adsorban yeniden üretilmekte ve geri dönüştürülmektedir. Biyokömürün özellikleri çoklu fiziksel ve kimyasal yöntemlerle tanımlanmaktadır. Karakterizasyonu, biyokömürün yapısı ve özellikleri ile ilgili temel bilgileri ortaya koymaktadır (Chen vd, 2008). Genel olarak, yüksek derecede yoğunlaşmış yapı, geniş yüzey alanı, yüklü yüzeyde fonksiyonel grupların varlığı, organik kirleticilerin gideriminde büyük bir rol oynamaktadır (şekil 1.5).



Şekil 1.4. Biyokömür üretim yöntemlerinin ve uygulama şartlarının özeti



Şekil 1.5. Farklı parametrelerin biyokömür özellikleri ve türleri üzerindeki etkileri

1.8 Araştırma Geçmişi ve Çalışmanın Amaçları

Yeniden kullanım uygulamaları ve su kalites standartlarına ulaşmak için birkaç ileri ön arıtma teknolojisi önerilse de, mevcut atık su arıtma tesislerinin (Atıksu Arıtma

Tesisi) atıklarında bazı organik mikro kirletici kalıntıları tespit edilmiştir. çizelge 1.4'te (Snyder ve ark. 2003) sunulan sonuçlara göre, karbon adsorpsiyon (AC), biyolojik aktif karbon (BAC) ve NF uygulanarak iyi bir su kalitesi elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 1.4. Birim arıtma işlemleri ve ilaçların uzaklaştırılmasındaki işlemler (Snyder vd, 2003)

Grup	Sınıf	AC	BC	NF
PhACs	Anti-enflamatuar	(> %90) Çok iyi	(70 - > %90) İyi/Çok iyi	(70 - > %90) İyi/Çok iyi

Snyder vd, (2003), membranların tıkanıldığını gözlemlemiş ve ilaçların maksimum şekilde giderilmesini sağlamak için uygulamadan önce adsorbanları büyük ölçüde değiştirmişlerdir. Bu durum, atık su arıtma maliyetini arttırmış olmaktadır. Dolayısıyla, bu tezin amaçları,

- Türkiye'nin yeniden su kullanım potansiyeli incelemek
- Nanofiltrasyonun ilaçlarla davranışını tek tek ve kokteyl olarak kontrol etmek ve anlamak.
- Farmasötiklerin giderilmesi için nanofiltrasyon kapasitesinin belirlenmesi ve temel yönetimi
- İlaçların çıkarılması için biyokütle bazlı adsorbentler hakkında bir inceleme çalışması geliştirmek
- Düşük maliyetle, aktivasyon olmadan ve düşük sıcaklıkta Portakal kabuğundan biyokömür hazırlamak
- Portakal kabuğu biyokömür'ün, ilaçların sulu çözeltiden adsorpsiyonu için etkinliğini araştırmak.
- Hazırlanan biyokömürü mevcut tekniklerle (SEM, BET, FTIR, XRD) karakterize etmek.
- Temas süresi, adsorban dozu ve pH gibi optimum parametreleri bulmak için sorpsiyon çalışmaları yapmak
- İzoterm ve kinetik modeller uygulayarak biyokömür adsorpsiyon kapasitesini ve kinetik performansını değerlendirmek
- Biyokömürden elde edilen sonuçları aktif karbon ile karşılaştırmak.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Literatür taraması amacıyla, verilen konuyla ilgili veriler ve referanslar gözden geçirilmiş ve ilgili sonuçlar çıkarılmıştır. Bu bölümde, atık suyun geri kazanılması amacıyla kullanılan iki yöntem; nanofiltrasyon ve adsorpsiyon incelenmiştir. İlk olarak, seçilen ilaçların nanofiltrasyon yardımı ile giderilmesi durumunda, literatür araştırılmış ve sonuçlar daha önce uygulanan tüm parametreler ve koşullar ile birlikte kapsamlı bir şekilde sunulmuştur. İkinci olarak ise portakal kabuğu kullanılarak elde edilen biyokömür ile adsorpsiyon çalışmaları incelenmiştir ayrıca diğer tarımsal atıklardan hazırlanan biyokömürlerle adsorbsiyon çalışmaları incelenerek detaylı bir literatür taraması sunulmuştur.

Nanofiltrasyon

Farklı ülkelerde yapılan çeşitli çalışmalar da, seçilen farmasötikler için çok etkili giderim verimleri tespit edilmiştir. Bu farklı giderim oranları, araştırmaların gidişatı için önemli olmakla birlikte, farmasötiklerin gideriminde portakal kabuğundan biyokömür ile adsorpsiyon çalışması daha önce hiç çalışılmamıştır. Steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçların (NSAID'ler) membranların ve biyokömürlerin yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgili çok az çalışma vardır. Bu bölümde, seçilen ilaçların öncelikle nanofiltrasyon giderimi ile ilgili çalışmaları incelenmiş ve ardından portakal kabuğundan biyokömür adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar araştırılmıştır. Membranlar, 1990'lı yıllardan beri araştırmacıların ilgisini çekmektedir, ancak farmasötik olarak aktif olan mikrokirleticilerin bertarafı için potansiyelleri tam olarak araştırılmamıştır. Farklı araştırmacılar, nanofiltrasyon membranlarını kullanarak çeşitli sonuçlar tespit etmiştir. Örneğin;

Vergili, 2013 yılında bir nanofiltrasyon (NF) membranın performansını test etmek için bir çalışma tasarlamıştır. İçme suyu arıtma tesisinden elde edilen örneklerden Diklofenak (DIC) ve İbuprofen (IBU) gibi farmasötiklerin giderimi için 1000 Da'lık moleküler ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) birimine sahip bir NF membran kullanılmıştır. Düşük çözünürlük, yüksek log K_{ow} değerleri, düşük dipol momentleri ve negatif yükler nedeniyle, iyonik DIC ve IBU'nun % 55 - 61 oranında giderimi sağlanmıştır.

2016 yılında, Phan vd, tarafından yürütülen çalışmada, atık su içinde bulunan 40 eser organik kirletici madde için, seramik nanofiltrasyon membran biyoreaktör (NF-MBR) performansı incelenmiştir. Sistemde 0,9 nm'den daha az gözenek büyüklüğü bulunan, 0.033 m²'lik etki alanına sahip olan bir membran kullanılmıştır. Sonuçlar kıyaslandığında, klasik mikrofiltasyon / ultrafiltasyon sistemlerine göre seramik nanofiltrasyon membran biyoreaktör sistemi ile yapılan çalışmanın giderimlerin daha yüksek performas sağladığını göstermiştir. Eser organik kirleticilerin giderimi hidrofobikliklerine ve bunların moleküler özelliklerine dayanmaktadır. Parasetamol ve İbuprofen % 100 oranında giderilmiş, ancak Diklofenağın dirençli ve kalıcı yapısından dolayı az giderim verimi (% 45) elde ettiği görülmüştür.

Miralles-Cuevas vd. 2013 yılında, İbuprofen dahil olmak üzere beş farklı ilacın, nanofiltrasyon ve solar foto-Fenton'un yardımıyla, beş farklı ilacın giderimini karşılaştırmışlardır. NF sistemi, 45 °C'de 5.2 m²'lik toplam yüzey alanıyla aynı anda çalışan iki negatif yüklü membrandan oluşmaktadır. Diğer parametreler, 41 bar'lık basınç, akış hızı 1.4 m³/h ve pH 7.6 olarak ayarlanmıştır. NF ve foto-Fenton kombinasyonu olarak İbuprofenin % 100 gideriminin önemli avantajlar sağladığını belirlemişlerdir. Ek olarak, iyonik türlerin NF'de üç temel mekanizmanın bir veya herhangi bir kombinasyonu ile de giderilebileceğini tespit etmişlerdir. Bu etkileşimler boyut dışlama (sterik etki), yük dışlama veya çözücü, çözünen ve membran arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerdir.

Sadmani vd, 2014 yılında parasetamol ve Diklofenağın diğer ilaçlarla birlikte giderilmesi için 300 Da MWCO'lu bir poliamid nanofiltrasyon (NF) membranı kullanmıştır. Seçilen tüm ilaçların moleküler ağırlığı, membranın süzme etkisini kontrol etmek için 300 Da'dan azdır. Diklofenak için yüksek oranda (% 91.9) giderim verimi elde edilmiştir ancak Parasetamolün sadece %29.9 oranında gideriminin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin ve seçilen farmasötiklerin moleküler ağırlıklarının, nanofiltrasyon membran ile arıtımında rol oynadığını belirtmişlerdir.

Hajibabania vd, 2011'de NF membran ile iz organiklerin polimerik materyali üzerine adsorpsiyon ve filtrasyonuna karşı arıtımını kıyaslamıştır. Membran parçalarını 48 saat boyunca Diklofenak, İbuprofen ve Parasetamol gibi iz organik maddeler içeren bir Milli-Q çözeltisine daldırmışlar ve sırasıyla 6.4.9.5 ve 2.9 olarak adsorpsiyonlarını

tespit etmişlerdir. Makalelerinde, bir bileşiğin adsorpsiyonunun, araştırmalarında olduğu gibi fizikokimyasal özelliklere bağlı olduğunu, hidrofobik iyonik bileşiklerin düşük afinite gösterdiğini, çünkü negatif yüklü iz organikleri ve negatif yüklü membran arasındaki elektrostatik itmenin, membran yüzeyine yaklaşımlarını ve böylece adsorpsiyonlarını engelleyerek önlediklerini açıklamışlardır. Parasetamolün < % 10'dan daha az verimle giderimi gerçekleştiğini, İbuprofen ve Diklofenağın ise 300 Da MWCO'luk nanofiltrasyon membranı (NF270, Dow/Filmtec) kullanılarak, gideriminin % 70 -75 arasında verimle gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Azaïs vd., 2014, iki farklı nanofiltrasyon membranı, NF90 (DOW filmtec, poliamid) ve NF-270 (DOW filmtec, Polipiperazin) sırasıyla, MWCO ile 102 Da ve 220 Da kullanmışlardır. Çalışmanın amacı, gerçek bir atık suyun nanofiltrasyonunda parasetamol dahil olmak üzere farmasötiklerin giderimini araştırmaktır. Membran seçimi yapılırken, farklı moleküler ağırlık kesmelerini temsil etmeleri ve mikrokirleticilerin bir çoğu için etkili giderim sundukları için bu faktörleri göz önünde bulundurarak tercih etmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, parasetamol için yeni ve kullanılmış NF90 membran ile yapılan arıtımda elektrostatik etki mekanizması sebebiyle % 90 ila 91 oranında giderim verimini olduğunu belirlemişlerdir, Ancak NF270 ile parasetamol giderimi incelendiğinde, % 20 ila 25 aralığında verim bulunmuştur. Bunun sebebi, NF270 membran, farmasötiklerin kimyasal yapısından güçlü bir şekilde etkilendiğini ve böyle bir sonucun ortaya çıktığını tespit etmişlerdir.

Lin vd, 2014 yılında yayınlanan çalışmalarında, sırasıyla 200 ve 300 MWCO'lu iki membran, NF-90 ve NF-270 kullanılarak İbuprofen (IBU) dahil olmak üzere altı farmasötik ve kişisel bakım ürününün (PPCPs) giderildiğini belirtmişlerdir. Bu membranlar, asimetrik bir polisülfon destekleyici katmanın üstünde fonksiyonel grupların farklı modifikasyonuna sahip ince filmlili bir kompozit poliamid katmanı ile yapılmıştır. Silika kirliliğine sahip her iki membranın, iyonize edilmemiş silika parçacıklarının ayrışması ile membran yüzeylerinde yoğun bir jel tabakası oluşturmak üzere düşük pH'larda (3 ve 5) yüksek pH'lara (8 ve 10) kıyasla daha yoğun permeat akı düşüşü gösterdiği tespit edilmişlerdir. Çalışma sonucunda % 100 İbuprofen giderimi sağlanmıştır. Son çalışmaların birinde (Lin, 2017), Humik asit (HA) ile aljinatla kirlenmiş membranlarla aynı deneyleri yaparak ve farklı pH'ta 90 ila 100 arasında maksimum İbuprofen giderim elde edilmişlerdir.

Fujioka vd, 2014 yılında, Poliamid bazlı membranlar, 191 Da MWCO'luk NF90, NF270 membranı (326 Da) ve seramik NF membranını (345 Da), İbuprofen, Diklofenak ve Parasetamol dahil ardından 41 iz organik kimyasal maddenin (TrOC) giderimi için kullanmışlardır. Seramik membran, bir alüminyum oksitin (α -Al₂O₃) destekleme katının üstünde yaklaşık 50 nm kalınlığa sahip bir TiO₂ ayırma katmanına sahiptir. Seramik membran için pozitif ve negatif yüklü bileşikler arasındaki giderimde dikkate değer bir fark gözlenmiştir. En negatif yüklü TrOC'lerin seramik membran tarafından giderimi yüksek olmuştur, ancak pozitif olarak yüklü bileşiklerin çoğu daha düşük temizleme göstermiştir. Parasetamol NF90, NF270 ve Ceramic NF ile sırasıyla % 35, <1, % 60 oranında filtre edilmiştir. İbuprofen için NF90, NF270 ve seramik NF'nin giderme verimleri sırasıyla % 100, % 90, % 95 ve Diklofenak için 100, 85, % 95 olduğunu belirlemişlerdir.

Flyborg vd, 2017'de organik kirleticileri gidererek atık suyun yeniden kullanımı için pratik bir araç sağlamak üzere yaklaşık 150 g mol⁻¹ MWCO'lu nanofiltrasyon membranı, ESNA1-LF'yi kullanmışlardır. Bu membranın düşük kirlenme eğilimine sahip olması ve düşük negatif yüklere karşı nötr olması sebebiyle tercih etmişlerdir. Ayrıca, NF membranlarının davranışı üzerinde etkisi olan farmasötik özelliklerini tanımlamak için bir model geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada NF tarafından giderim için önemli değişkenlerin polarize edilebilirlik, küresellik, hidrofobik polar suya oranı, erişilebilir yüzey alanı ve bileşik yükü olduğunu belirtmişlerdir. Diklofenanın bu dar poroziteli NF membran ile % 91.7 oranında giderildiğini belirlemişlerdir.

Garcia-Ivars vd, 2017 yılında, Parasetamol, Diklofenak ve İbuprofen içeren iz farmasötiklerin giderilmesi için üç sarmal nanofiltrasyon membranını (TFC-SR2, NF-270 ve MPS-34) uygulanmasını araştırmak amacıyla bir çalışma yürütmüştür. Çalışmada NF-270 (Dow FilmTec, ABD)'de 230-2300 MWCO aralığı için, açık, MPS-34 (Koch Membrane Systems, ABD)'de 200 MWCO aralığı için, sıkı NF membranları belirlenmiştir. Kullanılan NF membranların yüzey alanları sırasıyla; 2.6, 2.5 ve 1.6 m²'dir. Seçilen farmasötik maddeler için her bir membrandan elde edilen yüzde dağılım; a) TFC-SR2, Parasetamol, 39, İbuprofen, 58, Diklofenak, 61, b) NF-270, Parasetamol, 85, İbuprofen, 95, Diklofenak, 95, c) MPS-34, Parasetamol, 90, İbuprofen, 98, Diklofenak, 98'dir.

Li vd, 2018'de, hem sentetik atık su hem de gerçek atık sudaki NF/RO membranlarının performansını kontrol etmek için İbuprofen dahil 3 ilaç seçilmiştir. Bu çalışmada kullanılan NF-90 (Dow FilmTec, ABD) membranı, poliamid film kompozitinden yapılmış ince tabaka membrandır. Elde edilen sonuçlara göre, sentetik atık sulardan farmasötiklerin gideriminde kullanılan NF / RO filtrasyonu debinin azalmasına neden olduğu gözlenlenmiştir. Giderim, her iki membran yüzeyindeki toplam organik maddeler, membranlardaki negatif yüklerle farmasötiklerdeki pozitif ya da negatif yüklerin etkileşimde olması, farmasötik-makromolekül kompleks boyutlarının büyük olmasıyla sağlanmıştır. İbuprofen'in ilk giderimi, bir NF-90 membranı ile % 88.8 olmuştur. PH 6.9'da, negatif yüklü İbuprofen, elektrostatik kuvvet nedeniyle negatif yüklü membran tarafından daha yüksek giderim göstermiştir.

Dang vd, 2014 yılında, TROC'lerin membran ile gideriminde , farklı sıcaklık değerlerinin ve difüzyon davranışlarının giderimler üzerindeki etkilerini incelemiştir. Nispeten yüksek geçirgenliğe sahip açık NF membranı olan NF-270'i kullanmışlardır. PH 4 ve üzerinde, membran yüzeyinin negatif olarak yüklendiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın, Diklofenanın giderimi üzerinde fazla bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. NF-270 membranı negatif yüklü olduğu için negatif yüklü olan Diklofenak giderimini elektrostatik yüklerin birbirini itmesi ile sağlamaktadır. Bu nedenle, membran gözeneklerinin büyüklüğü, % 90-99 aralığında olan Diklofenak gideriminde önemli bir etki etmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye yükseltildiği zaman, membranın ortalama gözenek yarıçapında 0.39'dan 0.44 nm'ye kadar artış olduğu tespit edilmiştir.

Licon vd, 2018'de NF ve RO işlemi ile beş adet steroidal olmayan anti-enflamatuar (NSAID), analjezik ve anti-piretin ilaçlardan, Asetaminofen, İbuprofen ve Diklofenak dahil olmak üzere, atık sulardan giderimini değerlendirmeyi amaçlayan bir çalışma yürütmüştür. Elde ettiği sonuçlar, NF-90 membranının (MWCO, 200-400 Da) bazı farmasötikler için % 88'in üzerinde giderime ulaşmada etkili olduğunu göstermiştir. En iyi sonuçlar 20 bar ve pH 5'te olmuş olup % 90'dan fazla giderim elde edilmiştir. Asetaminofen gibi iyonik olmayan bileşikler için, hidrofobiklik, İbuprofen ve Diklofenak gibi anyonik bileşikler için, hidrofililik , pH 5 ve 7'de , etkili olduğu tespit edilmiştir. NF-90 membran ile filtrasyondan alınan sonuçlar, hidrofobikliğin, membran yüzeyindeki adsorpsiyon nedeniyle önemli bir rolü olduğunu göstermektedir.

NF ile ilgili daha önce yapılmış çalışmaların bazıları ve seçilen ilaçların giderimi Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir.

Portakal kabuğu

Portakal kabuğu, farklı şekillerde, örneğin; portakal kabuğu biyokömür, değiştirilmiş portakal kabuğu biyokömür, portakal kabuğu aktif karbon, portakal kabuğu biyokütle, portakal kabuğu aktif biyokütle ve portakal kabuğu manyetik biyokömür gibi, birçok çalışmada farklı kirletici maddeleri atık sudan ve sulu çözeltilerden gidermek için kullanılmıştır. Kirleticilerin giderilmesi için sürdürülebilir ve ucuz bir çözüm bulmak her zaman araştırmacıların ilgisini çekmiştir ve birçok araştırma, portakal kabuğunun, atık suyun yeniden kullanılabilir hale getirilmesi için organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi bakımından etkili bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Portakal kabuğu ve metal iyonları

Bu bölümde, portakal kabuğunun metal iyonlarını, ağır metalleri, boyaları, böcek ilaçlarını ve organik kirleticileri gidermek için adsorban olarak kullanıldığı kapsamlı bir literatür taraması sunulmuştur. Birçok eski ve yeni çalışmada, metal iyonlarını sudan gidermek için portakal kabuğu adsorbanı kullanılmıştır. Örneğin;

Tran vd, 2016 yılında, çeşitli piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 600, 700 ve 800 °C) ve ısıtma sürelerinde (2 ve 6 saat) portakal kabuğunun biyokömür üzerinde kadmiyumun (Cd) adsorpsiyonunun mekanizmasını ve kapasitesini araştırmışlardır. Portakal kabuğundan elde edilen biyokömür, Cd^{2+} iyonlarını sulu bir çözeltiden gidermek için alternatif bir adsorban olmuştur. İlginç olarak, kinetik deneylerde 1 dakika içinde adsorpsiyon dengesi sağlanmıştır. 114.69 (mg g⁻¹) Langmuir adsorpsiyon kapasitesi ile % 80.6-96.9'luk giderim oranına ulaşmışlardır. Sonuçlar yalancı-ikinci dereceden modeline çok iyi uymuştur. Cd'nin biyokömür üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi istatistiksel olarak ihmal edilebilir düzeyde olduğu için, adsorpsiyon kapasitesi piroliz sıcaklığından ve ısınma süresinden bağımsız olmuştur. Deneylerin optimal başlangıç pH değeri 7.0 olarak seçilmiştir.

Abdelhafez vd, 2016 yılında, Pb (II) iyonlarını sulu çözeltilerden gidermek için şeker kamışından ve portakal kabuğundan biyokömür hazırlamış, 500 °C'den düşük bir sıcaklıkta biyokütle piroliz etmiş ve portakal kabuğundan elde edilen biyokömür için

BET yüzey alanını $0.21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak tespit etmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon çalışmalarına göre, portakal kabuğundan elde edilen biyokömür için optimum pH 5 ve optimum süre 15 dakika olmuştur. Pb'den % 30 giderim verimi gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonu için karboksil, hidroksil ve karbonil gruplarının varlığı arasında bir etkileşimin olmasıdır. Yaptıkları çalışmada, şeker kamışı biyokömürünün portakal kabuğu biyokömürüne göre Pb (II) iyonlarının gideriminde daha iyi bir giderim verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 86.96 mg g^{-1} ve 27.86 mg g^{-1} dir. Denge verileri Langmuir modeli ve yalancı-ikinci dereceden model ile iyi bir şekilde uyumludur. Sadece kimyasal bileşimin değil, morfolojik yapının da sorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

Feng vd, 2010 yılında, yaptıkları çalışmada, 0.83 ve $1.17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanına sahip portakal kabuğunu sodyum hidroksit ile modifiye etmiştir ve bu durum Cu (II) adsorpsiyonunu arttırmıştır. Langmuir denklemine göre, Cu (II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 5.3 pH değerinde 50.25 mg g^{-1} olmuştur. Benzer şekilde, Feng vd., 2011 yılında, aşılınmış kopolimerizasyonla modifiye edilmiş portakal kabuğu kullanılarak Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sulu çözeltiden biyopsiyonunu gerçekleştirmiştir. Denge verilerine göre, maksimum alım kapasitelerini sırasıyla 476.1 , 293.3 ve 162.6 mg g^{-1} olan Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının ikinci dereceden kinetik ve Langmuir modeline uygun olduğu gözlemlenmiştir. Yine, 2012 yılında, Feng ve Guo, biyokömür veya aktif karbon hazırlamak yerine, portakal kabuğunu sodyum hidroksit ve kalsiyum klorür ile modifiye ederek bir adsorban geliştirmiştir. Portakal kabuğu ve modifiye portakal kabuğunun yüzey alanlarının $0.828 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $1.496 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olduğu gözlenmiştir. Kızılötesi spektroskopisi (IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) düzensiz ve gözenekli yapılara sahip geniş ve yoğun zirve noktaları göstermiştir. Sırasıyla 70.73 , 209.8 ve 56.18 mg g^{-1} olan Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitelerine sahip iyonlar Langmuir denklemi ile dengeye ulaşmıştır. PH 5.5'te, adsorpsiyon verimleri Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için % 93.7, % 99.4 ve % 86.6 olmuştur. Metal alımı hızlı olmuştur ve denge 10 dakika içinde gerçekleşmiştir, ancak dengenin sağlanması için 2 saatlik temas süresi sağlanmıştır.

Liang vd, tarafından 2009 yılında, sulu çözeltide portakal kabuğu kullanarak, Pb^{2+} adsorbsiyonu sağlanmış ve 204.50 mg g^{-1} maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Benzer şekilde, 2011'de, aynı araştırma ekibi, Liang vd., Pb^{2+} ve Zn^{2+} 'nın giderilmesi için sülfürlü portakal kabuğu kullanmıştır. Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için

maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 164 ve 80 mg g⁻¹ olarak değerlendirmiştir ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modeliyle uyum sağlamıştır.

Lasheen vd, 2012 yılında kimyasal olarak aktive edilen portakal kabuğunun adsorpsiyon kapasitesini Cd²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ gibi metal iyonlarının sulu çözeltileriyle incelemiştir ve bu çözeltiler çok hızlı bir şekilde (30 dakika) dengeye ulaşmıştır. Sorpsiyon kinetiği, Pb²⁺ 3.03 mg g⁻¹, Cu²⁺ için maksimum adsorpsiyon 73.53 mg g⁻¹ ve Cd²⁺ için 1.58 mg g⁻¹ 'de ikinci dereceden kinetik ve Langmuir modeline uyum sağlamıştır.

Lugo-Lugo vd, 2012 yılında, Cr (III) ve Fe (III) 'ün endüstriyel atık sudaki önceden işlenmiş portakal kabuğu ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Biosorpsiyonu çok bileşenli Langmuir modeliyle başarılı bir şekilde aktarabilmiştir. Sırasıyla 9.43 ve 18.19 mg g⁻¹ Cr (III) ve Fe (III) için maksimum kapasiteleri elde etmişlerdir. Sorbent üzerine metal bağlanması için aktif bölgede karboksilik asit olduğunu belirtmişlerdir.

2017 yılında ise Guiza, bakır iyonlarının (Cu²⁺) sulu çözeltilerinden, portakal kabuğunun selülozik atığı üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon kinetiği nispeten hızlı ve dengeye 60 dakika içinde ulaşmıştır. Bakır iyonlarının portakal kabuğu ile maksimum adsorpsiyonu, pH 5.0'da 63 mg g⁻¹ olmuştur.

Başka bir çalışmada, Shan 2012, Molibden (Mo (VI)) gidermek için portakal kabuğu jelleri kullanmıştır. Portakal kabuğu jeli, 1.13 mol/kg'lık maksimum adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Peng vd., 2013 yılında, sulu çözeltilerden arseniklerin adsorpsiyonu için 43.69 mg g⁻¹ 'de Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip portakal kabuğu biyokömürünün umut verici bir materyal olduğunu belirtmişlerdir.

Portakal kabuğu ve boyalar

Portakal kabuğundan hazırlanan adsorbanın boyalara karşı etkinliğini belirten çalışmalar aşağıdaki gibidir:

El Nemr vd, 2009 yılında, Portakal kabuğundan hazırlanan çevre dostu adsorban atık sudaki boyaların giderimi için pahalı yöntemlere karşı ideal bir alternatif olarak araştırılmıştır. Onların çalışmasında, direkt mavi-86 (DB-86) boyayı sentetik

atık sudan giderimini incelemişlerdir. Deneylerden sonra boya adsorpsiyonu için optimum pH değerini; 2.0 olarak belirtmişlerdir. Maksimum boya, her deney için başlangıçtan 30 dakika sonra giderilmiştir, ancak denge adsorpsiyonu pratik olarak 180 dakikada ulaşılmıştır. Doğrudan mavi-86'nın adsorpsiyonu, iyi bir korelasyona sahip olan ($R_2 > 0.99$) bir yalancı-ikinci derece hız kinetiği parçacık içi difüzyon hızını göstermektedir. Rapor edilen tüm modeller arasında, elde edilen sonuçlara göre, Langmuir denklemi, Freundlich'ten daha iyi uyum göstermektedir. Langmuir denkleminde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 33.78 mg g^{-1} olmuştur ve adsorpsiyon davranışı Langmuir tipi bir izoterme göre tek katmanlıdır. Doğrudan mavi-86'nın maksimum giderimi, oda sıcaklığında 6 g L^{-1} ve 100 mg L^{-1} başlangıç boya konsantrasyonu için adsorban dozunda, pH 2'de , % 92 olarak elde edilmiştir. Daha sonra, DB-86'nın adsorpsiyon kinetiğini belirlemişlerdir ve adsorpsiyon oranının yalancı-ikinci dereceden kinetiğe uygun olduğu rapor etmişlerdir.

Fernandez vd, 2014 yılında, $3 \text{ }^\circ\text{C/ dakika}$ 'lık bir ısıtma hızında, 0.5 saat'te $475 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de elektrikli piroliz cihazında (*Citrus sinensis*) portakal kabuğundan aktifleştirilmiş bir karbon geliştirmiştir. Ortaya çıkan BET yüzey alanı $1090 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan portakal kabuğu, H_3PO_4 ile asit aktivasyonundan sonra , Metilen mavisi ve rodamin B boyaları için test edilmiştir. SEM, BET ve FTIR ile alınan sonuçlara göre , yüksek yüzey alanı, mezo-por ve asidik karakterizasyon gözlemlenmiştir. Boyaların giderilmesi için adsorban özelliği, Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge izotermi ile incelenmiştir. Her iki boyanın hızlı adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile başarıyla tanımlanmıştır. İlginç bir şekilde, boya adsorpsiyonuna, çözelti pH'ının düşük etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu, gerçek atık su arıtımında çok istenen bir özelliktir. Sonuçlar rodamin B'nin adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisine göre % 11 daha yüksek olduğunu göstermiştir. Önerilen adsorpsiyon mekanizması esas olarak portakal kabuğu bazlı karbonun yapısal özellikleri ve dispersiyon etkileşimleri ile ilgilidir.

Foo vd, 2012 yılında, K_2CO_3 yardımı ile aktive edilen portakal kabuğu biyokömürünün hazırlamış, karakterize etmiş ve değerlendirmişlerdir. Uygulandıkları optimum koşullar, metilen mavisi için , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif biyokömürün 382.75 mg g^{-1} adsorblaması ile sonuçlanmıştır. Portakal kabuğu biyokömürü BET yüzey alanı $6.88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olduğu için iyi bir biyokömür potansiyeli

belirtilmiştir. Aktif biyokömür için BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 1104.45, 1661.04 ve $0.615 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden modele uygundur. PH 6.33'te temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun arttırılmasıyla adsorpsiyon tutma kapasitesinin ve boya giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon süreci ilk aşamada keskin bir şekilde artmış ve dengeye ulaşınca kadar kademeli olarak azalmıştır. Gözlemlerine göre, yüzey şarj yoğunluğunun ve elektrostatik çekim kuvvetinin portakal kabuğu biyokömürü üzerine adsorpsiyonda çok önemli bir rol oynamıştır.

Hashemian vd, 2014 yılında, 2-pikolinin adsorpsiyonu için badem kabukları ve portakal kabuğundan aktif karbon hazırlamıştır. Aktif karbonlar FTIR, XRD ve SEM ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi, 120 dakikalık temas süresi ve $\text{pH} > 5$ olacak şekilde denge sağlanmıştır. 2-pikolinin kinetiği, yalancı-ikinci dereceli kinetik modeline uymuştur.Langmuir izoterm modeli, portakal kabuğu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 166.7 mg g^{-1} da en yüksek verimi sağlamıştır. Solüsyon pH'ı yükseldiğinde, adsorban yüzeyinde yüksek-OH iyonlarının biriktiğini ifade etmiştir. Bu nedenle negatif yüklü adsorban yüzey ile adsorbat molekülü arasındaki elektrostatik etkileşim artmıştır.

Khaled vd, 2009'da, tekstil boyalarının giderilmesi için portakal kabuğundan geliştirilen aktif karbonları geliştirmişlerdir.Yalnızca 2 saat içinde % 96 oranında verim alınmıştır. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 75.76 mg g^{-1} idir. Bu da yalancı-ikinci dereceden kinetiğe uymaktadır.

Lafi vd, 2015 yılında, portakal kabuğu atıklarını kullanarak sulu çözeltiden başka bir boya olan toluidin mavisini de işlemişlerdir. Denge verileri; maksimum tek katmanlı adsorpsiyonlu, 314.3 mg g^{-1} kapasiteye sahip Langmuir modeline uyduğunu göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesini ve hız sabitlerini tanımlamak için ikinci dereceden denklemi kullanmışlardır.

Mafra vd, 2013 yılında, Remazol Brilliant Blue boya atıklarını portakal kabuğu yardımıyla işlemiden geçirmiştir. Langmuir modeline uygun olup adsorpsiyon verimi 11.62 mg g^{-1} dır.Portakal kabuğu, adsorbanına boya adsorpsiyonunun termodinamik analizi yapılmıştır. Sonuçlar endotermik çıkmıştır.

Bugüne kadar literatürde, portakal kabuğu adsorbanı yardımıyla organik kirleticilerin giderimini bildiren az sayıda çalışma vardır. Örneğin;

2009 yılında Chen ve Chen tarafından pirolitik sıcaklıklarda hazırlanan portakal kabuğu biyokömür için 6 saat 150 -700 °C arasında değişen, adsorpsiyon ile ilgili detaylı bir çalışma yayınlanmıştır. Dokuz farklı sıcaklıklarda elde edilen portakal kabuklu biyokömür, element analizi, BET ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Freundlich izoterminin yardımıyla naftalin ve 1-naftol sorpsiyonları incelenmiştir. Biyokömürün yapısal parametrelerini adsorpsiyon ve toplam sorpsiyon ile ilişkilendirmiştir. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ayrıca, düşük sıcaklıkta işlenen biyokömürde spektrum benzeri esterler (C=O, -OH) ve yüksek sıcaklıkta işlenen biyokömürde aromatikler (C=C ve C=O) gibi çeşitli bantlar göstermiştir. 1-naftolün sorpsiyonunda, naftaline göre daha büyük bir verim elde edilmiştir. 200 °C'da BET yüzey alanı $7.75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ile hazırlanan Biyokömür'ün maksimum sorpsiyon kapasitesinin (Q_m) $1134 \text{ mmol kg}^{-1}$ olduğunu belirtmişlerdir. 300 °C'de pirolize edilen Naftalin biyokömürü için, $32.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanında, maksimum $356.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ sorpsiyon verimi elde edilmiştir. Denge konsantrasyonları, UV-2550 spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.

