



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBONLAR KULLANILARAK FARMASÖTİK
BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Sinem TEMİZ

Danışman
Prof. Dr. Feryal AKBAL

SAMSUN
2023

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBONLAR KULLANILARAK FARMASÖTİK
BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Sinem TEMİZ

Danışman
Prof. Dr. Feryal AKBAL

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Sinem TEMİZ tarafından, Prof. Dr. Feryal AKBAL danışmanlığında hazırlanan “FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLAR KULLANILARAK FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 9.10.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Ayşe Kuleyin Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Feryal Akbal Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Hüseyin Cüce Giresun Üniversitesi Harita Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

18/07/ 2023
Sinem TEMİZ

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : Farklı Organik Atıklardan Elde Edilen Aktif Karbonlar Kullanılarak Farmasötik Bileşiklerin Giderimi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 18/07/2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 4 çıkmıştır.

18 /07/ 2023
Prof. Dr. Feryal AKBAL

ÖZET

FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLAR KULLANILARAK FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ

Sinem TEMİZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Temmuz/2023

Danışman: Prof. Dr. Feryal AKBAL

Tez çalışmasında, iki ayrı farmasötik olan Amoksisilin (AMOK) ve Diklofenağın (DKF) farklı organik atıklardan üretilen aktif karbonlar ile arıtımı üzerine bir araştırma yapılmıştır. Aktif karbonun adsorbent olarak kullanılmasının yanı sıra Fe^{2+} ile modifiye edilerek peroksimonosülfat (PMS) oksidan varlığında katalizör olarak etkinliği de incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için hammadde olarak organik atıklardan ceviz (*Juglans regia* L.), antep fıstığı (*Pistacia vera*) ve çam fıstığı (*Pinus pinea*) kabukları kullanılmıştır. Aktif karbonlar iki yöntemle üretilmiştir. İlk yöntemde aktif karbonlar seçilen organik atıkların NaOH varlığında karbonizasyon işlemine tabi tutulmasıyla üretilmiştir (AK-C, AK-AF, AK-ÇF). İkinci yöntemde ise en etkili arıtımı sağlayan aktif karbon türü seçilerek (AK-C) Fe^{2+} ile modifiye edilmiş ve oksidasyon işlemlerinde katalizör olarak kullanılmıştır (FeAK-C). Aktif karbonların morfolojik yapısı SEM analizi ile belirlenmiştir. Klasik adsorpsiyon deneylerinde aktif karbonlar ile AMOK ve DKF gideriminde, adsorban dozajı, başlangıç pH değerleri, başlangıç çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Oksidasyon deneylerinde ise başlangıç pH değeri, PMS konsantrasyonu ve katalizör dozajı parametrelerine bakılmıştır. AMOK ve DKF gideriminde en etkili adsorbent olarak AK-C seçilerek oksidasyon prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında Fe^{2+} ile modifiye edilmiş aktif karbonla adsorpsiyona (Fe-AK-C) kıyasla aktif karbon katalizörlüğünde oksidasyon işleminin farmasötik gideriminde daha etkili bir yöntem olduğu tespit edilmiştir. AMOK için uygulanan kinetik çalışmalarda, AK-C'nin Yalancı İkinci Derece Modele, AK-AF ve AK-ÇF'nin Yalancı Birinci Derece Modele uyum sağladıkları, DKF için ise AK-C ve AK-AF'nin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modele daha yakın oldukları görülmüştür. İzoterm sonuçları; AMOK adsorpsiyonu için AK-C ile AK-ÇF Khan izotermine, AK-AF ise Toths izotermine uyum sağladığını gösterirken, DKF adsorpsiyonu için AK-C'nin Sips izotermine, AK-AF'nin ise Toths izotermine en yüksek regresyon değerine ulaştığını göstermiştir. Sonuç olarak, hazırlanan aktif karbonların (AK-C, AK-AF, AK-ÇF), literatürde bulunan çeşitli adsorbanlarla karşılaştırıldığında bu tez kapsamında üretilen aktif karbonların AMOK ve DKF içeren atıksuların arıtımında daha verimli olduğu ve oksidasyon proseslerinde etkili bir katalizör olarak tercih edilebileceği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Amoksisilin, Diklofenak, Katalizör, İzoterm, Kinetik

ABSTRAKT

REMOVAL OF PHARMAKEUTICAL COMPOUNDS USING AKTIVATED CARBON FROM DIFFERENT ORGANIC WASTE

Sinem TEMİZ

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Master, July/2023

Supervisor: Prof. Dr. Feryal AKBAL

In the thesis study, research was conducted on the treatment of two different drugs, Amoxicillin (AMOX) and Diclofenac (DCF), with activated carbons produced from different organic wastes. In addition to using activated carbon as an adsorbent, its effectiveness as a catalyst was also examined by modifying it with Fe^{2+} in the presence of peroxymonosulfate (PMS) oxidant. Walnut (*Juglans regia* L.), peanut (*Pistacia vera*) and pine nut (*Pinus pinea*) shells from organic waste were used as raw materials in the production of activated carbon. Activated carbons were produced by two methods. In the first method, activated carbons were produced by carbonization of the selected organic wastes in the presence of NaOH (AC-C, AC-AF, AC-ÇF). In the second method, the activated carbon that provides the most effective removal was selected (AC-C) and modified with Fe^{2+} and used as a catalyst in oxidation processes (Fe-AC-C). The morphological structure of activated carbons was determined by SEM analysis. In classical adsorption experiments, the effects of various parameters such as adsorbent dosage, initial pH values, initial solution concentration, temperature and contact time on AMOX and DCF removal by activated carbons were examined. In oxidation experiments, the effect of initial pH, initial PMS and initial catalyst dosage were examined. AC-C was selected as the most effective adsorbent in the removal of AMOX and DCF and was used as a catalyst in the oxidation process. When the results were compared, it was determined that the activated carbon catalyzed oxidation process was a more effective method in pharmaceutical removal compared to adsorption by Fe^{2+} modified activated carbon (Fe-AC-C). In kinetic studies conducted with AMOX, AC-C fits better the Pseudo Second Order Model, AC-AF and AC-ÇF fit better the Pseudo-First Order Model, while for DCF, AC-C and AC-AF fit better with the Pseudo Second Order Kinetic Model. Isotherm results show that for AMOX adsorption, AC-C and AC-ÇF fit the Khan isotherm and AC-AF fits the Toth isotherm, while for DCF adsorption, AC-C has the highest regression coefficient for the Sips isotherm and AC-AF has the highest regression coefficient for the Toth isotherm. As a result, when the prepared activated carbons (AC-C, AC-AF, AC-ÇF) were compared to various adsorbents found in the literature, it was seen that the activated carbons produced in this thesis were more efficient in the treatment of wastewater containing AMOX and DCF and could be preferred as an effective catalyst in oxidation processes.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Amoxicillin, Diclofenac, Catalyst, Isotherm, Kinetics

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında yüksek tecrübe ve bilgisiyle beni yönlendiren, bilgisi ile beni aydınlatan, göstermiş olduğu ilgi, hoşgörü ve sabrıyla her konuda yanımda olan, güler yüzlü, güzel kalpli, sevgisini her daim hissettiğim, keşke bu kadar geç tanışmasaydım dediğim kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum, çok kıymetli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Feryal AKBAL’a,

Gerek lisans gerek yüksek lisans sürecimde beni her daim akademiye yönlendiren, her ne olursa olsun ideallerimin ve hayallerimin peşinden gitmeme teşvik eden, bana inanmaktan ve güvenmekten vazgeçmeyen, özverili olmam için elinden geleni yapan, desteğini her zaman hissettiğim, ama hepsinden önemli bu denli değerli hocalarla çalışmama vesile olan, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hüseyin CÜCE’ye,

Çalışma sürecimde sürekli yanımda olup yardımlarını benden esirgemeyen, her konuda bana bir abla şefkatiyle yaklaşıp motive eden, kendisine ve sohbetine doyamadığım, hayatıma binbir renk katan, benim için çok değerli hocam Arş. Gör. Dr. Handan ATALAY’a

Laboratuvar çalışmalarımda benden hiçbir yardımı esirgemeyen sevgili arkadaşım Hayatullah AHMEDZAI’e,

Benden sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her koşulda yanımda olan canım aileme,

ve en çok,

bana olan inancı ve sevgisi hiç bitmeyen her daim yanımda olup sonsuz destek veren, en iyi arkadaşım, sevgili meslektaşım ve müstakbel eşim Sıtkı SEYMEN’e

Teşekkür ederim.

Sinem TEMİZ

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRAKT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.1. Farmasötik Bileşiklerin Sınıflandırılması	Error! Bookmark not defined.
2.2. Farmasötik Bileşiklerin Su Ortamlarında Bulunması	4
2.3. Farmasötik Bileşiklerin Çevresel Etkileri	4
2.4. Farmasötik Bileşiklerin Sulardan Giderim Yöntemleri	5
2.5. Adsorpsiyon	7
2.6. Aktif Karbon (AK).....	8
2.6.1. Aktif Karbon Üretimi.....	9
3. LİTERATÜR İNCELEMESİ	10
4. MATERYAL METOT	12
4.1. Deneylerde Kullanılan Organik Adsorbanlar ve Özellikleri.....	12
4.1.1. Çam Fıstığı (Pinus Pinea)	12
4.1.2. Antep Fıstığı (Pistacia vera).....	13
4.1.3. Ceviz (Juglans Regia L.).....	14
4.2. Aktif Karbonun (AK) Hazırlanması	15
4.3. Fe-AK Modifikasyonu	16
4.4. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	17
4.4.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Model	17
4.4.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	18
4.4.3. Elovich Kinetik Model.....	18
4.5. İzoterm Modelleri	18
4.5.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	18
4.5.2. Freundlich İzoterm Modeli	19
4.5.3. Sips İzoterm Modeli.....	19
4.5.4. Toth İzoterm Modeli	19
4.5.5. Jossens İzoterm Modeli.....	19
4.5.6. Hills İzoterm Modeli.....	20
4.5.7. Khan İzoterm Modeli	20
4.4. SEM Analizi.....	20
5. MATERYAL METOT	22
5.1. Başlangıç pH Değerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	22
5.2. Adsorban Dozunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	23
5.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	25
5.4. Başlangıç Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	27
5.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	30
5.6. AK-C, AK-AF ve AK-ÇF İçin Adsorpsiyon Kinetikleri	32
5.7. AK-C, AK-AF ve AK-ÇF İçin Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları	35
5.8. Adsorpsiyon / Oksidasyon Deney Kombinasyonu.	40
5.8.1. Etkinleştirilmiş PMS Sisteminde Katalizör Dozajının Etkisi	40
5.8.2. Etkinleştirilmiş PMS Sistemindeki PMS Konsantrasyonunun Etkisi	42
5.8.3. Etkinleştirilmiş PMS Sisteminde pH'ın Etkisi.....	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46

KAYNAKÇA.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	52



SİMGELER VE KISALTMALAR

AK-AF	: Antep Fıstığı Aktif Karbon
AK-ÇF	: Çam Fıstığı Aktif Karbon
AK-C	: Ceviz Aktif Karbon
Fe-AK-C	: Fe ⁺² ile Modifiye Edilmiş Aktif Karbon
Fe-AK-C/PMS	: Peroksimonosülfat Oksidasyonunda Modifiye Aktif Karbon
HCL	: Hidroklorik Asit
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
NaOH	: Sodyum Hidroksit
PMS	: Peroksimonosülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farmasötik kalıntılarının kaynağı ve alıcı ortama giriş yolu	5
Şekil 2.2. Olası adsorpsiyon mekanizmaları	8
Şekil 2.3. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi	9
Şekil 4.1. Çam fıstığı ağacı ve yapısı	12
Şekil 4.2. Toplanarak ayıklanan çam fıstıkları ve kabukları	13
Şekil 4.3. Antep fıstığı ağacı	14
Şekil 4.4. Toplanmış ve ayıklanmış antep fıstıkları	14
Şekil 4.5. Ayıklanmış ve öğütülmüş ceviz kabukları	15
Şekil 4.6. Reaktör ve karbonizasyon sistemi	16
Şekil 4.7. Organik atık kabuklarından üretilen aktif karbon türlerinin gösterimi	16
Şekil 4.8. Aktif karbon modifikasyon mekanizması	17
Şekil 4.9. Paslanmaz çelik hidrotermal reaktör (HTC)	17
Şekil 4.10. Aktif Karbon numunlerinin SEM görüntüleri	21
Şekil 5.1. Başlangıç pH değerinin giderim verimi üzerindeki etkisi	23
Şekil 5.2. Adsorban dozaj değerinin adsorban kapasitesi üzerindeki etkisi	24
Şekil 5.3. Temas süresinin AMOK giderim verimliliğine etkisi	27
Şekil 5.4. Temas süresinin DKF giderim verimliliğine etkisi	27
Şekil 5.5. Farklı başlangıç konsantrasyonunun (AMOK) adsorplama kapasitesine etkisi	29
Şekil 5.6. Farklı başlangıç konsantrasyonunun (DKF) adsorplama kapasitesine etkisi	29
Şekil 5.7. Sıcaklık değerinin adsorpsiyon üzerine etkisi	31
Şekil 5.8. AMOK (AK-AK) için uygulanan kinetik modeller	33
Şekil 5.9. AMOK (AK-AF) için uygulanan kinetik modeller	34
Şekil 5.10. AMOK (AK-ÇF) için uygulanan kinetik modeller	34
Şekil 5.11. DKF (AK-C) için uygulanan kinetik modeller	35
Şekil 5.12. DKF (AK-AF) için uygulanan kinetik modeller	35
Şekil 5.13. AMOK (AK-C) için uyumlu izoterm model grafiği	37
Şekil 5.14. AMOK (AK-AF) için uyumlu izoterm model grafiği	37
Şekil 5.15. AMOK (AK-ÇF) için uyumlu izoterm model grafiği	38
Şekil 5.16. DKF (AK-C) için uyumlu izoterm model grafiği	39
Şekil 5.17. DKF (AK-AF) için uyumlu izoterm model grafiği	39
Şekil 5.18. Farklı başlangıç katalizör dozajlarında (F_e -AK-C) PMS oksidasyonunda AMOK gideriminin karşılaştırılması	41
Şekil 5.19. Farklı başlangıç katalizör dozajlarında (F_e -AK-C) PMS oksidasyonunda DKF gideriminin karşılaştırılması	42
Şekil 5.20. Farklı başlangıç PMS konsantrasyonunun AMOK giderimi üzerine etkisi	43
Şekil 5.21. Farklı başlangıç PMS konsantrasyonunun DKF giderimi üzerine etkisi	43

Şekil 5.22. PMS Sisteminde AMOK giderimine ilk pH'ın etkisi	44
Şekil 5.23. PMS Sisteminde DKF giderimine ilk pH'ın etkisi	45



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Farmasötik bileşiklerin arıtılmasında kullanılan çeşitli giderim yöntemlerinin olumlu ve olumsuz etkileri	6
Tablo 2.2. Adsorpsiyon prosesinin avantaj ve dezavantajları.....	8
Tablo 5.1. Çözelti pH değerinin (AMOK, DKF) adsorpsiyona etkisi	22
Tablo 5.2. Adsorban dozunun (AMOK, DKF) adsorpsiyon üzerindeki etkisi	24
Tablo 5.3. Temas süresinin (AMOK) adsorpsiyon üzerine etkisi.....	26
Tablo 5.4. Temas süresinin (DKF) adsorpsiyon üzerine etkisi	26
Tablo 5.5. Başlangıç konsantrasyon değerinin (AMOK) adsorpsiyon sürecine etkisi	28
Tablo 5.6. Başlangıç konsantrasyon değerinin (DKF) adsorpsiyon sürecine etkisi.....	28
Tablo 5.7. Sıcaklık değerinin (AMOK, DKF) adsorpsiyon üzerindeki etkisi.....	30
Tablo 5.8. AMOK için uygulanan doğrusal olmayan (non- linear) kinetik modeller ve sabitleri	32
Tablo 5.9. DKF için uygulanan doğrusal olmayan (non- linear) kinetik modeller ve sabitleri	33
Tablo 5.10. AMOK için uygulanan izoterm ve sabit değerleri.....	36
Tablo 5.11. DKF için uygulanan izoterm ve sabit değerleri.....	38
Tablo 5.12. AMOK için Fe- AK katalizörlüğünde, PMS varlığında ve yokluğunda giderim veriminin karşılaştırılması.....	40
Tablo 5.13. Adsorbent AMOK için Fe- AK katalizörlüğünde, PMS varlığında ve yokluğunda giderim veriminin karşılaştırılması.....	41
Tablo 5.14. Etkinleştirilmiş PMS Sistemindeki İlk PMS Konsantrasyonun AMOK ve DKF üzerindeki etkisinin karşılaştırılması.	42
Tablo 5.15. Etkinleştirilmiş PMS Sistemindeki İlk pH'nın AMOK ve DKF üzerindeki etkisinin karşılaştırılması.....	44
Tablo 6.1. Farklı Adsorbanlar kullanılarak AMOK ve DKF gideriminde maksimum adsorplama kapasitesi değerinin karşılaştırılması	47

