

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SUDAN DİKLOFENAK'IN AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE
GİDERİMİ VE TÜKENEN AKTİF KARBONUN ASİDİK VE
PERSÜLFAT OKSİDASYONU İLE REJENERASYON
PROSESLERİNİN OPTİMİZASYONU**

EZGİ ERKİŞİ

KOCAELİ 2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

- Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.
- Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler tarafından no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

EZGİ ERKİŞİ

YAYIMLAMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin kendi özgün çalışmam olduğumu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

EZGİ ERKİŞİ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda bilgisi ve desteğiyle her zaman yanımda olan, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Nevim GENÇ'e,

Deneysel çalışmalarım süresince yardımcı olan ve karşılaştığım her zorlukta beni destekleyen hocam Arş. Gör. Elif DURNA'ya

Tez yazım sürecinde yardımcı olup beni destekleyen değerli arkadaşım Berkay ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Ocak - 2022

Ezgi ERKİŞİ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. MİKROKİRLETİCİLERİN KAYNAKLARI VE ÇEVRESEL ORTAMDA TAŞINIMI	3
2.1. AB İzleme Listesindeki Farmasotik Kirleticiler.....	9
2.2. Diklofenak (DCF) Su Kaynaklarındaki Akıbeti ve Toksisitesi	12
3. ATIKSULARDAN FARMASÖTİK GİDERİM METOTLARI	15
4. ADSORPSİYON	18
4.1. Aktif Karbon	19
5. DOYMUŞ AKTİF KARBONUN REJENERASYONU VE REJENERASYON YÖNTEMLERİ	25
5.1. Mikroalga Rejenerasyonu	25
5.2. Termal Rejenerasyon	27
5.3. Buhar Rejenerasyonu	28
5.4. Kimyasal Rejenerasyon	28
5.5. Islak Oksidasyon Rejenerasyonu	32
5.6. Elektrokimyasal Rejenerasyon	32
5.7. Biyo-rejenerasyon	33
6. MATERYAL METOT	35
6.1. Deneysel Prosedür	37
6.1.1. Adsorpsiyon ve Rejenerasyon Süreçlerinin Deneysel Tasarımı	38
6.1.2. Deneysel Tasarım Metodolojisi	39
7. SONUÇLAR.....	42
7.1. Adsorpsiyon Prosesinin Tanımlanmasında Kullanılan Model Yaklaşımlar...42	
7.2. GAC Yüzeyine DCF Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu	46
7.3. DCF ile Doymuş GAC'ın Rejenerasyon Proseslerinin Optimizasyonu.....	49
7.4. Rejenerasyon Döngüsünün Adsorptif Kapasiteye Etkisi.....	54
7.5. Rejenerasyon Prosesleri İçin Olası Mekanizmalar	55
7.6. GAC Yüzeylerinin Karakterizasyonu	56
8. TARTIŞMA	61
KAYNAKLAR.....	63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Farmasötik kimyasalların doğadaki kaynakları ve akıbeti.....	4
Şekil 2.2.	Memelilere yönelik çevresel dağılım, biyoakümülyasyon, biyomagnifikasyonlar ve ekolojik diklofenak riski.....	10
Şekil 2.3.	Diklofenak aralığının çeşitli çevresel matrislerde küresel oluşumu.....	14
Şekil 4.1.	Aktif karbonun gözenek yapısı.....	20
Şekil 4.2.	Aktif karbonun gözenek sistemi.....	21
Şekil 4.3.	Aktif Karbon Üretim Şeması.....	21
Şekil 4.4.	Aktivasyon yöntemlerinin şematik gösterimi	22
Şekil 5.1.	Elektromanyetik spektrum	26
Şekil 5.2.	a. Aktif karbonun gözenek yapısı, b. Gözenğinde kok oluşmuş aktif karbon.....	26
Şekil 5.3.	Geleneksel (termal) ve mikrodalga ısıtma	27
Şekil 5.4.	Sodyum Persülfat Bağ Yapısı.....	29
Şekil 5.5.	Elektrokimyasal filtre pres hücresinin diyagramı: (a) bölünmüş konfigürasyon; (b) bölünmemiş konfigürasyon.	33
Şekil 5.6.	Biyorejenerasyonun şematik gösterimi	34
Şekil 6.1.	Diklofenak'ın (DCF) kimyasal yapısı	35
Şekil 7.1.	DCF'nin GAC üzerine olası adsorpsiyon mekanizması	46
Şekil 7.2.	Granül aktif karbon üzerine DCF adsorpsiyonunun Pareto Analizi	48
Şekil 7.3.	GAC üzerine DCF adsorpsiyonunun optimum deneysel koşulları	49
Şekil 7.4.	GAC'ın adsorptiv kapasitesi üzerine MW radyasyon, PS anyonu ve mikrodalga ile aktive edilmiş PS anyonu (MW+ PS) proseslerinin etkisi	50
Şekil 7.5.	Rejenerasyon proseslerinin MRSN oranları ((MW + PS) prosesi (a) PS prosesi (b), HCl prosesi (c)	52
Şekil 7.6.	Ham ve rejenere edilmiş GAC'ın adsorpsiyon kapasitesi	54
Şekil 7.7.	PS (a), MW + PS (b) ve HCl (c) rejenerasyon süreçlerinin olası mekanizmaları	56
Şekil 7.8.	Ham ve doymuş GAC'ın SEM görüntüleri (ham GAC (a), doymuş GAC (b))	57
Şekil 7.9.	HCl, PS ve (PS+MW) ile rejenere edilmiş GAC'nin SEM görüntüleri (HCl ile rejenere edilmiş (a), (PS+MW) ile rejenere edilmiş (b), PS ile rejenere edilmiş (c))	57
Şekil 7.10.	Ham, doymuş ve rejenere edilmiş GAC'ın FTIR spektrumları.....	59

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	2008/105 / EC sayılı direktifin 8b maddesinde belirtilen birlik çapında izleme için madde listesi	11
Tablo 2.2.	Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi	12
Tablo 3.1.	Farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin sudan uzaklaştırılmasının geleneksel ve ileri arıtma yöntemleri	16
Tablo 3.2.	Farmasötik maddelerin arıtım prosesleri ve verimleri	17
Tablo 4.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri	18
Tablo 4.2.	Adsorban Çeşitleri.....	19
Tablo 4.3.	Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler.....	23
Tablo 4.4.	Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri	23
Tablo 5.1.	Aktif karbonun kimyasal rejenerasyonu ile ilgili çalışmalar	29
Tablo 5.2.	Oksitleyici ajanlar için standart indirgeme potansiyelleri ve indirgeme reaksiyonları	31
Tablo 6.1.	DCF Özellikleri.....	36
Tablo 6.2.	Sodyum persülfat kimyasal özellikleri.....	36
Tablo 7.1.	Bazı izoterm ve kinetik modeller	43
Tablo 7.2.	Kinetik ve izoterm çalışmaları ile belirlenen katsayılar.....	45
Tablo 7.3.	GAC üzerine DCF adsorpsiyonunun Taguchi Deneysel Tasarımı	47
Tablo 7.4.	GAC üzerine DCF adsorpsiyonunun ANOVA analizi	47
Tablo 7.5.	Taguchi L9 deneysel tasarım ve adsorptif kapasite ve rejenerasyon işleminin işletme maliyeti açısından sonuçlar.....	51
Tablo 7.6.	Modelin MRSN değerlerinden belirlenen ANOVA sonuçları.....	53
Tablo 7.7.	FTIR bant pozisyonları ve bant atamaları	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

(C ₂ H ₅) ₂ O	:Dietil eter
A	:Harkins-Jura İzoterm Sabiti
B	:Harkins-Jura İzoterm Sabiti
Br	:Brom
C ₁₀ H ₁₂ O ₃	:Propil paraben
C ₁₁ H ₁₄ O ₃	:Butil paraben
C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	:Sodyum p-dodesilbenzensülfonat
C ₂ H ₂ O ₄	:Oksalik asit
C ₅ H ₁₂	:Pentan
C ₈ H ₈ O ₃	:Metilparaben
C ₉ H ₁₀ O ₃	:Etil paraben
Ca	:Kalsiyum
C _e	:Adsorpsiyonda Kirletici Konsantrasyonu (mg/L)
CH ₂ Cl ₂	:Diklorometan
ChV	:Balık kronik toksisite değeri
C _o	:Başlangıçta Çözünen Derişimi (mg/L)
CO	:Karbonmonoksit
CO ₂	:Karbon dioksit
DCF, C ₁₄ H ₁₁ C ₁₂ N ₀₂	:Diklofenak
E ⁰	:Yükseltgenme-indirgenme Potansiyeli
E1	:Estron
E2	:17-beta-estradiol
EC ₅₀	:Yarım Maksimal Etkili Konsantrasyon
EE2	:17 alfa-etinilestradiol
FeCl ₃	:Demir (III) Klorür
FeSO ₄	:Demir (II) Sülfat
H ₂ O	:Su
H ₂ O ₂	:Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	:Sülfürik asit
HCl	:Hidroklorik asit
IB, C ₁₃ H ₁₈ O ₂	:İbuprofen
K _d	:Denge Sabiti
K _{ow}	:Oktan-ol-su Katsayısı
N ₂	:Azot
Na ₂ S ₂ O ₈	:Sodyum persülfat
NaHSO ₄	:Sodyum bisülfat
NaOH	:Sodyum hidroksit
NP C ₁₅ H ₂₄ O	:Nonilfenol
O ₂	:Oksijen
O ₃	:Ozon
OH	:Hidroksit
pKa	:Asit Ayrışma Sabiti
R	:Evrensel Gaz Sabiti (8.314 J/mol K)
R ²	:Regresyon Katsayısı
S/N	:Sinyal-gürültü Oranı
S ₂ O ₈ ²⁻	:Peroksidifüldat

SO ₂	:Kükürt dioksit
T	:Sıcaklık (K)
TiO ₂	:Titanyum dioksit
V	:DCF Çözeltisinin Hacmini (L)
W	:Rejenere Edilmiş GAC Kütlesini
Zn	:Çinko
ΔH	:Adsorpsiyon Serbest Entalpisi
ΔS	:Adsorpsiyon Entropisi
ΔG ⁰	:Standart Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)

Kısaltmalar

AAT	:Atıksu Arıtma Tesisi
AB	:Avrupa Birliği
AC	:Activated Carbon (Aktif Karbon)
ANOVA	:Analysis of Variance (Varyans Analizi)
AOP	:İleri Oksidasyon Prosesleri
APE	:Alkilfenol Etoksilatlar
AZM	:Makrolid Antibiyotikleri, Azitromisin
BCF	:Biyokonsantrasyon Katsayısı
BET	:Brunauer–Emmelt–Teller
BPA	:Bisfenol A
CAS	:Chemical Abstracts Service (Kimyasal Özet Hizmet Numarası)
CLM	:Klaritromisin
DCF	:Diklofenak
EPA	:Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
ERM	:Eritromisin
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
GAC	:Granular Activated Carbon (Granül Aktif Karbon)
HRT	:Hydraulic Retention Time (Hidrolik Alıkonma Süresi)
IUPAC	:The International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
İAT	:İçmesuyu Arıtma Tesisi
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LOEC	:Gözlemlenen En Düşük Etki Konsantrasyonu
MRSN	:Multi-Response Signal-To-Noise Ratio (Çoklu Yanıt Sinyali-Gürültü Oranı)
MW	:Microwave (Mikrodalga)
NPE	:Nonilfenol Etoksilatlar
NSAID	:Steroidal Olmayan Anti-Enflamatuar İlaçlar
PAC	:Powdered Activated Carbon (Toz Aktif Karbon)
PAH	:Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PCB	:Poliklorlu Bifeniller
PPCP's	:Pharmaceuticals and Personal Care Products (İlaç ve kişisel bakım ürünleri)
PS	:Persülfat

SEM	:Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopy)
TCS	:Triklolan
TOK	:Toplam Organik Karbon
UN	:United Nations (Birleşmiş Milletler)
UV	:Ultraviyole



SUDAN DİKLOFENAK'IN AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE GİDERİMİ VE TÜKENEN AKTİF KARBONUN ASİDİK VE PERSÜLFAT OKSİDASYONU REJENERASYON PROSESLERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, ticari hindistan cevizi kabuğu bazlı granüler aktif karbon (GAC) ile Diklofenak'ın (DCF) adsorpsiyonu, doymuş GAC'nin HCl, persülfat (PS) ve (Mikrodalga (MW)+PS) prosesleri ile rejenerasyonu araştırılmıştır. Diklofenak'ın GAC yüzeyine adsorpsiyonunu tanımlamak için izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon proses şartları yüksek adsorpsiyon verimi için optimize edilmiştir. Rejenerasyon prosesleri ise düşük işletme maliyeti ve yüksek adsorplama kapasitesi için optimize edilmiştir. Optimizasyonda Taguchi L9 Deney Tasarımı yaklaşımı kullanılmıştır. HCl prosesi ile rejenerasyon işleminde optimum koşullar 3 ml HCl dozu, 5 dakika rejenerasyon süresi ve 40 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 6,847 mg DCF/g GAC adsorptif kapasite 0,05 €/g GAC işletim maliyeti ile elde edilmiştir. (MW+PS) işleminde optimum koşullar; 0,3 g PS dozu, 406 W MW gücü, 8 dk rejenerasyon süresi ve pH 7 olarak bulunurken, PS işlemleri için belirlenen optimum koşullar 1,5 g PS, 15 dakikalık rejenerasyon süresi ve 9 pH olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda, MW+PS ve PS proseslerinde sırasıyla 9,8 mg DCF/g GAC adsorptif kapasite 0,020 €/g işletme maliyeti ile ve 5,0 mg DCF/g GAC adsorptif kapasite 0,077 €/g işletme maliyeti ile bulunmuştur. HCl prosesi için Pareto ve ANOVA analizlerinde adsorpsiyon ve rejenerasyon süreçlerini etkileyen en etkili parametrelerin sırasıyla GAC boyutu ve HCl dozu olduğu bulunmuştur. (MW+PS) ve PS proseslerinde ise ANOVA analizi ile her iki rejenerasyon süreci için yanıtla en etkili parametrenin PS dozu olduğu bulunmuştur. Ham, doymuş ve rejenere edilmiş GAClar için SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif Karbon Rejenerasyonu, ANOVA, Diklofenak, Pareto, Taguchi Deneysel Tasarımı.

OPTIMIZATION OF DICLOFENAC REMOVAL BY ADSORPTION OF ACTIVATED CARBON FROM WATER AND REGENERATION PROCESSES BY ACIDIC AND PERSULFATE OXIDATION OF SPENT ACTIVATED CARBON

ABSTRACT

This study aims at investigating the adsorption of commercial coconut shell-based granular activated carbon (GAC) with Diclofenac (DCF) and regeneration of spent GAC with HCl, microwave (MW), persulfate (PS) and (MW+PS). Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies have been carried out to describe the adsorption of diclofenac onto the GAC surface. Adsorption process conditions have been optimized for high adsorption efficiency. Regeneration processes have been optimized for low operating costs and high adsorption capacity. Taguchi L9 Experimental Design method was used for optimization. The optimum conditions for the regeneration process with the HCl process were determined as 3 ml HCl dose, 5 minutes regeneration time and 40 °C temperature. Under these conditions, the adsorptive capacity of 6,847 mg DCF/g GAC was achieved with an operating cost of 0.05 €/g GAC. Optimum conditions in the (MW+PS) process; 0.3 g PS dose, 406 W MW power, 8 min regeneration time, and pH 7 were found. The optimum conditions determined for PS processes were observed as 1.5 g PS, 15 minutes regeneration time and 9 pH. With optimum conditions, an adsorptive capacity of 9,8 mg DCF/g GAC with an operating cost of 0,020 €/g GAC and an adsorptive capacity of 5,0 mg DCF/g GAC with an operating cost of 0,077 €/g GAC were found for (MW+PS) and PS processes, respectively. In Pareto and ANOVA analyzes, the most effective parameters affecting the adsorption and regeneration processes are GAC size and HCl dose in the HCl regeneration process. ANOVA analysis found that the most effective parameter to the responses for (MW+PS) and PS regeneration processes was the PS dose. SEM and FTIR analyzes were performed for raw, spent and regenerated GAC.

Keywords: Activated Carbon Regeneration, ANOVA, Diclofenac, Pareto, Taguchi Experimental Design.

1. GİRİŞ

Mikro kirleticiler, su ortamında $\mu\text{g/L}$ veya ng/L konsantrasyon aralığında bulunan ve çevresel ekosistemler için potansiyel tehditler olarak kabul edilen bileşiklerdir. Bu kategoride pestisitler, poliklorlu bifeniller (PCB), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), alev geciktiriciler, perflorlu bileşikler, farmasötikler, surfaktanlar ve kişisel bakım ürünleri gibi farklı bileşik grupları bulunmaktadır. Literatürdeki çalışmalar su kaynaklarında bu kirleticilerin varlığını göstermiştir (Dąbrowski, 2001; Loos ve diğ., 2009). Bu kirleticilerin çevresel ortamlara giriş yolları başlıca tarımsal ve kentsel akış, belediye ve endüstriyel atık su deşarjı, çamur bertarafı ve kazara dökülmeler gibi görünmektedir (Becker ve diğ., 2008; Lee ve Ashton 2004; Mompelat ve diğ., 2009).

Atık su arıtma tesislerinde (AAT) kullanılan geleneksel süreçler mikro kirleticileri gidermek için tasarlanmadığından, bunlar arıtılmış atık su atık sularında da devam edebilir. Sonuç olarak, bu mikro kirleticilerin birçoğu yüzey suları da dahil olmak üzere su ortamlarında bulunabilir ve yüzey suları ekosistem ve insan sağlığı için bir tehdit oluşturur.

Mikro kirleticiler çevresel ortamlarda, farklı fazlar arasında dağılım, biyolojik ve abiyotik degradasyon gibi farklı işlemlere tabi tutulur (Farré ve diğ., 2008; Halling-Sørensen ve diğ., 1998). Bu süreçler eliminasyonlarına katkıda bulunur ve biyoyararlanımlarını etkiler. Yukarıda bahsedilen işlemlerin mikro-kirleticilerin akıbetindeki rolü, bu bileşiklerin polarite, suda çözünürlük, buhar basıncı gibi fiziko-kimyasal özelliklerine ve mikro-kirleticilerin mevcut olduğu ortamın türüne (doğal veya mekanik) (yeraltı suyu, yüzey suyu, tortu, atık su arıtma sistemleri, içme suyu tesisleri) bağlıdır. Çevresel ortamlarda bazı dönüşüm süreçleri ile ana kirletici maddeden farklı özelliğe sahip ara ürünler oluşmaktadır. Şimdiye kadar, bu bileşiklerin akut ve kronik toksisite, endokrin bozulması, biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyonlar gibi suçul organizmalar üzerindeki çeşitli etkileri bildirilmiştir. (Darbre ve Harvey 2008; Fent ve diğ., 2006; Oaks ve diğ., 2004).

Bu çalışmanın ilk bölümünde mikrokirleticilerin kaynakları ve çevresel ortamda taşınımları, farmasötik maddelerin giderim metotları, doymuş aktif karbon rejenerasyon yöntemleri literatür bilgilerine dayandırılarak tartışılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde deneysel kısmında ticari hindistan cevizi bazlı granüler aktif karbon (GAC) ile Diklofenak'ın (DCF) adsorpsiyonu ve adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonrasında doymuş GAC'nin HCl, PS ve (PS+MW) prosesleri ile rejenerasyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon ve rejenerasyon proses şartları Taguchi Deneysel Tasarım yaklaşımı ile optimize edilmiştir. Optimum rejenerasyon koşullarında rejenerasyon döngüsünün adsorptiv kapasiteye olan etkisi değerlendirilmiştir. Ham, doymuş ve rejenere edilmiş GAC için SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Literatür bilgileri ve deneysel sonuçlar dikkate alınarak adsorpsiyon ve rejenerasyon proseslerinin mekanizması ortaya konulmuştur.



2. MİKROKİRLETİCİLERİN KAYNAKLARI VE ÇEVRESEL ORTAMDA TAŞINIMI

Mikrokirleticiler sınıfında yer alan maddeler her alanda kullanıldığı için özellikle sucul çevrede kontrolleri zordur. Mikrokirleticiler sucul ortama çeşitli yollar ile girmektedir. Kişisel bakım ürünleri, ilaçlar, hormonlar dışkı ve idrar yoluyla değişmeden veya metabolit halinde kanalizasyon sistemlerine taşınmaktadırlar. Kanalizasyon sistemlerinden AAT'ye deşarjı ya da hastaneler ve evlerde kullanılan ilaçların yanı sıra kullanılmadan da doğrudan çöplere atılıp, sızıntı suyuna ve sucul ortama dağılılabirler.

Mikrokirleticilerin büyük bir bölümü veterinerlik uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Mikrokirleticiler arıtım ünitelerinde tamamen giderilemedikleri için yüzeysel ve yer altı su kaynaklarında raslanmaktadır (Komolafe ve diğ., 2021).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde ham ve arıtılmış atıksularda, yüzey sularında ve hatta içme sularında 80'den fazla mikrokirletici çeşidi bulunmuştur. Atıksularda yüksek, içme sularında ise düşük konsantrasyonlarda mikrokirletici varlığına rastlanmıştır (Jiang ve diğ., 2013). Mikrokirleticilerin fizikokimyasal özellikleri doğal sularda bulunuşlarını etkilemektedir.

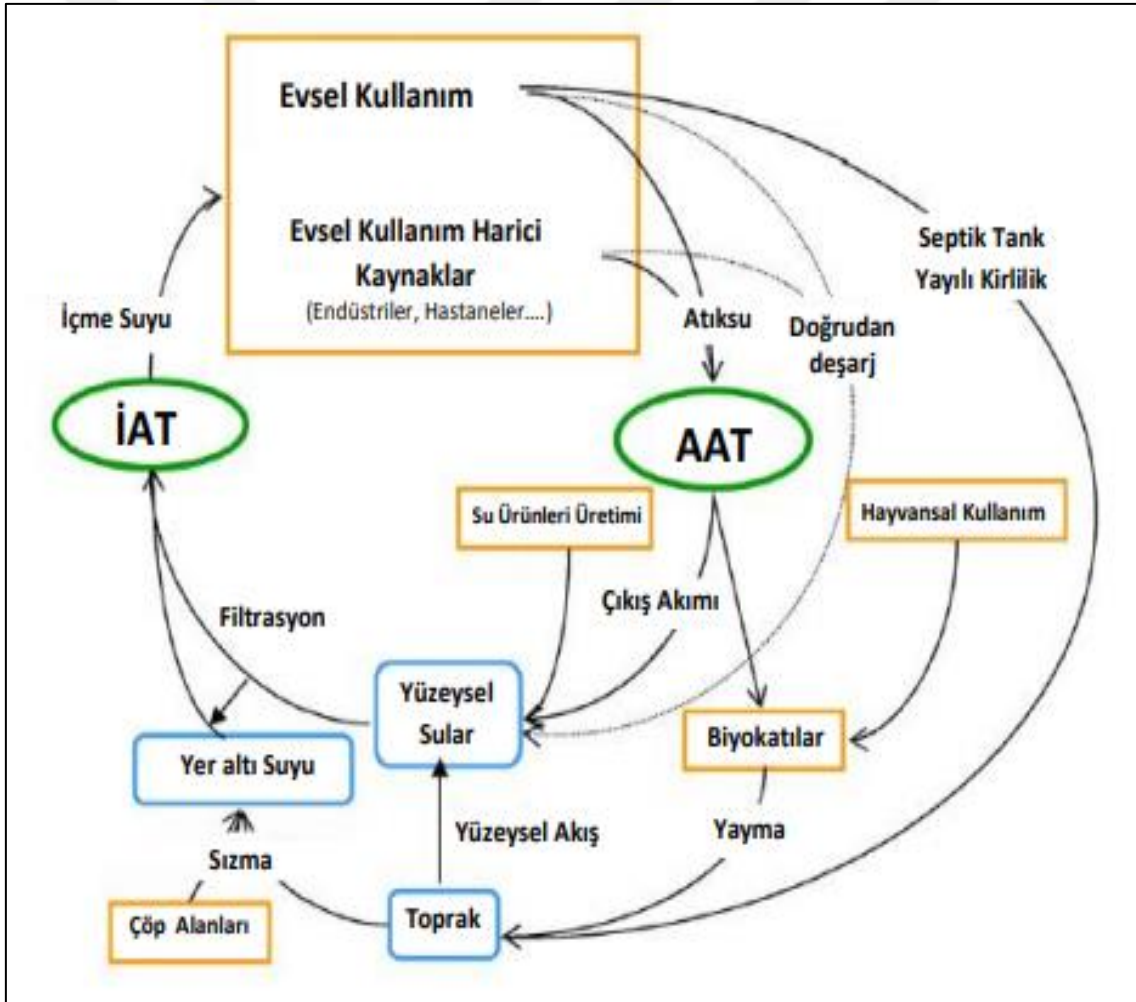
İnsan ve hayvan sağığı için üretilen ilaçlar, hastanelerden, ilaç depolarından ve marketlerden kaynaklanan sucul ortamlarda bulunup, vücutta tamamen metabolize edilmezler (Moore ve diğ., 2015). Hem kalıntı farmasötikler hem de metabolitleri insanlar ve hayvanlar vasıtasıyla atık suya atılır. Üretim sürecinden ve süresi dolmuş ilaçlardan kaynaklanan atıklar da farmasötik kaynaklar olabilir. Şekil 2.1.'de Kentsel su sistemlerinde mikro kirleticilerin kaynakları görölmektedir.

Mikrokirleticilerin fizikokimyasal özellikleri, çevresel faktörler, taşınma ve tutunma, dönüşüm ve birikime bağılı olarak sularda bulunuşu, oluşumu ve giderimi sınıflandırılır (Tijani ve diğ., 2016). Mikrokirleticilerin fiziksel özellikleri kirleticilerin bir aşamadan diğere aşamaya geçmesini etkileyebilir (örn: su-toprak hareketi). Bileşiklerin hareketleri, asit ayrışma sabiti (pKa), oktanol-su katsayısı (K_{ow}) gibi kimyasal özelliklere bağılı olarak taşınma/tutunma faktörleriyle belirlenmektedir.