Aynı araştırma ekibi (Chen vd. 2011), benzer bir çalışma yayınlamışlardır. Ancak bu çalışmada $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 'nın portakal kabuğu tozu üzerinde farklı sıcaklıklarda (250, 400 ve 700 °C) piroliz uygulanmıştır. Manyetik biyokömürlerin kimyasal yolla çökeltmesi ile demir oksit manyetit meydana gelmiştir. Organik kirleticilerin ve atık sudan fosfatın giderilmesi için manyetik biyokömür kullanmışlardır. Tüm örnek biyokömürlerden elde edilen BET yüzey alanı $19\text{-}501 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aralığındadır, ancak manyetizasyon olmadan 700 °C'de hazırlanan biyokömür $501 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ maksimum yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle, yüksek demir oksit içeriğine ve sorpsiyon kapasitesine sahip olan (q_m ; 1.24 mg g^{-1}) biyokömür elde etmişlerdir. İlginç bir şekilde, yüksek yüzey alanına sahip olan biyokömür, fosfat sorpsiyonunda da etkili olmuştur (q_m ; 0.477 mg g^{-1}). Genel olarak, manyetik biyokömürün yüksek verimliliğinin nedeni, araştırmacılar tarafından da açıklandığı gibi yüklü hidroksit yüzeyli anyonların elektrostatik etkileşimini içeren sorpsiyon mekanizmasından kaynaklanmaktadır.

Djilani vd, 2012 yılında organik kirletici maddeleri (o-nitrofenol ve p-nitrotoluen) adsorbe etmek için 182.7 (mg g⁻¹) BET yüzey alanına sahip portakal kabuğu biyokömür kullanmıştır. 75 ve 135 dakika arasında, bileşiklerin giderim oranları % 70 ve 90 aralığında değişmiştir. Bu bileşiklerin adsorpsiyon kinetiği, yalancı-ikinci dereceden bir modele uyum sağlamıştır. Tüm deneyler sabit 6.31 pH ve 120 dakikalık optimum sürede yapılmıştır.

Portakal kabukları kullanarak, sulu çözeltilerden pestisit gidermek için Xu vd, tarafından 2014 yılında yapılan tek bir çalışma vardır. Hem Langmuir hem de Freundlich modelleri kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ($R_2 > 0.98$) 161.29 mg g⁻¹ olduğunu göstermiştir.

Tarımsal biyo-atık biyokömürleri ve ilaçları

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda , portakal kabuğu biyokömür potansiyeline rağmen, ilaçların giderilmesine yönelik tek bir çalışma yapılmamıştır. Bununla birlikte, İbuprofen, Diklofenak ve Parasetamolün (ilgilenen ilaçlar) diğer tarımsal biyo-atık biyokömür adsorpsiyonunu içeren çok sayıda literatür vardır. Bunların örnekleri çizelge 2.2.'de verilmiştir. Bazıları ise aşağıda açıklanmıştır:

Im vd, 2014, biyokömür ve toz aktif karbon yardımı ile iki ilaç (Parasetamol, naproksen) giderimi yapılmıştır. Ancak, işlem ultrasonik şartlar ile geliştirilmiştir. Biyokömür, N₂ gazı altında 15 dakika boyunca 300 °C'de yavaş pirolizde loblolley çam kullanılarak hazırlanmıştır. Biyokömür ve diğer materyallerin performansını farklı şartlar altında değerlendirmek için batch adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlaçların giderim miktarları, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile incelenmiştir. Sinerjik indeks ve Langmuir-Hinshelwood modeline dayanarak, biyokömür, ultrasonik ışınlama altında, farmasötikleri giderme için toz aktif karbondan daha iyi olduğu belirlenmiştir. Asidik şartlar altında (pH 3) giderim oranları daha yüksek sonuçlar alınmıştır. Ultrasonik (US) şartlarda, biyokömür yardımıyla ilaçların giderim oranları artar, bu da ultrasonik maddenin yüksek sıcaklık ve asidik ortamda ilaç gideriminde etkili olduğunu kanıtlamıştır. Asidik şartlar altında (pH 3) giderim oranları, OH'nin farmasötiklerin bozulmasında etkili bir rol oynayabileceğini göstermiştir. Araştırdıkları yöntemde hidrofobik bileşiklerin hidrofilik bileşiklerden daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Mestre vd, 2014'te, Endüstriyel ön işlemden geçirilmiş tıkaç mantarından hazırlanan aktif bir karbon üzerine, adsorpsiyonu için Parasetamol ve İbuprofen dahil olmak üzere 6 ilaç seçilmiştir. Tıkaç mantarı, önceden hazırlanmış sadece 20 dakika içinde 350 °C'de piroliz edilmiş, daha sonra K₂CO₃, KOH ,buhar kullanılarak kimyasal ve fiziksel olarak aktive edilmiştir. Her bir hazırlanmış karbon için BET yüzey alanı $\geq 900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olmuştur. Filtrelemeden sonra, ilaç konsantrasyonu, UV-vis spektrofotometri ile İbuprofen için 221 nm ve Parasetamol için 243 nm uygulanarak belirlenmiştir. İbuprofen denge adsorpsiyon izotermi, 800 °C'de KOH ile kimyasal olarak aktive edilen numunenin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi (174.4 mg g^{-1}) verdiğini göstermiştir. Çalışma kapsamındaki farmasötik bileşiklerin tümü için % 40 - % 90 arasında giderim verimliliğine ulaşmıştır. Ayrıca % 50 İbuprofen ,% 90 Parasetamol giderilmiştir.

Mukoko vd, 2015 yılında yaptıkları çalışmada, bir tarım atığından hazırlanan aktif karbonun (Pirinç kabuğu) hastane atıklarından İbuprofen, aspirin ve Parasetamolün giderilmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Başlangıçta karışım, 30 dakika süreyle 500 °C'de programlanabilir bir kül fırını içinde karbonlaştırılmış ve fosforik asit ile aktive edilmiştir. FTIR, SEM ve XRD, adsorban, düzenli gözenekler ve geniş pikler yüzeyinde C=O, C=C, -OH ve C-H gibi çeşitli fonksiyonel grupların varlığını gösteren malzemeyi karakterize etmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, İbuprofen ve Parasetamol için sırasıyla Langmuir izotermi, q_m ; 100 ve 169.45 (mg g^{-1}) ile ilaçların etkili bir adsorpsiyonunu göstermiştir. Kinetik çalışmalar, İbuprofen ve Parasetamolün adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece kinetiğe uyduğunu göstermiştir. İbuprofen ve Parasetamolün adsorpsiyonu için denge süresi 75 dakikada % 75.425 , 135 dakika da % 100 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. İbuprofen ve Parasetamolün maksimum adsorpsiyonu pH 4 civarında tespit edilmiştir.

Baccar vd, 2012, İbuprofen ve Diklofenak dahil olmak üzere dört ilacın, zeytin-atık keklerinden hazırlanan düşük maliyetli aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi sırasıyla 450 °C ve 2 saat sürmüştür. BET analizi, adsorbanın $793 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ geniş bir alana sahip olduğunu göstermiştir. İlaçların başlangıç ve denge konsantrasyonları, 230 nm'de UV detektörüne sahip bir Ultimate HPLC kullanılarak analiz edilmiştir. İlaçların adsorpsiyon kapasiteleri pKa, oktanol/su katsayısı ve pH ile ilişkilendirilmiştir. Adsorbatların, adsorpsiyon kinetikleri

araştırılmış ve adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür. Artan pH, ilaçların giderimini kademeli olarak azaltmıştır. En iyi giderim sonuçları pH 2.01 olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada Diklofenanın % 90'lık , İbuprofenin % 80'lik giderme verimliliği kaydedilmiştir. Langmuir denklemi kullanılarak elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_m) değerleri Diklofenak için 56.2 mg g⁻¹ ve İbuprofen için 12.6 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Oh vd, 2016'da, biyokömürün atık sudan İbuprofen ve diğer kirleticileri gidermek için bir sorbent olarak fizibilitesini araştırmıştır. Biyokömrleri hazırlamak için meşe ağacı yapraklarını, kahve çekirdeklerini, pirinç ve mısır saplarını 550 °C'de 4 saat süreyle N₂ altında piroliz uygulanmıştır. İbuprofen için giderim verimlerini sırasıyla % 12.9, 18.7, 38.4 ve % 16.8 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca % 12,3 lük İbuprofen giderimi ile en yüksek Langmuir (10,7 mg g⁻¹) adsorpsiyon kapasitesine sahip atık su biyosolütlerinden biyokömür hazırlanmıştır. Biyokömrlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, sulu çözeltinin pH'ından önemli ölçüde etkilendiği belirtilmiştir. 2017 yılında Solanki ve Boyer tarafından yürütülen , gerçek idrar örnekleri alınarak yapılan bir çalışmada, giderim için aktifleştirilmiş hindistancevizi karbonu, bambu, kuzey sert ağaç ve güney sarıçam çamından hazırlanan biyokömrler kullanılarak ,Parasetamol, İbuprofen ve Diklofenanın % 90'dan fazlasının adsorbe edildiği tespit edilmiştir.

Larous ve Meniai, (2016) zeytin çivitlerinden hazırlanan aktif karbon kullanılarak Diklofenanın giderimi incelenmiştir. Zeytin çivitleri, 1 saat boyunca 550 °C'de, 83.72 m²g⁻¹ BET yüzey alanı ile karbonize edilmiştir. Süre, pH, Diklofenanın başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozunun etkileri gibi çeşitli çalışma koşulları deneysel olarak araştırılmıştır. Sonuçlar, maksimum adsorpsiyon dengesinin, pH 2'de, 30 dakika sonra elde edildiğini göstermiştir. Diklofenak adsorpsiyonunun, yalancı-ikinci derece (K_2 ; 1.15 g mg⁻¹dk⁻¹ ve q_e ; 3.10 mg g⁻¹) kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Dengelemeden sonra, süspansiyon filtre kağıdından süzölmüş ve 276 nm dalga boyunda UV-spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Zeytin çividinden üretilen aktif karbon, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorpsiyon işleminin, film difüzyonu ve parçacık içi difüzyonla ilerlediği tespit edilmiştir. Zeytin çividi aktif karbonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 11.00 (mg g⁻¹) olduğu bulunmuştur.

Çizelge 2.1. NF membranların MWCO ve bileşimleri ile seçilen ilaçların giderimi (%)

İlaç Adı	Giderim %	Membran Adı	Üretici	Malzeme	MWCO (Da)	Kaynak	
PARA ^a	47.9	NF 270	Dow Chemical Co.	Poliamid	400	Comerton vd, 2008	
PARA	31.2	TS 80	TriSep, 4040-TS80-TSF, Goleta, CA	Poliamid	<200		
DIC ^b	100	NF 90-400	Dow FilmTec	Poliamid	200	Radjenović vd, 2008	
PARA	44.8						
IBU ^c	45	NF	ESNA, Hydranautics, USA	Aromatik poliamid	600 (±200)	Yoon vd, 2007	
DIC	10						
PARA	30						
IBU	99	TS 80	TriSep Corporation, Goleta, CA, USA	Aromatik poliamid üst tabaka	200	Verliefde vd, 2009	
DIC	99						
IBU	98	Desal HL	GE Osmonics, Fairfield, CT, USA		150–300	Nghiem ve Hawkes, 2007	
IBU	100	NF 90	Dow FilmTec (Minneapolis, MN)	Mikro gözenekli bir Polisülfon içeren poliamid ince film tabaka	200		
	99	NF 270			200-300		
		85	TFC-SR2	Koch Membrane Systems (San Diego, CA)	-		
DIC	93	ESNA	Hydranautics, Oceanside, CA	Poliamid TFC	200	Kimura vd, 2003	
PARA	44	NF 270	-	Poliamid	-	Bellona vd, 2010	
PARA	22	NF 200	Dow-FilmTec,	Aromatik poliamid	~300	Yangali-Quintanilla vd. 2010	
IBU	89						
PARA	75	NF 90	Midland, MI		~200		
IBU	96						
PARA	0	NF 270	Dow FilmTec (Minneapolis, MN, USA)	İnce aromatik veya yarı aromatik poliamid	200–300	Alturki vd, 2010	
IBU	99						
DIC	95						
PARA	99	NF 90		Poliamid	~200		
IBU	99						
DIC	90						
PARA	0	NF 4040	Dow/Filmtec in the 4040	Polipiperazin-amid ince film kompozit	-	Bellona ve Drewes, 2007	
DIC	100						
IBU	100						
DIC	61	FM NP010	Microdyn-Nadir, GmbH, Germany	Hidrofilik polyethersulfone	1000	Vergili, 2013	
IBU	55						
PARA	36.16	NF 50	Hydracore, Oceanside, CA, USA	Sülfonatlı Polietersülfon	1000	Bu çalışma	
DIC	99.74						
IBU	80.54						

^aParasetamol; ^bDiklofenak; ^cİbuprofen

Çizelge 2.2. İlgili ilaçların (İbuprofen, Parasetamol, Diklofenak) literatürde bildirilen tarımsal atıklardan hazırlanan biyokömürlere adsorpsiyonu

Biyokütle	Karbon Tipi	Freundlich İzotermi	Langmuir İzotermi	SA (m ² g ⁻¹)	Piroliz Koşulları	Opt. zaman	Opt. pH	Giderim Verimi (%)	Kinetik	Kaynak
<i>İbuprofen</i>										
Mantar Tıkaç Atık	AC	K _f ; 39.1 1/n; 0.382	q _m ;153.2 b; 0.262	891	700 °C	4 (h.)	2	90	PSO	Mestre vd, 2007
loblolly Çam Cipsi	BC	v.y.	q _m ; 311	1360.3	300°C	v.y.	7	v.y.	v.y.	Jung vd, 2013
Parthenium Hysterophorus (bitki)	BC	K _f ; 1.420 1/n; 2.849	q _m 3.759 b; 0.557	308	300°C	120 (dk.)	2	>90	PSO	Mondal vd, 2016a
Maş fasulyesi kabuk	ABC	K _f ; 3.78 n; 3.31	q _m ; 62.5 K _L ; 0.516	v.y.	550 °C 1 (h.)	120 (dk.)	2	v.y.	PSO	Mondal vd, 2016b
Aegle Marmelos (ahşap elma) Kabuğu	BC	K _f ; 1.353 1/n; 1.603	q _m ; 5 K _L ;0.00862	v.y.	650 °C 1 (h.)	22 (h.)	2.5	90	PSO	Chakraborty vd., 2018a
Şeker kamışı Küspe	ABC	K _f ; 6.468 1/n; 0.214	q _m ; 13.51 K _L ; 0.4081	557	500 °C 1 (h.)	12 (h.)	2	91	PSO	Chakraborty vd, 2018b
Ticari Tarımsal Atık	BC	K _f ; 9.08 1/n; 0.87	q _m ; 21.7 b; 0.60	369.1	v.y.	24 (h.)	4	80	PSO	Lin vd, 2015
Bambu Atık	BM	K _f ; 11.40 1/n; 0.75	q _m ; 278.55 K _L ; 0.33	722.27	720 W 15 (dk.)	40 (dk.)	5	97.02	PSO	Reza vd, 2014
Selüloz Değirmeni Çamuru	AC	K _f ; 2.55 n; 2.76	q _m ; 12.93 K _L ; 0.098	209.12	v.y.	200 (dk.)	v.y.	v.y.	PSO	Coimbra vd, 2015
Portakal kabuğu	BC	K _f ; 0.37 n; 1.62	q _m ; 0.51 K _L ; 2.00	5.151	400 °C 1 (h.)	45 (dk.)	2	73.4	PSO	Bu çalışma
<i>Parasetamol</i>										
Kömür ve Çam	ABC	K _f ; 175.6 1/n; 0.155	q _m ; 434.8 K _L ; 0.084	1500	850°C	5 (h.)	~7	v.y.	PSO	Galhetas vd, 2014
Pamuklu Bez Kalıntısı	AC	K _f ; 24.84 1/n; 0.40	q _m ; 105 K _L ; 0.20	142	600 °C 1 (h.)	180 (dk.)	3	>80	PFO	Boudrahem vd, 2017

Biyokütle	Karbon Tipi	Freundlich İzotermi	Langmuir İzotermi	SA (m ² g ⁻¹)	Piroliz Koşullar	Opt. zaman	Opt. pH	Giderim Verimi (%)	Kinetik	Kaynak
Üzüm Sapı	BM	v.y.	q _m ; 2.18 b; 1.3	v.y.	v.y.	2 (st.)	3	38	PFO	Villaescusa vd, 2011
Selüloz Değirmeni Çamuru	AC	K _f ; 2.86 n; 2.73	q _m ; 15.53 K _L ; 0.077	209.12	v.y.	200 (dk.)	v.y.	v.y.	PSO	Coimbra vd, 2015
Portakal kabuğu	BC	K _f ; 0.23 n; 40.0	q _m ; 0.21 K _L ; 15.36	5.151	400 °C 1 (h.)	120 (dk.)	12	46.8	PSO	Bu çalışma
Diklofenak										
Loblolly Çam Cipsi	BC	v.y.	q _m ; 372	1360.3	300°C	v.y.	7	v.y.	v.y.	Jung vd, 2015
Siklamen persicum Yumrular(bitki)	AC	K _f ; 1.211 n; 1.398	q _m ;22.22 K _L ; 0.046	606.78	550 °C 70 (dk.)	120 (dk.)	2	81	v.y.	Jodeh vd, 2016
Kakao kabuğu	BM	K _f ; 2.95 n; 4.34	q _m ; 0.47 b; 1.86	v.y.	v.y.	30 (dk.)	5	93.6	PSO	de Luna vd, 2017
Domuz Gübresi	BC	K _f ; 0.016 n; 1.145	q _m ; 12.5 K _L ;0.00084	43.5	525°C 2 (h.)	5 (st.)	2	99.6	PSO	Lonappan vd, 2018
Isabel Üzüm Küşpe	BM	K _f ; 1.72 n; 1.18	q _m ; 76.98 K _L ; 0.02	v.y.	v.y.	80 (dk)	3.5	22.8	PSO	Antunes vd, 2012
Kakao Kabuğu	AC	v.y.	q _m ;63.47	619	360-1200W 80-60 (sn.)	223.14 (dk.)	7	97.05	v.y.	Saucier vd, 2015
Selüloz Değirmeni Çamuru	AC	K _f ; 3.07 n; 2.32	q _m ; 23.38 K _L ; 0.058	209.12	v.y.	200 (dk.)	v.y.	v.y.	PSO	Coimbra vd, 2015
Şeftali çivitleri	AC	v.y.	v.y.	1216	435 °C 4 (h.)	2-3 (h.)	6.5	19.48	v.y.	Torrellas vd, 2015
Portakal kabuğu	AHC	K _f ; 0.106 n; 0.42	q _m ; 0.164 K _L ; 2.2	499	200 °C 20 (h.)	8 (h.)	7	v.y.	PSO	Fernandez vd, 2015
Portakal kabuğu	BC	K _f ; 0.09 n; 0.06	q _m ; 0.92 K _L ; 0.68	5.151	400 °C 1 (h.)	30 (dk.)	2	87.07	PSO	Bu çalışma

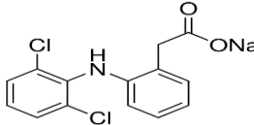
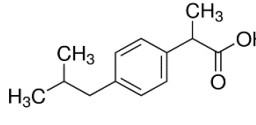
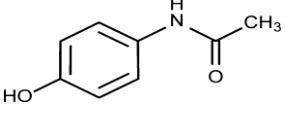
v.y.:veri yok, SA:Yüzey alanı; AC:Aktif Karbon; BC:Biyokömür; BM:Biyokütle; ABC:Aktif Biyokömür; AHC:Aktif hidrokarbon, PSO:Yalancı-ikinci derece, PFO:Yalancı-birinci derece, q_m:Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg g⁻¹), K_L:Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (mg⁻¹L⁻¹), K_F:Adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), n:Adsorpsiyonun tercih edilebilirlik faktörü, b:langmuir sabit (mg⁻¹L⁻¹), dk:dakika, sn:saniye, h:saat.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Tıbbi İlaçlar ve Özellikleri

Standartların hazırlanması ve nanofiltrasyon adsorpsiyon deneyleri için Ibuprofen Sodyum Tuzu (saflık % 99, Sigma), Asetaminofen (saflık % 98, Sigma Aldrich) ve Diklofenak sodyum tuzu (saflık % 98 Sigma Aldrich) seçilmiştir. çizelge 3.1’de, moleküler ağırlıkları ve yüklerine göre seçilmiş hedef bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri ve kimyasal yapıları özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Analjezik grubundan üç ilacın fizikokimyasal özellikleri, (Steroid olmayan anti-enflamatuar ilaç (NSAIDs) (Padhye vd, 2011; Feng vd, 2013; Albero vd, 2014; Ding vd, 2011))

İlaç	Diklofenak (DIC)	İbuprofen (IBU)	Parasetamol (Asetaminofen) (PARA)
CAS Numarası	15307-86-5	15687-27-1	103-90-2
Huy	Hidrofobik iyonik	Hidrofobik iyonik	Hidrofilik noniyonik
Yük	Negatif	Negatif	Nötr
Kimyasal Adı	2-[2-(2,6-diklorofenil)aminofenil]asetik asit-monosodyum	2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanoik asit	N-(4-hidroksifenil)asetamid
Formül	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C ₈ H ₉ NO
MW (g/mol)	296.15	206.29	151.16
Çözünürlük (mgL ⁻¹)	2.37	21	1.40×10 ⁴
Log K _{ow}	4.26/4.51	3.84/3.97	0.46-0.49
pK _a	4.15	4.52/4.91	9.86/9.38
Yapı			

3.2. Nanofiltrasyon Deneyleri

3.2.1. Membran Proses için Sentetik Atık Su Hazırlama

Bir litre musluk suyu içerisinde 0.1 g ilaç ilavesi yapılmış ve maksimum çözünürlük elde etmek için en az 4 saat karıştırılmıştır. Tüm seçilen ilaçlar için aynı miktarlar kullanılmış, ancak kokteyl durumunda, 1 litre musluk suyuna her bir ilacın 0.1g'ı ilave edilip ve iyice karıştırılmıştır. Farmasötik içeren çözeltinin pH'ı, NaOH ve HCl

(Scharlau Sentmenat, İspanya) ile ayarlanmıştır. Membran temizliğinde, sodyum hipoklorit çözeltisi (1:90 h/h) (%6 - %14 aktif klor, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Son olarak, sentetik atık suyun pH ve iletkenliği ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

3.2.2. Nanofiltrasyon Membran Özellikleri

Deneyler, Oceanside, CA, ABD tarafından üretilen iki tip düz levha nanofiltrasyon membranı, (HYDRACoRe50 (NF50) ve HYDRACoRe10 (NF10)) ile yapılmıştır. Membranların temel özellikleri çizelge 3.2'de gösterilmiştir. İşletim parametreleri sistem kurulumuna göre seçilmiştir. HYDRACoRe NF membranının özellikleri özgündür ve organik kirleticilerin gideriminde oldukça uygundur. Bu membranlar, 3 ila 12 pH aralığında -85 mV'lık bir zeta potansiyel yüküne sahiptir. İyonik türlerin, özellikle çift değerli katyonların varlığında düşük giderimine karşın, düşük moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin yüksek giderime sahiptirler.

HydraCoRe membranının yüzeyindeki yük, sülfonat fonksiyonel gruplarının olmasından dolayı güçlü bir negatif yüke sahiptir. Membran yüzey üzerindeki kuvvetli negatif yükün, negatif yüklü farmasötik türlerini geçirmemesi istenmektedir. Bu aynı zamanda organik adsorpsiyon ile kirlenmenin en aza indirilmesine yardımcı olacaktır (Bartels ve Wilf, 2003).

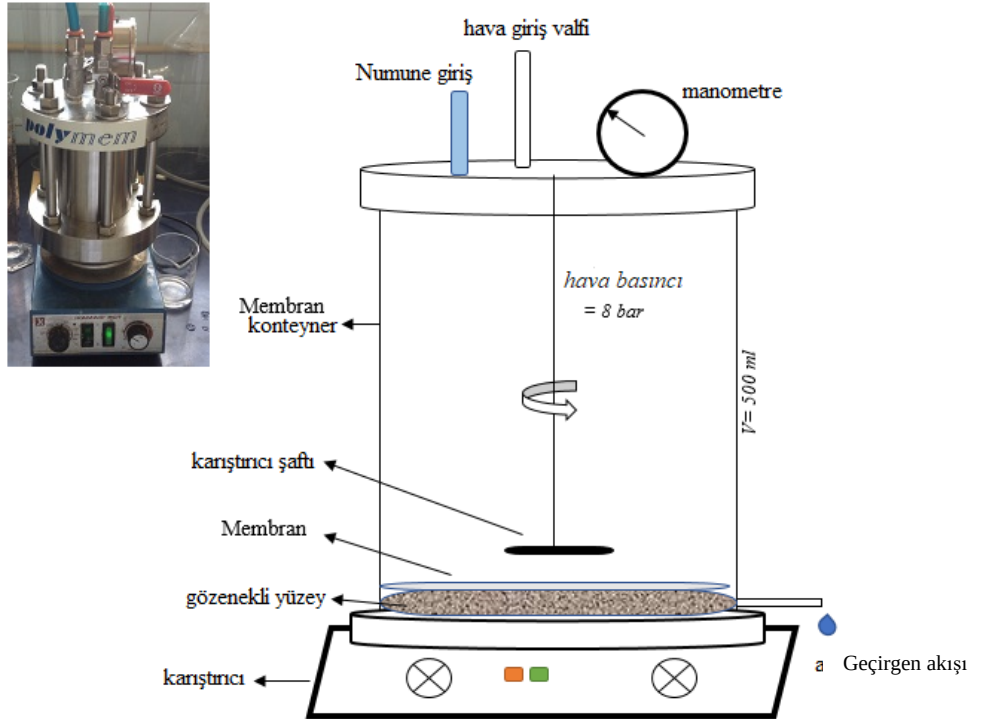
Çizelge 3.2. Nanofiltrasyonda kullanılan membranın özellikleri

Membran Özellikleri	NF50	NF10
Membran Polimer	Sülfonatlı Polietersülfon	Sülfonatlı Polietersülfon
Molekül Ağırlığı Ayırma Sınırı	1000 dalton	3000 dalton
Maksimum Uygulanan Basınç	41 bar	41 bar
Maksimum Çalışma Sıcaklığı	60 °C	60 °C
Çalışma pH Aralığı	2–11	2–11

3.2.3. Nanofiltrasyon Pilot Tesisi

Deneylerde 0,5L işletme hacmine sahip bir laboratuvar, pilot tesisi (Polymem, Fransa) olarak kullanılmıştır. Pilot tesisin şematik bir diyagramı Şekil 3.1'te gösterilmiştir. Testler, pilot tesiste oda sıcaklığında sürekli kesikli filtrasyon sisteminde

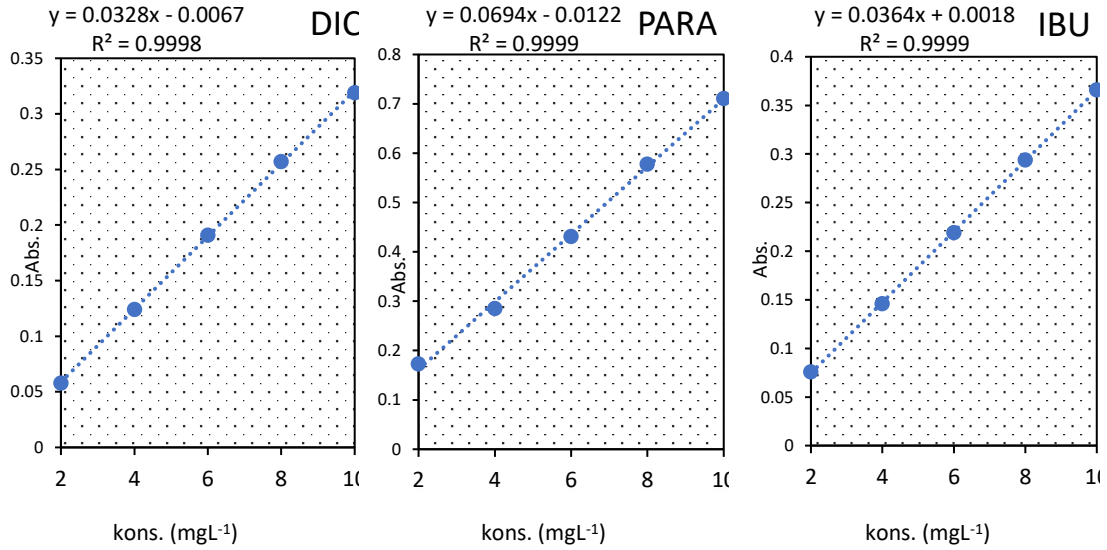
gerçekleştirilmiştir. NF50 ve NF10 membranı, 7.0 ila 8.0 bar arasında bir transmembran basıncı ile çalıştırılmıştır. Yüzey alanı 0.0064m^2 olan membran, pilot tesisin alt ucundaki plastik gözenekli bir desteğin üzerine yerleştirilmiştir. Filtrasyon deneyleri, membran reaktöre 0.4 L sentetik atıksu içeren ilaçlar eklenerek gerçekleştirilmiştir. Deney 0.1 L geçirgen akış toplanana kadar filtrasyon sürmüştür. NF50 için akı, $0.0008\text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ ila $0.0007\text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ aralığında sabit kalmıştır, ancak NF10 akısı için sabit değildir. Her deneyden sonra, membran yüzeyinden kirletici madde giderimi için temizleme prosedürü takip edilmiştir. Membranın yıkanması aşağıdaki aşamalar ile gerçekleştirilmiştir: 1) damıtılmış su ile durulama 2) membranın gece boyunca 0.005 gL^{-1} sodyum hipoklorit solüsyonuna bırakılması 3) Kullanımdan önce 10 dakika damıtılmış suya batırma/ ıslanması.



Şekil 3.1. Nanofiltrasyon membran kurulumunun sistematik diyagramı

3.2.4. Nanofiltrasyon İçin Analitik Metotlar ve Ölçümler

Konsantrasyonları bilinmeyen ilaçları ölçmek için Shimadzu UV-VIS spektrofotometre UV-2401 (Kyoto, Japonya) kullanılmıştır. UV-görünür spektrum taraması yapılırken maksimum absorbansın gerçekleştiği dalga boyu, tüm numuneleri ölçmek için referans dalga boyu olarak seçilmiştir. Tüm ilaçlar için 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm standartları, 100 ppm stok çözeltiden hazırlanmış; ve her bir ilaç 10 mg ,100 ml damıtılmış su içinde



Şekil 3.2. Seçilmiş üç ilaç için kalibrasyon eğrileri, IBU (İbuprofen), PARA (Parasetamol) ve DIC (Diklofenak).

Numunede bulunan organik fraksiyonlara, toplam çözünmüş organikler denir. Bu organikler Shimadzu Total Organik Karbon Analiz Cihazı TOC-L (Kyoto, Japonya) ile ölçülmüştür. Her numune işleminden önce ve sonra toplam organik karbon testi yapılmıştır.

KOİ, standart yöntem kullanılarak belirlenmiştir (Standard Methods, 2012). İletkenlik GLP 31 (CRISON) marka cihaz ile pH, GLP 21 (KRİZON) marka cihaz ile ölçülmüştür.

Filtrasyon öncesi ve sonrasında membranın taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri ve membran yüzeyindeki organik kirliticilerin kontrol edilmesi için Schottky Emisyon Taramalı elektron mikroskobu (JSOL, JSM-7001F) kullanılmıştır. Yeni ve kullanılmış membrandan bir miktar kesilerek, bir desikatörde gece boyunca kurutulmuş ve SEM üzerinde analiz edilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

3.3.1. Adsorbentler

İlaçların adsorpsiyonu için iki adsorban, Kış mevsiminde evlerden toplanan Portakal (Citrus Sinensis) kabukları ve Merck KGaA'dan (CAS ID 7440-44-0) temin edilen ekstra saf toz aktif karbon (EMD Millipore) kullanılmıştır. Kömür bazlı ekstra saf toz aktif karbon, PAC olarak kodlanır. PAC'ın fizikokimyasal özellikleri çizelge

3.3'te verilmiştir. Tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında yapılmıştır. pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, azar azar 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ilave edilerek çözeltinin pH'ı ayarlanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 3.3. PAC'ın fiziko kimyasal özellikleri (Toz Aktif Karbon)

PAC	Özellikleri
Molar Mass	12.01 g mol ⁻¹
Bulk density	150-440 kg ⁻¹ m ³
n-Hexane adsorption	≥ 30%
Residue on ignition (600 °C)	≤ 10%
Loss on drying	≤ 10%
Partition coefficient (log Pow)	0.78
pH _{pzc}	7.7
Surface Area (m ² g ⁻¹)	41.90

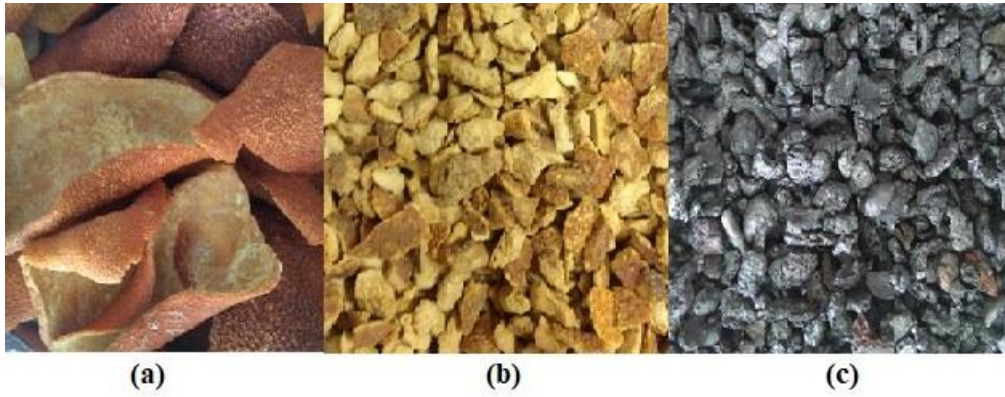
3.3.2. Portakal Kabuğu Ham Maddesinin Hazırlanması

Elde edilen portakal kabukları öğütülmüş ve ayrıca toz, kir gibi biyokütle ile temas edebilecek yüklü iyonları temizlemek için asitli su ile durulanmıştır. Açık havayla kurutulmuş portakal kabukları elle 3-4 cm aralığında küçük parçalar halinde kesilmiş ve bir fırında (JSR, JSOF-100) 60 °C'de 3 saat kurutulmuştur (Şekil 3.3. (a)). Yıkama, üç adımda gerçekleştirilmiştir. Portakal kabuğu yüzeyindeki kir ve kalıntıları gidermek için önce musluk suyuyla yıkandıktan sonra yüklü iyonların giderimi için 1:10 oranında 0.1M H₂SO₄ (Merck) ile hazırlanan hafif asitli su (pH 5.5) ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Askorbik asit içeren portakal kabuğu biyokütlesi, yıkanmış ham madde içeren suyun pH'ı PC 510, CyberScan marka pH metre ile 5.5 ila 6.5 arasında ayarlanmıştır. Daha sonra, kurutulmuş portakal kabukları 8 saat boyunca bir desikatöre yerleştirilmiş ve öğütme işlemi için hava geçirmez kaplarda saklanmıştır. Biyokütlenin, nem içeriğini düşürmek ve ardından elemek için bir fırında (JSOF-100, JSR) gece boyunca 80 °C'de tekrar kurutulmuştur. Tamamen kurutulmuş materyal, bir mutfak robotu yardımıyla öğütülmüştür (Şekil 3.3. (b)). Hazırlanan malzeme ile eşit boyutta portakal kabuğu taneleri elde etmek için bir titreşimli elek çalkalayıcısı (Fritsch tarafından Analysette 3 SPARTAN) kullanılmıştır. biyokömür 'ün hazırlanması için partikül çapının 500 ve 250 µm oranı seçilmiş ardından tekrar bir fırında 30 derecede

kurutulmuştur. Kurutma cihazı içinde saklanmıştır (Mukoko vd., 2015; Chen ve Chen, 2009; Djilani vd., 2012).