1. GİRİŞ

Son yıllarda doğada ekolojik sorunlara yol açan potansiyel olarak zararlı birçok kirletici su kaynaklarına geçmektedir. Günümüzde klasik kirleticilerin çevresel etkilerinden, endokrin bozucu kirleticilerin (farmasötikler, ilaçlar vb.) etkileri üzerinde durulması daha önemli bir hale gelmektedir. Bu tür kirleticilerden biri olan farmasötik maddelerin, dünya çapındaki hızlı nüfus artışı, iklim değişikliği, salgın ve yeni tür hastalıkların da etkisiyle üretim ve tüketim hızında bir artış meydana gelmektedir. Farklı su kütlelerinde ve içme sularında sıkça tespit edilen bu toksik bileşikler, biyolojik ayrışmaya dirençli maddeler olmaları, doğada uzun süre bozulmadan kalabilmeleri, sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması ve buna bağlı olarak canlılar üzerine olumsuz etkilerinin bulunması, gün geçtikçe bu bileşiklerle ilgili endişenin artmasına yol açmaktadır. Sucul ekosistemde farmasötik kalıntılarının düşük konsantrasyonları, mikroorganizma direncinin artmasına, yüksek konsantrasyonları ise canlıların sağlığını etkileyecek düzeyde kirlilik ve toksik etkilere neden olabilmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin etkili bir şekilde giderilmesi için alternatif arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Arıtım teknolojileri içersinde de giderim maliyetlerini azaltmak için yüksek verimli, düşük maliyetli malzemeler ve yöntemler içeren giderim teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Watkinson et al 2007; Yang et al 2018).

Farmasötik maddelerin çevre üzerindeki olumsuz etkisini azaltmak için, atıksuların fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesleri kullanarak farklı yöntemlerle arıtılması son zamanlarda gelişen bilim dünyasında dikkat çekmiştir. Farmasötik maddelerin giderimine yönelik nanofiltrasyon, ozonlama, ters osmoz, fotokatalitik bozunma, ozonlama, membran filtreleme, oksidasyon işlemleri ve adsorpsiyon gibi çeşitli arıtım yöntemleri uygulanmıştır.

Organik kaynaklı atıkların düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir, yenilenebilir ve ekonomik değerinin yüksek olmasından dolayı aktif karbon elde etmede hammadde olarak kullanılmalarını avantajlı hale getirmektedir. Aktif karbon sadece su ve atıksu arıtımında değil metal, gıda, tekstil, savunma sanayi ve sağlık sektörü gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, bir çeşit antibiyotik türü olan Amoksisilin (AMOK) ve bir tür ağrı kesici olan Diklofenak (DKF) farmasötik maddelerinin atıksudan arıtılması amaçlanmıştır. Bu çalışma gidermek için çeşitli organik atıklardan üretilen modifiye edilmiş aktif karbon (Fe-AK) üretilerek peroksimonosülfat (PMS) destekli hibrit bir arıtım yöntemi kullanılarak daha yüksek verim sağlamak hedeflenmiştir. Aktif karbon üretimi için hammadde olarak organik atıklardan olan ceviz (*Juglans regia L.*), antep fıstığı (*PistAKia vera*) ve çam fıstığı (*Pinus pinea*) kabukları kullanılmıştır. Bu organik atıklardan, önce NaOH aktivasyonu (AK) daha sonra da hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle Fe^{+2} modifiye edilerek (Fe-AK) aktif karbon sentezlenmiştir. Elde edilen modifiye aktif karbon (Fe-AK) PMS oksidasyon sisteminde katalizör olarak kullanılarak AMOK ve DKF farmasötiklerinin giderim veriminin arttırılması hedeflenmiş ve Fe- AK ile katalizör etkisi birbiriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Farmasötik Bileşiklerin Sınıflandırılması

Farmasötikler, insanlarda ve hayvanlarda hastalıkların tedavisi ve önlenmesi için kullanılan kimyasal bileşikler olarak tanımlanabilir. Farmasötiklerle ilgili temel sorunlar, sucul ortamlarda ng/L ila µg/L arasında değişen düşük konsantrasyonlarda bulunmalarıdır. Ayrıca farmasötikler, insanlarda ve faunada terapötik aktivitelerini sürdürmek için biyolojik olarak aktif ve kalıcı olacak şekilde geliştirilen bileşiklerdir (Larsson et al 2007; Jjemba, 2006). Bu tür fizikokimyasal özelliklerinden dolayı farmasötik bileşiklerin klasik AAT'lerde giderimleri pek mümkün olmamaktadır. Farmasötik maddelerin biyolojik ayrışmaya dirençli maddeler olmaları, doğada uzun süre bozulmadan kalabilmeleri, sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması ve buna bağlı olarak ekotoksikolojik etkilerinin bulunması, alıcı ortama deşarjını azaltabilecek çevre dostu, uygun maliyetli ve yüksek verimli giderim yöntemlerinin araştırılmasına yol açmaktadır.

Farmasötikler bileşikler doğal organik ve inorganik maddelerden elde edildiği gibi suni olarak da üretilmektedirler. Farmasötik bileşiklerin; farmasötik üretim endüstrisinin üretim süreci ve farmasötiklerin kentsel ve tarımsal atıksularda bulunmalarına neden olan yaygın kullanımı olmak üzere iki temel kaynağı mevcuttur. Farklı su kütlelerinde ve içme sularında sıklıkla tespit edilen bu toksik bileşikler, potansiyel sağlık ve çevresel risklere yol açabilecek şekilde kontamine kalabilen ve devam edebilen biyolojik olarak parçalanamayan karakterleri nedeniyle suyun yeniden kullanımına yönelik verimli arıtma için büyük ilgi görmüştür (Lienert et al 2007). Aynı zamanda bu bileşikler uzun vadede insan ve hayvan yaşamını etkileyerek sucul ekosistem için de olası bir tehlike oluşturabilmektedir. Son zamanlarda bu bileşikler ile ilgili endişenin artmasının nedenleri (Bagnis et al 2018):

1. Farmasötik maddelerin bioaktif maddeler olmaları, doğada uzun süre bozulmadan kalabilmeleri ve yapıları gereği sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması, bu sebeple canlılar üzerine olumsuz potansiyel etkilerinin olması,
2. Kullanımlarının sürekli olması ve dünya çapında günden güne artması,
3. Birden çok farmasötik maddenin alıcı ortamlarda birlikte bulunmaları halinde nasıl etkileşeceklerinin bilinmemesi,

4. Farmasötik maddelere uzun süre, düşük dozlarda maruz kalındığında ne çeşit etkiler göstereceğinin bilinmemesi ve toksik etkilerinin çok düşük konsantrasyonlarda bile görülebildiğinin ortaya çıkmasıdır.

2.2.Farmasötik Bileşiklerin Su Ortamlarında Bulunması

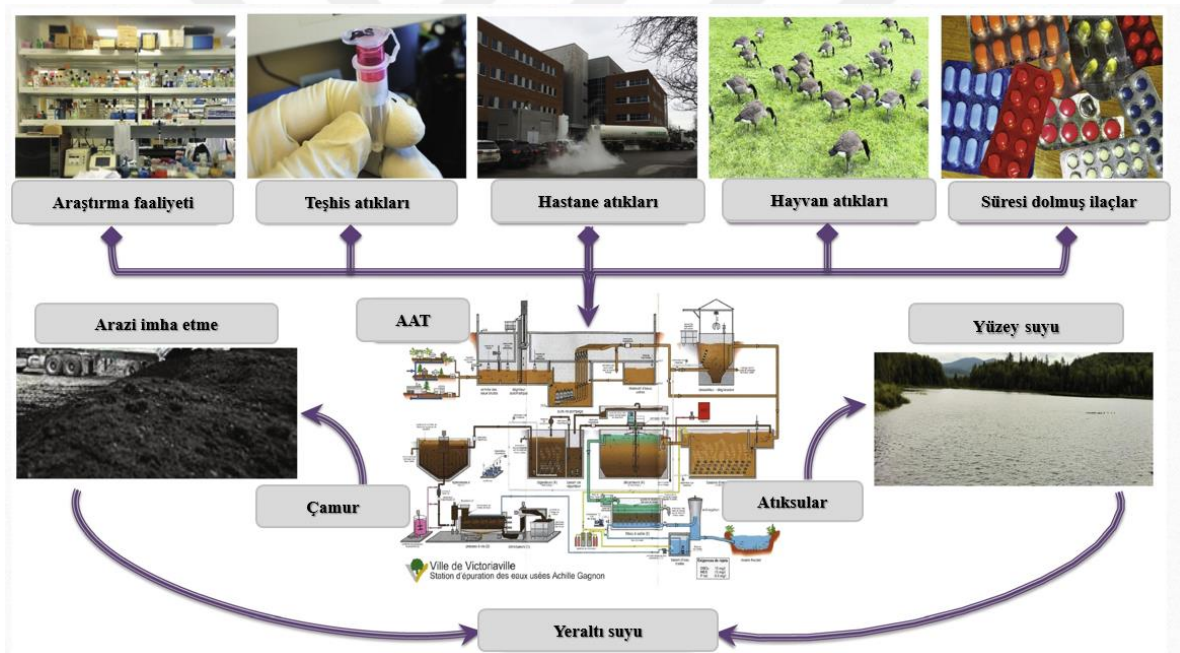
Kimyasal yapıları, zor bozunmaları ve hedef kirleticilere karşı bir arıtım yönteminin bulunmaması nedeniyle birçok kirletici AAT’lerde arıtilamamaktadır. Bu tür kirleticilerden biri olan farmasötik bileşikler ve onların yan ürünleri su ortamlarına doğrudan veya dolaylı olarak taşınmaktadır. Farmasötik bileşiklerin birincil kaynakları belediye ve hastane atıksularından oluşmaktadır. Bu bileşiklerden insani kullanıma bağlı olanları ilk olarak atıksu arıtma tesislerine (AAT) daha sonra alıcı ortamlara ve oradan da yüzeysel ve yer altı sularına kadar ulaşabilmektedir. Bu taşınım sadece arıtılmış suyla değil AAT’lerde arıtım sonucu oluşan arıtma çamurlarının ve hayvansal gübre kaynaklarının tarımda kullanılmasıyla da tüm sucul ekosisteme geçebilmektedir.

Farmasötik kullanımın günden güne artmasıyla bu taşınım oranı ve ekolojik tehlikede artmaya devam etmektedir. İkincil farmasötik kaynaklarında ise veterinerlik ve ilaç sanayiden üretim sonucu oluşan atıksular yer almaktadır. Bu tür kaynaklardan oluşan atıksular büyük önem arz etmektedir. Çünkü bu farmasötik gurubu kimyasal formülleri ve etken maddeleri sebebiyle organik olarak çok zor bozunurlar, dolayısıyla hem alıcı ortama hem de çevreye yüksek toksik etkilerde bulunabilmektedirler. Bu tür atıksuların KOİ, BOİ ve AKM değerleri de yüksektir. Bu sebeple arıtılmadan sucul ekosisteme verilmeleri çevrede birçok problemin kaynağını oluşturmaktadır.

2.3.Farmasötik Bileşiklerin Çevresel Etkileri

Farmasötik bileşikler organik ve inorganik yapıları sebebiyle diğer bileşiklere göre mol ağırlığı bakımından daha küçük yapıdadırlar. Ve bu nedenle bozunmaları ve giderimleri daha zordur. Son zamanlarda araştırmacılar, farklı atıksu türlerinde, yani yüzey ve yer altı sularında ve ayrıca içme suyu kaynaklarında yüksek miktarlarda farmasötik bileşikler fark etmektedirler (Peng et al 2009). Farmasötikler (ilaç ürünleri), insan ve hayvanlardaki çeşitli rahatsızlıkları tedavi etmek için üretilmiş olmalarına rağmen, yüzey sularında, yeraltı sularında, kentsel atıksularda ve ayrıca içme sularında eser miktarları bile kirletici rolü oynayabilmektedir.

Farklı özellikleri ve yapıda olan birçok farmasötik bulunmaktadır. Antibiyotik ve ağrı kesiciler farmasötik grubunun başta gelen ve en çok tüketilen bölümünü oluşturmaktadır. Bu ilaçların kullanıldıktan sonra vücut tarafından bir bölümü kullanılırken diğer bir bölümü ise vücuttan boşaltım sistemi yoluyla atılarak AAT'lere ulaşmaktadır. Arıtma proseslerinde kimyasal yapı ve özelliklerine ve AAT'lerin arıtım yöntemine ve metoduna bağlı olarak tamamıyla giderilemeyen farmasötik kirleticilere su ortamlarında (göl, gölet ve yer altı suları) karşılaşılabilir. Ayrıca alıcı ortamlarda farmasötiklerin varlığı pH, sıcaklık, elektriksel iletkenlik, çözünmüş oksijen, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) gibi su kalitesi parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu parametrelerin yüksek çıkması sonucunda sucul ekosistemde bulunan veya sucul ekosistemdeki faunayla beslenen canlıları doğrudan etkilemektedir.



Şekil 2.1 Farmasötik kalıntıların kaynağı ve alıcı ortama giriş yolu (Santos et al 2019)

2.4. Farmasötik Bileşiklerin Sulardan Giderim Yöntemleri

Arıtma sistemlerinde farmasötiklerin tespit edilmesi ve belirlenen sınır değerlerin altına indirgenmesi, ilaçların çok çeşitli oluşundan ve farklı kimyasal yapı özelliklerinden dolayı bir hayli zor gerçekleşmektedir. Mikrokirleticiler olarak da adlandırılan farmasötik bileşiklerin organik bozunmalara karşı oldukça güçlü olması sebebiyle klasik arıtım yöntemleriyle giderilmeleri pek mümkün olamamaktadır. Bu

nedenle bu kirleticileri gidermek veya bozunmalarını sağlamak ve çevresel etkilerini en aza indirmek için farklı arıtım teknolojilerinin kullanılması önem arz etmektedir. Atıksulardan farmasötik giderimi yalnızca klasik yöntemlerle değil ek olarak ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile hibrit bir arıtım tekniği kullanıldığında daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Tablo 2.1. Farmasötik bileşiklerin arıtılmasında kullanılan çeşitli giderim yöntemlerinin olumlu ve olumsuz etkileri (Akhil et al 2021)

Yöntem	Pozitif Etki	Olumsuz Etki
Elektrokoagülasyon	Son derece ekonomik ve çok hızlı arıtım süreci. Sürekli olarak daha büyük hAKimlerin arıtımı için kullanılabilir.	Atıksularda bulunan kirleticileri ayırtmaz. Yüksek miktarda çamur atığı üretir. Bakım ve elektrotların değiştirilmesi gerekir.
Fotokatalitik Bozunma	Yüksek dayanıklılık ve stabiliteye sahiptir. Düşük maliyetli ve çevre dostu proses.	Tüm pH aralığındaki atıksular için geçerli değildir. Katalizör kirlenmesi bozunma verimliliğini azaltabilir.
Fenton Prosesi	Yüksek verimliliğe sahip kısa reaksiyon süreleri, onu gidermek için verimli bir araç haline getirir. Daha az enerji gereksinimi. Atıksulardaki kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) azaltır.	Toksik ürünlerin oluşumu ve Fe ³⁺ çamuru üretimi. 2 ile 3 arasındaki pH aralığındaki atıksular için verimli. Atık maddelerin büyük ölçekli işletimi için oldukça ekonomik değil.
Sonokatalitik Bozunma	Yüksek verimli ve basit çalışma yöntemi. İkincil kirleticilerin üretimini ortadan kaldırır. Kirleticileri çok kısa sürelerde tamamen bozar.	Atıksuların kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) üzerinde minimum etki. Yüksek enerji gereksinimi gerektirir. Büyük miktarlarda çamur oluşur.
Ozonlama	Çok çeşitli pH değerleri için uygulanabilir olması, onu farmasötik için son derece verimli bir araç haline getirir. Harici kimyasal ilavesi	Düşük mineralizasyon verimliliği, Zayıf kütle transfer katsayıları ve İşlem sırasında yüksek enerji tükenme oranları.

