T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROKİRLETİCİLERLE YÜKLENMİŞ AKTİF KARBONUN BİYOREJENERASYONU

Fatma AKGÜN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. İlda VERGİLİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 22.10.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. GÜLSÜM YILMAZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. YASEMİN KAYA
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. ÖZGÜR AKTAŞ
İstanbul Medeniyet Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 114Y192 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle her konuda destek olan değerli hocalarım Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ'a ve Prof. Dr. İlda VERGİLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca bilgi ve görüşleriyle tezime katkı sağlayan Doç. Dr. Yasemin KAYA, Doç. Dr. Zeren Beril ÖZÇELEP ve Prof. Dr. Özgür AKTAŞ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın başlanmasından sonuna kadar yardımlarını esirgemeyen ve destekleyen değerli arkadaşlarım Gulimila YALİMAİ, İrem ASLIM, Gökhan BALCIOĞLU ve İnci KAHRAMAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimin en başından beri her zaman birlikte olduğumuz, maddi ve manevi her zaman dayanışma içerisinde olduğumuz "Yüksek Çevreciler" grubunda bulunan tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi tüm imkânları sağlayan ve sabırla destekleyen çok kıymetli ailem annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ekim 2019 Fatma AKGÜN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ 1
1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI 2
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. ADSORPSİYON 3
2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizması 3
2.1.2. Adsorpsiyon Türleri 3
2.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri 5
2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği 7
2.1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 8
2.2. DESORPSİYON 9
2.3. ATIKSU ARITIMINDA AKTİF KARBON 10
2.4. ATIKSU ARITIMINDA İLAÇ AKTİF MADDE 11
2.4.1. Birincil Arıtım 12
2.4.2. İkincil Arıtım 13
2.4.3. Üçüncül Arıtım 13
2.5. MİKROKİRLETİCİLER 14
2.6. İLAÇ AKTİF MADDELER 15
2.6.1. İlaç Aktif Madde Önemi ve Kullanım Alanları 15
2.6.2. İlaç Aktif Maddelerin Çevreye Etkileri 15
2.7. BİYOREJENERASYON 17
2.7.1. Biyorejenerasyon Tanımı 17
2.7.2. Biyorejenerasyon Adımları 18

3. MALZEME VE YÖNTEM 19
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELERİN ÖZELLİKLERİ 19
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Toz Aktif Karbon 19
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Mikrokitleticiler 19
3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ 21
3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 23
3.4. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI 24
3.4.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon 24
3.5. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN PARÇALANABİLİRLİK ÇALIŞMALARI 26
3.5.1. Abiyotik Ortamda Parçalanabilirlik Çalışmaları 26
3.6. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI 26
3.6.1. Aktif Karbon Doyurma 26
3.6.2. Doymuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonu 26
3.6.3. Çamura Adsorpsiyon 27
3.6.4. Post-Adsorpsiyon 27
3.6.5. Biyorejenerasyon Ölçülmesi 28
4. BULGULAR 29
4.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 29
4.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması 29
4.1.1.1. DIC 29
4.1.1.2. SMX 29
4.1.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması 30
4.1.2.1. DIC 30
4.1.2.2. SMX 30
4.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri 31
4.1.3.1. DIC 31
4.1.3.2. SMX 33
4.1.4. Adsorsiyon Kinetiği 36
4.1.4.1. DIC 36
4.1.4.2. SMX 36
4.2. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI 37
4.2.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon 37
4.2.1.1. DIC 37
4.2.1.2. SMX 38

4.2.2. Kümülatif Desorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermleri 39
4.2.2.1. DIC *40*
4.2.2.2. SMX *40*
4.3. İLAÇ AKTİF MADDELERİN PARÇALANABİLİRLİK ÇALIŞMALARI 41
4.3.1. Abiyotik Parçalanabilirlik Çalışmaları 41
4.3.1.1. DIC *41*
4.3.1.2. SMX *42*
4.4. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI 43
4.4.1. Aktif Karbon Doyurma 43
4.4.1.1. DIC *43*
4.4.1.2. SMX *43*
4.4.2. Doymuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonu 43
4.4.2.1. DIC *43*
4.4.2.2. SMX *44*
4.4.3. Çamura Adsorpsiyon 45
4.4.3.1. DIC *45*
4.4.3.2. SMX *46*
4.4.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon 47
4.4.4.1. DIC *47*
4.4.4.2. SMX *48*
4.4.5. Biyorejenerasyon Ölçülmesi 49
4.4.5.1. DIC *49*
4.4.5.2. SMX *49*
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 51
KAYNAKLAR 53
EKLER 56
ÖZGEÇMİŞ 57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Çözelti içerisinde adsorban partikülü (Mckay, 1996) 4

Şekil 2.2: Hastane Atıksu Arıtımında Olabilecek Senaryolar (Pauwels ve Verstraete, 2006) 12

Şekil 3.1: DIC 1-10 mg/L konsantrasyon – UV 272 nm'de absorban ilişkisi 22

Şekil 3.2: DIC 10-30 mg/L konsantrasyon – UV 272 nm'de absorban ilişkisi 22

Şekil 3.3: SMX 0,25-5 mg/L konsantrasyon – UV 267 nm'de absorban ilişkisi 22

Şekil 3.4: SMX 5-17,5 mg/L konsantrasyon – UV 267 nm'de absorban ilişkisi 23

Şekil 4.1: DIC denge konsantrasyonun (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%) 29

Şekil 4.2: SMX denge konsantrasyonun (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%) 30

Şekil 4.3: DIC denge konsantrasyonunun (C_e) farklı TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri (%) 30

Şekil 4.4: SMX denge konsantrasyonunun (C_e) farklı TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri (%) 31

Şekil 4.5: Birim TAK başına tutulan DIC miktarının (q_e) değişimi 32

Şekil 4.6: DIC adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli 32

Şekil 4.7: DIC adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 İzoterm modeli 32

Şekil 4.8: DIC adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 İzoterm modeli 33

Şekil 4.9: Birim TAK başına tutulan SMX miktarının (qe) değişimi 34

Şekil 4.10: SMX adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli 34

Şekil 4.11: SMX adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 İzoterm modeli 35

Şekil 4.12: SMX adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 İzoterm modeli 35

Şekil 4.13: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği - DIC 36

Şekil 4.14: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği - SMX 37

Şekil 4.15: DIC farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi.....38

Şekil 4.16: SMX farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi.....39

Şekil 4.17: Farklı pH'larda DIC kümülatif desorpsiyon: **(a)** Denge konsantrasyonlarının **(b)** kümülatif denge konsantrasyonlarının desorpsiyon süresince değişimleri 40

Şekil 4.18: Farklı pH'larda SMX kümülatif desorpsiyon: **(a)** Denge konsantrasyonlarının **(b)** kümülatif denge konsantrasyonlarının desorpsiyon süresince değişimleri 41

Şekil 4.19: Farklı pH değerlerinde DIC'nin abiyotik parçalanabilirliği 42

Şekil 4.20: Farklı pH değerlerinde SMX'in abiyotik parçalanabilirliği.....42

Şekil 4.21: DIC'nin konsantrasyon değişimi 44

Şekil 4.22: DIC'nin KOİ değişimi 44

Şekil 4.23: SMX'in konsantrasyon değişimi.....45

Şekil 4.24: SMX'in KOİ değişimi.....45

Şekil 4.25: Çamur adsorpsiyonunda DIC denge konsantrasyonunun (C_e) zamanla değişimi 46

Şekil 4.26: Çamur adsorpsiyonunda SMX denge konsantrasyonunun (C_e) zamanla değişimi 47

Şekil 4.27: DIC'in post-adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonunun ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi.....48

Şekil 4.28: SMX'in post-adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonunun ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi.....48

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar 4

Tablo 2.2: Sucul ortamdaki bazı mikrokirletici türleri ve ortalama-maksimum konsantrasyonları (Eren, 2018) 16

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri 19

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları 19

Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan DIC ilaç aktif maddesinin özellikleri ve moleküler formülleri 20

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan SMX ilaç aktif maddesinin özellikleri ve moleküler formülleri 21

Tablo 3.5: Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8) 27

Tablo 3.6: İz element çözeltisi kompozisyonu 27

Tablo 4.1: DIC adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen değerler 33

Tablo 4.2: SMX adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen değerler 35

Tablo 4.3: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği katsayıları - DIC 36

Tablo 4.4: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği katsayıları - SMX 37

Tablo 4.5: Farklı pH değerlerinde TAK - DIC desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı 38

Tablo 4.6: Farklı pH değerlerinde TAK-SMX desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı 39

Tablo 4.7: DIC çamura adsorplanan giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi 46

Tablo 4.8: SMX çamura adsorplanan giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi 47

Tablo 4.9: DIC için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi 49

Tablo 4.10: Biyorejenerasyon mekanizmasına katkısı 49

Tablo 4.11: SMX için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi 49

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

A : Tempkin izoterm sabiti
B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit
b_T : sıcaklığa bağlı sabit
C_S : Çözünen doygunluk derişimi
C_o : Madde Başlangıç Konsantrasyonu
C_e : Adsorplanmadan Çözeltide Kalan Madde Konsantrasyonu
m : TAK Dozu
V : Numune Hacmi
W : TAK Miktarı
R : Giderim Yüzdesi
q_e : Birim Adsorban üzerine Adsorplanan Adsorbat Miktarı.
qmax : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi
Q^o : Yüzeyde Tam Bir Tek Tabaka Oluşturmak İçin, Adsorbanın Birim Ağırlığı Başına Adsorplanan Bileşen Miktarı
K_L : Langmuir Sabiti
K_f : Freundlich Sabiti
R_L : Langmuir Sabiti
R^2 : Regresyon Katsayısı
n : Freundlich Üssü
Qreg : Post Adsorpsiyon Aşamasında Birim TAK Başına Adsorbe Edilen Adsorbat Miktarı
Ɛ : Ortalama Yüzde Hata

Kısaltmalar **Açıklama**

AKM : Askıda Katı Madde
AOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
BAK : Biyolojik Aktif Karbon
BET : Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi
CBZ : Karbamazepin
DIC : Diklofenak
EDC : Endokrin Bozucu Maddeler
GAK : Granül Aktif Karbon
HRT :Hidrolik Bekletme Süresi
İAM :İlaç Aktif Madde
ICM : İyotlu Röntgen Kontrast Maddesi
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR : Membran Biyoreaktör
MF : Mikrofiltrasyon
PAR : Parasetamol
PPCP : İlaç ve Kişisel Bakım Ürünleri.
RO : Ters osmoz
SBR **:** Ardışık Kesikli Reaktör

SMX **:** Sülfametoksazol
SRT : Çamur Yaşı
TAK : Toz Aktif Karbon
TCE :Trikloroetilen
TCEP : Tris(2-chloroethyl) PhosphateTris(2-kloroetil) Fosfat.
TCPP : Tris (Chloroisopropyl) Phosphate
TP : Toplam Fosfor
UAKM :Uçucu Askıda Katı Madde
UF : Ultrafiltrasyon
UV : Ultraviyole

ÖZET

MİKROKİRLETİCİLERLE YÜKLENMİŞ AKTİF KARBONUN BİYOREJENERASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma AKGÜN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

II. Danışman : Prof. Dr. İlda VERGİLİ

Bu tez çalışmasında, seçilen Diklofenak (DIC) ve Sülfametoksazol (SMX) maddeleri ile abiyotik ve biyotik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. DIC ve SMX'in toz aktif karbon (TAK) ile yüklenmiş biyorejenerasyon deneylerinde, gerçek hastane atıksuyu ile işletilen çamur yaşı 10 gün olan kontrol membran biyoreaktöründen alınan 500 mg/L'lik aktif çamurla gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında DIC ve SMX için sırasıyla uygun miktarı 0,15 g – 0,2 g, uygun temas süresi 24 saat – 4 saat olarak belirlenmiştir. DIC ve SMX için uygun adsorpsiyon izoterm modelleri (sırasıyla Langmuir Tip 2 ve Freundlich) ve kinetiği modelleri (her iki madde içinde yalancı 2. derece) belirlenmiştir. Çamura adsorpsiyon giderim verimi DIC için %16,5, SMX için %12 olarak elde edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda biyorejenerasyon verimleri DIC için %32,9 olarak hesaplanmış, çamura adsorpsiyon inhibitörsüz gerçekleştirildiği için SMX ilaç aktif maddesinde biyorejenerasyon hesaplanamamıştır.

Ekim 2019, 72 sayfa.

Anahtar kelimeler: Toz Aktif karbon, Adsorpsiyon, Biyorejenerasyon, Diklofenak, Sülfametoksazol

SUMMARY

BIOREGENERATION OF ACTIVATED CARBON LOADED WITH MICROPOLLUTANTS

M.Sc. THESIS

Fatma AKGÜN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

Co-Supervisor : Prof. Dr. İlda VERGİLİ

In this thesis, the selected Diclofenac (DIC) and Sulfamethoxazole (SMX) abiotic and biotic experimental studies were performed with matter. In biorejeneration experiments of DIC and SMX loaded with powdered activated carbon (PAC), actual hospital operating with wastewater sludge age of 10 days that taken from the control membrane bioreactor 500 mg / L activated sludge were performed. Adsorpsion studies of activated carbon, for DIC and SMX, the appropriate amount was 0,15 g – 0,2 g and appropriate contact time was 24 hours – 4 hours, respectively. Suitable adsorption isotherm models for DIC and SMX (Langmuir Type 2 and Freundlich respectively) and kinetics models (pseudo-second order in both substances) were determined. Adsorption removal efficiency for sludge was 16,5% for DIC and 12% for SMX. As a result of the researches, bioregeneration yields were calculated as 32,9% for DIC and since adsorption to sludge was carried out without inhibitor, bioregeneration of SMX drug active substance could not be calculated.
October 2019, 72 pages.

Keywords: Powdered Activated Carbon, Adsorption, Bioregeneration, Diclofenac, Sulfametoxazole

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Aktif karbon adsorpsiyonu gerek su arıtımında gerekse atıksu arıtımında çeşitli amaçlarla oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon; atıksudan fenoller, uçucu yağ asitleri, aromatik ve alifatik organik madde, renk ve KOİ/BOİ giderimi için kullanılmaktadır. Aktif karbonun biyolojik arıtmayı takiben granül aktif karbon (GAK) filtreleri şeklinde kullanımı olduğu gibi mikroorganizmalarla birlikte kullanımı da söz konusudur. Bu uygulamada GAK veya toz aktif karbon (TAK) aktif çamura ilave edilmektedir. Hangi uygulamada kullanılırsa kullanılsın, bir süre sonra aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi dolmaktadır ve değiştirilmesi veya rejenere edilmesi gerekmektedir. Aktif çamura eklenen TAK'ın rejenerasyonu oldukça zor ve pahalı olduğu gibi çamurdan ayırmak da problem oluşturduğu için genellikle atılmaktadır (de Jonge ve diğ., 1996). Adsorplanan organik maddelerin biyodegradasyonu, kapasitesi dolmuş aktif karbonların rejenerasyonu için bir alternatif olarak ortaya konmuştur. Bu prosese literatürde '*biyorejenerasyon'* denmektedir. Biyorejenerasyon, biyolojik arıtma ve aktif karbon-adsorpsiyon arıtma proseslerinin bir arada gerçekleştiği bir olaydır. Biyorejenerasyon, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin mikroorganizmalarca yenilenmesi olarak tanımlanmaktadır.

Çağımızda çok sayıda sentetik madde üretilmekte ve gerek ticari faaliyetlerden gerekse insanlar tarafından doğrudan veya dolaylı kullanımının ardından µg/ng seviyesinde atıksulara ve oradan da çevreye ulaşmaktadır. Çoğunun çevreye toksik etkisinin bilinmediği yaklaşık 100.000 madde bu kapsamda mikrokirletici olarak tanımlanmaktadır. Pestisitler, ilaç aktif maddeleri, kozmetik ürünleri, parfümler ve benzeri pek çok madde bu sınıfa girmektedir. Merkezi atıksu arıtma tesisleri temel olarak karbon ve nutrient giderimi amacıyla tasarlandıklarından; mikrokirleticilerin çoğunu tamamen arıtamazlar. Aktif çamur sistemine aktif karbon ilavesi de, gerek sistemin çamurunun kalitesini arttırmak gerekse mikrokirletici giderimini iyileştirmek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu kapsamda mikrokirleticilerin aktif karbon ilaveli sistemlerde arıtım mekanizmalarını ortaya koymak önemlidir. Fenoller, benzoik asit ve çeşitli aromatik bileşikler ile yüklenmiş aktif karbonun

biyorejenerasyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur (de Jonge ve diğ., 1996; Vinitnantharat ve diğ., 2001; Aktaş ve Çeçen, 2006) ancak, mikrokirleticiler ile yüklenmiş aktif karbonların biyorejenerasyonları ile ilgili çalışmalar literatürde kısıtlıdır (Speitel ve Digiano, 1987).

1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu tez çalışmasında, belirlenen iki mikrokirletici ile yüklenmiş olan toz aktif karbonun biyorejenerasyonunun araştırılması amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasının desteklendiği 114Y192 numaralı 'Hastane atıksularının karakterizasyonu ve toz aktif karbon (TAK) ilaveli membran biyoreaktör (MBR)'de arıtımı' başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Hastanesi'nden alınan atıksularda ilaç aktif maddelerinin analizi yapılmış ve TAK ilavesiz ve ilaveli MBR'lerde bu ilaç aktif maddelerinin giderimi incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında, evsel atıksu, yeraltı ve yerüstü sularda sıkça rastlanan hemen hemen her ülkede oldukça yaygın kullanılan ağrı kesici ilaç olarak kullanılan Diklofenak (DIC) ve bir antibiyotik ilaç aktif maddesi olan Sülfametoksazol (SMX) seçilmiştir. Adsorpsiyon – desorpsiyon çalışmaları belirlenen mikrokirleticiler ile yapıldıktan sonra biyorejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Biyorejenerasyon denemeleri abiyotik ve biyotik olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Tezin ilk aşamasında toz aktif karbon kullanılarak belirlenen mikrokirleticiler ile adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları (abiyotik adsorpsiyon – desorpsiyon deneyleri) yapılarak; uygun temas süresi ve uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu aşamada elde edilen adsorpsiyon verileri izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiş ve mikrokirleticilerin aktif karbona adsorpsiyon mekanizmaları ortaya konmuştur. Tezin ikinci aşamasında biyotik çalışmaları yürütmek amacıyla biyorejenerasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyorejenerasyon deneyi aktif karbon doyurma, biyorejenerasyon süreci, post-adsorpsiyon, aktif karbon desorpsiyonu ve çamura adsorpsiyondan oluşan 5 deneysel adımda yürütülmüştür. Reaktör, işletilerek ve giderim verimi mikrokirletici konsantrasyonu ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile izlenmiştir. Bu süre sonunda reaktörden alınan aktif karbon ile tekrar adsorpsiyon denemeleri yürütülmüş ve biyorejenerasyon ile aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin ne kadar arttırıldığı ortaya konmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

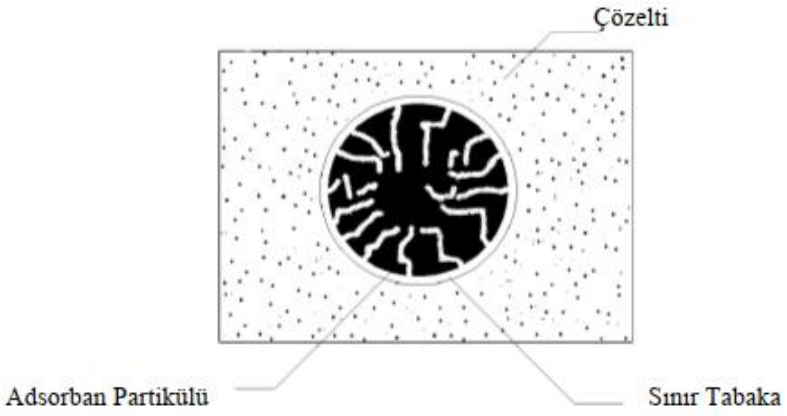
Adsorpsiyon, iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde belirli bileşenlerin tutunduğu çözeltide bulunan maddelerin biriktirilmesi işlemidir. Adsorpsiyon işleminde yüzeyine tutunulan madde adsorban (adsorbent), yüzeyde tutunan madde ise adsorbat (adsorplanan) olarak adlandırılmaktadır.