3.3.3. Portakal Kabuğu Biyokömürü Hazırlanması

0,5 kg hazırlanan kurutulmuş malzemeden 20 g alınıp, bir çelik boru içine konularak 400 °C'de ki Tüp Fırını'na (MTTF Serisi, Megma Therm) yerleştirilmiştir. Piroliz, bir saat boyunca, malzemenin yanmasını önlemek için azot akışı ($150 \text{ cm}^3 \text{ dak}^{-1}$) sürekli akışta, 10 °C/dak'lık bir ısıtma hızı ile gerçekleşmiştir (Lasheen vd, 2012). Elde edilen kömürleşmiş ürüne (biyokömür) OPBC ismi vermiştir (Şekil 3.3. (c)).



Şekil 3.3. Biyokömür hazırlama aşamaları (a) yıkamave kurutma işleminden sonra portakal kabukları (b) öğütmeden sonra portakal kabukları (c) portakal kabuğu biyokömürü

3.3.4. Adsorpsiyon İşlemi İçin Sentetik Atıksu Hazırlama

Üç farmasötik olan aktif bileşik (IBU, PARA ve DIC), geri dönüştürülmüş bir ürün olan portakal kabuğu ile hazırlanan biyokömürün verimlilik ve kullanılabilirliğini doğrulamak için adsorbat olarak seçilmiştir. Seçilen ilaçların fiziko kimyasal özellikleri çizelge 3.1'de verilmiştir. Saf ilaç standardından 0.02 g alınarak damıtılmış su içinde çözülmesiyle her ilaç için 20 mgL^{-1} stok çözeltisi hazırlanmıştır (Fernandez vd, 2014) Çözelti, maksimum karışım sağlaması için 24 saat karıştırmıştır. Çözelti, ilaç standartlarının bozulmasını önlemek ve gereksinimlere göre deneylerde kullanmak çözelti düşük sıcaklıkta depolanmıştır.

3.3.5. Portakal Kabuğu Biyokömürü (OPBC) İle Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri için üç biyokömür dozu, 0.1, 0.25 ve 0.5 g, üç ilaç dozu 2, 5 ve 10 mgL⁻¹ ve üç pH değeri, 3, 6 ve 12 seçilmiştir. 250 ml'lik Erlenmeyer şişelerinde seçilen miktardaki biyokömür ile birlikte 100 ml pH ayarlı ilaç çözeltisi ilave edilmiştir. Şişeler, çalkalama işlemi için çalkalayıcı ve termostatize sistemi (Edmund Buher TH-30 / SM-30) üzerine yerleştirilmiştir. 30 ± 0.5 °C'de, bir dengeye ulaşmak için 150 rpm sabit bir hızda çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. 2 saatlik tam temas süresi boyunca her 5 ila 15 dakikalık aralıklardan sonra, çalkalayıcıda bulunan şişelerden örnekler alınmıştır (Foo vd, 2012). Daha sonra, numuneler 0.45 µm'lik şırınga filtreleriyle (Minisart, Sartorius) filtre edilmiş ve absorbans ölçümleri yapılmıştır.

3.3.6. Toz Aktif Karbon (PAC) İle Adsorpsiyon Deneyleri

Farmasötiklerin PAC üzerine adsorpsiyonu için, biyokömür adsorpsiyon deneylerinden elde edilen optimum değerler uygulanmıştır. Örneğin, 2 mg L⁻¹ (DIC, IBU, PARA) miktarında ki üç ilacın adsorbe edilmesi için dozları, 0.1, 0.25 ve 0.5 g olan üç PAC'un adsorpsiyon kapasitesi test edilmiştir. DIC ve IBU için optimum pH 2 ve PARA için 12 olarak seçilmiştir. 250 ml Erlenmeyer şişelerinde seçilen PAC miktarı ile birlikte 100 ml pH ayarlı ilaç çözeltisi ilave edilmiş ve bir çalkalayıcıda (Edmund Buher TH-30 / SM-30) 150 rpm'de çalkalanmıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm ilaçlar ACS sertifika dereceli ve Sigma-Aldrich tarafından tedarik edilmiştir (Im vd, 2014).

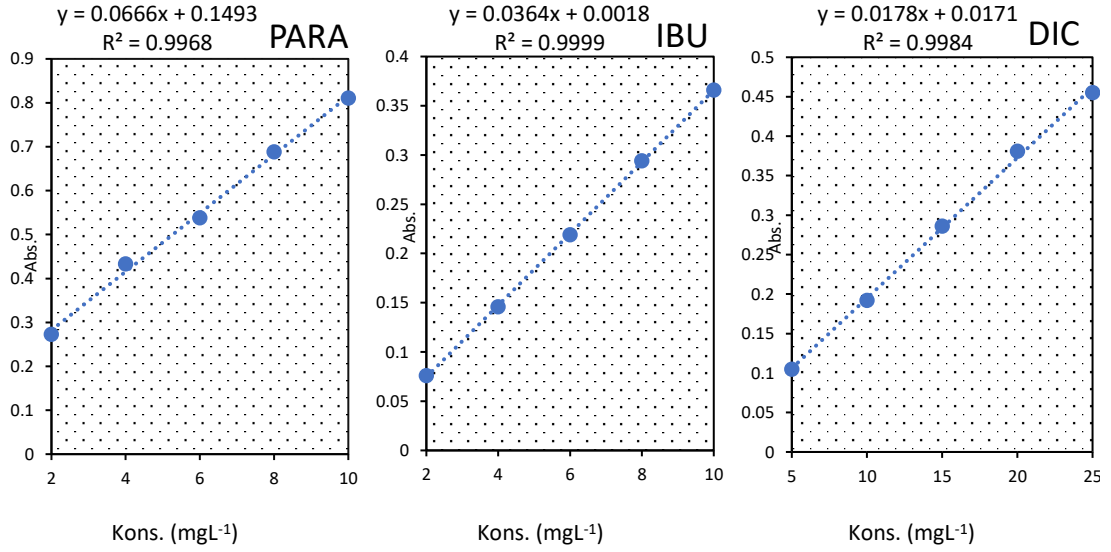
3.3.7. Biyokömür için Analitik Yöntemler ve Ölçümler

Seçilen ilaçlar, IBU, PARA ve DIC için 200-800 nm aralığında taranmasıyla absorbans denklemleri (şekil 3.4) oluşturmak için T70 UV-VIS spektrofotometresi (PG instruments Ltd.) kullanılmıştır. Her ilaç için seçilen dalga boylarıyla birlikte elde edilen kalibrasyon eğrileri, denklem 6, 7 ve 8'de verilmiştir (European Pharmacopoeia, 2001).

$$\text{Abs} = 0.0364x + 0.0018 \quad (R^2 = 0.9999); \lambda = 288 \text{ nm (İbuprofen)} \quad (6)$$

$$\text{Abs} = 0.0666x + 0.1493 \quad (R^2 = 0.998); \lambda = 290 \text{ nm (Parasetamol)} \quad (7)$$

$$\text{Abs} = 0.0178x + 0.0171 \quad (R^2 = 0.998); \lambda = 295 \text{ nm (Diklofenak)} \quad (8)$$



Şekil 3.4. Adsorpsiyon deneyleri için Seçilmiş üç ilacın Kalibrasyon eğrileri, IBU (Ibuprofen), PARA (Parasetamol) ve DIC (Diklofenak).

Lambert-Beer yasası (ışık soğurma ve ışık emici madde konsantrasyonu arasındaki doğrusal ilişkiyi tanımlar: $A = \epsilon lc$, burada, A = soğurma, C = ışık emici malzemenin konsantrasyonu ve l =ışık emici malzemeden geçen ışık yolunun uzunluğu), her ilaç için bir kalibrasyon eğrisinin bir konsantrasyon aralığında (şekil 3.4) çizilmesiyle elde edilen lineer regresyon denklemleri kullanılarak uygulanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi (adsorpsiyon alım hızı) hesaplanır. Genellikle adsorbanın gramı başına adsorbe edilen miligram ilaç cinsinden ifade edilir.

Dengede adsorban gramı başına adsorbe edilen mikrokirletici miktarı, q_e (mgL⁻¹), denklem 9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (9)$$

ve yüzde verim hesabı denklem 10' da gösterilmiştir.

$$\%Removal = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (10)$$

9. ve 10. denklemlerde; q_e , dengede, biyokömür üzerine adsorbe edilen kirletici madde miktarı (mg g⁻¹), C_i , çözeltideki kirleticinin ilk konsantrasyonu (mgL⁻¹), C_e , çözeltideki kirleticinin denge konsantrasyonunu (mgL⁻¹), V , çözeltinin hacmi (L), ve m , kullanılan biyokömür kütlesi (g).

3.4. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kinetik modeller kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması, adsorbanın fiziksel, kimyasal özelliklerine ve aynı zamanda kütle taşıma işlemine bağlıdır. Adsorpsiyon kinetiği bilgisi aynı zamanda bir ayırma işlemi için adsorban kullanma olasılığının araştırılmasında ilk adımı oluşturur (Tran vd, 2016). Bu çalışmada, Lagergren yalancı-birinci dereceden kinetik modeli ve yalancı-ikinci dereceli kinetik model ile kimyasal reaksiyon difüzyon kontrolü ve kütle transferi gibi sorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını incelemek için kullanılmıştır. Kinetik modeller, hesaplanmış verilerle deneysel verileri test etmek için kullanılır.

3.4.1. Yalancı-Birinci Dereceden Denklem

Adsorpsiyon kinetiği verileri, denklem 11'de verilen lineer denklem de kullanılabilmektedir. Lagergren yalancı-birinci dereceden kinetik modeli (Lagergren, 1898) tarafından diferansiyel denklem şeklinde tanımlanmıştır. Bu model, bir çözeltinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon kinetiğini ifade etmek için en yaygın kullanılan modellerden biridir. Yalancı-birinci dereceden model, zamanla çözünen maddenin değişim oranı, doygunluk konsantrasyonundaki fark ve zamanla çözünen madde alım miktarıyla doğru orantılıdır.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

Burda, q_t , t zamanında adsorbe edilen ilaç miktarıdır (mg g^{-1}), q_e dengede adsorbe edilen ilaç miktarıdır ve k_1 , yalancı-birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir (dk^{-1}). Denklem deneysel sonuçları ifade etmek için geçerlidir. Çoğunlukla, yalancı-birinci dereceden denklem, birinci dereceden denklemden iki şekilde farklılık göstermektedir:

- k_1 parametresi ($q_e - q_t$) mevcut yüzey üzerinde por sayısını ifade etmemektedir.
- $\log(q_e)$ ayarlanabilir bir faktördür. Bu sebeple grafik $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı kesişmesiyle elde edilememektedir ancak gerçek birinci derece denklemde, $\log(q_e)$, $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye göre kesişmesine eşit olmalıdır.

Entegrasyon ve uygulama koşullarından sonra ($t = 0$ ila $t = t$ ve $q_t = 0$ ila $q_t = q_t$), denklem (11) çözülebilir. Deneysel verinin, denklem (11) 'e uygun olması için q_e (denge emme kapasitesi) bilinmesi gerekir. Bir çok durumda, kimyasal adsorpsiyon ölçülemeyecek derecede yavaş işlem sürdüğünden ve q (sorbat miktarı) gerçek denge

emme kapasitesinden daha küçük olduğu için q_e bilinmemektedir. k_1 ve q_e değerleri deneysel olarak logun $(q_e - q_t) - t$ 'ye karşı eğim ve kesişmesinden tespit edilebilir. Eğer yalancı-birinci dereceden kinetik geçerliyse düz bir çizgi olmalıdır. Genel olarak literatürde, yalancı-birinci dereceden denklem, sorpsiyon işlemindeki tüm temas süresi için uygun değildir. Genellikle, sorpsiyon prosedürünün ilk 20 ila 30 dakikasında uygulanabilir. Çoğu kez deney verilerinin $t = \infty$ 'a gitmesini sağlamak ya da q_e 'yı deneme yanılma yoluyla belirlemek gerekebilir. Bu nedenle, yalancı-birinci dereceden model kinetiğin de denge emilim kapasitesini (q_e) elde etmek için deneysel verileri ve deneme yanılma yaklaşımını kullanmak esastır (Abdelhafez vd., 2016; Feng vd., 2010; El Nemr vd., 2009).

3.4.2. Yalancı-İkinci Dereceden Denklem

Yalancı-ikinci dereceden denklem, katı bir fazın adsorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır (Hameed ve ark. 2008). Diğer modellerin tersine (örneğin, birinci dereceden kinetik model), tüm adsorpsiyon aralığı boyunca davranışını hesaplar. Adsorpsiyon mekanizmasının hız kontrol basamağını dikkate alır. Diferansiyel denklem yeniden düzenlenebilir ve genellikle doğrusallaştırılmış formda denklem 12'de ifade edilmektedir.

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{q_e^2 k_2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (12)$$

Burada, k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{dak}^{-1}$) adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden sabiti, q_e yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}) ve q_t , t (dak) zamanında dengede adsorbe edilen ilaç miktarıdır (mg g^{-1}). Eğer yalancı-ikinci dereceden kinetik uygulanabilirse, k_2 ve q_e değerleri deneysel olarak eğimden belirlenebilir ve denklemin (12) $t/q_t - t$ grafiğinin kesişmesi sonucu elde edilir. Grafik doğrusaldır. Bu model de adsorpsiyonun kinetik davranışının, hız kontrol basamağı olan kimyasal emme ile de tahmin edilmesi daha uygundur (Fernandez vd., 2014; Foo vd., 2012; Hashemian vd., 2014).

İkinci dereceli hız sabiti, denklem 13 tarafından verilen başlangıç adsorpsiyon oranını hesaplamak için kullanılmaktadır.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen adsorban (biyokömür / Aktif karbon) ve adsorbat (ilaç) miktarı ile dengedeki konsantrasyonu arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi ile tarif edilebilir. Tekli çözünen sistemler için en yaygın kabul gören yüzey adsorpsiyon modelleri Langmuir ve Freundlich modelleridir.

3.5.1. Langmuir İzotermi

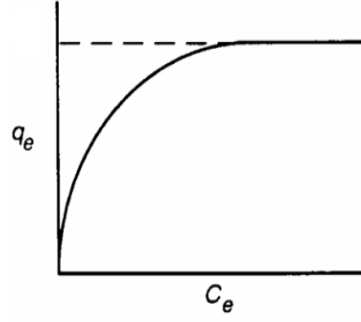
Langmuir sorpsiyon izotermi, kirletici sorpsiyon işlemlerine başarıyla uygulanmaktadır. Bir çözeltinin sıvı çözeltiden emilimini tanımlamak için en yaygın şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izoterm modeli, homojen bir adsorban yüzeyinde, tek tabakalı bölgeye karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin tahmini için seçilmiştir (Langmuir, 1996) (şekil 3.5.).

Langmuir izotermi, homojen bağlanma bölgeleri ve eşdeğer sorpsiyon enerjileri olan adsorbe edilen türler arasında etkileşime sahip olmayan bir yüzey olduğunu göstermektedir. Langmuir modelinde adsorpsiyon enerjisindeki değişimi farketmemektedir. Ancak deneylerde maksimum alım oranına ulaşamayacağı için maksimum alım değerlerini öngörmektedir (Mestre vd., 2007; Lonappan vd., 2018). Temel bir teori olarak sorpsiyonun sorbent yüzeyindeki spesifik homojen bölgelerin gerçekleşmesidir ve bir sorbat molekülü bir kez yerleştğinde, o bölgede başka bir sorpsiyon gerçekleşemez. Langmuir doğrusal olmayan denklemi yaygın olarak denklem 14 ile ifade edilir. Bununla birlikte, denklem 15 kullanılarak doğrusallaştırılabilir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (15)$$

Burada, q_m , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_L Langmuir sabiti (mgL^{-1}), C_e , denge çözünen konsantrasyonu (mgL^{-1}) ve q_e , dengede adsorban üzerine adsorbe edilen miktardır (mg g^{-1}). Langmuir sabitleri, q_m ve k_L değerleri, C_e/q_e ve C_e grafiğinden hesaplanabilir.



Şekil 3.5. Langmuir İzotermi, 1. tek tabakası kapsamı, 2. Denge modeli, 3. Tüm adsorpsiyon bölgeleri eşit derecede dağılmış ve 4. İkinci dereceden bir reaksiyon varsayar.

Langmuir izoterminin temel özellikleri, boyutsuz bir sabit, ayırma faktörü veya denge parametresi (R_L) olarak ifade edilebilir (Hall vd, 1966), ve denklem 16'da verildiği gibi ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (16)$$

k_L , Langmuir sabitidir; C_i ilk konsantrasyondur . R_L , çizelge 3.4'te verilen izotermin şeklini göstermektedir.

Çizelge 3.4. R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri

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

0 ile 1 arasında R_L ($0 < R_L < 1$), bu adsorpsiyonun uygun olduğu anlamına gelir. Tercih edilebilirliği genellikle sistemin tersinmezliği ile ilgilidir.

3.5.2. Freundlich İzotermi

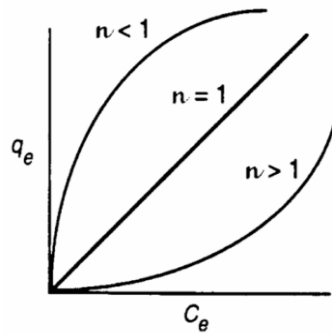
Freundlich izotermi, adsorpsiyonun adsorbat konsantrasyonuna bağımlılığını tanımlamak için kullanılan en yaygın doğrusal olmayan modeldir. Freundlich izotermi (Freundlich, 1906), adsorpsiyonda entalpinin logaritmik olarak azalması durumunda, adsorbent üzerindeki boş yerlerin artması olarak ifade edilmektedir. Bu model, adsorbanların heterojen yüzeylerini açıklar ve adsorbatların orta ila düşük

adsorpsiyonunu göster. Freundlich, belirli bir adsorban kütlesi üzerine adsorbe edilen çözünen miktarı ile çözelti içerisinde toplam çözünen maddenin konsantrasyonuna oranı, farklı çözelti konsantrasyonlarında sabit olmadığını göstermektedir. (16) denkleminde ifade edilen Freundlich izotermine lineer formu, Freundlich izotermine uyan deneysel verilerin olup olmadığını değerlendirmek için kullanılmıştır.

$$\log q_e = \log k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (16)$$

q_e dengede katı-faz adsorbat derişimi olduğunda, (mg g^{-1}), C_e , dengede (mgL^{-1}) sıvı faz adsorbat konsantrasyonu Freundlich sabiti K_F , adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi, $1/n$, heterojenite faktörü ve n , adsorpsiyon kapasitesine veya sorpsiyonun konsantrasyona bağımlılık derecesidir. K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbanın yapısına ve adsorbe edilecek maddeye bağlıdır (Rawajfih ve Nsour 2006). Diğer çeşitli faktörler de adsorpsiyon işlemini etkileyebilir (Freundlich 1926). Freundlich izotermine denklem (16) ile elde edilen adsorpsiyon verilerini doğru bir şekilde incelemek için $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında grafik çizilmektedir.

Kesişme, adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir ve eğim, adsorpsiyon yoğunluğunun bir göstergesidir (Rawajfih ve Nsour 2006). Genel olarak, K_F değeri arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi de artar. Freundlich sabiti n , uygun bir adsorpsiyon için 1-10 aralığında yer alan değerlere sahip olmalıdır (Radhika ve Palanivelu 2006). $n > 1$ ve nispeten hafif bir eğime sahip bir Freundlich (ve dolayısıyla yüksek bir n değeri), verilerin adsorban yüzeyinde çok katmanlı formasyona uygunluğunu ve adsorpsiyonun incelenen tüm konsantrasyonlarda iyi olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, heterojenite faktörünün değeri ne kadar düşükse, adsorban yüzeyinin heterojenitesi o kadar yüksek olur. 0/1 arasındaki $1/n$ değerleri, emilimin çalışılan koşullarda uygun olduğunu gösterir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Freundlich Isotherm, elverişli adsorpsiyon, $n < 1$ ve $1/n > 1$ 'dir.

3.6. OPBC ve PAC'ın Karakterizasyonu

Malzemeyi adsorban olarak kullanmak için, adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin kimyasal özelliği ve adsorbentin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında ki bilgiler oldukça önemlidir. Örneğin, yüzey alanı, dehidrasyon, karbonizasyon, kristalleşme ve yüklenme gibi malzemedeki yapısal değişiklikler karakterizasyon yardımıyla analiz edilebilir (Liu vd, 2010; Benadjemia vd, 2011; Foo vd, 2012).

3.6.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

FTIR tekniği, elementlerin yapısını veya organik ve inorganik maddelerin kimyasal fonksiyonel gruplarını açıklamakta yardımcı olur. FTIR spektrumları, zayıflatılmış toplam yansıtma tekniği kullanılarak analiz edilir. Portakal kabuğunun (OPBC) ve toz halindeki aktif karbon PAC'ın FTIR spektrumları, PerkinEmer Inc. Spectrum Two, FTIR spektrometresi yardımıyla, başlangıç düzeltmesinden sonra 4 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir.

3.6.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım modeli, kristallik, malzemenin bağ açıları gibi yapısal bilgileri incelemek için uygulanmaktadır. Genel olarak, bu metot bragg yasasıyla birlikte adsorbent üzerindeki kırınımaların pik seviyesini göstermektedir. OPBC'nin X ışını kırınım modelleri, bir SmartLab X-Işını Difraktometresi ile, D/teX Ultra 250 detektörü, Cu-K-beta radyasyonu (40 kV, 30 mA) kullanılarak 1.0087 derece/dakikalık bir tarama hızında belirlenmiştir. Örnek $10.0000 - 60.0000$ derece aralığında taranabilmektedir. Temas açısı, tarama eksenini 2θ da kırılmış mono ışın ile ölçülmüştür. XRD örnekleri analiz için KITAM, Samsun, Türkiye'ye gönderilmiştir.

3.6.3. BET Yüzey Alanı (SA)

OPBC'nin yüzey alanı, 77 K 'de Quantachrome cihazlarıyla bir Otomatik Gaz Alma Veri Toplama, İndirme Sistemi (ASiQwin, sürüm 5.2) ve azot adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Spesifik yüzey alanı (BET) Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi ile hesaplanmıştır. Gözenek hacmi, gözenek yüzey alanı ve dış yüzey alanı t-plot metodu kullanılarak elde edilmiştir. Temel prensibi, gaz moleküllerinin, katının yüzey alanına

adsorpsiyonudur. Her molekülün alanından, katının bütün alanı hesaplanabilir. BET teorisi, aşağıdaki varsayımlarla çok katmanlı adsorpsiyona dayanır:

- Gaz molekülleri, katı yüzey üzerine fiziksel olarak adsorbe edilebilir ve sonsuz tabakalar oluşturabilir.
- Katmanlar arasında etkileşim yoktur.
- Her katmana Langmuir teorisi uygulanır.

BET yüzey alanı denklem (17) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{1}{V} \left\{ \left(\frac{p^\circ}{p} \right) - 1 \right\} = \frac{(C-1) \left(\frac{p^\circ}{p} \right)}{(V_m C) + \frac{1}{(V_m C)}} \quad (17)$$

Po, adsorbatın doyma basıncı, P, adsorbatın denge basıncıdır, V adsorbe edilen gazın hacmi, Vm, tek tabakada adsorbe edilen gazın hacmi, C ifadesi, (E1-EL) / RT ile verilen BET sabitidir; burada, E1 birinci tabaka için adsorpsiyon ısı ve EL, daha yüksek tabakalar için adsorpsiyon ısıdır.

BET analizinden 1/V [(Po/P)-1] karsi (P/Po) grafiği elde edilmiştir. Grafiğin eğiminden ve çizginin kesişmesinden Vm ve C elde edilmiştir. Katı numunenin S yüzey alanı, $S = (V_m N_S) / (VX)$; burada N, Avogadro sayısı, S, adsorbe edilen gazın enine kesit adsorpsiyonu, V, adsorbe edilen gazın molar hacmi, X, adsorbanın kütlesidir. Tüp yardımıyla küçük bir miktar numune alınmış ve tüp, sıvı azot içeren bir Dewar içerisine yerleştirilmiştir. Burada numune, kirlilik ve gazları gidermek için gazsızlaştırma işleminden geçirilmiştir. Daha sonra numuneden gazlı azot geçirilmiş ve gazın adsorpsiyonuna dayanarak, numunenin yüzey alanı hesaplanmıştır.

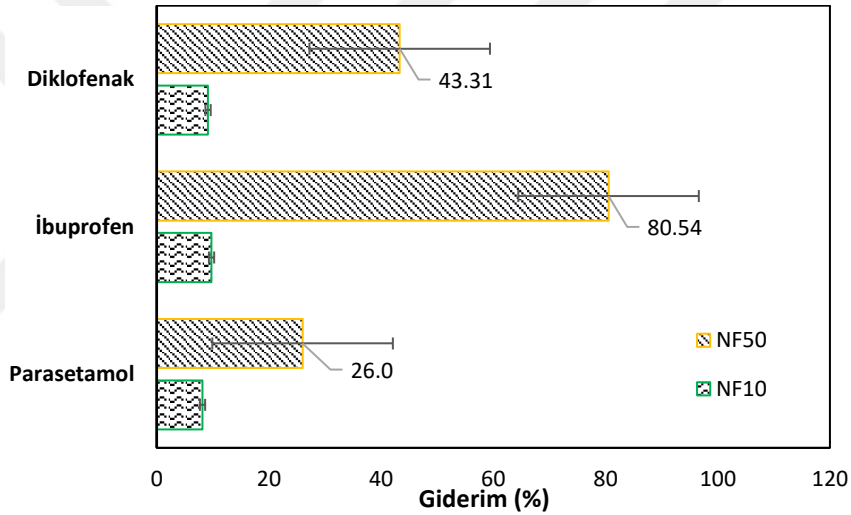
3.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

PAC ve OPBC'nin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Schottky Emisyon Taramalı elektron mikroskobu (JEOL tarafından JSM-7001F) ile elde edilmiştir. Tarama 10.00 Kv'a kadar artan bir voltaj ile insitu (yerinde) toz numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler, karbon bantlar kullanılarak paslanmaz çelik yapılara yapıştırılmıştır. NF Membran, PAC ve OPBC'nin tüm SEM mikrografları, 100µm ve 10µm büyütmede ikincil elektron detektörü kullanılarak gözlemlenmiştir. SEM örnekleri analiz için KITAM, Samsun, Türkiye'ye gönderilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Nanofiltrasyon ile Filtrasyon

0.1 gL⁻¹ farmasötik standart içeren sentetik atıksu, iki nanofiltrasyon membranı ile işlenmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, NF50 membranları ile sırasıyla % 80.5, 43.3 ve % 26'sı IBU, DIC ve PARA giderimini gösterirken, NF10 membranları ile % 10'dan daha az bir giderim sağlamıştır. NF50 membranı, daha düşük molekül ağırlığı ayırma sınırına (Molecular Weight Cut-off) sahip olan ilaçlar (Log K_{ow} > 3) için daha yüksek giderim verimine sahiptir. Daha yüksek molekül ağırlığı ayırma sınırına sahip olan NF10 membranında daha az giderim olduğu tespit edilmiştir.

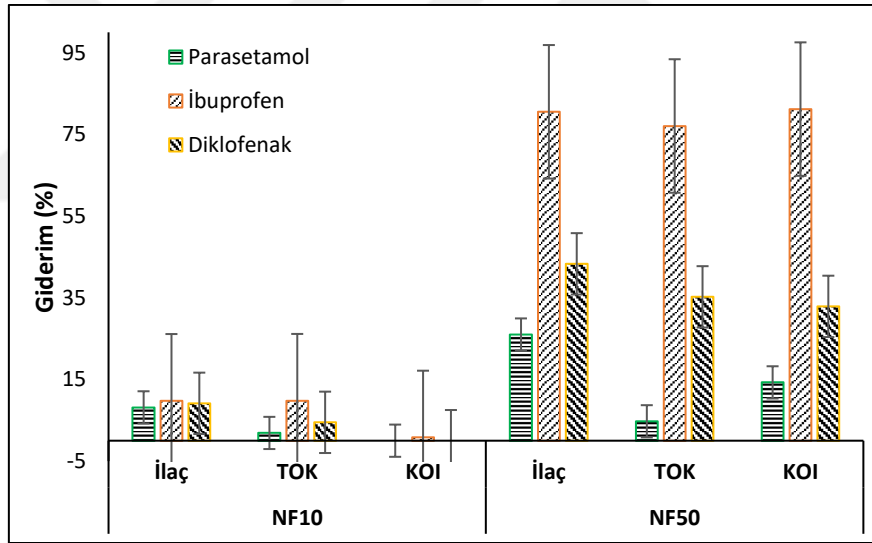


Şekil 4.1. İki tip Nanofiltrasyon ile üç ilacın ortalama yüzde giderimi

Membranın gözenek boyutundan daha büyük moleküle sahip bileşiklerin, membran polimerinin elekleme etkisi ile iyi bir giderim olduğu görülmüştür. Bu nedenle, membran gözenek boyutunun yardımı ile hangi moleküler boyutta hangi bileşiğin giderilebileceği kolayca tahmin edilebilmektedir (Verliefde, 2009). Bu durum, eğer çözünen madde nötr ise ya da pH 6-7 aralığında ise, yüksek molar kütle yardımı ve nanofiltrasyon ile gideriminin en iyi olacağı öngörülmektedir. Membranın moleküler ağırlığı ayırma sınırı (MWCO), nötr bileşiğin molar kütlesinden düşükse, filtrasyon sonuçları etkili olmaktadır (Van der Bruggen vd, 1999). Bu çalışma da Log K_{ow} değerinin artmasıyla NSAID'lerin gideriminin de arttığı önceki çalışmalarla teyit edilmiştir (Yangalli, 2010). Log K_{ow} , bir bileşiğin hidrofobikliği olarak da temsil edilen

oktanol su bölme katsayısıdır. Daha fazla hidrofobik bileşik, membran yüzeyinde maksimum adsorpsiyon göstermektedir. Bu çalışmada, IBU ve DIC hidrofobik özelliktedir ve yüksek giderim göstermişlerdir. Parasetamol ise hidrofiliktir ve her iki membran tipinde de sadece % 8.1 ve % 26.0 oranında giderim göstermiştir. DIC'in Log K_{ow} 'u (4.57) IBU'dan daha yüksektir (3.97) ancak çalışmanın diğer bölümlerinde tartışılan bazı faktörler nedeniyle IBU için giderimin DIC'den daha yüksek olduğu görülmüştür. IBU ve DIC durumunda, düşük çözünürlükleri, yüksek Log K_{ow} değerleri, düşük dipol momentleri ve negatif yükler nedeniyle daha yüksek giderim sağlanmıştır. Literatürde aynı durum Vergili (2013) tarafından da gözlemlenmiştir.