Atıksu arıtma tesislerinde kontrol edilmesi zor olan mikrokirleticiler için uygun arıtma yöntemleri uygulanmalıdır. Böylece sucul ortamlarda birikimleri engellenebilir (Rasheed ve diğ., 2019).

Güçlü hidrofobik karaktere sahip olan organik kirleticiler ($\log K_{ow} > 4,5$) %85 oranında giderilebilmektedir. Buna rağmen hidrofilik özelliğe sahip organik kirleticiler ($\log K_{ow} < 3,5$) atıksularda düşük arıtılabilirliğe sahiptir (<20%).

Diklofenak düşük K_{ow} değeri ile sıvı faz içinde kalma eğilimindedir (Mayer ve Reichenberg, 2006). Tablo 2.1.'de farmasötik ve kişisel bakım ürünleri bazında mikrokirleticilerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.1. Farmasötik kimyasalların doğadaki kaynakları ve akıbeti (İAT: İçmesuyu Arıtma Tesisi (Mompelat ve diğ., 2009; Petrovic ve diğ., 2003))

Tablo 2.1. Farmasötik ve kişisel bakım ürünleri bazında mikrokirleticilerin sınıflandırılması

Mikrokirleticiler		
Farmasötik Maddeler	Endokrin Bozucu Kimyasallar	Kişisel Bakım Ürünleri
Analjezik/AntiEnflamatuvar İlaçlar Parasetamol Diklofenak İbuprofen	Österojenler 17b östradiol Estron	Dezenfektanlar Triklolan Triklorokarbon
Antibiyotikler Amoksilin Penisilin Siprofloksasin	Progesteronlar Progesteron Androjenler ve Glukokotikoidler Testesteron	Kokular Misk Ksilol Misk Ketonu Tonalide Galaksolid
Antikonvülsanlar Karbamazepin Fluoksetin	Östrojen Antagonistleri Tamoksifen Fitoöstrojen Sesquiterpenler	UV Koruyucuları Benzofenon-3 Homosalat Oktil-dimetilPABA Oktil metoksisinnamat
Kalp İlaçları Atenolol Metalol	Yüzey Aktif Maddeleri Alkilfenol etoksilatlar (APE)	
Röntgen İlaçları (X-Rays) Diatrizoate Iopromide	Sentetik Kimyasallar Fitalatlar Bisfenol A (BPA)	
Kolesterol İlaçları Bezafibratin	Veterinerlik ve Büyüme Hormonları Zeranol melengestrol asetat	
Kemoterapi İlaçları Siklofosamid İfosamid	Tarım İlaçları Diklorodifenil lindan Antrazin	

“Pestisit” kelimesi, istenmeyen bir organizmayı öldürmek için kullanılan bir maddeye atıfta bulunmaktadır (Jia ve diğ., 2021). EPA'ya (USEPA) göre pestisit, zararlılara (böcek, kemirgen, mantar, ot vb.) karşı önleme ve imha gibi çeşitli yollarla etki eden organik bir bileşik (veya bileşik karışımı) olarak adlandırılır. Bu biyolojik olarak aktif kimyasallara genellikle biyosit denir ve kontrol ettikleri zararlıların türüne bağlı olarak herbisitler, böcek öldürücüler ve fungusitler gibi çeşitli sınıflar içerir. Tarımda kullanılan pestisitler hedef organizmayı yok eder ve ürün artışına sebep olur. Bu sırada hedef olmayan canlılarda da hasara yol açabilmektedir.

Tarımsal veya endüstriyel kullanım sonucu deşarj edilen kimyasalların sucul ekosistemi oluşturan su, sediment ve sucul biyolojik ortam gibi kompartmanları kontamine etmekte ve doğrudan veya dolaylı olarak balıklar ve diğer su canlılarında yaygın ölümlere ya da biyoakümülyasyona sebebiyet vermektedirler.

Yüzey aktif maddeler, polar grubu ve polar olmayan bir hidrokarbon kuyruğundan oluşan bir grup sentetik organik bileşiktir. Deterjanlar, tekstil ürünleri, polimer, kağıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılırlar ve ana sınıfları anyonik (Örn. lineer alkilbenzen sülfonatlar), katyonik (Örn. Kuaterner amonyum bileşikleri) ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir (Örn. Alkilfenol etoksilatlar) (Ying ve diğ., 2005). Bunlar arasında, alkilfenol etoksilatlar (APE'ler) yüzey aktif madde pazarının büyük bir bölümünü oluşturur (1997'de 500.000 tona eşit üretim) (Alwadani ve Fatehi 2018). Son on yılda, dünya çapında APE üretiminin neredeyse% 80'ini temsil eden nonilfenol etoksilatlar (NPE) önemli bilimsel ilgi gösterilmiştir (Ying ve diğ., 2002). NPE'lerin mikrobik parçalanması, ana bileşiklerden çok daha toksik olan ve çeşitli su organizmalarında östrojenik etkileri indükleyen nonilfenol ((NP, C₁₅H₂₄O) oluşumuyla sonuçlanır (Johnson, 2004).

Kişisel bakım ürünleri, antimikrobiyal dezenfektanlar (örn. Triklosan, triklokarban), koruyucular (Örn. Metilparaben, C₈H₈O₃; etilparaben, C₉H₁₀O₃; butilparaben, C₁₁H₁₄O₃; propilparaben, C₁₀H₁₂O₃) ve güneşten koruyucu ajanlar (örn. Benzofenotin metoksi-3) gibi önemli konsantrasyonlarda sentetik organik kimyasallar içerir ve düzenli kullanım sırasında su ortamına sokulur (Kunz ve Fent 2006). Çoğu, orijinal veya biyolojik formu değişerek atık suya deşarj edilir. Deşarj edilen bu kirleticiler AAT'ye ulaşmaktadır. Bir kısmı mineralize edilirken bir kısmı çamur olarak tutunmakta veya orijinal haliyle alıcı ortama deşarjı gerçekleşir (Jiang ve diğ., 2013). AAT'nin biyolojik arıtma kısmında bulunan bakterilere direnç sağlayan antiseptik maddeler hem işleyişi bozmaktadır hem de sucul çevredeki canlıların yapılarında değişime neden vermektedirler (Levy ve diğ., 1999). Buna örnek olarak triklosan maddesinin balıkların yüzgeç uzunluğunda ve cinsiyet oranlarında değişikliğe sebebiyet verdiği görülmüştür (Foran ve diğ., 2000). Avrupa'da ticari uygulamalar için yılda yaklaşık 350 ton triklosan (TCS) üretilmektedir (Singer ve diğ., 2002). Endokrin bozucu kimyasallar, endokrin sisteminin doğal işleyişini bozan maddelerdir (Yılmaz ve diğ., 2011). Çevredeki sentetik organik kimyasallar ve doğal üretilen östrojenik hormonlarla kirletilmiş atıksular tüm ortamlarda bulunmaktadır (Jiang

ve diğ., 2013). Balıklarda çift cinsiyetiliğe sebep olduğundan östrojenik endokrin bozucular dikkat edilmesi gereken önemli bir kimyasal türüdür (Vandenberg ve diğ., 2012). Östrojenitenin atıksuda en yaygın tespit edilen endokrin aktivitesi olduğunu ve sonucunda balıklarda dişileşme oranında artış olduğu tespit edilmiştir (Leusch ve diğ., 2018). Kırsal alanlarda, endokrin bozucuların en önemli kaynakları, büyükbaş ve kümes hayvancılığında sıklıkla kullanılan doğal östrojen hormonlar ve veterinerlik ilaçlarıdır (Adeel ve diğ., 2017). Yapılan çalışmalar incelendiğinde endokrin bozucu kimyasalların insanlarda göz, solunum sistemi, gastrointestinal hastalıkları, karaciğer ve böbrek hasarı ayrıca merkezi sinir sistemi sağlık sorunlarına neden olduğu görülmüştür (Diamanti-Kandarakis ve diğ., 2009). Etkilerin sonradan görülmesi, insanların sürdürülebilir gelişimini etkilemektedir (Jiang ve diğ., 2013).

Antiepileptikler, antihistaminikler, antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçlar, betablokerler, kolesterol ilaçları, kemoterapi ilaçları v.b. çeşitli ekosistemde tespit edilen ilaçlardır (Ruhoy ve Daughton, 2008). Farmasötik maddeler çoğunlukla suda çözünen biyolojik olarak aktif bileşiklerdir. Atık sulardan doğal sulara karışabilen bu bileşikler bu ortamlarda canlılarda yan etkiler oluşturarak canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir (Jiang ve diğ., 2013). Farmasötik maddeler tedavi amaçlı kullanıldıktan sonra dışkı ve idrar yolu ile AAT'ye ulaşarak orjinal haliyle veya metboliti şeklinde sucul ortama girmektedir. Thomas ve Foster yaptıkları bir çalışmada farmasötiklerden aspirin, ibuprofen, parasetamol ve naproksenin sucul çevrede yüksek oranda varlığını belirtmişlerdir (Thomas ve Foster, 2005). Kümmerer yaptığı çalışmada anti enflamatuvar ilaçlar içerisinde en yüksek akut toksisiteye sahip ilacı diklofenak olarak bulmuştur (Küster ve Adler, 2014). Dolayısıyla Avrupa Birliği izleme listesine alınan ve son 10 yıl boyunca en çok çalışılan ikinci maddenin diklofenak olduğu bildirilmiştir (Barbosa ve diğ., 2016).

Tıbbi ilaç olarak aktif bileşikler, spesifik biyolojik aktiviteleri nedeniyle geliştirilen ve kullanılan, 200 ila 500/1000 Da arasında değişen moleküler ağırlığa sahip kompleks moleküllerdir (Kümmerer, 2009). Çok sayıda tıbbi ilaç (Avrupa'da 4000'den fazla bileşik) insan ve veterinerlik kullanımından sonra çevreye atılmaktadır (Mompelat ve diğ., 2009). Diğer mikro kirleticilerin aksine, mevcut yasa ve yönetmelikler nedeniyle gelecekte konsantrasyonlarının azalacağı, yararlı sağlık etkileri nedeniyle ilaç kullanımının artması

beklenmektedir. İnsan ilaçlarının çevresel örneklerde görülmesi üzerine ilk çalışma 1970'lerin sonlarında ortaya çıkmıştır (Hignite ve Azarnoff, 1977). Bu bileşiklerin çevre üzerindeki etkilerine ilişkin araştırma, 1990'larda, bu bileşiklerin bazılarının litre başına birkaç mikrogram konsantrasyon seviyesinde ekosistemlere müdahale ettiği keşfedilmiştir (Halling-Sørensen ve diğ., 1998). Paralel olarak, bu on yıl boyunca çevresel numunelerdeki düşük farmasötik konsantrasyonlarının belirlenmesi için ilk optimize analitik yöntemler geliştirilmiştir. (Ternes, 1998).

Tıbbi ilaçlar arasında, steroidal olmayan anti-enflamatuar ilaçlar (NSAID'ler), antikonvülzanlar, lipit düzenleyicileri ve antibiyotikler sıklıkla su ortamına tespit edilir ve potansiyel bir çevre kirletici grubu olarak kabul edilmektedir. NSAID'ler analjezik, antipiretik ve anti-enflamatuar etkileri olan ilaçlardır. Bu kategorinin tipik temsilcileri ibuprofen (IBF, $C_{13}H_{18}O_2$) ve diklofenaktır (DCF, $C_{14}H_{11}Cl_2N_2O_2$).

İnsanları ve hayvanları tedavi etmek için kullanılan PPCP'ler vücutları tarafından tamamen metabolize edilmez ve dışkı veya idrar yoluyla atılır. Belediye atıksu kanalizasyon sistemine girer ve daha sonra arıtma tesislerine yönlendirilir. Biyolojik işlemlere dayalı arıtma tesislerinin teknolojik hatları sırasında tamamen temizlenmeyen yaklaşık 3000 PPCP, arıtılmış atık sularda tanımlanmıştır (McClellan ve Halden, 2010). Bu nedenle, atık suyun toprağa veya su ortamlarına boşaltılmadan önce nihai arıtımı için daha etkili yöntemlerin geliştirilmesi ve kullanılması gerekmektedir. İlaç ve kişisel bakım ürünleri, ayrıca üreticiler tarafından uygunsuz tasfiye yoluyla veya son kullanma tarihlerine ulaştıktan sonra ilaçların uygun şekilde atılmaması nedeniyle doğal ortama deşarj edilir. Bu bileşikler için bir başka kaynak, yağmur suyunun neden olduğu düzenli depolama sahalarından yüzey akışı ve sızan akıştır. Şampuanlar, sabunlar ve diş macunları gibi kişisel bakım ürünleri, banyo veya çamaşır yıkama gibi günlük aktivitelerden sonra kanalizasyon sistemlerine veya yüzey suyuna boşaltılır.

Göllerde, nehirlerde ve denizlerde yüzen insanlar genellikle güneşten koruyucular kullanır ve bu UV filtreleri çevreyi kirletir. Çok sayıda çalışmaya dayanarak, doğal ortamdaki en yüksek ilaç miktarının antibiyotikler (%30), anti-enflamatuar ilaçlar (%13) ve β -blokerler (%11) için olduğu değerlendirildi.

Ortamda bulunan farmasötiklerin önemli bir yüzdesinin analjezik (%10) ve antidepresanlar (%8) olduğu gösterilmiştir (Nowak-Węgrzyn ve diğ., 2015). Tablo 2.2.'de ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin kaynak ve konsantrasyonları görülmektedir.

Tablo 2.2 İlaç ve kişisel bakım ürünlerinin kaynak ve konsantrasyonları (Kwarciak-Kozłowska, 2019)

İlaç ve Kişisel Bakım Ürünleri	Kaynak ve Konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)			
	Belediye Atıksuları	Arıtılmış Atıksu	Yüzey Suları	İçme Suları
İbuprofen	0,28-6,1	0,11-0,125	0,0045-0,15	<0,003
Diklofenak	0,46-4,41	0,12-2,89	0,001-0,5	<0,0025
Asetaminofen	45-163	3-16	10-15,5	<0,298
Salisilik asit	0,9-1,48	0,35-0,47	0,007-0,25	-
Karbamazepin	1-6,3	-	0,001-1,07	<0,258
β -Engelleyici	0,5-2,2	-	0,005-0,15	-
Keptofen	1333-250	20-37	0,05-6	-
Naproksen	0,9-321	0,5-2,4	11-25	-
Dietil toluamid	60-1200	40-624	-	-
Güneş koruyucu UV filtreleri	19,4	-	1,39	-
Triklolan	3-1230	0,1-100	0,01-4	-

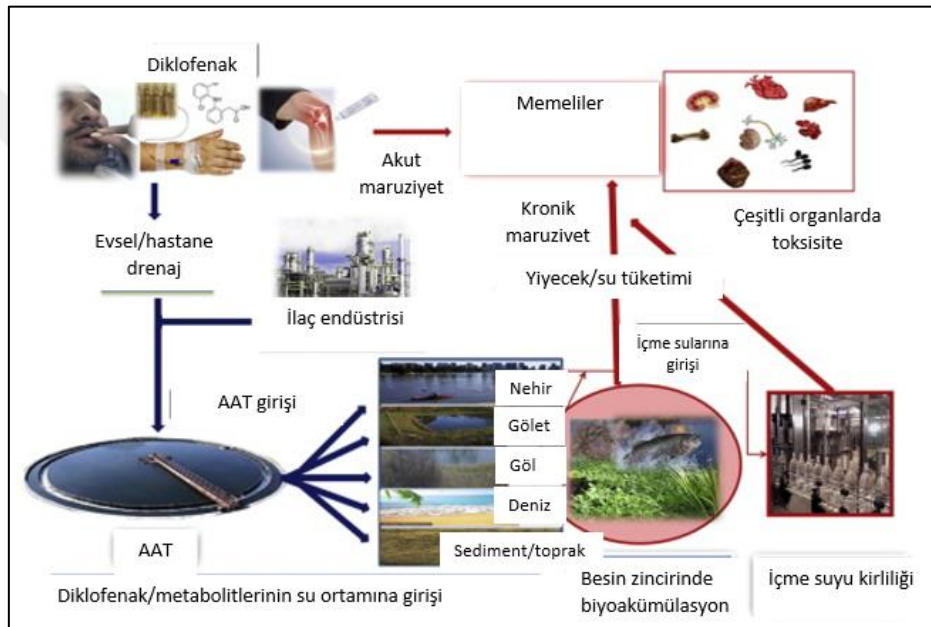
2.1. AB İzleme Listesindeki Farmasötik Kirleticiler

AB Kararı 2015/495'te toplanan ilaçlar arasında, DCF literatürde açık arayla en çok araştırılan ilaç olmuştur. Bunun nedeni, anti-inflamatuar ilaçların çoğu ülkede reçetesiz olması, bu da tüketim şansını ve dolayısıyla ilişkili risklerle çevrede var olmalarını arttırmasıdır. Özellikle, DCF genellikle “dünyanın en popüler ağrı kesici” olarak kabul edilir ve bu nedenle, uzaklaştırılması için etkin teknolojilerin geliştirilmesi çok önemlidir.

Yeraltı suyu, toprak, yüzey suyu ve içme suyunda ortaya çıkan endişe verici kontaminantların yaygın oluşumu, büyüyen bir çevresel konudur. Yaygın olarak kullanılan ilaçlar, kişisel bakım ürünleri, böcek ilaçları ve endüstriyel katkı maddeleri gibi çeşitli maddeleri içerir. AAT'lerde, bu maddelerin tamamen uzaklaştırılmasını garanti edemez, bu da çevreye sürekli girişlerine yol açar. Son zamanlarda, Avrupa Birliği (AB) su havzalarında izlenmeleri için endişe verici kirleticiler de dahil olmak üzere 840/2018/AB Kararı tarafından incelenen maddelerin bir İzleme Listesini (Karar 495/2015/AB) onaylamıştır.

Bu liste ile sucul ortamdaki konsantrasyonlarını değerlendirmek ve böylece ilgili riskleri ele almak amaçlanmıştır. İzleme Listesinde yer alan endişe verici kirleticiler arasında, farmasötikler özellikle insanlarla ve hayvanlarda fizyolojik bir tepki üretmek üzere tasarlandıkları için önemlidir.

Öte yandan, diklorofenak son derece yüksek tüketimi nedeniyle en yaygın rapor edilen farmasötik endişe verici kirleticilerden biridir ve çevre üzerinde olumsuz etkiler göstermiştir. Şekil 2.2.'de memelilere yönelik çevresel dağılım, biyoakümülyasyon, biyomagnifikasyonlar ve ekolojik diklofenak riski görülmektedir.



Şekil 2.2. Memelilere yönelik çevresel dağılım, biyoakümülyasyon, biyomagnifikasyonlar ve ekolojik diklofenak riski (Sathishkumar ve diğ., 2020a)

İlgili örnek olarak, bu ilaca uzun süre maruz kalmak, gökkuşağı alabalığının genel sağlığında bozulmaya yol açarak böbrek lezyonları ve solungaçların değişmesine neden olmuştur. Son yıllarda atık sulardan bozulması için farklı yöntemler araştırılmıştır. Adsorpsiyon veya membran teknolojisi gibi fiziko-kimyasal süreçlerin bu amaç için oldukça etkili olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu tahribatsız teknikler, kirleticilerin başka bir faza aktarılması (adsorpsiyon) veya membran ayırma teknolojisi söz konusu olduğunda, ilave bir işlem gerektiren konsantre bir kirletici akımının üretilmesi gibi bazı dezavantajlar sunmaktadır. Ayrıca fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak tüm endişe verici etkili bir şekilde uzaklaştırılmaz.

Bu bağlamda, ileri oksidasyon süreçleri bu kirleticilerin bozulması için en umut verici alternatiflerden biri olarak görülmektedir. Gerekli ekipmanın nispeten basit olmasının yanı sıra, çevre koşulları altında da çalıştırılabilir ve çoğu organik kirleticinin çıkarılmasına izin vermesi ile karakterize edilir.

Özellikle, Fenton prosesi, kullanılan reaktiflerin hiçbiri (Çözünmüş demir tuzları ve H₂O₂) çevreyi tehdit etmediğinden, düşük maliyeti ve çevre dostu doğası nedeniyle endişe verici kirleticilerin bozulması için en uygun AOP olarak tanımlanmaktadır.

Katı katalizörlerin kullanımı, çamur oluşumunu ve pH ayarlama ihtiyacını büyük ölçüde önlediğinden ilginç bir alternatiftir (Schröder ve diğ., 2016). Tablo 2.1.'de 2008/105/EC Sayılı Direktifin 8b maddesinde belirtilen birlik çapında izleme için madde listesi görülmektedir.

Tablo 2.1. 2008/105 / EC sayılı direktifin 8b maddesinde belirtilen birlik çapında izleme için madde listesi (Brack ve diğ., 2017)

Madde Adı/Grubu	Kimyasal Özet Hizmet Numarası (CAS)	AB Numarası	Kabul Edilebilir Limit (ng/L)
17-Alfa- etinilestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	0,035
17-Beta-estradiol (E2), Estron (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	0,4
Diklofenak	15307-86-5	239-348-5	10
2,6-ditert-butil-4- metilfenol	128-37-0	204-881-4	3160
2-Etilheksil4- metoksisinamat	5466-77-3	226-775-7	6000
Makrolid antibiyotikler (6)			90
Metiokarb	2032-65-7	217-991-2 S	10
Neonikotinoidler (7)			9
Oksadiazon	19666-30-9	243-215-7	88
Tri-alat	2303-17-5	218-962-7	670

2.2. Diklofenak (DCF) Su Kaynaklarındaki Akıbeti ve Toksikitesi

Suda 2,37 mg/L çözünürlüğe sahip olan Diklofenak, koloidal partiküller üzerinde de tutunabilmesi sebebiyle yüzeysel sularda yüksek mobiliteye sahiptir.

Kimyasalın su, toprak ya da sediment kompartmanlarında belirlenen yarı ömür değerleri 60 gün üzerinde ise dirençli olduğu kabul edilmektedir. Bu değer 180 gün üzerinde olduğunda da çok dirençli olduğu kabul edilmektedir.

Yarı ömür değerinin yüksek olması kimyasalın olduğu ortamda uzun yıllar ayrışmadan bulunabileceği anlamına gelmektedir (Bradham ve Wentsel, 2010). Yüksek kronik toksisiteye sahip bir kimyasal olan diklofenak aynı zamanda antienflamatuar türleri içerisindeki en yüksek akut toksisiteye sahiptir.

Satışa çıkarılacak farmasotikler için mevcut yasal ABD yönetmeliğinde aktif bileşenin eğer öngörülen veya ölçülen çevresel konsantrasyonu $>1 \mu\text{g/L}$ ise; Avrupa Birliği'nde, Avrupa Tıp Ajansı (European Medicine Agency) tarafından belirlenen eşik güvenlik değeri 10 ng/L ise standart akut toksisite testlerinin (Alg, Daphina magna, balık) uygulanması gerekmektedir (Cooper ve diğ., 2008). “Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)” tarafından kimyasallar için belirlenmiş toksisite seviyeleri çok toksik: $\text{EC}_{50} \leq 1 \text{ mg/L}$, toksik: $1 < \text{EC}_{50} \leq 10 \text{ mg/L}$, sucul organizmalara zararlı: $10 < \text{EC}_{50} \leq 100 \text{ mg/L}$ olarak tanımlanmıştır (Birleşmiş Milletler, UN 2011):

Farmasotik aktif kimyasallar alıcı ortama verildiğinde, sucul veya karasal organizmalarda ve sonraki nesillerde ortaya çıkabilecek kronik olumsuz etkilere sebebiyet vermektedir (O'Flynn ve diğ., 2021). Tablo 2.2.'de diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi yer almaktadır.

Tablo 2.2. Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi^a

	Çevredeki Dağılımı (%) ^b				Yarı ömür (gün)				BCF ^c	Balık ChV ^d [mg/L]
	Su	Toprak	Sediment	Hava	Su	Toprak	Sediment	Hava		
Diklofenak	10	82	8	0	38	75	340	0.096	3,2	4,6

^aU.S. EPA PBT Profiler kullanılarak tahmin edilmiştir (U.S. EPA, 2010); koyu renkte sayılar EPA tarafından verilen kriterlerin aşıldığını, koyu ve altı çizili değerler ise aşırı derecede aşıldığını belirtmektedir. ^bKimyasal salınım kapsamında havada, suda ve toprakta dağılım senaryosu III. seviye multimedya modeli ile hesaplanmıştır; ^cBCF, biyokonsantrasyon katsayısı; ^dChV, Balık kronik toksisite değeri. (Argun ve diğ., 2020).

Mikro kirleticilerin deşarj sınırlaması ile ilgili yasal mevzuat ya da yönetmelikler az sayıda ÷lkede ve az sayıda kirletici için düzenlenmiştir. ÷lkemizde bu sınırlamalar için bir yasal mevzuat bulunmamaktadır.

Mikro kirleticiler için deşarj sınırları belirlenirken sadece tek başlarına oluşturdukları etki değil, birden fazla buldukları durumlarda oluşturabilecekleri etkiler de göz önünde bulundurulmalıdır (Luo ve diğ., 2014).