2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş halde bulunan gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altındaki bir atom veya molekül bulunmaktadır. Molekülü çeken iç kuvvetin dış kuvvetten daha büyük olması gerekmektedir. Bu sebeple molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Katı yüzeydeki doyurulmamış atomlar tarafından çekilen, çözünmüş ya da gaz haldeki moleküller dengelenmemiş yüzey kuvvetleri tarafından dengelenmektedir. Böylece gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile katı maddenin yüzey gerilimi küçülmektedir. Dolayısıyla sistemin yüzey enerjisinin azalması kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Sistemin serbest enerjisindeki azalma, adsorpsiyonunun kendiliğinden oluşmasını sağlamaktadır (Savcı, 2010).

2.1.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun temel prensibi ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon işleminde büyük önem taşımaktadır. Katı yüzeydeki adsorpsiyon sırasında, adsorpsiyon verimi açısından katı-sıvı karışımlı çözeltideki maddelerin konsantrasyonları arasındaki oranı önemlidir (Savcı, 2005). Çözelti içindeki adsorban partikülünün görünümü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Çözelti içerisinde adsorban partikülü (Mckay, 1996)

Adsorpsiyon işlemi, adsorban ve adsorbant arasındaki etkileşime göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak meydana gelmektedir.

Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim kuvvetleri sonucunda kendiliğinden veya zayıf Van der Walls kuvvetleriyle gerçekleşmektedir. Adsorplayan madde ile adsorplanan madde arasındaki zayıf bağlar nedeniyle, adsorplanan madde yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için düşük sıcaklık olması yeterlidir ve genellikle tersinirdir. Rejenerasyonu kolay ve aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 mj/mol) (Savcı, 2005; Vergili, 2006).

Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon adsorplayan ve adsorplanan maddeler arasındaki daha kuvvetli bağların etkisiyle oluşur. Yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleşmektedir. Bağlar arasındaki çekim kuvveti tek tabaka da daha güçlü olduğundan tersinmezdir. Aktivasyon enerji yüksektir (10-50 mj/mol) (Savcı, 2005; Vergili, 2006). Kimyasal adsorpsiyon ile fiziksel adsorpsiyon arasında belirgin bir fark olmamakla birlikte Tablo 2. 1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

Fiziksel Adsorpsiyon	**Kimyasal Adsorpsiyon**
➢ Zayıf Van Der Waals bağlarıdır. ➢ Tamanen tersinirdir. ➢ Adsorbe olan molekül yüzey üzerinde hareket halindedir. ➢ Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den küçüktür. ➢ Aktivasyon enerjisi düşüktür. ➢ Sıcaklık ile azalır.	➢ Kuvvetli kimyasal bağlardır. ➢ Tersinmezdir. ➢ Adsorbe olan molekül yüzey üzerinde hareket etmez. ➢ Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den büyüktür. ➢ Aktivasyon enerjisi yüksektir. ➢ Sıcaklık ile artar.

İyonik Adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonik özelliklere sahip adsorbatın yüzeydeki yüklü bölgelere tutulması işlemidir. Seçimli olarak maddelerin iyonik kuvvetleri ve moleküllerin büyüklüğüne göre oluşmaktadır. İyonik adsorpsiyonu ortamın iyonik şiddeti ve pH'ı etkiler (Vergili, 2006).

2.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorbatın derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Denge durumunda sabit sıcaklıkta çözeltide adsorplanmadan kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütlesinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek **adsorpsiyon izotermi** adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve Tempkin İzotermleridir (Savcı, 2010).

Langmuir İzotermi: Langmuir izotermi, basit ve fiziksel olarak üç temel prensip üzerine kurulmuş bir adsorpsiyondur. Bu prensipler,

1) Adsorpsiyon yüzeyinde adsorplanan moleküller tek tabaka ile sınırlıdır.
2) Adsorban yüzey gözenekleri aynıdır ve tek bir molekül için elverişlidir.
3) Adsorpsiyon enerjisi yüzeyinin her tarafında moleküler arası etkileşim olmadığından, eşit olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m.K_L.C_e}{1+K_L.C_e} \qquad (2.1)$$

q_m : adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapılıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m.K_L} + \frac{1}{q_m}C_e \qquad (2.2)$$

Bu denkleme göre C_e' ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden ise K_L sabiti hesaplanır.

Freundlich İzotermi: Freundlich izotermi heterojen yüzey enerjileri olan sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen izotermler için kullanılmaktadır. Birden çok yüzey tabakaya sahip olan

Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygundur. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = K_f . C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Burada;

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

qe: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı(mg/g)

K_f: Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g) (Freundlich sabiti)

n: sabittir (n > 1)

Eğer bu denklemin logaritması alınıp doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki denklem elde edilir;

$$lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n} lnC_e \quad (2.4)$$

Bu denkleme göre lnq_e'ye karşı lnC_e grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n, kayma değerinden ise K_f sabiti hesaplanır.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi: Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, Langmuir izoterminin geliştirilmiş modelidir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakasından oluştuğu ve adsorpsiyon enerjisinin her yüzey tabakasında aynı olduğu varsayılmaktadır. Çok tabakalı BET izoteminde yeni bir tabakanın oluşması için önceki tabakanın tamamlanmış olması gerekmemektedir. BET izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$qe = \frac{B.Ce.Qmax}{(Cs-Ce)+(B+1).(\frac{Ce}{Cs})} \quad (2.5)$$

Burada;

Cs: Çözünen doygunluk derişimi (mg/L),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

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

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

Q_{max}: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Tempkin İzotermi: Tempkin izotermi tabakadaki tüm moleküllerin sorpsiyon ısısının yüzeyin kaplanmasıyla lineer olarak azaldığını kabul edilmektedir. Bu modelin geçerli olduğu sistemlerde sorpsiyon ısısındaki düşüş logaritmik değil lineerdir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right)\ln\left(AC_e\right)$$ Lineer olmayan denklem (2.6)

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right)\ln A + \left(\frac{RT}{b_T}\right)\ln C_e$$ Lineer form (2.7)

A: Tempkin izoterm sabiti

$b_{T:}$ sıcaklığa bağlı sabit

Denklemde qe ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafikte gösterildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından A ve b_T sabitleri bulunur **(**Savcı, 2005; Vergili, 2006; Sulu, 2011; Yıldırım, 2016).

2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği dengeye gelme süresini ve sürecin verimi etkilemesinden dolayı önemlidir. Adsorbatın, adsorban yüzeyine tutunma hızını belirlemektedir (H. Yu ve diğ., 2015). Deneysel koşullar ve adsorbanın özelliklerindeki değişiklikler adsorpsiyonu nasıl etkilediğini ifade etmesi açısından kinetik modeller önemlidir.

Adsorpsiyon mekanizmasının oluşması, adsorpsiyon hızının belirlenmesi ve adsorban ve adsorbatın en yüksek adsorpiyon kapasitesinin belirlenmesinde adsorpsiyon kinetiği araştırılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri Lagergren birinci derece kinetik ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleridir (Silah ve Gül, 2018)

Lagergren Birinci Derece Kinetik Modeli: Lagergren birinci derece kinetik adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede kullanılan kinetik modellerden biridir. Lagergren birinci derece kinetik aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$ (2.8)

Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

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

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
t: Zaman (dk)

Denklem 2.8, $t_0 = 0$, $t = t$, $q_0 = 0$ ve $q_e = q$ sınır değerleri için doğrusallaştırıldığında denklem 2.9 elde edilir. Grafik t'ye karşı $\ln(q_e-q_t)$ değerleri alınarak çizilmekte ve k_1 ile q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t)= \log q_e - k_1 t/2{,}303 \quad (2.9)$$

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli: İkinci dereceden hız sabiti, k_2 başlangıç sorpsiyon hız sabitini hesaplamak için kullanılır.

$$h=K_2.q_e^2 \quad (2.10)$$

İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$dq_t/dt=k_2(q_e-q_t)^2 \quad (2.11)$$

Denklem 2.11, t0 = 0, t = t, q = 0 ve qe = q sınır değerleri için integre edildiğinde denklem 2.12 elde edilir. t/q_t' ye karşılık t çizilirse kayma miktarı $1/K_2.q_e^2$, eğim ise $1/q_e$ olur.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.12)$$

Burada;
q_e: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
q_t: Herhangi bir zamanda adsorbentin yüzeyi üzerinde iki değerlikli metal iyonlarının miktarı (mg/g)
K_2: Adsorpsiyon hız sabiti (g/mg·dk)
t: Temas süresi (dk)

2.1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon olayı gerçekleşirken adsorpsiyonu etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar da veya endüstriyel alanlardaki uygulamalarda seçilen adsorbanın uygun çalışma koşullarının sağlanması oldukça önemlidir.

Adsorbanın özellikleri: Adsorpsiyonun yüzey alanda gerçekleştiği düşünüldüğünde, adsorbanın yüzey alanının gözenek yapısı ve tanecik boyutunun büyük olması adsorpsiyonu oluşumunu olumlu yönde etkileyecektir (Vergili, 2006; Akşal, 2014; Yıldırım, 2016).

Adsorbatın özellikleri: Adsorbatın molekül boyutu ve çözeltideki çözünürlüğü adsorpiyonu etkileyen faktörlerdir. Adsorbatın molekül boyutunun artması, porların içine difüzyonu azaltmakta ve büyük yapılı moleküllü maddeler küçük yapılı moleküllere oranla daha uzun süre adsorbe edilebilmektedir. Ayrıca adsorbatın iyonik gücü de adsorpsiyonu etkilemektedir. İyonik yüklü olan adsorbatın adsorbe edilmesi nötr olana göre daha yavaş gerçekleşmektedir (Vergili, 2006; Akşal, 2014; Yıldırım, 2016).

Sıcaklık: Adsorpsiyon olayı ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Bu nedenle genellikle azalan sıcaklıkla adsorpsiyon artar (Aktaş, 2006). Sıcaklık değişiminin 4-60 ^{0}C olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesini ve hızını etkilemektedir (Yıldırım, 2016).

pH: Organik kirleticilerin adsorpsiyonu genellikle pH değerinin azalması ile artmaktadır (Aktaş, 2006). Adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin çözünmesi dolayısıyla pH değişikliği adsorpsiyon üzerinde etkilidir (Yıldırım, 2016).

Temas süresi: Başlangıçta adsorbatın yüksek konsantrasyonda ve adsorban yüzeyinin boş olması sebebiyle adsorpsiyon hızlı gerçekleşmektedir. Adsorban yüzeyi doygunluğa ulaştıkça adsorpsiyon hızı azalır ve kısa bir süre desorpsiyon hızına eşit olur. Böylece dengeye ulaşan adsorpsiyon zamanla değişime uğramaz.

2.2. DESORPSİYON

Desorpsiyon bir maddenin adsorpsiyon/absorpsiyon yöntemleriyle yüzeyine tutunduğu maddeden salınması olayıdır. Başka bir ifadeyle desorpsiyon denge değişim olayıdır. Van der Waals kuvvetleri ve/veya adsorpsiyon bölgesinde meydana gelen daha zayıf elektrik yük transferi sonucunda desorpsiyon oluşur. (Yonge ve diğ., 1985).

Desorpsiyon kinetiği karbon biyorejenerasyonunun tanımlanmasında oldukça önemli bir etkendir. Desorpsiyonun hızlı olmaması adsorpsiyon geri dönüşümüne de etki etmektedir. Hatta yavaş gerçekleşmesi adsorpsiyonun gerçekleşmediğinin düşünülmesine neden olabilmektedir (Jonge ve diğ., 1996b; Aktaş ve Çeçen, 2007). Bazı araştırmalarda desorpsiyonun yavaş olması organik bileşiklerin biyorejenerasyon hızının yavaşlamasına neden olduğu anlaşılmıştır (Goeddertz et al., 1988; Speitel ve diğ., 1989a; Jonge ve diğ., 1996a; Jonge ve diğ., 1996b). Desorpsiyon hızı kültür şartlarına, akışkan mekaniğine, mikroorganizmanın metabolik aktivitesine ve karbon partiküllerinin çeşidine ve yoğunluğuna bağlıdır (Abu-Salah ve diğ., 1996).

Desorpsiyonu pH, adsorbanın yüzey alanı özellikleri, sıcaklık, kirleticinin tersinirliği, kirleticinin hidrofobik-hidrofilik özellikleri gibi ortam koşulları etkilemektedir. pH'ın anyonik ya da katyonik yapıda olması desorpsiyon oluşumunda çok etkili olmasa da nötr (pH=7) olması desorpsiyon oluşumuna katkı sağlamaktadır. Adsorban maddenin geri dönüşümlü adsorpsiyon olması daha iyi desorpsiyon olabilmesine imkan sağlamaktadır (Aktaş ve Çeçen, 2007; McKay ve diğ., 2009). Adsorbe edilen maddenin tersinirliği yoksa desorpsiyon gerçekleşemez. Bu nedenle biyorejenerasyonun gerçekleşmesi de beklenemez. Geri dönüşü (tersinirliği) olmayan adsorpsiyona histerisis veya tekillik adı verilmiştir (Aktaş ve Çeçen, 2006).

2.3. ATIKSU ARITIMINDA AKTİF KARBON

Aktif karbonlar mikro gözenekli karbonlu absorbanlardır. Aktif karbon adsorpsiyon yöntemiyle birçok organik çözücü ve sınırlı sayıdaki inorganik çözücüler sulu atıklardan uzaklaştırılabilmektedir. Aktif karbon, yüksek bir adsorptif yüzey alanına (500-1500 m^2 / g) sahiptir ve toz haline getirilmiş toz aktif karbon (TAK) veya granül aktif karbon (GAK) olarak kullanılabilir. Karbon adsorpsiyon prosesi, düşük su çözünürlüğü, yüksek moleküler ağırlığa, düşük polarite ve düşük iyonlaşma derecesine sahip kimyasallarla daha verimli çalışmaktadır (Aktaş, 2006).

Aktif karbon, hammadde olarak laboratuvar ortamında pek çok maddeden elde edilebilmektedir. Genellikle ticari amaçlı kullanılan başlıca aktif karbon hammaddeleri; kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Kolay elde edilmesi ve ucuz olmasından dolayı en çok tercih edilen aktif karbon hammaddeleri kömür bazlı olanlardır (Orbak, 2009).

Toz Aktif Karbon (TAK): Toz haline getirilmiş aktif karbon genel olarak hindistan cevizi kabuğu, linyit, pirinç ve fındık kabuğu, odun, kömür, vb. maddelerden elde edilmektedir. Ortalama TAK boyutu 15-25 μm arasındadır. TAK'lar içme suyu ve kullanma sularının arıtılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Granül Aktif Karbon (GAK): Kömür ya da kabuğun kırılarak granül haline getirilmiş aktif karbondur. 12-42 mesh aralığındaki parçacık boyutları, sıvı faz adsorpsiyonu için avantajlıdır. GAK, içme suyu ve atıksu arıtma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Aktif karbonlar, atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılan absorbanlardandır. Özellikle aktif karbon çeşitli fenolik bileşiklerin atıksulardan

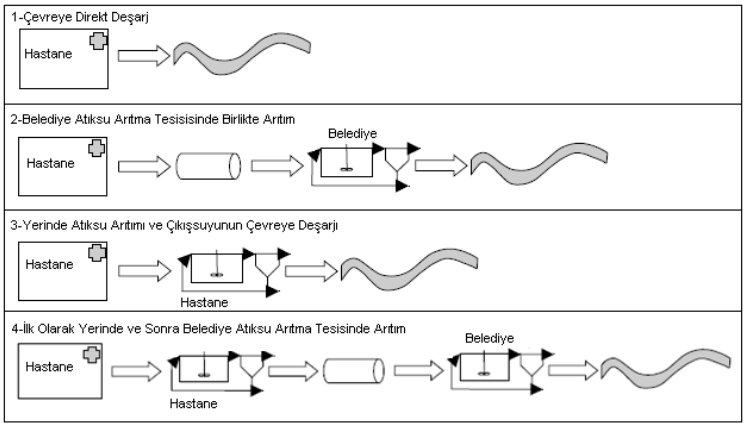
giderilmesinde, yüksek maliyetli arıtma yöntemlerine yüksek adsorplama kapasitesi ve etkili adsorban olmasından dolayı alternatif yöntem oluşturmaktadır. Doymuş karbonun iyi rejenere olmaması sonucunda adsorban kaybına neden olması olumsuz özelliklerinden biridir (Yıldırım, 2016).

2.4. ATIKSU ARITIMINDA İLAÇ AKTİF MADDE

İlaç aktif madde konsantrasyonlarının insan, hayvanlar ve çevre üzerindeki toksik etkisini en aza indirgemek için, farmasötik bileşiklerin hastane ve evsel gibi kaynaklardan, etkili bir şekilde deşarj edilmeden giderimi oldukça önemlidir. Bu amaçla çeşitli arıtma yöntemleri tek başına ve/veya birlikte kullanılmaktadır. Farmasötik maddelerin karakteristik özeliklerinden dolayı her arıtma yönteminde her farmasötik maddenin giderimi mümkün olmamaktadır. Farklı atıksu arıtımları kimyasal-fiziksel özelliklerine bağlı olarak sadece bazı bileşik grupları için uygun olabilir (Verlicchi ve diğ., 2010). Bazı ilaç aktif maddeler arıtma sırasında tamamen giderilememekte ya da toksik yan ürün oluşturarak deşarjı yapılmaktadır. Ayrıca ilaç aktif maddelerin arıtımının bir başka olumsuz etkisi de yüksek işletme maliyeti gerektirebilmektedir (Savcı, 2010; Yalimai, 2018).