TOK ve KOİ giderimi ile ilgili olarak, NF50 membranı ile en yüksek KOİ giderimi Ibuprofen, (% 81.2), ardından DIC (% 32.89) ve PARA (% 14.28) gelmiştir. NF10 membranı ile önemli bir TOK ve KOİ giderimi (% 10'dan az) gözlemlenmemiştir. Sonuçların karşılaştırılması Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

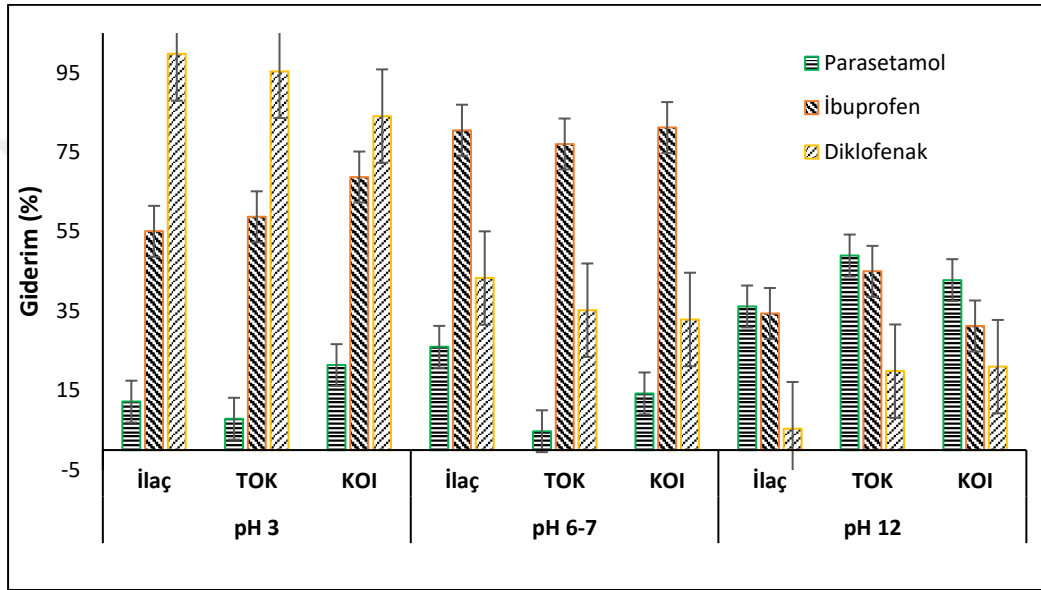


Şekil 4.2. KOİ ve TOK testlerine göre membran verimleri arasındaki karşılaştırma

4.1.1. pH'ın Etkisi

pH, farmasötiklerin fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Daha önce elde edilen düşük verimlilik (bölüm 4.1) nedeniyle çalışmanın bu aşamasında NF10 membranlı testler elimine edilmiştir. Farklı pH değerlerinde (3, 6-7 ve 12) gerçekleştirilen deneyler, nanofiltrasyon veriminin pH'a bağlı olduğunu göstermiştir (Şekil 4.3.). Diklofenak durumunda, en yüksek giderim asidik pH'da (% 99.74) elde edilmiştir. Bu pH'ta en yüksek KOİ (% 84.08) ve TOK (% 95.37) giderimi de gözlemlenmiştir. Daha

önceki çalışmalarda, yüksek hidrofobikliğin ($\text{Log } K_{ow}$) ve DIC'in düşük dipol momentinin, akı düşüşünü etkileyen birincil faktör olduğu tespit edilmiştir. Büyük moleküllerin filtrasyon yerine, hidrofobik olan DIC ile membran yüzeyi arasında yüklü olmayan bir etkileşim mevcuttur ve adsorpsiyon nedeniyle giderim oranının artmasına nedeni olmuştur (Vergili, 2013). Çözeltinin ayrışma sabiti (pK_a) değeri, DIC'nin giderilmesinde önemli bir parametredir. Nötr pH'ta Ibuprofen durumunda, IBU (% 80.5), KOI (% 81.2) ve TOK (% 77) giderimi bakımından en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Parasetamol giderimi pH 12'de daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.3. pH'ın NF50 membran verimliliği üzerine etkisi

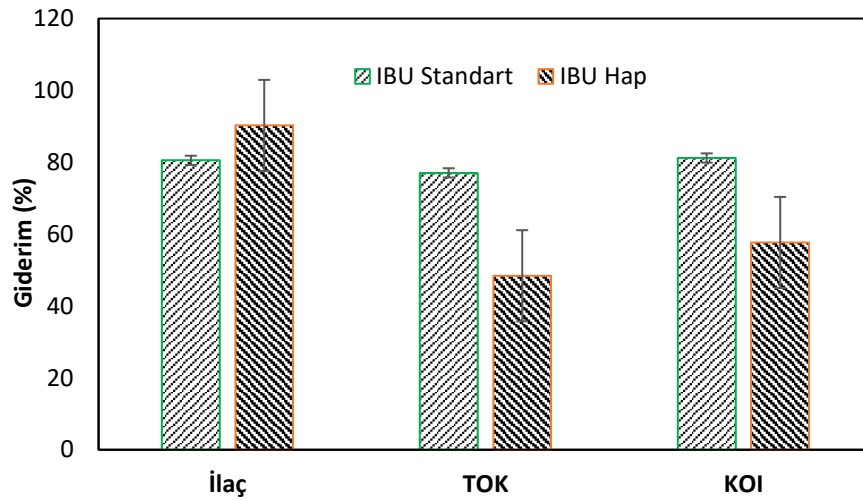
Daha önceki çalışmalarda gösterildiği gibi, DIC ve IBU, nötr formlarında orta derecede hidrofobik (yani, $3 < \text{Log } K_{ow} < 5$), PARA hidrofildir (yani, $2 < \text{Log } K_{ow}$) (Radjenovic vd, 2008; Nghiem vd, 2006). Molekül üzerindeki yük aynı zamanda kutupsallığı temsil eden dipol momenti olarak tanımlanabilmektedir (Yangalli, 2010). Burada, farklı pH değerleri altında, kirleticilerin moleküller üzerindeki dipol değişimi, membran davranışında önemli bir değişiklik oluşturmaktadır. Giderim verimliliğindeki artış veya azalış, farklı pH'larda farklı kirleticilerin birbiriyle temas ettiğinde ki polarite veya dipol momenti kaymasına bağlıdır. Bu durumda, membran yüzeyindeki ortalama gözenek büyüklüğü veya gözenek miktarı önemli değildir, bunun yerine, $\text{Log } K_{ow}$ değerleri önem göstermektedir.

İyonlar ve membran yüzey yükü arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan iyon ayrımı, güçlü negatif yükü olan bir membran, pozitif yüklü çözünmüş maddeler için daha iyi bir giderim sağlamaktadır. Benzer şekilde, membran yüzeyi pozitif olarak yüklenirse, DIC ve IBU gibi negatif yüklü çözünmüş maddeler için daha iyi sonuçlar vermektedir (Bartels vd, 2005; Verliefde, 2009; Van der Bruggen vd, 1999). Örneğin, pH 3'te, DIC ve IBU, negatif yüklüdür bu nedenle pozitif yüklü NF50 için daha iyi bir benzerlik gösterirler. PARA nötrdür (yüksüz), NF50'de pozitif yüke bağlanarak zayıf giderim göstermiştir, ancak pH 12 yükünde değişiklik gösterip daha iyi sonuçlar vermiştir. Bir hidrofobik bileşik ne kadar yüksek olursa, çözünürlüğü o kadar fazla olmaktadır. Örneğin, Parasetamol hidrofiliktir ve çözünürlüğü de düşük olduğu için giderimi de düşük çıkmıştır.

4.2. IBU Tablet ve Membran Verimliliği

NF50 membranının performansı, musluk suyunda 100mg IBU tabletinin çözeltisi için test edilmiştir. Sonuçlar, şekil 4.4'te gösterilmiştir. Çözeltinin pH'ı 6.5'tur. Bu pH'ta ilacın giderimi, IBU standardının saf formundan daha iyi olmuştur. Bununla birlikte, IBU Tablet'in TOK ve KOİ sonuçları, IBU standardına kıyasla verimsizdir. IBU Tablet, saf ilacın standardına aksine neredeyse elektrik yükü taşımamaktadır veya nötr haldedir. Böylece, bu pH'ta, tablet çözeltisi ile etkileşime girmektedir. IBU tablet, saf ilaç standardı gibi değildir ve membranın gözenek boyutundan biraz daha büyük olması için IBU molekülü ile bağlanmış başka organik bileşikler içerir. Bununla birlikte, kalan diğer organik bileşikler, membrandan geçen çözeltilerde bulunabilir. Bu olay, Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi diğer iyonların yanı sıra diğer bileşiklerde de gözlemlenmiştir.

Toplam moleküler ağırlık bir membranın gözenek boyutundan (MWCO) daha küçük olsa bile bu olay filtrasyon verimini etkileyebilir (Vergili, 2013). Bu çalışmada, çözücü musluk suyu olduğu için Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının varlığı, sadece IBU ile tablet çözeltisinde bulunan diğer moleküller arasındaki bağları kolaylaştırarak değil, aynı zamanda membran yüzeyindeki yükü değiştirerek giderimin etkinliğini değiştirebilir. Elde edilen sonuçlar, Nghiem vd, (2006) ve Amy vd, (2005) ile uyumlu olmuştur.

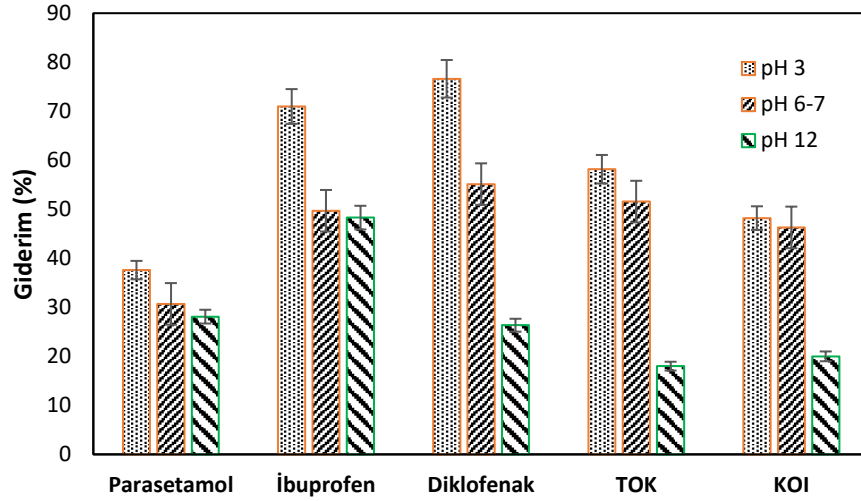


Şekil 4.4. IBU tablet ve saf IBU standardı için NF50 membran verimliliği

4.3. İlaç Karışımı ve Membran Verimliliği

İlaçların davranışını anlamak için, bir ilaç karışımı hazırlanmıştır. Alygizakis ve diğerleri tarafından 2016'da yapılan çalışmada gösterildiği gibi, ilaçların kimyası değişen pH'la değiştikçe membran performansı düşmüştür. Şekil 4.5'te görülebileceği gibi, ilaç karışımı giderimi, pH 3'te DIC > IBU > PARA sırasına göre, sırasıyla 76.02, 70.97 ve % 37.59 DIC, IBU ve PARA giderimiyle gerçekleştirilmiştir. Bireysel olarak giderimi gerçekleştirildiğinde, DIC gideriminin % 99.74, IBU gideriminin % 55.05 ve PARA gideriminin ise pH 3'te % 12.2 olduğu görülmüştür. bu durumda DIC giderimi azalırken, IBU ve PARA giderimi artmıştır. Bu gözlem, moleküler boyutun, özellikle çözünen maddeler yüklü ve hidrofobik olduğunda, membranların etkinliğinin bir göstergesi olmadığını gösteren önceki çalışmalarla uyum sağlamaktadır (Kiso vd, 2001; Schäfer vd, 2004; Van der Bruggen vd, 2002).

Nötr pH'da, ilaç karışımı giderim oranı aynı sırayı takip eder, yani, DIC > IBU > PARA, ancak yüzde olarak farklı verim görülmüştür. IBU gideriminin % 80,54'ten % 49,7'ye düştüğü, ancak DIC ve PARA gideriminin sırasıyla % 43,31'den % 55,13'e ve % 26'dan % 30,7'ye yükseldiği görülmüştür. Ek olarak, pH 12'de, ilaç karışımı giderimi, pH 3 ve pH 12'de elde edilen diğer sonuçlardan farklılık göstermektedir, yani, IBU > PARA > DIC. IBU ve DIC giderimi sırasıyla % 34,4'ten % 48,3'e, % 5,38'den % 26,3'e yükselirken, PARA'nın giderilmesi % 36,16'dan % 28,1'e düşürülmüştür.



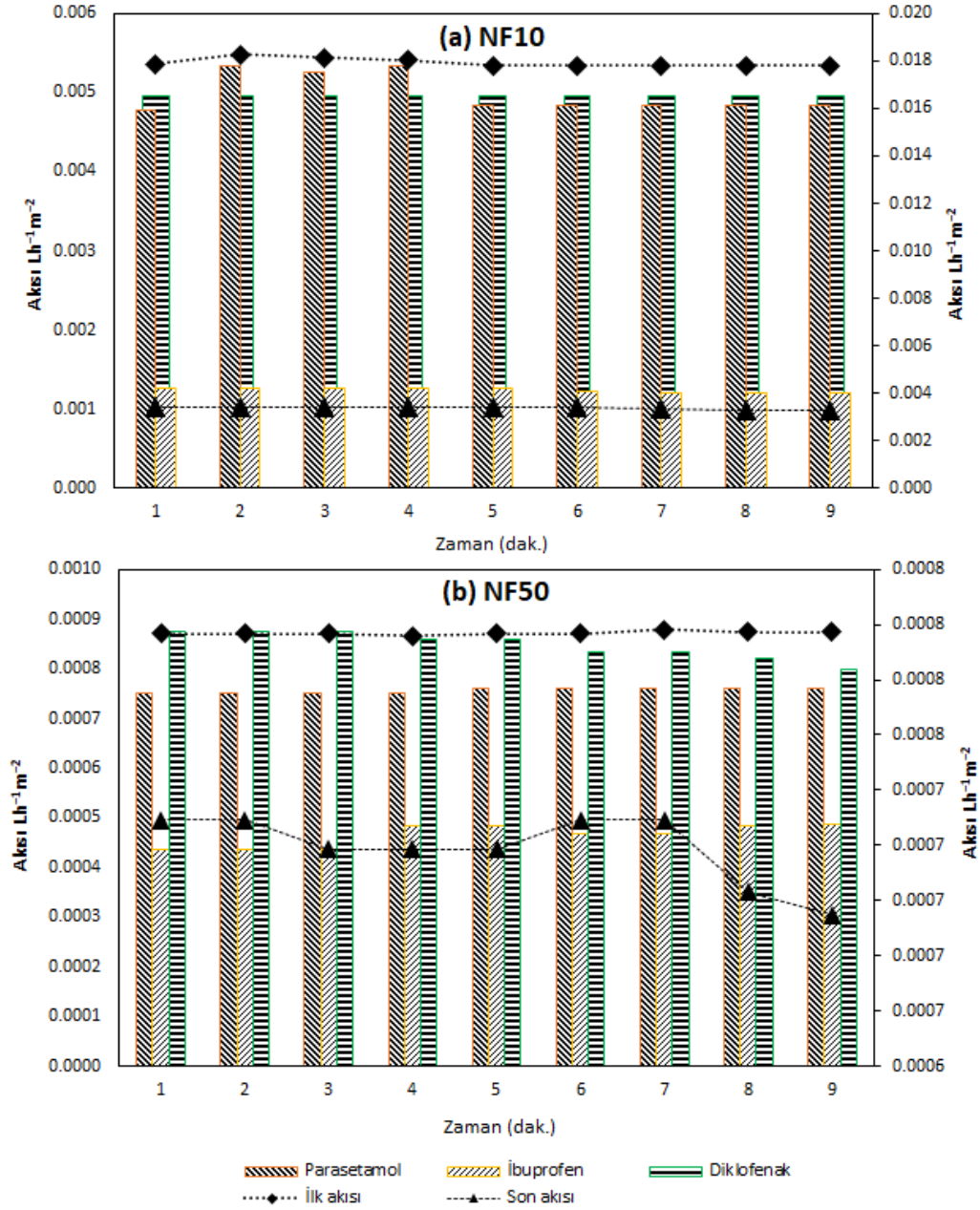
Şekil 4.5. İlaçların karışımı ile NF50 performansı

Sonuçlar, membran filtrasyonda, ilaçların fizikokimyasal özellikleri gibi diğer faktörlerin önemini göstermiştir. Saf ilaç standartlarının damıtılmış sudaki ve bir arada karıştığı zamandaki çözünürlükleri farklı olmuştur. Membran yüzeyindeki ve ayrıca ilaç moleküllerindeki yük filtrasyon üzerinde de etkili olabilir. Aynı şekilde, ayrışma sabiti, polarite, pH dipol momenti ve hidrofobiklik (oktanol su bölme katsayısı olarak ifade edilir), sadece kirleticilerin giderilmesinde değil aynı zamanda membranın akısını ve kirlenmesini (tıkanma) de değiştirir.

4.4. Membran Tıkanması (kirlenme)

Her iki membran için geçirgen akışları, şekil 4.6'da gösterilmiştir. Geçirgen akış, NF50 membranı ile filtrasyonun başlangıç ve sonunda hemen hemen sabit kalmıştır, ancak NF10 membranı ile yapılan deneylerin sonunda geçirgen akışı değişmiştir. NF10 durumunda, tüm deneylerden sonra, geçirgen akış % 83,3'lük bir kaybı temsil eden $0.003 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ 'ye düşmüştür. Membranı temizledikten sonra ise, geçirgen akışı $0.018 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ 'ye yükseltilmiştir. Buradan yola çıkılarak; gözlenen tıkanma çoğunlukla geri dönüşümlüdür. Bununla birlikte, NF10'un verimsizliği düşünüldüğünde, bu membran bölüm 3.1'de tarif edildiği gibi ilk deneylerden sonra elimine edilmiştir.

NF50 membranının geçirgenlik akışı neredeyse sabit kalmış ve $0.0008 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ ile $0.0007 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ arasında değişmiştir. Düşük konsantrasyonlu ilaçların nanofiltrasyonundan sonra geçirgen akışı azalması gözlemlenmemiştir (Nghiem vd, 2004; Zazouli vd, 2009).



Şekil 4.6. Yeni NF50 ve NF10'un geçirgen akısı ve üç model ilaçlar (IBU, DIC, PARA) için akı değişim hızı

Şekil 4.6'dan, üç model ilacın hepsinde, geçirgen akısının farklı olduğu görülmektedir. DIC ve IBU gedirimi sırasıyla NF50 ile % 99 ve % 80 olmuş, oysa IBU akışındaki düşüş ($0.0005 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$) DIC'deki akış düşüşünden ($0.0005 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$) önemli ölçüde daha yüksekti. Karşılıklı sonuçlar Vergili tarafından 2013 yılında elde edilmiştir, bunlara göre, DIC daha fazla akı düşüşü göstermiştir. Bu durum, pH faktörü ile açıklanabilir. Bu çalışmada daha etkin yapan asidik pH, DIC polarizasyonunu arttırmıştır. Parasetamol (PARA) durumunda, ilacın kendisi hidrofilik noniyonik olduğundan, membran polimeri tarafından zayıf bir şekilde filtre edilmiştir. Belirli bir

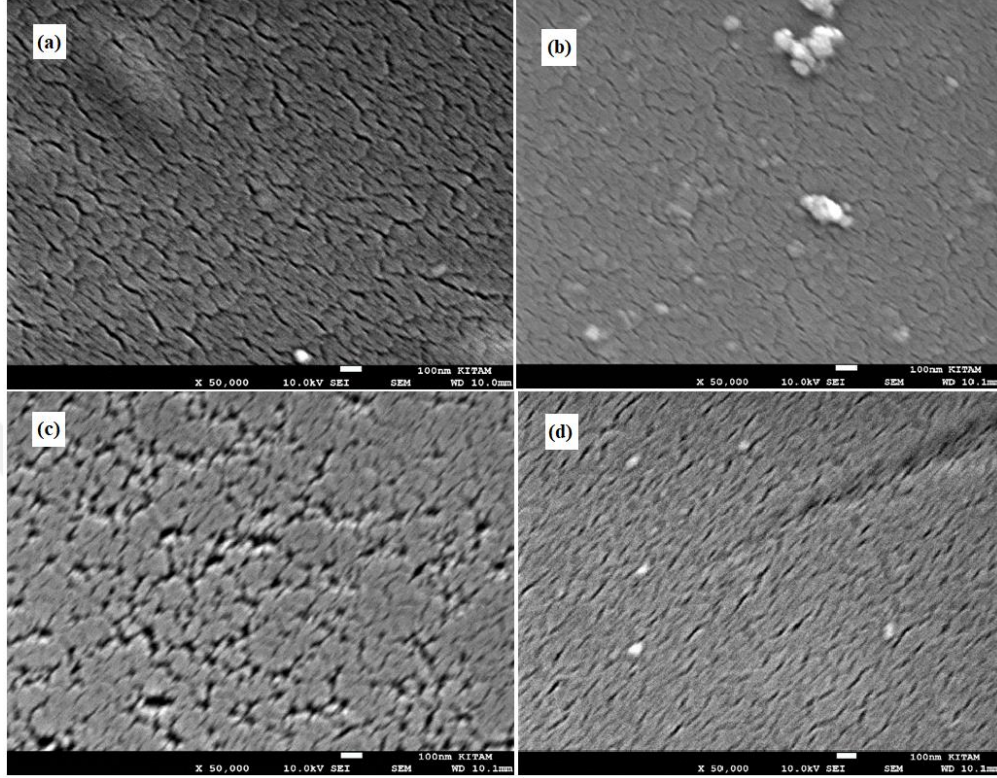
süre veya kirletici maddelerin filtrasyonundan sonra, membranın tıkanması, yani akı oranında düşüş gözlenmiştir. İlacın moleköl ağırlığının farklı olması, yapısı, konsantrasyonu ve polarizasyonundan dolayı olmaktadır. Membranlar hidrofilik (pozitif yüklü) olduğundan ve seçilen ilaçlar parasetamol dışında hidrofobik olduğundan, akının değişmesi beklenmiştir.

Organik mikro kirleticilerin membran ile giderilmesi, çoğunlukla membran yüzeyine ve polimer (gözenekli Poliettersülfon) boyunca gözeneklerin miktarına ve kalitesine bağlıdır. Çözelti membrandan geçtiğinde, ilk önce membran içinde çözünür ve sonra difüzyon mekanizmasıyla, membranın uç noktasına doğru gider. Bu nedenle, ilaçların membran yüzeyine adsorpsiyonunda bir artış difüzyon mekanizmasını artırır ve tıkanmada bir azalmaya neden olur, fakat bunun tersi de olabilir (Schäfer vd, 2004; Van der Bruggen vd, 2002; Zhang vd, 2004; Nghiem vd, 2006). Bu çalışmada, her filtrasyon adımından sonra, membran temizlenmiş ve bir sonraki işlem için tekrar kullanılmıştır. Geçirgenlik akışındaki ilk (10 dakika), değişiklikten sonra akış deneyin sonuna kadar sabit kalmıştır.

4.5. Mikroskopi İle Membran Karakterizasyonu

Membran karakterizasyonu, geçirgenlik, akı ve giderim verimleri kullanılarak yapılabilir. Ancak, SEM analizi ile daha yoğun bir karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Membran yapısındaki ve morfolojisindeki değişiklikler, şekil 4.7'de gösterilmektedir. Membranların mikroskobik karakterizasyonu, morfolojik özelliklerini belirlemeyi sağlar. Membran çalışmalarının geniş bir listesi, bu araçların membran özelliklerini ve ayrıca tıkanma ve temizleme işlemlerini anlamak için kullanmıştır (Chakrabarty vd, 2008, Kim vd, 2008). SEM fotoğraflarından elde edilen görsel gözlemler, yüzey adsorpsiyonunun NF tıkanmasında baskın mekanizma olduğu teorisini desteklemektedir (Li ve Elimelech, 2004). Membranların SEM görüntüleri (Şekil 4.7.), NF50'de kirlenmenin(tıkanmanın) ihmal edilebileceğini gösterir, ancak yüzeyde bazı büyük ilaç parçaları görülebilir. NF10 durumunda, kapalı ve tıkalı membran gözenekleri şekil 4.7 de net bir tıkanma gözlenebilir. Çözünmemiş ilaç parçaları bu tıkanmanın nedeni olabilir.

Membran tıkanması, membranları tüm deneylerden sonra sodyum hipoklorit çözeltisine (kimyasal temizleme) batırmak suretiyle giderilmiştir ve ilk geçergen akı geri kazanılmıştır.



Şekil 4.7. SEM nanofiltrasyon membranlarının filtrasyon öncesi ve sonrası fotoğrafı.
(a) NF50 kullanmamış (b) filtrasyondan sonra NF50 (c) kullanmamış NF10
(d) filtrasyondan sonra NF10

4.6. Biyokömür ve Toz Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Su arıtımında karbonlu malzemenin (Granül / toz haline getirilmiş aktif karbon ve biyokömür) yeniden keşfi, atık su ve içme suyun da iyi bir arıtım sağlar. Birçok araştırmacı, su arıtma alanında, adsorpsiyon sürecinde reaksiyon mekanizmaları üzerine çalışmaktadır ancak, malzemelerin kesin tanımı, karbonlu adsorbanlardaki reaksiyon işlemleri hala net bilinmemektedir (El-Sheikh, vd, 2004; Aly vd, 2014). Bu çalışmada, materyal türü, piroliz koşullarının etkisi, materyal yapısı, fonksiyonel grupları, karbon içeriğinin türü ve kalitesini incelemek için birçok teknik aşağıda açıklandığı gibi kullanılmıştır.

4.6.1. BET Analizi

BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu, temas süresi ve pirolitik sıcaklık ile artar. BET, tek tabakalı veya çok tabakalı olan numunelerin yüzeyinde N₂ tabakasının oluşumu ile belirlenir. Bu çalışmada, OPBC'nin BET yüzey alanı (5.151 m²g⁻¹) ticari PAC'den daha düşüktür, ancak bazı araştırmacılar tarafından portakal kabuğu için daha düşük bir yüzey alanı da belirtmişlerdir (Fernandez vd, 2014; Thirumavalavan vd, 2011). N₂ adsorpsiyon izoterminden elde edilen yüzey fiziksel özellikleri çizelge 4.1 'de özetlenmiştir. Bu çalışmada, OPBC'deki mikro gözeneklerin yüzey alanı çizelge 4.1 'de gösterildiği gibi PAC'dan daha fazladır. OPBC için oldukça düşük bir yüzey alanı olmasının nedeni, tamamlanmamış kömürleşme ve gözenekli yapı içinde düzensiz maddenin kalıcılığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. N₂ adsorpsiyonu ile belirlenen OPBC ve PAC'nin fiziksel özellikleri

Özellikleri	OPBC	PAC
BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	5.151	800.939
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	1406.6	458.425
Dış yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	5.151	342.514
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	4.793e-02	6.469e-01
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0.00099	0.212
Ortalama gözenek yarıçapı (Å)	1.86103e+02	1.61545e+01
pH	7.7	6.9

PAC yüzeyi, yüksek bir yüzey alanı ile düzgün görünmektedir. OPBC in yüzeyi, PAC'den daha az yüzey alanına sahip kaba bir yapıda olduğu tespit edilmiştir ancak mikropor bölgeleri, PAC'den daha fazla bulunmuştur.

4.6.2. FTIR Analizi

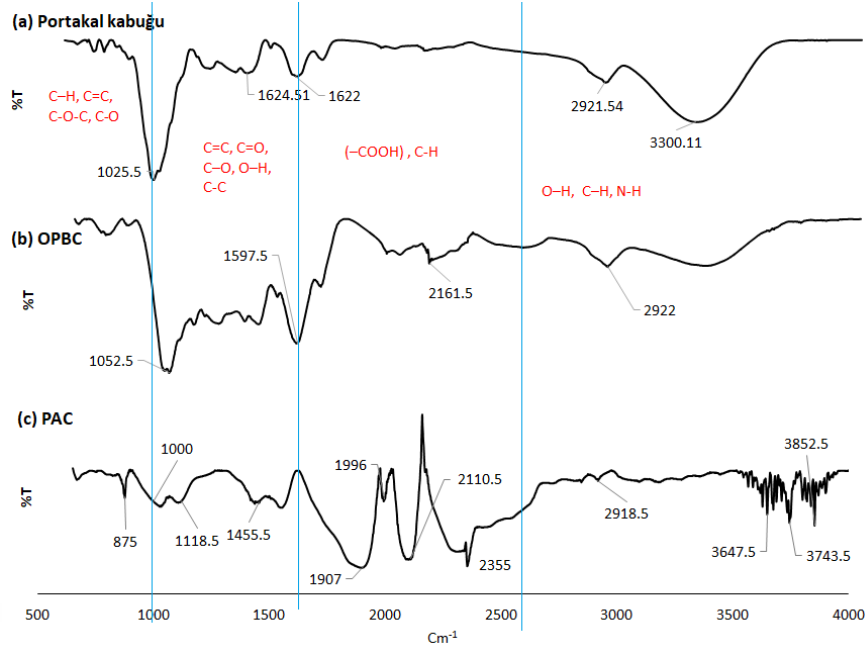
Organik veya inorganik malzemenin kimyasal karakterizasyonu, gözenekli yüzeylerinde C, H, N, O gibi elementlerin varlığının analiz edilmesiyle tanımlanabilir. Üç numune için (Portakal kabuğu, OPBC ve PAC), geniş ve yoğun bir adsorpsiyon tepe noktasına sahip FTIR spektrumları kaydedilmiştir; bu durum yüzeylerinde çok sayıda fonksiyonel grup bulunan karmaşık bir yapıyı belirtmektedir.

Şekil 4.8 (a) 'da gösterilen spektrumda kömürleşmesi olmayan Portakal kabuğu biyokütlelerinin, 1025, 1622, 1624, 2921, 3300 cm^{-1} 'de net tepe noktaları tespit edilmiştir. Biyokütleyle ait tepeler şekil 4.8 (b) 'de gösterildiği gibi biyokömüre dönüştürüldüğünde genişletilmiştir. 3300 cm^{-1} etrafındaki pikler, hidroksil grubu (O-H) (Li ve diğerleri 2007) veya ikincil aminlerin N-H germe işleminde gerilmeye karşılık gelir (Liang, vd., 2010). 2921 cm^{-1} 'deki veya etrafındaki tepe noktaları, simetrik ve asimetrik C-H germesine bağlanır. Bunlar, alkil zincirlerinde (aromatik sistemler) alifatik asitlerin titreşimi olarak görülebilmektedir. 1624-1622 cm^{-1} aralığında gözlenen tepe noktaları, aromatik C-C, C=C bağına dayanan germelerdir.

Karbonlu malzemelerde, 1600 cm^{-1} 'e yakın C=C germelerinin meydana gelme sıklığı, Arami vd, (2005) ve Aygün vd, (2003) tarafından rapor edilmiştir. 1025 cm^{-1} 'de, bantların görünümü fenolik ve karboksilik gruplarda C = C, C-O, C-O-C gerilmesiyle belirlenmiştir. Bununla birlikte, şekil 4.8 (b) 'de, portakal kabuğundan biyokömür hazırlanması, etrafta mevcut olan potansiyel fonksiyonel grupların (3000-3500 cm^{-1}) uçucu madde biçiminde ayrıştırılması veya serbest bırakılmasıyla doğrulanmıştır (Chen vd., 2011; Lee vd, 2010). OPBC'nin 400 °C'de pirolizle hazırlanması, Hashemian ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan araştırmalarda da belirtildiği gibi selüloz ve hemiselülozunkine benzer bağların özelliklerini göstermiştir. OPBC'nin, potansiyel bir adsorban yapan çok sayıda alken, karboksil ve hidroksil grubun olduğu bulunmuştur.

PAC'nin FTIR spektrumları, şekil 4.8 (c) 'de gösterildiği gibi elde edilmiştir. O-H, C-H, N-H (4000-3500 cm^{-1}) ile net ve potansiyel olarak daha fazla tepe gözlenmiştir (Li, vd. 2007). 3300-3500 cm^{-1} aralığındaki çeşitli simetrik tepelerden kaynaklanan örtüşen bantlar -OH ve -H germe gerilmelerine dayanmaktadır (Gupta vd, 2011; Chen ve chen. 2009).

Adsorban yüzeyinde farmasötik bileşiklerde bulunan iyonların koordinasyonundan dolayı, bu fonksiyonel grupların varlığının, farmasötik adsorpsiyonu kolaylaştırdığı tespit edilmiştir (Mukoko vd, 201; Aydın ve Aksoy 2009). Ek olarak , H ve O bulunması adsorban yüzeylerde daha fazla aktif bölge anlamına gelmektedir (Aly vd, 2014).



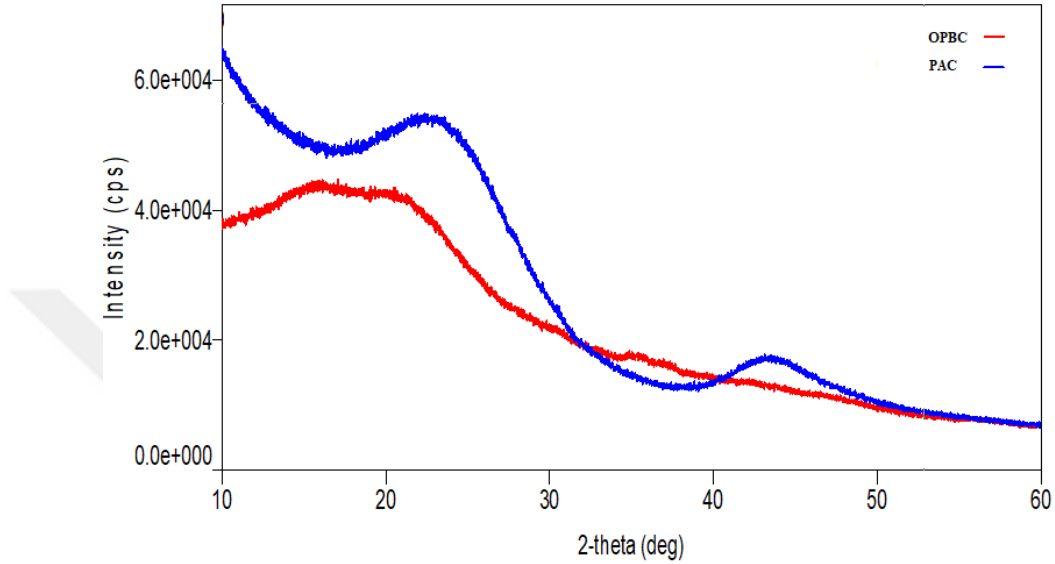
Şekil 4.8. Adsorbanların FTIR spektrumları **(a)** pirolizden önce portakal kabuğu **(b)** pirolizden sonra portakal kabuğu (OPBC) **(c)** Toz halindeki aktif karbon (PAC)

4.6.3. XRD Analizi

XRD, malzemelerin doğasını anlamak için kullanılan en önemli karakterizasyon araçlarından biridir. XRD, tozların ve ince filmlerin kristalografik yapısı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi veren analitik bir tekniktir. OPBC ve PAC'nin XRD grafiği şekil 4.9 'da gösterilmektedir. Benzer bir model Mukoko vd, (2015); Tran vd, (2016) tarafından elde edilmiştir. Difraktogramda, kristalliliğe karşılık gelen keskin tepeler saptanmamıştır. Ancak, enstrümantal kırınım açıları OPBC için 32.18, 35.42 ve 48.63'te ve PAC için 47.20 olarak bulunmuştur. Bu tepe noktaları taramada görünmeyecek kadar küçük çıkmıştır. Bunun nedeni, kristal malzemenin çökmesinden dolayı meydana geldiği öngörülebilmektedir. Malzemede atomlar düzenli dizilmediğinde, X-ışınları her yöne dağılır ve yüksek yoğunluklu daha dar tepe noktaları yerine geniş bir aralıkta (2 Theta) dağılmış geniş tepeler meydana gelmiştir. Küçük görünmez tepe noktalarının bulunması, materyal içinde grafit benzeri materyallerin çapraz bağlanma ağlarının bulunmasından kaynaklanmıştır (Hashemian vd, 2014).