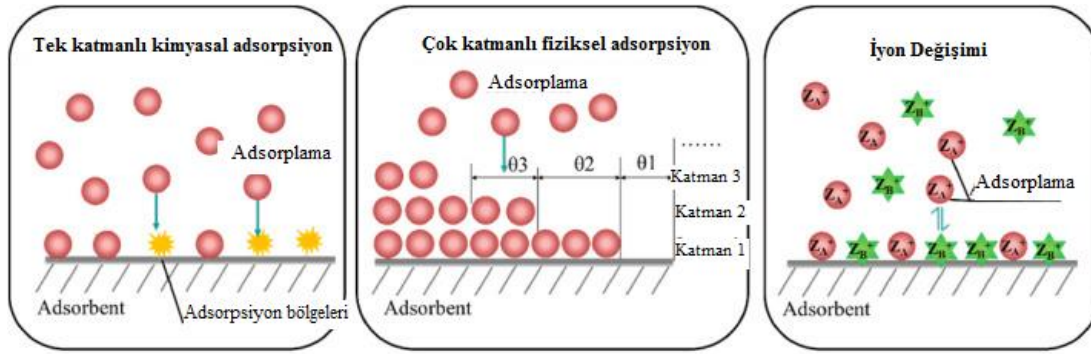
	gerektirmez.	
Membran Prosesleri	Yüksek üretkenlik ve daha iyi kontrol işlemleri.	Membranlarda kirlenme ile ilgili sorunlar,
	Büyük miktarlarda atıksu arıtılabilir.	Membran biyoreaktörlerinde mikroorganizma sızıntısı,
	Nano ölçekli aralıktaki kirleticiler temizlenebilir.	Membran prosesinin genel maliyeti çok yüksektir.
Adsorpsiyon	Düşük maliyet ve enerji tüketimi,	Kalıntı problemlerinde adsorban sorunlarını geri dönüştürmek zor.
	Çalışabilirliğin basit doğası,	Büyük ölçekte düşük maliyetle yüksek verimlilik elde etmek oldukça zor.
	Antibiyotiklerin yüksek uzaklaştırma verimliliği elde edilebilir.	
İyonize Işınlama	Antibiyotikleri parçalamada elektron ışınlarından çok daha etkili.	Radyasyon kaynaklarının uygun olmayan şekilde kullanılması tehlikeli olabilir.
		Toksik ürünlerin oluşması bertaraf sorunlarına yol açar.

2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi basit bir tanım olarak bir akışkan ortam içerisinde bulunan atom, iyon ve moleküllerin katı bir yüzey üzerinde tutunmasıdır. Diğer bir tabirle iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen tutunma olayı adsorpsiyon prosesiyle gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon prosesi, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı ve gaz-katı gibi kombinasyonlardan oluşan herhangi bir ara yüzeyde gerçekleşebilmektedir. Adsorplanan maddeye adsorbant, ona destek veren katıya ise adsorban denilmektedir.

Birçok doğal biyolojik ve kimyasal süreçler için etkili olan adsorpsiyon işlemleri, atıksu ve suların arıtılması için ve endüstriyel nitelikli uygulamalarda çeşitli maddeler ve atıklardan üretilen aktif karbon ve sentetik reçineler gibi adsorbanlarla uygulanmaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, su ve atıksu arıtımı, tat, koku, renk ve organik maddelerin giderimi ile ağır metallerin gideriminde çok fazla kullanılan ve oldukça başarılı sonuç veren başlıca arıtım metotlarından biridir.

Adsorpsiyon prosesleri de kendi içinde fiziksel, kimyasal, biyolojik ve elektrostatik (iyon değişimi) adsorpsiyon olmak üzere 4 ana başlıkta incelenmektedir.



Şekil 2.2. Olası adsorpsiyon mekanizmaları (Wang ve Guo 2020)

Tablo 2.2. Adsorpsiyon prosesinin avantaj ve dezavantajları (Poulopoulos et al 2006)

Proses	Avantaj	Dezavantaj
Adsorpsiyon	Giderilmesi zor maddeleri ve toksik organizma bileşiklerini uzaklaştırmak için iyi bir yöntem. Adsorbe edilmiş kirletici maddeleri (özellikle zeolit malzemelerle) geri kazanma ve bundan yararlanma imkanı. Adsorpsiyon ünitelerinin kurulması ve bakımının kolaylığı. Adsorpsiyon ünitelerinin otomatik bir sistemle çalıştırılma imkanı. Adsorpsiyon yeteneğine sahip malzemelerin bolluğu ve çokluğu.	Küçük parçacıkların difüzyonu ve bazen sorunlara neden olabilen adsorbanların eklenmesinden kaynaklanan parçacıklar. Sulu ortamda makromoleküller veya bileşikler içeren bileşiklerin yüksek içeriği, ayırma etkinliğini azaltır ve adsorbanların yüzeyinde etkili adsorpsiyon bölgelerinin tıkanmasına neden olabilir. VOC'leri çıkarırken beklenen tehlike. Adsorpsiyon kapasiteli malzemeleri yeniden etkinleştirmek için yüksek enerji tüketimi.

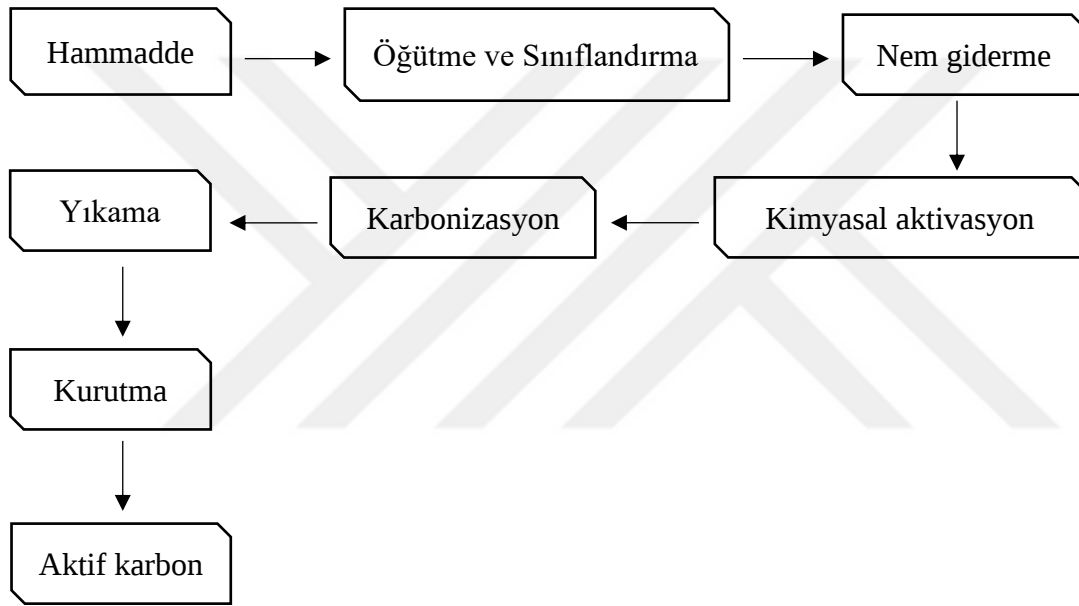
2.6. Aktif Karbon

Kullanılan hammaddenin türü ve üretim süreci aktif karbonun özelliklerini belirlemektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek verimli olabilmesi için, yüzey alanı morfolojisi oldukça önemlidir. Adsorban maddenin karbonizasyon işlemi ile küçük boyutlu gözeneklerinin artışı ve geniş yüzey alanının oluşması aktif karbon kapasitesi açısından önemli bir adımdır. Üretim aşamasında kullanılacak uygulamalara göre aktif karbonlar granül, toz, pellet ve lif gibi yapılarda üretilebilmektedir. Granül formdaki aktif karbonun öğütülmesi toz formdaki aktif karbon ile elde edilmektedir.

Birçok hidroforbik farmasötiklerin sucul ortamlardan giderilmesi için kullanılan aktif karbonla adsorptif arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Farmasötiklerin aktif karbon ile sorpsiyonunda pH, sıcaklık, kullanılan aktif karbon türü ve yapısı, solisyonun çözünmüş organik karbon yoğunluğu ve belirlenen bileşiklerin giriş konsantrasyonları gibi parametreler etkili olabilmektedir.

2.6.1. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleri ile elde edilmektedir. Seçilen hammaddenin yapısına, uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak farklı özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir.



Şekil 2.3. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi

3. LİTERATÜR TARAMASI

Öztürk ve Mıhçıokur'un (2022) yapmış oldukları çalışmada; yeni bir adsorban sentezlemişler (Fe_3O_4 &Tween-85@PEI) ve kuvvetli bir oksidant olan hipokloröz asit (HOCl) ile sucul ortamdan AMOK'in giderimi üzerinde çalışmışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre AMOK, sadece adsorpsiyon prosesi ile %25 giderilirken, HOCl ile birlikte giderim oranının %80'e çıktığını tespit etmişlerdir.

Abo El Naga ve diğerleri (2019), Mısır'daki en yaygın tarımsal atık malzemelerden biri olan şeker kamışı küspesinden basit bir tek adımlı ZnCl_2 aktivasyonu yoluyla bir aktif karbon üretmişler ve Diklofenak sodyumun adsorptif olarak giderilmesi için kullanmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği hızlı bir adsorpsiyon oranı göstermiş ve sözde ikinci dereceden modele iyi adapte olmuştur. Daha da önemlisi, SCB-AK, beş döngü tekrarlanan kullanımdan sonra bile %92,4'lük yüksek adsorpsiyon etkinliğini koruduğunu, yüksek deneysel kararlılığa ve belirgin geri dönüştürülebilirliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ensano ve diğerleri (2017), Diklofenak, karbamazepin ve amoksisilin içeren endüstriyel atıksuları arıtmak için aralıklı elektrokoagülasyon gerçekleştirmişlerdir. Elektrokoagülasyon sırasında yüksek akım yoğunluğu ile uzun elektroliz süresi, bu farmasötiklerin yüksek giderim verimini sağlamıştır. Kirleticilerin ikincil atıksulardan uzaklaştırılması için, daha yüksek kirletici giderme yüzdesiyle sonuçlandığından genellikle düşük voltajda elektrokoagülasyon tercih edilir.

Yao ve diğerleri (2019) Sülfamerazinin atıksulardan giderilmesi için granül aktif karbonu ozonizasyon yönteminde katalizör olarak kullanmışlardır. Asidik pH koşullarında, ortam sıcaklığında ve yüksek temas süresinde sülfamerazinin tamamen giderilmesi ve reaksiyon ara maddelerinin tükenmesi, asetik asit içindeki sülfamerazin çözeltilerinin ozonlanması kullanılarak elde edilmiştir. Deney sonucunda sülfamerazinin sucul ortamdan %99,5 gidermeyi başarmışlardır.

Yurtay ve Kılıç (2022), farklı biyokütle atıklarından, ilk defa ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Ani ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonlar, sulu çözeltiden amoksisilin gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen verilere farklı adsorpsiyon izoterm ve kinetik modellerini uygulanmış ve adsorpsiyon termodinamiği araştırmışlardır. Üretilen aktif karbonların amoksisilin (AMOK) adsorpsiyon kapasitesi 300-500 mg/g

arasında bulunmuşlardır. Sonuçları değerlendirdiklerinde ise ani (flaş) ısıtma yöntemiyle yüzey alanı ve mikrogözenekliliği yüksek aktif karbonların amoksisilin gideriminde etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği belirtmişlerdir.

Babayi Lashkariyani ve diğerlerinin (2018) yapmış olduğu çalışmada; Sulu Çözeltilerden Peroksimonosülfatın Aktivasyonunda ve Amoksisilin Gideriminde Grafen Bazlı $\text{C}_0\text{Fe}^2\text{O}_4$ 'ün Performansını araştırmışlardır. Peroksimonosülfatın etkili aktivasyonuna sahip grafen bazlı $\text{C}_0\text{Fe}^2\text{O}_4$, amoksisilin gideriminde yüksek verimliliğe sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Uyguladıkları arıtım yöntemiyle amoksisilini %99,27, kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) %83,1 ve toplam organik karbonu (TOK) %61,11 oranında gidermeyi başarmışlardır.

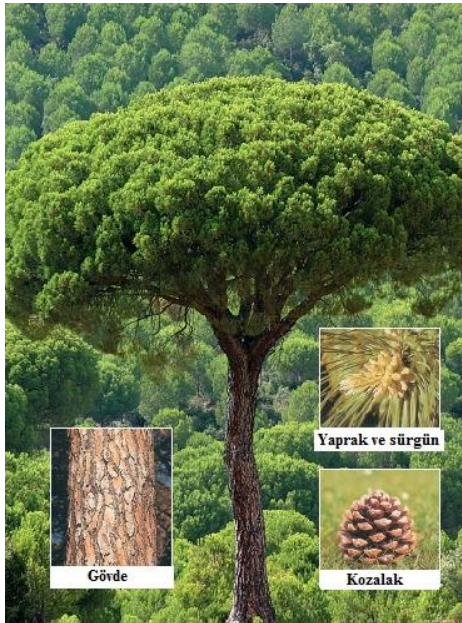


4. MATERYAL METOT

4.1. Deneylerde Kullanılan Organik Adsorbanlar ve Özellikleri

4.1.1. Çam Fıstığı (*Pinus Pineae*)

Çam fıstığı, fıstık çamının (*pinus pinea*) kozalaklarından çıkartılan sert kabukların kırılması sonucu elde edilen ve besin değeri oldukça yüksek bir besin maddesidir. Yenilebilir ve yüksek ticari değeri olan bir tohumdur (Polat et al 2012). Yaklaşık 150 yıl kadar ömrü olan ve yavaş büyüyen kalın gövdeli bir ağaç türüdür. Gençken top biçiminde görünürken, yaşlandıkça şemsiye (kubbe) benzeri bir görünüm almaktadır. Kozalak üretimi yaklaşık 20 yaşından sonra başlamaktadır. Güneşi ve sıcak iklimi sever ve kuraklığa oldukça dayanıklıdır. Bu ağaçların ortalama boyu 15-20 metredir, zaman zaman 30 metreye kadar da ulaşabildikleri gözlenmiştir. Ülkemizde Akdeniz, Ege bölgelerinin tamamında ve Marmara'nın güneyinde yetişmektedir. Genellikle İzmir'in Bergama ilçesinde bulunurken; Antalya, Kahramanmaraş, Muğla, Aydın ve Trabzon'un bir kesiminde saf veya kızılçamlarla birlikte karışık olarak rastlamak da mümkündür. Ayrıca ülkemizde çok yüksek oranda kozalak ve buna bağlı olarak da çam fıstığı kabuk atığı oluşmaktadır. Bu oran da çam fıstığı kabuğunun sürdürülebilir endüstriyel alanda değerlendirilmesi için yeterli ve ciddi bir oranı oluşturmaktadır (Çetinkaya, 2015).