Farmasötiklerin yoğun olarak karşılaşıldığı yerlerden biride hastane atıksularıdır. Hastane atıksuları araştırma birimleri, laboratuvarlar, ameliyathaneler ve hastaların tedavisinde kullanılan ilaçlar gibi farklı kaynaklardan gelen ve yoğun konsantrasyon aralığında bulunan mikrokirleticiler içermektedir (Verlicchi ve diğ., 2010). Hastane atıksularının iyi arıtılamaması veya her İAM'ye göre ayrı arıtma uygulanamaması dolayısıyla farmasötikler sucul ortamlara karışarak kirliliğe neden olabilmektedir. Hastane atıksularındaki farmasötiklerin giderimin de uygulanması için önerilen başlıca yöntemler;

- Çevreye doğrudan deşarj
- Belediye atık suları ile birlikte arıtma
- Kaynağında atık su arıtımı ve deşarjın doğrudan çevre arıtımı
- Öncelikle kaynağında arıtımı ve devamında belediye atık suyla birlikte arıtma (Yaşar ve diğ., 2013; Yalimai, 2018).



Şekil 2.2: Hastane Atıksu Arıtımında Olabilecek Senaryolar (Pauwels ve Verstraete, 2006)

İlaç aktif maddelerin hastane atıksularının evsel atıksulara karıştırılmadan ayrı olarak toplanıp arıtılması olumsuz etkileri azaltabilir. Hastane atıksuyunda bulunan bazı kirleticiler, kentsel atıksu arıtımıyla birlikte olması biyokütleyi inhibite ederek büyümeyi zorlaştırarak giderim verimini olumsuz etkilemektedir (Verlicchi ve diğ., 2010). Fakat, bazı farmasötik maddelerin idrar ve/ veya dışkılama yoluyla atılması, hastane atık suyunun olumsuz etkisini azaltmayabilir (Escher ve diğ., 2011). Son zamanlardaki araştırmalarda, ilaç aktif maddelerin arıtımı için mevcut arıtma sistemlerine ilaveler yapılmakta ya da alternatif arıtma yöntemleri araştırılmaktadır. Klasik atıksu arıtma tesislerinde, farmasötiklerin giderimi için aktif çamur sistemlerinde temel giderim mekanizmaları koagülasyon- flokülasyon ve flotasyonun etkinliği konusunda birkaç çalışma yapılmıştır (Martins ve diğ., 2008; Suarez ve diğ., 2009). İleri arıtma yöntemleri olarak, ozonlama, UV, ileri oksidasyon prosesleri (O3+UV, O3/UV + H2O2), membran ve aktif karbon sistemleri önerilmektedir (Vergili, 2006; Savcı, 2010).

2.4.1. Birincil Arıtım

Ön arıtma işlemleri genel olarak ince ve kaba malzemelerin ham atıksudan uzaklaştırılması amacıyla kabul edilir ve test edilir, böylece mekanik ve elektrikli parçaları korur. Koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon uygulamaları başlıca fizikokimyasal arıtma prosesleridir. Endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarj öncesindeki ön arıtımı, belediye atıksuların ön ve üçüncül arıtımı ve içme suyu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir araştırmada, hastane atıksularında koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon proseslerinin uygulandığı 13 adet PPCP'nin giderimi, pilot ölçekli bir tesiste gerçekleştirilmiştir. Ön arıtım boyunca toplam askıda katı madde %92 oranında giderilmiştir.

Diklofenak, naproxen ve ibuprofen gibi bazı farmasötiklerin en yüksek giderim verimleri sırasıyla %46, %42 ve %23 olarak belirlenmiş, bazı İAM'lerin fizikokimyasal arıtmadan etkilenmediği gözlemlenmiştir. Araştırmanın sonucunda hastane atıksuyu karakteristiğinin kentsel atıksuya benzetmek için koagülasyon-flokülasyon prosesinin, uygun bir ön arıtma seçeneği olabileceğini ileri sürülmektedir (Suarez ve diğ., 2009; Yaşar ve diğ., 2013). Verlicchi ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir araştırmada, PPCP'lerin koagülasyon-flokülasyon prosesleri ile yeterince giderilemediğini, toz ve granül aktif karbonun daha etkin olduğunu belirtilmiştir. 66 adet PPCP'nin yalnız 9'unda 5 saat temas süresi ve 5 mg/L miktardaki TAK'nun %50'den daha az giderim elde edilmiştir. Araştırmada ayrıca, aktif karbonun rejenerasyonu ve bertarafının da dikkate alınması, düzenli depolamayla TAK'ın bertaraf edilebileceği belirtilmiştir (Verlicchi ve diğ., 2010).

2.4.2. İkincil Arıtım

Mikrokirleticilerin gideriminde biyolojik arıtma çok önemli olmasına rağmen her zaman yeterli olmamaktadır. Farmasötikleri uzaklaştırılmasında azot giderimi yapılan biyolojik arıtım iyi giderim verimi sağlamaktadır. Nitrifikasyon bakterilerinin etkisi oldukça önemlidir. Yunanistan, Güney Kore ve Avrupa ülkelerinde belediye ve hastane atıksu arıtımlarında yapılan araştırmalarda biyolojik arıtma iyi sonuçlar elde edilse de, yeterli olmamaktadır. Farmasötik konsantrasyonlarının, aktif çamur prosesi, anoksik/anaerobik/oksik ve kesikli reaktör gibi biyolojik arıtım yöntemlerinin sonunda uygulanan UV ve klorlama yöntemleriyle daha iyi sonuçların elde edildiği gözlenmiştir (Sim ve diğ., 2010).

Özellikle antibiyotiklerin giderimi, bazı farmasötikler büyük oranda giderilmesine rağmen, biyolojik proseslerin işletme ve tasarım açısından daha kapsamlı araştırma gerektirmektedir (Behera ve diğ., 2011).

2.4.3. Üçüncül Arıtım

İleri oksidasyon proseslerin kullanılması mikrokirleticilerin atıksulardan gideriminde %90'nın üzerinde giderim verimi sağlamaktadır. Bazı antibiyotikler (trimetoprim, eritromisin, sulfametoksazol, roxitromisin, klaritromisin, vb.), antienflamatuar bileşikler (diklofenak, indomethazin, vb.) ve kas kasılmasını önleyen antikonvülzanlar moleküler ozona karşı eğilimlidir. Fakat anksiyete etken maddesi diazepam, analjezik ibuprofen, gibi bileşikler ise ozona karşı direnç göstermektedir. İleri oksidasyon proseslerinde, farmasötik bileşiklerin

konsantrasyonu ve bozunma derecesi, oksidasyon dozu, atıksu karakterizasyonu ve işletme koşulları arıtımda verimi etkileyen faktörlerdir (Verlicchi ve diğ., 2010; Yaşar ve diğ., 2013).

MBR, klasik aktif çamur sistemi ve ileri membran sistemi iyi bir birleşmesi olduğundan, çamur ve hidrolik bekletme süresi kontrolünü ve biyokütlenin yüksek konsantrasyonda reaktörde tutunmasını sağlar (Wang ve diğ., 2008). Araştırmalarda, hastane atıksularında bulunan analjezik, antiseptik toz madde metil paraben ve galaksolid gibi bileşiklerin aktif çamur prosesleri ve MBR ile giderim verimliliklerinde çok büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir. Fakat pilot ölçekli araştırmalar atıksulardan bu tür bileşiklerin gideriminde klasik aktif çamur prosesine göre MBR sisteminde %30-50 oranında daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca MBR sisteminde mefanamik asit, indometasin, diklofenak, gemfibrozil gibi bazı bileşikleri giderim verimleri sırasıyla; %40, %40, %65, %32-42' lere kadar yükseltilmiştir. Karbamazefin gibi bazı kararlı bileşikler ise MBR ya da aktif çamur sistemlerinde karbamazefin gibi kararlı yapıya sahip bileşikler de giderim gözlenmemiştir. (Verlicchi ve diğ., 2010).

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak toz aktif karbon (TAK) ve granül aktif karbon (GAK) kullanılmaktadır. Aktif karbonun biyolojik arıtma sonrasında ya da aktif çamura ilavesi kentsel atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TAK'ın özellikleri, TAK miktarı ve temas süresi, arıtılacak bileşiklerin moleküler yapısına ve atıksu karakterizasyonuna göre mikrokirleticiler giderilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, arıtma sırasında bozunmaya karşı direnç gösteren maddeler veya bozunma sonrası farklı metabolitlere dönüşen maddelerin gideriminde oldukça etkilidir.

2.5. MİKROKİRLETİCİLER

Mikrokirleticiler, doğada sucul ortamlarda µg/L-ng/L boyutlarında düşük konsantrasyonda olmasına rağmen toksik, kalıcı veya biyoakümülatif özellikleri dolayısıyla doğa ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Genellikle hastane atıksularında karşılaştığımız mikrokirleticiler, tarımda, hayvan çiftliklerinde, veterinerlikte, kozmetik ve ilaç sanayide de sıkça gözlemlenmektedir (Kümmerer, 2001; Altunterim, 2017). Mikrokirleticilerin doğaya ve insana etkileri tam olarak bilinememekte birlikte, kirleticilerin giderilmesi sorun oluşturmaktadır. Mevcuttaki arıtma tesisleri mikrokirleticilerin giderimine yönelik tasarlanmadığından, bir miktarı yeraltı ve yerüstü sularına çeşitli yollardan bulaşarak

sağlığımızı olumsuz etkilemektedir. Düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve bazılarının kararlı yapıya sahip olmaları bu durumda etkendir.

Mikrokirletici türlerinin çok fazla sayıda ve her birinin farklı karakteristik yapıya sahip olması giderimlerini de zorlaştırmaktadır. Başlıca mikrokirletici arıtım yöntemleri; koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, klorlama, ozonlama, ileri oksidasyon ve membran prosesleri tek tek veya birlikte uygulanabilir. Tek bir türe yönelik giderim yöntemi uygulanamamaktadır.

Günümüzde atıksu deşarjlarının değerlendirilmesi, özel kirletici ve maddelerin azaltılmasına yöneliktir. Avrupa Birliği'nin tüm üyeleri için Avrupa Komisyon Direktifi 98/15/EEC (1998) atıksu kirletici emisyon sınırını belirlemelerini önermektedir (Emmanuel ve diğ., 2004). Bazı ülkelerde çok az sayıdaki mikrokirleticinin mevzuatlarda dikkate alınmış, ancak atıksu arıtma tesislerinde mikrokirletici deşarjı konusunda emisyon yönergeleri ve standartlarına dahil değildir (Kim ve Zoh, 2016).

2.6. İLAÇ AKTİF MADDELER

2.6.1. İlaç Aktif Madde Önemi ve Kullanım Alanları

Dünya genelinde, farklı sınıfta yer alan çok sayıda farmasötik madde bulunmaktadır. Bu ilaçlar, ağrı kesiciler, antiepileptikler, kalp-damar ilaçları, antibiyotikler, kankolestrol düzenleyiciler, doğum kontrol hapları, röntgen ilaçları, psikiyatri ve kemoterapi ilaçlarını içermektedir. Tedavi amaçlı, kozmetik, yiyecek katkı maddeleri, kişisel bakım ürünleri, gibi pek çok alanda kullanımıyla, bunların metabolitleri ve dönüşüm ürünleri günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kullanılan bu ilaçlar, bitkisel, hayvansal, mineral ve sentetik kaynaklı olarak üretilebilmektedir. Bu ilaçların üretimi sırasında, tedavi amaçlı kullanımı sonrasında vücuttan atılımı, doğrudan deşarj sistemlerine atılımı gibi sebeplerden doğaya ciddi oranda zarar vermektedirler (Vergili, 2006; Savcı, 2010).

2.6.2. İlaç Aktif Maddelerin Çevreye Etkileri

İlaç aktif maddelerin çeşitliği, farklı yollarla karasal ve sucul ortamlarda eser miktarlarda kümülatif olarak artarak doğaya karışması, insan ve çevredeki üzerindeki olumsuz etkileri dikkat çekmektedir. Antibiyotik, EDC, tıbbi ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri gibi bazı kimyasalların, organizmaların normal hormonal yapısını bozduğu gözlenmiştir. Hayvanlarda (balık, kuş, vb.) üreme sorunlarına, doğumların cinsiyetsiz ya da erkek ve dişinin karşı cinsin

özelliklerini göstermesine neden olduğu anlaşılması, araştırmaların bu yönde artmasını sağlamıştır (Dökmeci; 2009). İlaç aktif maddelerin bazılarının kısmi ya da metabolitlerine dönüşerek arıtılamamaları sonucunda çevreye verdiği zararlar yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır. Düşük konsantrasyonda kullanılan antibiyotikler, bakterilerin onlara karşı direnci arttırmaktadır. Bu durumda direnç kazanan bakteriler değişikliğe uğrayarak tedavinin yapılamamasına neden olur (Jorgensen ve Halling Sorensen, 2000; Kümmerer, 2003). Evsel atıksu arıtma tesisinde yapılan araştırmalarda bakterilerin %70'den fazlasının en azından bir antibiyotiğe, %6'sının ise birden çok antibiyotiğe direnç gösterdiği gözlemlenmiştir (Hirsch ve diğ., 1999; Vergili, 2006).

Doğum kontrol ilaçlarının etken maddesi olan sentetik östrojen bileşik Ethinyloestradiol'ün (EE2) 2007 yılındaki bir araştırmada, arıtma tesislerinde tamamen giderilemediği ve <5 ng/L konsantrasyonlarda alıcı ortamlarda tespit edilmiştir. Araştırmadaki EE2'nin erkek balık türlerinin dişileşme eğilimi göstermesi, kısa hayat döngüsüne sahip golyan balığının üremesini engellediği, hatta neslinin tüketmesine sebep olduğu tespit edilmiştir (Kidd ve diğ., 2007; Eren, 2018). İlaç aktif maddelerin çevreye olumsuz etkilerinin tam olarak bilinmemesi, bu konuda çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. 2007 yılında İngiltere'de sucul ortama karışan bazı mikrokirletici türleri ve ortalama-maksimum konsantrasyonları Tablo 2.2'de gösterilmektedir (Eren, 2018).

Tablo 2.2: Sucul ortamdaki bazı mikrokirletici türleri ve ortalama-maksimum konsantrasyonları (Eren, 2018)

Ortalama (Maksimum) Konsantrasyon, ng/L		
Bileşik	Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı	Nehir veya Akarsu
Bleomycin	11(19)	-(17)
Clotrimazole	14(27)	21(34)
Diclofenac	424 (2349)	<LOQ(586)
Dextropropoxyphene	195(585)	58(682)
Erythromycin	-	<LOQ (80)
Fluoxetine	202 (290)	5(70)
Ibuprofen	3086 (27256)	826(5044)
Metanamic acid	133(1440)	62(366)
Norfluoxetine	5,2-30,7	4,5-83,0
Paracetamol	<20	-
Propanolol	76(284)	29(215)
Sulfamethoxazole	<LOQ(132)	<LOQ
Tamoxifen	<LOQ(42)	<LOQ
Tetracycline	-	~1000
Tirmethoprim	70 (1288)	<LOQ(42)
LOQ, limit of quantification (Analiz sınırı)		

İlaç aktif maddelerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri tam olarak bilinememekle birlikte, bu konudaki araştırmaların önemi giderek artmaktadır. Bu amaçla günümüzde deneysel çalışmalarla mevcutta kullanılan arıtma yöntemleri iyileştirilme ya da yeni arıtma yöntemleri araştırılmaktadır.

2.7. BİYOREJENERASYON

2.7.1. Biyorejenerasyon Tanımı

Biyorejenerasyon kirlenmiş aktif karbonun tekrar kullanılabilmesi amacıyla, degradasyon yoluyla bakteriler tarafından önceden adsorplanan organik kirleticilerin adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesi olarak tanımlanmaktadır (Jonge ve diğ, 1996a).

Biyorejenerasyon, aktif çamurun kirletici ile doymuş aktif karbon (AK) kesikli veya biyolojik arıtma aşamasında mikrobiyal toplulukların aktif karbonla gerçekleştiği biyolojik aktif karbonun (BAK) devamlı işletilmesiyle oluşabilmektedir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

Kesikli biyorejenerasyon aşaması, doymuş aktif karbonun rejenere edilmesi desorpsiyon ve biyodegredasyon ile oluşur. Kesikli biyorejerasyonda, önce aktif karbon kirletici madde ile doyurulur, sonrasında nutrient ve çözünmüş oksijen eşliğinde doymuş aktif karbona biyokütle eklenerek aktif karbon biyorejenerasyonu tamamlanır (Aktaş ve Çeçen, 2007; Yalimai,2018).

Klimenko ve diğ. (2004)'nin araştırmaları sonucunda, etkin bir biyorejenerasyonun oluşabilmesi için, mikrobiyolojik ve teknolojik koşulların sağlanması gerekmektedir:

- adsorbatı tek karbon kaynağı olarak kullanan biyokütle,
- adsorbatın metabolizması için gerekli mineral bileşenler (sülfür, azot, fosfor, vb.),
- mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri için uygun ortam koşulları (pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, vb.),
- mikroorganizmalar ve adsorbat arasındaki uygun konsantrasyon oranı.

Aktif karbon biyorejenerasyonu, aktif karbonun ömrünü arttırmaktadır. Biyorejenersayon çalışmalarında bir maddenin iyi adsorpsiyon olabilmesi kadar iyi desorbe olabilmesi de oldukça önemlidir.

2.7.2. Biyorejenerasyon Adımları

Aktif karbonun kesikli biyorejenerasyonun oluşması 5 adımda gerçekleşmektedir. Aktif karbon doyurma, biyorejenerasyon süreci, post-adsorpsiyon, aktif karbon desorpsiyonu ve kirleticilerin çamura adsorpsiyonu olarak tanımlanır.

Aktif Karbon Doyurma: Doymuş aktif karbon, uygun temas süresince kirletici madde ile kirletici maddenin aşırısıyla uygun miktardaki aktif karbon ile temas ettirilerek elde edilir. Kirletici tarafından aktif karbonun tam kapasitede kullanılması, aktif karbon yüzeyi ve sıvı faz arasında konsantrasyon gradyanı oluşturması, biyorejenerasyon aşamasında desorpsiyonun gerçekleşmesini sağlar.

Biyorejenerasyon Süreci: Doymuş aktif karbon saf suda havalandırmalı olarak, besi maddesi, belli bir miktardaki aerobik aktif çamur ve kolay parçalanan organik madde ilavesiyle karıştırılır. Aktif karbon gözeneklerinden desorbe olan kirletici madde konsantrasyonu dengeye gelme sürecince devam eder. Kometabolik (kolay parçalanabilen) maddelerle birlikte biyolojik olarak zor parçalanan maddelerinde parçalanması da oldukça önemlidir.