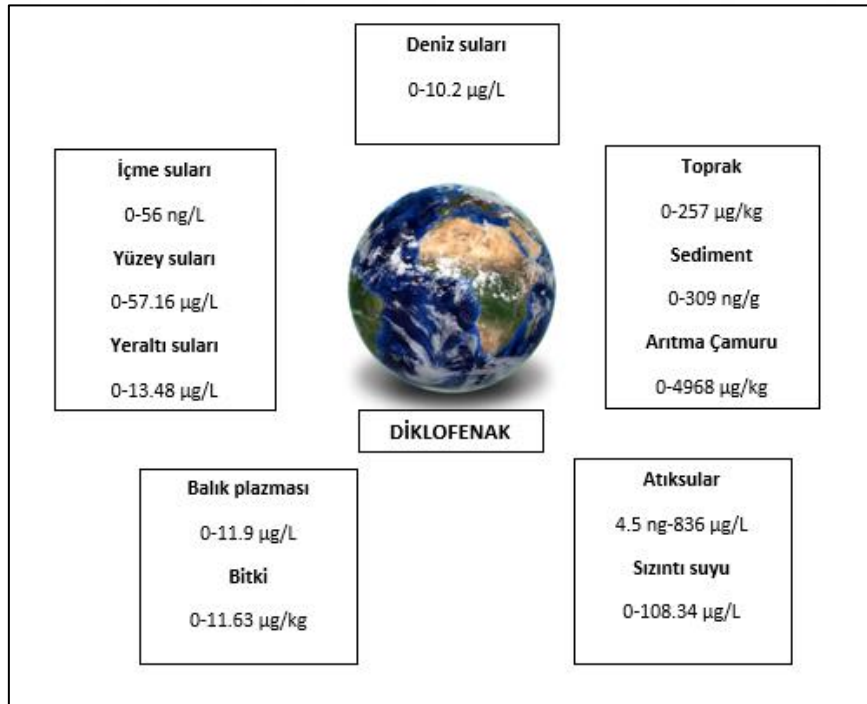
Diklofenak'ın anti-enflamatuarlar arasında en toksik kirletici oluşu, biyolojik olarak zor parçalanabilen yapısı ve sık kullanımı çevresel tehdit olarak incelenmesine neden olmuştur. Yıllık olarak dünyada 940 ton miktarında tüketilmektedir. ÷lkemizde ise bu değer 2009 yılında 70 ton olarak belirlenmiştir. AAT'lerin giriş ve çıkış akımlarında, yeraltı sularında ve yüzeysel sularda en sık rastlanan anti-enflamatuardır ve AAT çıkış akımlarında antienflamatuar yapıya sahip ilaçların çevreye en fazla olaranda salındığı düşünülmektedir. Diklofenak'a rastlanma yüzdesi yüzeysel sularda %96, arıtma tesislerinin girişinde %86 ve çıkış akımlarında %93 bulunmuştur. Bu oranlar bölgesel, mevsimsel ve kullanım oranına bağlı olarak değişmektedir. Yüzeysel sulardaki konsantrasyonu ise ng/L ile µg/L seviyeleri arasında olabilmektedir. Türkiye'de ise diklofenak konsantrasyonunun yüzeysel sularda 1,2 ng/L ile 45,7 ng/L seviyelerinde değişebildiği gözlemlenmiştir (He ve diğ., 2017).

İspanya'da yapılan bir çalışmada, endüstriyel ve tarım alanları gelişmiş şehirlerin 50.000-800.000 nüfus yoğunluğuna sahip AAT giriş ve çıkışlarından (yedi adet AAT) alınan kompozit ve bu tesislerin deşarj ettiği alıcı ortamlardan (nehir akımları) alınan tekil numunelerde yapılan incelemelerde diklofenak'a rastlanma oranı yüzdesel olarak, arıtma tesisleri giriş akımında %96 , çıkış akımında %86 ve alıcı ortam için %93 olarak belirlenmiştir (Singh ve Daneshvar, 2010). Diklofenak için yüzeysel sulardaki konsantrasyon, nehirden alınan 36 numunede yapılan ölçümler neticesinde sırasıyla 25-170 ng/L aralığında ve en çok tüketimin kış aylarında gerçekleştiği gör÷lmüştür.

(Schenk ve Buser, 1998) İsviçre'de yapılan bir çalışmada ise göl içerisinde Diklofenak konsantrasyonu 1-7 ng/L olarak ölç÷lmüştür. (Goldin ve Gross, 2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise nehirden alınan örneklerle yapılan ölçümler sonucunda en yüksek konsantrasyonda Naproksen (105 ng/L), İbuprofen (90 ng/L) ve Diklofenak (58 ng/L)

olarak belirlenmiştir. Antienflamatuar yapıya sahip ilaçların giderim potansiyellerine bakıldığında Diklofenak ve Naproksen'in diğer antienflamatuar yapıya sahip ilaçlardan daha zor ayrıştığı görülmüştür (Richardson ve Ternes, 2005). (Ollers ve diğ., 2001) tarafından İsviçre'de yapılan bir çalışmada nehirden alınan örneklerde Diklofenak sırasıyla 20-150 ng/L aralığında belirlenmiştir. İçme sularında mikrokirleticilerin varlığı ilk olarak Almanya'da tespit edilmiştir. Almanya'da içme suyu temin edilen 17 adet kuyudan alınan örneklerde 380 ng/L miktarında Diklofenak konsantrasyonu ölçülmüştür (Heberer ve Stan, 1997). Diklofenak'ın nehir, yer altı suları ve arıtma tesisi çıkış akımlarında yapılan ölçümleri sonucunda toplam kimyasalın %37'lik kısmının kolloidal yapıdaki çökelemeyen partiküller üzerinde tutunduğu, geri kalan kısmının ise çözünmüş formda varlığı ölçülmüştür (Bagnis ve diğ., 2018).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda mikrokirleticilerin tatlı su kaynakları ve deniz ekosistemi üzerinde olumsuz etkisinin olduğu gösterilmiştir (Issac and Kandasubramanian 2021). Nüfusun yoğun olduğu yerlerde, tatil beldelerinde ve sahil bölgelerinde atıksuların kontrolsüz deşarj sonucunda deniz ekosistemi kirlenmektedir. Şekil 2.3.'te diklofenak aralığının çeşitli çevresel matrislerde küresel oluşumu verilmektedir.



Şekil 2.3. Diklofenak aralığının çeşitli çevresel matrislerde küresel oluşumu (Sathishkumar ve diğ., 2020b)

3. ATIKSULARDAN FARMASÖTİK GİDERİM METOTLARI

Farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri (PPCP), rutin olarak izlenmeyen ancak uzun vadede çevre üzerinde olumsuz etkileri olabilecek yeni ortaya çıkan kirletici maddeler sınıfıdır. Katı düzenlemelere rağmen, önemli miktarda farmasötik bileşik çevrede zararlı etkilere yol açmaktadır. Çevre Koruma Ajansı kimyasalların dışarı için katı düzenlemelere ve protokollere sahiptir; ancak, farmasötik ilaçlar düzenleyici planına dahil edilmemiştir. Daha düşük bir dozda bile, bu bileşiklerin ilaç direncinin yanı sıra ciddi sağlık etkilerine sahip olabileceği konusunda birkaç rapor vardır.

Alternatif olarak, kullanılmayan ve son kullanma tarihi geçmiş ilaçları atmak veya geri göndermek konusunda protokol eksiklikleri bir başka faktördür. Bütün bunlar, su kütlelerinde ve atık su akışlarında farmasötik bileşiklerin konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur. Bu bileşikler canlı dokularda birikme eğilimindedir ve böylece besin zincirine girmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin bir şekilde uzaklaştırılmaları için teknolojik olarak uygun seçenekleri bulmak acil bir ihtiyaçtır.

PPCP'lerin çevreye potansiyel giriş kaynakları arasında, belediye kanalizasyon arıtma tesisleri önemli bir rol oynamaktadır (Deegan ve diğ., 2011). Geleneksel yöntemlerle arıtmaya rağmen, endüstriyel ve evsel ve hastanelerde belediye kanalizasyon atık sularında PPCP'lerin ortaya çıkması, gelişmiş arıtma sistemlerinin benimsenmesini kaçınılmaz kılmaktadır.

Ne yazık ki ne su arıtma tesisleri ne de belediye kanalizasyon atıksuları, geleneksel arıtma yöntemleri kullanılarak PPCP'leri spesifik olarak uzaklaştırmak için tasarlanmamıştır (Hu ve diğ., 2015). Bunun nedeni, bu mikro kirleticiler için herhangi bir yasal sınır bulunmaması olabilir.

Bugüne kadar yapılan araştırmaların çoğu çoğunlukla endüstriyel atık su arıtma proseslerine odaklanmıştır. Ayrıca, etkili PPCP giderimi için uygun ve sürdürülebilir teknoloji hakkında az bilgi vardır (Menapace ve diğ., 2008). Tablo 3.1.'de farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin sudan uzaklaştırılmasının geleneksel ve ileri arıtma yöntemleri yer almaktadır. Tablo 3.2.'de ise farmasötik maddelerin arıtım prosesleri ve literatürdeki çalışmalar bazında giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin sudan uzaklaştırılmasının geleneksel ve ileri arıtma yöntemleri (Kaur ve diğ., 2019)

Arıtma Teknolojisi	Avantaj	Dezavantaj
Geleneksel Arıtım Yöntemleri		
<i>Birincil (Koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon)</i> İkincil/Biyolojik: Geleneksel Aktif Çamur	Lipofilik farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin uzaklaştırılması Düşük maliyet	Önemsiz giderim Toksik degradasyon ürünlerine yol açan parçalanma İnatçı kirletici maddeleri gideremez. (Örn.Karbamazepin)
Membran biyoreaktör	GAC'tan daha iyi giderim Çok çeşitli kirletici giderimi	İnatçı kirletici maddeleri gideremez. (Örn.Karbamazepin)
Özel hazırlanmış sulak alan	Daha az enerji gereksinimi Daha az işletme maliyeti	Geniş alan gereksinimi Geleneksel sistemlerden daha uzun HRT
İleri Arıtım Yöntemleri		
1.Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Uzun süreli Yan ürün oluşmaz	Doymuş adsorbanın atılması Seçici olmayan adsorban
2. Membran filtrasyonu (Ters osmoz, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon)	Az alan gereksinimi Çok çeşitli kirletici giderimi	Her 3-5 yılda bir membran değişimi Büyük miktarda konsantré üretimi
İleri Oksidasyon Yöntemi		
1.Ozonlama	Mikro kirleticilerin tam mineralizasyonu Ön arıtım işlemi olarak uygulandığında ilaçların biyolojik parçalanabilirliğini artırma	Daha fazla temas süresi ve dozaj nedeniyle yüksek maliyet Yüksek enerji gereksinimi
2.UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Mikro kirleticilerin tam mineralizasyonu	Kısa ömürlü. Daha uzun süre saklanamaz. Katalizörü bloke eder. UV lamba değiştirme sıklığı
3. Fenton/Fotofenton		

Tablo 3.2. Farmasotik maddelerin arıtım prosesleri ve verimleri

Arıtım Metodu	Kirlenici	Giderim Verimi (%)	Kaynak
Koagülasyon	Ranitidin ve Naproksen	Demir çamuru ile: her ikisi için verim %0-72 Alüm ile: Ranitidin %0-8 Naproksen %0 FeCl ₃ ile: Naproksen %0-24 arasında Ranitidin %0-15	(Becker ve diğ., 2004)
Kogülasyon-Flokülasyon	İbuprofen	%23	(Suarez ve diğ., 2009)
	Diklofenak	%46	(Suarez ve diğ., 2009)
	Naproksen	%42	(Suarez ve diğ., 2009)
Geleneksel Aktif Çamur	Parasetamol	%90	(Suarez ve diğ., 2009)
	Diklofenak	%35	(Suarez ve diğ., 2009)
	Naproksen ve İbuprofen	%40-79	(Suarez ve diğ., 2009)
Membran Biyoreaktör	Diklofenak, Diazem, Karbamazepin	%24-68	(Trinh ve diğ., 2012)
	Naproksen	50-65	(Quintana ve diğ., 2005)
	İbuprofen	>90	(Quintana ve diğ., 2005)
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Diklofenak, İndometasin ve Mebeverin	%84-99	(Nas ve diğ., 2017)
	Karbamazepin ve propanol	%17-23	(Nas ve diğ., 2017)
	Naproksen	%90,45	(Baccar ve diğ., 2015)
	İbuprofen	%70,07	(Baccar ve diğ., 2015)
Membran Filtrasyonu	İlaçlar	Ultrafiltrasyon ile: 93 ±4	(C. Houtman ve diğ., 2020)
	Diklofenak ve ketoprofen	Ters osmoz ile: Diklofenak %55,2-60 Ketoprofen %64,3	(Verlicchi ve diğ., 2010)
	İbuprofen ve Östradiol	Hidrofobik Ultrafiltrasyon ile: İbuprofen %25 Östradiol %80	(Jerman ve diğ., 2009)
Ozonlama (5 mg/l)	Diklofenak	>90	(Akkurt ve diğ., 2018)
	Bezafibrat	%0-50	(Akkurt ve diğ., 2018)
	Metoprolol	%80-90	(Akkurt ve diğ., 2018)
UV/H ₂ O ₂	β-laktam ve Penisilin Grubu	%45 KOİ ve %47,3 TOK giderimi	(Kurt ve diğ., 2017)
UV	Kafein ve parasetamol	Kafein: %45 Parasetamol: %100	(Sönmez ve diğ., 2017)
UV/H ₂ O ₂	Kafein ve parasetamol	Kafein: %99 Parasetamol: %100	(Sönmez ve diğ., 2017)
UV- A (TiO ₂ katalizörü ile)	Parasetamol	%82	(İzlen ve diğ., 2015)
Fenton (H ₂ O ₂ ve FeSO ₄ kullanılarak koagülasyon ve ileri oksidasyon)	Aspirin	%83,91 KOİ ve %57,52 TOK giderimi	(Maryam ve diğ., 2017)
Fenton	İlaç endüstrisi atıksuyu	%79 KOİ giderimi	(Maryam ve diğ., 2017)
Fotofenton (H ₂ O ₂ ve FeSO ₄ kullanılarak koagülasyon ve ileri oksidasyon)	Aspirin	%90,97 ve %85,89 TOK giderimi	(Maryam ve diğ., 2017)
Fotofenton	İlaç endüstrisi atıksuyu	%90 KOİ giderimi	(Maryam ve diğ., 2017)

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözülmüş moleküllerin çözücüyü reddetmesi ya da katıya olan ilgisi ya da her ikisinin birleşimi sonucu, bu moleküllerin katı yüzey (adsorbent) üzerinde birikmesi olayı ya da bileşenin bulunduğu fazdan ayrılarak diğer fazın yüzeyine birikmesi olarak tanımlanabilmektedir (Rao, 2018).

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok proste kullanılmaktadır. Klasik arıtım sistemlerinde giderilemeyen, bu sistemlerde toksik etki gösteren veya içme suyu arıtımındaki gibi mikroorganizma ile etkileşimin istenmediği durumlarda kirleticilerin gideriminde adsorpsiyon prosesi oldukça yaygın kullanılan bir fiziksel arıtım yöntemidir (Saleh ve diğ., 2020).

Adsorbat fiziksel kuvvetler nedeniyle yüzeye yapıştığı fiziksel adsorpsiyon (veya fizorpsiyon) adını alır. Adsorplanan madde molekülleri ile adsorbent molekülleri arasındaki elektrostatik ve van der Waals kuvvetlerinden ileri gelen, tek veya çok tabakalı, tamamen tersinir bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorplanan madde molekülleri ile adsorbent molekülleri arasındaki kimyasal bağ kuvvetleri sebebiyle gerçekleşmekte olduğundan tersinmez ve tek tabakalıdır. Tablo 4.1.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri görülmektedir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Bernal ve diğ., 2018)

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Kuvvetler	Van der Waals elektrostatik	Kimyasal bağ
ΔH_{ads} , (kJ/mol)	<40	50-200
E_a , (kJ/mol)	Önemsiz	60-100
İzotermal tersinirlik	Tamamen	Çok yavaş veya hiç
Tabaka	Çok	Az

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleşen ΔG adsorpsiyon serbest enerjisi, daima eksi işaretlidir. K, termodinamik denge sabiti, R, evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklık olmak üzere, Denklem (4.1) eşitliği ile gösterilmektedir.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4.1)$$

Burada ΔG^0 standart serbest enerji değişimini (kJ/mol), T sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve K_d denge sabitidir.

Adsorpsiyon ısısı (ΔH) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) arasındaki ilişki Denklem (4.2) eşitliğindeki gibidir.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (4.2)$$

Su arıtımında adsorpsiyon için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, çoğunlukla, aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Endüstrilerde şu anda kullanılan ticari adsorban çeşitlerinin birçoğu Tablo 4.2.'de belirtilmiştir.

Tablo 4.2. Adsorban Çeşitleri (Dąbrowski, 2001)

Karbon adsorbanlar	Mineral adsorbanlar	Diğer adsorbanlar
Aktif karbon	Silika jel	Sentetik polimerler
Aktif karbon fiber	Aktif alüminyum oksit	Karışık sorbentler
Mezokarbon mikro taneler	Metal oksit/hidroksitler	Kompozit adsorbanlar
Karbonlu nanometaryaller	Kil mineralleri Zeolit İnorganik nanometaryaller	(Kompleks mineral karbon, Zn, Ca içerikli)

4.1. Aktif Karbon

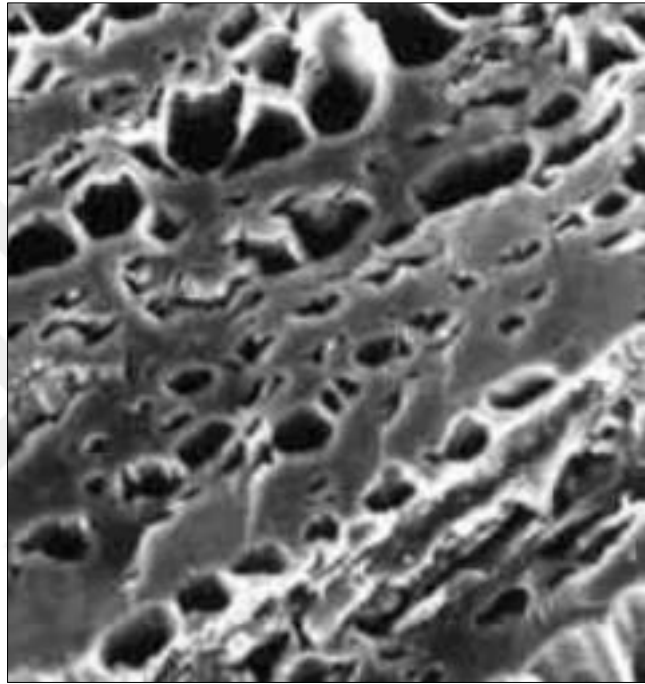
Aktif karbon, karbon içeren maddelerden yapılabilmektedir. Bileşiminde %87-97 karbon, geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilmektedir. Kullanılan hammadde ve süreçte eklenen diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri bulundurabilmektedir.

Adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin %0,1-0,2 oranında olması gerekmektedir. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir. İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler 0,2-1,0 cm^3/g civarındadır. Yüzey alanı ise 400-1000 m^2/g aralığında olmaktadır (Saleem ve diğ., 2019).

Aktif karbon; renk, tat, koku giderici olduğu gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de önemli bir maddedir. Aktif karbonun yüzey yapısı, yüzey fonksiyonel grupların karakterizasyonu için IRS (Internal Reflectance Spectroscopy) tekniğini kullanarak farklı aktivasyon koşulları altında aktif karbon üzerinde oluşan fonksiyonel grupların karakterizasyonu hakkında detaylı incelemeler yapılabilir (Saleem ve diğ., 2019).

BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren yöntemle aktif karbonun yüzey alanı ölçülmektedir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak N₂ gazı sıklıkla kullanılmaktadır.

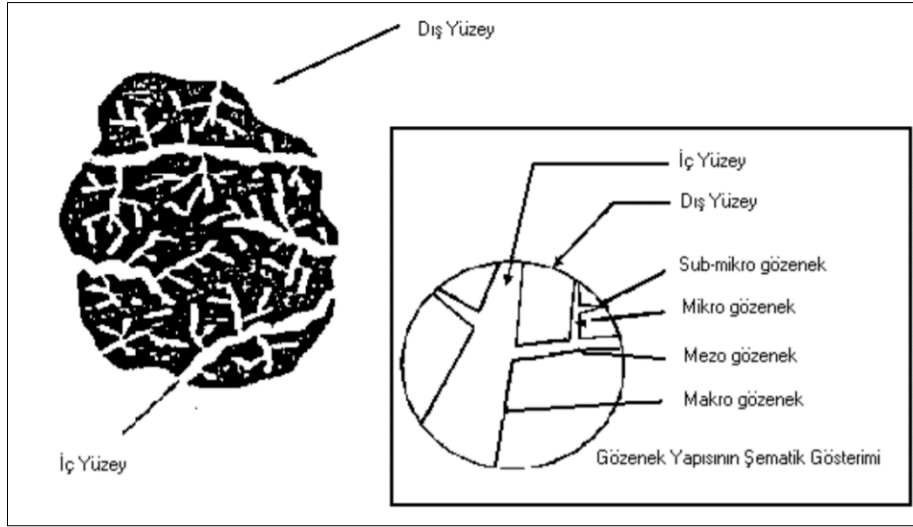
Gözenek yapısı ve bu gözeneklerin büyüklüğü de aktif karbonun diğer önemli özelliklerindedir. Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve taramalı elektron mikroskobu ile görünümü Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Aktif karbonun gözenek yapısı

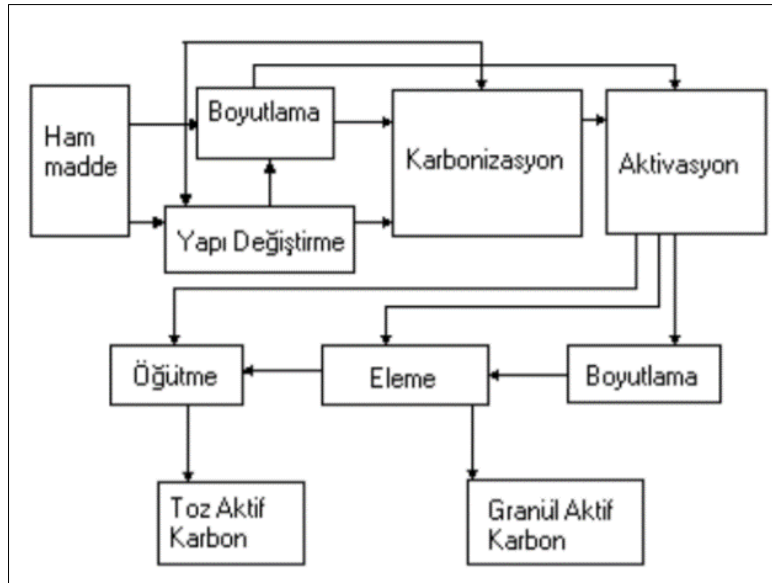
Aktif karbonun gözenek yapısı silindirik veya konik şekilde olabilmektedir. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyük olduğu için gözenek büyüklüğü de giderilecek maddelerin tanecik çapına uygun olmalıdır. Aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 4.2.'de verilmiştir.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre Makro gözenekler ($r > 25$ nm), Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm), Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm) ve Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm) olmak üzere dörde ayrılmaktadır. (Ustinov ve diğ., 2006)



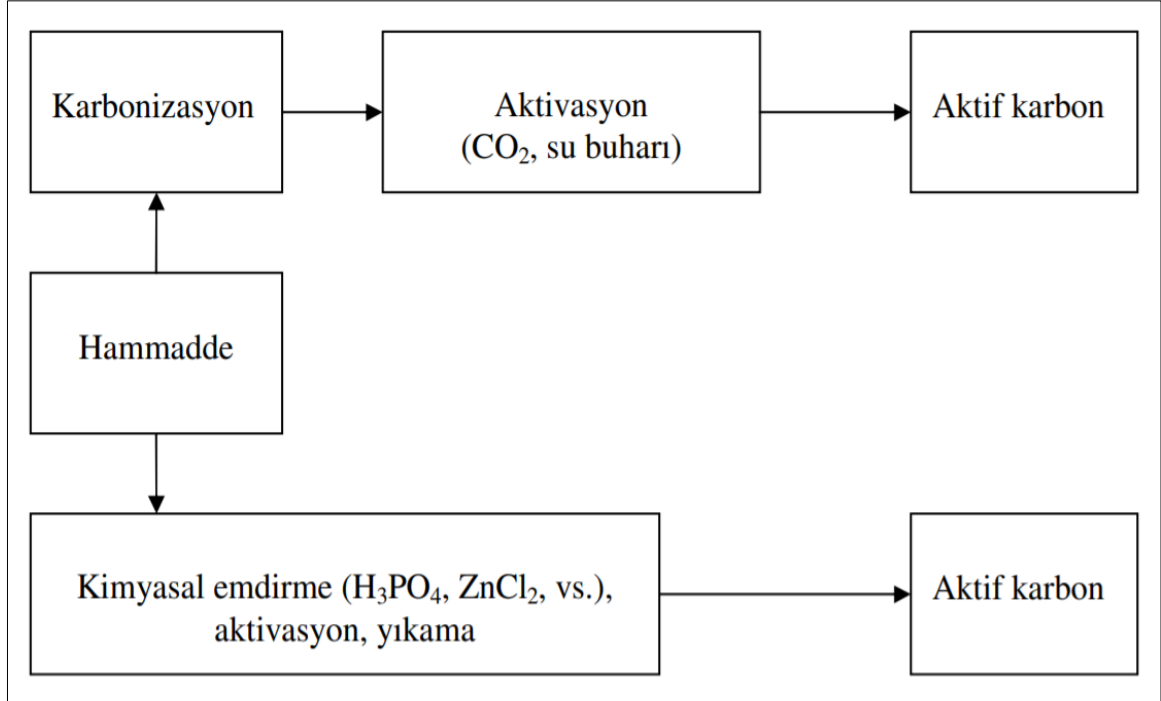
Şekil 4.2. Aktif karbonun gözenek sistemi (Ustinov ve diğ., 2006)

Aktif karbonun üretimi karbonizasyonu ile başlamaktadır. Ham madde karbonlaşmış kalıntıya, piroliz edilmektedir. Düzenli yığınlar halinde dağıtılmış grafit benzeri tabakalar, genellikle hidrojen ve hidrokarbon radikallerinden oluşan fonksiyonel gruplar olarak ifade edilirler. Aktivasyon adımında pirolizlenmiş kalıntıda gözenekli yapılar geliştirilmekte ve kalıntı karbonun yaklaşık %50' si tüketilmektedir. Gözenekler, yakmayla ya da grafit tabaka yığınlarından tabaka parçalarının oksidasyonu ile ya da daha az sabit olan uçta bulunan grupların giderimiyle, çatlatılmasıyla oluşturulmuştur. Aktif karbon üretim şeması Şekil 4.3.'te görülmektedir.



Şekil 4.3. Aktif Karbon Üretim Şeması (Bazan ve diğ., 2016)

Aktif karbon üretim prosesi fiziksel (gaz) ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 4.4.'te fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri şematik olarak gösterilmiştir. Genel olarak aktivasyon prosesi, suyun uzaklaştırılması (dehidrasyon), organik maddelerin elemental karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon) ve yanması ve por genişlemesi (aktivasyon) adımlarından oluşur.