Şekil 4.1. Çam fıstığı ağacı ve yapısı



Şekil 4.2. Toplanarak ayıklanan çam fıstıkları ve kabukları

4.1.2. Antep Fıstığı (*Pistacia vera*)

Antep fıstığı (*Pistacia vera*), sakız ağacıgiller (*Anacardiaceae*) olan ve besin değeri çok yüksek olan bir meyvedir. Latince’ de ‘*Pistachio*’ olarak bilinir. Halk arasında Şam fıstığı olarak da isimlendirilir. Türkiye’de en çok Gaziantep ilinde yetiştirilmektedir. Ülkemizde bitkinin ‘‘Uzun’’, ‘‘Kırmızı’’, ‘‘Halebi’’ ve ‘‘Siirt’’ olmak üzere 4 türde ekimi yapılmaktadır Antep fıstığı kabuğu kabuklu kuruyemiş işleme fabrikalarında oluşan tarımsal gıda işleme atıklarından biridir (Karaağaç, 2014). Türkiye, Dünya’da Antep fıstığı üreticiliği alanında İran ve Amerika’dan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Dolayısıyla bu üretim fazlalığı yüksek Antep fıstığı kabuk atıklarını oluşturmaktadır. Bu nedenle de ülkemizde Antep fıstığı kabuklarının atık biyokütle hammaddesi olarak kullanılıp, yenilebilir enerji ve biyomalzeme üretiminde değerlendirilmesi bu denli önemlidir. Antep fıstığı kabuğu, yaygın olarak üretildiği bölgelerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak kullanılmasının yanı sıra karbonize edilmiş Antep fıstığı kabuklarından polimer kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu üzerine de çalışmalar yapılmaktadır (Çetin et al 2022).



Şekil 4.3. Antep fıstığı ağacı



Şekil 4.4. Toplanmış ve ayıklanmış antep fıstıkları

4.1.3. Ceviz (*Juglans Regia L.*)

Ceviz geniş bir coğrafyada üretilen ve kullanılan değerli bir bitkidir. Ülkemizin hemen her bölgesinde yetişmektedir. Tüm iklim koşullarına uyum sağlayabilmektedir. Bu da üretim fazlalığını göstermektedir. Fakat ülkemizde ceviz ihracatı oldukça düşüktür. Genel olarak ülke ihtiyacı karşılanmaktadır. Dolayısıyla bu da tüketim kaynaklı oldukça fazla bir organik atık oluşturmaktadır. Gıda sektöründe genel olarak kurutulmuş iç meyvesi kullanılsa da yeşil dış kabuğu, sert kabuğu, ağacı ve yaprakları da kozmetik, eczacılık, mobilya gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır (Doğan, et al 2014).

Olgunlaşan ceviz meyveleri önce toplanarak dış yeşil kabuğundan ayrılır daha sonra kırılarak iç meyve kısmı tüketilmektedir. Elde edilen bu iki çeşit meyve kabuğu hem sanayide hem de evlerde değerlendirilmesi mümkün oldukça ekonomik bir hammaddeyi oluşturmaktadır. Bu tür organik atıklar genel olarak ısı ve enerji üretmek amacıyla yakılmaktadır. Bu sayede de endüstri ve sanayide ciddi bir tasarruf da sağlamaktadır. Ceviz ağacından oluşan yan ürünlerin ve organik atıkların birçok uygulama alanları da bulunmaktadır. Kozmetik ve ilaç sanayisinde, yeşil ceviz kabukları, çekirdekleri, iç kabuk ve yaprakları kullanılırken son dönemlerde su ve atıksu arıtımında önemli bir organik hammadde olarak nitelendirilip adsorbent olarak da kullanılmaktadır.



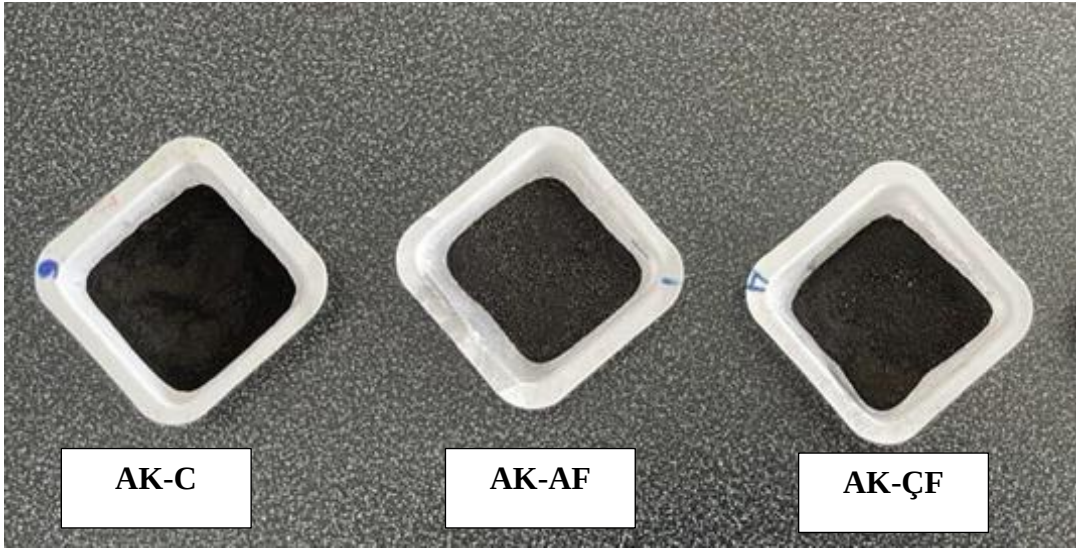
Şekil 4.5. Ayıklanmış ve öğütülmüş ceviz kabukları

4.2. Aktif Karbonun (AK) Hazırlanması

Bu çalışmada aktif karbon üretimi için hammadde olarak organik atıklardan, Çam fıstığı, Antep fıstığı ve Ceviz gibi kuruyemiş diye adlandırılan meyve kabukları kullanılmıştır. Bu organik atıkların kullanılmasının amacı daha ekonomik ve kolay elde edilebilir olmasıdır. Karbonizasyon işlemine başlamadan önce birincil olarak organik atık kabukları, yüzeyindeki yabancı cisimler giderilmesi için bol saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 105 °C'de 24 saat nem içeriği giderilene kadar etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra küçük granüller elde etmek için öğütülmüştür. Öğütülen malzemeler, 0.425-0.600 mm elekten geçirilerek karbonlaştırma işlemine hazır hale geliştirilmiştir. Elde edilen bu yeni tür adsorbanlara, 1:3 oranında %99.0 saflıkta ticari NaOH (Merck) eklenerek aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numune paslanmaz çelikten oluşan bir reaktöre alınmıştır. Adsorban malzemenin yanarak küle veya kömüre dönüşmesini önlemek amacıyla yakma işlemi sırasında Nitrojen (N_2) gazı kullanılmıştır. Reaktör kül fırınına konularak, 100.0 cm³/dk N_2 akışı altında 600°C'de 2 saat boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 4.6). Reaktör soğutulduktan sonra, aktif karbona dönüştürülen numuneler çıkarılarak önce havanda dövülmüş daha sonra da pH nötr olana kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Böylelikle tüm aktif karbonların pH değeri 7 olarak ayarlanmıştır. Yıkama işlemi sonucunda numuneler, 105°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulup, tekrar havanda dövülerek granül hale getirilerek elde edilen bu yeni tür aktif karbonlar çalışma içerisinde “AK-C AK-AF, AK-ÇF,” olarak adlandırılmıştır (Şekil 4.6. ve Şekil 4.7).



Şekil 4.6. (a) Reaktör (b) Karbonizasyon sistemi

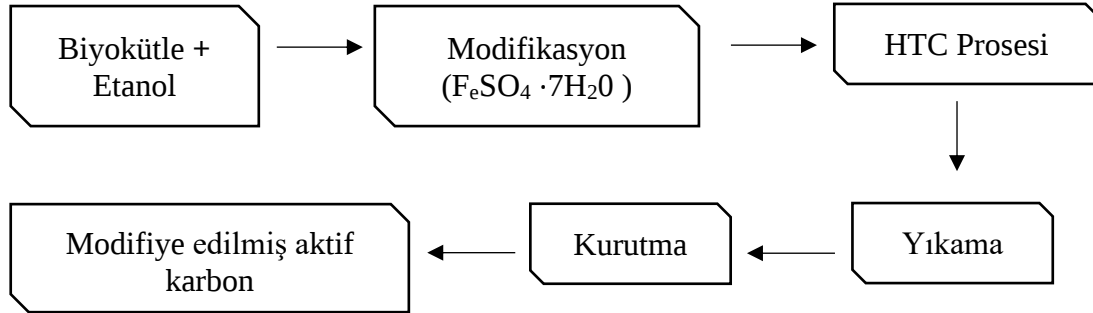


Şekil 4.7. Organik atık kabuklarından üretilen aktif karbon türlerinin gösterimi

4.3. Fe-AK Modifikasyonu

Bu tez çalışmasında Fe-AC modifikasyon işlemi, Zhao ve diğerlerinin (2021) yapmış olduğu çalışma referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Fe-AK sentezi için daha önce ki adsorpsiyon deney sonuçlarında en iyi farmasötik giderimi sağlayan aktif karbon olarak AK-C seçilmiştir. Modifikasyon işleminde 1 g AK-C' ye 0,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 7 mL %10'luk etanol çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından karışım 200 rpm'de 30 dakika çalkalayıcı da karıştırılmıştır. Çözelti daha sonra 100 mL paslanmaz çelik hidrotermal reaktöre (otoklav) (HTC) aktarılıp modifikasyon işleminin gerçekleşmesi için 100 °C'de etüvde 24 saat bekletilmiştir (Şekil 4.9). Oluşan yeni Fe-AK pH' ı nötr olana dek tekrar tekrar ultra saf su ile yıkanmış ve daha sonra 8 saat boyunca 150 °C'de etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruduktan

sonra elde edilen katı malzeme (F_e -AK) sonraki deneylerde katalizör olarak kullanılmak üzere hazır hale gelmiştir. Bu modifikasyon düzeneği de aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Aktif karbon modifikasyon mekanizması



Şekil 4.9. Paslanmaz çelik hidrotermal reaktör (otoklav) (HTC)

4.4. Kinetik Modeller

4.4.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

Katı-sıvı sistemdeki adsorpsiyon davranışını bulmak için genellikle yalancı birinci dereceden (PFO) kinetik model kullanılır. Adsorpsiyon kapasitesine dayalı kinetik denklemleri çözelti konsantrasyonundan ayırmak için Lagergren'in birinci derece hız denklemine yalancı birinci derece adı verilmiştir. Bu kinetik modelin adsorpsiyon kapasitesine dayalı adsorpsiyon hızına ilişkin en eski model olduğuna inanılmaktadır (Qui et al., 2009). Son yıllarda, farmasötik maddelerin sulu çözeltiden organik madde kabukları ile adsorpsiyonu ve oksidan kullanılarak oksidasyon işlemi ile farmasötiklerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması gibi farklı alanlarda atıksulardan kirleticilerin giderimini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalancı birinci derece kinetik modelin doğrusal olmayan (non-linear) denklemi Tablo 5.8 ve Tablo 5.10'da verilmiştir.

4.4.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Atıksu da bulunan iki değerlikli metal iyonlarının adsorpsiyon kinetikleri için geliştirilmiş bir kinetik modeldir. Adsorpsiyon kapasitesini; başlangıç kirletici konsantrasyonunu, tepkime sıcaklığı, adsorbentin tanecik çapı ve sayısı gibi birçok etken etkilese de bir kinetik model tüm oranlarda gözlenebilir parametrelerle ilgilidir. İkinci derece kinetik model ise metal iyonlarının, boyaların, herbisitlerin, yağların ve sulu çözeltilerden organik maddelerin adsorpsiyonunu en iyi şekilde göstermektedir (Makhoukhi vd, 2015). Yalancı ikinci derece kinetik modelin doğrusal olmayan (non-linear) denklemi Tablo 5.8 ve Tablo 5.10'da gösterildiği gibidir.

4.4.3. Elovich Kinetik Model

Elovich kinetik modeli genellikle kimyasal adsorpsiyon proseslerinde kullanılır ve heterojen adsorplama yüzeylerine sahip sistemler için uygundur (Yeddou, and Bensmaili, 2005). Gazların katılar üzerindeki kimyasal emiliminin kinetiğini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir denklem Elovich tarafından önerilmiştir (Cheung et al., 2003). Elovich kinetik modelin doğrusal olmayan (non-linear) gösterimi Tablo 5.8 ve Tablo 5.10'da verildiği üzeredir.

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Bir maddenin sulu gözenekli ortamdan veya su ortamlarından sabit bir sıcaklık ve pH'ta katı faza tutulmasını (veya salınmasını) veya hareketliliğini yöneten olguyu tanımlayan eğri, genel olarak adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, fizikokimyasal parametreleri ve altta yatan termodinamik varsayımlar, adsorpsiyon mekanizması, yüzey özellikleri ve adsorbanların afinite derecesi hakkında fikir vermektedir. Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Jossens, Flory–Huggins ve Radke– Prausnitz vb. izotermi gibi birçok denge izoterm modelleri yıllar boyunca formülize edilmiştir (Ncibi, M. C., 2008, Ghiaci et al., 2004, Kumar and Sivanesan, 2007, Foo and Hameed, 2010).

4.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun bir molekül kalınlığında adsorbe edilmiş tabaka ile özdeş ve eşdeğer belirli bölgelerde gerçekleştiği deneysel bir modeldir. En çok sıvı çözeltilerdeki kirletici maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Langmuir, basitliği, homojen ve tek tabakalı adsorpsiyonu nedeniyle atıksu da boya adsorpsiyonunda en yaygın olarak uygulanan izotermidir (Chen et al., 2022).

Langmuir izoterm modelinin doğrusal olmayan (non-linear) formu Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de verilmiştir.

4.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonu, çok katmanlı bir adsorpsiyon mekanizması ile heterojen yüzey boyunca meydana gelen bir olay olarak tanımlar (Rajahmundry et al., 2021). Şu anda, Freundlich izotermi, özellikle organik bileşikler veya aktif karbon ve moleküler elekler üzerindeki oldukça etkileşimli türler için heterojen sistemlerde yaygın olarak uygulanmaktadır. 0 ile 1 arasındaki eğim, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri sıfıra yaklaştıkça daha heterojen hale gelir (Foo and Hameed, 2010). Freundlich izoterm modelinin doğrusal olmayan (non-linear) biçimi Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de verildiği gibidir.

4.4.4. Sips İzoterm Modeli

Sips izotermi heterojen adsorpsiyon sistemlerini tahmin etmek ve Freundlich izoterm modeliyle ilişkili artan adsorbant konsantrasyonunu belirleyebilmek için kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermlerinin birleşik bir şeklidir. Düşük adsorbant konsantrasyonlarında Freundlich izotermine düşerken, yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi karakteristiğini göstermektedir. pH, sıcaklık ve sıcaklığın değişmesi gibi denklem parametreleri izotermi etkileyen temel parametrelerdir (Foo and Hameed, 2010). Sips izoterm modelinin doğrusal olmayan (non - linear) denklemi Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de gösterildiği üzeredir.

4.4.4. Toth İzoterm Modeli

Bu izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinin deneysel olarak iyileştirilmesinden kaynaklanan bir izotermidir. Bu izotermine temel amacı deneysel veriler ile tahmin edilen değer arasındaki hatayı azaltmaktır. Adsorbant konsantrasyonunun olası sınırını karşılayan adsorpsiyon sistemlerinin heterojenliğini tanımlamaya yardımcı olur (Rajahmundry et al., 2021). Toth izoterm modelinin doğrusal olmayan (non - linear) denklemi Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de gösterilmektedir.