Biyokömür, bazen amorf olarak adlandırılan bir karbon şeklinde olabilir. Amorf malzemeler, atomik yapılarda periyodikliğe sahip değildir ve rastgele dağılmışlardır.

Amorf karbon, kristal yapıya sahip olmayan serbest reaktif bir karbondur ancak X-ışını incelemesi bazen bu maddelerin grafit benzeri tabakalarının düzensiz oryantasyonlara sahip olduğu düşük bir türbostratik yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Chen vd, 2012). Bu çalışmamızdaki gibi sonuçlar Kumar vd, 1997 de yaptığı çalışmada da tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. OPBC ve PAC'nin XRD spektrumları. (Çizelge de 2-tetadaki tepeleri göstermektedir)

PAC özellikle 45-50° bölgelerde daha güçlü bir sinyal vermiştir. Tepe, şekil 4.9 'da gösterildiği gibi 47° 'de görünmüştür ve 23° civarında ise başka güçlü bir tepe görülmektedir (Tran vd, 2015). Düşük 2-teta açısında yükselen taban çizgisi, karbonlu malzemelerin tipik bir örneği şeklindedir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi PAC'nin grafen yapı tabakası şeklinde olmuştur (Stankovich, vd, 2007). Ayrıca bu tepeler, PAC'nin bir bileşeni olduğu için XRD spektrumunda ortaya çıkacak olan grafitte karşılık gelmiştir (Liang vd, 2003; Hashemian vd, 2014; Lonappan vd, 2018).

4.6.4. SEM Analizleri

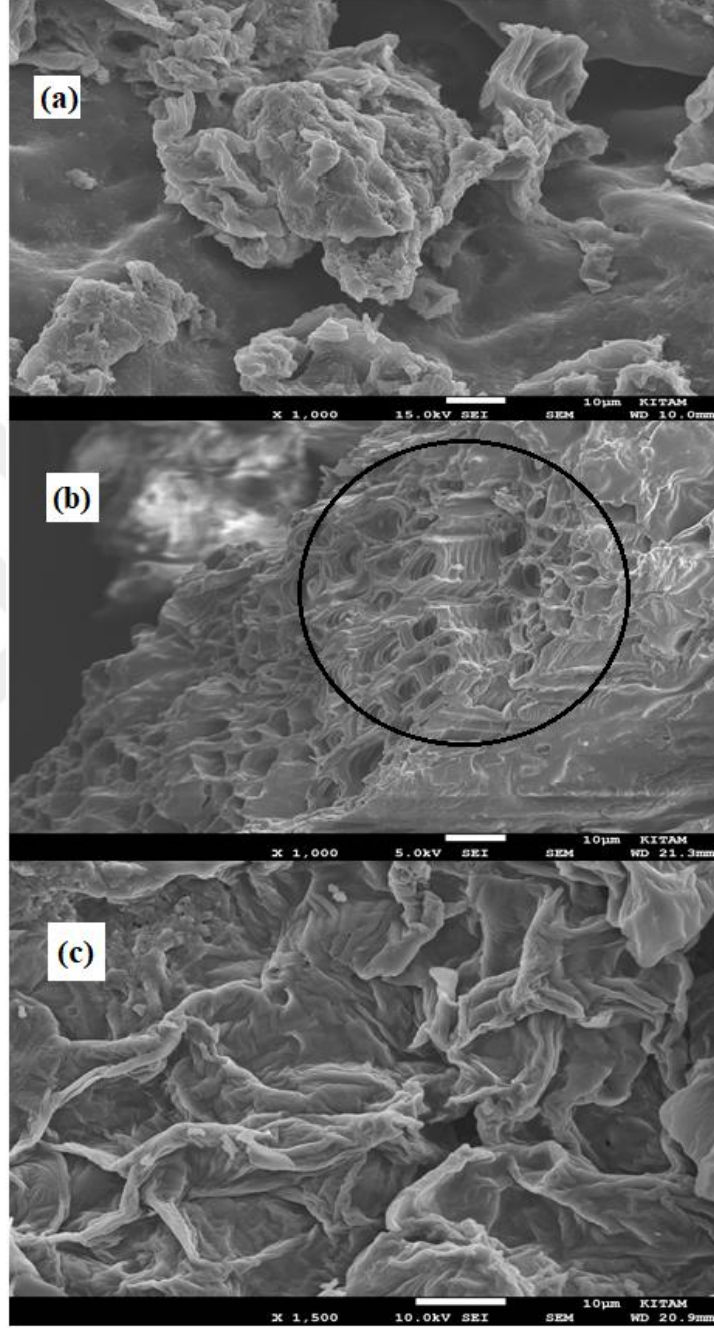
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı maddelerin gözeneklilik ve fiziksel morfolojilerinin görüntüleri yardımıyla belirlenmesinde mikroskopik bir tekniktir (Arami vd, 2005). Adsorbanların yapı ve morfolojisi, absorbanı etkileyen önemli parametredir. Biyokütlenin şekli, büyüklüğü, türü, hazırlama aşamaları ve piroliz ürününün türü, biyokömürün özelliğini, doğasını, kalitesini ve potansiyel kullanımını

etkileyebilir. Portakal kabuğu, OPBC ve PAC'nin SEM mikrografları, şekil 4.10 (a) (b) ve (c) 'de gösterilmiştir. Hazırlanan biyokömürün açık gözenekli doğası SEM analizinde görülebilmektedir. Portakal kabuğu, şekil 4.10 (a) 'da gösterildiği gibi, pürüzlü bir yüzeyde, makro gözeneklilik görülmüştür. Kömürün yapısal incelenmesinde, adsorpsiyonu kolaylaştıran boşluklar gibi birçok kanalların olması, OPBC'nin daha keskin ve pürüzsüz yüzeylerinin varolduğunu göstermiştir (şekil 4.10 (b)). Aynı sonuçlar Hashemian vd, (2014) tarafından elde edilmiştir. Gözeneklerin düzgün yapısı, homojen ve heterojen farmasötik adsorpsiyonu için iyi bir potansiyel olduğunu göstermiştir. Şekil 4.10 (c) 'deki bir PAC'nin SEM görüntüsü, karbon yüzeyinin düzensiz ve pürüzsüz yüzeylerle dolu olduğunu göstermektedir. Pürüzlü PAC yüzeyi, karbon yüzeyinde heterojen farmasötik bir parçacık birikimine neden olmaktadır.

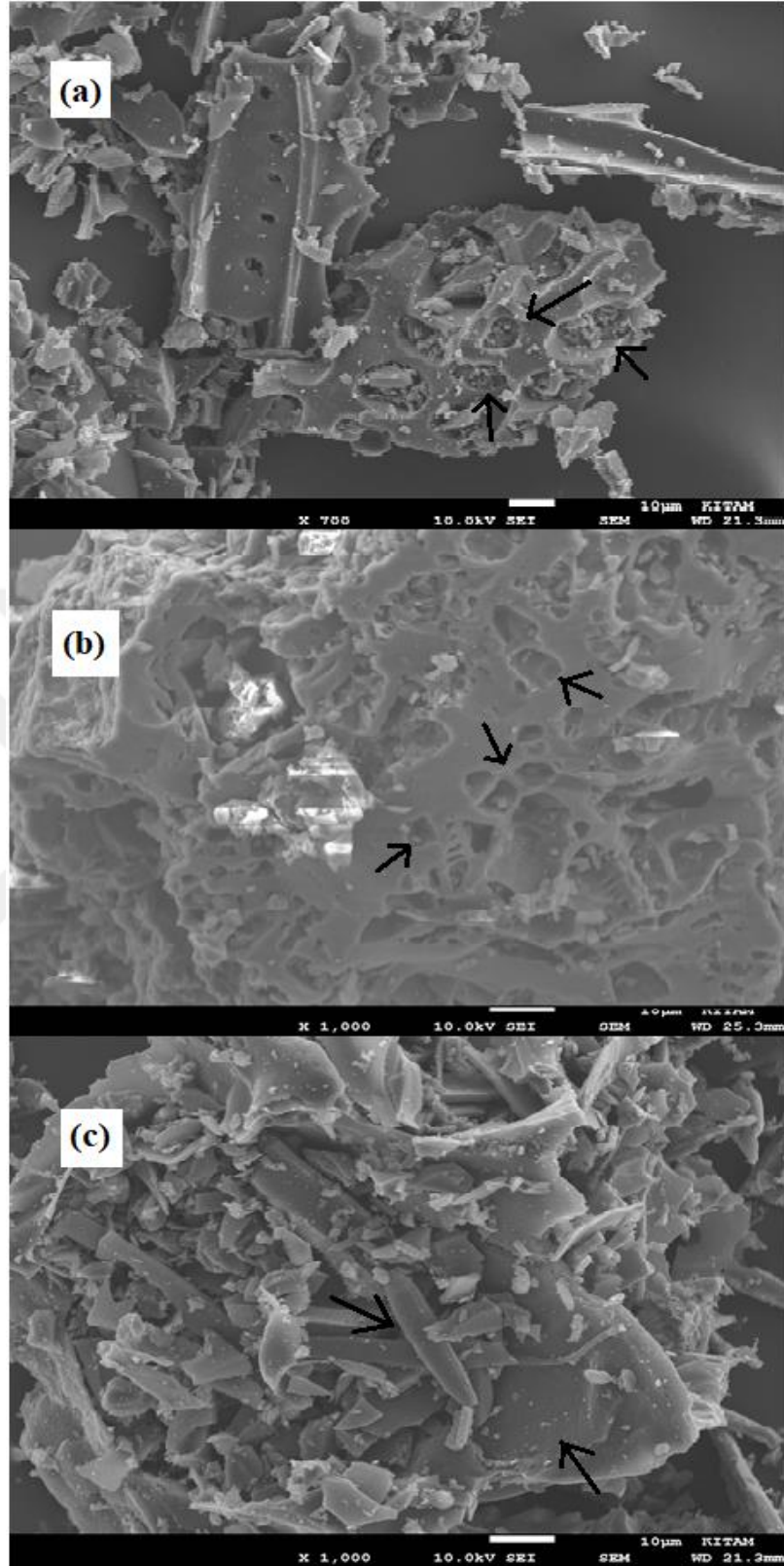
OPBC, üç ilacı (DIC, IBU, PARA) adsorbe etmek için kullanılmıştır. İlacın adsorpsiyonu, şekil 4.11 (a) (b) ve (c) 'de kullanılan OPBC'nin SEM mikrograflarında gösterilmiştir. Maksimum kalma süresi ve numunelerin 150 rpm'de çalkalanması, farmasötiklerin adsorban yüzeyinde adsorbe olmasını sağlamıştır. DIC durumunda (şekil 4.11 (a)), OPBC gözeneklerinin dolu olduğu görülmektedir. İlaç kalıntılarının OPBC yüzeyine adsorbe edildiği ve dolayısıyla çok katmanlı bir adsorpsiyon oluşturduğu varsayılmıştır. Benzer durumda, şekil 4.11 (b) 'deki OPBC gözeneklerinde küçük IBU parçacıkları görülmektedir. Burada, bazı boş gözenekler de gözlenmiştir. IBU'nun SEM sonuçlarından, bu ilacın tek tabakalı veya homojen adsorpsiyon mekanizması izlediği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.11 (c) 'de, PARA'nın adsorpsiyonundan sonra, kırık bir OPBC kanal yapısı tespit edilmiştir. Uzun boru şeklindeki oyuklar kırılmış ve dağılmıştır. Bununla birlikte, PARA'nın küçük parçacıkları da görülebilmektedir. Bu aynı zamanda OPB yüzeyinde PARA'nın hem heterojen hem de homojen adsorpsiyonunu göstermektedir.

DIC IBU ve PARA için PAC üzerine adsorpsiyonunun SEM görüntüleri şekil 4.12 (a) (b) ve (c) 'de gösterilmektedir. Şekil 4.12 (a) 'da çok karmaşık bir boşluk sistemi görülmektedir, bu da yüzeydeki DIC'in tek katmanlı oluşumu nedeniyle meydana gelmiştir. Bununla birlikte, adsorbentin pürüzlü yüzeyi üzerindeki heterojen adsorpsiyon da bu görüntüden öngörülebilmektedir. Şekil 4.12 (b) 'deki IBU için de aynı varsayımlar yapılabilmektedir çünkü birçok boşluk, ilaç kalıntıları ile dolu olup,

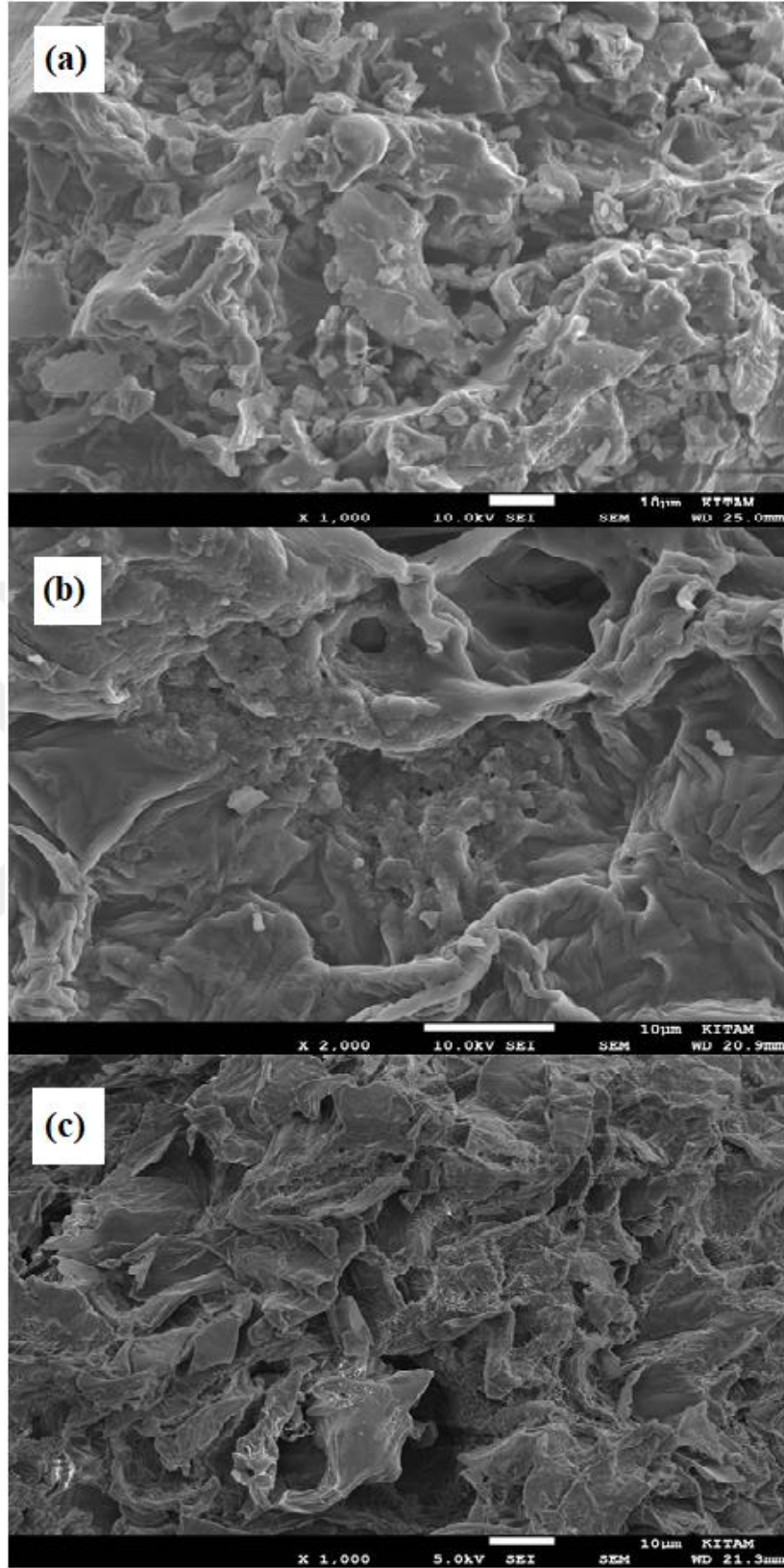
bazıları ise hala açıktır. Şekil 4.12 (c) 'de gösterildiği gibi PARA durumunda, tek tabaka oluşumunu gösteren, pürüzsüz bir yüzeye benzer yapı gözlenmiştir. Bu, mikroporların ve mezoporların kapalı olması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 4.10. **(a)** Pirolizden önceki portakal kabuğunun SEM görüntüsü **(b)** Portakal kabuğu biyokömür (OPBC) SEM görüntüsü **(c)** Toz Aktif Karbon PAC'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.11. (a) DIC, (b) IBU ve (c) PARA 'nın adsorpsiyondan sonra OPBC'nin SEM görüntüleri



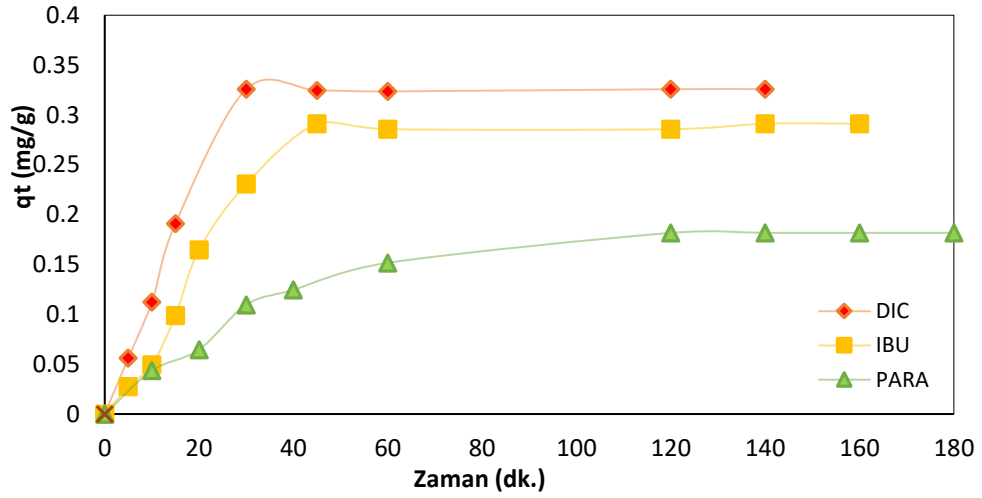
Şekil 4.12. PAC'nin SEM ile (a) DIC, (b) IBU ve (c) PARA adsorpsiyondan sonra görüntüleri

4.7. OPBC İle Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon parametrelerini optimize etmek için, temas süresi, pH, adsorbat dozu ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi gibi çeşitli deneyler yapılmıştır. Bilinen miktarlarda ilaç ve OPBC'nin oda sıcaklığında (30 ± 0.5 °C) 150 rpm sabit bir hızda karıştırma işlemi yapılmıştır.

4.7.1. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Yeniden kullanımda verimli ve ekonomik su arıtma teknolojileri tasarlamak için adsorpsiyon sırasında dengeye ulaşmada gereken sürenin belirlenmesi önemlidir. İlacın giderme oranı ile uygulanan reaksiyon süresi arasındaki ilişkiyi anlamak için kinetik veya adsorpsiyon süre denemeleri önemli parametrelerdir. Temas süresinin DIC, IBU, PARA'nın oda sıcaklığında OPBC ile adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, şekil 4.13 'te gösterilmektedir. Her bir ilacın özelliğine bağlı olarak sabit tutulan bazı parametreler ile temas süresi arttıkça, adsorpsiyon oranının azaldığı bulunmuştur (şekil 4.13.).



Şekil 4.13. OPBC'lin ilaçlara temas süresinin etkisi ($C_i = 2$ mg L⁻¹; adsorban dozu = 0.5g L⁻¹; pH = 6.65)

DIC durumunda, 2 saat süreyle adsorpsiyon yapılmış ve sadece 30. dakikada denge sağlanmıştır. IBU'ya 160 dakikalık adsorpsiyon süresinde 60. dakikadan sonra ilacın adsorpsiyonu gözlenmemiş ve dengeye ulaşmıştır. PARA'nın dengeye ulaşması ise daha uzun sürmüştür (120 dakika). Bu nedenle bu ilaca yaklaşık 3 saatlik temas süresi uygulanmıştır. Her durumda, adsorpsiyon ilk 15 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve sonra neredeyse stabil duruma gelmiştir. Denge zamanında adsorbe

edilen ilaçların miktarı, uygulanan çalışma koşullarında adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirtir. OPBC'nin ilk adsorpsiyon deneyinde, Nötr pH'da mikro kirleticiyi adsorbe etmesinde etkili bir adsorban olduğu ve kademeli olarak bir dengeye ulaştığı görülmüştür.

Adsorpsiyon süreci ilk aşamada belirgin bir şekilde artmış ve dengeye ulaşırken yavaş yavaş azalmıştır. Adsorpsiyon oranındaki değişiklik, başlangıçta tüm adsorban bölgelerinin boş olması ve çözünme konsantrasyon gradyanının çok yüksek olması nedeniyle olabilmektedir. Ayrıca, düşük adsorpsiyon oranı, boş alanların sayısındaki azalmaya (doyma) bağlıdır. Özellikle deneylerde denge durumundan sonra azalan adsorpsiyon oranı, adsorban yüzeyinde DIC, IBU ve PARA'nın tek tabakalı oluşumunu göstermektedir (Foo ve Hameed, 2012; El Nemr vd, 2009). Bu durum dengeye ulaştıktan sonra daha fazla adsorpsiyon için gereken aktif alanların bulunmamasına bağlanmaktadır (Kyzas ve Deliyanni, 2015; Hameed vd, 2008).

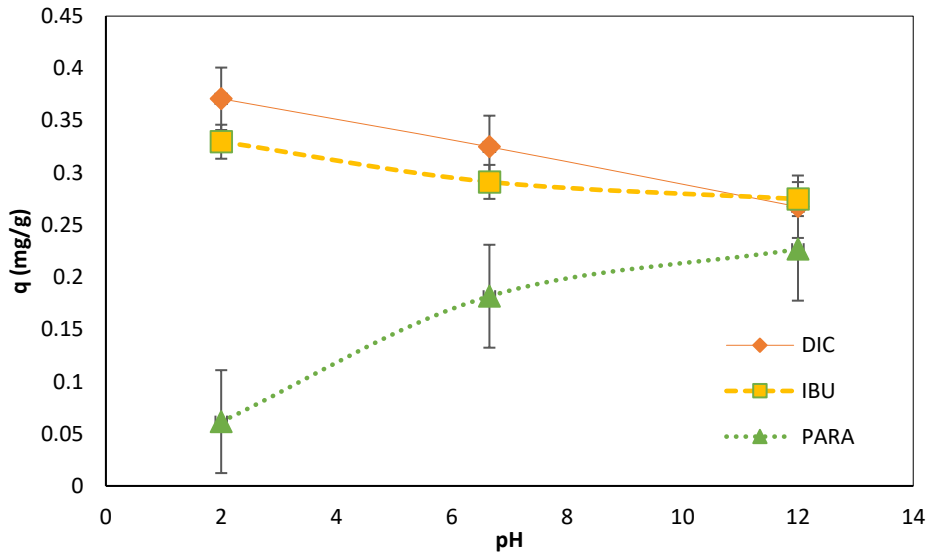
Bu çalışmada, adsorpsiyon dengesi, q_t 'de q_e , DIC için 0.5 g adsorban ile 2 mg L⁻¹'de (C_i) 0.05'ten 0.33 mg g⁻¹'ye yükselmiştir. Bu durum DIC 'ın için çözültiden etkin şekilde giderimini göstermektedir. Bununla birlikte, IBU ve PARA için adsorpsiyon dengesi (q_e) daha düşüktür. Bunun nedeni ise pKa değerleri ve moleküler ağırlık ile ilişkilendirilebilir. İlaç giderim temas süresi, doygunluğa yol açan tek, doğrusal ve sürekli bir eğri oluşturmuştur. Bu şekil 4.13 'te gösterildiği gibi OPAC yüzeyine olası bir adsorbatın tek tabaka uygunluğunu göstermiştir.

4.7.2. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

OPBC'nin adsorpsiyon davranışındaki değişimi test etmek için pH 2, 6.65 , 12 seçilmiştir. OPBC'nin ilaç giderim etkinliği, pH'daki değişikliklerle değişmiştir. PH'nın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, şekil 4.14 'te gösterilmiştir. IBU ve DIC için 0.32 ve 0.37 mg g⁻¹ adsorpsiyon ile pH 2 'de verimli olduğu bulunmuştur. Bu durum OPBC'nin pozitif yüklü yüzeyinin, çözültide iyonik DIC ve IBU'ların adsorpsiyonunu kolaylaştırmasıyla açıklanmaktadır. Bununla birlikte başlangıçta pH 12'de hızlı bir adsorpsiyon gözlemlenmiş, ancak daha sonra, q_e 0.274 mg g⁻¹ ile dengeye ulaşmıştır. Bu durum; elektrostatik engelleme, adsorpsiyon bölgeleri ile ilaç arasındaki itme ve çözünen iyonların yavaş gözenek difüzyonu nedeniyle açıklanmaktadır. PARA için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (0.226 mg g⁻¹) şekil 4.14 'te gösterildiği gibi pH

12'de gözlemlenmiştir. Ancak, PARA'nın tüm adsorpsiyonu DIC ve IBU'dan daha düşük belirlenmiştir. PARA, bazı pH'da daha fazla adsorptif hale gelen hidrofilik farmasötik bileşiktir. pH 10'dan daha düşük değerlerde İyonize edilmemiş parasetamol formu yüksektir (Mukoko vd, 2015). Bu nedenle PARA'nın pH 12'de iyonik olduğu varsayılmıştır. PARA, bir pKa 9.38'e sahiptir ve bu nedenle çalışılan pH aralığında çoğunlukla moleküler formdadır. PARA'nın adsorpsiyonu, OPBC'nin yüzey yükü yerine sulu bir ortamda moleküler formuyla arttırılır. OPBC ve PARA arasındaki etkileşimler hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar, yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Larous ve Meniai, 2016; Lonappan vd, 2018; Mukoko vd, 2015). Molekül iyonik forma ayrıldığında, adsorbat ve adsorban arasında itme veya çekim kuvvetleri oluşur ve bu durumda adsorbe edilen ilaç miktarı artar veya azalır. OPBC yüzeyi, pH > pKa'da (pH 12'de) negatif olarak yüklenmiş ve pH < pKa'da ise (pH 2'de) pozitif olarak yüklenmiştir. Böylece anyonları çekip, katyonları veya diğer pozitif yüklü adsorban partikülleri itmektedir (Aydın ve Aksoy, 2009). -OH, -NH ve -COOH, fonksiyonel grupların yüksek bir konsantrasyonu pH 2'de salındığından, iyonik IBU ve DIC'nin adsorpsiyonunu arttıran ve iyonik olmayan PARA'nın adsorpsiyonunu azaltan pozitif yüklü bir yüzeye yol açmıştır.

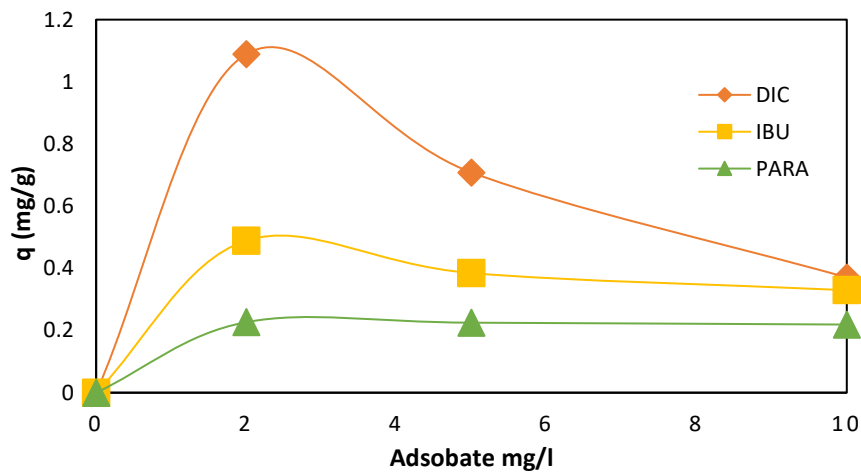


Şekil 4.14. pH'nin Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin OPBC üzerindeki adsorpsiyona etkisi. ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$; Adsorban dozu = 0.5 g L^{-1}). Hata çizgileri standart sapmadır.

4.7.3. İlk Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi

Deneyle, optimum pH değerlerinde, 3 başlangıç ilaç konsantrasyonuna (2, 5 ve 10 mg L⁻¹) karşı test edilen çözeltide, sabit adsorban dozunda (0.5 g/250 mL) yapılmıştır. Şekil 4.15 'te, başlangıçtaki DIC, IBU ve PARA konsantrasyonunun dengede durumunda (q_e) giderim üzerindeki etkisi gösterilmektedir. IBU ve DIC'nin doygunluk eğrilerinin ilk aşamalarda belirgin bir şekilde yükseldiği ve bu da birçok uygun alan bulunduğunu göstermektedir. DIC çözeltileri için başlangıç konsantrasyonunun (2 mg L⁻¹) dengeye ulaşması için gereken temas süresi 30 dakika olmuştur. Bununla birlikte, IBU ve PARA için daha uzun bir denge süresi olan 45 ve 120 dakika gerekmiştir. (Larous vd, 2016).

Daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında, OPBC üzerinde adsorbe edilen ilacın, daha yüksek başlangıç konsantrasyonları kullanıldığında karşılık gelen miktardan daha fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle, ilaçların giderim oranı, düşük başlangıç konsantrasyonlarında daha yüksek ve daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ise az miktarda saptanmıştır. Dengedeki (q_e) adsorpsiyon kapasitesi, başlangıçtaki DIC konsantrasyonlarında 2,5,10 mg L⁻¹ 'de 1.0'dan 0.32 mg g⁻¹'a düşmüştür. Çünkü OPBC yüzeyinde çok küçük gözenekler olduğu için, ilaç konsantrasyonu arttıkça durgunluk meydana gelmiştir (Lee vd, 2005). IBU için, q_e 0.48'den 0.32 mg L⁻¹'ye düşmüştür. Çünkü adsorpsiyon bölgelerinin daha yüksek IBU konsantrasyonlarında doygunluğu, adsorpsiyonda azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 4.15. İlk ilaç konsantrasyonunun, OPBC ile Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin adsorpsiyonu üzerine etkisi (Adsorban dozu = 0.5g L⁻¹, pH = 2, PARA için pH = 12).

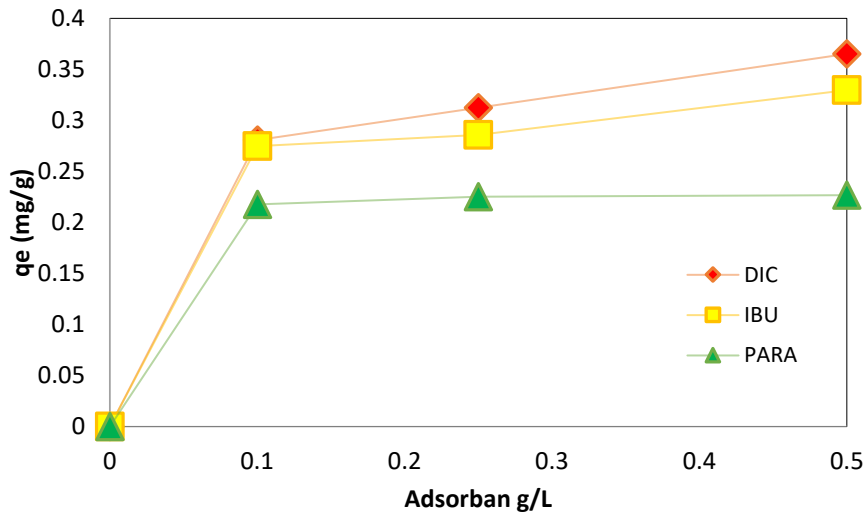
PARA durumunda, tüm ilaç dozlarında, 0.22 mg g^{-1} aralığında, q_e 'de çok düşük bir azalma olduğu kaydedilmiştir. Şekil 4.15 'te gösterildiği gibi üç ilacın tümü için yüksek konsantrasyon seviyelerinde daha düşük adsorpsiyon gözlenmiştir. Bunun nedeni, daha yüksek konsantrasyon seviyelerinde, çözünen (farmasötik) moleküllerin sayısının, adsorpsiyon için mevcut alanların sayısından nispeten daha yüksek olmasıdır (Mukoko vd, 2015). Bir çözeltide adsorpsiyon işlemini kolaylaştıran farklı çalışmalarda ardışık üç taşıma mekanizması rapor edilmiştir (Fernandez vd, 2014; Hameed vd, 2008; El Nemr vd, 2009; Kyzas ve Deliyanni 2015); film difüzyonu, gözenek difüzyonu ile partikül yüzeyinden iç bölgeye yer değiştirme çözünmesi ve adsorbatın adsorban partikül içindeki aktif bölgelere emilimidir.

Moleküler boyutları, bu ilaçların adsorpsiyonuna etki eden bir faktör olabilir (Mukoko vd, 2015). İlaçların küçük molekülleri büyük moleküllerine oranla aktif karbonun gözeneklerinde daha hızlı yayılır. Daha küçük bir molekül olan parasetamol; ibuprofen ve Diclofenac'a kıyasla daha yüksek giderim oranına sahiptir ancak iyonik olmayan doğası nedeniyle adsorpsiyonu düşük çıkmıştır. Bununla birlikte, DIC ve IBU'nun OPBC üzerine adsorpsiyonu, iyonik yapıları ile birlikte boyutlarına bağlı olarak daha yüksek bir adsorpsiyon göstermiştir.