Post-adsorpsiyon: Biyorejenere olmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon adımıdır. Biyorejenere olmuş aktif karbonun yüzdesini hesaplayabilmek için başlangıçtaki aynı konsantrasyondaki sentetik atık su ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulur.

Aktif Karbon Desorpsiyonu: Desorpsiyon, kirletici madde tarafından doyurulmuş karbon adsorsiyon koşulları ile aynı koşularda saf su ile temas ettirilerek, doymuş aktif karbon yüzeyi ile sıvı faz arasında konsantrasyon farkıyla desorpsiyon meydana gelir.

Desorpsiyon oluşumunu etkileyen kirleticinin hidrofobik-hidrofilik olması, tersinirliği, aktif karbonla arasındaki bağ kuvveti, pH, sıcaklık, vb. şartlardan aynı zamanda biyorejenerasyon oluşumunda da etkilemektedir. Biyorejenerasyonun gerçekleşebilmesi için kirleticinin desorbe olabilmesi oldukça önemlidir (Aktaş ve Çeçen, 2006; Yamaili, 2018).

Çamura Adsorpsiyon: Biyorejenerasyon reaktöründen elde edilen aktif çamurun da adsorpsiyon özelliği bulunmaktadır. Araştırmalarda oktanol-su katsayısı >3 olan antibiyotiklerin gideriminin çamura sorpsiyon olduğunu (Ternes ve diğ., 2004), biyoakümülasyonla giderimi plaka tipi modül kullanılan MBR sistemlerinde (Verclicchi ve diğ., 2012) daha fazla çamura adsorpsiyon olduğunu söylemişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELERİN ÖZELLİKLERİ

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Toz Aktif Karbon

Çalışmada kullanılan Toz Aktif Karbon (TAK) Eurocarb Products Ltd'den temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ticari ismi	WAC i600 M200
Partikül boyutu	%20 max + 200 ASTM + 0,075mm %80 max - 200 ASTM – 0,075mm
Yoğunluk	550 kg/m³
Kül miktarı	%18 max
pH	7-11
Elektrik yükü	pH 2-10 negatif yüklü

Çalışmada kullanılan TAK'ın Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırılan BET yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımlarının analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir.

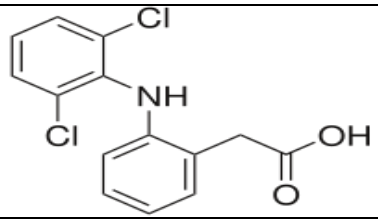
Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları

Toplam yüzey alanı (m²/g)	675
Mikro gözenek yüzey alanı (m²/g)	517
Mezo gözenek yüzey alanı (m²/g)	115
Mikro gözenek por hacmi (cm³/g)	0,2
Mezo gözenek por hacmi (cm³/g)	0,1
Toplam por hacmi (<50nm) (cm³/g)	0,4

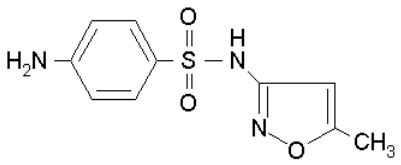
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Mikrokitleticiler

Çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun hazırlanmasında %98 saflıktaki Diklofenak (DIC) Sodyum Tuzu (SIGMA-D6899) ve ~%100 saflıktaki Sülfametoksazol (FLUKA – S7507) ilaç aktif maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan DIC ve SMX ilaç aktif maddelerinin özellikleri sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan DIC ilaç aktif maddesinin özellikleri ve moleküler formülleri

Sistematik adı (IUPAC)	2-(2-(2,6-diklorofenilamino) fenil) asetik asit	
Kullanım amacı	Analjezik, antiinflamatuar	
Kimyasal formül	$C_{14}H_{11}NCl_2O_2$	
Moleküler formül		
Molekül ağırlığı (g/mol)	296,15	(Verliefde ve diğ., 2007)
Çözünürlük (mg/L)	2,37 (20^oC)	(Lonappon ve diğ., 2016a)
Log K_{ow}	4,51	(Verliefde ve diğ., 2007)
Asitlik sabiti, pK_a	pK_a= 4,08	(Verliefde ve diğ., 2007)
Elektrik yükü	Negatif (pH 8)	(Verliefde ve diğ., 2007)
Molar hacim (cm^3/mol)	182	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Moleküler uzunluk (nm)	1,13	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Moleküler genişlik (nm)	0,91	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Moleküler derinlik (nm)	0,45	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Eşdeğer genişlik (nm)	0,64	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Molekül yarıçapı (m)	0,414	(Urase ve Sato, 2005)
Dipol moment (debye)	0,966	(Urase ve Sato, 2005)

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan SMX ilaç aktif maddesinin özellikleri ve moleküler formülleri

Sistematik adı (IUPAC)	N(1)-(5 Metilizoksazol -3-il)-sülfanilamid	
Kullanım amacı	Antibakteriyel	
Kimyasal formül	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	
Moleküler formül		
Molekül ağırlığı (g/mol)	253,3	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Çözünürlük (mg/L)	600 mg/L (20°C)	(Schäfer ve diğ., 2003)
Log K_{ow}	0,89	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Asitlik sabiti, pK_a	pK_{a1}=1,4, pK_{a2}=5,8	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Elektrik yükü	pH 0 – 3 = pozitif pH 3 – 7 = nötral pH 7 – 14 = negatif	(Qiang ve Adams, 2004)
Molar hacim (cm^3/mol)	173,1	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Moleküler uzunluk (nm)	1,031	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Moleküler genişlik (nm)	0,526	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Moleküler derinlik (nm)	0,587	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Eşdeğer genişlik (nm)	0,64	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Molekül yarıçapı (m)	0,89	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Dipol moment (debye)	7,34	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)

3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Çalışma sonuçlarının değerlendirilmesinde etki eden ortam koşullarını değerlendirebilmek amacıyla bazı analizler yapılmıştır. Yapılan analiz yöntemleri aşağıdaki gibidir.

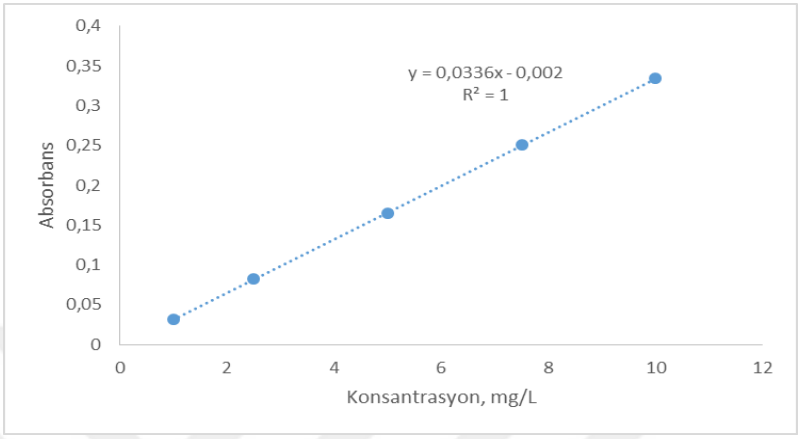
Toz Aktif Karbon Hazırlanışı

Çalışmalara başlamadan önce Toz Aktif Karbon (TAK) ön işlemden geçirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce TAK distile (saf) suyla birkaç kez yıkanıp, 100 °C'de 3 saat kaynatıldıktan sonra 120 °C'de 4 saat J. P. Selecta marka etüvde kurutulmuştur. Ön işlemden geçirilen TAK desikatörde saklanmıştır.

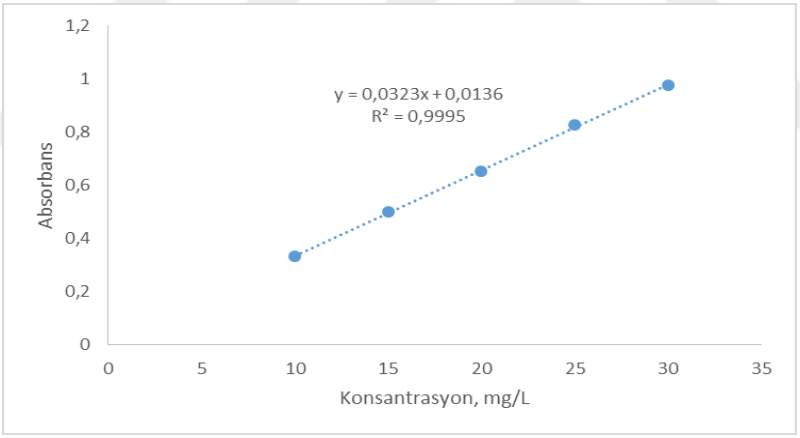
İlaç Aktif Madde Analizi

Adsorpsiyon çalışmalarında zaman ve maliyet dikkate alınarak ilaç aktif maddelerin analizleri için UV absorbans kullanılmıştır. Adsorpsiyon maksimumları belirlemek için, İAM'lerin spektrumları Shimadzu 2450 UV-Visible spektrofotometrede alınmıştır. DIC ilaç aktif maddesi için 1-30 mg/L konsantrasyon aralığında 272 nm dalga boyunda absorbanslar ölçülerek, konsantrasyon-absorbans grafiği çizilmiştir (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). SMX ilaç aktif

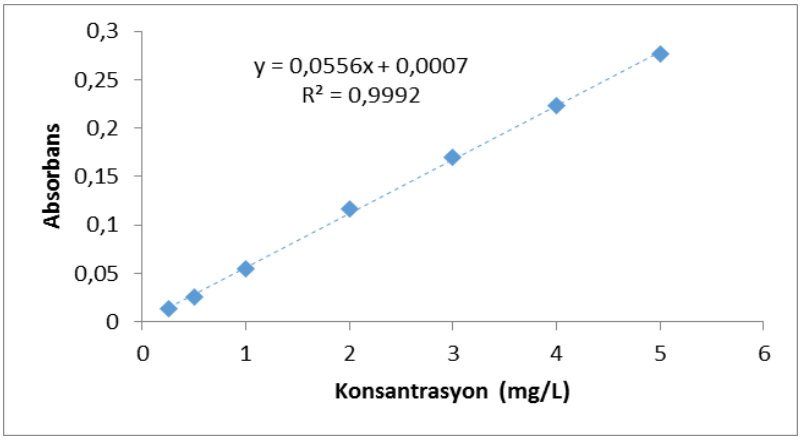
maddesi için 0,25-17,5 mg/L konsantrasyon aralığında 267 nm dalga boyunda absorbanslar ölçülerek, konsantrasyon-absorbans grafiği çizilmiştir (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4). Elde edilen grafikteki doğruda maddenin farklı konsantrasyonları ile absorbans ölçümleri arasında iyi bir kolerasyon olduğu gözlenmiştir.



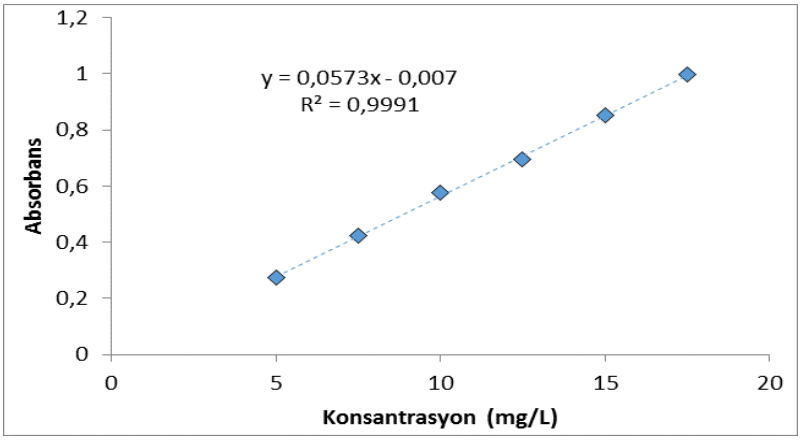
Şekil 3.1: DIC 1-10 mg/L konsantrasyon – UV 272 nm'de absorban ilişkisi



Şekil 3.2: DIC 10-30 mg/L konsantrasyon – UV 272 nm'de absorban ilişkisi



Şekil 3.3: SMX 0,25-5 mg/L konsantrasyon – UV 267 nm'de absorban ilişkisi



Şekil 3.4: SMX 5-17,5 mg/L konsantrasyon – UV 267 nm'de absorban ilişkisi

pH ve Sıcaklık

pH ve sıcaklık ölçümleri; 4500 -H^+ (APHA-AWWA-WEF, 1995)'deki standart analiz yöntemlerine göre Thermo Electron Corporation Orion 3Star modeli cihazla yapılmıştır.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ tayini Standard Metod bölüm 5220 D'de belirtilen kolorimetrik closed reflux yöntemine göre yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada Merck firmasına ait 114541 kodlu KOİ Spectroquant® hücre test kitleride kullanılmıştır.

Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)

AKM ve UAKM analizleri sırasıyla; 2540 A (APHA-AWWA-WEF, 1995) ve 2540 E de belirtilen standart yöntemlere göre yapılmıştır.

3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

DIC ve SMX İAM'lerinin adsorpsiyon çalışmalarında ne kadarının absorplanabildiğini gözlemleyebilmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sentetik atıksuyla gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında analitik saflıktaki DIC ve SMX kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltiler, uygun miktarda ilaç aktif maddesi ile saf suda çözülerek hazırlanan 200 mg/L stok çözelti, istenilen konsantrasyonlara uygun şekilde stok çözeltiden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Sentetik atıksu ile yapılan analitik saflıktaki ilaç aktif maddelerinin adsorpsiyon çalışmalarında, uygun temas süreleri, adsorban miktarları ve izotermleri belirlenmiştir.

Uygun Temas Süresinin Bulunması: 100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki numuneler farklı temas sürelerinde (5 dk-8 gün– DIC ve 5 dk-180 dk- SMX), 25 ^{0}C sıcaklık

ve 150 rpm hızda Zhicheng marka ZHWY-211B model çalkalayıcı inkübatörde dengeye gelene kadar çalkalanmıştır. Belirlenen sürelerde alınan numuneler 0,45 μm membran filtreden süzme işleminden sonra daha önce belirlenen dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Uygun Adsorban Miktarının Bulunması: Belirlenen uygun temas süresince 100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki numuneler farklı TAK miktarları ile (0,01–0,025–0,05–0,075–0,1–0,15–0,2 g), 25 ^{0}C sıcaklık ve 150 rpm hızda çalkalanmıştır. Uygun temas süresinde alınan DIC ve SMX numuneleri filtreden süzme işleminden sonra daha önce belirlenen dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Adsorpsiyon İzotermleri: 100 mL hacminde farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (25-200 mg/L) numuneler, 25ºC sıcaklıkta 150 rpm de uygun TAK dozu (DIC-0,15 g; SMX- 0,2 g) ile dengeye gelme süresince çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra numuneler UV254 ve ilaç aktif maddelerin belirlenen dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine göre TAK adsorpsiyonunun uygunluğu araştırılmıştır. Prosesi tanımlamak için uygun izoterm modelini belirlemede regresyon katsayısı (R^2) esas alınmıştır.

Adsorpsiyon Kinetiği: 100 mL hacminde 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarındaki numuneler, 25ºC sıcaklıkta 150 rpm de uygun TAK dozu (DIC-0,15 g; SMX- 0,2 g) ile dengeye gelme süresince çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra numuneler ilaç aktif maddelerin belirlenen dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır. Lagergren birinci derece ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine göre adsorpsiyon kinetik uygunluğu araştırılmıştır. En uygun adsorpsiyon kinetik modelini belirlemede regresyon katsayısı (R^2) esas alınmıştır.

3.4. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI

3.4.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon

Çalışmada kullanılan İAM'lerin adsorplanabilirliği kadar desorbe olabilmeleri de oldukça önemlidir. Bu amaçla İAM'ler ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak doyurulan TAK'ın desorplanabilirliği ölçülmüştür.

Suyu değiştirilerek yapılan desorpsiyon

Abiyotik ortamda gerçekleştrilen desorpsiyon çalışmalarında, belirlenen konsantrasyonlarda (DIC -180 mg/L ve SMX- 240 mg/L) ve 0,1 g TAK uygun temas süresince (24 saat)

adsorpsiyon işlemi yapılarak doymuş aktif karbon elde edilmiştir. Doymuş aktif karbon ile DIC (24 saat) ve SMX (4 saat) 100 mL hacimdeki saf su temas ettirilerek, 25ºC sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile çalkalama işlemi yapılmıştır. TAK çalkalanmanın devam ettiği süre boyunca her gün Hettich Universal 320R model santirifüj ile çözeltiden ayrılmış, çözeltinin üstteki süzüntü 0,45 µm'lik membran filtreden süzüldükten sonra belirtilen absorbans değerlerinde ölçümleri yapılmıştır. Ayrılan TAK (alt kısım) ise 100 mL hacmindeki saf su ile tekrar çalkalayıcıya konulmuştur. Desorbe olan DIC ve SMX'in konsantrasyon gradyanı sağlanarak, konsantrasyonu sıfır olana kadar su değiştirme işlemine devam edilmiştir.

Her desorpsiyon basamağından sonra devam eden desorpsiyon basamağına ait yeni teorik aktif karbon yükü (q_i) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$qi = \frac{X_a - \sum(X_d)_i}{M} \qquad (3.1)$$

X_a = Başlangıç TAK ilaç aktif madde yükü (mg)

X_d = Her bir desorpsiyon basamağından (i) sonra desorplanan TAK ilaç aktif madde yükü (mg)

M = Desorpsiyon deneyinde kullanılan TAK miktarı (g)

Desorpsiyon ve histerezis yüzdeleri hesaplanarak TAK – ilaç aktif madde adsorpsiyonunun desorplanabilirliği belirlenmiştir:

Desorpsiyon yüzdesi (%) = $[(q-q_i)/q]*100$ (3.2)

Histerezis derecesi = $w\ (\%) = \left[\frac{n_{ads}}{n_{des}} - 1\right] * 100$ (3.3)

Suyu değiştirilmeden yapılan desorpsiyon

Doymuş aktif karbon ile DIC (24 saat) ve SMX (4 saat) 100 mL hacimdeki saf su temas ettirilerek, 25ºC sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile çalkalanarak desorpsiyon işlemleri yapılmıştır. Her gün belirlenen saatlerde İAM'lerinden numune alınarak, uygun adsorbans değerlerinde (DIC- 272 nm ve SMX - 267 nm) ölçülüp, desorpsiyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

3.5. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN PARÇALANABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

3.5.1. Abiyotik Ortamda Parçalanabilirlik Çalışmaları

İlaç aktif madde çözeltisinin dış ortamdan etkilenerek bozunmaya uğrayıp uğramadığını gözlemlemek amacıyla yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarla aynı konsantrasyonda (DIC: 180 mg/L, SMX: 240 mg/L) çözelti hazırlanarak, pH değeri ölçüldükten sonra 250 mL'lik erlenlerde 200 mL hacimde, 25 ^{0}C ve 150 rpm koşullarında çalkalanmıştır. Çalkalanma süresince her gün aynı saatte numune alınarak, absorbans değerleri elde edilmiştir.