4.4.5. Jossens İzoterm Modeli

Jossens izoterm modeli adsorban-adsorbant etkileşimlerinin enerji dağılımı ile adsorpsiyon bölgelerindeki adsorpsiyon sürecini tahmin etmek için kullanılan bir izoterm modelidir. Bu izoterm, adsorban yüzeyinin, adsorbant ve adsorban arasında

mevcut olan etkileşimlere bağlılık açısından heterojen olduğunu varsaymaktadır (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasına indirgenmektedir (Majd et al., 2022). Jossens izoterm modelinin doğrusal olmayan (non - linear) denklemi Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de gösterilmektedir.

4.4.6. Hills İzoterm Modeli

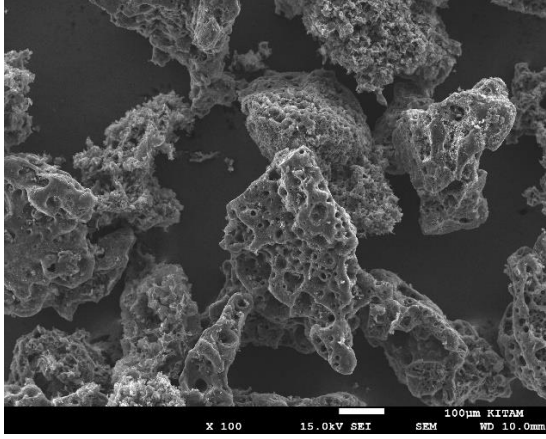
Bu adsorpsiyon izoterm modeli, farklı türlerin homojen substratlara bağlanmasını açıklar. Bu izoterm modelinin varsayımı, adsorpsiyonun işbirlikçi bir olay olduğu, adsorbantların adsorban üzerindeki bir bölgeye bağlanma yeteneğine sahip olduğu ve bu durumun aynı adsorban üzerindeki diğer bağlanma bölgelerini etkileyebildiğidir (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). Hills izoterm modelinin doğrusal olmayan (non - linear) eşitliği Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de verildiği üzeredir.

4.4.7. Khan İzoterm Modeli

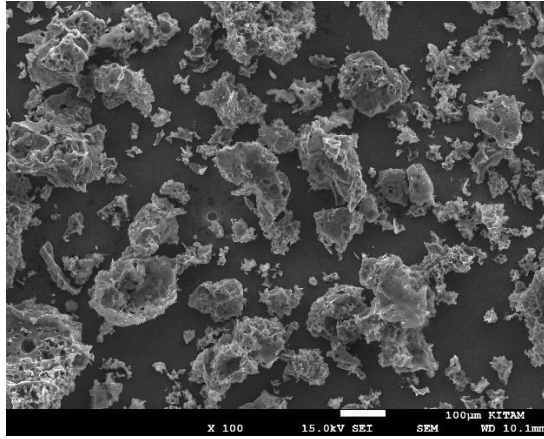
Bu model bir yandan Langmuir izoterminin, diğer yandan Freundlich modelinin özelliklerini yansıtmaması gibi ayırt edici bir özelliğe sahiptir (Majd et al., 2022). Bu izoterm modelinin geliştirilmesi tek bileşenli ve çok bileşenli adsorpsiyon sistemleri için yapılmıştır (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). Khan izoterm modelinin doğrusal olmayan (non - linear) eşitliği Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’de verildiği üzeredir.

4.6. SEM Analizi

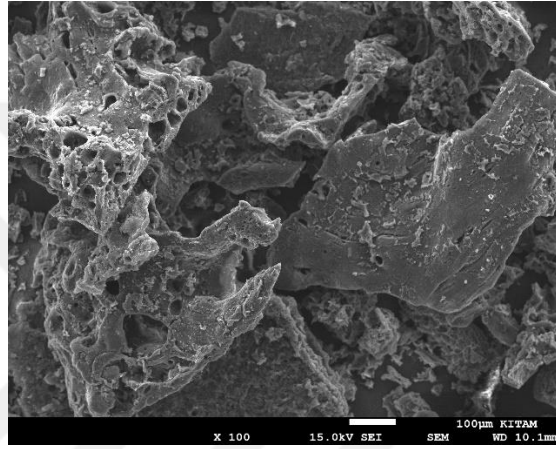
Şekil 4.10’da ceviz, antep fıstığı ve çam fıstığından üretilen aktif karbonlar arasında karşılaştırma yapmak amaçlı; farmasötiklerin giderilmesi için en iyi karbonun bulunmasına yönelik alınan elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre her üç aktif karbonun da yüzey morfolojisinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. En iyi gözenek yapısı ve sayısı AK-AF’ de olmasına rağmen seçilen hedef farmasötiklerde en iyi giderimi sağlayan AK-C’de olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle en iyi aktif karbon olarak AK-C seçilmiştir. Bunun sebebi olarak da, ceviz kabuklarından üretilen adsorbanın diğer iki adsorban ham maddelerine kıyasla daha lifli bir yapıda olması ve aktivasyon işlemi sırasında NaOH molekülünün kullanılmasıyla adsorplama kapasitesinin daha iyi hale gelmesi söylenilebilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.10. (a) AK-AF, (b) AK-ÇF, (c) AK-C aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

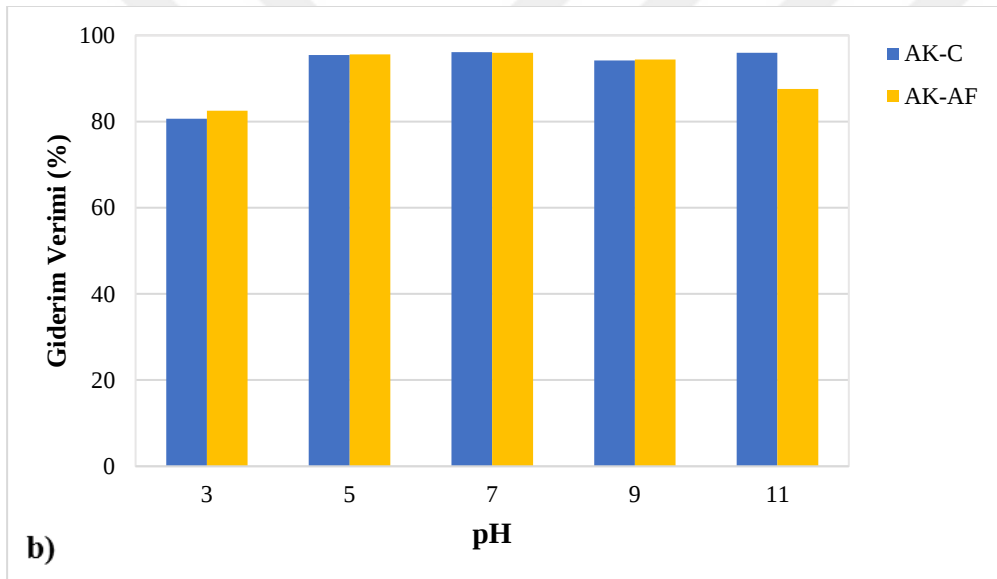
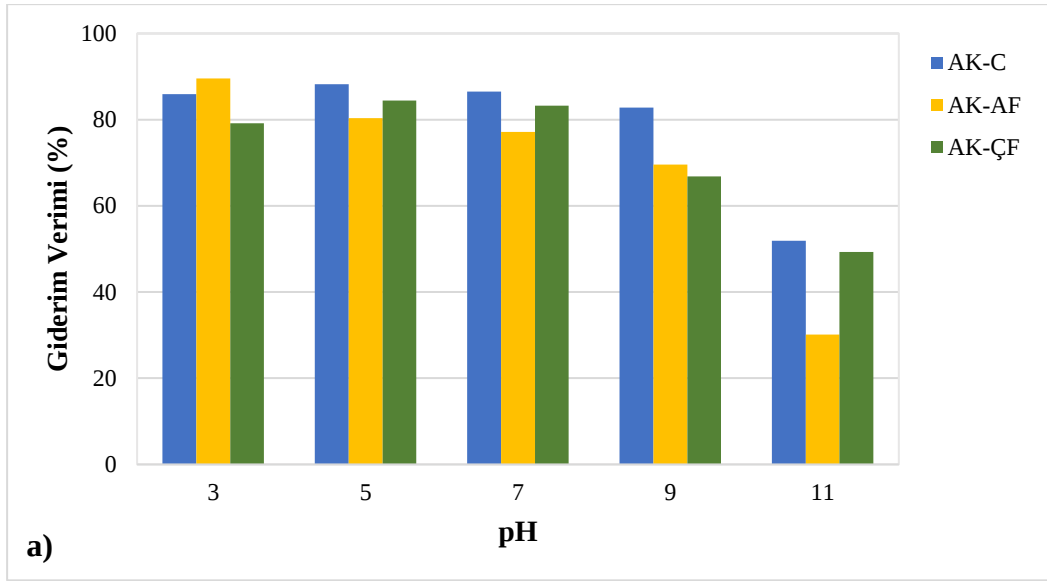
5.1. Başlangıç pH Değerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

pH parametresi adsorpsiyon prosesini fazlasıyla etkileyen bir faktördür. Optimum pH değerinin belirlenebilmesi için 100 mg/L konsantrasyondaki AMOK (pH~6,7) ve 50 mg/L konsantrasyonundaki Diklofenak (pH~5,9) çözeltilerinin başlangıç pH değerleri H₂SO₄ ve NaOH ile 3, 5, 7, 9 ve 11 ± 0,15 olarak ayarlanmıştır. Tüm aktif karbon örnekleri (AK-C, AK-AF, AK-ÇF) için 0,25 g/L adsorban kullanılarak Julabo marka SW 22 model karıştırıcıda 20°C’de, 150 rpm’ de 30 dakika boyunca çalkalamaya bırakılmıştır. Çalkalama işlemi bitiminde membran filtre kağıdından geçirilen numuneler santrifüj tüplerine alınarak Sigma 3-16P model santrifüj cihazında 12 dk santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra Lange marka DR 6000 model UV-Vis. Spektrofotometrede AMOK için 228 nm, DKF için de 276 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Deney sonuçlarına göre Tablo 5.1’te görüldüğü üzere en yüksek giderim verimi tüm adsorbanlar için pH 5’te gerçekleşmiştir. Şekil 5.1’te de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Çözelti pH değerinin (AMOK, DKF) adsorpsiyona etkisi

	AMOK			DKF		
	pH	C _e (mg/l)	R%	pH	C _e (mg/l)	R%
AK-C	3	14,103	85,90	3	9,677	80,65
	5	11,750	88,25	5	2,298	95,40
	7	13,468	86,53	7	1,941	96,12
	9	17,199	82,80	9	2,911	94,18
	11	48,099	51,90	11	2,041	95,92
AK-AF	3	9,822	90,18	3	8,755	82,49
	5	5,222	94,78	5	2,219	95,56
	7	11,414	88,59	7	2,035	95,93
	9	15,221	84,78	9	2,816	94,37
	11	34,949	65,05	11	6,219	87,56
AK-ÇF	3	20,854	79,15			
	5	15,529	84,47			
	7	16,751	83,25			
	9	33,176	66,82			
	11	50,730	49,27			

(AMOK için C₀: 100 mg/L, DKF için C₀: 50 mg/L temas süresi 30 dk, adsorban dozu 0,025 g, çözelti hacmi 25 ml, T:25 °C, rpm:150).



Şekil 5.1. Başlangıç pH değerinin (a) AMOK ve (b) DKF' in giderim verimliliği üzerindeki etkisi. (AMOK için C_0 : 100 mg/L, DKF için C_0 : 50 mg/L temas süresi 30 dk, adsorban dozu 0,025 g, çözelti hacmi 25 ml, T:25 °C, rpm:150).

5.2. Adsorban Dozajının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

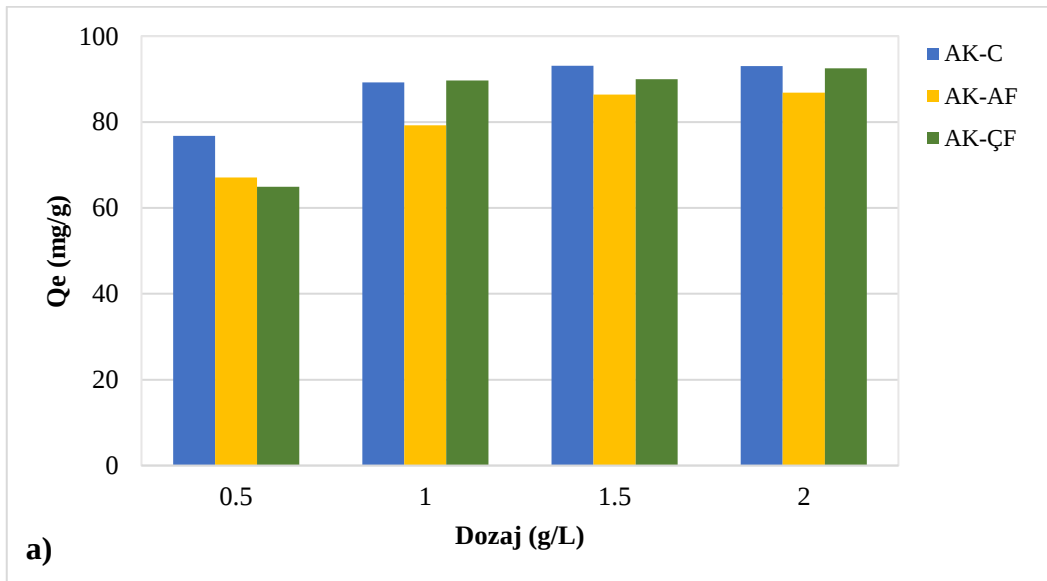
Optimum adsorban dozajının belirlenmesi gayesiyle AK-C, AK-AF, AK-ÇF için 0.5-2 g/L 4 farklı adsorban dozları üzerinde çalışılmıştır. Her bir aktif karbon için (AK-C, AK-AF, AK-ÇF) tüm deneyler ayrı ayrı ve tekrarlı bir şekilde yapılmıştır. Doğal pH değerlerinde bulunan ve başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan AMOK (pH~6,7) ve 50 mg/L olan Diklofenak (pH~5,9) çözeltilerine 0.5, 1, 1.5 ve 2 g/L dozlarında aktif karbon ilave edilerek 20°C'de Julabo marka SW 22 model karıştırıcıda 150 rpm' de 30 dakika boyunca çalkalamaya bırakılmıştır. Çalkalama

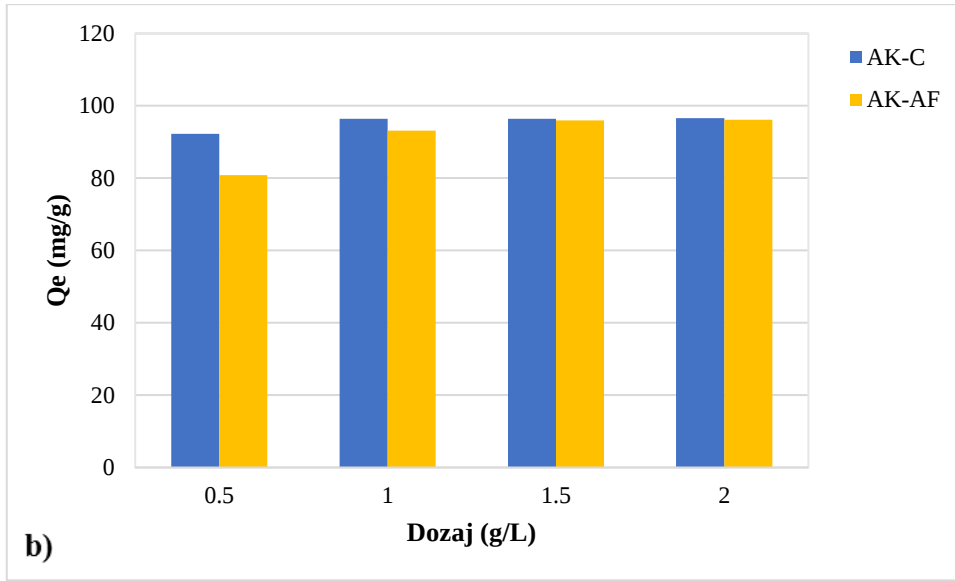
işleminin bitiminde tek tek membran filtre kağıdından geçirilen numuneler santrifüj tüplerine alınarak Sigma 3-16P model santrifüj cihazında 12 dk santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra Lange marka DR 6000 model UV-Vis. Spektrofotometrede AMOK için 228 nm, DKF için ise 276 nm dalga boyunda absorbans değerleri incelenmiştir. Her bir aktif karbon için (AK-C, AK-AF, AK-ÇF) tüm deneyler ayrı ayrı ve tekrarlı bir şekilde yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.2'te, grafik gösterimi ise Şekil 5.2'te gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Adsorban dozunun (AMOK, DKF) adsorpsiyon üzerindeki etkisi

	AMOK				DKF		
	Doz (g/l)	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)
AK-C	0,5	23,237	76,76	76,763	3,854	92,29	92,292
	1	10,747	89,25	89,253	1,783	96,43	48,217
	1,5	6,881	93,12	93,119	1,783	96,43	32,145
	2	6,966	93,03	93,034	1,719	96,56	24,141
AK-AF	0,5	16,445	67,09	67,11	9,561	80,84	80,838
	1	10,379	79,24	39,621	3,426	93,15	46,574
	1,5	6,793	86,41	28,804	2,03	95,94	31,98
	2	6,58	86,84	21,71	1,904	96,19	24,048
AK-ÇF	0,5	35,077	64,92	129,846			
	1	10,334	89,66	89,666			
	1,5	10,068	89,93	59,955			
	2	7,519	92,48	46,241			

(AMOK için C₀: 100 mg/L, DKF için C₀: 50 mg/L temas süresi 30 dk, pH 7±0,15 çözelti hacmi 25 ml, T:25 °C, rpm:150).