Şekil 4.4. Aktivasyon yöntemlerinin şematik gösterimi

Fiziksel aktivasyon, başlangıç malzemesinin karbonizasyonu ve 800 °C üzerinde kömürleşmiş malzemenin aktivasyonu adımlarından oluşmaktadır. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen gibi elementlerin başlangıç maddesinden uzaklaştırılmasıyla gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti üretilmektedir. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdaki uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır.

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir.

Kimyasal aktivasyonda başlangıç maddesi ile kimyasal maddenin havasız bir ortamda (N₂ gazı varlığı) reaksiyona girmesi yoluyla tek adımda gerçekleşmektedir. Daha basit bir yöntem olması, daha düşük sıcaklıklara gerek duyulması, daha yüksek verimli ürün eldesi, daha gelişmiş gözenek yapısı eldesi ve çoğu kullanılan kimyasalın geri kazanılması kimyasal aktivasyonun avantajları olarak sayılmaktadır. Aktivasyon için alüminyum klorür, amonyum klorür, klor mangan dioksit ve sodyum hidroksit gibi kimyasallar kullanılır (Mojoudi ve diğ., 2019).

Antrasit ve grafit gibi çok yüksek karbon içeren, ince gözenekli ve yüksek yoğunluğa sahip maddeler aktif karbon üretiminde efektif sonuç vermemektedir. Üretim için uygun karbon içeriği %40-80 arasındadır. Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler Tablo 4.3.'te gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Hammade	Kullanım (%)
Odun	35
Kömür	28
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turba	10
Diğer	3

Genel olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri Tablo 4.4.'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri (Mistar ve diğ., 2020)

Hammade	Karbon (%)	Uçucu Miktarı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül Miktarı (%)	Üretilen Aktif Karbonların Özellikleri
Yumuşak Odun	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak, Toplam gözenek hacmi büyük
Sert Odun	40-42	55-60	0.55-0.8	0.3-1.2	Yumuşak, Toplam gözenek hacmi büyük
Selüloz	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Yumuşak, Toplam gözenek hacmi büyük
Kabuklar	40-45	55-60	1.4	-	Sert, Toplam mikropor hacmi büyük

Tablo 4.4. (Devam) Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri (Mistar ve diğ., 2020)

Linyit	55-70	25-40	1-1.35	5-6	Sert, Toplam gözenek hacmi küçük
Yumuşak Kömür	65-80	20-30	1.25-1.5	2-12	Orta sert, Toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Petrol Koku	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Orta sert, Toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Yarı-Sert Kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	Sert, Toplam gözenek hacmi büyük
Sert Kömür	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Sert, Toplam gözenek hacmi büyük

5. DOYMUŞ AKTİF KARBONUN REJENERASYONU VE REJENERASYON YÖNTEMLERİ

Rejenerasyon maddelerin tekrarlı kullanımları demektir. Aktif karbonların fiyat artışları, doymuş aktif karbonların tekrar kullanımını sağlamak ve adsorpsiyon proseslerini ekonomik açıdan çekici kılmak amacıyla rejenerasyon prosesleri geliştirilmiştir. Aktif karbonun rejenerasyon ile tekrar kullanılabilme özelliği uzun süreli kullanımı sağlamaktadır. Uygulamalarda enerji, zaman ve atık minimizasyonu açısından önem kazanmaktadır.

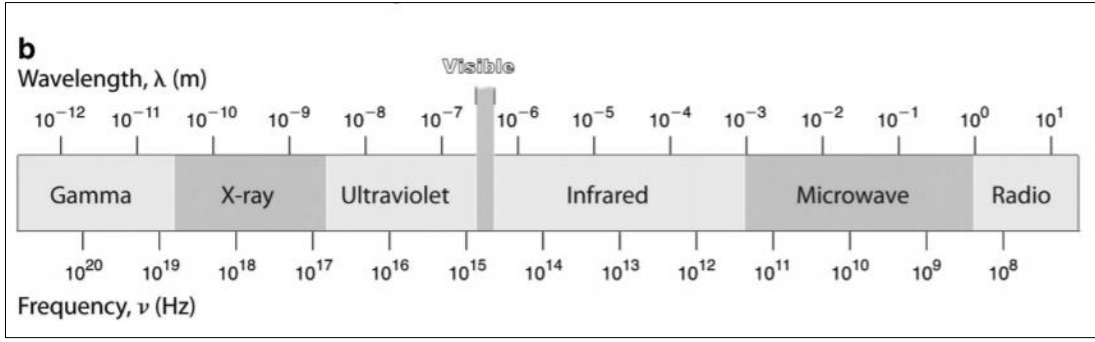
Rejenerasyon işlemi; mikrodalga, termal, buhar, kimyasal, ıslak oksidasyon, elektrokimyasal ve biyo rejenerasyon olarak sınıflandırılabilir (El Gamal ve diğ., 2018; Yuen ve Hameed, 2009).

GAC endüstriyel uygulamada kullanılmasına rağmen, maliyeti daha yaygın uygulamasının önünde büyük bir engeldir. GAClar doyurulduktan sonra çoğunlukla depolama alanlarında bertaraf edilmektedir. Doymuş GAC'ın rejenerasyonu, operasyonel maliyetleri ve ürün israfını en aza indirmek için vazgeçilmezdir. GAC'ı rejenere etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

5.1. Mikrodalga Rejenerasyonu

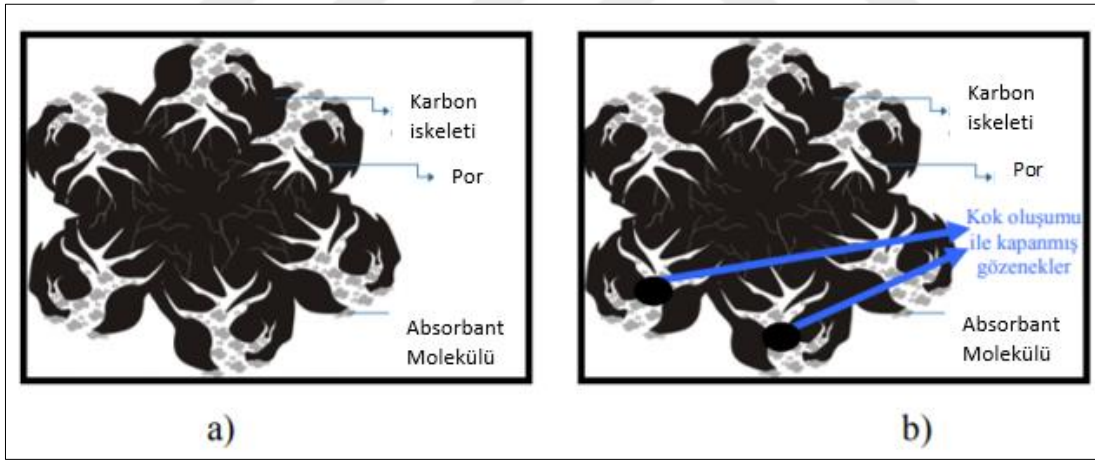
Mikrodalga, moleküler düzeyde ısıtma kabiliyetine sahip bir rejenerasyon yöntemidir. Aktif karbonun adsorpsiyon hızını, kapasitesini ve performansını korur. Enerji ve zaman tasarrufu sağlar. Çevreci bir yöntemdir. Mikrodalga rejenerasyon rejenerasyon süresini geleneksel yöntemlere göre %90 civarında azaltmaktadır. Bunların dışında ısıtıcı kaynağı ile ısıtılan materyal arasında doğrudan bir etkileşimin olmaması, yüksek ısıtma hızı ve ısıtma ve kurutma süreçlerinde iyi bir kontrolün sağlanması da avantajları arasında sayılabilmektedir.

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları ile kızıl ötesi ışınlar arasındaki bölümde kalırlar. Frekansları 1 GHz ila 1000 GHz arasında, dalga boyları 0,1–100 cm olan elektromanyetik dalgalarıdır. Şekil 5.1.'de elektromanyetik spektrum verilmiştir.



Şekil 5.1. Elektromanyetik spektrum (Sliney, 2016)

Geleneksel ısıtmada en büyük dezavantajı kok oluşumudur. Bu durum mikrodalga ile ısıtmada gözlenmemektedir. Kok oluşumu; gözenek dışındaki basıncın ve sıcaklığın gözenek içindeki basınç ve sıcaklıktan daha yüksek olduğu durumda gözlenmektedir. Sıcaklık ve basınçtan dolayı gözenek içindeki molekül dışarı çıkamaz ve kok kalıntıları oluşturur. Bu durumda gözenekler kapanmakta işlevini kaybetmekte ve dolayısıyla aktif karbonun yüzey alanı düşmektedir. Şekil 5.2.'de aktif karbon gözenekleri içerisindeki kok oluşumu gösterilmektedir.

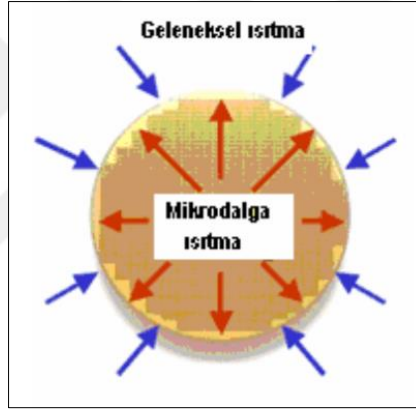


Şekil 5.2. a. Aktif karbonun gözenek yapısı, b. Gözeneginde kok oluşmuş aktif karbon

Mikrodalga ısıtmada aktif karbon içeriden dışarıya doğru ısıtılır. Aktif karbon içerisindeki basınç ve sıcaklık dışarıdan daha yüksek olduğu için ısı aktarımı ve kütle aktarımları etkisiyle molekül aktif karbon dışına kolaylıkla desorplanmaktadır. Mikrodalga ısıtma aktif karbon tarafından çok iyi adsorplanan bir ışımadır. Dolayısıyla mikrodalga rejenerasyon termal rejenerasyona göre çok daha fazla avantaj sağlamaktadır.

5.2. Termal Rejenerasyon

Geleneksel rejenerasyon olarak bilinen bu yöntemde buhar veya sıcak azot ile organik kirletici giderilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) yapılmaktadır. Isı kaynağı karbon yatağı dışındadır. Enerji tüketiminin fazla olması, uzun zaman alması ve ısıtma soğutma tekrarları sonucunda aktif karbonun zarar görmesi dezavantajlarıdır. Mikrodalga ile rejenerasyon termal yöntemle benzer şekilde gerçekleştirilse de mekanizmaları birbirinden farklıdır. Şekil 5.3.'te Geleneksel (termal) ve mikrodalga ısıtma arasındaki fark gösterilmektedir. Burada kırmızı ok mikrodalga enerjisiyi mavi ok konvansiyonel (geleneksel) ısıtmayı göstermektedir. Mikrodalga enerji içten dışa, geleneksel ısıtma ise dıştan içe doğru bir yol izlemektedir. Mikrodalga enerjinin geleneksel ısıtmadan farkı içten dışa doğru ısıtmasıdır (Bercic ve Levec, 1996).



Şekil 5.3. Geleneksel(termal) ve mikrodalga ısıtma

Termal rejenerasyon döner fırınların, akışkan yataklı/sabit yataklı fırınların vb. kullanımını içermektedir. Fırınların kullanıldığı termal oksidasyonda, çok miktarda CO₂, kısmen oksitlenmiş ve reaktif durumlarda kirleticiler ve partikül madde çevreye salınmaktadır. İşlem, 105 °C'de kurutma, eylemsiz atmosfer altında piroliz ve bir organikleştirici gaz kullanılarak organik kirleticilerin gazlaştırılmasını içermektedir. Bazı düşük uçuculukta hidrokarbonlar termal olarak ayrışmaktadır. Ayrıca, bazı AC oksidasyona uğrar ve işlem sırasında kaybolmaktadır.

Termal rejenerasyon, AC'lerin mekanik mukavemetini de etkileyebilir. Doymuş AC'nin yüksek sıcaklıkta rejenerasyonu, birçok parametreye bağlı karmaşık fiziksel ve kimyasal süreçlerle karakterizedir.

Prosesler karbon rejenerasyon verimliliğini doğrudan etkiler, böylece AC'nin adsorbe etme kapasitesini yeniden kazanma kabiliyetini etkilemektedir. Termal rejenerasyon basit bir rejenerasyon yöntemidir, ancak enerji ve zaman alıcı bir yöntemdir ve önemli miktarda karbon kaybına neden olmaktadır. Tehlikeli yan ürünler de üretilir ve her zaman ürünün doğal özellikleri üzerinde olumsuz etkiler yaratma eğilimi vardır.

5.3. Buhar Rejenerasyonu

AC'nin buhar rejenerasyonunun etkili ve ekonomik olduğu gösterilmiştir. Yıllardır endüstride adsorbanların rejenerasyonu için kullanılmaktadır. Buhar rejenerasyonunda, buhar yatağı hızla ısıtır, bu da kirletici maddenin adsorbandan daha hızlı bir şekilde desorpsiyonuna izin vermekte; bununla birlikte, desorbat yataktan sadece ikincisi yeterince sıcak olduğunda çıkarılıp, bir miktar gaz gaz halinde kalır ve adsorbatı tatmin edici bir şekilde çıkarabilmektedir. Bir atık su arıtma tesisinden harcanan GAC'ın buharla rejenerasyonu sırasında beş adım gerçekleşmektedir. Bunlar: AC'nin termal ayrışması, AC'nin buharla oksitlenmesi, adsorbatın buharlaştırılması, kirleticilerin termal ayrışması ve karbonizasyonu ve karbonize atık maddelerin oksidatif ayrışması (Jareteg ve diğ., 2021).

5.4. Kimyasal Rejenerasyon

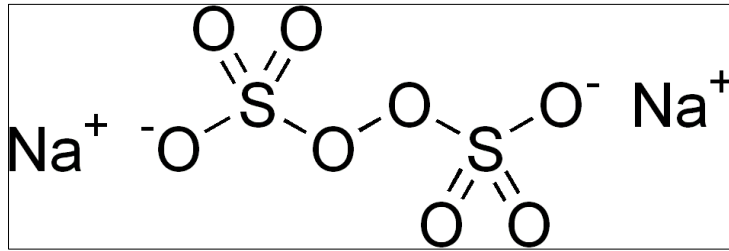
AC'nin kimyasal rejenerasyonunda, adsorbatları desorbe etmek veya ayrıştırmak için belirli spesifik kimyasal reaktifler kullanılmaktadır. Kimyasal rejenerasyon işleminde doymuş aktif karbon; metanol, etanol, benzen gibi çözücüler katılarak süperkritik veya subkritik noktada rejenere edilerek yapılmaktadır. Dezavantajı; ikinci kullanımda organik çözücü tam olarak adsorplanamaz ve kimyasallar adsorbentlerin adsorplama kapasitesini düşürmektedir. Kimyasalları tekrar uzaklaştırmak zor ve maliyet gerektirmektedir. Kimyasal rejenerasyonda NaOH, C₂H₂O₄, H₂SO₄, etanol ve sodyum persülfat (Na₂S₂O₈) gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Kimyasal rejenerasyon sıfır karbon aşınmasına yol açmakta ve adsorpsiyon kapasitelerinin yeniden kazanılmasına neden olmaktadır. Asidik ve alkalın reaktifler, kullanıldıklarında adsorbe edilen maddeleri reaktiflere olan afinitelerine göre çözmektedirler. Dolayısıyla bu tip rejenerasyonun etkinliği, adsorbanların kimyasal reaktiflerle çözünürlüğüne ve reaktivitesine bağlıdır.

Kimyasal rejenerasyonun verimliliği, doymuş AC'deki kirleticinin türüne de bağlıdır. Kirleticiler kimyasal olarak uzaklaştırıldıktan sonra, rejenere edilmiş AC'nin geri kazanılması için reaktiflerin giderimi gerekmektedir. (Waclawek ve diğ., 2017). Tablo 5.1.'de aktif karbonun kimyasal rejenerasyonu ile ilgili çalışmalar yer almaktadır.

Tablo 5.1 Aktif Karbonun Kimyasal Rejenerasyonu ile İlgili Çalışmalar

Adsorbat	Solvent	Referans
Renk	NaOH Sıcak su Oksidan Yüzey aktif madde	(Jiang ve diğ., 2009)
Metilen mavisi	NaOH H ₂ O ₂ KmnO ₄ FeSO ₄ H ₂ SO ₄	(Gao ve diğ., 2015)
Oktametilsiklotetrasiloksan	H ₂ O ₂ O ₃	(Cabrera-Codony ve diğ., 2015)
Koklaşan atık su içerikleri	C ₅ H ₁₂ CH ₂ Cl ₂ (C ₂ H ₅) ₂ O C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	(Guo ve diğ., 2011)
Toluen Renk Bakır iyonları	C ₂ H ₂ O ₄ H ₂ SO ₄ Etanol NaOH	(Nahm ve diğ., 2012) (Tanthapanichakoon ve diğ., 2005) (El-Naas ve diğ., 2010)
Metil-tert butil eter	Persülfat	(Hutson ve diğ., 2012)

Sodyum persülfat, Na₂S₂O₈ formülüne sahip inorganik bileşiktir. Suda çözünen beyaz bir katıdır. Şekil 5.4.'te sodyum persülfat bağ yapısı görülmektedir.



Şekil 5.4. Sodyum Persülfat Bağ Yapısı

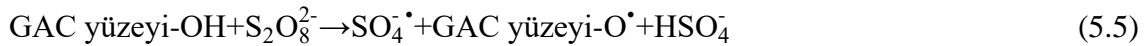
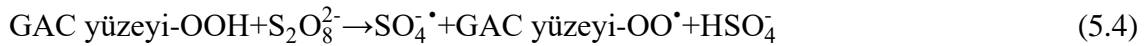
Persülfat (PS), çeşitli kimyasal işlemlerde büyük fayda sağlayan peroksijenlerin kimyasal olarak en aktif olanıdır. Persülfatlar birçok endüstriyel proseste ve ticari üründe anahtar bileşenlerdir.

Sodyum persülfat, kirleticileri parçalamak ve GAC'ı kimyasal olarak rejenere etmek için kullanılabilir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, güçlü bir oksidan ($E^\circ=2,01\text{V}$) olan ve yüzeyde oldukça kararlı olan persülfat anyonunu ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS) üretmek için suda ayrışır ve çeşitli şekillerde aktive olarak sülfat radikalini ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) oluşturur (Denklemler 5.3.). Persülfat anyonu ultraviyole ışınması, geçiş metalleri, ısı gibi aktivatörlerle yüksek reaktif özelliğe sahip sülfat radikalini ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) oluşturur. Sülfat radikali hızlı reaksiyon gösteren ve çok çeşitli çevresel kirleticileri parçalayabilen daha güçlü spesifik olmayan bir oksidandır ($E^\circ =2,4\text{V}$).

PS'nin termal aktivasyonunda, yüksek sıcaklıklar kirleticilerin desorpsiyonunu ve GAC partikülünün iç kısmından dış kısmına difüzyonunu artırarak ve kirleticiler ve oksidanlar arasında daha fazla teması sağlamaktadır. DCF oksidasyonu aktif PS ile meydana gelmektedir.



Persülfat ayrıca bir aktivatör olarak GAC kullanılarak elektron transferi yoluyla kimyasal yollarla aktive edilebilmektedir. GAC'nin oksijen fonksiyonel grupları, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'nin ayrılmasını kolaylaştırabilir ve $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (Denk. (5.4) ve Denk. (5.5)) oluşumuna katılabilir.



Persülfat ve AC'nin etkileşimlerinde, GAC yüzeyi üzerindeki oksonyum-hidroksil grubu ($\text{C-OH}^{2+} + \text{OH}^-$) persülfat anyonları ile değiştirilebilir ve persülfat etkisini zayıflatabilir ve oksidasyon GAC yapısını tahrip ederek yüzey alanını azaltabilmektedir (Denklemler 5.6 ve Denklem 5.7).





Persülfatın oksidasyon reaksiyonları asit üretir ve asidik koşullar altında, aktifleştirilmiş persülfat, organik bileşikleri etkili ve hızlı bir şekilde oksitleyebilmektedir. Çeşitli oksitleyicilerin E° değerleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Oksitleyici ajanlar için standart indirgeme potansiyelleri ve indirgeme reaksiyonları (McQuillan ve diğ., 2018)

Oksitleyici ajan	İndirgenme Reaksiyonu	E°/V
Flor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$ $F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3,05 2,87
Hidroksil radikal	$\cdot\text{OH} + H^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,87
Sülfat radikal anyonu	$\text{SO}_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,80
Ferrat iyonu	$\text{FeO}_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	2,60
Ozon	$\text{O}_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	2,20
Peroksodisülfat iyonu	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Hidrojen peroksit	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,763
Permanganat iyon (I)	$\text{MnO}_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,67
Hidroperoksil iyon (I)	$\text{HO}_2\cdot + H^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,65
Permanganat iyonu (II)	$\text{MnO}_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Hidroperoksil iyonu (II)	$\text{HO}_2\cdot + H^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,44
Dikromat iyon	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
Klor	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
Manganez Dioksit	$\text{MnO}_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
Oksijen	$\text{O}_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Brom	$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,065

5.5. Islak Oksidasyon Rejenerasyonu

Bu işlemde, daha az toksik türler oluşturmak için sulu ortamda toksik kirleticiler ayrışmaktadır. Islak oksidasyon rejenerasyonu, orta sıcaklık ve basınç koşullarında atık su arıtımında kullanılan AC'ler için uygundur. Islak oksidasyon rejenerasyonu sırasında, tüketilen AC, sulu bir çözelti içinde süspanse edilir ve 150–200 °C ve 10–50 bar'a ısıtılır oksijen çözeltiye beslenmektedir.

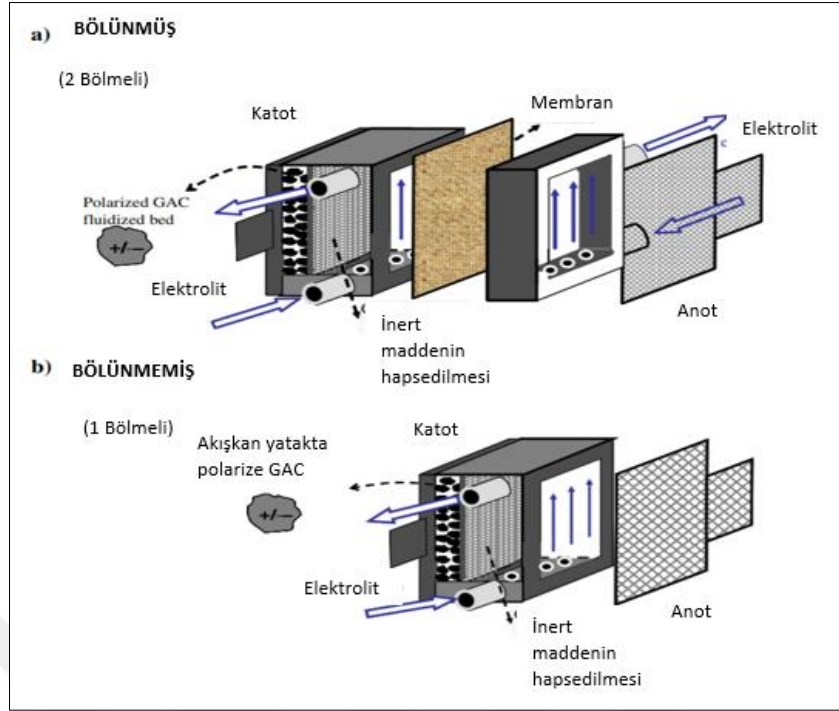
Karbon rejenerasyon mekanizması, suyla değiştirilen kirleticilerin desorpsiyonunu içermektedir. Sulu fazda mevcut hale gelen desorbe kontaminantlar oksijen gazı tarafından oksitlenmektedir. İkinci adımda, kirletici maddenin dengesini sağa kaydırır ve bu da daha fazla desorpsiyona neden olmaktadır. Sulu çözelti içinde kirletici fenollerin ıslak hava oksidasyonu ile %99,9'un üzerinde fenol giderim verimleri elde edilmiştir.

5.6. Elektrokimyasal Rejenerasyon

AC'nin elektrokimyasal rejenerasyonunun, orta sıcaklıklar ve kimyasal ilavesini minimumda tutmak gibi bazı avantajları vardır. İşlem sırasında, AC'lere adsorbe edilen organik kontaminantlar yerinde giderilirken, karbonun yapısal bütünlüğü ve özellikleri etkilenmemektedir. Endüstriyel atık su arıtımı için AC üzerinde elektro-adsorpsiyon/desorpsiyon, %95'ten daha yüksek bir verimlilikle sağlanabilir.

Elektrokimyasal rejenerasyon sırasında karbon kaybı gözlenmemektedir. AC'lerin elektrokimyasal rejenerasyon mekanizmaları arasında elektro-oksidasyon, elektro-indirgeme ve elektro-sorpsiyon bulunmaktadır.

İşlemdeki elektrik alanı, daha sonra elektrotların yüzeyine adsorbe edilen polar iyonları veya molekülleri elektrolitten uzaklaştırmaktadır. Kirleticiler daha sonra türlerin yüküne ve polaritesine bağlı olarak elektrotlar üzerinde oksitlenir veya indirgenmektedir. Anottaki elektrokimyasal oksidasyon, kirleticileri karbondioksite ve suya dönüştürmektedir. Şekil 5.5.'te elektrokimyasal filtre pres hücresinin diyagramı sunulmuştur.