4.7.4. Adsorban Dozajının Etkisi

Çözeltide adsorban miktarı, her adsorbanın kapasitesini belirler ve sabit bir adsorbat konsantrasyonu gidermek için önemli bir parametredir. OPBC dozajının Diklofenak, Ibuprofen ve Parasetamol giderimi üzerindeki etkisini belirlemek üzere diğer parametreleri (pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve ajitasyon hızı) sabit tutarken, adsorban miktarı 0.1 , 0.25 ve 0.5 g L^{-1} olarak değiştirilip incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.16 'da gösterilmektedir.

Adsorbent dozunun arttırılmasıyla ($0.1 - 0.5 \text{ g L}^{-1}$), adsorpsiyon veriminin arttığı, birim kütle başına adsorbe edilen miktarın ise azaldığı görülmüştür (Hameed vd., 2008). Bu sonuç, ilaçlar için adsorpsiyon bölge sayısının, adsorban miktarıyla orantılı olduğunu ve böylece adsorbent miktarının arttırılmasıyla artan adsorpsiyon bölgelerinin sayısının orantılı olduğunu gösterir. Bu da giderim verimliliğinin artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.16. İlk konsantrasyonun DIC, IBU ve PARA'nın OPBC ile giderime etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2, PARA için pH = 12)

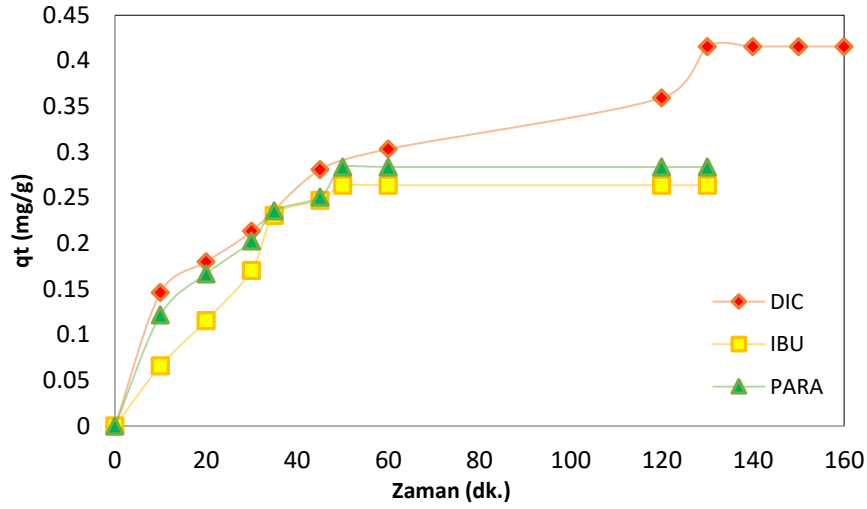
Bu çalışmada, adsorpsiyon dengesi, başlangıç konsantrasyonundaki 0.1-0.25-0.5 g L⁻¹'lik DIC için q_e , 0.28'den 0.36 mg g⁻¹ 'ye yükselmiştir (Foo ve Hameed 2012). Benzer şekilde, IBU'nun q_e 'si adsorban dozundaki artışla 0.27'den 0.32 mg L⁻¹'ye yükselmiştir. PARA'nın maksimum adsorpsiyonu, 0.21'den 0.22'ye çok az bir oranda artış göstermiştir. Bu doza bağlı ilaç adsorpsiyon davranışı, su arıtımı için en uygun ve en ekonomik doz olarak belirlenmiştir (0.5 L⁻¹). Bu değer çalışmanın kalan kısımlarında da kullanılmıştır.

4.8. Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin PAC İçin Adsorpsiyon Parametreleri

OPBC deneylerinden elde edilen tüm optimize edilmiş parametreler, Bölüm 23'te açıklandığı gibi, PAC'nın üzerinde seçilen üç ilacın (PARA, IBU ve DIC) adsorpsiyonu ve etkinliğini kontrol etmek için kullanılmıştır. PAC'dan elde edilen adsorpsiyon sonuçları OPBC'den daha iyi çıkmış ancak bir dengeye ulaşmak için daha uzun bir temas süresine ihtiyaç duyulmuştur (Şekil 4.17.). Daha yüksek temas süresinde, katı ve kütleli fazlardaki ilaç molekülleri arasındaki itici kuvvetler nedeniyle adsorpsiyon yavaşlar (Vergili ve Barlas 2009). Örneğin, OPBC tarafından sadece 30. dakikada elde edilen verimin neredeyse aynısını elde etmek için DIC'da 130. dakikada denge sağlandı. IBU ve PARA durumunda, PAC ile 50. dakikada, OPBC ile 45 ve 120. dakikada dengeye ulaşılmıştır.

Maksimum adsorpsiyon oranı PAC kullanıldığında, DIC>PARA>IBU, OPBC kullanıldığında ise bu oran DIC>IBU>PARA çıkmıştır. DIC, IBU ve PARA'ların q_e

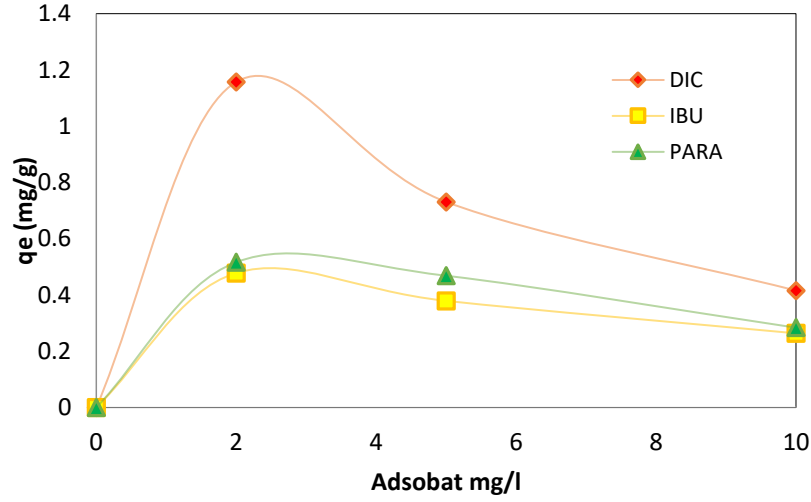
değerleri sırasıyla 0.41, 0.28 ve 0.26 bulunmuştur. İbuprofen gibi daha yüksek moleküler kütleye sahip olan ilaçlar, PAC gözeneklerine daha yavaş yayılır. Gözlenen genel durum, dengeye ulaşılan kadar temas süresindeki artış ile incelenen tüm ilaçların adsorpsiyonunda artış olduğu yönündedir.



Şekil 4.17. Temas süresinin PAC'li üç ilaç üzerinde etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$; adsorban dozu = 0.5 g L^{-1} ; pH = 2)

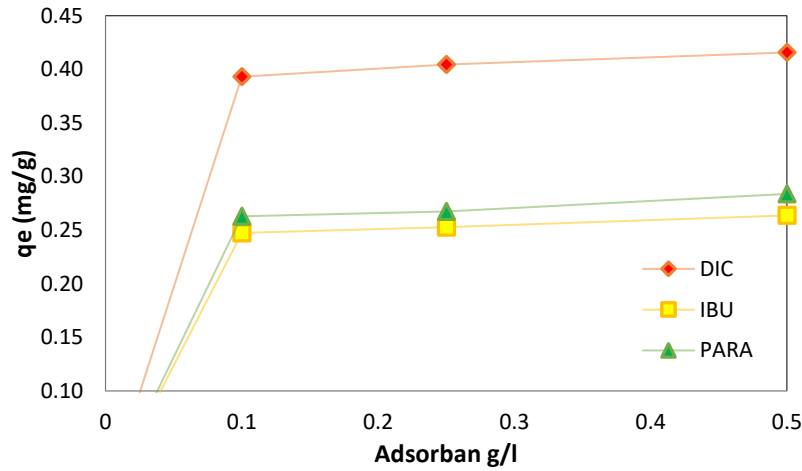
İlk dozların daha düşük konsantrasyonlarında ilaçların yüksek oranda giderildiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.18'te ilk ilaç konsantrasyonunun PAC üzerindeki etkisi yer almaktadır. q_e 'deki azalma, C_i 'nin artmasıyla birlikte, kütle transferi itici kuvvetindeki artışa bağlanmaktadır. DIC'in ilaç dozları artırıldığında q_e , 1.15'ten 0.4'e düşmüştür. IBU ve PARA durumunda da aynı q_e eğilimi gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon dozundaki artış ile adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, daha yüksek ilaç dozlarında adsorbentin dolması, adsorbentin toplam yüzey alanında bir azalmaya ve difüzyon yolunda bir artışa yol açabileceği gerçeğiyle açıklanabilmektedir (Galhetas vd, 2014).

Adsorban dozunun etkisi, 0.1g - 0.25g - 0.5g, 3 adsorban doz ile belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon dozunun artması ile ilaç giderim oranının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum kütlede ki artışın, daha fazla yüzey alanı ve dolayısıyla daha fazla aktif adsorpsiyon bölgeleri ile ilgili olduğunu açıklamaktadır (Coimbra vd, 2015).



Şekil 4.18. İlk ilaç konsantrasyonunun Diklofenak, Parasetamol ve İbuprofenin PAC ile adsorpsiyonu üzerine etkisi (Adsorban dozu = 0.5 g L^{-1} , pH = 2, PARA için pH = 12).

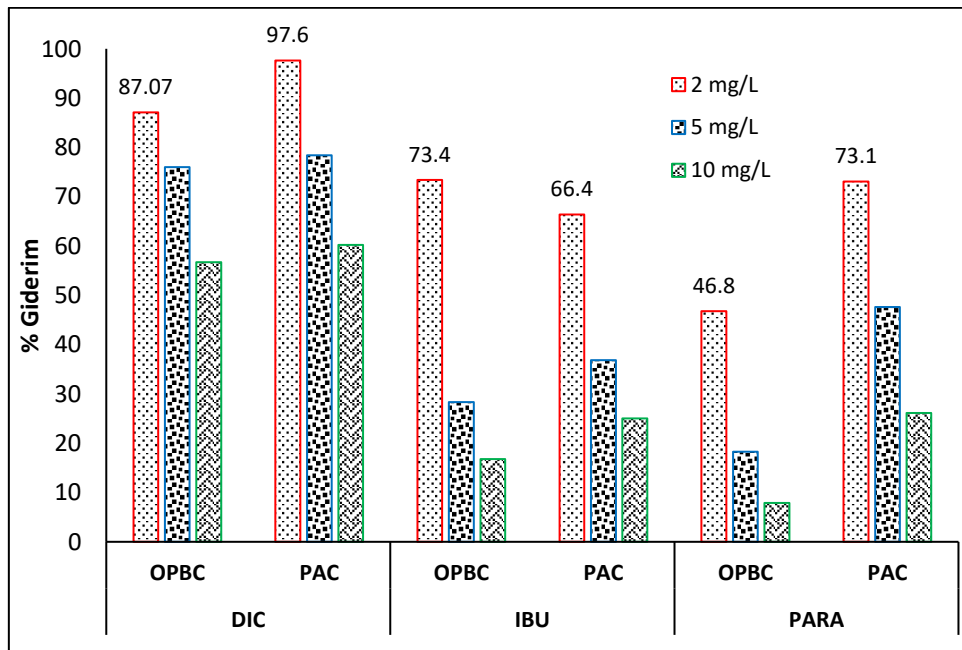
DIC için, 0.5 g adsorban kullanılarak maksimum giderim (% 97.6) elde edilmiştir (Şekil 4.19.). Diğer taraftan, adsorban dozunu artırılarak, adsorpsiyon kapasitesinin de (mg g^{-1}) önemli ölçüde arttığı görülmüştür. DIC için, adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 0.5 g 'lık dozda tespit edilmiştir (Şekil 4.19.). IBU ve PARA için PACın adsorpsiyonu, adsorptif bölgelerde tek tabakalı oluşum nedeniyle hemen hemen aynı sonucu vermiştir. Yüksek PAC konsantrasyonları adsorpsiyon sürecinin artmasına neden olur ancak PAC yüzey alanı OPBC'den daha büyük olduğu için daha iyi sonuçlar çıkması beklenmiştir. Bu tür deneysel sonuçlar, diğer araştırmacıların önceki çalışmalarını desteklemektedir (Sadaf ve Bhatti, 2014).



Şekil 4.19. Adsorban dozunun DIC, IBU ve PARA'nın PAC ile giderilmesine etkisi ($C_i = 2 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2, PARA için pH = 12)

4.9. OPBC Ve PAC İle İlaçların Giderimi Oranı

PAC, çeşitli temas süresinde OPBC'den biraz daha iyi giderim verimi sağlamıştır, ancak daha büyük yüzey alanına rağmen, beklenildiği gibi sonuçlar vermemiştir. Bu sonuçlar, bazı kirletici maddelerin gideriminde Aktif Karbonun biyokömür ile karşılaştırılmasında, aktif karbonun zayıf bir adsorban olduğunu gösteren bir çok çalışmayla aynıdır. PAC'ın, PARA gibi hidrofilik, noniyonik maddeler için zayıf bir adsorban olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan PAC, OPBC'ye kıyasla daha yüksek bir afiniteye (Gupta vd, 2011) ve PARA için daha iyi adsorpsiyon kapasitene sahiptir. Bu durum, PAC'ın yüzeyinde ek adsorbe bölgeleri (örneğin fonksiyonel gruplar) ve bu çalışmada kullanılan OPBC'den daha yüksek bir yüzey alanının varlığı ile açıklanabilmektedir. Şekil 4.20 'de gösterildiği gibi, DIC için, her iki adsorban da aynı sonuçları vermiştir. IBU durumunda PAC, daha yüksek ilaç dozlarında biraz daha etkili sonuçlar vermiştir. Çünkü daha yüksek dozlar, iyonların kullanılabilirliğini artırır ve fonksiyonel gruplar ile bağ kurarlar. PARA adsorpsiyonu için PAC etkili sonuçlar vermiş olup, yüzde giderimi 46'dan 73'e çıkmıştır. Genel olarak, OPBC, temas süresi ve ilaç giderim açısından PAC kadar iyi sonuç verdiğinden, OPBC kullanımı daha ekonomik olabilmektedir.



Şekil 4.20. pH 2'de Ibuprofen, Diklofenak ve Parasetamolün üç ilaç dozu için OPBC ve PAC üzerine giderim verimleri

4.10. Kinetik Analiz

Adsorpsiyon kinetik analizi, ilaçların gideriminin incelenmesi için önemlidir. Kinetik analiz adsorpsiyon enerji dağılımlarını açıklar (Wahab vd, 2010). Adsorpsiyon oranını ve farmasötikler için adsorbanlar üzerine adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için iki kinetik model uygulanmıştır.

4.10.1. Diklofenak

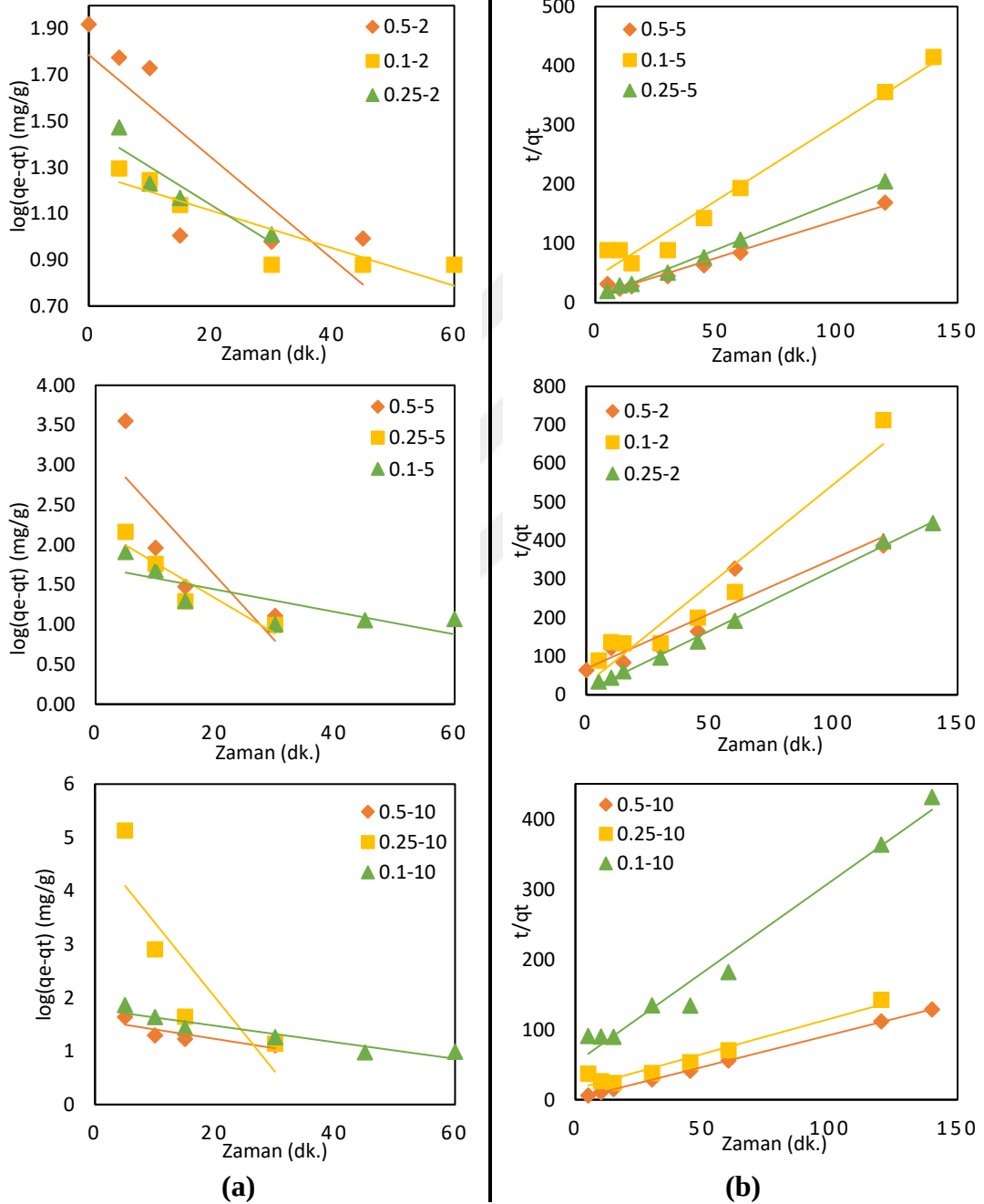
Diklofenanın kinetik davranışını belirlemek için, pH 0.2 'de, farklı zaman aralıklarında (maksimum 2 saat), üç doz Diklofenanın (2, 5 ve 10 mg L⁻¹), 3 doz biyokömür (OPBC), 0.5, 0.25 ve 0.1 üzerine adsorbe edilmesiyle deneyler yapılmıştır. DIC moleküllerinin, çok sayıda serbest adsorpsiyon bölgesi olması nedeniyle daha kısa sürede adsorbe edildiği bulunmuştur. Kütle transferi itici gücünün artmasından dolayı ilk 30 dakika içinde dengeye ulaşılmıştır (Antunes vd, 2012) (Şekil 4.13.). DIC için, daha az uygulanabilen model yalancı-birinci dereceden kinetik modeldir (Şekil 4.21 (a)). Yalnızca adsorpsiyon kapasitesinin, tüm adsorbanların adsorpsiyon mekanizmalarını kontrol eden ana faktör olmadığını göstermektedir (Jodeh vd, 2016). Şekil 4.21 (b) 'de gösterildiği gibi, deneysel veriler, yalancı-ikinci dereceden lineerleştirilmiş formlarla denklemi de uyum göstermiştir (Çizelge 4.2 'deki R² değerleri).

Çizelge 4.2. Diklofenak için yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece Kinetik parametreler.

OPBC (g)	DIC (mg/L)	q _e (mg/g) (exp)	Yalancı-birinci derece			Yalancı-ikinci derece			
			K ₁ (dk ⁻¹)	q _e (mg/L) (cal)	R ²	q _e (mg/g) (cal)	K ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	h (mg g dk ⁻¹)	R ²
0.1	2	0.168	0.018	0.244	0.7984	0.192	0.98	0.04	0.9271
	5	0.337	0.032	0.542	0.6503	0.386	0.156	0.02	0.9752
	10	0.324	0.035	0.579	0.8879	0.388	0.126	0.02	0.9762
0.25	2	0.314	0.037	0.382	0.8441	0.318	1.026	0.10	0.9971
	5	0.583	0.102	0.795	0.8631	0.617	0.305	0.12	0.9962
	10	0.844	0.32	1.566	0.7144	0.997	0.066	0.07	0.9512
0.5	2	0.362	0.043	0.6513	0.8123	0.433	0.112	0.02	0.9544
	5	0.708	0.188	1.179	0.6756	0.788	0.132	0.08	0.9823
	10	1.089	0.04	0.459	0.7185	1.095	0.785	0.94	0.9999

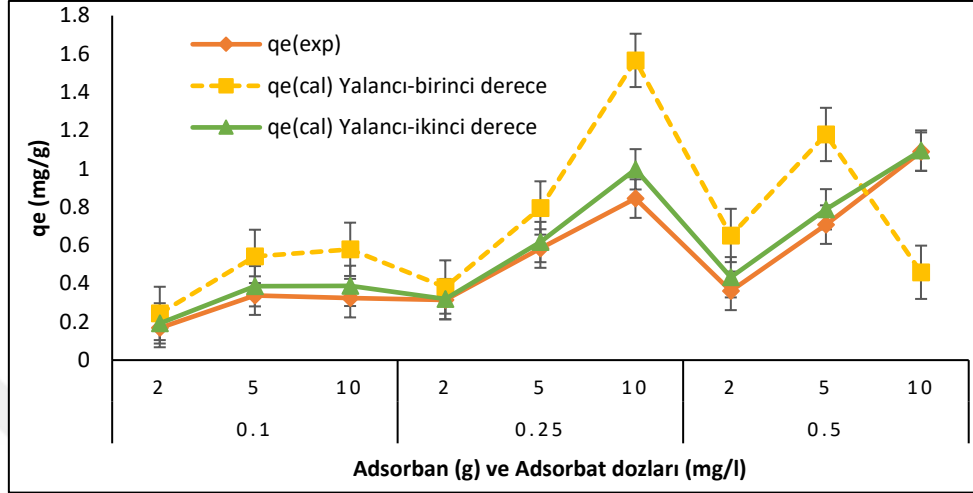
Yalancı-ikinci dereceden kinetik modelinin uygunluğu, adsorpsiyon itici gücünün kimyasal emilim ile kontrol edildiğini gösterir (de Luna vd, 2017). Bu nedenle,

adsorpsiyon kapasitesinden ayrı olarak kinetik oran, çözeltideki DIC'nin özelliklerini belirleyen önemli bir parametredir. İlk adsorpsiyon oranı, çözeltide adsorbat ve adsorbant miktarları arttığında, adsorpsiyon oranının da arttığını göstermiştir. Çizelge 4.2 'de verilen K_1 (dk^{-1}) ve K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{dk}^{-1}$) kinetik parametreleri, şekil 4.21 'de belirtilen doğrusal grafiğin eğim ve kesişiminden elde edilmiştir.



Şekil 4.21. **(a)** Yalancı-birinci dereceden kinetik, **(b)** Yalancı-ikinci dereceli kinetik (DIC = 2, 5, 10 mg L^{-1} ; OPBC dozu = 0.5, 0.25, 0.1 g L^{-1} ; zaman = 2 saat; pH = 2).

Kinetik modellerin geçerliliği, şekil 4.22 'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve q_e 'ye karşı deneysel q_e çizilerek de bulunabilmektedir. Yalancı-ikinci derece durumunda, q_e hesaplanan değerleri, deneysel q_e değerlerine yakın bulunmuş ve veri seti için uygun olmuştur.



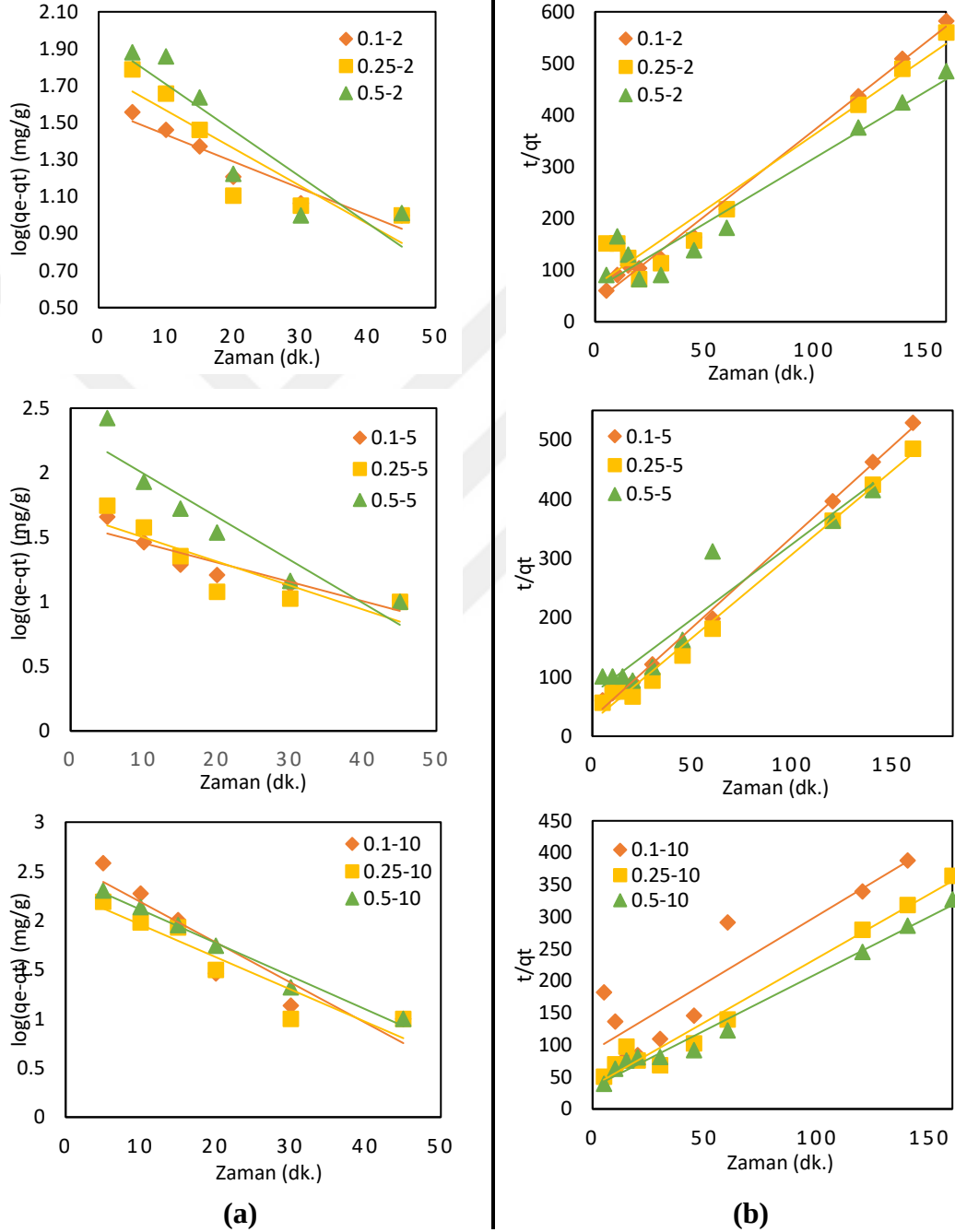
Şekil 4.22. Diclofenac için kinetik modellerin q_e hesaplanan ile q_e deneysel değerlerinin karşılaştırılması

4.10.2. İbuprofen

İbuprofen emiliminin OPBC üzerine kinetiği çalışması, pH 2'de farklı ibuprofen konsantrasyonlarında (2,5,10 mg L⁻¹) yapılmıştır. IBU moleküllerinin, ilk zaman aralıklarında, hızla artan kütle aktarımından dolayı ilk 50 dakika içinde dengeye ulaştığı ve hızlı bir şekilde adsorbe edildiği saptanmıştır (Antunes vd, 2012). Çalışmadan elde edilen veriler şekil 4.23 (a) (b)'de gösterildiği gibi yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci derece kinetiğine uymuştur. Deneysel verilerin tüm dozlarda yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uymayacak kadar elverişli olduğu bulunmuştur (Şekil 4.23. (b)).

Yalancı-ikinci dereceden modelin korelasyon katsayı değerleri 1'e yakın bulunmuştur (Şekil 4.23 (b)). Tüm adsorban dozları için korelasyon katsayıları (R^2), çizelge 4.3 'te belirtildiği gibi 0.8447-0.996 aralığında çıkmıştır. R^2 değerleri, ilaçların adsorpsiyonunun Yalancı-birinci dereceden modele uygun olmadığını göstermiştir (Şekil 4.2. (a)). Çünkü bulunan değerler Yalancı-ikinci dereceden kinetik için elde edilen değerlerden düşük olduğunu göstermektedir. Mestre vd, (2009) tarafından aktive edilmiş karbon kullanılarak sulu çözeltiden ibuprofenin adsorpsiyonu üzerine yapılan

bir araştırmada da aynı durum gözlemlenmiştir. Ayrıca, çizelge 4.3 'te, her deneyde, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin, IBU konsantrasyonundaki artışla birlikte arttığı (2 mg L^{-1} ila 10 mg L^{-1}) bulunmuştur. Bu nedenle, modeldeki verilerin ve kinetik parametrelerin uyumu, IBP adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir (Mondal vd, 2016).



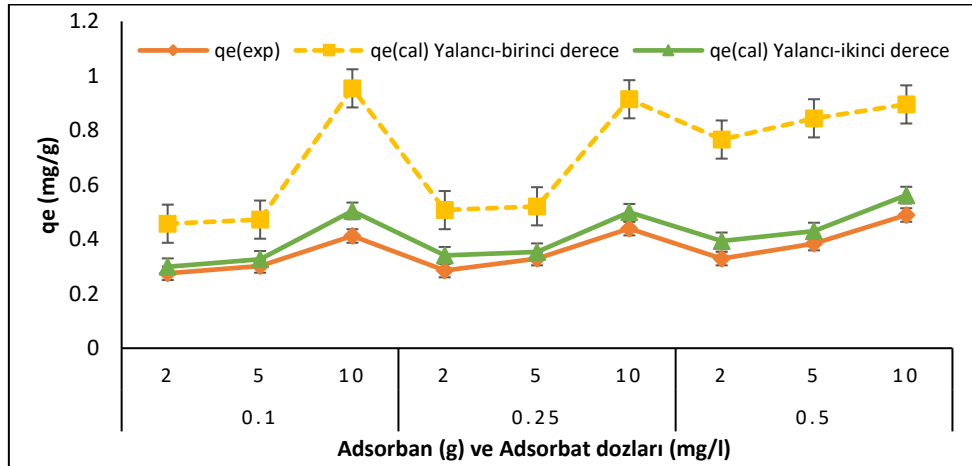
Şekil 4.23. (a) Yalancı-birinci dereceden kinetik model, (b) Yalancı-ikinci dereceden kinetik model (IBU = 2, 5, 10 mg L^{-1} ; OPBC dozu = 0.5, 0.25, 0.1 g L^{-1} ; zaman = 2.6 saat; pH = 2).

Yalancı-ikinci dereceden kinetik, aynı zamanda kimyasal adsorpsiyonun, adsorbat ve adsorban arasındaki değerlik kuvvetleri tarafından elektronların paylaşımını veya değişimini ifade eden tüm emilim işlemini kontrol edebildiğini göstermektedir (Bhainsa ve D'souza 2008; Reza vd, 2014).

Çizelge 4.3. İbuprofen için Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece modeller için kinetik parametreler.