Şekil 5.2. Adsorban dozaj değerinin adsorban kapasitesi üzerindeki etkisi (a) AMOK ve (b) DKF (AMOK için C_0 : 100 mg/L, DKF için C_0 : 50 mg/L temas süresi 30 dk, pH $7 \pm 0,15$ çözelti hacmi 25 ml, T:25 °C, rpm:150)

5.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Temas süresi, farmasötik bileşiklerin farklı adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon prosesiyle gideriminde oldukça önemli bir faktördür. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresini belirleyebilmek için 5 dk ile 120 dk arasında farklı sürelerde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kendi doğal pH değerlerinde olan AMOK (pH~6,7) çözeltisi için AK-C AK-AF için 1,5 g/L AK-ÇF için ise 1g/L adsorban dozu kullanılmıştır. Sonuçlara göre, AMOK için, temas süresinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisinde AK-AF adsorbanı %82,28 ve AK-ÇF adsorbanı %88,08 ile ilk 30 dakikada en yüksek giderim verimine ulaşırken, AK-C adsorbanı %91,84 oranı ile 90 dakikada en yüksek giderim verimine ulaşmaktadır. Yine kendi doğal pH değerinde olan DKF (pH~5,9) çözeltisinde, AK-C için 1 g/L AK-AF için 1,5 g/L adsorbent dozu kullanılmıştır. Temas süresinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisinde DKF için AK-C adsorbanı %96,82 ve AK-AF adsorbanı %96,95 oranı ile ilk 30 dakikada en yüksek giderim verimine ulaşmıştır. Bu nedenle optimum denge süresi AMOK'in gideriminde AK-AF ile AK-ÇF 30 dk, AK-C 90 dk olarak belirlenirken, DKF'in gideriminde AK-C ile AK-AF 30 dk olarak ayarlanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 5.3. ile Tablo 5.4'da grafiksel gösterimi ise Şekil 5.3. ile Şekil 5.4 gösterildiği üzeredir.

Tablo 5.3. Temas süresinin (AMOK) adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi

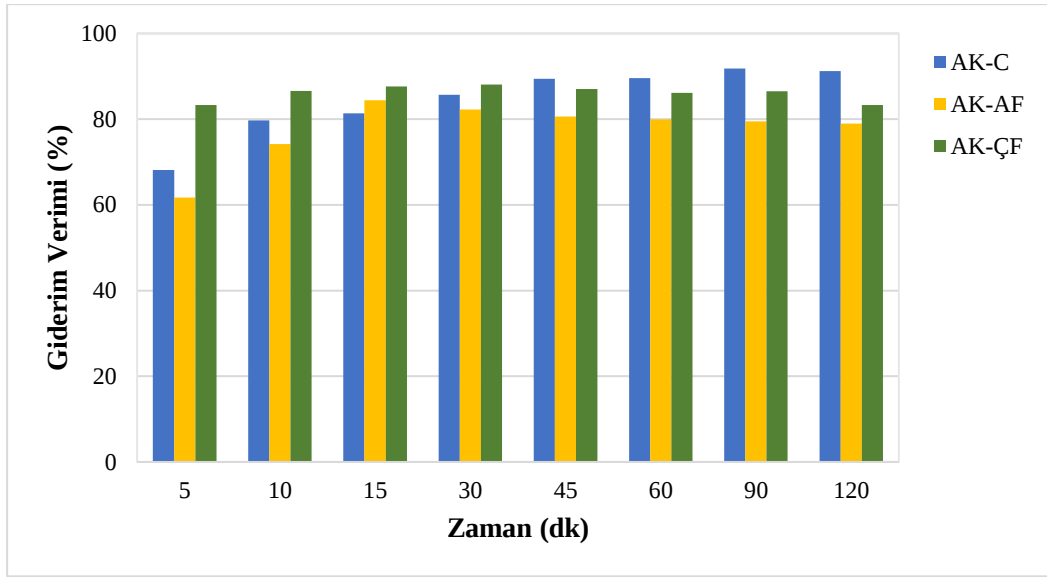
t (dk)	AK-C		AK-AF		AK-ÇF	
	C _e (mg/l)	R%	C _e (mg/l)	R%	C _e (mg/l)	R%
5	31,861	68,14	19,156	61,69	16,680	83,32
10	20,306	79,70	12,911	74,18	13,379	86,62
15	18,607	81,39	7,806	84,39	12,392	87,60
30	14,316	85,68	8,861	82,28	11,921	88,08
60	10,407	89,59	10,042	79,92	13,893	86,11
90	8,156	91,84	10,253	79,50	13,464	86,54
120	8,751	91,25	10,506	78,99	16,680	83,32
150	8,836	91,16	11,603	76,79	14,236	85,76

(C_o: 100 mg/L, pH 7±0,15, adsorban dozu AK-C ile AK-AF için 0,025 g ve AK-ÇF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).

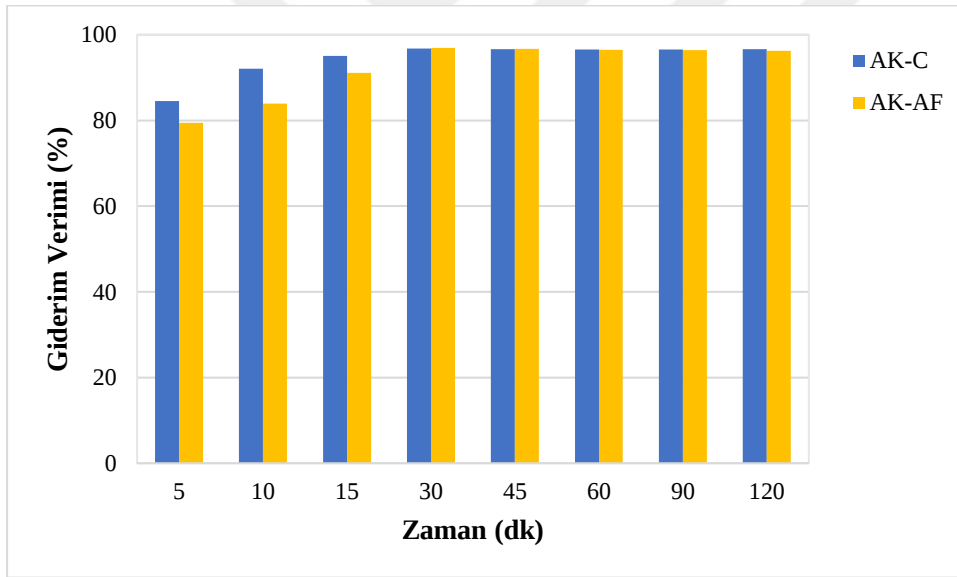
Tablo 5.4. Temas süresinin (DKF) adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi

t (dk)	AK-C		AK-AF	
	C _e (mg/l)	R%	C _e (mg/l)	R%
5	7,739	84,52	10,279	79,44
10	3,949	92,10	8,027	83,95
15	2,484	95,03	4,442	91,12
30	1,592	96,82	1,523	96,95
45	1,688	96,62	1,650	96,70
60	1,719	96,56	1,756	96,51
90	1,719	96,56	1,808	96,38
120	1,688	96,62	1,872	96,26

(C_o: 50 mg/L, pH 7±0,15, adsorban dozu AK-C için 0,025 g ve AK-AF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).



Şekil 5.3. Temas süresinin AMOK giderim verimliliğine etkisi (C_0 : 100 mg/L, pH $7 \pm 0,15$, adsorban dozu AK-C ile AK-AF için 0,025 g ve AK-ÇF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).



Şekil 5.4. Temas süresinin DKF giderim verimliliğine etkisi (C_0 : 50 mg/L, pH $7 \pm 0,15$, adsorban dozu AK-C için 0,025 g ve AK-AF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).

5.4. Başlangıç Farmasötik Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde AMOK ve DKF farmasötik bileşiklerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi açısından başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çok önemlidir. Yapılan deney çalışmalarında hedef iki grup farmasötik bileşikler için farklı konsantrasyonlarda farklı tür adsorbanların adsorplama

kapasiteleri incelenmiştir. Tablo (5.5 ve 5.6) AMOK ve DKF için AK-C, AK-AF, AK-ÇF üzerine farklı konsantrasyonlarda giderim yüzdeleri ve adsorbanın adsorplama kapasitesi gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre Şekil 5.5 ile 5.6'da gösterildiği gibi, AMOK için AK-C adsorbanı %90,93 ve AK-ÇF adsorbanı %89,93 ile 100 mg/L'de, AK-AF adsorbanı ise %86,92 oranla en iyi adsorpsiyon kapasitesine 50 mg/L'de ulaşılırken, DKF gideriminde AK-C adsorbanı %96,51 ve AK-AF adsorbanı %95,61 oranı ile 50 mg/L'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Her iki farmasötik için de başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Tablo 5.5. Başlangıç konsantrasyon değerinin (AMOK) adsorpsiyon sürecine etkisi

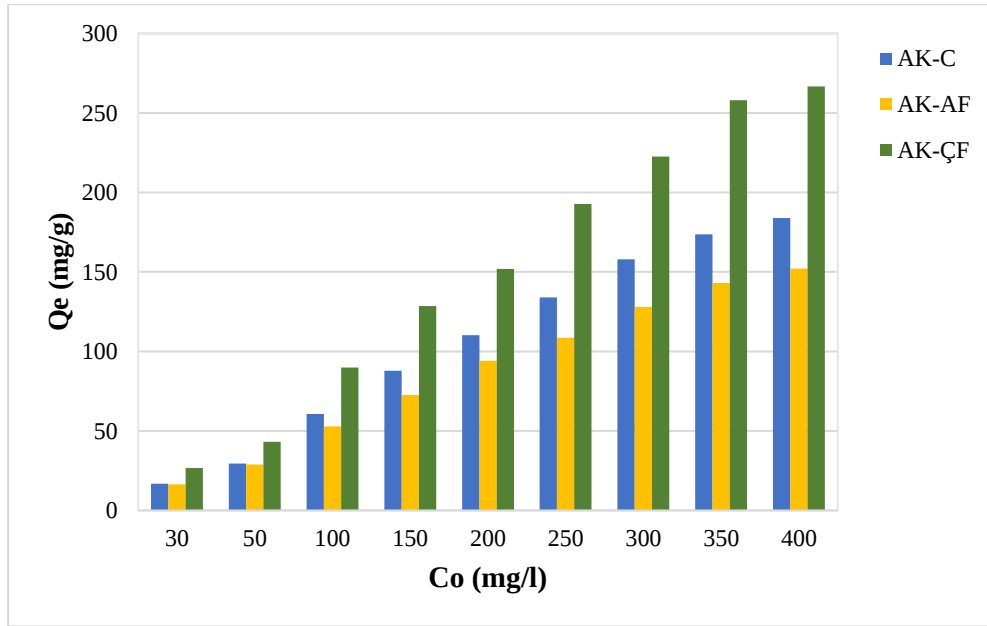
C ₀ (mg/l)	AMOK								
	AK-C			AK-AF			AK-ÇF		
	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)
30	4,713	84,29	16,858	5,447	81,84	16,369	5,409	81,97	26,63
50	5,695	88,61	29,537	6,54	86,92	28,973	6,784	86,43	43,216
100	9,068	90,93	60,621	20,781	79,22	52,813	10,067	89,93	89,933
150	18,178	87,88	87,881	41,117	72,59	72,589	21,355	85,76	128,645
200	34,808	82,60	110,128	58,803	70,60	94,131	48,164	75,92	151,836
250	48,893	80,44	134,071	87,023	65,19	108,651	57,144	77,14	192,856
300	63,085	78,97	157,943	108,081	63,97	127,946	77,432	74,19	222,568
350	89,426	74,45	173,716	135,378	61,32	143,081	92,039	73,70	257,961
400	124,22	68,95	183,853	171,707	57,07	152,195	133,383	66,65	266,617

(pH 7±0,15, AK-C için temas süresi 90 dk ve AK-AF ile AK-ÇF için temas süresi 30 dk, adsorban dozu AK-C için 0,025 g ve AK-AF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).

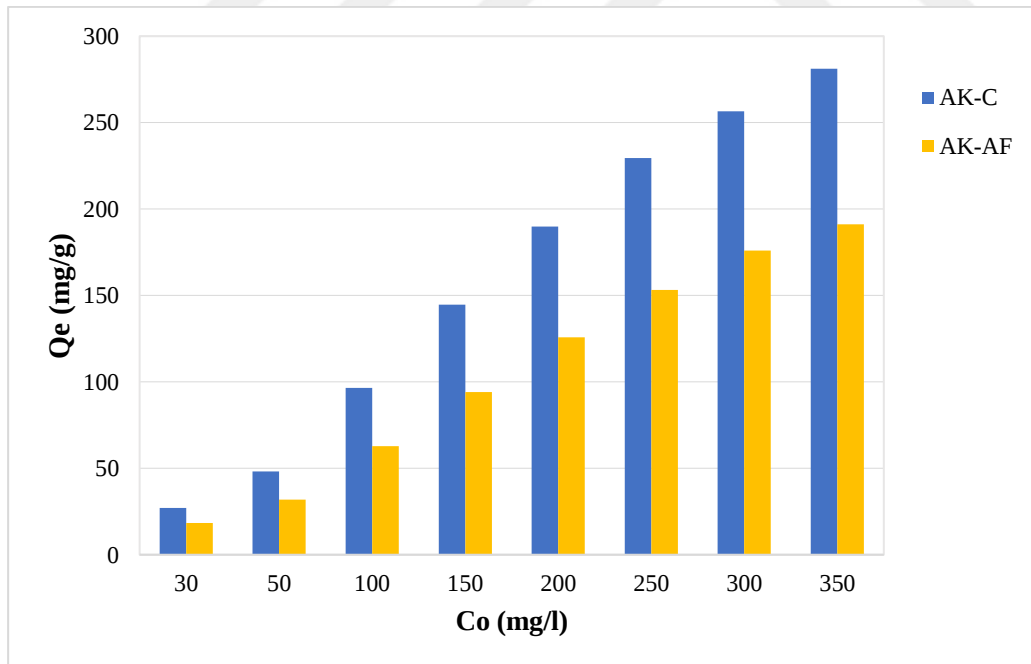
Tablo 5.6. Başlangıç konsantrasyon değerinin (DKF) adsorpsiyon sürecine etkisi

C ₀ (mg/l)	DKF					
	AK-C			AK-AF		
	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	R%	Q _e (mg/g)
30	3,016	89,95	26,984	2,537	94,93	18,309
50	1,744	96,51	48,256	2,194	95,61	31,871
100	3,553	96,44	96,441	5,657	94,34	62,895
150	5,293	96,47	144,707	8,843	94,11	94,105
200	10,112	94,94	189,888	11,297	94,35	125,802
250	20,542	91,78	229,458	20,376	91,85	153,135
300	43,485	85,51	256,515	36,156	87,95	175,896
350	68,872	80,32	281,128	63,345	81,9	191,103

(pH 7±0,15, AK-C ile AK-AF için temas süresi 30 dk, adsorban dozu AK-C için 0,025 g ve AK-AF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).