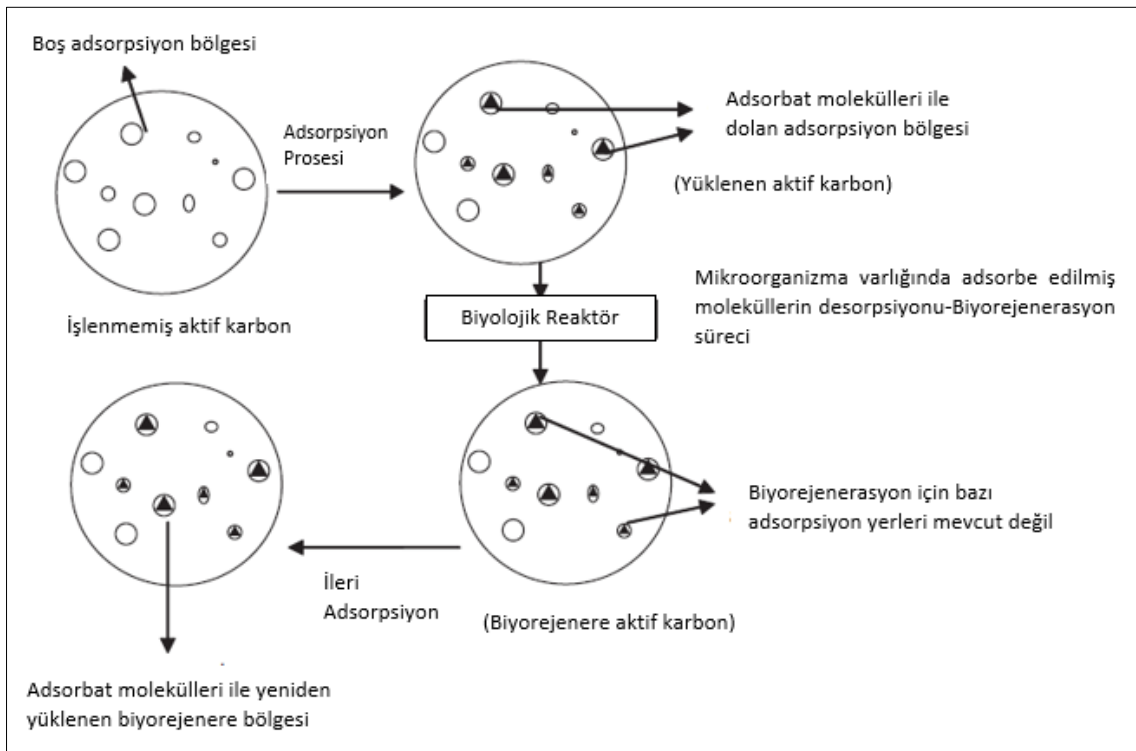
Şekil 5.5. Elektrokimyasal filtre pres hücresinin diyagramı: (a) bölünmüş konfigürasyon; (b) bölünmemiş konfigürasyon (Endrödi ve diğ., 2017).

5.7. Biyo-rejenerasyon

Doymuş AC'lerin biyo-rejenerasyonu, karbonun kapasitesini ve yüzeyini rejenere etmek için mikrobiyal kolonilerin kullanımını içermektedir. Literatürde mevcut olan çeşitli çalışmalar, fenolik organikler gibi çevresel olarak kontaminantların doymuş AC'lerden mikrobik olarak uzaklaştırıldığını bildirmektedir. Biyo-rejenerasyon, organik kirletici türlerin kolayca desorbe edilebildiği durumlarda meydana gelmektedir. Adsorban ve sıvı arasındaki organik kirleticilerin konsantrasyon gradyanı biyo-rejenerasyona yardımcı olmaktadır. Atıksu arıtma sistemlerinde, atık karbonun biyolojik rejenerasyonu atık su arıtma sırasında gerçekleşmektedir. Atık su arıtma sistemlerindeki biyo-rejenerasyonunun karmaşıklıkları nedeniyle, birçok çalışma çevrimdışı sistemlerin kullanıldığı biyo-rejenerasyonun performansını ölçmektedir.

Biyo-rejenerasyonun verimliliği, kirletici biyobozunurluğu, kirletici-karbon etkileşiminin gücü ve AC ve proses konfigürasyonunun fiziko-kimyasal özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Rejenerasyon ayrıca toz haline getirilmiş AC (PACT) ile veya doymuş AC ile birlikte bakteriler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

Biyo-rejenerasyon, biyo-bozunma ve adsorpsiyonun aynı anda gerçekleştirilebilmektedir. PACT kombine adsorpsiyon ve biyodegradasyona dayanan bir atık su arıtma yöntemi sunmaktadır. Çalışmalar, birincisi bakteriyel hücrelerin ve PAC'ın birbiriyle ilişkili etkisi olmak üzere iki farklı PACT mekanizması olduğunu göstermektedir. Sıvı-katı yüzeyler PAC varlığı nedeniyle ortaya çıktığından, mikrobiyal metabolizma mikrobiyal hücrelerin, enzimlerin, organik maddelerin ve oksijenin adsorpsiyonu ile sürdürülmektedir. Şekil 5.6.'da biyorejenerasyonun şematik gösterimi sunulmuştur.



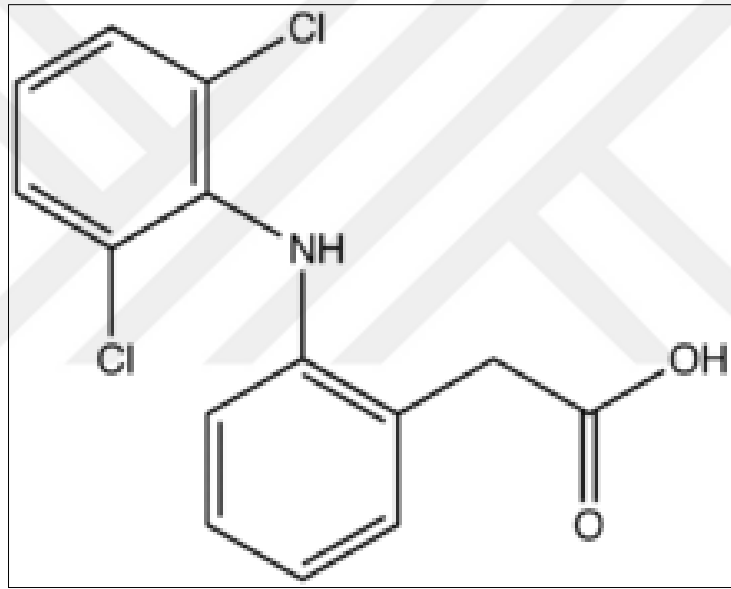
Şekil 5.6. Biyorejenerasyonun şematik gösterimi (Aktaş ve Cecen, 2007)

Biyolojik rejenerasyon için bazı mikrobiyolojik ve fiziko-kimyasal ön koşullar gerekmektedir. Mikroplar sadece karbon kaynağı olarak adsorbat / kirletici kullanırlar. Adsorbatın mikrobiyal metabolizması için azot, fosfor ve kükürt gibi mineral bileşenlerin mevcut olmalıdır. Mikroorganizmaların hayati aktiviteleri için pH, oksijen ve sıcaklık dahil olmak üzere optimum büyüme ve metabolik koşullar önemlidir. Mikropların ve kirleticilerin konsantrasyonlarının optimum oranı önemlidir.

6. MATERYAL METOT

Kullanılan Kimyasal Maddeler: Bu çalışmada adsorbat olarak Diklofenak kullanılmıştır. Diklofenak, analjezik, antipiretik ve antienflamatuar etkilere sahip fenilalkanoik asit türevi güçlü bir nonsteroidal antienflamatuar ilaçtır.

Diklofenak kokusuz, hafifçe sarımtırak beyaz-bej renge hafif hidroskopik kristalize toz halinde bir maddedir. Diklofenak metanolde kolayca çözünürken sulandırılmış asit ve kloroformda pratik olarak çözünmemektedir. Suda ise yavaş ve zor çözünmektedir. Molekül ağırlığı 318,13 g/mol olup kapalı formülü $C_{14}H_{10}Cl_2NaO_2$ 'dir. Şekil 6.1.'de diklofenakın yapısı görülmektedir.

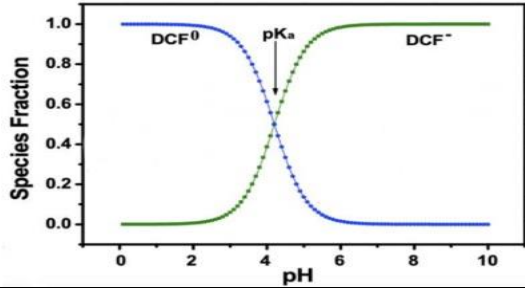


Şekil 6.1. Diklofenak'ın (DCF) kimyasal yapısı

Diklofenak Sodyum (DCF) ABDI İBRAHİM A.Ş.'den temin edilmiş olup herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır. DCF'nin özellikleri Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Çalışmada kullanılan hindistan cevizi kabuğu bazlı GAC (Tarkim-Carbon-200), Türkiye Tarkim-Carbon A.Ş.'den temin edilmiştir. BET yüzey alanı, iyot içeriği ve GAC boyutları sırasıyla 1100 m²/g, 100 mg/g ve 1,41-2 mm'dir. %37 (12,06 N) saflıktaki HCl, H₂SO₄ ve NaOH, Merck firmasından elde edilmiştir.

Tablo 6.1. DCF Özellikleri (Durna ve diğ., 2020)

	<p>İsimleri: Diklofenak sodyum 15307-79-6 Diklofenak sodyum tuzu Sodyum diklofenak Solaraze</p>
Molekül Ağırlığı	296,147 g/mol
Erime Noktası	284 °C
Oktanöl/ Su Ayrılma Katsayısı	0,7 (LogP)
pKa	4,15
LogK _{ow}	4,51
Suda Çözünürlüğü	2,37 mg /L (25 °C)

Sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, %98 saflık) Merck'ten satın alınmış ve persülfat anyonu (PS) olarak kullanılmıştır. Tablo 6.2.'de sodyum persülfatın kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 6.2. Sodyum persülfat kimyasal özellikleri

Kimyasal	Sodyum persülfat
Molar Ağırlık (g/mol)	238,1
Erime Noktası	180 °C (356 F °C,453 K)
Sudaki Çözünürlük (20 °C)	55,6 g/100 ml
Kristal Yoğunluk (g/cm ³)	2,59
Çözünürlük (g/100g H ₂ O)	25 °C:73 100 °C:86

Mikrodalga Fırın: Ev tipi bir mikrodalga fırının elektrik enerjisini mikrodalga enerjisine dönüştürmesi bir magnetron ile olmaktadır. Magnetron 2450 MHz frekansında mikrodalgalar üretmektedir. Bu mikrodalgalar, dalga kılavuzu vasıtasıyla fırının içine ulaşmaktadır. Fırının içine giren mikrodalga enerji dağılır ve burdaki maddeyi ısıtmaktadır. Ürün içerisinde sıcak noktalar oluşmaması için ve homojen bir ısınma sağlanması için fırın içerisinde materyal döndürülmektedir.

Deneyselerde PS'yi aktive etmek için mikrodalga (MW) ışınlaması, CLATRONIC (Model MWG 786) marka, 2450 MHz frekansında 700 W'a kadar MW ışınlama gücüne sahip ev tipi bir MW fırın tarafından sağlanmıştır.

6.1. Deneysel Prosedür

Adsorpsiyon Denemeleri: DCF'in granüler aktif karbon (GAC) üzerine adsorpsiyonu kesikli sistemde yürütülmüştür. Denemeler stok DCF çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. GAC yüzeyine DCF'in adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için, yaklaşık 24 °C'de 1 g GAC, ilk pH'ı 6 olan 50 mL 40 mg/L olan DCF çözeltisi ile manyatik karıştırıcı üzerinde farklı alıkonma sürelerinde (1-60 dakika) karıştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermini belirlemek için, 24°C'de, 1 g GAC, pH 6'da 10 ila 100 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 50 mL'lik DCF çözeltisi ile 30 dakika karıştırılmıştır. DCF adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri değerlendirmek üzere, 1 g GAC ile 50 mL DCF çözeltisi (40 mg/L) farklı sıcaklıklarda (293-333 °K) adsorpsiyonu incelenmiştir.

Rejenerasyon Denemeleri: Rejenerasyon deneylerinde kullanılmak üzere GAC, DCF ile doyurulmuştur. Doyurma işlemi, ham aktif karbon üzerine DCF'nin adsorpsiyonu ile yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi GAC yüzeyine daha fazla DCF adsorplanamadığı zamana kadar devam etmiştir. Bunun belirlenmesi için adsorpsiyon işleminden sonra kalan süzüntüde DCF konsantrasyonu analizlenmiştir. GAC'a ilave edilen DCF konsantrasyonu ile süzüntüde belirlenen DCF konsantrasyonu birbirine eşit olduğu durumda GAC'ın tamamen doyduğu kanaatine varılmıştır. Doyurulmuş GAC saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve kapalı kap içinde saklanmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda aynı doymuş GAC kullanılmıştır. Rejenerasyon deneyleri için DCF ile doymuş GAC ve oksidant bir cam behere aktararak rejenerasyon işlemlerine (PS, (PS+MW), HCl) maruz bırakılmıştır. Rejenerasyon deneylerinde 1 g GAC kullanılmıştır.

Rejenerasyon işleminden sonra, rejenere olan GAC'ın adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, GAC birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Sonrasında rejenere edilmiş GAC ve 50 mL DCF (40 mg/L) çözelti karışımı 100 mL'lik bir cam beher içinde karıştırılarak adsorptif kapasite (adsorbe olan DCF/g GAC) belirlenmiştir.

Rejenerasyon Döngüsü Üzerine Deneysel Çalışma: Rejenere edilen GAC'ın adsorptiv kapasitesindeki değişimi belirlemek amacı ile, rejenere edilen GAC'lar ardışık olarak rejenerasyon prosesine maruz bırakılmıştır. Herbir rejenerasyondan sonra adsorptiv kapasitesi belirlenmiştir. Bu işlem PS, (PS+MW), HCl rejenerasyon prosesleri için yapılmıştır.

Analiz: Rejenere edilmiş GAC'nin DCF adsorpsiyonundan sonra, çözültide kalan DCF analizi için aktif karbonu ayırmak amacı ile 0,45 µm'lik bir Membran filtreden süzölmüştür. Süzöntüde kalan DCF konsantrasyonu, UV-VIS spektrofotometresi (Hach-Lange DR 5000) ile maksimum absorbandsın gösterdiği 281 nm'de ölçölerek belirlenmiştir. Absorbans değeriinden DCF konsantrasyonuna geçmek için standart DCF çözültisinin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi, 0 ila 40 mg/L derişime sahip 10 standart DCF çözültisi ile hazırlanmıştır, eğrinin korelasyon katsayısı R² 0,9937 olarak belirlenmiştir. Ham ve Rejenere edilmiş GAC'ın adsorpsiyon kapasitesi (q_e (mg/g)) Denk. (6.1) 'e göre hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (6.1)$$

Burada q_e, GAC tarafından adsorbe edilen DCF miktarıdır. C_o ve C_e, başlangıç ve denge durumundaki DCF konsantrasyonlarını (mg/L) ifade eder. V (L) çözülti hacmidir ve m (g) GAC kütesini ifade etmektedir.

GAC yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ve GAC morfolojisi bir Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektrometresi, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Philips XI 30 FEG ile analiz edilmiştir.

6.1.1. Adsorpsiyon ve Rejenerasyon Süreçlerinin Deneysel Tasarımı

DCF'nin GAC yüzeyine adsorpsiyonunu ve doymuş GAC'ın rejenerasyonunu etkileyen parametreleri optimize etmek için Taguchi deney tasarımı kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemini etkileyen parametreler, pH, GAC miktarı (g), başlangıç DCF konsantrasyonu (mg/L), sıcaklık (°C), adsorpsiyon süresi (dk), karıştırma hızı (rpm) ve GAC boyutu (mm) olarak belirlenmiştir. HCl rejenerasyon işlemini etkileyen parametreler HCl dozajı (ml), rejenerasyon süresi (dk) ve sıcaklık (°C) olarak belirlenmiştir. (PS+MW)

rejenerasyon işlemini etkileyen parametreler PS dozajı (g/L), MW gücü(W), rejenerasyon süresi (dk), pH olarak belirlenmiştir. PS ile rejenerasyon işleminde ise PS dozajı (g/L), rejenerasyon süresi (dk), pH olarak belirlenmiştir. Deney tasarımında kullanılan tüm parametrelerin seviyeleri ön çalışmalarla belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesi için yanıt parametresi DCF adsorpsiyon verimliliği (%), rejenerasyon prosesleri için yanıt parametreleri adsorpsiyon kapasitesi (mg DCF/g GAC) ve rejenerasyon maliyeti (€) olarak belirlenmiştir. Doymuş GAC rejenerasyonunun optimizasyonu için birden fazla yanıt parametresi seçildiğinden, rejenerasyon işlemi için çok yanıtlı optimizasyonu kullanılmıştır.

6.1.2. Deneysel Tasarım Metodolojisi

Bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelenmesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan veren bu istatistiksel deney tasarım yöntemi Japon bilim adamı Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiştir. Bu istatistiksel deney tasarım yönteminde Kalite geliştirmede Taguchi Yaklaşımı, varyans küçültmesi üzerine odaklanmaktadır. Taguchi yöntemi, diğer deneysel tasarım yöntemlerinden daha az deney ve daha az maliyet gerektirme gibi avantajlara sahiptir ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmaktadır. Taguchi ortogonal dizi tekniği, ayarlanan değerden sapan performans özelliklerini belirlemek için kayıp fonksiyonunun kullanılmasını önermektedir. Taguchi metodolojisinde, kayıp fonksiyonunun değeri, istenen kısım/istenmeyen kısım olarak bir sinyal-gürültü (S/N) oranı olarak ifade edilmekte ve Taguchi deneysel sonuçlarının bu oranından optimum deney koşulları belirlenmektedir. Aynı anda birden fazla yanıt parametresi sağlayacak optimum parametrelerin belirlenmesinde S/N değeri (MRSN) dikkate alınmaktadır. Bu durumda önce MRSN oranı hesaplanmakta ve daha sonra geleneksel Taguchi tekniği uygulanmaktadır. Kalite kaybı fonksiyonu farklı tiplerde olabilir. Taguchi deneysel tasarımı ve istatistiksel hesaplar Design Expert 10 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorptif kapasite ve işletme maliyeti yanıtları için sırasıyla yüksek değer daha iyi (Denk. (6.2)) ve küçük değer daha iyi (Denk. (6.3)) kalite kaybı fonksiyonları kullanılmıştır.

$$l_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_{ijk}^2} \quad (6.2)$$

$$l_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 \quad (6.3)$$

y_i , kontrol faktörü seviyelerinin belirli bir kombinasyonu için i'inci deneyde belirlenen veriler olduğunda, L_{ij} , j'inci deneyde i'inci performans özelliğinin kayıp fonksiyonudur, y_{ijk} , j'inci deneyindeki i'inci performans özelliğinin deneysel değeridir. n deney sayısıdır. Normalleştirilmiş kalite kaybı ((L_{ij})), çoklu kalite özelliklerinin (Denk. (6.4)) eşzamanlı optimizasyonu için hesaplanır.

$$\hat{l}_{ij} = \frac{l_{ij}}{l_i^*} \quad (6.4)$$

burada (\hat{l}_{ij}) j'inci deney koşulunda i'inci kalite karakteristiği için normalize edilmiş kalite kaybıdır, l_i^* tüm deneylerde i'inci kalite karakteristiği için maksimum kalite kaybıdır. Çoklu yanıt durumunda, ağırlıklandırma yöntemi normalleştirilmiş kayıp fonksiyonunun önemini belirlemek için kullanılabilir. J'inci deneme durumu (L_j) için toplam normalize edilmiş kalite kaybı aşağıdaki (6.5) denklemindeki gibi belirlenebilir;

$$l_j = \sum_{i=1}^p w_i \hat{l}_{ij} \quad (6.5)$$

burada p, kalite karakteristiklerinin sayısıdır, w_i , kalite karakteristiği için ağırlık faktörüdür. Faktörlerin ağırlıklandırma katsayılarının toplamı 1 olarak kabul edilmelidir. Bu çalışmada, iki yanıt değişkeninin ağırlık faktörü eşit olacak şekilde 0,5 olarak alınmıştır. S/N oranı (veya MRSN) (η_j), her bir tasarım noktasındaki kalite indeksini gösterir, deney durumu j'ye karşılık gelen toplam kayıp fonksiyonundan (l_j) (Denk. (6.6)) belirlenir.

$$\eta_j = -10 \log_{10}(l_j) \quad (6.6)$$

Her parametre seviyesindeki ortalama S/N oranı hesaplanmalı ve S/N'nin her zaman büyük olması istenmektedir. Maksimum ortalama S/N oranına karşılık gelen bir parametre seviyesi, bu parametre için optimum seviye olarak belirlenir. Performans karakteristiğini optimum parametrelerle tahmin etmek ve doğrulamak için, optimum parametre seviyelerinde öngörülen S/N (η_{opt}) değeri Denklem (6.7) kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\eta_{\text{opt}} = \bar{\eta} + \sum_{i=1}^k (\eta_{\text{mi}} - \bar{\eta}) \quad (6.7)$$

burada η_{mi} , optimal faktör seviyesine karşılık gelen kontrol faktörü için ortalama MRSN oranıdır, k , önemli kontrol faktörü için ortalama S/N'dir. $\bar{\eta}$, tüm deneysel çalışmaların ortalama MRSN oranını göstermektedir.



7. SONUÇLAR

7.1. Adsorpsiyon Prosesinin Tanımlanmasında Kullanılan Model Yaklaşımlar

Kirleticinin adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını incelemek ve kinetik veriler için Pseudo birinci/ikinci derece, İntrapartikül difüzyonu ve Elovich kinetik modelleri kullanılmaktadır. Pseudo birinci derece kinetik, adsorbe edilen ve adsorban arasındaki phizorpsiyonu tanımlamak için uygundur ve tersinir etkileşimleri belirtmektedir. Pseudo ikinci derece kinetik, adsorpsiyon işleminin adsorban ile adsorbe edilen arasında güçlü kimyasal etkileşim kuvvetleri yoluyla gerçekleştiğini belirtmektedir. Pseudo ikinci derece kinetik, adsorpsiyon kapasitesinin adsorban üzerine doldurulan aktif bölge sayısı ile orantılı olduğunu göstermektedir. Pseudo birinci mertebeden ve ikinci mertebeden kinetik modeller, difüzyon mekanizmasını ve adsorpsiyon için hız belirleme aşamasını açıklamak için yeterli olmayabilir. Bu, partikül içi difüzyon modeli ile açıklanabilir. Partikül içi difüzyon modeli, ardışık kütle transfer aşamalarını tanımlamak, adsorpsiyon kinetiğinde sınırlama aşamasını ve kontrol mekanizmasını tahmin etmek için kullanılabilir. Ayrıca, Elovich modeli iyon değiştirme sisteminin adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için başarıyla kullanılabilir, böylece adsorpsiyon işleminin kimyasal bir işlem, özellikle bir iyon değiştirme işlemi olduğu sonucuna varılabilir. Elovich modelinde α 'da bir artış veya β 'da bir azalma reaksiyon hızını arttırmaktadır.

Adsorpsiyon mekanizması, adsorbanın yüzey özellikleri ve adsorbanın kirletici eğilimi hakkında bilgi edinmek için adsorpsiyon izotermi gereklidir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbatın etkileşimin doğasını anlamak için adsorbanlarla nasıl etkileşime girdiğini kapsamlı bir şekilde açıklayabilir. Bu çalışmada bazı izoterm kullanılmıştır. Freundlich izotermi, yüzeyin heterojenliğini varsayar ve adsorpsiyon, farklı adsorpsiyon enerjisine sahip bölgelerde gerçekleşmektedir. Denge sıvısı ile katı faz kapasitesi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Freundlich teorisine göre, K_F adsorpsiyon kapasitesinin göreceli parametresidir ve 1'den büyük n değeri olumlu adsorpsiyonu göstermektedir. $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğu ve yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve sıfıra yaklaşımı heterojenlikte bir artışı temsil etmektedir. $1 < n < 10$ içindeki n değeri olumlu adsorpsiyonu, aralık dışındaki değerler olumsuz adsorpsiyonu göstermektedir.

Langmuir adsorpsiyon modeli, sorpsiyonun tek bir tabakada lokalize olduğunu ve adsorbat moleküllerinin ekseninde bir etkileşim olmadığını varsaymaktadır.

Harkins-Jura izoterm modeli esas olarak çok katmanlı adsorpsiyonu ve adsorban yüzeyde heterojen gözenek dağılımının varlığını açıklamaktadır. Halsey adsorpsiyon izotermi çok katmanlı adsorpsiyon için uygundur. Kısmen, Halsey denklemi en iyi heterotoz katı maddeler için kullanılabilir. Termodinamik analiz, sürecin fizorpsiyon veya kemisorpsiyon ile yönetilip yönetilmediğini belirlemek için daha uygun olacaktır. Termodinamik parametreler (7.1) ve (7.2) denklemlerinde verilmiştir.

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (7.1)$$

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7.2)$$

burada C_o ve C_e , sırasıyla başlangıçta çözünen derişimi (mg/L) ve kirletici konsantrasyonlarına (mg/L) karşılık gelir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla entalpi ve entropideki değişiktir. Tablo 7.1.'de izoterm ve kinetik modeller sunulmuştur.

Tablo 7.1. Bazı izoterm ve kinetik modeller (Genç ve diğ., 2021)

Kinetik model	Denklem	Eęri
Birinci dereceden kinetik	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	$\log(q_e - q_t) vs. t$
İkinci dereceden kinetik	$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t$	$(t/q_t) vs. t$
Parçacık içi difüzyon	$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C$	$q_t vs. t^{1/2}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$q_t vs. \ln(t)$
İzoterm	<i>Denklem</i>	<i>Eęri</i>
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e}\right)$	$1/q_e vs 1/C_e$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$	$\ln q_e vs \ln C_e$
Harkins-Jura	$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	$1/q_e^2 vs \log C_e$
Halsey	$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n}\right) \ln K\right] - \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$	$\ln q_e vs \ln C_e$

Pseudo birinci dereceden kinetikte q_t (mg/g), t zamanında adsorpsiyon kapasitesi, q_e (mg/g) denge adsorpsiyon kapasitesidir, k_1 (1/dak) oran sabiti ve t (dak) zamanı ifade etmektedir.

Pseudo ikinci derece kinetikte k_2 (g/mgdak) ikinci derece kinetik sabittir. Parçacık içi difüzyon kinetik modelinde k_{diff} (mg/gmin^{1/2}), partikül içi difüzyon hızı sabitini gösterir ve C , sınır tabakasının kalınlığına bağlı olarak bir sabittir. Elovich kinetik a ve β sırasıyla ilk adsorpsiyon hızını (mg/g dakika) ve adsorpsiyon sabitini (g/mg) göstermektedir.