3.6. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI

3.6.1. Aktif Karbon Doyurma

Biyorejenerasyon deney aşamasında kullanılmak üzere TAK'ı doyurmak için 1 L'lik 180 mg/L DIC çözeltisi hazırlanmıştır. 2 L'lik şilifli erlene hazırlanan DIC çözeltisine 1 g TAK eklenerek, 150 rpm ve 25 ^{0}C'de 4 gün boyunca aktif karbon doyurulana kadar çalkalanmıştır.
SMX ile biyorejenerasyon deneyinde kullanılmak üzere aktif karbonu doyurmak için 4 L'lik 240 mg/L SMX stok çözelti hazırlanmıştır. 500 mL'lik 5 adet şilifli erlenlerin her birine, 240 mg/L SMX çözeltisinden 400 mL'lik hacme 0,2 g TAK eklenerek, 150 rpm ve 25 ^{0}C'de 6 saat boyunca çalkalanmıştır.
Biyorejenerasyon reaktöründe kullanılmak üzere yapılan DIC ve SMX adsorpsiyon deneyinde dengeye geldikten sonra erlenler çalkalayıcıdan çıkartılıp, doymuş aktif karbon çöktürülmüştür. Üstteki süzüntü suyu dökülerek, altta kalan 1 g'lık doymuş TAK biyorejenerasyon deneylerinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

3.6.2. Doymuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonu

Biyorejenerasyon çalışmalarında Tablo 3.5'te verilen sentetik atıksu kompozisyonu ve Tablo 3.6'da verilen iz element çözeltisi kullanılmıştır. Biyorejenerasyon deneylerinde, gerçek hastane atıksuyu ile işletilmekte olan kontrol membran biyoreaktöründen (kontrol-MBR) alınan 500 mg/L'lik aktif çamur kullanılmıştır. 1 L'lik reaktöre sırasıyla hazırlanan sentetik atıksu, 500 mg/L aktif çamur ve önceden hazırlanan 1 g doymuş aktif karbon eklendikten sonra saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. pH 7'ye ayarlanmış, biyorejenerasyon deneyi boyunca çözünmüş oksijenin 4-4,5 mg/L ve 25°C sıcaklıkta olması sağlanmıştır. Belirli

aralıklarda reaktörden numuneler alınarak, ilaç aktif maddesinin konsantrasyonu, sıcaklık, çözünmüş oksijen, pH, KOİ, AKM ve UAKM ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 3.5: Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8)

Bileşen	**Konsantrasyon (mg/L)**
Glikoz ($C_6H_{12}O_6.H_2O$)	500
NH_4Cl	191
K_2HPO_4	31,5
KH_2PO_4	10,5
$MgSO_4.7H_2O$	6
$CaCl_2.2H_2O$	5
$FeSO_4.7H_2O$	5
İz element çözeltisi	0,3 mL/L

Tablo 3.6: İz element çözeltisi kompozisyonu

Bileşen	**Konsantrasyon (g/L)**
$EDTAH_2Na_2.2H_2O$	55,2
$ZnSO_4.7H_2O$	2,2
$MnCl_2.4H_2O$	3.11
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.H_2O$	1,21
$CuSO_4.5H_2O$	1,57
$CoCl_2.6H_2O$	1,61

3.6.3. Çamura Adsorpsiyon

Aktif çamurun adsorpsiyon özelliğinin olup olmadığını öğrenmek amacıyla reaktördeki biyokütle ile aynı konsantrasyondaki çamur, önceki aşamalarda kullanılan ilaç aktif maddesi çözeltisi (DIC - 180 mg/L ve SMX – 240 mg/L) ile belirlenen konsantrasyondaki sentetik su ile temas ettirilerek, çamura adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İAM'lerin çamura adsorpsiyon işlemi inhibitör (paraformaldahit) ilaveli ve inhibitör ilavesiz olarak ayrı ayrı 250 mL'lik erlende 25^{o}C'de, 150 rpm ile çalkalayıcıda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

3.6.4. Post-Adsorpsiyon

İlaç aktif madde ile biyorejenere olmuş 1 g doymuş TAK'ın ne kadarının biyorejenere olduğunu saptamak amacıyla post-adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirlenen konsantrasyonda (DIC - 180 mg/L ve SMX – 240 mg/L) hazırlanan sentetik atıksu ile biyorejenere olmuş 1 g TAK, 1 L'lik şilifli erlende ağzı sıkıca kapatılarak, 150 rpm ve 25 ^{0}C'de adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. DIC post-adsorpsiyonuna % 2'lik oranda

paraformaldehit inhibitörü eklenmiştir. Belirli aralıklarda alınan numunelerin konsantrasyonları ölçülerek, biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpsiyon kapasitesi izlenmiş ve biyorejenerasyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.6.5. Biyorejenerasyon Ölçülmesi

Farklı yöntemlerle biyorejenerasyon ölçülmektedir. Bu araştırmada biyorejenerasyon verimi doğrudan adsorpsiyon kapasitesini hesaplama yöntemi ile biyorejenerasyon verimi hesaplanmıştır (Vinitnantharat, 2001; Aktaş, 2006; Yalimai, 2018). Biyorejenerasyon, denklem (3.4)'te verildiği gibi, taze ve biyorejenere olmuş TAK'ların denge adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki orana göre belirlenmiştir (Klimenko ve diğ., 2003).

% biorejenerasyon = 100 * Q_{reg}./ Q (3.4)

Q_{reg}= Biyorejenere olmuş TAK'ın denge adsorpsiyon kapasitesi

Q = Taze TAK'ın denge adsorpsiyon kapasitesi

Taze TAK'a adsorplanmış adsorbat miktarı (Q) biyorejenerasyondan önce aktif karbon doyurma aşamasında denklem (3.5)'te gösterildiği gibi hesaplanır.

$q_e = (C_0 - C_e)*V/W$ (3.5)

Biyorejenerasyondan sonra post adsorpsiyon (adsorbat ile tekrar adsorpsiyon) aşamasında rejenere olmuş TAK'a adsorplanmış adsorbat miktarı (Q_{reg}) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$Q_{reg} = [(C_o' - C_e') - (C_o'' - C_e'')]*V/W$ (3.6)

Q_{reg}= biyorejenerasyondan sonra post adsorpsiyon aşamasında birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

C_o' = Post adsorpsiyon deneyinde başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e' = Post adsorpsiyon deneyinde denge adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_o''= Çamura adsorpsiyon deneyinde başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e''= Çamura adsorpsiyon deneyinde denge adsorbat konsantrasyonu(mg/L)

V = Toplam numune hacmi (L)

W = TAK miktarı (g)

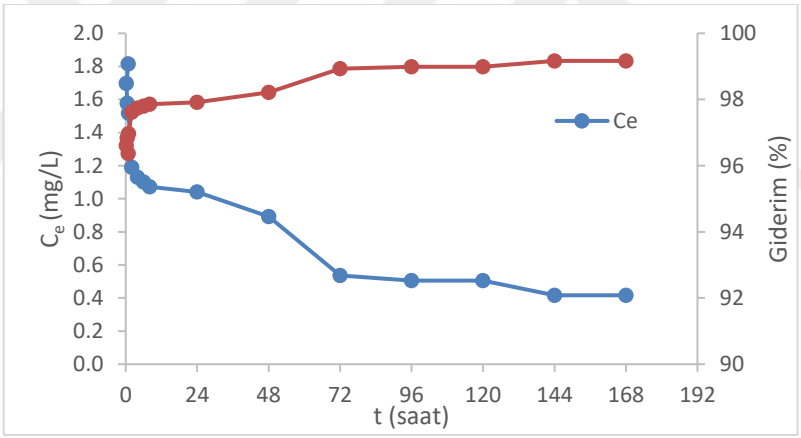
4. BULGULAR

4.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

4.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

4.1.1.1. DIC

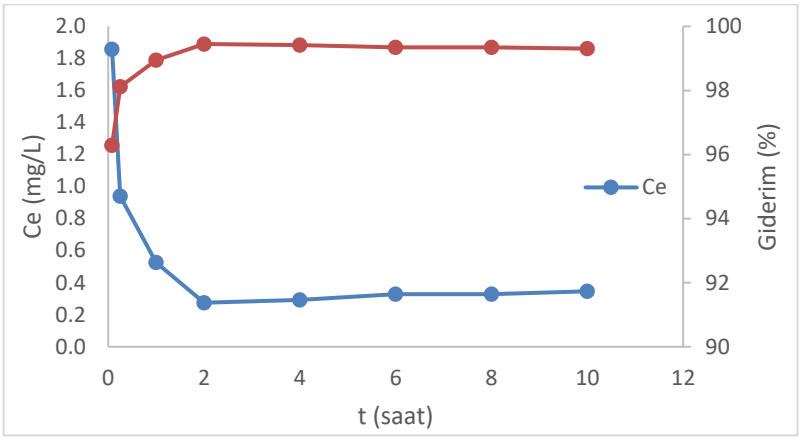
100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki DIC numuneleri, 0,15 g TAK ile farklı temas sürelerinde çalkalayıcıda 150 rpm hızla T = 25°C de çalkalanmıştır. Şekil 4.1'te denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%) gösterilmektedir. TAK adsorpsiyonun büyük bir kısmı ilk 5 dakikada tamamlanmıştır (%96). Ancak dengeye gelme süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1: DIC denge konsantrasyonun (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%)

4.1.1.2. SMX

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki SMX numuneleri, 0,1 g TAK ile farklı temas sürelerinde çalkalayıcıda 150 rpm hızla T = 25°C de çalkalanmıştır. Şekil 4.2'de denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%) gösterilmektedir. TAK adsorpsiyonunun büyük bir kısmı ilk 5 dakikada tamamlanmıştır (%96,3). Çalışmada dengeye gelme süresi 4 saat (%99,5) olarak belirlenmiştir.

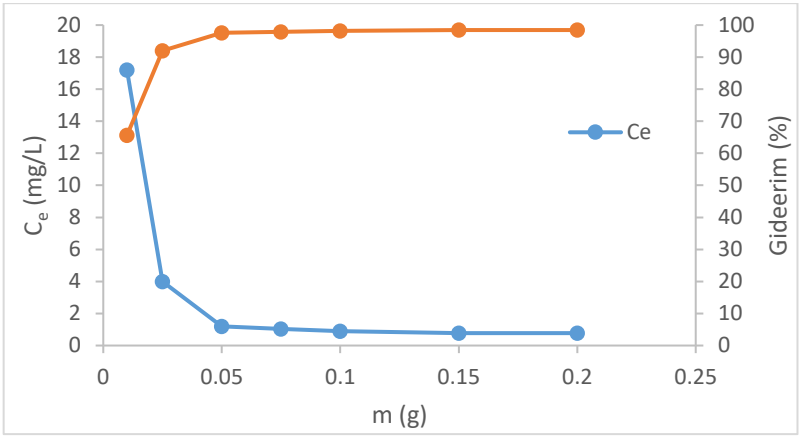


Şekil 4.2: SMX denge konsantrasyonun (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%)

4.1.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması

4.1.2.1. DIC

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki DIC numuneleri, 0,01–0,025–0,05–0,075–0,1–0,15–0,2 g TAK miktarları ile çalkalayıcıda 150 rpm hızla T = 25°C'de 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Şekil 4.3'de denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri (%) gösterilmektedir. Giderimde 0,15 g TAK miktarından sonra belirgin bir farklılık görülmediğinden 0,15 g uygun TAK miktarı olarak belirlenmiştir.

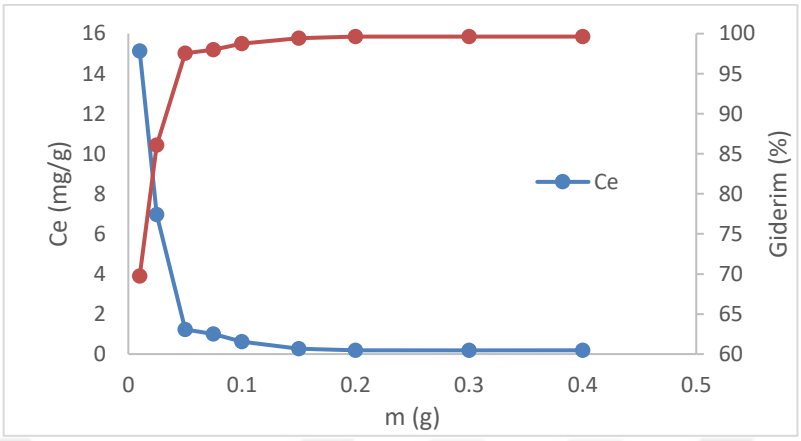


Şekil 4.3: DIC denge konsantrasyonunun (C_e) farklı TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri (%)

4.1.2.2.SMX

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki SMX numuneleri, 0,01–0,025–0,05–0,075–0,1–0,15–0,2–0,3–0,4 g TAK miktarları ile çalkalayıcıda 150 rpm hızla T = 25°C'de 4 saat boyunca çalkalanmıştır. Şekil 4.4'te denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve

giderim yüzdeleri (%) gösterilmektedir. Giderimde 0,2 g TAK miktarından sonra belirgin bir farklılık gözlenmediğinden uygun TAK miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4: SMX denge konsantrasyonunun (C_e) farklı TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri (%)

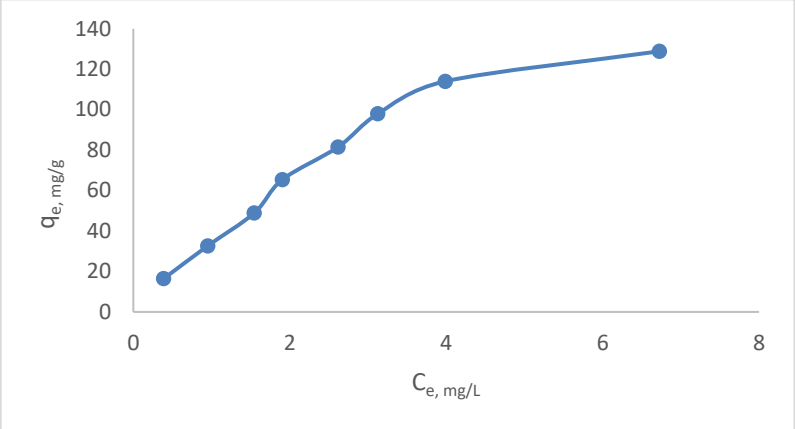
4.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri

4.1.3.1. DIC

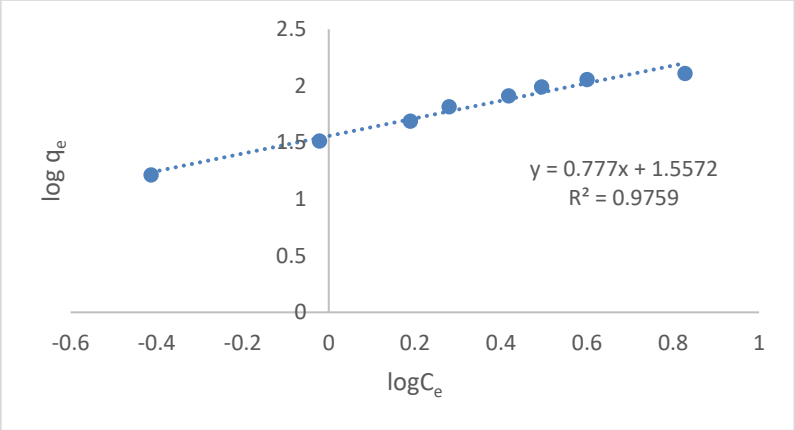
100 mL hacminde farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (25-200 mg/L) numuneler, 25ºC sıcaklıkta 150 rpm de uygun TAK dozu (0,15 g) ile dengeye gelme süresinde (24 saat) çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra numunelerin denge konsantrasyonları UV 272 nm'de absorbans ölçümleri yapılarak hesaplanmıştır.

Dengedeki DIC konsantrasyonuna karşılık (Ce) birim TAK tutulan DIC miktarının (qe) yerleştirilmesi ile elde edilen grafikteki izoterm (Şekil 4.5) Giles sınıflanmasına göre L tipidir. Langmuir izotermi olarak tanımlanır. Bu izoterm tipinde çözeltideki madde konsantrasyonu başlangıç eğimi ile artmaz. Adsorban (TAK) için DIC ile çözücü (su) arasında kuvvetli bir rekabet olmadığını gösterir. (Giles ve diğ., 1960).

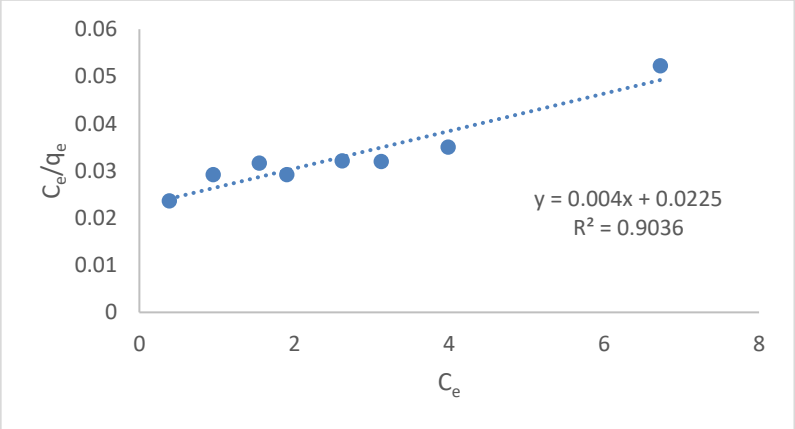
Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine göre grafik ve parametreler Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Prosesi tanımlamak için uygun izoterm modelini belirlemede regresyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata (%Ɛ) esas alınmıştır. Freundlich ve Langmuir Tip 2 izoterm modellerinde R^2 değerleri birbirine çok yakın olmasına rağmen Langmuir Tip 2 izotermi DIC maddesinin TAK ile adsorpsiyonunu en uygun şekilde modellemektedir.