OPBC (g)	IBU (mg/L)	q_e (mg/g) (exp)	Yalancı-birinci derece			Yalancı-ikinci derece			
			K_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g) (cal)	R^2	q_e (mg/g) (cal)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)	h ($g\ dk^{-1}$)	R^2
0.1	2	0.275	0.033	0.457	0.9135	0.299	0.293	0.03	0.9933
	5	0.302	0.034	0.472	0.8586	0.326	0.305	0.03	0.9962
	10	0.412	0.094	0.954	0.873	0.504	0.07	0.02	0.8447
0.25	2	0.285	0.031	0.507	0.678	0.341	0.122	0.01	0.9465
	5	0.329	0.042	0.521	0.755	0.354	0.23	0.04	0.9925
	10	0.439	0.111	0.914	0.962	0.499	0.112	0.03	0.9768
0.5	2	0.329	0.099	0.766	0.932	0.394	0.101	0.02	0.9362
	5	0.384	0.076	0.844	0.884	0.43	0.148	0.03	0.9634
	10	0.489	0.077	0.895	0.9836	0.562	0.093	0.03	0.9854

Şekil 4.24 'te, hesaplanan q_e değerlerinin, test edilen tüm Adsorban ve adsorbat dozlarında, Yalancı-ikinci derece modelinde deneysel q_e değerlerine yakın olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4.24. IBU için kinetik modellerin q_e hesaplanan ile q_e deneysel değerlerinin karşılaştırılması

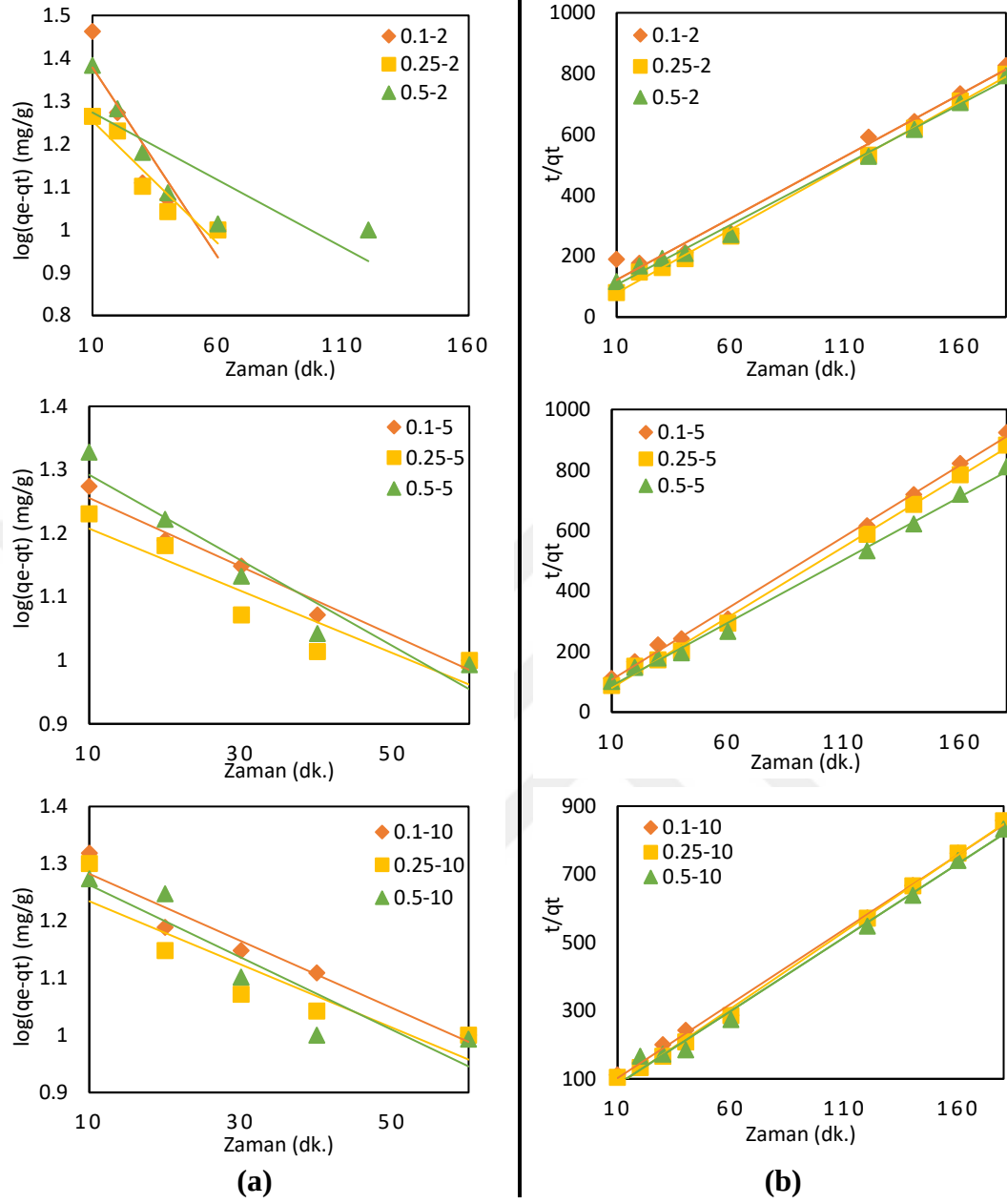
4.10.3. Parasetamol

Parasetamolün OPBC üzerine adsorpsiyonu için farklı çalışma koşullarını optimize etmek üzere kinetik modeller uygulanmıştır. Her deney setinden sonra adsorban ve başlangıç konsantrasyonları değiştirilmiştir. Bununla birlikte, hacim ve pH sabit tutulmuştur. Bu şekilde, pH 12'de üç kitle adsorban ve 3 doz parasetamol test edilmiştir. Değerlerin $\log (q_e - q_t)$ zamana karşı lineer çizimleri yalancı-birinci dereceden adsorpsiyon oran sabitlerini vermektedir (Şekil 4.25 (a)). Zamana karşı t/q_t grafikleri (Şekil 4.25 (b)), temas süresinde (t) bir artış olduğunda, adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını göstermiştir. Portakal kabuğu biyokömür üzerine ilaçların adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için, başlangıçtaki ilaç konsantrasyonu ve adsorban dozuyla birlikte temas süresinin de önemli parametreler olduğu kanıtlanmaktadır.

Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik modeller için adsorpsiyon oran sabitleri, Şekil 4.25 (a) ve (b) 'de verilen grafiklerden hesaplanan değerler çizelge 4.4 'te verilmiştir. Çizelge 4.4 'deki sonuçlar parasetamol adsorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden denkleme uyduğunu göstermektedir. Parasetamol için 0,9829-0,9982 arasında değişen R^2 değeri korelasyon katsayısının uygun olduğunu ve modelin deneysel verilere uyum sağlayabildiğini göstermektedir (Mukoko vd, 2015). Emilim oranı (h), başlangıç emilim oranının ilaç dozunda artış veya düşüşle bir fark olmadığını göstermiştir.

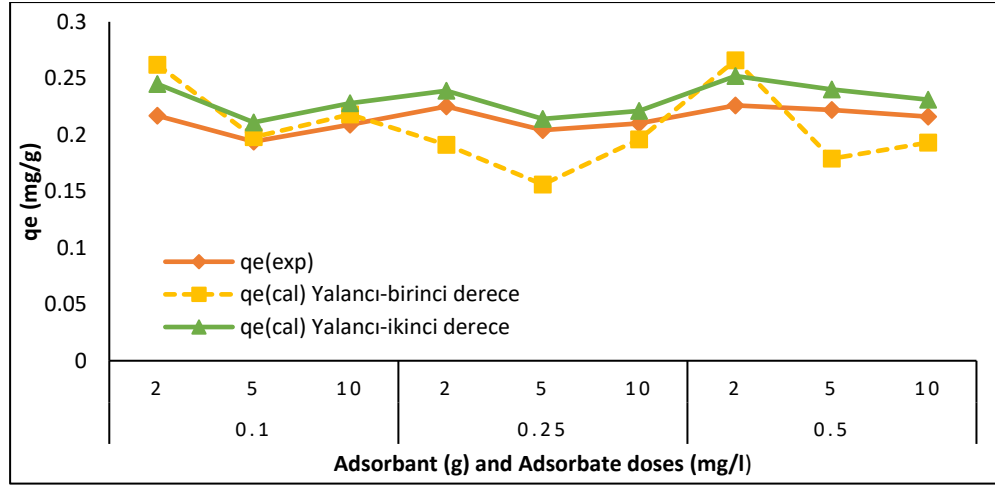
Çizelge 4.4. Parasetamol için Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik model parametreleri.

OPBC (g)	PARA (mg/L)	q_e (mg/g) (exp)	Yalancı-birinci derece			Yalancı-ikinci derece			
			K_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g) (cal)	R^2	q_e (mg/g) (cal)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)	h mg (g $dk)^{-1}$	R^2
0.1	2	0.217	0.0069	0.262	0.4645	0.245	0.202	0.01	0.9829
	5	0.194	0.0052	0.198	0.6813	0.211	0.371	0.02	0.9971
	10	0.209	0.0057	0.218	0.6797	0.228	0.326	0.02	0.9972
0.25	2	0.225	0.0057	0.191	0.5959	0.239	0.464	0.03	0.9975
	5	0.204	0.0041	0.156	0.5344	0.214	0.654	0.03	0.998
	10	0.21	0.01	0.196	0.7554	0.221	0.553	0.03	0.9982
0.5	2	0.226	0.0073	0.266	0.6688	0.252	0.234	0.01	0.9956
	5	0.222	0.0032	0.179	0.5586	0.24	0.38	0.02	0.9953
	10	0.216	0.0055	0.193	0.5326	0.231	0.462	0.02	0.9945



Şekil 4.25. (a) Yalancı-birinci dereceden kinetik, (b) Yalancı-ikinci dereceli kinetik (PARA = 2,5,5, 10 mg L⁻¹; OPBC dozu = 0,5, 0,25, 0,1 g L⁻¹; zaman = 3 h; pH = 12).

Grafiklerden hesaplanan q_e değerleri deneysel verilerden daha düşük bulunmuştur. Bu nedenle, PARA adsorpsiyonunun yalancı-birinci dereceden denkleme uymadığı sonucuna varılmaktadır. Şekil 4.26 'da, yalancı-birinci derece kinetik modelden elde edilen q_e hesaplanan değerlerin q_e deneysel değerlerinden çok uzak olduğu gösterilmiştir. Bu, yalancı-birinci dereceden modelin veri seti için geçerli bir model olmadığı anlamına gelmektedir (Coimbra vd, 2015).

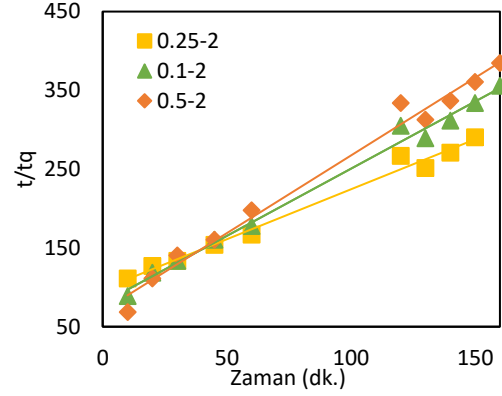
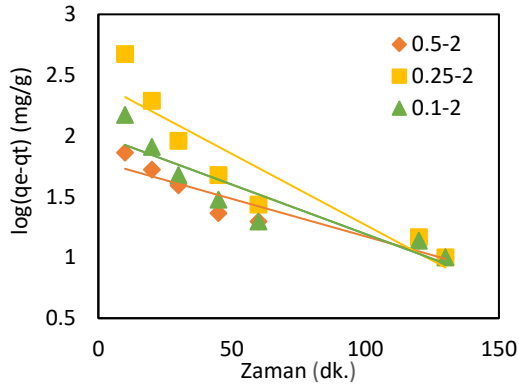
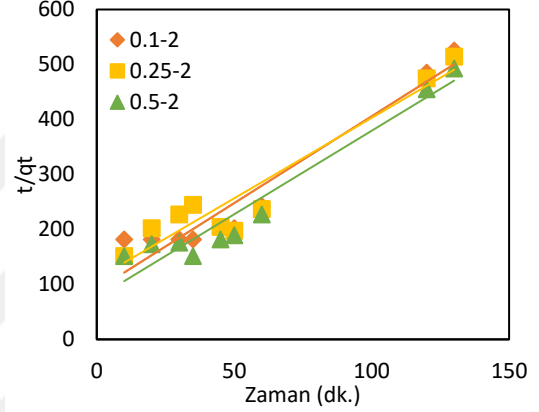
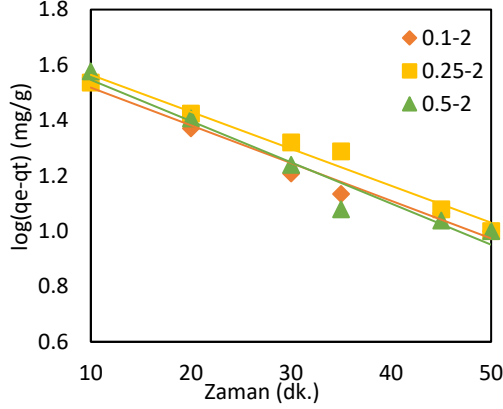
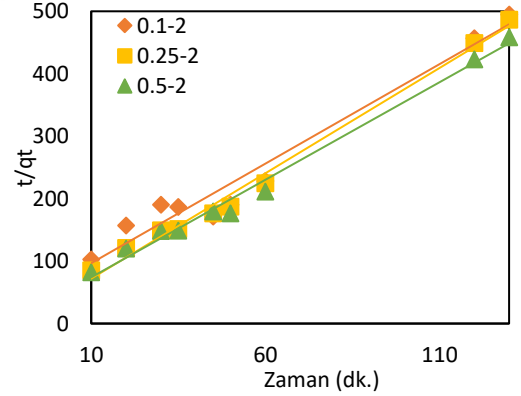
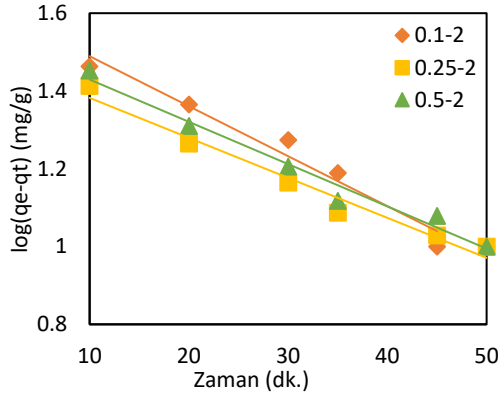


Şekil 4.26. PARA için kinetik modellerin q_e hesaplanan ile q_e deneysel değerlerinin karşılaştırılması

4.10.4. Toz Aktif Karbon PAC

Şekil 4.27 (a) ve (b), PAC kullanılarak ilaçların giderimine yönelik yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik uyumun doğrusal bir çizimini göstermektedir. Hesaplanan parametreler (K_1 , K_2 ve q_e) çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Adsorpsiyon işleminin, çoğu durumda yalancı-ikinci derece modele uyduğunu ve adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Farklı adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon işlemi ile ilaçların giderimi üzerine yapılan çeşitli çalışmalar, adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci dereceden kinetiğe iyi uyduğunu da göstermiştir (Chen vd, 2011; Sadaf ve Bhatti, 2014). PAC kullanıldığı durumda, ilaç dozu sabit tutularak yapılan adsorpsiyon deneylerinden (bölüm 4.8) optimum değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.5 'te, ilaçların PAC üzerine adsorpsiyon kinetiğinin bu iki modelin lineer formları ile korele olduğunu gösterilmektedir. DIC için çalışılan modeller, deneysel verilerle iyi bir korelasyon göstermiştir (elde edilen korelasyon katsayıları, yalancı-ikinci derece ve yalancı-birinci derece için sırasıyla 0.93 ve 0.97'dir). Bununla birlikte, yalancı-ikinci derece kinetikte 1'e yakın bir korelasyon katsayısı olsa bile, deneysel olarak gözlemlenen denge konsantrasyonuyla eşit veya karşılaştırılabilir teorik bir denge konsantrasyonu elde edilememiştir.

DIC**IBU****PARA****(a)****(b)**

Şekil 4.27. (a) Yalancı-birinci derece den kinetik model (b) Yalancı-ikinci dereceden kinetik model (İlaç dozu = 2 mg L^{-1} ; PAC dozu = 0.5, 0.25, 0.1 g L^{-1} ; zaman = 0.8 saat (PARA ve IBU), 2.1 saat (DIC), pH = 2 (IBU ve DIC), 12 (PARA).

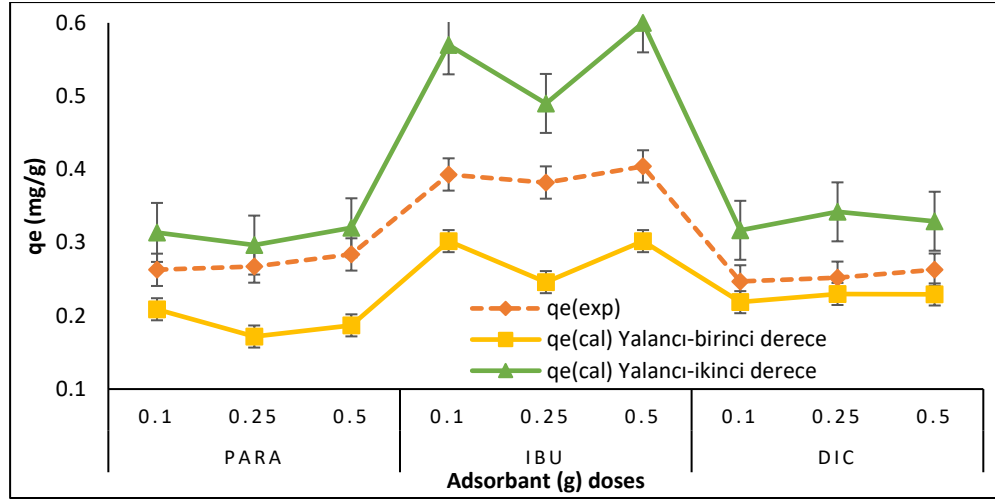
Diklofenagın PAC üzerine adsorpsiyonunun, deneysel denge konsantrasyon değeri ile uymasından dolayı ,Yalancı-birinci dereceden kinetik model seçilmiştir. Çözeltideki IBU konsantrasyonu, IBU'nun PAC'ye adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamıştır. IBU için, Yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece korelasyon katsayı değerleri sırasıyla 0.89 ve 0.99 gözlemlenmiştir. Burada, yalancı-birinci

dereceden hesaplanan denge konsantrasyonu, gözlenen deneysel denge konsantrasyonu ile birbirine uyduğu ancak korelasyon katsayısının 1'e yakın olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, IBU'nun adsorpsiyon kinetiği, yalancı-ikinci dereceden kinetik model ile daha iyi açıklanmıştır. Sonuç olarak, kimyasal reaksiyon (kimyasal adsorpsiyon), adsorpsiyon prosesi için hız kontrol basamağı olarak kabul edilebilir (Lin vd, 2015). PARA içeren durumda, adsorpsiyon sırasında PARA'nın pH 12'deki aktif bölgeler ile kuvvetli kompleksleşmesini içeren kimyasal bir reaksiyon meydana gelmiştir. Yalancı-ikinci dereceden PARA için adsorpsiyon oranının, çözeltideki PARA konsantrasyonundan ziyade sorpsiyon bölgelerinin mevcudiyetine bağlı olduğunu ileri sürmektedir (Liu, 2008). Yalancı-ikinci dereceden model, 0.99 korelasyon katsayısı ile deneysel verilere daha iyi uyum sağlamıştır.

Çizelge 4.5. Toz Aktif Karbon için Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece modelleri için Kinetik parametreler.

PA C Dos e	q_e (mg/g) (exp)	Yalancı-birinci derece			Yalancı-ikinci derece			
		K_1	q_e	R^2	q_e	K_2	h	R^2
		(dk ⁻¹)	(mg/g) (cal)		(mg/g) (cal))	(g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	mg (g dk) ⁻¹	
Diklofenak								
0.1	0.247	0.031	0.219	0.9719	0.317	0.070	0.01	0.9348
0.25	0.252	0.031	0.230	0.9718	0.342	0.053	0.01	0.9166
0.5	0.263	0.034	0.229	0.9516	0.329	0.080	0.01	0.9397
İbuprofen								
0.1	0.393	0.018	0.302	0.8464	0.57	0.029	0.01	0.9917
0.25	0.382	0.013	0.246	0.8944	0.49	0.027	0.01	0.9639
0.5	0.404	0.019	0.302	0.867	0.6	0.027	0.01	0.9826
Parasetamol								
0.1	0.263	0.030	0.209	0.9645	0.314	0.098	0.01	0.9639
0.25	0.267	0.024	0.172	0.9702	0.297	0.176	0.02	0.9908
0.5	0.284	0.025	0.187	0.976	0.320	0.146	0.02	0.9898

Kinetik model seçimi, korelasyon katsayıları (R^2) ve q_e deneyleri ile hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması esas alınarak yapılmıştır. Modelden ve deneyden elde edilen, q_e (cal) ve q_e (exp) 'nin (mg g⁻¹), dengede olan PAC'a adsorbe edilen molekül miktarlarıdır. Şekil 4.28'te görüldüğü gibi, PARA için yalancı-ikinci dereceden model, DIC için yalancı-birinci dereceden model en iyi uyumu vermektedir. Bununla birlikte, IBU için yalancı-ikinci dereceden R^2 değerleri bire yakın olmasına rağmen q_e (exp) değerleri, yalancı-birinci dereceden q_e (cal) değerleri ile daha dengede olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.28. PAC üzerine adsorbe edilen üç ilaç için, kinetik modellerle hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerlerinin karşılaştırılması

4.11. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen moleküllerin dengede durumunda sıvı faz ile katı faz arasında nasıl dağıldığını açıklar (Angin, 2014). Adsorban dozu, adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli bir parametredir. Bunun nedeni, adsorbatın belirli bir başlangıç konsantrasyonu için adsorbanın etkinliğini belirlemesidir. OPBC ve PAC'nin denge izotermindeki adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir (Khataee ve Khani, 2009) ve Freundlich (Reed ve Matsumoto, 1993) modelleri ile test edilmiştir.

4.11.1. Langmuir İzotermi

Langmuir teorisi, adsorpsiyonun adsorbat molekülleri arasında etkileşim olmadan bir tek tabaka ile olduğunu varsayar. Adsorpsiyon, adsorban içindeki belirli yerlerde gerçekleşir. Her bölge bir adsorbat molekülünü tutar. Adsorban, denge halindeki adsorbat için sınırlı bir kapasiteye sahiptir. Üç ilacın OPBC ve PAC üzerine adsorpsiyonu için grafikler şekil 4.29. (a) (b) 'da gösterilmektedir. Langmuir sabitleri için karşılık gelen denge değerleri Çizelge 4.6 'de listelenmiştir. Çizelge 4.6 'de listelenen korelasyon katsayıları, OPBC ve PAC'ye adsorbe edilen ilaçlar için verilen değerlere göre, DIC hariç Langmuir denklemi tarafından uygun olabileceği saptanmıştır.

Langmuir sabitlerinin q_e değerleri, OPIC ve PAC'nin DIC için maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin pH 2'de sırasıyla 0.92 mg g^{-1} ve 1.4 mg g^{-1} olduğunu

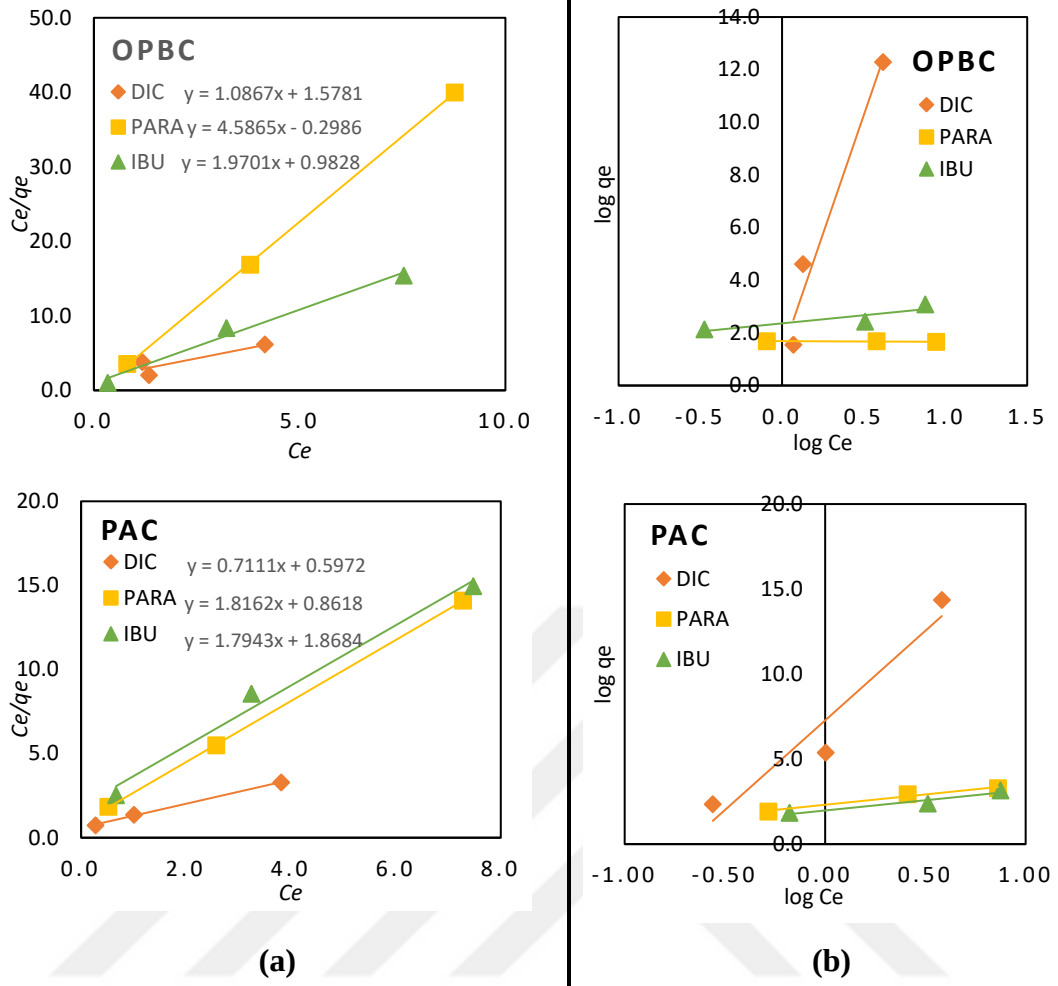
gözlemlenmiştir. Her iki adsorbanın IBU verimi (0.5 mg g^{-1}) , Ph 2’de neredeyse aynı olmasına rağmen, PARA q_e değeri için PAC’da (0.5 mg g^{-1}) , OPBC’den, (0.2 mg g^{-1}) , pH 12’de biraz daha yüksek çıkmıştır. Ho ve diğ. lineer Langmuir izoterm denklemlerini, deneysel verilerini tanımlamak için kullanmıştır. Langmuir denkleminin, her ilacın adsorbentlere bağlanmasının farklı olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca, tüm adsorbe edici bölgelerin aynı eşdeğer enerjiye sahip ve yapısal olarak homojen olduğu varsayılmıştır (Foo ve Hameed, 2010). Çizelge 4.6 'de verilen 2, 5 ve 10 mg L^{-1} ilaç çözeltileri için boyutsuz bir sabit (ayırma faktörü), R_L , değerleri belirlenmiştir. Bütün bu R_L değerleri 0 ile 1 arasında olduğu için, ilaçların OPBC ve PAC üzerine adsorpsiyonu uygun olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 4.6. Langmuir ve Freundlich denklemlerinin doğrusal olmayan formları kullanılarak elde edilen izoterm parametreleri

Adsorbent	Drug	Langmuir equation				Freundlich equation			
		q_m	K_L	R_L	R^2	$1/n$	n	K_F	R^2
OPBC	DIC	0.92	0.68	0.42	0.7726	18.06	0.06	0.09	0.9669
	IBU	0.51	2.00	0.2	0.984	0.62	1.62	0.37	0.788
	PARA	0.21	15.36	0.03	0.9999	0.03	40.00	0.23	0.9759
PAC	DIC	1.4	1.19	0.29	0.9981	10.54	0.09	0.86	0.9288
	IBU	0.55	0.96	0.33	0.985	1.20	0.83	0.30	0.9296
	PARA	0.55	2.11	0.19	1	1.21	0.83	0.36	0.7771

4.11.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi (1932) çok katmanlı adsorpsiyon için bilinen en temel modeldir (Foo ve Hameed, 2010). Freundlich izoterminin, elde edilen adsorpsiyon verilerine uygulanmasını incelemek için, şekil 4.29 (b) 'de gösterildiği gibi $\log q_e$ ’ye karşı $\log C_e$ grafikler çizilmiştir. İlaç konsantrasyonları için elde edilen K_F ve n sabitlerinin değerleri çizelge 4.6 'de listelenmiştir. Çizelge 6 ve teorik modellerden çizilen izotermilerin sonuçları (Şekil 4.29 (a) (b)), DIC adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin daha uygun olduğunu göstermektedir. n 'nin büyüklüğü, adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bir göstergedir. Genellikle, 2-10 aralığındaki n değerlerinin iyi adsorpsiyon özelliklerini gösterdiği bilinmektedir. 1-2 aralığının orta ve 1'den düşük değerlerinin kötü olduğu belirtilmektedir (Brdar vd, 2012). Sonuçlar, IBU için n 'nin 1.62 olduğunu ve IBU'nun OPBC'ye adsorpsiyonunun kısmen zor olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, diğer iki ilaç için model, adsorpsiyonun düşük özellikte olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.29. OPBC ve PAC üzerine adsorbe edilen üç ilaç için Langmuir izoterm (a) ve Freundlich izoterm (b) grafikleri

1'e yakın $1/n$ değeri doğrusal bir ilişkiyi gösterirken, $1/n < 1$ değeri doğrusal olmayan bir ilişkiyi göstermektedir. Bu nedenle, PAC ile IBU ve PARA'nın adsorpsiyonu doğrusal bir ilişkiye sahiptir. Çizelge 4.6 'de OPBC ile IBU ve PARA'nın adsorpsiyonu, doğrusal olmayan $1/n$ değerlerine göre ilişkiyi göstermektedir. $1/n$ 'in eğim aralığı, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür. Yüzey heterojenitesi, $1/n$ sıfıra yaklaştıkça artar. Bu durum, OPBC'nin IBU ve PARA'nın adsorpsiyonu için oldukça heterojen bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. 1'in altındaki $1/n$ değeri bir Freundlich izotermi gösterirken, $1/n$ 'nin üzerindeki değer yardımcı başka bir adsorpsiyonun göstergesidir (Danmaliki ve Saleh, 2016). $1/n$ 'nin daha yüksek değerleri, sistemin dikdörtgen izoterm (veya geri dönüşü olmayan izoterm) yaklaştığını göstermiştir (Kurniawan, Sutiono, Indraswati ve Ismadji, 2010). Örneğin, DIC durumunda n değeri 10'dan yüksek olduğu için sistem geri dönüşümü

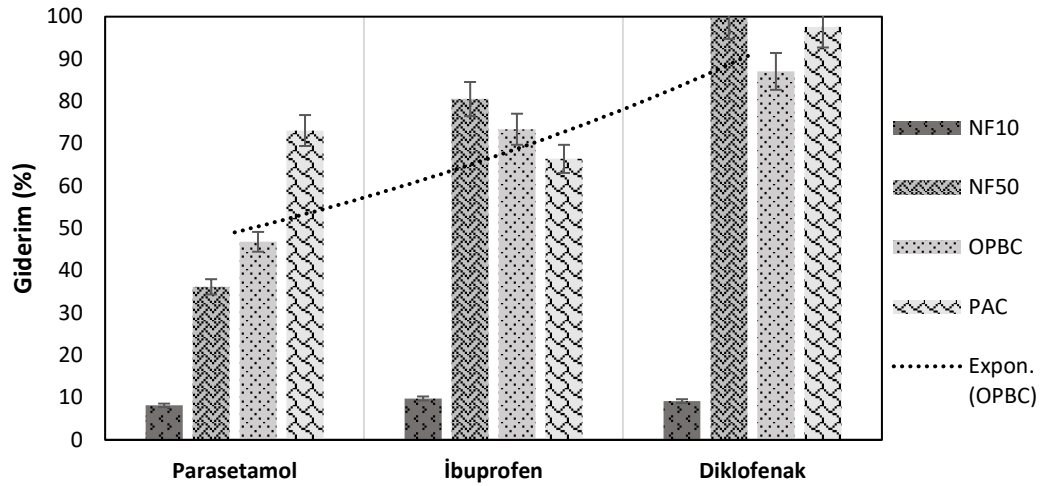
olmayan bir duruma gelmiştir (Çizelge 4.6.). K_F sabiti, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi yalnızca büyük bir n değeriyle kabul edilmiştir.

Bu nedenle, PAC ve OPBC'nin adsorpsiyon izotermi Langmuir denklemi ile daha iyi ifade edilebilmiştir. Langmuir modeli, 0.9999 ila 0.985 arasında değişen yüksek korelasyon katsayıları (R^2) ile gösterildiği gibi PAC ve OPBC'ye diklofenak, ibuprofen ve parasetamol adsorpsiyonu için en uygun olduğunu göstermiştir. Bu durum ilaçların aktif karbon üzerine tek katmanlı adsorpsiyonunu doğrulamıştır. Önceki çalışmalar da benzer durumlar gözlemlenmiştir (Jung vd, 2013; Chakraborty vd, 2018a; Coimbra vd, 2015; de Luna vd, 2017). Modellerden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel verilere yakınlık göstermiştir. Freundlich modeli, korelasyon katsayısı $R^2 > 0.96$ olan OPBC adsorpsiyonu üzerine DIC ve PARA için en uygun olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde, PAC durumunda, Freundlich izotermi korelasyon katsayısı $R^2 \geq 0.92$ olan DIC ve IBU için en uygun model seçilmiştir (Çizelge 4.6.). Verilerin Freundlich denklemine uygunluğu, adsorban yüzeyinin heterojenliğini göstermiştir.

4.12. Farmasötiklerin Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyonu Arasındaki Karşılaştırma

Suyun geri kazanımı uygulamalarında, NF membranları RO membranlarına bir alternatif olarak kullanılabilir. Farmasötikler, böcek ilacı, endokrin bozucu maddeler ve diğer organik kirletici maddeler gibi iz organiklere karşı etkili bir bariyer görevi görürler ve içme suyu standartlarının % 96'sını sağlayabilirler (Yangali-Quintanilla ve ark. 2010). Farklı tarımsal atık malzemelerden elde edilen biyokömür ve aktif karbon ile adsorpsiyon, Çizelge 2.2'de özetlendiği gibi çok sayıda çalışma ile incelenmiştir. Biyokömür ve AC, katalizörler ve adsorbanlar olarak kullanılabilir. Yüksek yüzey alanı, fonksiyonel gruplar ve mikro/meso porozitesi gibi benzersiz karakteristiklerden yola çıkılarak bu adsorbanın farmasötikler gibi mikro kirleticilerin adsorpsiyonu için faydalı olacağı tespit edilmiştir (Hashemian vd, 2014; Liang vd, 2010).

Atıksu arıtma sektöründeki uygulamalar için atık sudan ilaç arıtımıyla ilgili karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Farmasötiklerin giderilmesi için iki yöntem kullanılmıştır; Portakal kabuğu biyokömür ve toz aktif karbon ile adsorpsiyon ve NF10 ve NF50 membranları ile Nanofiltrasyon. Her ilaç için yöntemlerin optimum değerlerde etkinliği, şekil 4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.30. Nanofiltrasyon ve adsorpsiyon ile ilaçların optimum giderilmesi

Şekil 4.30. OPBC'nin giderim yüzdesinin PARA> IBU> DIC'ye göre sırasını takip etmiştir. NF50 membranı DIC'nin% 99'undan fazlasını gidermiştir ve PARA> IBU> DIC'nin Hidrofobik moleküllerin (IBU, DIC) NF50 membran tarafından giderilmesi, hidrofilik molekülünkinden (PARA) daha yüksek çıkmıştır. Daha spesifik olarak, hidrofilik molekülün (PARA) eliminasyonu(giderimi) sırasıyla% 46 ve% 73'lük bir giderim ile OPBC ve PAC ile daha yüksek olmuştur. NF arıtma sistemi, iyonik ilaçlar durumunda yüksek kaliteli sonuçlar vermesine rağmen, tıkanma ve iyonik olmayan farmasötiklerin tamamen giderilmemesi gibi bazı sorunlar yaratmaktadır (Kimura ve ark. 2003; Bellona vd, 2004; Nghiem ve ark. 2004). Bu nedenle; karbon bazlı adsorbanlar (OPBC ve PAC), suyun geri kazanımında, optimum koşullarda elektrik yüklü ve nötr bileşikler giderildikleri tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu bölüm, bölüm 3 ve 4'te belirtilen araştırma sonuçlarını özetlemektedir.