Langmuir izotermde, $K_L q_m$ (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. K_L (L/mg), adsorbe edilen ve adsorban arasındaki afinite ile ilişkili bir sabittir ve C_e , dengedeki DCF çözeltisi konsantrasyonudur (mg/L), oysa Freundlich izotermde, K_F (mg/g (mg/L)ⁿ) adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili sabittir ve n adsorpsiyon yoğunluğunun sabitidir. Harkins-Jura izotermde hem A hem de B izoterm sabitleridir. n ve K aynı zamanda Halsey izotermdeki izoterm sabitleridir.

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak için son derece önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu çalışmada DCF'nin GAC'ye adsorpsiyonu için farklı kinetik modeller incelenmiştir. Çözeltinin pH'ı, DCF'nin pKa değeri olan 4,2 değerinin üstünde olan yaklaşık 6 olduğundan kinetik çalışmalarda, DCF'nin anyonik formda olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan, ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayısı, birinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayısı değerinden yüksek olduğu için, adsorpsiyon prosesinin ikinci dereceden kinetiğe uyduğu söylenebilir. İkinci dereceden kinetiğe uyması adsorpsiyon prosesinde hız sınırlayıcı mekanizmanın kemisorpsiyon olduğu, DCF ile GAC arasında iyon değişimi ve paylaşımının olabileceği anlamına gelmektedir.

Bu çalışmada, ikinci derece kinetik sabiti k_2 ve q_e sırasıyla 0,056 g/mg.dak ve 1,873 (mg/g) olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kimyasal kuvvetlerle meydana geldiğinde, adsorban ve adsorbe edilmiş madde elektronları paylaşmak için kimyasal bir bağ oluşturmaktadır. Freundlich ve Halsey izoterm modelleri çok katmanlı adsorpsiyon ve adsorpsiyon ıssınının homojen olmayan dağılımı ile heterojen yüzeyler için kullanılabilir.

Tablo 7.2.'deki incelenen modellerin R^2 değerlerini karşılaştırarak, Freundlich ve Halsey modellerinin diğerlerinden daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 7.2. Kinetik ve izoterm çalışmaları ile belirlenen katsayılar (Genç ve diğ., 2021)

Kinetik model	Sabit
1.derece kinetik	$k_1=0,004606$ (1/min), $q_e=4,45$ (mg/g), $R^2=0,838$
2.derece kinetik	$k_2=0,056$ (g/mg·min), $q_e=1,873$ (mg/g), $R^2=0,984$
Parçacık içi difüzyon	$C=0,145$, $K_{diff}=0.219$ (mg/g.min ^{1/2}), $R^2=0,9445$
Elovich	$\alpha=1,033$ (mg/g·min), $\beta=-3,195$ (g/mg), $R^2=0,721$
İzoterm	Sabit
Langmuir	$q_m=6,76$ (mg/g), $K_L=0,024$ (L/mg), $R^2=0,95$
Freundlich	$K_F=0,243$ (mg/g)(1/mg) ⁿ , $n=1,37$, $R^2=0,961$
Harkins-Jura	$A=-0,197$, $B=0,359$, $R^2=0,737$
Halsey	$n=-1,37$, $K_f=6,96$, $R^2=0,961$
Termodinamik	Sabit
293 (K)	$\Delta G^0=1,8849$ (kJ/mol) , $\Delta H^0= 19,15$ (kJ/mol), $\Delta S^0= -0,0734$ (kJ/mol·K), $R^2= 0,8381$
303 (K)	$\Delta G^0=3,6298$
313 (K)	$\Delta G^0=3,9580$
323 (K)	$\Delta G^0=4,7240$
333 (K)	$\Delta G^0=4,9217$

DCF'nin GAC üzerine adsorpsiyonu, ΔH^0 'ın pozitif değeri ile önerilen endotermik süreçtir. Endotermik süreçler, dış katman boyunca ve adsorbanın gözenekleri içinde daha yüksek sıcaklıkları tercih etmekte, bu da difüzyon oranını arttırmaktadır. Ayrıca 20 kJ/mol'den yüksek ΔH^0 değerleri kimyasal adsorpsiyon sürecinin karakteristiğidir.

Bu çalışmada ΔH^0 değeri 19,14 kJ/mol olarak elde edilmiştir. 10-20 kJ/mol aralığında ΔH^0 'ın mutlak değerleri, fiziksel adsorpsiyon sürecine karşılık gelen π - π etkileşimini, Van der Waals kuvvetini ve hidrojen bağıını göstermektedir.

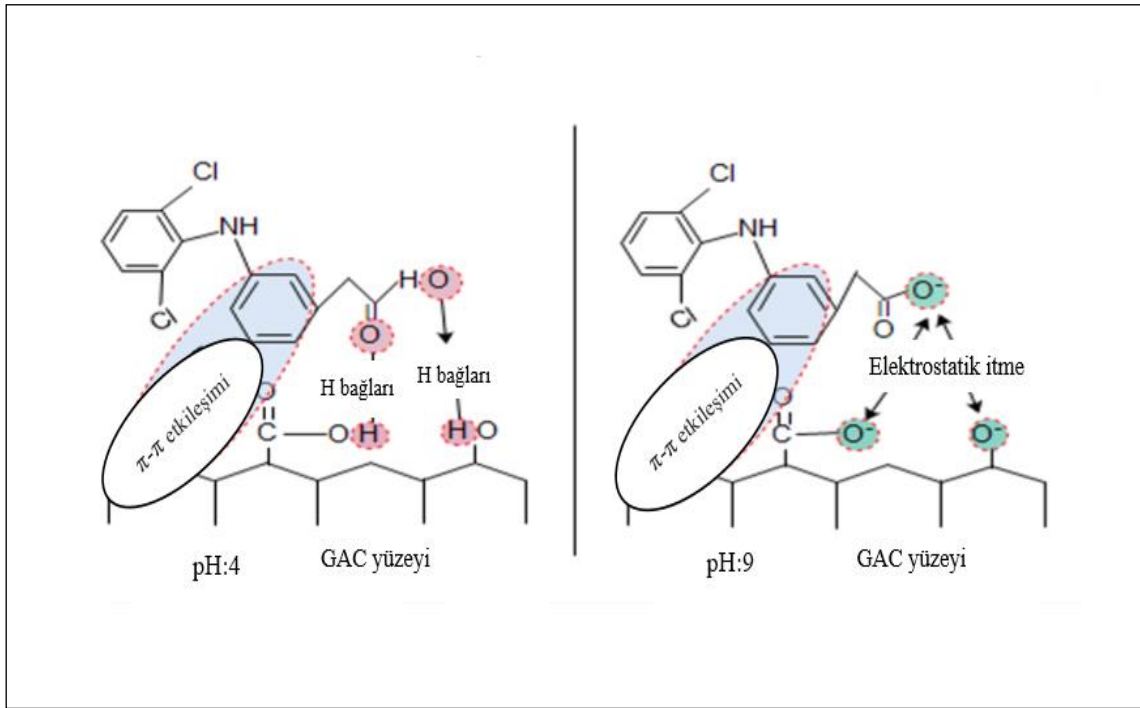
DCF'nin GAC üzerine adsorpsiyonunun, hem fiziksel hem de kimyasal kuvvetlerin etkileri ile meydana geldiği söylenebilmektedir.

Şekil 7.1. DCF'nin GAC üzerine olası adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir. Karbon bazlı adsorban üzerindeki olası DCF adsorpsiyon mekanizması şunları içerebilir:

Karbon ve DCF molekülleri üzerindeki yüzey oksijen grupları arasında H bağı

Yüzey karbonu (π -elektron vericisi) ve aromatik halkaları arasındaki π - π etkileşimleri DCF molekülleri (π -elektron alıcıları),

Hidrofobik etkileşimler.



Şekil 7.1. DCF'nin GAC üzerine olası adsorpsiyon mekanizması

7.2. GAC Yüzeyine DCF Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu

Optimizasyon çalışması, GAC yüzeyine maksimum DCF adsorpsiyonu sağlayan çalışma koşullarını belirlemek için yapılmıştır. Taguchi Deney Tasarımındaki tüm deneysel işletme koşulları ve yanıt değerleri Tablo 7.3'te gösterilmektedir.

Çözeltinin ilk pH değeri DCF'nin pKa değeri dikkate alınarak belirlenmiştir. DCF'nin pKa değeri yaklaşık 4 olup, pKa değeri 9 olduğunda DCF'nin anyonik form kazandığı görülmüştür.

Tablo 7.3. GAC üzerine DCF adsorpsiyonunun Taguchi Deneysel Tasarımı

Sıra	A: pH	B: GAC miktarı (g)	C: Başlangıç konsantrasyon (mg/L)	D: Sıcaklık (°C)	E: Adsorpsiyon süresi (dakika)	F: Karıştırma hızı (rpm)	G: GAC boyutu*	Giderim verimi (%)
1	4	0,1	20	20	5	40	1	40,30
2	4	0,1	20	80	10	60	2	27,85
3	4	0,5	40	20	5	60	2	19,91
4	4	0,5	40	80	10	40	1	76,09
5	9	0,1	40	20	10	40	2	12,99
6	9	0,1	40	80	5	60	1	41,16
7	9	0,5	20	20	10	60	1	67,63
8	9	0,5	20	80	5	40	2	33,81

* GAC için boyut 1 <1,40 mm ve boyut 2 1,40–2,00 mm anlamına gelmektedir.

Modelin uygunluğunu ve her faktörün yanıtlar üzerindeki etkisini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmaktadır. Tablo 7.4.'te modelin ANOVA değerleri görülmektedir. F değeri ve yüzde katkı (P), her parametrenin önemini ifade eder. 0,05'ten küçük P değerine sahip parametreler yanıtta önemli derecede etki eden parametreleri ifade eder. Modelin tutarlılığı, F değeri 91,99 ve P değeri 0,05'ten düşük olan Varyans Analizi (ANOVA) ile doğrulanmıştır. Yüksek F değerleri modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir. P değeri incelendiğinde, modelin DCF adsorpsiyonu için anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca, GAC miktarı, sıcaklık, adsorpsiyon süresi ve GAC boyutu parametreleri DCF adsorpsiyonunu etkileyen anlamlı parametreler olarak belirlenmiştir.

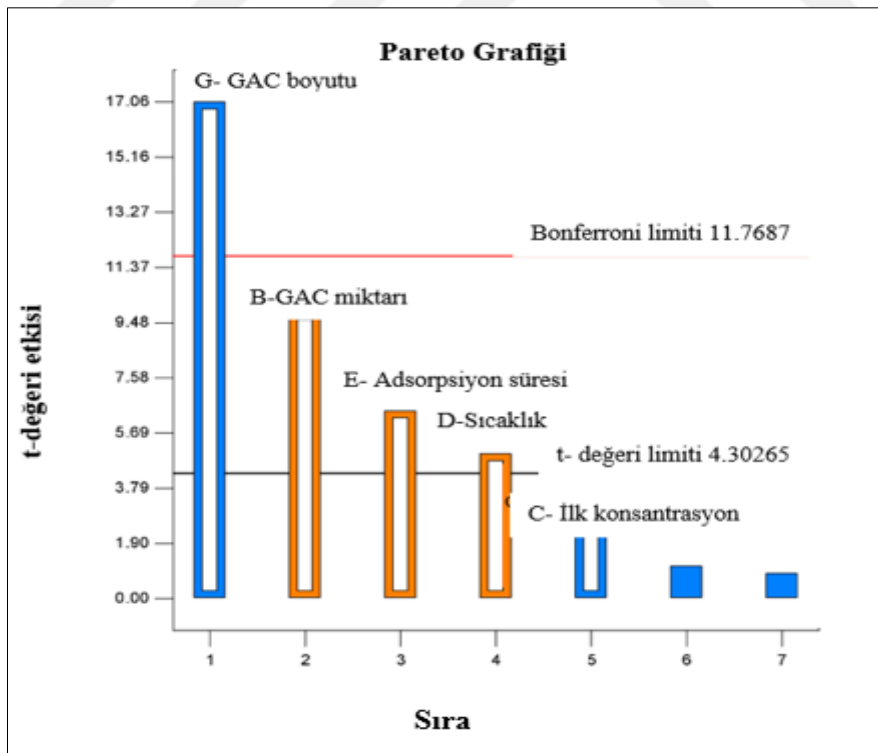
Tablo 7.4. GAC üzerine DCF adsorpsiyonunun ANOVA analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	DF	Ortalama kare	F Değeri	p-değeri Prob > F	Durum
Model	3372,01	5	674,40	91,99	0,0108	önemli
B	705,4	1	705,94	96,29	0,0102	önemli
C	47,18	1	47,18	6,44	0,1265	
D	181,42	1	181,42	24,75	0,0381	önemli
E	304,71	1	304,71	41,56	0,0232	önemli
G	2132,75	1	2132,75	290,92	0,0034	önemli
Hata	14,66	2	7,33			
Toplam	3386,67	7				

Ayrıca, değişkenlerin DCF'nin adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini belirlemek için Pareto analizi yapılmıştır. Pareto analizi, etkilerin büyüklük sırasına göre önemini belirlemek

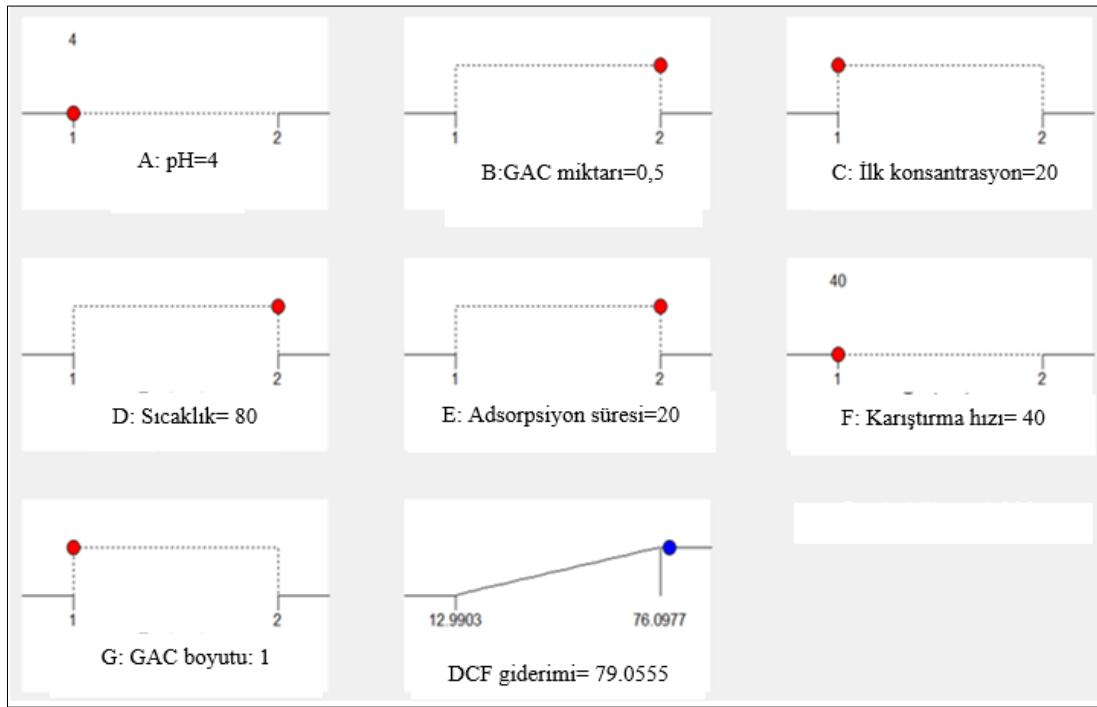
ve çoklu testler için düzeltilmiş %5 önem eşiğini (t-değer sınırı) ve ek bir eşiği (Bonferroni sınırı) görüntülemek için yararlı bir yöntemdir.

Grafikte t değerleri, ANOVA üzerindeki F değerlerinin karekökünü temsil etmektedir. Bonferroni çizgisi üzerindeki parametreler kesinlikle anlamlı, Bonferroni çizgisi ile t-sınırı arasındaki t-değeri olan parametreler potansiyel olarak önemli olarak tanımlanmakta ve t-limit çizgisinin altındaki parametreler tanımlanır önemsiz olarak tanımlanmaktadır. Şekil 7.2.'de görüldüğü gibi, DCF ile GAC adsorpsiyonu için en etkili parametre GAC boyutudur. Potansiyel olarak önemli parametreler GAC miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklıktır. Başlangıç konsantrasyonu, pH ve karıştırma hızı, DCF'nin GAC'ye adsorpsiyonunda etkisiz parametreler olarak bulunmuştur. Pareto grafiğinde turuncu renkle gösterilen parametreler adsorpsiyonu olumlu etkilerken mavi renkle gösterilen parametreler adsorpsiyonu olumsuz etkilemektedir. Örneğin, GAC boyutundaki bir artış DCF adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilerken GAC miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık parametrelerindeki bir artış DCF adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilemektedir.



Şekil 7.2. Granül aktif karbon üzerine DCF adsorpsiyonunun Pareto Analizi

Şekil 7.3.'te DCF adsorpsiyonu için belirlenmiş optimum deneysel parametreleri gösterilmektedir. Optimum koşullar, pH 4, GAC miktarı 0,5 g, başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L, sıcaklık 80 °C, adsorpsiyon süresi 20 dakika, karıştırma hızı 40 rpm ve GAC boyutu 1 (<1,40 mm) olarak elde edilmiştir. Optimum koşullarda, Taguchi deney tasarımındaki tüm adsorpsiyon verimliliklerinden daha yüksek bir değer olan %79,8 DCF adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir. Model tarafından öngörülen DCF adsorpsiyon verimi ise %79,06'dır. Sonuç %95 güven aralığı içindedir.



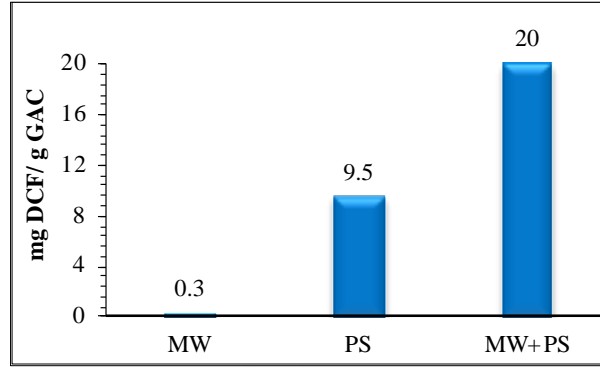
Şekil 7.3. GAC üzerine DCF adsorpsiyonunun optimum deneysel koşulları (A ve F parametreleri hataya dahil oldukları için sabit kabul edilir)

7.3. DCF ile Doymuş GAC'ın Rejenerasyon Proseslerinin Optimizasyonu

Çalışmada rejenerasyon proseslerinin seçiminde ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.4.'te MW radyasyon, PS anyonu ve mikrodalga ile aktive edilmiş PS'nin (MW+ PS) GAC'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri gösterilmektedir.

700 W mikrodalga ışıması ile rejenere edilen GAC'nin adsorpsiyon kapasitesi 0,23 mg DCF/g GAC iken, oda sıcaklığında 4,5 g PS anyonu ile PS rejenerasyonu ile 9,5 mg DCF/g GAC adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Adsorptif kapasite, MW radyasyonu ve PS birlikte kullanılarak oluşturulan SO_4^- radikali ile 20 mg DCF/g GAC'a

yükselmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında GAC'ın rejenerasyonunda PS ve (MW + PS) proseslerinin etkin olduğuna ve proses şartlarının optimize edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 7.4 GAC'ın adsorptiv kapasitesi üzerine MW radyasyon, PS anyonu ve mikrodalga ile aktive edilmiş PS anyonu (MW+ PS) proseslerinin etkisi

Doyurulmuş GAC'ın rejenerasyonunda alternatif bir proses olarak asidik rejenerasyon kullanılmıştır. Çalışmalar HCl ile yürütülmüştür. DCF ile doymuş GAC'nin HCl, PS ve (PS+MW) ile rejenerasyon süreci Taguchi deneysel tasarımı ile optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda yanıt parametreleri olarak adsorptif kapasite (q_e) ve işletme maliyeti (€) kullanılmıştır. Optimizasyon ile aynı anda maksimum adsorptif kapasite ve minimum işletme maliyetini sağlayacak optimum işletme şartları belirlenmiştir. Analizde yanıtların ağırlıkları eşit olarak kabul edilmiştir. Aynı anda maksimum adsorptif kapasite ve minimum işletme maliyeti sağlayacak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Analizde yanıtların ağırlıkları eşit kabul edilmiştir. İşletme maliyetini hesaplamak için enerji ve kimyasal tüketimi dikkate alınmıştır. Manyetik karıştırıcının enerji tüketimindeki birim enerji maliyetinin 0,074 €/kWh olarak kabul edilmiştir. Kimyasal tüketim maliyeti ise tedarik firmalarının fiyatlandırma listelerinden temin edilmiştir.

(MW+PS), PS ve HCl süreçleri için sırasıyla 3-seviye 4-faktörlü, 3-seviye 3-faktörlü ve 3-seviye 3-faktör olarak belirlenmiştir. HCl prosesinde ise HCl dozu, rejenerasyon süresi ve sıcaklık parametreleri dikkate alınmıştır. L9 deney tasarımları kullanılmıştır. (MW+PS) işlemi için belirlenen faktörler PS dozajı, rejenerasyon süresi, MW gücü ve pH iken, PS işlemi için faktörler PS dozajı, rejenerasyon süresi ve pH olarak

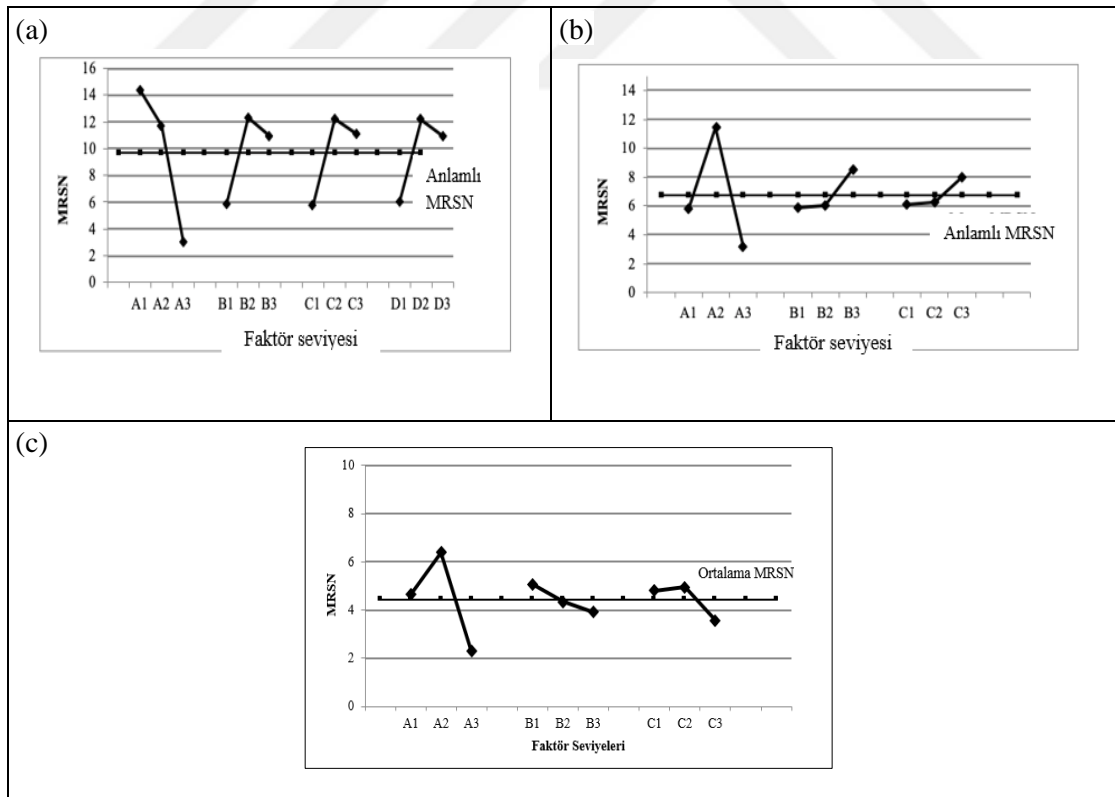
belirlenmiştir. Rejenerasyon prosesleri için Taguchi L9 deney tasarımları ve cevap değerleri Tablo 7.5.'te verilmiştir. Optimum faktör seviyelerini belirlemek için çoklu cevap S/N (MRSN) hesaplanmıştır. Şekil 7.5. her prosesin faktörlerinin MRSN değerlerini göstermektedir. Ham GAC'ın adsorptif kapasitesi 5,005 mg DCF/g GAC olarak bulunmuştur.