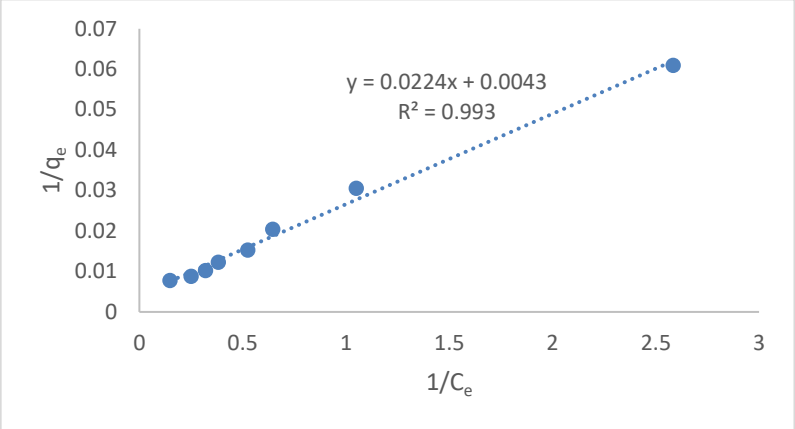
Şekil 4.5: Birim TAK başına tutulan DIC miktarının (q_e) değişimi



Şekil 4.6: DIC adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli



Şekil 4.7: DIC adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 İzoterm modeli



Şekil 4.8: DIC adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 İzoterm modeli

Tablo 4.1: DIC adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen değerler

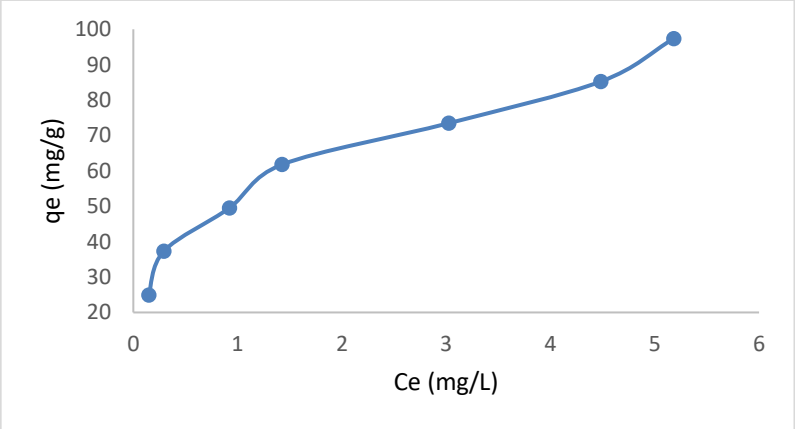
İZOTERM MODELİ	PARAMETRELER	DEĞERLER
Freundlich	K_f	36,07
	n	5,98
	R^2	0,9759
	%Ɛ	10,13
Langmuir Tip 1	Q^0	250
	K_L	0,178
	R_L	0,027 – 0,18
	R^2	0,9036
	%Ɛ	11,52
Langmuir Tip 2	Q^0	232,6
	K_L	0,192
	R^2	0,993
	%Ɛ	5,4

4.1.3.2. SMX

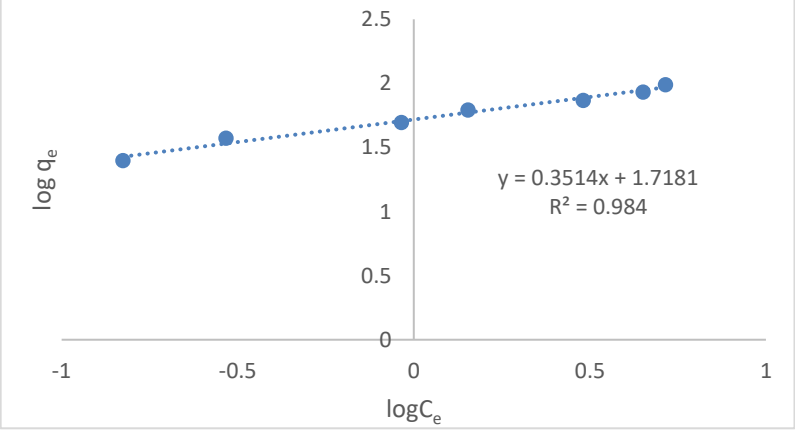
100 mL hacminde farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (25-200 mg/L) numuneler, 25ºC sıcaklıkta 150 rpm de uygun TAK dozu (0,2 g) ile dengeye gelme süresinde (4 saat) çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra numunelerin denge konsantrasyonları UV 267 nm'de absorbans ölçümleri yapılarak hesaplanmıştır.

Dengedeki SMX konsantrasyonuna karşılık (Ce) birim TAK başına tutulan SMX miktarının (qe) yerleştirilmesi ile elde edilen grafikteki izoterm (Şekil 4.9) Giles sınıflamasına göre L tipidir. Langmuir izotermi olarak tanımlanır. Bu izoterm tipinde çözeltideki madde konsantrasyonu başlangıç eğimi ile artmaz. Adsorban (TAK) için SMX ile çözücü (su) arasında kuvvetli bir rekabet olmadığını gösterir. (Giles ve diğ., 1960).

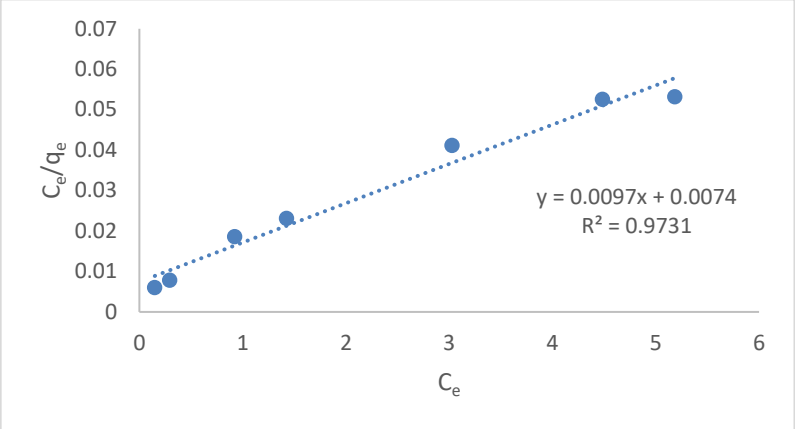
Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine göre grafik ve parametreler Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Tablo 4.2'de gösterilmektedir. Prosesi tanımlamak için uygun izoterm modelini belirlemede regresyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata (%Ɛ) esas alınmıştır. Freundlich ve Langmuir Tip 2 izoterm modellerinde R^2 değerleri birbirine çok yakındır ancak %Ɛ değerleri karşılaştırıldığında Freundlich izotermi daha iyi sonuç vermektedir. Buna göre Freundlich izotermi SMX maddesinin TAK ile adsorpsiyonunu en uygun şekilde modellemektedir.



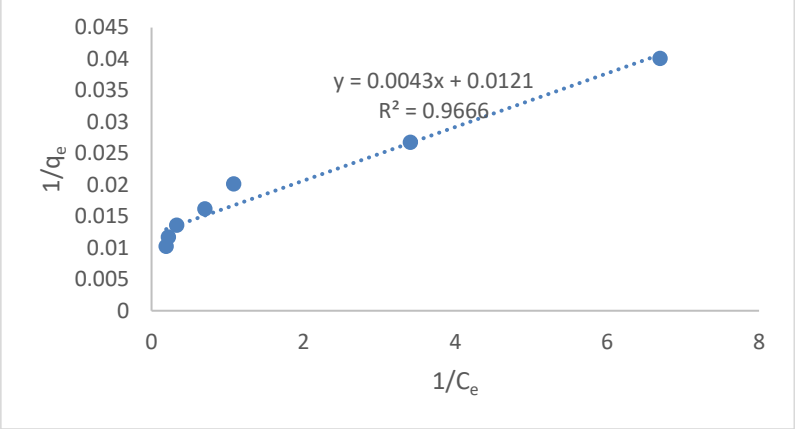
Şekil 4.9: Birim TAK başına tutulan SMX miktarının (qe) değişimi



Şekil 4.10: SMX adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli



Şekil 4.11: SMX adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 İzoterm modeli



Şekil 4.12: SMX adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 İzoterm modeli

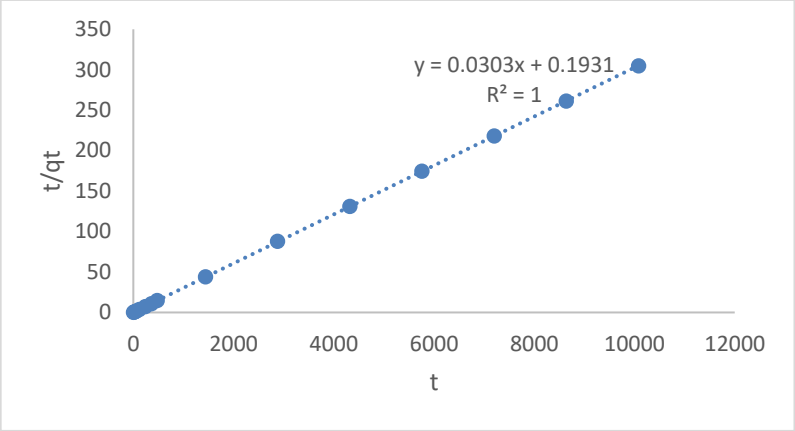
Tablo 4.2: SMX adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen değerler

İZOTERM MODELİ	PARAMETRELER	DEĞERLER
Freundlich	K_f	52,25
	n	0,3514
	R^2	0,984
	%Ɛ	5,2
Langmuir Tip 1	Q^0	103,1
	K_L	1,31
	R_L	0,0038 – 0,015
	R^2	0,9731
	%Ɛ	14,5
Langmuir Tip 2	Q^0	82,65
	K_L	2,81
	R^2	0,9666
	%Ɛ	8,7

4.1.4. Adsorsiyon Kinetiği

4.1.4.1. DIC

DIC adsorpsiyon için Langergren 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik modellerinin uyumluluğu incelenmiştir. DIC adsorpsiyonunun 2. derece kinetik modeline uygunluğu, kinetik grafiği çizilerek korelasyon sabiti R^2 değerleri hesaplanarak elde edilmiştir. DIC yalancı 2. dereceden denklemine ait t/qt'nin t'ye karşı grafiği Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Hesaplanan kinetik model denklemlerine ait sabitler Tablo 4.3'te verilmiştir.



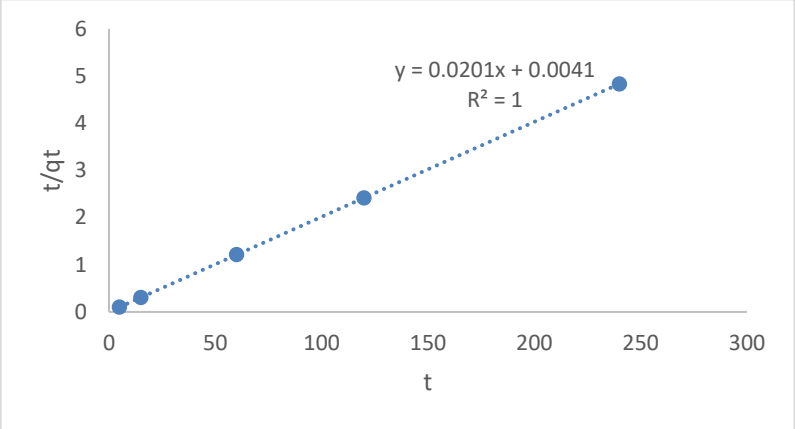
Şekil 4.13: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği - DIC

Tablo 4.3: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği katsayıları - DIC

Parametreler	Sonuçlar
Q_{den} (mg/g)	33,08
Q_{hes} (mg/g)	33,00
k_2 (g/mgdk)	$4{,}755\ 10^{-3}$
h (mg/dk)	5,178
R^2	1

4.1.4.2. SMX

SMX adsorpsiyon için yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik modellerinin uyumluluğu incelenmiştir. SMX adsorpsiyonunun 2. derece kinetik modeline uygunluğu, kinetik grafiği çizilerek korelasyon sabiti R^2 değerleri hesaplanarak elde edilmiştir. SMX yalancı 2. dereceden denklemine ait t/qt'nin t'ye karşı grafiği Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Hesaplanan kinetik model denklemlerine ait sabitler Tablo 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.14: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği - SMX

Tablo 4.4: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği katsayıları - SMX

Parametreler	Sonuçlar
Q_{den} (mg/g)	49,67
Q_{hes} (mg/g)	49,75
k_2 (g/mgdk)	0,0985
h (mg/dk)	243,89
R^2	1

Reaksiyon hız katsayıları (k_2) ve başlangıç sorpsiyon hız katsayıları (h) incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin SMX için DIC'e göre başlangıçta ve süreç boyunca daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç SMX adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermekte ve Freundlich izotermine uygunluğunu desteklemektedir.

4.2. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI

4.2.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon

Biyorejenerasyon prosesinde TAK'ın DIC ve SMX adsorpsiyonlarının geri dönüşlülük oranı oldukça etkilidir. Bu kapsamda farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyonun desorpsiyonu ne oranda etkilediği gözlenmiştir.

4.2.1.1. DIC

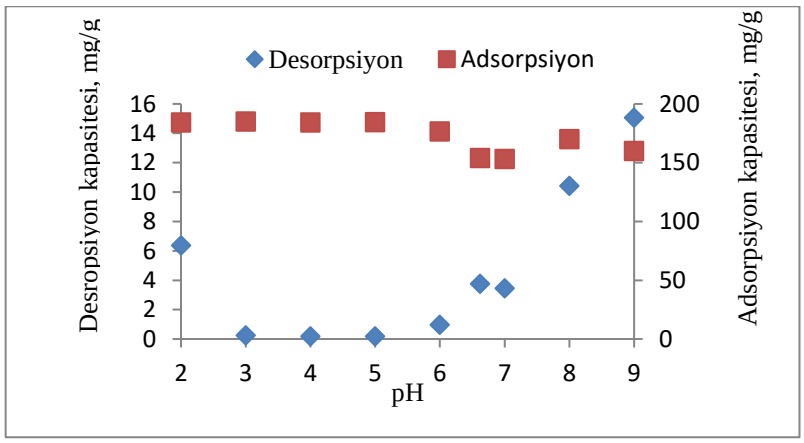
180 mg/L DIC çözeltisi pH 2-9 aralığında ayarlandıktan sonra adsorpsiyon verimliliği incelenmiştir. Daha sonrasında TAK ilave edilerek desorpsiyon verimliliği araştırılmıştır. Tablo 4.5'te DIC için farklı pH'larda desorpsiyon verimi ve geri dönüşsüz adsorpsiyon

değerleri verilmiştir. DIC için pH 2-7 aralığında desorpsiyonu verimi düşükken, pH 9'da en iyi desorpsiyon verimi % 11,5 olarak gözlenmiştir.

Farklı pH'lardaki DIC adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir. DIC'in adsorpsiyon kapasitesi pH 5'e kadar olan değerleri bozunurluğunun düşük olmasından kaynaklıdır. Desorpsiyon kapasitesi ise pH 6 değerinden itibaren artış göstermektedir.

Tablo 4.5: Farklı pH değerlerinde TAK - DIC desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı

pH	Desorpsiyon verimi %	Geri dönüşsüz adsorpsiyon %
2	0,3	99,7
3	0,2	99,8
4	0,2	99,8
5	0,2	99,8
6	0,6	99,4
7	2,7	97,3
8	7,6	92,4
9	11,5	88,5



Şekil 4.15: DIC farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi

4.2.1.2. SMX

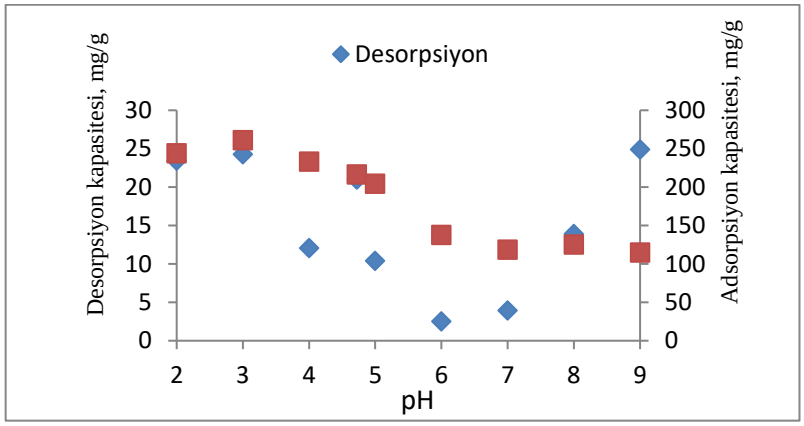
240 mg/L SMX çözeltisi pH 2-9 aralığında ayarlandıktan sonra adsorpsiyon verimliliği incelenmiştir. Daha sonrasında TAK ilave edilerek desorpsiyon verimliliği araştırılmıştır. Tablo 4.6'da SMX için farklı pH'larda desorpsiyon verimi ve geri dönüşsüz adsorpsiyon

değerleri verilmiştir. SMX maddesi için pH 8-9 aralığında desorpsiyonu veriminin en yüksek değerleri sırasıyla % 11,1 ve % 19,9 oranları olarak gözlenmiştir.

Farklı pH'lardaki SMX adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. SMX maddesinin adsorpsiyon kapasitesi düşük pH değerlerinde daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Desorpsiyon kapasitesi pH 6-7 aralığında en düşük değerler gözlenmektedir.

Tablo 4.6: Farklı pH değerlerinde TAK-SMX desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı

pH	Desorpsiyon verimi %	Geri dönüşsüz adsorpsiyon %
2	9,6	90,4
3	9,3	90,7
4	5,6	94,4
5	5,1	94,9
6	1,9	98,1
7	3,4	96,6
8	11,1	88,9
9	19,9	80,1



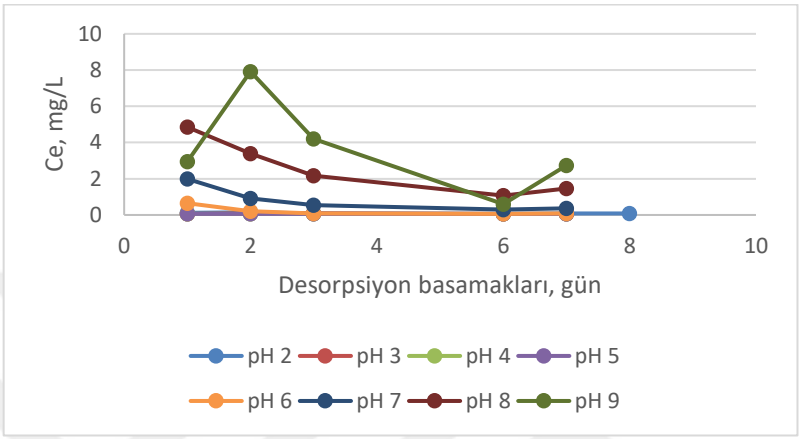
Şekil 4.16: SMX farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi

4.2.2. Kümülatif Desorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermleri

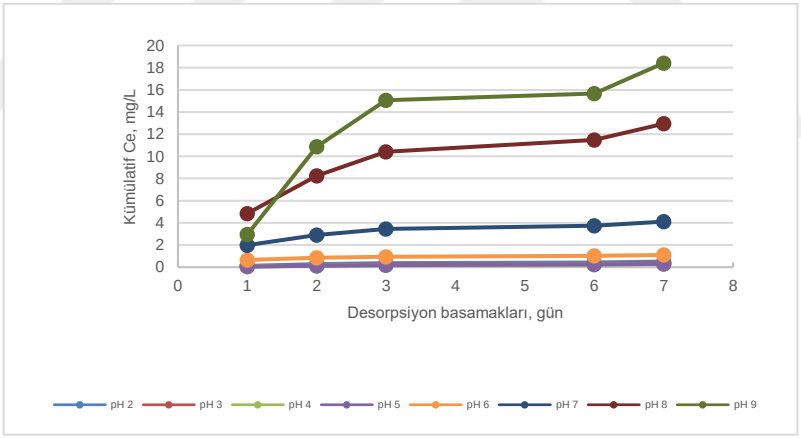
DIC ve SMX ilaç aktif maddeleri için farklı pH'larda her gün suyu değiştirilerek denge konsantrasyonları ve kümülatif denge konsantrasyonlarının desorpsiyon süresince değişimleri incelenmiştir.