Bu tezde, Türkiye için atıksuyun yeniden kullanımı potansiyeli değerlendirilmiş ve atık suların yeniden kullanımı ve sürdürülebilirlik açısından ilaçların giderilmesinde NF membranlarının, portakal kabuğu biyokömür ve aktif karbonun fizibilitesi değerlendirilmiştir.

Suyun yeniden kullanımı, Türkiye'de giderek artan bir ilgi konusu haline gelmesine rağmen belirli faktörlere bağlıdır: kentsel atıksu yeniden kullanım programlarının hızlı adaptasyonu, entegre su kaynakları yönetimi çerçevesinin (framework) oluşturulması ve atıksu yeniden kullanım programları için kılavuzlar. Buna rağmen projelerin bitirilme süresinin uzaması, su kalitesi gerekliliklerinin belirsiz veya yok olması, geri kazanılmış suyun ticari gelişimi ve halkın bilinçsizliği, arıtılmamış veya kısmen arıtılmış atık suların su kütlelerine deşarjının sonuçları hakkında bilgi eksikliği, kabul edilen planlama prosedürlerinde ve yeni teknolojilerde ortaya çıkan zorluklar, suyun değerlendirme ve yeniden kullanımı şeklindeki ana engellerle karşılaşmaktadır.

Nanofiltrasyon işlemi, pH 3'te % 99,74'e Diklofenak giderimi, nötr pH'da % 80,54 İbuprofen giderimi ve NF50 membranı ile pH 12'de % 36,16 parasetamol giderimi sağlamıştır. NF10 membranı, molekül ağırlığı ayırma sınırı nedeniyle, her üç ilacın sadece %10'unun gideriminden dolayı etkili değildir. Seçilen tüm ilaçlar, değişen pH'larda farklı davranmışlardır, çünkü membran ve ilaçlar arasındaki yüklü ve yüksüz etkileşimlere etki etmektedir. Tüm ilaçlar birbirine karıştırıldığında membran etkinliğinin azaldığı görülmüştür. Örneğin, sırasıyla 49.7, 55.13 ve %30.7 IBU, DIC ve PARA'nın pH 3'teki oranları gözlenmiştir, ancak bu oran ilaçların bireysel gideriminden daha düşük olmuştur. Tıbbi amaçla kullanılan IBU tabletin nanofiltrasyonu (% 90.25), saf IBU standardına göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (% 80.54). Tüm testlerde, ilaç kimyası nedeniyle geçergen akışı oranı değişmesine rağmen, deneyler sırasında, membranlarda önemli bir tıkanma gözlenmemiştir veya tıkanma olduğunda geri dönüşüm olmuştur. Daha az moleküler ağırlıklı sınıra sahip olan NF50'nin ilacın giderim ve daha az kirlenme etkinliği bakımından verimli olduğu

kanıtlanmıştır. Membranların farmasötik olarak giderilmesi için umut verici bir teknik olduğu görülmektedir.

İlaçları atık sudan gidermek için, tarımsal atıkların kullanımı değerlendirilmiştir. Bu amaçla biyokömür, farmasötik maddelerin giderilmesinde, bir adsorban olarak başarıyla kullanılmıştır. Adsorpsiyon; pH, başlangıçtaki ilaç konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi çeşitli parametrelerden etkilenmiştir. Ticari olarak elde edilen PAC de karakterize edilmiş ve sonuçları karşılaştırmak için kullanılmıştır. Her durumda, ilaç konsantrasyonunun azalması ve adsorban dozunun artmasıyla giderim verimi artmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri; parasetamol, diklofenak ve ibuprofenin portakal kabuğu biyokömür ve toz aktif karbon üzerine adsorpsiyon dengesinin tanımlanması için kullanılmıştır. Veriler, Freundlich izotermi yerine Langmuir izotermi ile iyi bir uyum sağlamış ya da bazı durumlarda iki modelle de uyum sağladığı görülmüştür. OPBC ve PAC üzerine ilaçların adsorpsiyonunda, yalancı-ikinci dereceden modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir. PH ve adsorban dozu gibi işlem koşulları, ilaçların giderilmesinde etkili olmuştur.

Portakal kabuğu biyokömür ve nanofiltrasyon, farmasötikler için mevcut atıksu arıtımına alternatif olarak sunulabilir. Atıksuyun yeniden kullanım uygulamaları yüksek kalitede su sağladığından, bu yöntemlerin içme suyu eldesi için dahil kullanımı oldukça uygundur. NF ve Adsorbanların iyonik bileşikler, iyonik olmayan bileşiklerine kıyasla giderimde daha etkili olduğu bulunmuştur. DIC ve IBU gibi hidrofobik organik mikro kirleticileri etkili bir şekilde giderirken, hidrofilik organik bileşiklerden olan PARA'nın giderimi minimum düzeydedir. Genel olarak, portakal kabuğu biyokömür ve PAC performansının NF'den daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Su geri kazanımı için membran filtrasyon işlemi, daha yaygın hale gelmesine rağmen, membran tıkanması, yüksek maliyet, konsantrasyon yönetimi ve organik mikro kirleticilerin az giderilmesi gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. NF membranları, tek bir parametrede dahil küçük bir değişiklik bile olsa kirlenme riski altındadır. pH 3'te iki ilaç için (DIC ve IBU) yüksek oranda (>95%) giderim sağlanmıştır, ancak pH 12'de, PARA için daha yüksek yüzde giderim oranına bulunmuştur. Genel olarak, üç ilaç arasında PARA, her adsorpsiyon ve NF yöntemlerinde en az giderilen ilaçtır, ancak adsorpsiyonla gideriminde (% 73.1) nanofiltrasyondan (% 36.16) daha iyi olduğu

tespit edilmiştir. Her iki yöntemde de en etkili giderim verimi DIC için alınmış ve giderimler sırasıyla, OPBC (% 87)> PAC (% 97.6)> NF (% 99.7)'dur. IBU'nun giderim verimleri sırasıyla, NF (% 80,5)> OBPC (% 73,4)> PAC (% 66,4) 'dur.

Gelecekteki araştırmalar için öneriler

- Öncelikli olarak, ilaç atık sularının yeniden kullanımı için resmi olarak izin verilen sınırların değerlerin net bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. İçme suyu kaynaklarındaki farmasötik atık bileşiklerinin rutin olarak izlenmesi ulusal düzeyde yapılmalıdır. İlgili makamlar, farmasötik atıkların çevreye girmesini azaltmak için, kullanım süresi dolmuş ilaçların uygun şekilde elden çıkarılması konusunda, tüketiciye eğitim vermelidir. Sağlık yetkilileri, atık suların yüksek konsantrasyonlarda farmasötik atıklarla kirlenmesini önlemek için, hastane atıksuyunun ayrı arıtılmasını sağlamalıdır.
- Bu çalışma seçilmiş bazı mikro kirleticiler, yani atık su ve içme suyu arıtma tesislerinde yaygın olarak tespit edilen farmasötik bileşikler ile sınırlıdır. Ayrıca, herbisitler, böcek ilaçları ve kişisel bakım ürünleri gibi daha fazla mikro kirleticinin de giderilmesi gelecekte incelenmelidir.
- Tarımsal atıktan elde edilen portakal kabuğu gibi daha ucuz çevre dostu adsorbanlar, atmadan önce su arıtma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmalıdır, çünkü atıksuyun kalitesine göre, adsorban dozu daha kolay ayarlanabilmektedir.
- Depolama, bertaraf etme, gerekirse pH'ı ayarlama maliyetlerini belirlemek için daha fazla araştırma yapılmalıdır.

Tezdeki sonuçlar, kullanılan yöntemler ve parametreler düşünülerek, gerçek bir arıtma tesisi için yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdelhafez, A.A. and Li, J., 2016. Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, pp.367-375.
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker, G.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2011. Biosorption characteristics of sawdust for the removal of Cd (II) ions: Mechanism and thermodynamic studies. *Chem. Eng. Trans*, 24, pp.1297-1302.
- Albero, B., Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Aznar, R., & Tadeo, J. L. (2014). Determination of selected pharmaceutical compounds in biosolids by supported liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1336, 52-58.
- Alturki, A. A., Tadkaew, N., McDonald, J. A., Khan, S. J., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2010). Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science*, 365(1), 206-215.
- Aly, Z., Graulet, A., Scales, N. and Hanley, T., 2014. Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), pp.3972-3986.
- Alygizakis, N. A., Gago-Ferrero, P., Borova, V. L., Pavlidou, A., Hatzianestis, I., & Thomaidis, N. S. (2016). Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. *Science of the Total Environment*, 541, 1097-1105.
- Ángel Siles López, J., Li, Q. and Thompson, I.P., 2010. Biorefinery of waste orange peel. *Critical reviews in biotechnology*, 30(1), pp.63-69
- Angin, D., 2014. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115, pp.804-811.
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M. and Tabrizi, N.S., 2005. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and interface Science*, 288(2), pp.371-376.
- Asano, T., Burton, F.L., Leverenz, H.L., Tsuchihashi, R. and Tchobanoglous, G., 2007. Environmental and recreational uses of reclaimed water. *Water reuse: issues, technologies, and applications* (Metcalf & Eddy, Inc.).
- Aydın, Y.A. and Aksoy, N.D., 2009. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), pp.188-194.

- Aygün, A., Yenisoý-Karakaş, S. and Duman, I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and mesoporous materials*, 66(2-3), pp.189-195.
- Bartels, C., Franks, R., Rybar, S., Schierach, M., & Wilf, M. 2005. The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *Desalination*, 184(1-3), 185-195.
- Bartels, C.R. and Wilf, M., 2003. Selective color removal nanofiltration membrane for the 7 mgd Irvine Ranch water treatment project. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(5-6), pp.9-14.
- Bdour, A.N., Hamdi, M.R. and Tarawneh, Z., 2009. Perspectives on sustainable wastewater treatment technologies and reuse options in the urban areas of the Mediterranean region. *Desalination*, 237(1-3), pp.162-174.
- Bellona, C., & Drewes, J. E. (2007). Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study. *Water research*, 41(17), 3948-3958.
- Benadjemia, M., Milli re, L., Reinert, L., Benderdouche, N. and Duclaux, L., 2011. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, 92(6), pp.1203-1212.
- Bhainsa, K.C. and D'souza, S.F., 2008. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresource technology*, 99(9), pp.3829-3835.
- Brdar, M., Šćiban, M., Taka i, A. and Došenovi , T., 2012. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr (VI) onto Kraft lignin. *Chemical Engineering Journal*, 183, pp.108-111.
- Britannica, E., 2012. Inc., 2012. *Encyclop dia Britannica Online*. Website. <https://www.britannica.com/science/analgesic>
- Brozinski, J.M., Lahti, M., Oikari, A. and Kronberg, L., 2013. Identification and dose dependency of ibuprofen biliary metabolites in rainbow trout. *Chemosphere*, 93(9), pp.1789-1795.
-  e en, F. and Aktas,  ., 2011. *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons.
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2008). Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 309(1), 209-221.
- Chen, B. and Chen, Z., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76(1), pp.127-133.

- Chen, B., Chen, Z. and Lv, S., 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource technology*, 102(2), pp.716-723.
- Chen, B., Zhou, D. and Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology*, 42(14), pp.5137-5143.
- Chen, Z., Shan, F., Cao, L. and Fang, G., 2012. Synthesis and thermal properties of shape-stabilized lauric acid/activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102, pp.131-136.
- Cover, C., Liu, J., Farhood, A., Malle, E., Waalkes, M.P., Bajt, M.L. and Jaeschke, H., 2006. Pathophysiological role of the acute inflammatory response during acetaminophen hepatotoxicity. *Toxicology and applied pharmacology*, 216(1), pp.98-107.
- Cuklev, F., Kristiansson, E., Fick, J., Asker, N., Förlin, L. and Larsson, D.J., 2011. Diclofenac in fish: blood plasma levels similar to human therapeutic levels affect global hepatic gene expression. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), pp.2126-2134.
- Danmaliki, G.I. and Saleh, T.A., 2016. Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of dibenzothiophene from model fuels. *Journal of cleaner production*, 117, pp.50-55. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.026>.
- Das, D., Cuthbert, R.J., Jakati, R.D. and Prakash, V., 2011. Diclofenac is toxic to the Himalayan Vulture *Gyps himalayensis*. *Bird Conservation International*, 21(1), pp.72-75.
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change *Environmental health perspectives*, 107(Suppl 6), 907.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., & Pulgarin, C. 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water research*, 46(6), 1947-1957.
- Ding, Y., Zhang, W., Gu, C., Xagorarakis, I., & Li, H. (2011). Determination of pharmaceuticals in biosolids using accelerated solvent extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(1), 10-16.
- Dogdu, M.S. and Sagnak, C., 2008, May. Climate change, drought and over pumping impacts on groundwaters: Two examples from Turkey. In Paper submitted to the Third International BALWOIS Conference on the Balkan Water Observation and Information System, Ohrid, the Former Yugoslav Republic of Macedonia.

- Durdu, O.F., 2010. Effects of climate change on water resources of the Büyük Menderes river basin, western Turkey. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 34(4), pp.319-332.
- Eades, C. and Waring, C.P., 2010. The effects of diclofenac on the physiology of the green shore crab *Carcinus maenas*. *Marine environmental research*, 69, pp.S46-S48.
- El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A. and Khaled, A., 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of hazardous materials*, 161(1), pp.102-110.
- El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull, S. and Cresswell, N., 2004. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(1), pp.151-164.
- Eric Palmer (2011) Top 20 generic molecules worldwide, <https://www.fiercepharma.com/special-report/top-20-generic-molecules-worldwide>
- Ericson, H., Thorsén, G. and Kumblad, L., 2010. Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquatic Toxicology*, 99(2), pp.223-231.
- EUROPEAN PHARMACOPOEIA 5.0; 2005. 1421, 2184
- FAO, (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2009. Databases. Water Resources by Country/ Territory and by inhabitant, and MDG Water Indicator. <http://www.fao.org/> (accessed February 24, 2010)
- Farre, M., Roset, P.N., Abanades, S., Menoyo, E., Alvarez, Y., Rovira, M. and Baena, A., 2008. Study of paracetamol 1-g oral solution bioavailability. *Methods and findings in experimental and clinical pharmacology*, 30(1), pp.37-42.
- Federal Office for the Environment (FOEN), 2012. Micropollutants in Municipal Wastewater. Processes for Advanced Removal in Wastewater Treatment Plants. January 31st, 2013. <http://www.news.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/17613.pdf>.
- Feng, L., Van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- Fernandez, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R. and Cukierman, A.L., 2014. Activated carbon developed from orange peels: batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products*, 62, pp.437-445.
- Fernandez, M.E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P.R. and Cukierman, A.L., 2015. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels

- as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource technology*, 183, pp.221-228.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H., 2012. Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, 180, pp.66-74.
- Freundlich, H. and Hatfield, H.S., 1926. *Colloid and capillary chemistry*. Methuen And Co. Ltd; London, p. 883.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7(1), pp.239-247.
- Gupta, V.K., Agarwal, S. and Saleh, T.A., 2011. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *Journal of hazardous materials*, 185(1), pp.17-23.
- Gurel, L., Buyukgungor, H., (2010) "Implementation of membrane bioreactor treatment process on slaughter-house wastewater", AN-016, IWA-MTWR Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse, 18-22 October 2010, Istanbul
- Haap, T., Triebkorn, R. and Köhler, H.R., 2008. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere*, 73(3), pp.353-359.
- Hallare, A.V., Köhler, H.R. and Triebkorn, R., 2004. Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO. *Chemosphere*, 56(7), pp.659-666.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W. and Ahmad, A.L., 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), pp.235-244.
- Harisha, R.S., Hosamani, K.M., Keri, R.S., Nataraj, S.K. and Aminabhavi, T.M., 2010. Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane. *Desalination*, 252(1-3), pp.75-80.
- Hashemian, S., Salari, K. and Yazdi, Z.A., 2014. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), pp.1892-1900.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1), 5-17.
- Hinson, J.A., Reid, A.B., McCullough, S.S. and James, L.P., 2004. Acetaminophen-induced hepatotoxicity: role of metabolic activation, reactive oxygen/nitrogen species, and mitochondrial permeability transition. *Drug metabolism reviews*, 36(3-4), pp.805-822.

- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4), pp.332-340.
- Ho, Y.S., 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water research*, 40(1), pp.119-125.
- Huertas, E., Salgot, M., Hollender, J., Weber, S., Dott, W., Khan, S., Schäfer, A., Messalem, R., Bis, B., Aharoni, A. and Chikurel, H., 2008. Key objectives for water reuse concepts. *Desalination*, 218(1-3), pp.120-131.
- Jaeschke, H. and Bajt, M.L., 2005. Intracellular signaling mechanisms of acetaminophen-induced liver cell death. *Toxicological sciences*, 89(1), pp.31-41.
- Jung, C., Park, J., Lim, K.H., Park, S., Heo, J., Her, N., Oh, J., Yun, S. and Yoon, Y., 2013. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *Journal of hazardous materials*, 263, pp.702-710.
- Jung, C., Boateng, L.K., Flora, J.R., Oh, J., Braswell, M.C., Son, A. and Yoon, Y., 2015. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, 264, pp.1-9.
- Kampa E., Vidaurre R. , Laaser C. and Dworak T. (2010) Policy framework at EU level. In: Roig, B. (ed.) (2010) *Pharmaceuticals in the environment - current knowledge and need assessment to reduce presence and impact*. IWA Publishing, London, UK, ISBN 9781843393146
- Kendirli, B., Çakmak, B. and Gökalp, Z., 2005. Assessment of water quality management in Turkey. *Water international*, 30(4), pp.446-455.
- Khataee, A. and Khani, A., 2009. Modeling of nitrate adsorption on granular activated carbon (GAC) using artificial neural network (ANN). *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7(1).
- Kim, J. H., Park, P. K., Lee, C. H., Kwon, H. H., & Lee, S. (2008). A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation. *Journal of Membrane Science*, 312(1), 66-75.
- Kiso, Y., Kon, T., Kitao, T., & Nishimura, K. (2001). Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 182(1), 205-214.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology*, 36(6), pp.1202-1211.

- Kraigher, B., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B. and Mandic-Mulec, I., 2008. Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors. *water research*, 42(17), pp.4578-4588.
- Kristensen, D.M., Desdoits-Lethimonier, C., Mackey, A.L., Dalgaard, M.D., De Masi, F., Munkbøl, C.H., Styrihave, B., Antignac, J.P., Le Bizec, B., Platel, C. and Hay-Schmidt, A., 2018. Ibuprofen alters human testicular physiology to produce a state of compensated hypogonadism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(4), pp.E715-E724.
- Kumar, K., Saxena, R.K., Kothari, R., Suri, D.K., Kaushik, N.K. and Bohra, J.N., 1997. Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscose rayon based activated carbon cloth. *Carbon*, 35(12), pp.1842-1844.
- Kyzas, G.Z. and Deliyanni, E.A., 2015. Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. *Chemical Engineering Research and Design*, 97, pp.135-144.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, pp.1-39.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), pp.2221-2295.
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), pp.385-470.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), pp.1361-1403.
- Larous, S. and Meniai, A.H., 2016. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), pp.10380-10390.
- Lee, J.W., Kidder, M., Evans, B.R., Paik, S., Buchanan Iii, A.C., Garten, C.T. and Brown, R.C., 2010. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. *Environmental science & technology*, 44(20), pp.7970-7974.
- Lee, S. M., S. C. Lee, J. H. Jung, and H. J. Kim. 2005. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH. *Chemical Physics Letters* 416 (4-6): 251-255.
- Li, F.T., Yang, H., Zhao, Y. and Xu, R., 2007. Novel modified pectin for heavy metal adsorption. *Chinese Chemical Letters*, 18(3), pp.325-328.
- Li, Q., & Elimelech, M. (2004). Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4683-4693.

- Liang, S., Guo, X., Feng, N. and Tian, Q., 2010. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), pp.756-762.
- Listiarini, K., Tor, J.T., Sun, D.D. and Leckie, J.O., 2010. Hybrid coagulation–nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water. *Journal of Membrane Science*, 365(1-2), pp.154-159.
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P. and Guo, L., 2010. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, 31(2), pp.233-238.
- Lonappan, L., Rouissi, T., Brar, S.K., Verma, M. and Surampalli, R.Y., 2018. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, 249, pp.386-394.
- López-Serna, R., Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Petrović, M. and Barceló, D., 2013. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution*, 174, pp.305-315.
- Lourenção, B.C., Medeiros, R.A., Rocha-Filho, R.C., Mazo, L.H. and Fatibello-Filho, O., 2009. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 78(3), pp.748-752.
- Melvin, S.D., 2016. Oxidative stress, energy storage, and swimming performance of *Limnodynastes peronii* tadpoles exposed to a sub-lethal pharmaceutical mixture throughout development. *Chemosphere*, 150, pp.790-797.
- Mezzelani, M., Gorbi, S., Da Ros, Z., Fattorini, D., d'Errico, G., Milan, M., Bargelloni, L. and Regoli, F., 2016. Ecotoxicological potential of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in marine organisms: bioavailability, biomarkers and natural occurrence in *Mytilus galloprovincialis*. *Marine environmental research*, 121, pp.31-39.
- Mukoko, T., 2016. Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent (Doctoral dissertation, BUSE).
- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., & Elimelech, M. (2004). Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. *Environmental science & technology*, 38(6), 1888-1896.
- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., & Elimelech, M. (2006). Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 286(1), 52-59.
- NHMRC (National Health and Medical Research Council), 1999. A guide to the development, implementation and evaluation of clinical practice guidelines.

- Nikolaou, A., Meric, S. and Fatta, D., 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), pp.1225-1234
- NRC (National Research Council). 2012. Water reuse: potential for expanding the nation's water supply through reuse of municipal wastewater. Washington DC: National Academies Press; 2012.
- Ocak, S., Ögün, S. and Emsen, E., 2013. Turkey's animal production water footprint; heading in the wrong direction. *Procedia Technology*, 8, pp.255-263.
- Official Gazette, 2010. Ministry of Environment and Forestry notification of technical procedures for wastewater treatment plant Official Gazette, Reference no: 27527. Dated 20 March 2010. (Translated from Turkish) <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/03/20100320-7.htm>
- Ong, C. S., Lau, W. J., & Ismail, A. F. 2012. Treatment of dyeing solution by NF membrane for decolorization and salt reduction. *Desalination and Water Treatment*, 50(1-3), 245-253.
- Önol, B., & Unal, Y. S. (2014). Assessment of climate change simulations over climate zones of Turkey. *Regional Environmental Change*, 14(5), 1921-1935.
- Padhye, L. P., Yao, H., Kung'u, F. T., & Huang, C. H. 2014. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water research*, 51, 266-276.
- Patel, M., Tang, B.K. and Kalow, W., 1992. Variability of acetaminophen metabolism in Caucasians and Orientals. *Pharmacogenetics*, 2(1), pp.38-45.
- Pedrouzo, M., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. 2011. Presence of pharmaceuticals and hormones in waters from sewage treatment plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(1-4), 267-281.
- Pérez, S. and Barceló, D., 2008. First evidence for occurrence of hydroxylated human metabolites of diclofenac and aceclofenac in wastewater using QqLIT-MS and QqTOF-MS. *Analytical Chemistry*, 80(21), pp.8135-8145.
- Prescott, L.F., 1980. Kinetics and metabolism of paracetamol and phenacetin. *British journal of clinical pharmacology*, 10(S2), pp.291S-298S.
- Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F. and Barceló, D., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42(14), pp.3601-3610.
- Rainsford, K.D., 1999. Profile and mechanisms of gastrointestinal and other side effects of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). *The American journal of medicine*, 107(6), pp.27-35

- Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., 1993. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Separation science and technology*, 28(13-14), pp.2179-2195.
- Roberts, P.H. and Thomas, K.V., 2006. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356(1-3), pp.143-153.
- Roig, B. (ed.) (2010) *Pharmaceuticals in the environment - current knowledge and need assessment to reduce presence and impact*. IWA Publishing, London, UK, ISBN 9781843393146.
- Rossiter, D, editor. *South African medicines formulary*. 9th ed. Cape Town: Health and Medical Publishing Group, 2014; p. 311-324
- Rubasinghege, G., Gurung, R., Rijal, H., Maldonado-Torres, S., Chan, A., Acharya, S., Rogelj, S. and Piyasena, M., 2018. Abiotic degradation and environmental toxicity of ibuprofen: roles of mineral particles and solar radiation. *Water research*, 131, pp.22-32.
- Sadaf, S. and Bhatti, H.N., 2014. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), pp.541-553. Fu, Y.,
- Sanderson, H., Johnson, D. J., Reitsma, T., Brain, R. A., Wilson, C. J., & Solomon, K. R. (2004). Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 39(2), 158-183.
- Sarkar, B., Venkateshwarlu, N., Rao, R.N., Bhattacharjee, C. and Kale, V., 2007. Potable water production from pesticide contaminated surface water-A membrane-based approach. *Desalination*, 204(1-3), pp.368-373.
- Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., & Wilms, D. (1998). Influence of ion size and charge in nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 14(1), 155-162.
- Schäfer, A.I., Andritsos, N., Karabelas, A.J., Hoek, E.M.V., Schneider, R., Nyström, M. (2004). Fouling in nanofiltration. In: Schäfer, A.I., Waite, T.D., Fane, A.G. (Eds.), *Nanofiltration-Principles and Applications*. Elsevier, pp. 169 - 239. (Chapter 20).
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H. and Negele, R.D., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), pp.141-150.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., Von Gunten, U. and Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), pp.1072-1077.

- Seckler, D., Amarasinghe, U., Molden, D., de Silva, R. and Barker, R., 1998. World water demand and supply, 1990 to 2025: Scenarios and issues. 19th Research Report of International Water Management Institute. Colombo, Sri Lanka.
- Segrave A., Pronk W., Ramaker T. and Zuleeg S. (2007) Global trends affecting the water cycle - Winds of change in the water world, Deliverable D 1.1.7 of the EU FP6 project TECHNEAU, <http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D1.1.7.pdf>
- Shah, D.A., Patel, N.J., Baldania, S.L., Chhalotiya, U.K. and Bhatt, K.K., 2011. Stability indicating LC-method for estimation of paracetamol and lornoxicam in combined dosage form. *Scientia pharmaceutica*, 79(1), pp.113-122.
- SHW. 1997. General Directorate of State Hydraulic Works. 1997. The pollution research report of Ergene River. Ankara: Department of Water Supply and Sewage Disposal (Translated from Turkish)
- Sirocki, A.R., Renee A. Lanza, and Sarah Colleen Connors. "Removal of Ibuprofen from Drinking Water using Adsorption." (2013). Master's Thesis, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, (98) 2013. <https://digitalcommons.wpi.edu/mqp-all/2716>
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y. and Sedlak, D.L., 2003. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environmental engineering science*, 20(5), pp.449-469.
- Solé, M., Shaw, J.P., Frickers, P.E., Readman, J.W. and Hutchinson, T.H., 2010. Effects on feeding rate and biomarker responses of marine mussels experimentally exposed to propranolol and acetaminophen. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396(2), pp.649-656.
- Spreen, T.H., 2010. Projections of world production and consumption of citrus to 2010. FAO Corporate Document Repository, Economic and Social Development Department. <http://www.fao.org/DOCREP/003/X6732E/x6732e02.htm>
- Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D. and Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377(2-3), pp.255-272.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, 2012.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45(7), pp.1558-1565.
- Swan, G.E., Cuthbert, R., Quevedo, M., Green, R.E., Pain, D.J., Bartels, P., Cunningham, A.A., Duncan, N., Meharg, A.A., Lindsay Oaks, J. and Parry-

- Jones, J., 2006. Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. *Biology letters*, 2(2), pp.279-282.
- Ternes T. and Joss A. (Eds) (2006) *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances –the challenge of micropollutants in urban water management*. IWA Publishing, London.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research*, 32(11), pp.3245-3260
- Thirumavalavan, M., Lai, Y.L. and Lee, J.F., 2011. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of fruit peels before and after the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), pp.2249-2255.
- Tran, H.N., You, S.J. and Chao, H.P., 2016. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. *Waste Management & Research*, 34(2), pp.129-138.
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V. and Schwaiger, J., 2007. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), pp.1405-1416.
- TSI (Turkish Statistical Institute). 2008. *Water Consumption Breakdown in Turkish Manufacturing Industry*. Sectoral Water, Wastewater and Waste Statistics. Ankara, Turkey. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=10824>.
- Turja, R., Lehtonen, K.K., Meierjohann, A., Brozinski, J.M., Vahtera, E., Soirinsuo, A., Sokolov, A., Snoeijs, P., Budzinski, H., Devier, M.H. and Peluhet, L., 2015. The mussel caging approach in assessing biological effects of wastewater treatment plant discharges in the Gulf of Finland (Baltic Sea). *Marine pollution bulletin*, 97(1-2), pp.135-149.
- UN Water, International Decade for Action, 2013 “Water for Life” 2005–2015, United Nations Department of Economics and Social Affairs.
- Van der Bruggen, B., Braeken, L., & Vandecasteele, C. (2002). Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Desalination*, 147(1-3), 281-288.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (1999). Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156(1), 29-41.
- Vergili, I. 2013. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *Journal of environmental management*, 127, 177-187.
- Vergili, I. and Barlas, H., 2009. Removal of 2, 4-D, MCPA and Metalaxyl from water using Lewatit VP OC 1163 as sorbent. *Desalination*, 249(3), pp.1107-1114.

- Verliefde, A. R. D. (2008). Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO). Water Management Academic Press, Netherlands.
- Verliefde, A. R., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G. J., Petrinic, I., Luxbacher, T., Amy, G. L. & Van Dijk, J. C. (2009). Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 330(1), 90-103.
- Vieno, N. and Sillanpää, M., 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environment international*, 69, pp.28-39.
- Wahab, M.A., Jellali, S. and Jedidi, N., 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*, 101(14), pp.5070-5075.
- Watts, C., Maycock, D., Crane, M., Fawell, J., Goslan, E. 2007. Desk based review of current knowledge on pharmaceuticals in drinking water and estimation of potential levels-Final Report. (Defra Project Code: CSA 7184/WT02046/DWI70/2/213).
- Weber, W.J. and Smith, E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental science & technology*, 21(11), pp.1040-1050.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H. and Beerendonk, E.F., 2013. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. *Water research*, 47(15), pp.5876-5888.
- WPCR. 1991. Technical Aspects Bulletin. Technical Aspects Bulletin, Article on technical methods for water quality control regulations Official Newspaper, Reference no: 20748, dated 07 January 1991.
- WRC, Water Research Group 2030, Charting Our Water Future: Economic Frameworks to Inform Decision Making, Water Research Group, 2009.
- WWTAP (Wastewater treatment Action Plan) 2015–2023. 2015. Ministry of environment and Urban Development. General Directorate of Environmental Management. Ankara.
http://www.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Atiksu_Aritimi_Eylem_Plani.pdf
- Xu, J.J., Hendriks, B.S., Zhao, J. and de Graaf, D., 2008. Multiple effects of acetaminophen and p38 inhibitors: towards pathway toxicology. *FEBS letters*, 582(8), pp.1276-1282.
- Yang, L., Liya, E.Y. and Ray, M.B., 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water research*, 42(13), pp.3480-3488.
- Yangali Quintanilla, V. 2010. Rejection of Emerging Organic Contaminants by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse. Delft University of Technology, Holland.

- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E. C., & Yoon, J. 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202(1-3), 16-23.
- Zazouli, M. A., Susanto, H., Nasser, S., & Ulbricht, M. 2009. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water research*, 43(13), 3270-3280.
- Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G. X., Braeken, L., & Vandecasteele, C. 2004. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separation and Purification Technology*, 38(2), 163-172.
- Zorita, S., Mårtensson, L. and Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment*, 407(8), pp.2760-2770.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., Reitano, G., Bagnati, R., Chiabrando, C., Pomati, F., Rossetti, C. and Calamari, D., 2006. Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(1), pp.15-21.





ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Bareera MARYAM
Doğum Yeri : Gujrat, PAKISTAN
Doğum Tarihi : 1988
Yabancı Dili : English

Eğitim Durumu

Lise : Fatima Jinnah Women college, Gujrat Pakistan (2007)
Lisans : Intrenational Islamic University, Islamabad Department of Environmental Science (2011)
Yüksek Lisans : Intrenational Islamic University, Islamabad Department of Environmental Science (2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Researcher/Internship the Textile and Industrial Research Research Institute of Terrassa (INTEXTER) Polytechnic University of Catalonia (Spain) 2017

Yayınlar

Maryam B., Büyükgüngör H. (2017) Wastewater reclamation and reuse trends in Turkey: opportunities and challenges. Journal of Water Process Engineering. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.10.001>

Maryam B., Odabaşı, S. Ü., Büyükgüngör, H. (2017) Evaluation of Membranes as Promising Technique for Reclamation and Reuse of Wastewater. European Water 58: 15-19, E.W. Publications

Maryam, B., Odabaşı, S. Ü., Büyükgüngör, H. (2017) Adsorption of Paracetamol onto Biomass Based Activated Carbon. 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE – Cappadocia). May 8 - 10, 2017. Nevsehir, Turkey.

Maryam B., S. Ustun Odabasi, B. Aral, S. H. Altin, A. Akbulut, H. Buyukgungor. (2018) Orange Peel Biochar: A Recycled Product Used for Potential Adsorption of a Model Micropollutant from Wastewater (EURASIA waste management symposium) May 2 - 4, 2018, Istanbul, Turkey.

Maryam, B., Odabaşı, S. Ü., Büyükgüngör, H. (2017) Evaluation of Membranes as Promising Technique for Reclamation and Reuse of Wastewater. 10th World Congress on Water Resources and Environment. 5-9 July 2017. Athens, Greece.