Tablo 7.5. Taguchi L9 deneysel tasarım ve adsorptif kapasite ve rejenerasyon işleminin işletme maliyeti açısından sonuçlar

Proses	A-PS dozajı (g)	B-MW gücü(W)	C-Rejenerasyon süresi (dk)	D-pH	Adsorptif kapasite, q_e (mg DCF/g GAC)	İşletme Maliyeti (€/g GAC)
(MW+PS)	0,3	126	1	3	0,8567	0,01424
	0,3	406	8	7	13,5510	0,02054
	0,3	700	15	9	12,2275	0,03394
	1,5	126	8	9	10,1115	0,07883
	1,5	406	15	3	21,2620	0,07730
	1,5	700	1	7	5,0620	0,07352
	4,5	126	15	7	7,3835	0,21494
	4,5	406	1	9	7,0850	0,21812
	4,5	700	8	3	22,6510	0,21666
PS	A-PS dozajı	B-Rejenerasyon süresi (dk)	C-pH	-	Adsorptif kapasite, q_e (mg DCF/g GAC)	İşletme Maliyeti (€/g GAC)
	0,3	1	3	-	1,2440	0,014102
	0,3	8	7	-	1,3973	0,016727
	0,3	15	9	-	2,9500	0,021682
	1,5	1	7	-	7,5700	0,072707
	1,5	8	9	-	6,2270	0,077662
	1,5	15	3	-	8,2565	0,070142
	4,5	1	9	-	9,7910	0,217642
	4,5	8	3	-	9,5005	0,210122
4,5	15	7	-	11,5980	0,212747	
HCl	A-HCl dozajı (g)	B-Rejenerasyon süresi (dk)	C-Sıcaklık	-	Adsorptif kapasite, q_e (mg DCF/g GAC)	İşletme Maliyeti (€/g GAC)
	0,5	5	20	-	4,9760	0,008514
	0,5	15	40	-	4,7490	0,008542
	0,5	30	80	-	3,6590	0,008584
	3	5	40	-	6,546	0,051014
	3	15	80	-	5,2930	0,051042
	3	30	20	-	6,0730	0,051084
	10	5	80	-	8,3690	0,170014
	10	15	20	-	8,7200	0,170042
10	30	40	-	8,8000	0,170084	

*MRSN: Çoklu yanıt S/N oranı

HCl, (MW+PS) ve PS süreçleri için ortalama MRSN değerleri sırasıyla 4,40, 9,71 ve 6,77 olarak bulunmuştur. HCl prosesi için optimum seviyeler 3 ml HCl dozu, 5 dakika rejenerasyon süresi ve 40 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Optimize edilmiş koşullarda, deneysel maliyeti 0,051 € ile 6,847 mg DCF/g GAC adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Optimize edilmiş koşullarla modelin öngördüğü MRSN değeri 7,28 iken deneysel olarak 7,26 MRSN değeri bulunmuştur. (MW+PS) prosesi için, optimum seviyeler, 0,3 g PS dozu, 406 watt MW gücü, 8 dakikalık rejenerasyon süresi ve pH 7 olarak, PS prosesi için optimum koşullar 1,5 g PS dozu, 15 dakikalık rejenerasyon süresi ve pH 9 olarak bulunmuştur. (MW+PS) işlemi için, modelin optimum koşullarda öngördüğü MRSN değeri 21,91 iken deneysel sonuç 23,53'tür. Optimum çalışma koşulları altında 0,020 (€/g GAC) işletme maliyeti ile 9,8 mg DCF/g GAC adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. PS işlemi için, model tarafından optimum koşullar altında tahmin edilen MRSN değeri 14,37 iken deneysel sonuç 11,95'tir. Optimum çalışma koşulları altında 0,077 (€/g GAC) işletme maliyeti ile 5,0 mg DCF/g GAC adsorptif kapasitesi elde edilmiştir.



Şekil 7.5. Rejenerasyon proseslerinin MRSN oranları ((MW + PS) prosesi (a), PS prosesi (b), HCl prosesi (c))

İstatistiksel olarak önemli kontrol parametrelerini belirlemek için ANOVA analizi yapılmıştır. Tablo 7.6. hesaplanan MRSN değerlerinden belirlenen ANOVA sonuçlarını göstermektedir.

ANOVA'da F ve P (%) değerleri her bir parametrenin cevaba olan katkısını ifade etmektedir. Yüksek yüzde katkı değeri olan faktörün yanıt değişkeni üzerinde daha büyük etkisi vardır. % P değerlerine göre MW+PS ve PS proseslerinde sırasıyla PS dozunun etkisi %43,5 ve %72,5 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda MW+PS prosesinde MW gücünün ve rejenerasyon süresinin de etkili parametreler olduğu görülmüştür. PS içeren rejenerasyon proseslerinde PS dozunun çok etkili bir parametre olduğu, ancak pH parametresi etkisiz olduğu görülmüştür. HCl prosesinde ise HCl miktarı %76,59 ile yanıtlara en fazla etkide bulunan parametre olmuştur. Rejenerasyon süresi parametresinin katkısı çok düşük olduğu için hataya dahil edilirken, sıcaklık parametresinin etkisi %5'tir.

Tablo 7.6. Modelin MRSN değerlerinden belirlenen ANOVA sonuçları

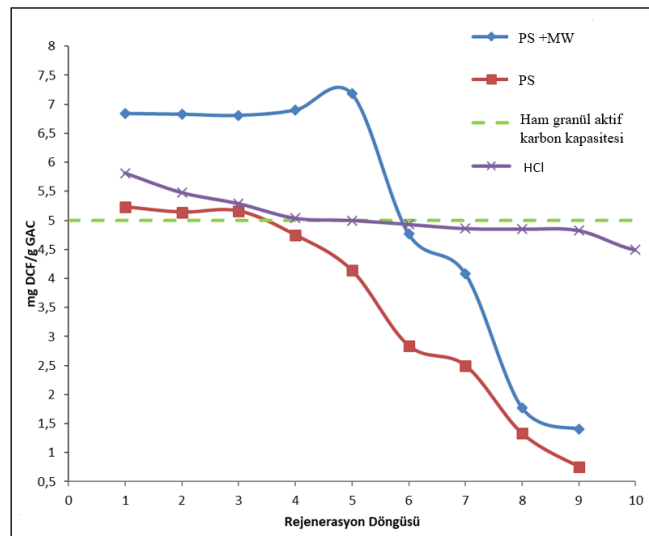
Proses	Faktör	DF*	Karelerin toplamı	Ortalama kare	F değeri	Toplam (%P)
(MW+PS)	PS doz	2	212,323	106,161	3,320	43,476
	MW gücü	2	68,153	34,077	1,066	8,755
	Rejenerasyon süresi	2	70,407	35,203	1,101	9,299
	pH*	2	63,944	31,972	-	-
	Hata (SS _E)	2	63,944	31,972	-	38,469
	Toplam (SS _T)	8	414,827			100,000
PS	Faktör	DF*	Karelerin Toplamı	Ortalama kare	F değeri	Toplam (%P)
	PS doz	2	109,043	54,522	8,010	72,490
	Rejenerasyon süresi	2	13,058	6,529	0,959	4,432
	pH*	2	6,807	3,404	-	-
	Hata (SS _E)	2	6,807	3,404	-	23,078
	Toplam (SS _T)	6	141,035			100,000
HCl	Faktör	DF*	Karelerin Toplamı	Ortalama kare	F değeri	Toplam (%P)
	HCl doz	2	24,235	12,118	7,416	76,59
	Rejenerasyon süresi	2	1,634	0,817	-	-
	Sıcaklık	2	3,139	1,569	0,960	5,09
	Hata (SS _E)	2	1,634	0,817	-	18,30
	Toplam (SS _T)	8	29,507			100,00

(*% P değeri %10'dan az olan parametre istatistiksel olarak anlamsız kabul edilir. * Katkı yüzdesinin <%10 olduğu parametre önemsiz kabul edilir (Ramakrishnan ve Karunamoorthy 2006). DF: Serbestlik derecesi.

7.4. Rejenerasyon Döngüsünün Adsorptif Kapasiteye Etkisi

GAC'nin rejenerasyon edilme sıklığı ve her rejenerasyondan sonraki performansı prosesin işletme maliyeti için çok önemlidir. DCF için ham aktif karbonun adsorptif kapasitesi, 5,0 mg DCF/g GAC olarak bulunmuştur. Şekil 7.6.'da rejenerasyon döngüsünün bir fonksiyonu olarak rejenere edilen GAC'in adsorptif kapasitesindeki değişim gösterilmektedir. HCl prosesi ile ilk 3 rejenerasyon döngüsünde elde edilen rejenere edilmiş GAC'in adsorptif kapasitesi ham GAC'dan daha yüksek olarak belirlenmiştir. 3-9 rejenerasyon döngüleri sırasında, sorpsiyonda önemli bir azalma olmamıştır. 16 rejenerasyon döngüsünden sonra, sorpsiyon %47,1 azaltılmıştır. Bu sonuçlar, HCl rejenerasyonu ile GAC'nin adsorpsiyon kapasitesinin korunduğunu ve GAC'nin yararlı ömrünün arttığını göstermektedir. MW+PS ve PS proseslerine bakıldığında da rejenere edilmiş GAC'nin adsorpsiyon kapasitesinin ham GAC'den daha yüksek elde edildiği görülmüştür.

DCF için ham aktif karbonun adsorptif kapasitesi, 5,0 mg DCF/g GAC olarak bulunmuştur. PS ve (MW+PS) prosesleriyle gerçekleştirilen rejenerasyonlarda, sırasıyla 3 ve 5 rejenerasyon döngüsü sırasında ham GAC'den daha yüksek adsorptif kapasiteler elde edilmiştir. Rejenerasyon döngüsü arttıkça adsorptif kapasite azalmıştır. PS ve (MW+PS) proseslerinin 9. rejenerasyon döngüsünde adsorptif kapasitedeki azalma sırasıyla %85,5 ve %79,5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.6. Ham ve rejenere edilmiş GAC'ın adsorpsiyon kapasitesi

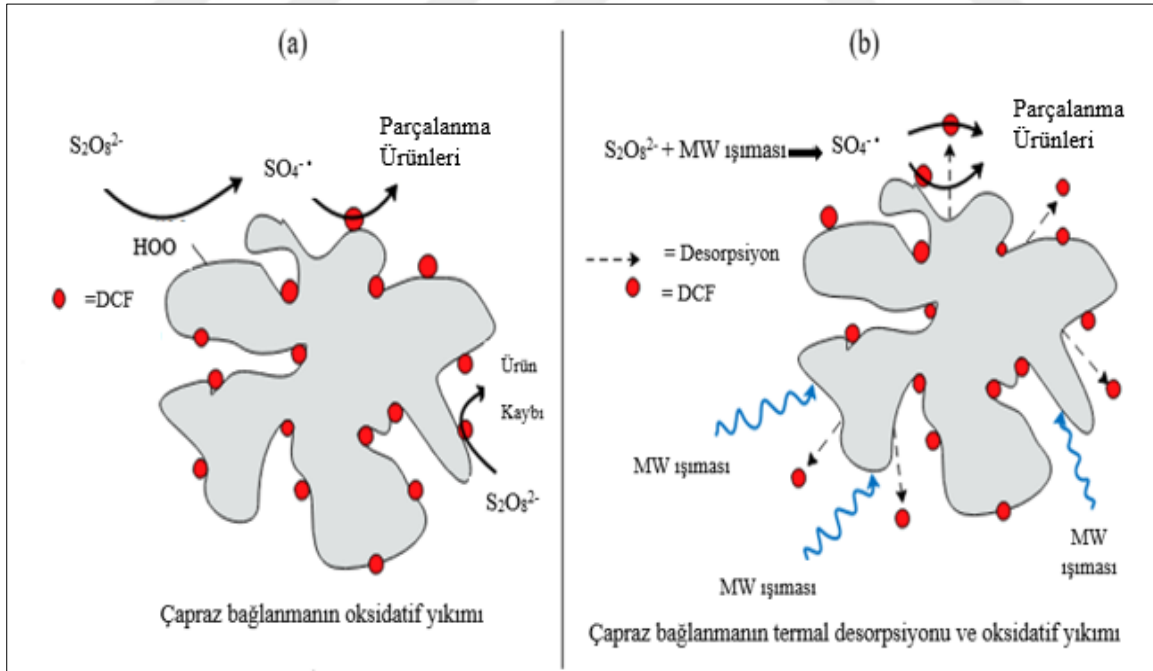
7.5. Rejenerasyon Prosesleri İçin Olası Mekanizmalar

Rejenerasyon GAC'nin PS oksidasyonu ile rejenerasyonu aşağıdaki adımları içerir:

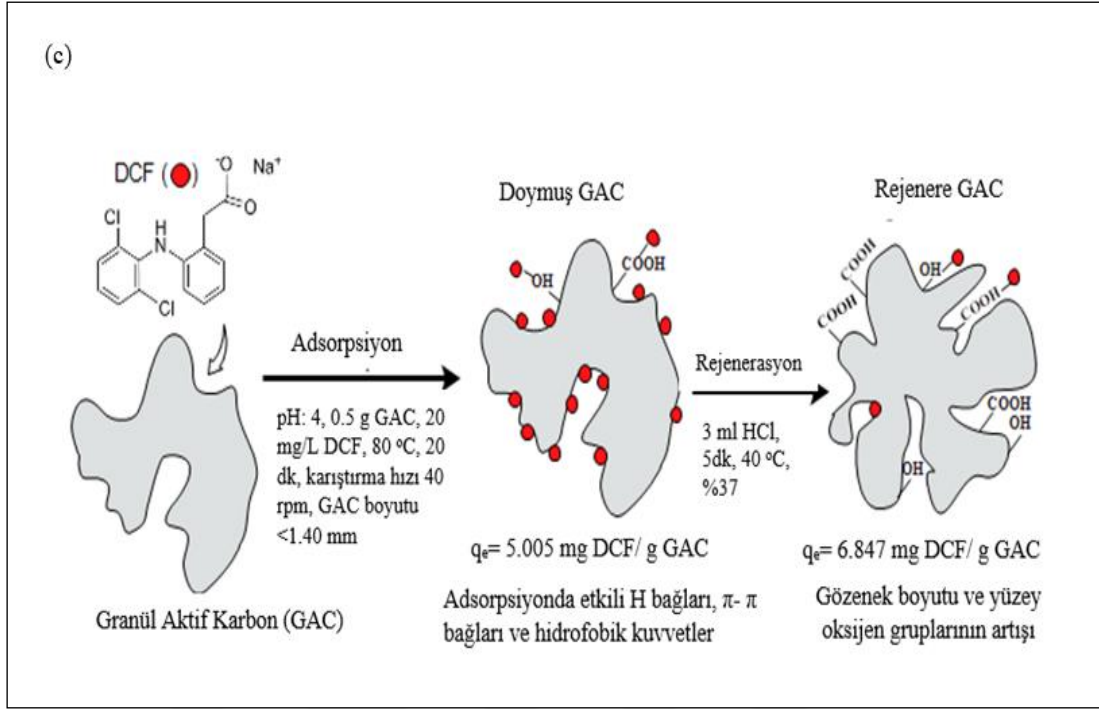
- (1) Yüksek sıcaklık ve/veya karbon yüzeyi ile kirleticiler arasındaki çapraz bağın oksidatif yıkımının bir sonucu olarak artan hızda GAC'den sıvı faza desorpsiyon,
- (2) Gözenekler içinde difüzyonlu taşıma,
- (3) Partikül etrafındaki hareketsiz bir filmde difüzyonlu taşıma
- (4) Yığın çözeltide advectif taşıma

$S_2O_8^{2-}$ oldukça kararlı, reaksiyonu hızlıdır ve GAC partikülüne yayılır. Yüksek sıcaklıklarda $SO_4^{\cdot-}$ termal aktivasyon ile üretilebilir. $SO_4^{\cdot-}$, $S_2O_8^{2-}$ 'den daha güçlü bir oksidandır. Her iki rejenerasyon mekanizmaları Şekil 7.7.'de PS(a) ve MW + PS (b)'de HCl (c) rejenerasyon süreçlerinin olası mekanizmaları verilmiştir (Durna ve diğ., 2020).

pH <4,15 olduğunda, DCF türleri organik asit formunda mevcuttur. H bağ etkileşimleri mekanizmaya yön vermektedir. pH >6,5 olduğunda, DCF türleri esas olarak -COO grubu ile anyonlar şeklinde mevcuttur. Hem negatif yüklü DCF hem de GAC arasında itme etkisi beklenmektedir.



Şekil 7.8. PS (a), MW + PS (b) ve HCl (c) rejenerasyon süreçlerinin olası mekanizmaları



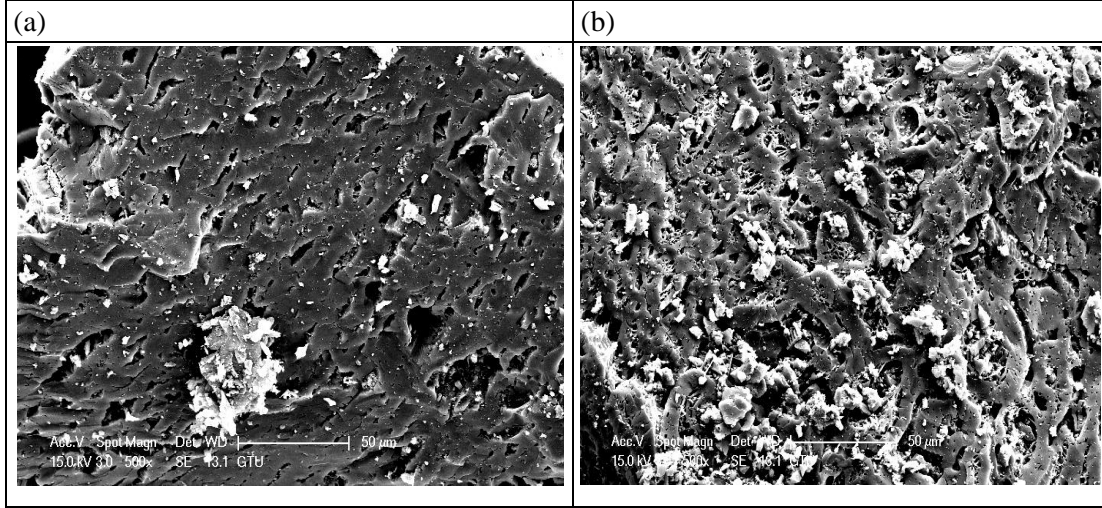
Şekil 7.9. (Devam) PS (a), MW + PS (b) ve HCl (c) rejenerasyon süreçlerinin olası mekanizmaları

7.6. GAC Yüzeylerinin Karakterizasyonu

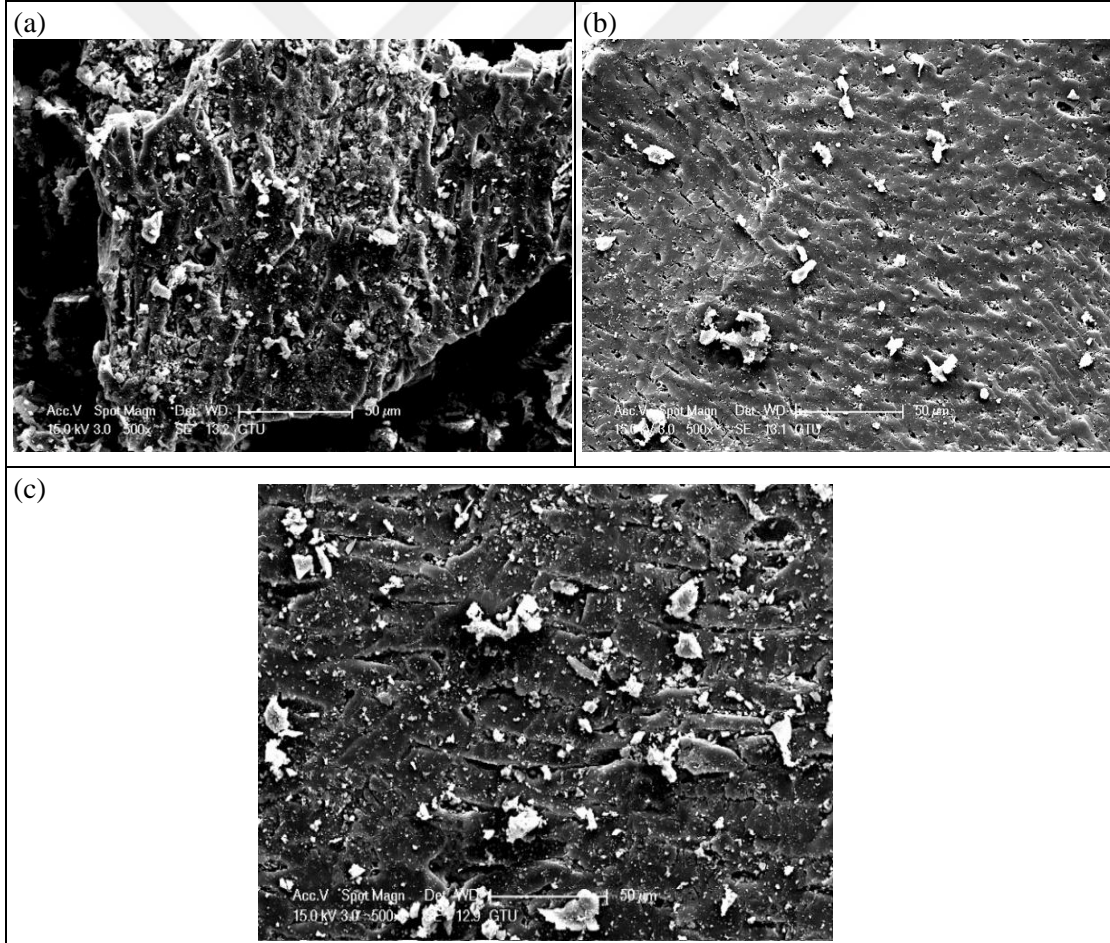
Ham, doymuş ve rejenere edilmiş GAC, SEM ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Şekil 7.8. ham ve doymuş GAC'nin SEM görüntüsünü göstermektedir. Ham hindistan cevizi kabuğu bazlı GAC, küçük gözenekleri ve çatlakları olan pürüzlü bir yüzeye sahiptir. GAC üretiminde doyurma işleminden sonra GAC üzerinde kalan fosfat veya diğer metal bileşikler nedeniyle bazı tuz partikülleri GAC yüzeyine dağılmış gibi görünmektedir.

DCF kalıntıları, harcanan GAC'nin SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir. Rejenerasyon işlemlerinden sonra, GAC yüzeyinde nispeten ek gözenekler ve çatlaklar tespit edilmiştir.

Rejenerasyon sonrası SEM görüntülerinde görüldüğü gibi adsorban üzerindeki DCF kalıntıları azalmıştır. Şekil 7.9.'da rejenere edilmiş GAC (ham GAC (a), doymuş GAC (b), HCl ile rejenere edilmiş GAC (c)) SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.10. Ham ve doymuş GAC'ın SEM görüntüleri (ham GAC (a), doymuş GAC (b))



Şekil 7.11. HCl, PS ve (PS+MW) ile rejenere edilmiş GAC'nin SEM görüntüleri (HCl ile rejenere edilmiş (a), (PS+MW) ile rejenere edilmiş (b), PS ile rejenere edilmiş (c))

GAC yüzeyindeki fonksiyonel gruplar FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 7.10.'da ham, doymuş ve rejenere aktif karbonlar üzerindeki çeşitli fonksiyonel grupları gösterilmektedir. Tablo 7.7.'de ise FTIR spektrumundaki bant aralıkları ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Ticari AC genellikle daha düşük yapısal karmaşıklığa sahiptir. Ham, doymuş ve rejenere AC'nin FTIR spektrumu incelendiğinde iki farklı farklılık olduğu gözlenmiştir. Birincisi, doymuş ve rejenere edilmiş AC'de DCF'yi yaklaşık 700-800 cm^{-1} aralığında karakterize eden piklerin varlığıdır.

1000 cm^{-1} 'in altında görülen pikler π (C-H) zirvelerine aittir. Bu bölgedeki piklerin DCF'nin π - π etkileşimi ile adsorpsiyonu ile oluştuğu söylenebilmektedir. Bu piklerin rejenerasyonla giderilemeyeceği gözlenmektedir.

FTIR spektrumu ile gözlemlenen ikinci önemli nokta, 1035 cm^{-1} (ham AC), 1072 cm^{-1} (rejenere AC) ve 1082,6 cm^{-1} (doymuş AC) 'de görülen piklerin yoğunluğundaki değişiktir. Piklerin yoğunluğu rejenere AC > ham AC > doymuş AC olarak sıralanmıştır. Bu aralıktaki pikler, fenolik CO ve OH ve primer alkol-OH ile ilişkili olması muhtemeldir. Bu bölgedeki piklerin DCF'nin elektrostatik etkileşim tarafından adsorpsiyonu ve desorpsiyonundan kaynaklandığı söylenebilmektedir.

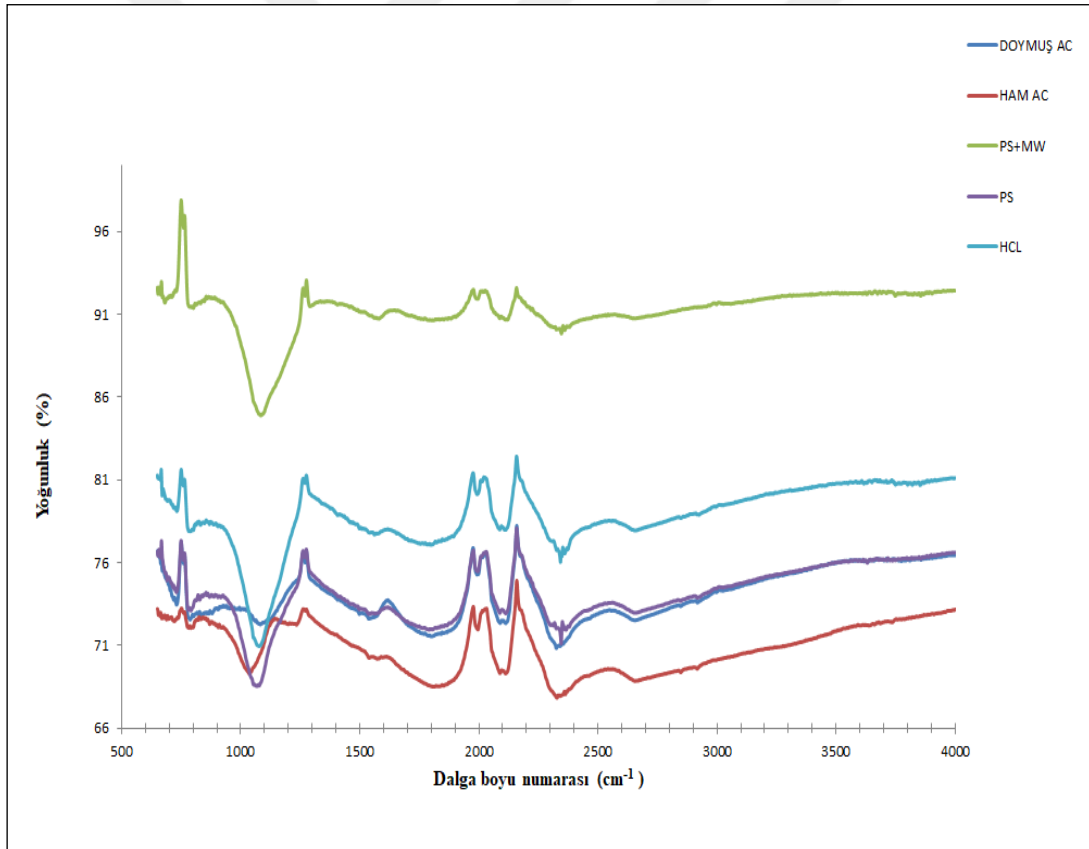
1035-1084 cm^{-1} 'deki yoğun bantlar, ham ve rejenere edilmiş GAC üzerinde alkol ve fenollerin varlığına işaret etmektedir. Doymuş DCF GAC'deki bu zirvenin yoğunluğu ham GAC'den önemli ölçüde daha düşük bulunmuştur. 800-700 cm^{-1} aralığındaki zirveler, benzen türevlerinde düzlem dışında bükülme nedeniyle C-H'nin varlığından kaynaklanabilmektedir.