4.2.2.1. DIC

DIC için adsorpsiyon neredeyse tamamen geri dönüşsüzdür (Tablo 4.5). Daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilen pH 2-5 aralığında desorbe edilen konsantrasyonlar çok düşük miktarlardadır. Farklı pH'lardaki DIC desorpsiyon değişimleri Şekil 4.17'deki grafikte gösterilmiştir.



(a)

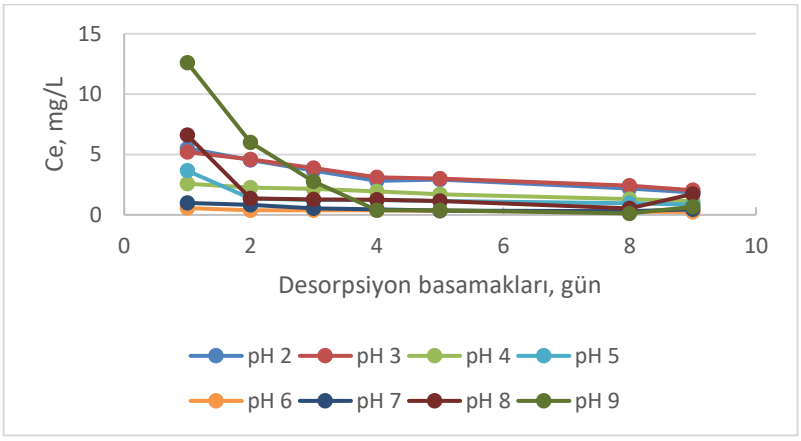


(b)

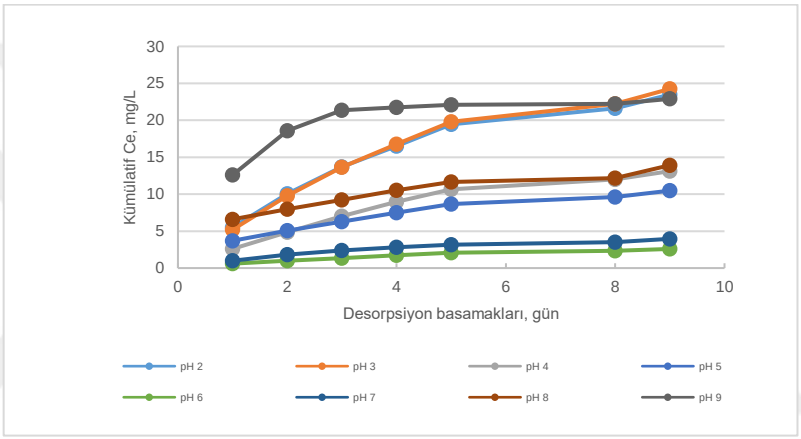
Şekil 4.17: Farklı pH'larda DIC kümülatif desorpsiyon: **(a)** Denge konsantrasyonlarının **(b)** kümülatif denge konsantrasyonlarının desorpsiyon süresince değişimleri

4.2.2.2. SMX

SMX desorpsiyonunda en düşük verim pH 2'de elde edilirken en yüksek verim pH 6'da elde edilmiştir. SMX, nötral pH aralığında daha az desorbe olmuştur. Farklı pH'lardaki SMX desorpsiyon değişimleri Şekil 4.18'teki grafikte gösterilmiştir.



(a)



(b)

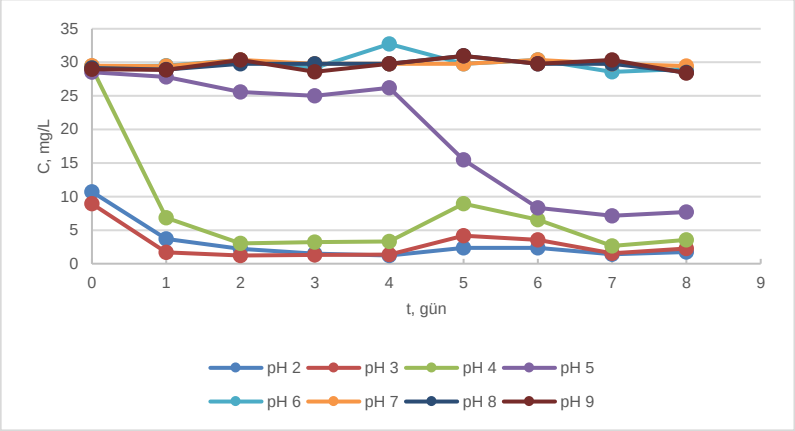
Şekil 4.18: Farklı pH'larda SMX kümülatif desorpsiyon: **(a)** Denge konsantrasyonlarının **(b)** kümülatif denge konsantrasyonlarının desorpsiyon süresince değişimleri

4.3. İLAÇ AKTİF MADDELERİN PARÇALANABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

4.3.1. Abiyotik Parçalanabilirlik Çalışmaları

4.3.1.1. DIC

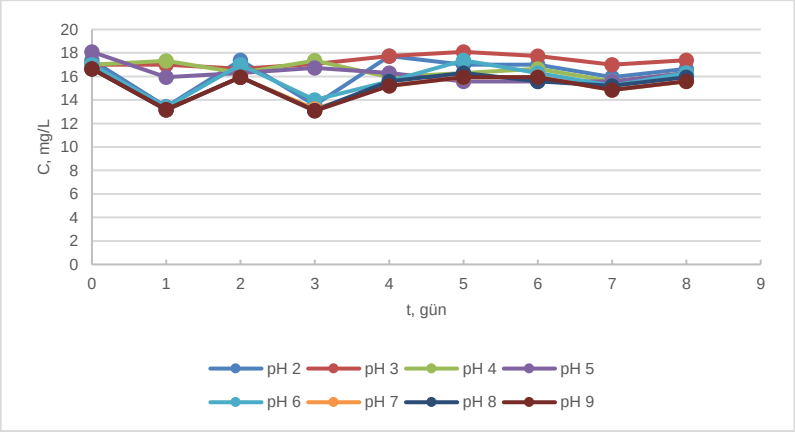
İlaç aktif madde konsantrasyonunun zamanla kendiliğinden biyodegredasyona uğrayıp uğramadığını belirlemek amacıyla 30 mg/L konsantrasyondaki DIC maddesi için pH 2-9 aralığında abiyotik parçalanabilirliği 8 gün boyunca incelenmiştir. Şekil 4.19'da pH 2-5 aralığında zamanla azalığı, pH 6-9 aralığındaki DIC konsantrasyonundaki kararlı olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: Farklı pH değerlerinde DIC'nin abiyotik parçalanabilirliği

4.3.1.2. SMX

İlaç aktif madde konsantrasyonunun zamanla kendiliğinden biyodegredasyona uğrayıp uğramadığını belirlemek amacıyla 15 mg/L konsantrasyondaki SMX maddesi için pH 2-9 aralığında abiyotik parçalanabilirliği 8 gün boyunca incelenmiştir. Farklı pH'lardaki SMX konsantrasyonunda çok az farklılık olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.20'de pH 2-9 aralığındaki SMX konsantrasyonundaki değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.20: Farklı pH değerlerinde SMX'in abiyotik parçalanabilirliği

4.4. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI

4.4.1. Aktif Karbon Doyurma

4.4.1.1. DIC

Biyorejenerasyon reaktöründe kullanılmak üzere 1 g doymuş TAK elde etmek için 1 L'lik 180 mg/L DIC çözeltisi kullanılmıştır. DIC için TAK'ın adsorpsiyon kapasitesi Q=155,2 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.4.1.2. SMX

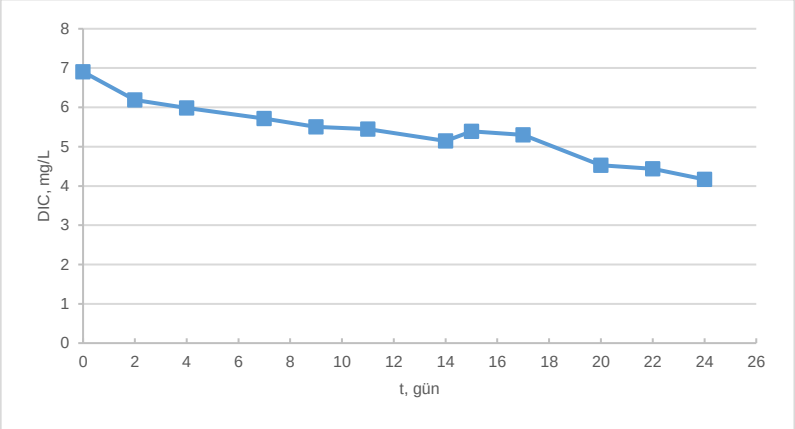
Biyorejenerasyon reaktöründe kullanılmak üzere 1 g doymuş TAK elde etmek için 1 L'lik 240 mg/L SMX çözeltisi kullanılmıştır. SMX için TAK'ın adsorpsiyon kapasitesi Q=208,6 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.4.2. Doymuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonu

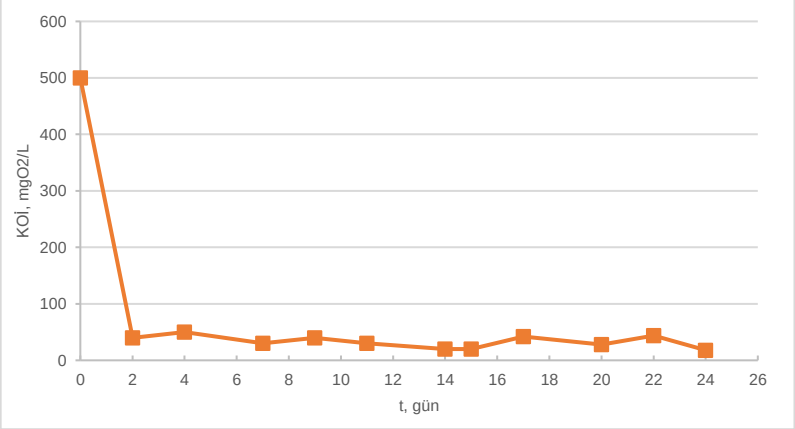
4.4.2.1. DIC

Havalandırma yapılarak, sentetik atıksuya 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon eklendikten sonra saf su ile 1 L'ye tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, aktif karbon aktivesi ile gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemi tabi tutulmuştur. Biyorejenerasyon reaktörü, ilaç aktif madde konsantrasyonu ölçümleri sabit bir değere veya analiz alt limit değerine ulaşıncaya kadar işletilmiştir.

Çamur yaşı 10 günde biyorejenerasyon reaktörü 24 gün işletilmiştir. Biyorejenerasyon reaktöründe zamana bağlı DIC için elde edilen ilaç aktif madde konsantrasyon değişimi ve KOİ değişimi sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu 1. günde 7 mg/L, 2. günden 14. güne kadar azalma göstermiş, 20. günden itibaren 4,5 mg/L'de dengeye gelerek sabitlenmiştir. KOİ değeri ise glikozu tüketen bakteriler tarafından 2. günde 500 mg/L'den 40 mg/L seviyesine düşmüş, 24. günün sonunda 28 mg/L'de dengeye gelmiştir.



Şekil 4.21: DIC'nin konsantrasyon değişimi



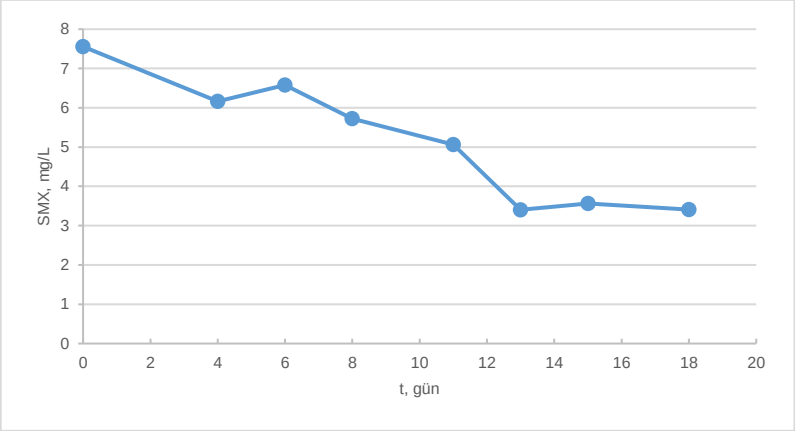
Şekil 4.22: DIC'nin KOİ değişimi

4.4.2.2. SMX

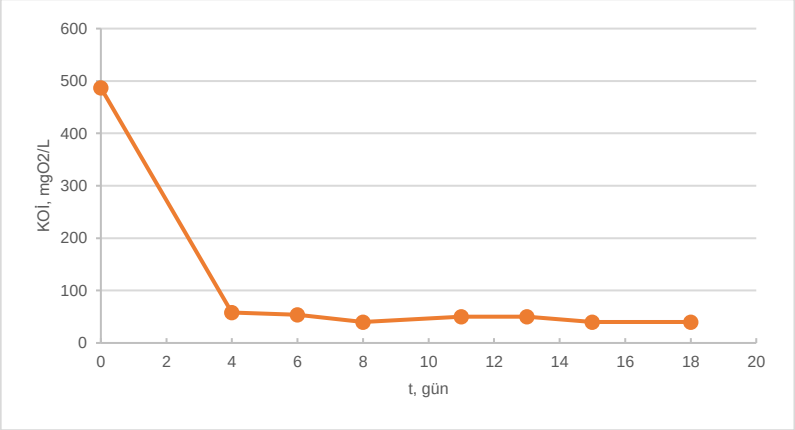
Havalandırma yapılarak, sentetik atıksuya 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon eklendikten sonra saf su ile 1 L'ye tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, aktif karbon aktivesi ile gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemi tabi tutulmuştur. Biyorejenerasyon reaktörü, ilaç aktif madde konsantrasyonu ölçümleri sabit bir değere veya analiz alt limit değerine ulaşıncaya kadar işletilmiştir.

Çamur yaşı 10 günde biyorejenerasyon reaktörü SMX için 18 gün işletilmiştir. Biyorejenerasyon reaktöründe zamana bağlı SMX için elde edilen ilaç aktif madde konsantrasyon değişimi ve KOİ değişimi sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu 1. gün 7,5 mg/L'den 4. gün 6,2 mg/L değerine düşmüştür. 6. gün 6,5 mg/L ölçülmüş ve sonradan azalarak 13. günde

3,5 mg/L değerinde dengeye gelerek sabitlenmiştir. KOİ değişimi ise ilk gün 500 mg/L'den 4. günde 58,3 mg/L değerinde düşmüş ve 18. günde 40 mg/L'de dengeye gelerek sabitlenmiştir.



Şekil 4.23: SMX'in konsantrasyon değişimi



Şekil 4.24: SMX'in KOİ değişimi

4.4.3. Çamura Adsorpsiyon

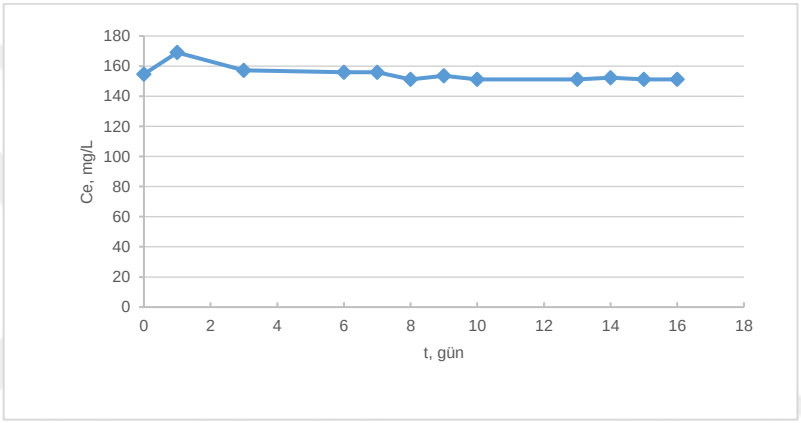
4.4.3.1. DIC

Biyorejenerasyon deneyi sonrası reaktörden alınan TAK + aktif çamur karışımı (BAK) ile gerçekleştirilen post-adsorpsiyon deneyinde filtrasyon ile birbirinden ayırmak mümkün olmadığı için, aktif çamurun adsorpsiyon özelliğinin olup olmadığını belirlemek amacıyla çamura adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur 180 mg/L DIC çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanarak, aktif çamurun adsorpsiyon özelliği gözlemlenmiştir. Deneyler, aktif çamurun aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör (paraformaldehit) ilavesiyle, DIC konsantrasyonu dengeye gelene kadar devam edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar biyorejenerasyon hesaplamalarında kullanılmıştır. Çamur yaşı 10 gündeki DIC %16,5 giderim yüzdesi ile çamurun adsorpladığı DIC miktarı 29,8 mg/L olarak elde edilmiştir (Tablo 4.7). Çamur adsorpsiyonunda ilaç aktif madde denge konsantrasyonun (C_e) zamanla değişimi DIC Şekil 4.25'te gösterilmiştir.