Şekil 5.5. Farklı başlangıç konsantrasyonunun (AMOK) adsorplama kapasitesine etkisi (pH 7±0,15, AK-C için temas süresi 90 dk ve AK-AF ile AK-ÇF için temas süresi 30 dk, adsorban dozu AK-C için 0,025 g ve AK-AF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).



Şekil 5.6. Farklı başlangıç konsantrasyonunun (DKF) adsorplama kapasitesine etkisi (pH 7±0,15, AK-C ile AK-AF için temas süresi 30 dk, adsorban dozu AK-C için 0,025 g ve AK-AF için 0,0375 g, çözelti hacmi 25 mL, T:25 °C, rpm:150).

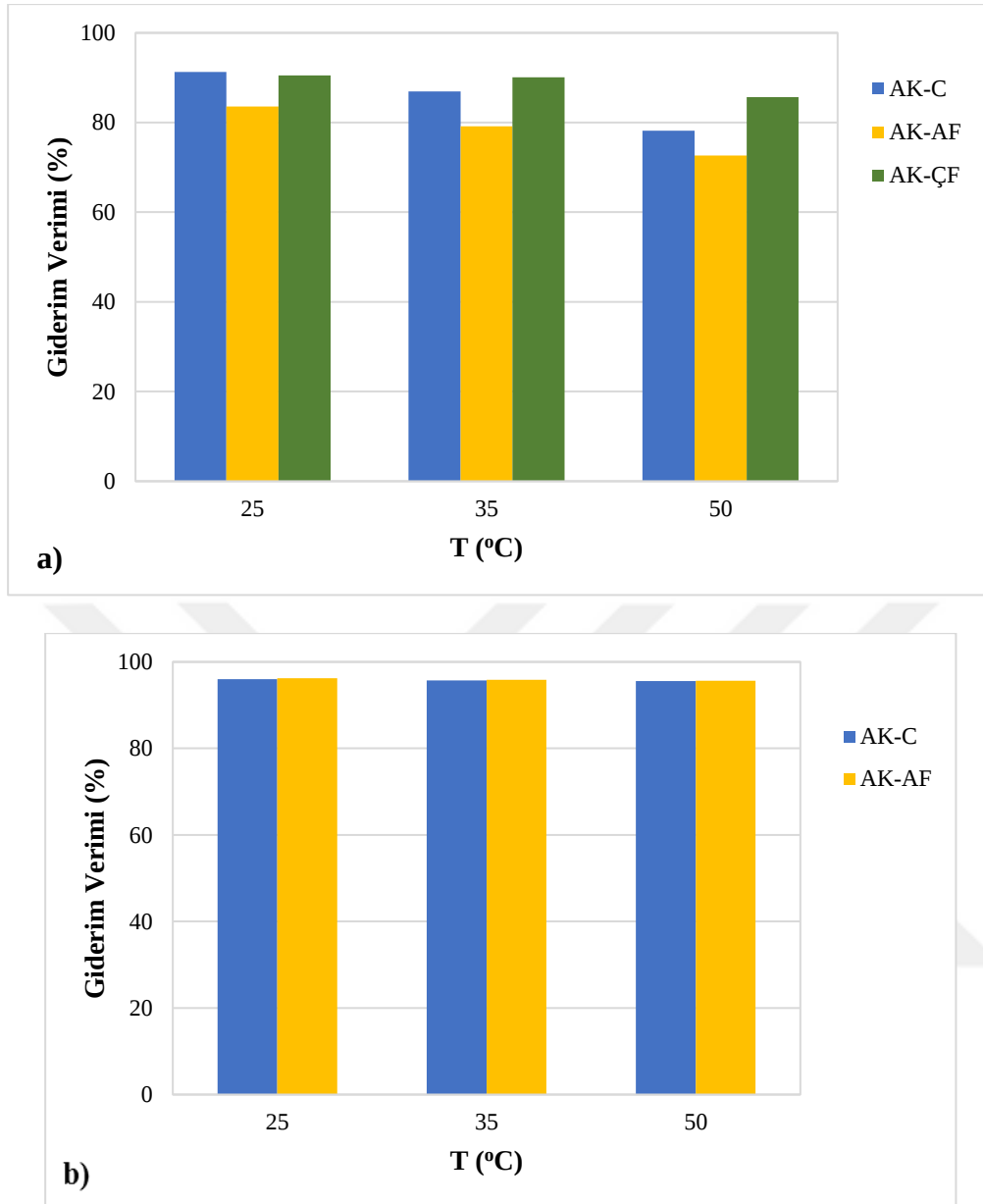
5.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinde AMOK ve DKF için farklı (25 °C, 35 °C, 50 °C) sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Her bir adsorban (AK-C, AK-AF, AK-ÇF) için AMOK, DKF farmasötik maddelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinde, AMOK için 100mg/L (AK-C, AK-ÇF) ve 50 mg/L (AK-AF) konsantrasyonlarda, DKF için de 50 mg/L (AK-C, AK-AF) konsantrasyonlarında incelenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 5.7’de listelendiği ve Şekil 5.7’de gösterildiği gibidir. Gerçekleştirilen deney prosedürü sonucunda her iki farmasötik içinde ortam sıcaklığı arttıkça giderim veriminde kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Bunun nedeni olarak da yeni tür üretilen adsorban maddelerin düşük sıcaklıkta dahi doyma kapasitesine gelmeleri ve ortam sıcaklığından fazla etkilenmedikleri söylenebilir. Sonuç olarak tüm deneylerin oda sıcaklığı koşullarında elverişli olduğu ve oldukça yüksek verime ulaştığı kanaatine varılmıştır. Bu nedenle sonraki deneyler oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.7. Sıcaklık değerinin (AMOK, DKF) adsorpsiyon üzerindeki etkisi

	AMOK			DKF		
	T (°C)	Ce (mg/l)	%R	T (°C)	Ce (mg/l)	%R
AK-C	25	8,709	91,29	25	2,006	95,98
	35	13,084	86,92	35	2,134	95,73
	50	21,835	78,17	50	2,229	95,54
AK-AF	25	8,227	83,55	25	1,904	96,19
	35	10,422	79,16	35	2,062	95,88
	50	13,671	72,66	50	2,189	95,62
AK-ÇF	25	9,473	90,53			
	35	9,898	90,10			
	50	14,316	85,68			

(AMOK için; AK-C (C_o : 100 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,0375 g, t: 90 dk, pH 7±0,15, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150), AK-AF (C_o : 50 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,0375 g, t: 30 dk, pH 7±0,15, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150), AK-AF için (C_o : 100 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,025 g, t: 30 dk, pH 7±0,15, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150). DKF için; AK-C (C_o : 50 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,025 g, t: 30 dk, pH 7±0,15, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150), AK-AF (C_o : 50 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,0375 g, t: 30 dk, pH 7±0,15, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150).



Şekil 5.7. Sıcaklık değerinin adsorpsiyon üzerine etkisi **(a)** AK-C için (C_o : 100 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,0375 g, t: 90 dk, pH $7\pm0,15$, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150), AK-AF için (C_o : 50 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,0375 g, t: 30 dk, pH $7\pm0,15$, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150), AK-AF için (C_o : 100 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,025 g, t: 30 dk, pH $7\pm0,15$, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150). **(b)** AK-C için (C_o : 50 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,025 g, t: 30 dk, pH $7\pm0,15$, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150), AK-AF (C_o : 50 mg/L, aktif karbon dozajı: 0,0375 g, t: 30 dk, pH $7\pm0,15$, çözelti hacmi: 25 ml ve rpm:150).

5.6. AK-C, AK-AF ve AK-ÇF İçin Adsorpsiyon Kinetikleri

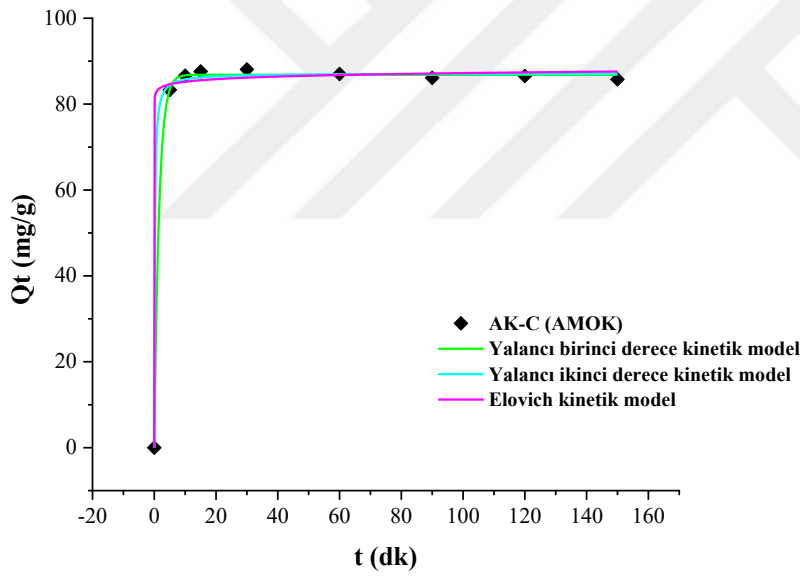
Adsorpsiyon etkinliğinin belirlenmesi için adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi oldukça önemlidir. Yapılan denemeler sonucunda elde edilen verilere istinaden adsorpsiyon hızı ile ilgili yorum yapabilmek için temas süresine bağlı olarak kullanılan Yalancı Birinci Derece (Lagergreen) Model, Yalancı İkinci Derece Model ve Elovich Model adsorpsiyon kinetiklerinin doğrusal olmayan (non-linear) kinetik model formları ile çalışılmıştır. Deneysel sonuçlara göre (Tablo 5.8. ve Tablo 5.9.) AMOK üzerine uygulanan kinetik çalışmalarda, AK-C (R^2 : 0,9991) en yüksek regresyon değeri olan Yalancı İkinci Derece Kinetik Modele, AK-AF (R^2 : 0,9914) ve AK-ÇF'nin (R^2 : 0,9994) ise kolerasyon sayısına en yakın olduğu Yalancı Birinci Derece Kinetik Modele uyum sağladıkları tespit edilmiştir. DKF üzerine uygulanan kinetik çalışmalarda ise AK-C ve AK-AF her iki adsorbanın da (sırasıyla R^2 : 0,9993; R^2 : 0,9918) Yalancı İkinci Derece Kinetik Modele daha yakın oldukları ve en iyi regresyon değerleri bu kinetik modelde verdikleri görülmüştür. Çalışmada kullanılan tüm kinetik modellerinin doğrusal olmayan (non - linear) formları uygulanmıştır. AMOK ve DKF için kinetik model grafikleri aşağıda verildiği üzeredir (Şekil 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12).

Tablo 5.8. AMOK için uygulanan doğrusal olmayan (non - linear) kinetik modeller ve sabit değerleri

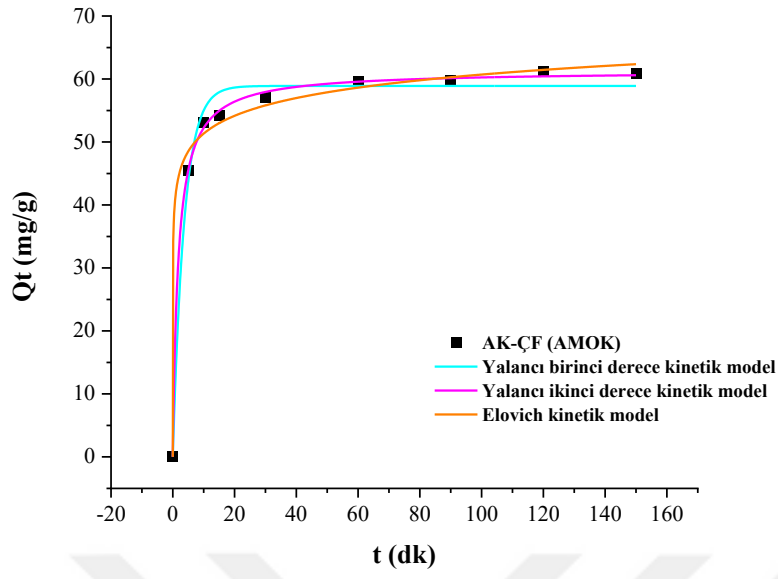
Kinetik model	Sabitler	AK-C	AK-AF	AK-ÇF
Yalancı birinci derece kinetik model $qt = qe \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$	qe	58,8990	26,7364	86,8385
	b	0,2713	0,2934	0,6411
	R²	0,9891	0,9914	0,9994
Yalancı ikinci derece kinetik model $qt = qe^2 \cdot K \cdot t / (1 + K \cdot qe \cdot t)$	qe	61,2938	27,3138	87,1545
	K	0,0094	0,0309	0,0700
	R²	0,9991	0,9765	0,9987
Elovich kinetik model $qt = 1/B \cdot (\ln(A \cdot B \cdot t + 1))$	A	122176,123	6,0530	1,8229
	B	0,2457	1,0134	1,1436
	R²	0,9935	0,9559	0,9975

Tablo 5.9. DKF için uygulanan doğrusal olmayan (non- linear) kinetik modeller ve sabit değerleri

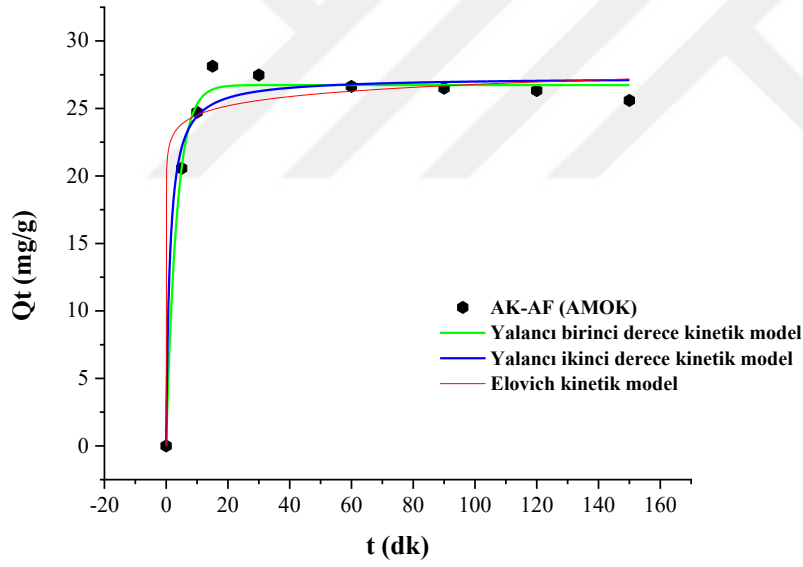
Kinetik model	Sabitler	AK-C	AK-AF
Yalancı birinci derece kinetik model $y = a*(1 - \exp(-b*x))$	a	48,0100	31,6823
	b	0,4136	0,3231
	R²	0,9990	0,9890
Yalancı ikinci derece kinetik model $qt = qe^2*K*t/(1+K*qe*t)$	qe	49,0449	32,8330
	K	0,0277	0,0235
	R²	0,9993	0,9973
Elovich kinetik model $qt = 1/B*(\ln(A*B*t+1))$	A	3,1401	1152459,679
	B	0,6236	0,5453
	R²	0,9954	0,9918