1000 cm^{-1} ile 1800 cm^{-1} arasındaki geniş bantlar C-O ve C=O germe titreşimlerine atfedilebilmektedir. Ham AC karbon 1030-1070 dalga boyu arasında orta kuvvette eğilme titreşimi göstermektedir. Bu aralıkta doymuş AC ise zayıf pik göstermiştir. Rejenerasyon sonrası AC taramalarında yine bu aralıkta doymuş AC ye göre daha kuvvetli pikler mevcuttur.

Ham AC'de 600-800 dalga boyu arasında gözlenen zayıf pik muhtemelen C-H eğilmesinden kaynaklanmakta iken doymuş-AC de bu aralıktaki kuvvetli pikler muhtemelen diclofenak kaynaklı C-Cl bileşiklerini göstermektedir. Rejenerasyon işlemleri ile C-Cl bileşiklerini gösteren bu piklerde değişim olmamıştır.

Tüm AC ölçümlerinde 2150-2160 dalga boyu arası gözükten pikler Alkin gruplarından ($C\equiv C$) kaynaklanmaktadır ve durumunu korumuştur.

2035-2026 arası kuvvetli pikler tüm AC numunelerinde durumunu korumuştur. Ham AC de 1250-1280 dalga boyu aralığındaki zayıf pik aromatik bileşiklerden (C-N), esterlerden (C-O-C grupları) ya da fenollerden kaynaklanmaktadır. Aynı aralıktaki doymuş AC kuvvetli bir pik göstermiş olup, rejenerasyon sonrası AClerde aynı şekilde kuvvetli pik göstermektedir.



Şekil 7.12. Ham, doymuş ve rejener edilmiş GAC'ın FTIR spektrumları

Tablo 7.7. FTIR bant pozisyonları ve bant atamaları (Durna ve diğ., 2020).

Dalgaboyu numarası (cm ⁻¹)	Ham GAC	Doymuş- GAC	(PS+MW) rejenerasyon sonrası	PS rejenerasyon sonrası	HCl rejenerasyon sonrası
1030-1070	O-H, C-O, -C-O-C-, sülfonik asit- sülfosit (güçlü pik)	O-H, C-O, -C-O-C-, sülfonik asit- sülfosit (zayıf pik)	O-H, C-O, -C-O-C-, sülfonik asit- sülfosit (güçlü-yoğun pik)	O-H, C-O, -C-O-C-, sülfonik asit- sülfosit (güçlü-yoğun pik)	O-H, C-O, -C-O-C-, sülfonik asit- sülfosit (güçlü-yoğun pik)
600-800	C-H eğilmesi (zayıf pik)	C-H, C-Cl eğilmesi (güçlü pik)	C-H, C-Cl (güçlü pik)	C-H, C-Cl (güçlü pik)	C-H, C-Cl (güçlü pik)
2150-2160	Alkin (C≡C) (güçlü pik)	Alkinler (C≡C) (güçlü pik)	Alkinler (C≡C) (güçlü pik)	Alkinler (C≡C) (güçlü pik)	Alkinler (C≡C) (güçlü pik)
1250-1280	Aromatik bileşikler (C-N), esterler (C-O-C grupları), fenol eğilmesi) (zayıf pik)	Aromatik bileşikler (C-N), esterler (C-O-C grupları), fenol eğilmesi) (güçlü pik)	Aromatik bileşikler (C-N), esterler (C-O-C grupları), fenol eğilmesi) (güçlü pik)	Aromatik bileşikler (C-N), esterler (C-O-C grupları), fenol eğilmesi) (güçlü pik)	Aromatik bileşikler (C-N), esterler (C-O-C grupları), fenol eğilmesi) (güçlü pik)
2035-2026			N-H titreşimi (zayıf pik)		
1600-1650	N-H titreşimi (pik yok)	N-H titreşimi (güçlü pik)		N-H titreşimi (zayıf pik)	N-H titreşimi (zayıf pik)

8. TARTIŞMA

Bu çalışmada, öncelikli kirleticiler sınıfında AB tarafından değerlendirilen farmasötiklerden biri olan DCF'nin ticari hindistan cevizi kabuğu bazlı GAC ile adsorpsiyonu ve DCF ile doymuş GAC'ın rejenerasyon proseleri araştırılmıştır.

Aktif karbon ile DCF adsorpsiyonunun niteliği karakterize edilmiştir. Sucul çözeltideki DCF'nin iyonik formuna göre, DCF'nin GAC yüzeyine adsorpsiyonunda fiziksel ve esas olarak kimyasal kuvvetlerin etkili olduğu belirlenmiştir. DCF'nin GAC üzerine adsorpsiyon işleminin, heterojen yüzey yapısını ve endotermik olarak karakterize eden Freundlich ve Halsey izotermiyle uyumlu olduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyonda etkili olan tüm parametreler maksimum DCF adsorpsiyon verimliliği için optimize edilmiştir. Pareto analizi ve P değerlerine dayanarak, prosesi negatif yönde etkileyen en önemli parametrenin GAC boyutu olduğu belirlenmiştir. GAC boyutundaki bir artış DCF adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilerken GAC miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık parametrelerindeki bir artış DCF adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Optimum koşullar pH 4, GAC miktarı 0,5 g, başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L, sıcaklık 80 °C, adsorpsiyon süresi 20 dakika, karıştırma hızı 40 rpm ve GAC boyutu 1 (<1,40 mm) olarak elde edilmiştir. Optimum koşullarda, Taguchi deney tasarımındaki tüm adsorpsiyon verimlerinden daha yüksek bir değer olan %79,8 DCF adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Model tarafından tahmin edilen DCF adsorpsiyon verimliliği 79,06 olarak bulunmuştur. Optimizasyon deneyi ile elde edilen sonuç, model tahmini açısından %95 güven aralığı içindedir. DCF ile doymuş GAC'ın HCl ile rejenerasyonu, aynı anda minimum maliyetle maksimum adsorptif kapasite için optimize edilmiştir. Rejenerasyon işlemini etkileyen en etkili parametrenin, %75 etkiye sahip HCl dozu olduğu bulunmuştur.

Optimum koşullar ile yapılan doğrulama deneyi sonucunda 6,847 mg DCF/g GAC adsorpsiyon kapasitesi, 0,051 € deney maliyeti ve 7,26 MRSN bulunmuştur. Bulunan MRSN değeri, %95 güven düzeyinde model tahmin edilen 7,28 değeri ile uyumludur. Rejenerasyon kapasitesi toplam 16 rejenerasyondan sonra %47,1 azalmıştır.

MW+PS ve PS prosesleri ile de başarılı sonuçlar elde edilmiştir. PS rejenerasyon işleminde, $S_2O_8^{2-}$ anyonunun güçlü oksidan özelliği ve GAC'ın aktivatör özelliği etkili olurken, MW+PS prosesinde GAC'nin MW radyasyonunu adsorplama yeteneği ve $S_2O_8^{2-}$ 'nin MW aktivasyon yoluyla $SO_4^{\cdot-}$ üretme kabiliyeti etkili olmuştur.

(MW+PS) işleminin optimum çalışma parametreleri, 0,3 g PS dozu, 406 W MW gücü, 8 dakikalık rejenerasyon süresi ve 7 pH olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda 0,020 €/g GAC işletme maliyeti ile 9,8 mg DCF/g GAC adsorptif kapasitesi elde edilmiştir. Bu süreçte en etkili parametre %43,5 etkiye sahip PS dozu olduğu bulunmuştur.

PS işleminin optimum çalışma koşulları ise 1,5 g PS'lik PS dozu, 15 dakikalık rejenerasyon süresi ve 9 pH olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda 0,077 €/g GAC işletme maliyeti ile 5,0 mg DCF/g GAC adsorptif kapasitesi elde edilmiştir. Bu süreçte en etkili parametre %72,5 etkiye sahip PS dozu olmuştur. Rejenerasyon döngüsünün adsorptif kapasite üzerindeki etkisi incelendiğinde, literatürde belirtilen çalışmaların aksine, rejenere edilmiş GAC'ın adsorptif kapasitesi yaklaşık 6 rejenerasyon çevriminde ham GAC'ın adsorptif kapasitesinden daha yüksek bulunmuştur.

(MW+PS) ve PS rejenerasyon süreçlerinin 9. rejenerasyon döngülerinde, adsorptif kapasitede sırasıyla %79,5 ve %85,5 azalma tespit edilmiştir. Bu rejenerasyon süreçlerinin GAC'nin ömrünü azaltmadan uzun süreli kullanım sağlayabileceği öngörülmektedir.

Ham, doymuş ve rejenere edilmiş GAC, SEM ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Rejenerasyon işlemlerinden sonra, GAC yüzeyinde nispeten ek gözenekler ve çatlaklar tespit edilmiştir. Rejenerasyon sonrası SEM görüntülerinde görüldüğü gibi adsorban üzerindeki DCF kalıntıları azalmıştır.

Rejenerasyon işlemi, önemli bir kirletici olan DCF'nin giderilmesinde adsorpsiyon çok sık kullanılan bir yöntemdir. Karbonu atık olarak bertaraf etmek ekonomik açıdan bir kayıptır. Depolama alanlarında atık miktarını arttırmaktadır. Bu çalışmada uygulanan rejenerasyon prosesleri aktif karbon rejenerasyonunda etkinliğini kanıtlamıştır. Rejenerasyon döngülerinde adsorptif kapasite olumsuz yönde etkilenmemiştir.

KAYNAKLAR

- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y. (2017). Environmental Impact of Estrogens on Human, Animal and Plant Life: A Critical Review. *Environment International*, 99,107-119.
- Aktaş, Ö., Cecen, F. (2007). Bioregeneration of Activated Carbon: A Review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 257-272.
- Alwadani, N., Fatehi, P. (2018). Synthetic and Lignin-based Surfactants: Challenges and Opportunities. *Carbon Resources Conversion*, 1,126-138.
- Argun, M., Akkuş, M., Ates, H. (2020). Investigation of Micropollutants Removal From Landfill Leachate in a Full-scale Advanced Treatment Plant in Istanbul City, Turkey. *Science of The Total Environment*, 748,141423.
- Bagnis, S., Fitzsimons, MF., Snape, J., Tappin, A., Comber, S. (2018). Processes of Distribution of Pharmaceuticals in Surface Freshwaters: Implications for Risk Assessment. *Environmental Chemistry Letters*, 16,1193-1216.
- Barbosa, MO., Moreira, NFF., Ribeiro, AR., Pereira, MFR., Silva, AMT. (2016). Occurrence and Removal of Organic Micropollutants: An Overview of the Watch List of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94:257-279.
- Bazan, A., Nowicki, P., Pólrolniczak, P., Pietrzak, R. (2016). Thermal Analysis of Activated Carbon Obtained from Residue After Supercritical Extraction of Hops. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125,1199-1204.
- Becker, AM., Gerstmann, S., Frank, H. (2008). Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in the Sediment of the Roter Main River, Bayreuth, Germany. *Environmental Pollution* (Barking, Essex : 1987), 156,818-820.
- Becker, JC., Domschke, W., Pohle, T. (2004). Current Approaches to Prevent NSAID-Induced Gastropathy-COX Selectivity and Beyond. *Br J Clin Pharmacol*, 58,587-600.
- Bercic, G., Levec, J. (1996). Desorption of Phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. *Desorption Isotherms. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35,4619-4625.
- Bernal, V., Giraldo, L., Moreno-Piraján, JC. (2018). Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions, 4,62.
- Brack, W., ve ark. (2017). Towards the Review of the European Union Water Framework Directive: Recommendations for More Efficient Assessment and

Management of Chemical Contamination in European Surface Water Resources. *Sci Total Environ*, 576,720-737.

- Bradham, K., Wentzel, R. (2010). Scientific Issues in the U.S. EPA Framework for Metals Risk Assessment. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption —From Theory to Practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93,135-224.
- Darbre, PD., Harvey, PW. (2008). Paraben Esters: Review of Recent Studies of Endocrine Toxicity, Absorption, Esterase and Human Exposure, and Discussion of Potential Human Health Risks. *Journal of Applied Toxicology*, JAT 28,561-578
- Deegan, AM., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., Morrissey, A. (2011). Treatment Options for Wastewater Effluents from Pharmaceutical Companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8,649-666.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J-P., Giudice, LC., Hauser, R., Prins, GS., Soto, AM., Zoeller, RT., Gore, AC. (2009). Endocrine-disrupting Chemicals: an Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, 30,293-342.
- Durna, E., Erkişi, E., Genç, N. (2020). Regeneration of Diclofenac-spent Granular Activated Carbon by Sulphate Radical Based Methods: Multi-response Optimisation of Adsorptive Capacity and Operating Cost. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-15.
- El Gamal, M., Mousa, HA., El-Naas, MH., Zacharia, R., Judd, S. (2018). Bio-regeneration of Activated Carbon: A Comprehensive Review. *Separation and Purification Technology*, 197,345-359.
- Endrödi, B., Bencsik, G., Darvas, F., Jones, R., Rajeshwar, K., Janáky, C. (2017). Continuous-flow Electroreduction of Carbon Dioxide. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62,133-154.
- Farré, Ml., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D. (2008). Fate and Toxicity of Emerging Pollutants, their Metabolites and Transformation Products in the Aquatic Environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27,991-1007.
- Fent, K., Weston, AA., Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of Human Pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* (Amsterdam, Netherlands), 76,122-159.
- Foran, CM., Bennett, ER., Benson, WH. (2000). Developmental Evaluation of a Potential Non-steroidal Estrogen: Triclosan. *Marine Environmental Research*, 50,153-156.

- Genç, N., Durna, E., Erkişi, E. (2021). Optimization of the Adsorption of Diclofenac by Activated Carbon and the Acidic Regeneration of Spent Activated Carbon. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 83,396-408.
- Goldin, PR., Gross, JJ. (2010). Effects of Mindfulness-based Stress Reduction (MBSR) on Emotion Regulation in Social Anxiety Disorder. *Emotion (Washington, DC)*, 10,83-9.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, PF., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, HC., Jørgensen, SE. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review. *Chemosphere*, 36,357-393.
- He, BS., Wang, J., Liu, J., Hu, XM. (2017). Eco-pharmacovigilance of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs: Necessity and Opportunities. *Chemosphere*, 181,178-189.
- Heberer, T., Stan, HJ. (1997). Determination of Clofibric Acid and N-(Phenylsulfonyl)-Sarcosine in Sewage, River and Drinking Water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 67,113-124.
- Hignite, C., Azarnoff, DL. (1977). Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent. *Life Sciences*, 20,337-341.
- Hu, J., Liao, J., Sathanoori, M., Kochmar, S., Sebastian, J., Yatsenko, SA., Surti, U. (2015). CNTN6 Copy Number Variations in 14 Patients: a Possible Candidate Gene for Neurodevelopmental and Neuropsychiatric Disorders. *Journal of Neurodevelopmental Disorders*. 7:26.
- Issac, MN., Kandasubramanian, B. (2021). Effect of Microplastics in Water and Aquatic Systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 28,19544-19562.
- Jareteg, A., Maggiolo, D., Thunman, H., Sasic, S., Ström, H. (2021). Investigation of Steam Regeneration Strategies for Industrial-scale Temperature-swing Adsorption of Benzene on Activated Carbon. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 167,108546.
- Jia, Q., Wang, J., Yan, F., Wang, Q. (2021). A QSTR Model for Toxicity Prediction of Pesticides Towards *Daphnia Magna*. *Chemosphere*, 132980.
- Jiang, J-Q., Zhou, Z., Sharma, VK. (2013). Occurrence, Transportation, Monitoring and Treatment of Emerging Micro-pollutants in Waste Water — A Review from Global Views. *Microchemical Journal*, 110,292-300.
- Johnson, C. (2004). Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. J. W. Birkett and J. N. Lester, eds. 2003. Lewis Publishers/CRC

Press, Boca Raton, FL. 295 pp. \$99.95 Hardcover. *Environmental Practice*, 6,325-326.

- Kaur, H., Hippargi, G., Pophali, GR., Bansiwali, AK. (2019). 6 - Treatment Methods for Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Domestic Wastewater. In: Prasad MNV, Vithanage M, Kapley A (eds) *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, Butterworth-Heinemann, pp 129-150.
- Komolafe, O., Mrozik, W., Dolfing, J., Acharya, K., Vassalle, L., Mota, CR., Davenport, R. (2021). Occurrence and Removal of Micropollutants in Full-scale Aerobic, Anaerobic and Facultative Wastewater Treatment Plants in Brazil. *Journal of Environmental Management*, 287,112286.
- Kunz, PY., Fent, K. (2006). Multiple Hormonal Activities of UV Filters and Comparison of in Vivo and in Vitro Estrogenic Activity of Ethyl-4-aminobenzoate in Fish. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 79,305-324.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the Aquatic Environment-a Review-part I. *Chemosphere*, 75,417-434.
- Küster, A., Adler, N. (2014). Pharmaceuticals in the Environment: Scientific Evidence of Risks and Its Regulation. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, 369,20130587.
- Kwarciak-Kozłowska, A. (2019). Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products by Ozonation, Advance Oxidation Processes, and Membrane Separation. pp 151-171.
- Lee, K., Ashton, MC. (2004). Psychometric Properties of the HEXACO Personality Inventory. *Multivariate Behavioral Research*, 39,329-358.
- Leusch, FDL. ve ark. (2018). Analysis of Endocrine Activity in Drinking Water, Surface Water and Treated Wastewater from Six Countries. *Water Research*, 139,10-18.
- Levy, CW., Roujeinikova, A., Sedelnikova, S., Baker, PJ., Stuitje, AR., Slabas, AR., Rice, DW., Rafferty, JB. (1999). Molecular Basis of Triclosan Activity. *Nature*, 398,383-384.
- Loos, R., Gawlik, BM., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G. (2009). EU-wide Survey of Polar Organic Persistent Pollutants in European River Waters. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 157,561-568.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, HH., Nghiem, LD., Hai, FI., Zhang, J., Liang, S., Wang, XC. (2014). A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and their Fate and Removal During Wastewater Treatment. *The Science of the Total Environment*, 473-474,619-641.

- Mayer, P., Reichenberg, F. (2006). Can Highly Hydrophobic Organic Substances Cause Aquatic Baseline Toxicity and Can They Contribute to Mixture Toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25,2639-2644.
- McClellan, K., Halden, RU. (2010). Pharmaceuticals and Personal Care Products in Archived U.S. Biosolids from the 2001 EPA National Sewage Sludge Survey. *Water research*, 44,658-668.
- McQuillan, RV., Stevens, GW., Mumford, KA. (2018). The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 355,34-49.
- Menapace, HM., Diaz, N., Weiss, S. (2008). Electrochemical Treatment of Pharmaceutical Wastewater by Combining Anodic Oxidation with Ozonation. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 43,961-968.
- Mistar, EM., Alfatah, T., Supardan, MD. (2020). Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Bambusa Vulgaris Striata Using Two-step KOH Activation. *Journal of Materials Research and Technology*, 9,6278-6286.
- Mojoudi, N., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Shariatmadari, H., Belver, C., Bedia, J. (2019). Phenol Adsorption on High Microporous Activated Carbons Prepared from Oily Sludge: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Scientific Reports*, 9,19352.
- Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O. (2009). Occurrence and Fate of Pharmaceutical Products and by-products, from Resource to Drinking Water. *Environment International*, 35,803-814.
- Moore, N., Pollack, C., Butkerait, P. (2015). Adverse Drug Reactions and Drug-drug Interactions with Over-the-counter NSAIDs. *Ther Clin Risk Manag*, 11,1061-1075.
- Nowak-Węgrzyn, A., Katz, Y., Mehr, SS., Koletzko, S. (2015). Non-IgE-mediated Gastrointestinal Food Allergy. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 135,1114-1124.
- O'Flynn, D., Lawler J, Yusuf A, Parle-McDermott A, Harold D, Mc Cloughlin T, Holland L, Regan F, White B (2021) A Review of Pharmaceutical Occurrence and Pathways in the Aquatic Environment in the Context of a Changing Climate and the COVID-19 Pandemic. *Analytical Methods : Advancing Methods and Applications*, 13,575-594.
- Oaks, JL., Gilbert, M., Virani, MZ., Watson, RT., Meteyer, CU., Rideout, BA., Shivaprasad, HL., Ahmed, S., Chaudhry, MJ., Arshad, M., Mahmood, S., Ali,

- A., Khan, AA. (2004). Diclofenac Residues as the Cause of Vulture Population Decline in Pakistan. *Nature*, 427,630-633.
- Ollers, S., Singer, HP., Fässler, P., Müller, SR. (2001). Simultaneous Quantification of Neutral and Acidic Pharmaceuticals and Pesticides at the Low-ng/l Level in Surface and Waste Water. *Journal of Chromatography, A* 911,225-234.
- Petrovic, O., Fallenböck, M., Kittl, C., Wolkingner, T. (2003). *Vertrauen in Digitale Transaktionen. Wirtschaftsinformatik*, 45,53-66.
- Rao, SN. (2018). Chapter 5 - Adsorption. In: Ball V (ed) Interface Science and Technology, Vol 21. *Elsevier*, pp 251-331.
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., Iqbal, HMN. (2019). Environmentally-Related Contaminants of High Concern: Potential Sources and Analytical Modalities for Detection, Quantification, and Treatment. *Environment International*, 122,52-66.
- Richardson, SD., Ternes, TA. (2005). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 77,3807-3838.
- Ruhoy, IS., Daughton, CG. (2008). Beyond the Medicine Cabinet: an Analysis of where and why Medications Accumulate. *Environment International*, 34,1157-1169.
- Saleem, J., Shahid, UB., Hijab, M., Mackey, H., McKay, G. (2019). Production and Applications of Activated Carbons as Adsorbents from Olive Stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9,775-802.
- Saleh, IA., Zouari, N., Al-Ghouti, MA. (2020). Removal of Pesticides from Water and Wastewater: Chemical, Physical and Biological Treatment Approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 19,101026.
- Sathishkumar, P., Meena, RAA., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., Gu, FL. (2020a). Occurrence, Interactive Effects and Ecological Risk of Diclofenac in Environmental Compartments and Biota - A Review. *The Science of the Total Environment*, 698,134057.
- Sathishkumar, P., Meena, RAA., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., Gu, FL. (2020b). Occurrence, Interactive Effects and Ecological Risk of Diclofenac in Environmental Compartments and Biota - A Review. *Science of The Total Environment*, 698,134057.
- Schenk, RK., Buser, D. (1998). Osseointegration: a Reality. *Periodontology*, 2000 17,22-35.
- Schröder, P. ve ark. (2016). Status of Hormones and Painkillers in Wastewater Effluents Across Several European States—considerations for the EU Watch List

Concerning Estradiols and Diclofenac. *Environmental Science and Pollution Research*, 23,12835-12866.

- Singer, H., Müller, S., Tixier, C., Pillonel, L. (2002). Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments. *Environmental Science & Technology*, 36,4998-5004.
- Singh, B., Daneshvar, C. (2010). Plasmodium Knowlesi Malaria in Malaysia. *The Medical Journal of Malaysia*, 65,166-172.
- Sliney, DH. (2016). What is Light? The Visible Spectrum and Beyond. *Eye*, 30,222-229.
- Ternes, TA. (1998). Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the Occasion of His 70th Birthday.1. *Water Research*, 32,3245-3260.
- Thomas, PM., Foster, GD. (2005). Tracking Acidic Pharmaceuticals, Caffeine, and Triclosan Through the Wastewater Treatment Process. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24,25-30.
- Tijani, JO., Fatoba, OO., Babajide, OO., Petrik, LF. (2016). Pharmaceuticals, Endocrine Disruptors, Personal Care Products, Nanomaterials and Perfluorinated Pollutants: a Review. *Environmental Chemistry Letters*, 14,27-49.
- Ustinov, EA., Do, DD., Fenelonov, VB. (2006). Pore Size Distribution Analysis of Activated Carbons: Application of Density Functional Theory Using Nongraphitized Carbon Black as a Reference System. *Carbon*, 44,653-663.
- Vandenberg, LN. ve ark. (2012). Hormones and Endocrine-disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. *Endocrine Reviews*, 33,378-455.
- Wacławek, S. ve ark. (2017). Chemistry of Persulfates in Water and Wastewater Treatment: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 330,44-62.
- Yilmaz, B., Asci, A., Palabiyik, SS. (2011). HPLC Method for Determination of Diclofenac in Human Plasma and Its Application to a Pharmacokinetic Study in Turkey. *Journal of Chromatographic Science*, 49,422-427.
- Ying, G-G., Williams, B., Kookana, R. (2002). Environmental Fate of Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates-A Review. *Environment International*, 28,215-226.
- Yuen, FK., Hameed, BH. (2009). Recent Developments in the Preparation and Regeneration of Activated Carbons by Microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*, 149,19-27.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Durna, E., **Erkişi, E.**, Genç, N. (2020). Regeneration of Diclofenac-spent Granular Activated Carbon by Sulphate Radical Based Methods: Multi-response Optimisation of Adsorptive Capacity and Operating Cost. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.

Genç, N., Durna, E., **Erkişi, E.** (2021). Optimization of the Adsorption of Diclofenac by Activated Carbon and the Acidic Regeneration of Spent Activated Carbon. *Water Sci Technol.*,83(2), 396–408.



ÖZGEÇMİŞ

2014 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2019 yılında mezun oldu. 2019-2022 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.