Tablo 4.7: DIC çamura adsorplanan giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi

Çamur yaşı (gün)	Giderim (%)	Çamura adsorplanan DIC miktarı (mg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
10	16,5	29,8	59,6



Şekil 4.25: Çamur adsorpsiyonunda DIC denge konsantrasyonunun (C_e) zamanla değişimi

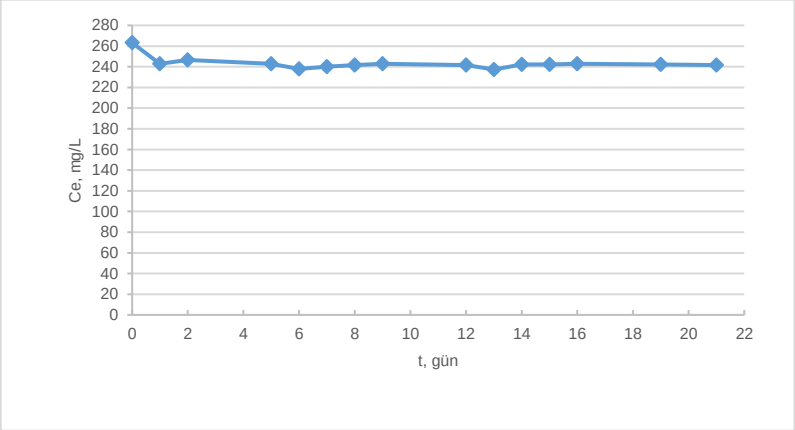
4.4.3.2. SMX

Biyorejenerasyon deneyi sonrası reaktörden alınan TAK + aktif çamur karışımı (BAK) ile gerçekleştirilen post-adsorpsiyon deneyinde filtrasyon ile birbirinden ayırmak mümkün olmadığı için, aktif çamurun adsorpsiyon özelliğinin olup olmadığını belirlemek amacıyla çamura adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur 240 mg/L SMX çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanarak, aktif çamurun adsorpsiyon özelliği gözlemlenmiştir. Deneyler, SMX konsantrasyonu dengeye gelene kadar devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar biyorejenerasyon hesaplamalarında kullanılmıştır. Çamur yaşı 10 gündeki SMX %12 giderim yüzdesi ile çamurun adsorpladığı SMX miktarı 33,2 mg/L olarak elde edilmiştir (Tablo 4.8). Çamur adsorpsiyonunda ilaç aktif madde denge konsantrasyonun (C_e) zamanla değişimi SMX Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

Tablo 4.8: SMX çamura adsorplanan giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi

Çamur yaşı (gün)	Giderim (%)	Çamura adsorplanan SMX miktarı (mg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
10	12*	33,2	66,4*

***** inhibitör ilavesi olmaksızın

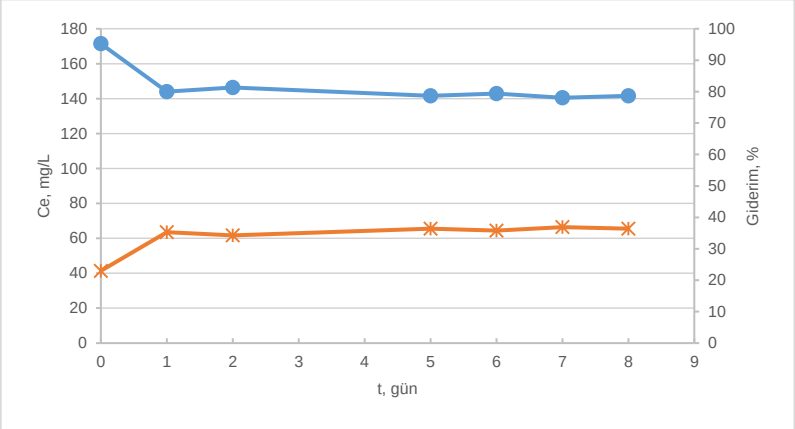


Şekil 4.26: Çamur adsorpsiyonunda SMX denge konsantrasyonunun (C_e) zamanla değişimi

4.4.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon

4.4.4.1. DIC

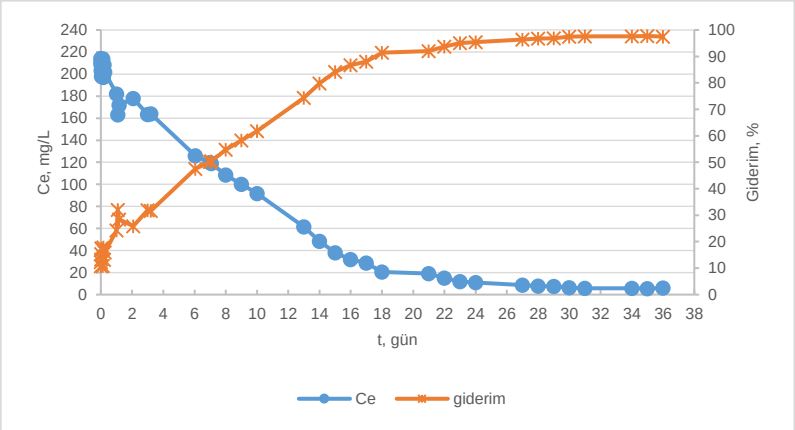
Başlangıç adsorpsiyon koşullarında, biyorejenerasyon reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı ile 10 gün çamur yaşında post-adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyde aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla post-adsorpsiyon deneyi inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. Denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdesi Şekil 4.27'de verilmiştir. BAK'ın (TAK+500 mg UAKM) giderdiği DIC miktarı 81 mg olarak hesaplanmıştır. Bölüm 4.3.1.1'de 500 mg aktif çamurun adsorpladığı DIC miktarı 29,8 mg olarak hesaplanmıştır. Buna göre, biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpladığı DIC miktarı 51,2 mg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.27: DIC'in post-adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonunun ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi

4.4.4.2. SMX

Başlangıç adsorpsiyon koşullarında, biyorejenerasyon reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı ile 10 gün çamur yaşında post-adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerek TAK adsorpsiyonunda gerekse çamura adsorpsiyonda bu giderim verimlerine ulaşılamamıştır. Bu nedenle inhibitörsüz gerçekleştirilen SMX deneyi değerlendirmeye alınmayacaktır. Denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdesi Şekil 4.28'de verilmiştir. BAK'ın (TAK+500 mg UAKM) giderdiği SMX miktarı 234 mg olarak hesaplanmıştır. Bölüm 4.3.1.2'de 500 mg aktif çamurun adsorpladığı SMX miktarı 33,2 mg olarak hesaplanmıştır. İnhibitörsüz gerçekleştirilen SMX post-adsorpsiyon deneylerinden elde edilen yüksek giderim (%98) biyolojik aktiviteye işaret etmektedir. Bu nedenle, SMX biyorejenerasyon hesabı dikkate alınmayacaktır.



Şekil 4.28: SMX'in post-adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonunun ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi

4.4.5. Biyorejenerasyon Ölçülmesi

4.4.5.1. DIC

Adsorpsiyon kapasitesiyle doğrudan ölçme yöntemine göre biyorejenerasyon ölçülmesi gerçekleştirilmiştir. Q (biyorejenerasyondan önce birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı – başlangıç adsorbat yüklemesi) ve Q_{reg} (post-adsorpsiyon ile TAK'a adsorbe edilen adsorbat miktarı – biyorejenere edilmiş miktar) Denklem 3.6 ve Denklem 3.7 ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlarla biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanmıştır. Tablo 4.9'da DIC için 10 çamur yaşında elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.9: DIC için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi

Çamur yaşı (gün)	TAK adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Toplam Biyorejenerasyon kapasitesi (mg/g)	Biyorejenerasyon yüzdesi (%)
10	155,2	51,2	32,9

Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Desorpsiyon deneyinde konsantrasyon gradyanı ile ilk 24 saatte salınan DIC miktarı 2 mg/L olarak hesaplanmıştır. DIC için biyorejenerasyonun belirlenmesi amacı ile desorpsiyon ve biyorejenerasyon reaktör deneylerinde ne kadarının konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklı olduğunu DIC için Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Biyorejenerasyon mekanizmasına katkısı

Çamur yaşı (gün)	Qreg. (Biyorejenere edilmiş miktar) (mg/g)	Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon miktarı (mg/g)	Konsantrasyon gradyanının biyorejenerasyona katkısı (%)	Enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon miktarı (mg/g)	Enzim etkisinin biyorejenerasyona katkısı (%)
10	51,2	2	3,9	49,6	96,1

4.4.5.2. SMX

SMX için çamura adsorpsiyon inhibitörsüz gerçekleştirildiği için biyorejenerasyon hesaplanamamıştır (Tablo 4.11).

Tablo 4.11: SMX için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi

Çamur yaşı, gün	TAK adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)	TAK desorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Toplam Biyorejenerasyon kapasitesi (mg/g)	Biyorejenerasyon verimi (%)
10	208,6	1	-*	-*

*Çamura adsorpsiyon inhibitörsüz gerçekleştirildiği için biyorejenerasyon hesaplanamamıştır.

Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

SMX için biyorejenerasyonun belirlenmesi amacı ile desorpsiyon ve biyorejenerasyon reaktör deneylerinde ne kadarının konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklı olduğunu çamura adsorpsiyon inhibitörsüz gerçekleştirildiği için hesaplanamamıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, mikrokirletici içeren atıksuların arıtıldığı aktif çamur sistemlerinde TAK ilavesinin optimizasyonu ve mekanizmalarının belirlenmesi amacıyla 10 gün çamur yaşında iki farklı mikrokirletici ile yüklenmiş TAK'ların biyorejenerasyonu incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında TAK-mikrokirletici adsorpsiyonunun optimum koşulları ve adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmaları ortaya konmuş; ikinci aşamada ise biyorejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

DIC ve SMX adsorpsiyonunda optimum TAK dozu sırasıyla 0,15 g ve 0,2 g olarak belirlenmiş olup dengeye gelme süresi DIC için SMX'e göre daha uzun bulunmuştur (24 saat > 4 saat). DIC adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan izoterm modeli Langmuir Tip 2 izoterm modeli olarak belirlenmiştir. Bu sonuç adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Yanı sıra, SMX adsorpsiyonu için en uygun izoterm modeli fiziksel adsorpsiyonu işaret eden Freundlich izoterm modeli olarak belirlenmiştir. Her iki mikrokirleticinin adsorpsiyonunda yüksek R^2 ve düşük %ε değerleri Yalancı İkinci Derece kinetiğinin reaksiyon esaslı kinetik modeller arasında en uygun model olduğunu göstermektedir. Farklı pH'larda TAK ilave edilerek gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında, DIC için en iyi desorpsiyon verimi pH 9'da % 11,5 olarak saptanmıştır. Yine aynı şekilde SMX için pH 8-9 aralığında en yüksek desorpsiyonu verimleri (% 11,1 - % 19,9) elde edilmiştir. DIC'in TAK'a daha yüksek oranda geri dönüşsüz adsorbe olduğu ortaya konmuştur (97,3 > 96,6). Daha yüksek desorpsiyona neden olarak SMX'in DIC'e göre daha hidrofilik özellikte olması gösterilebilir. Mikrokirleticinin zamanla kendiliğinden biyodegredasyona uğrayıp uğramadığını belirlemek amacıyla pH 2-9 aralığında abiyotik parçalanabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DIC konsantrasyonunun (C_0:30 mg/L) pH 2-5 aralığında zamanla azaldığı, pH 6-9 aralığında kararlı olduğu gözlemlenmiştir. SMX (C_0:15 mg/L) konsantrasyonunda ise zaman içinde çok az değişim gözlenmiştir. DIC konsantrasyonunun pH 2-5 aralığında zamanla azalmasının nedeni, pKa değeri 4,08 olan DIC'in bu pH'ın altında çökelmesidir.

Çamur yaşı 10 gün olan biyokütle ile gerçekleştirilen çamura adsorpsiyon deneylerinde % 16,5 DIC ve %12 SMX giderimleri hesaplanmıştır. Biyorejenerasyon deneyleri sonucunda biyorejenerasyon verimi DIC için % 32,9 olarak belirlenmiştir. TAK'ın düşük desorbe

edilebilirliğine rağmen DIC için biyorejenerasyonun enzimatik etkiler ile gerçekleştiği ortaya konmuştur. Bu çalışma ile mikrokirletici ile yüklenmiş aktif karbonun uygun koşullar altında rejenere olduğu yani biyorejenere olduğu ortaya konmuştur. Farklı çamur yaşlarının biyorejenerasyona etkisinin araştırılmasının konunun daha iyi anlaşılmasını sağlayacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Abu-Salah, K., Shelef, G., Levanon, D., Armon, R., Dosoretz, C.G., 1996, Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon. *Journal of Biotechnology*, 51, 265-272.

Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2006, Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1081-1092.

Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2007a, Adsorption reversibility and bioregeneration of activated carbon in the treatment of phenol, *Water Sience and Technology*, 55, 10, 237-244.

Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2007b, Bioregeneration of activated carbon: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 257–272.

Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2010, Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials* ,177, 956–961.

Akşal, M., 2014, *Atıksulardan Tekstil Boyalarının Ve Ağır Metalin Doğal Maddeler Kullanılarak Gideriminin Araştırılması*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Altunterim, R., 2017, *Manyetik İyon Değiştirici Reçine ile Klofibrik asit Gideriminin Araştırılması*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J-E., Park, H.S., 2011, Occurrence and removel antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest indutrial city of Korea, *Science of the Total Environment*, 409, 4351-4360.

De Jonge RJ, Breure A.M., van Andel, J.G., Bioregeneratıon of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds, Water. Res., 30, 875-882, (1996).

Dökmeci, A.H., 2009, *Bazı Farmasötik İlaç Kalıntılarının Sulardaki Toksik Etkileri*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Emmanuel, E., Keck, G., Blanchard, J., Vermande, P., Perrodin, Y., 2004, Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater, Environmental International, 30, 891-900.

Eren, Z., 2018, Su Kaynaklarındaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6-3, 153-163.

Escher, B.I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J., McArdell, C.S., 2011, Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, Water Research, 45, 75-92.

Giles, C. H., Macewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., 1960, Studies in adsorption Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *J. Chem. Soc.* 111, 3973-3993.

Goeddertz, J.G., Matsumoto, M.R. Weber, A.S., 1988, Offline bioregeneration of granular activated carbon, *Journal of Environmental Engineering*, 114, 1063-1076.

H. Yu, T. Wang, W. Dai, X. Hu, N. MA, 2015, Single and Biocomponent Anionic Dyes Adsorptoin Equilibrium Studies on Magnolia-Leaf-Based Porous Carbons, *Royal Society of Chemistry*, vol. 79, no. 5, 63970-63977.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K., 1999, Occurence of antibiotics in the aquatic environment, *The Science of the Total Environment*, 225, 109-118.

Jonge, R.J., de, Breure, A.M., Andel, J.G., van, 1996a, Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds, *Water Research*, 30, 875–882.

Jonge, R.J., de, Breure, A.M., Andel, J.G., van, 1996b, Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon, *Water Research* ,30, 883–892.

Jorgensen, S.E., Halling-Sorgensen, B., 2000, Drugs in the environment, Chemosphere, 40, 691-699.

Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W., 2007, Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United states of America*, 104 (21), 8897-8901.

Kim, M.K., ve Zoh, K.D., 2016, Occurrence and removels of micropollutants in water environment, *Environmetal Engineering Research*, 21 (4), 319-332.

Klimenko, N., Smolin, S., Grechanyk, S., Kofanov, V., Nevynna, L., Samoylenko, L., 2003, Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A*, 230, 141-158.

Kümmerer, K., 2003, Significance of antibiotics in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*,52, 5-7.

Kümmerer, K., 2001, Drugs in the environment: emissions of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other soruce/a review, *Chemosphere*, 45: 957-969.

Mckay, G., 1996, Use of Adsorbents For The Removal of Pollutions From Wastewater. CRC Press, New York, 186s.

Nghiem, L.D., Hawkes, S., 2007, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, 57(1), 176-184.

Orbak, İ., 2009, *Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Pauwels, B., Verstraete, W., 2006, The treatment of hospital wastewater: an appraisal, *Journal of Water and Health*, 04.4, 405-476.

Savcı S., 2005, Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myrıophyllum Spıcatum* Tarafından Adsorblanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, 13-17.

Savcı S., 2010, *Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 61.

Silah, H. Ve Gül, Ü. D., 2018, Amberlyst A21 ile Everzol Black Boyasının Adsorpsiyonu: İzoterm ve Kinetik Çalışmaları, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (3), 1063-1070.

Sim, W-J., Lee, J-W., Oh, J-E., 2010, Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea, *Environmental Pollution*, 158, 1938-1947.

Schafer, A.I., Nghiem, L.D., Waite, T.D., 2003, Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis, *Environmental Science & Technology*, 37 (1), 182-188.

Speitel G.E., Digiano F.A., 1987, The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants, J. Am. Wat. Wks. Assoc., 64-73, 79.

Speitel, G.E.Jr., Lu, C.J., Turakhia, M., Zhu, X.J., 1989, Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns, *Environmental Science and Technology*, 23, 66-74.

Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2009, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation, Bioresource Technology, 100, 2138-2146.

Sulu, E., 2011, *Bazik Blue 41 ve Bazik Red 46'nın Kömürden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu*, Zonguldak Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A., 2004, A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Research*, 38, 4075-4084.

Urase, T., Sato, K., 2007, The effect of deterioration of nanofiltration membrane on retention of pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 385-391.

Vergili, İ., 2006, *Sulardan adsorpsiyonla organik madde gideriminin spektral absorpsiyon katsayısı (SAK_{254}) parametresiyle izlenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Verlicchi, P., Galleti, A., Petrovic, M., Barcelo, D., 2010, Hospital effluents as a soruce of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydroloyg*, 389, 416-428.

Verliefde, P., Heijman, S.G.J., Comelissen, E.R., Amy, G., Van der Bruggen, B., Van Dijk, J.C., 2007, Influence of electrostatic interactions on the reaction with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water. Water Research, 41, 3227-3240.

Vinitnantharat , S., Baral, A., Ishibashi, Y., Ha, S.R., 2001, Quantitative Bioregeneration of Granular Activated Carbon Loaded with Phenol and 2,4-Dichlorophenol, Environ. Technol. , 22, 339-344.

Wang, Z., Wu, Z., Mai, S., Yang, C., Wang, X., An, Y., Zhou, Z., 2008, Research and applications of membrane bioreactors in China: progress and prospect, *Seperation and Purification Technology*, 62, 249-263.

Yalimai, G., 2018, *İlaç Aktif Maddelerinin Abiyotik-Biyotik Adsorpsiyon Prosesleriyle Giderimi ve Biyorejenerasyonu*, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

Yangali-Quintanilla V., 2010, Rejection of Emerging Organic Compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modeling and Water Reuse, Thesis (PhD), Delft University of Technology, Holland.

Yangali-Quintanilla V., Kim, T.-U., Kennedy, M., Amy, G., 2008, Modelling of RO/NF membrane rejections of PhACs and organic compounds: a statical analysis, *Drinking Water Engineering and Science*, 1, 7-15.

Yaşar, A., Doğan, E.C., Arslan, A., 2013, *Hastane Atıksularında Makro ve Mikro Kirleticiler ve Arıtma Seçenekleri*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 29(2):144-158.

Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K, Jiang, Z.P., 1985, Singlesolute irreversible adsorption on granular activated carbon, *Environmental Science and Technology*, 19, 690-694.

Yıldırım, Ö., 2016, *Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi.

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	FATMA AKGÜN
Doğum Yeri	BAKIRKÖY
Doğum Tarihi	16.06.1989
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0537 483 04 51
E-Posta Adresi	ftmakgn89@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	FATİH ÜNİVERSİTESİ
Fakülte	MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
Bölümü	ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Mezuniyet Yılı	22.06.2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	

Makale ve Bildiriler