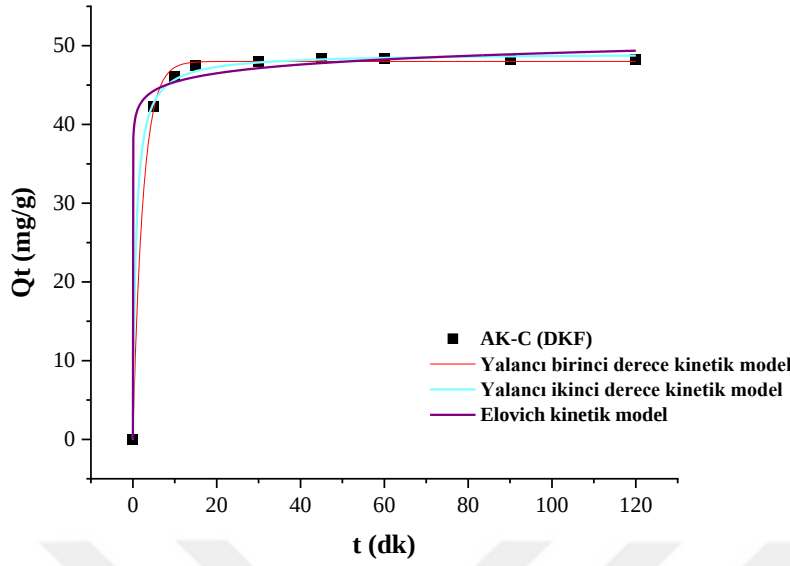
Şekil 5.8. AMOK (AK-C) için uygulanan kinetik modeller



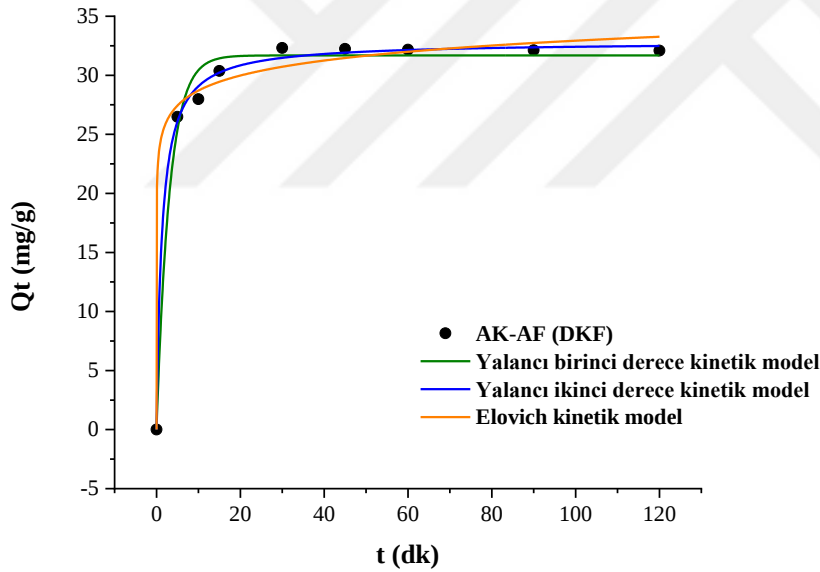
Şekil 5.9. AMOK (AK-AF) için uygulanan kinetik modeller



Şekil 5.10. AMOK (AK-ÇF) için uygulanan kinetik modeller



Şekil 5.11. DKF (AK-C) için uygulanan kinetik modeller



Şekil 5.12. DKF (AK-AF) için uygulanan kinetik modeller

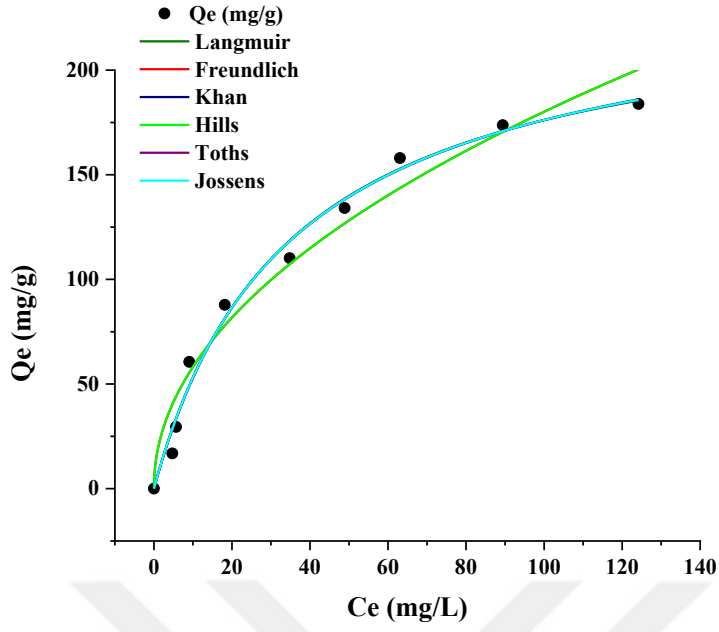
5.7. AK-C, AK-AF ve AK-ÇF İçin Adsorpsiyon İzotermeleri

AK-C, AK-AF ve AK-ÇF adsorpsiyon üzerine etkisinde AMOK ve DKF farmasötiklerinin optimum konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi deneyinden elde edilen veriler izoterm modellerine uygulanmıştır. Analiz sonuçları Langmuir, Freundlich, Toths, Hills, Khan, Jossens ve Sips izotermelerinde kullanılmıştır. AMOK için adsorbanlardan AK-C (R^2 : 0,98889) ile AK-ÇF (R^2 : 0,97477) Khan izotermine uyum sağlarken AK-AF (R^2 : 0,99576) Toths izotermine uyum sağlamıştır. DKF için

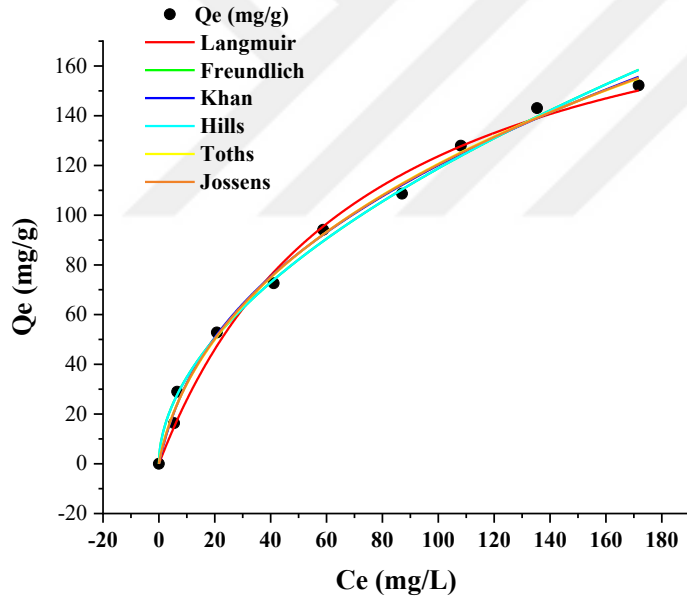
ise AK-C adsorbanı Sips izotermine en yüksek regresyon değerini (R^2 : 0,96651) verirken AK-AF adsorbanı ise Toth's izotermine en yüksek regresyon değerini (R^2 : 0,96236) vermektedir. Çalışmada kullanılan tüm izoterm modellerinin doğrusal olmayan (non - linear) formları uygulanmıştır. Ayrıca çalışmada uygulanan izoterm modellerinden uyum sağlamayan, sapma eğilimi gösteren izoterm grafiklere eklenmemiştir. İzoterm modellerinin sonuçlarının tablo ve şekil gösterimi aşağıda görüldüğü üzeredir (Tablo 5.10, Tablo 5.11; Şekil 13, Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17).

Tablo 5.10. AMOK için uygulanan izoterm ve sabit değerleri

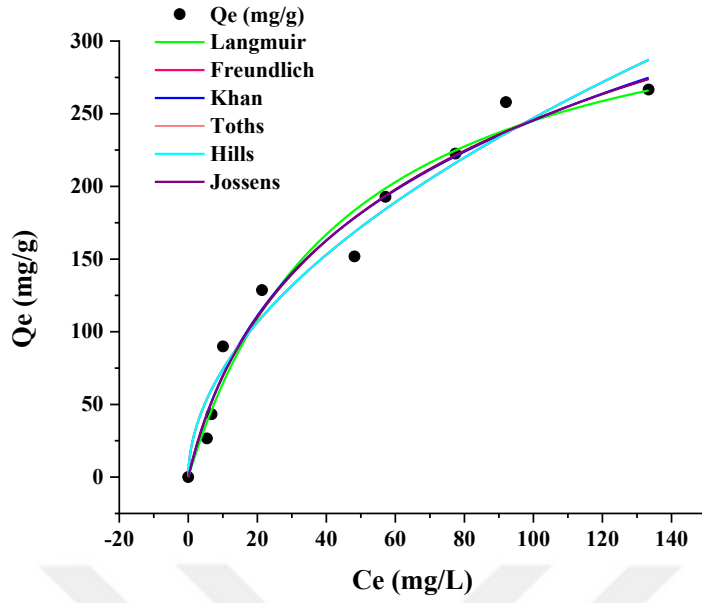
İzoterm	Sabitler	AK-C	AK-AF	AK-ÇF
Langmuir $q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	Q_m (mg/g) K_L (mg) R²	237,5961 0,0286 0,98886	213,9948 0,0137 0,99001	356,6890 0,0220 0,97147
Freundlich $q_e = K_f C_e^{1/n}$	K_f (l/g) n R²	18,7729 2,0366 0,96465	10,2195 1,8772 0,99334	22,24645 1,91307 0,96560
Toth's $q_e = q_m K C_e / (1 + K C_e)^{1/2}$	Q_m (mg/g) K t R²	223,7425 0,0308 0,97984 0,98887	47,4896 0,2421 0,3218 0,99576	118,2247 0,1035 0,5932 0,97434
Hills $q_e = q_m C_e^n / (K + C_e^n)$	Q_m (mg/g) K n R²	3,4578 0,1943 0,4908 0,96465	2,4982 0,271 0,533 0,99334	3,6130 0,1699 0,5226 0,96560
Khan $q_e = q_m K C_e / (1 + K C_e)^n$	Q_m (mg/g) K n R²	221,4100 0,0312 0,9653 0,98889	39,6604 0,1295 0,5514 0,99561	150,2665 0,0658 0,6880 0,97477
Jossens $q_e = K C_e / (1 + j C_e^n)$	K j n R²	6,91831 0,0313 0,98545 0,98888	6,6626 0,2512 0,6282 0,99569	10,7953 0,09136 0,78497 0,97453
Sips $q_e = N_{max} K C_e^n / (1 + K C_e^n)$	N_{max} K n R²	77,2865 0,01932 42,8196 0,0660	77,3623 1,50898 63,4221 0,22505	158,3670 4,9801 65,6587 0,24898



Şekil 5.13. AMOK (AK-C) için uyumlu izoterm model grafiği



Şekil 5.14. AMOK (AK-AF) için uyumlu izoterm model grafiği

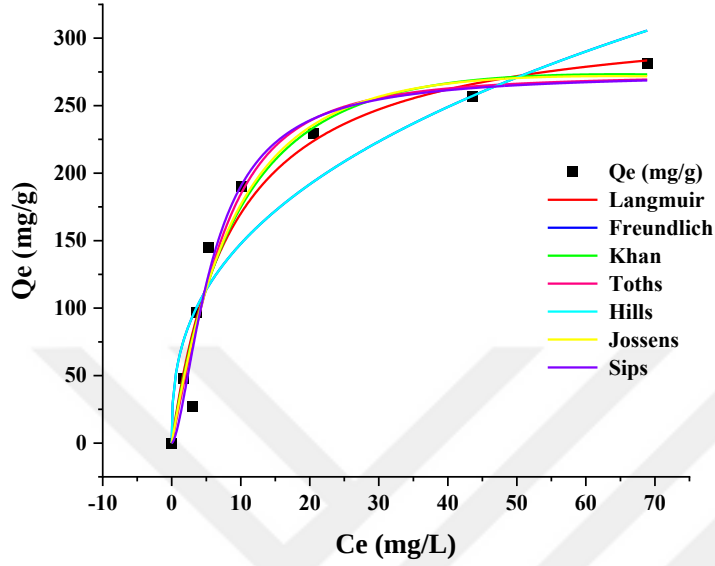


Şekil 5.15. AMOK (AK-ÇF) için uyumlu izoterm modelleri grafiği

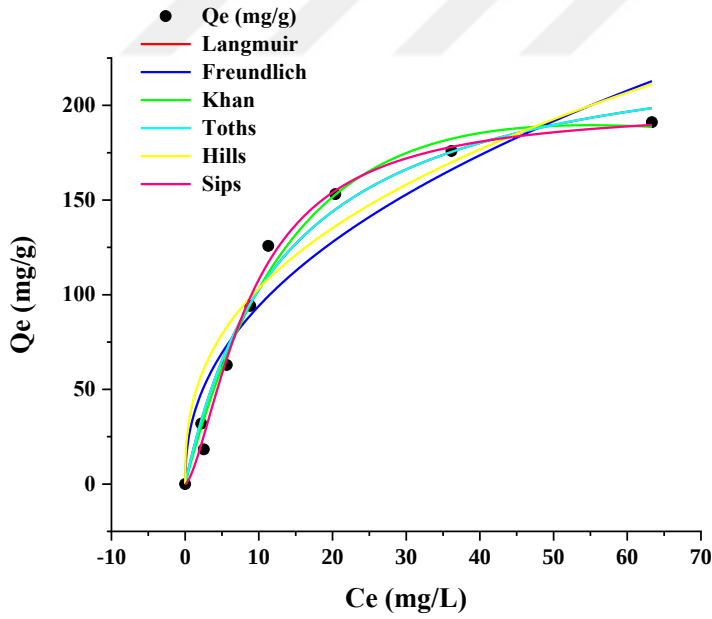
Tablo 5.11. DKF için uygulanan izoterm ve sabit değerleri

İzoterm	Sabitler	AK-C	AK-AF
Langmuir $q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	Qm (mg/g) Kl (mg) R²	319,6834 0,1137 0,95251	240,7448 0,0743 0,97886
Freundlich $q_e = K_f C_e^{1/n}$	Kf (l/g) n R²	61,9701 2,6522 0,88786	33,9737 2,2610 0,91655
Toths $q_e = q_m K C_e / (1 + K C_e^t)^{1/2}$	Qm (mg/g) K t R²	249,2459 0,01025 1,9333 0,96236	240,7448 0,0743 1 1
Hills $q_e = q_m C_e^n / (K + C_e^n)$	Qm (mg/g) K n R²	5,5879 0,0916 0,3769 0,88786	4,1521 0,1002 0,3867 0,96323
Khan $q_e = q_m K C_e / (1 + K C_e)^n$	Qm (mg/g) K n R²	501,8309 0,0645 1,2391 0,95636	644,2380 0,0233 1,7841 0,98665
Jossens $q_e = K C_e / (1 + j C_e^n)$	K j n R²	29,9497 0,04743 1,16583 0,9579	4,0626 9,73202 3,00352 0,44709
Sips	Nmax	274,2159	199,3782

$q_e = N_{\max} K C_e^n / (1 + K C_e^n)$	K	0,0585	0,03565
	n	1,5877	1,5205
	R²	0,96651	0,9928



Şekil 5.16. DKF (AK-C) için uyumlu izoterm modelleri grafiği



Şekil 5.17. DKF (AK-AF) için uyumlu izoterm modelleri grafiği

5.8. Adsorpsiyon / Oksidasyon Deney Kombinasyonu

5.8.1. Etkinleştirilmiş PMS Sisteminde Katalizör Dozajının Etkisi

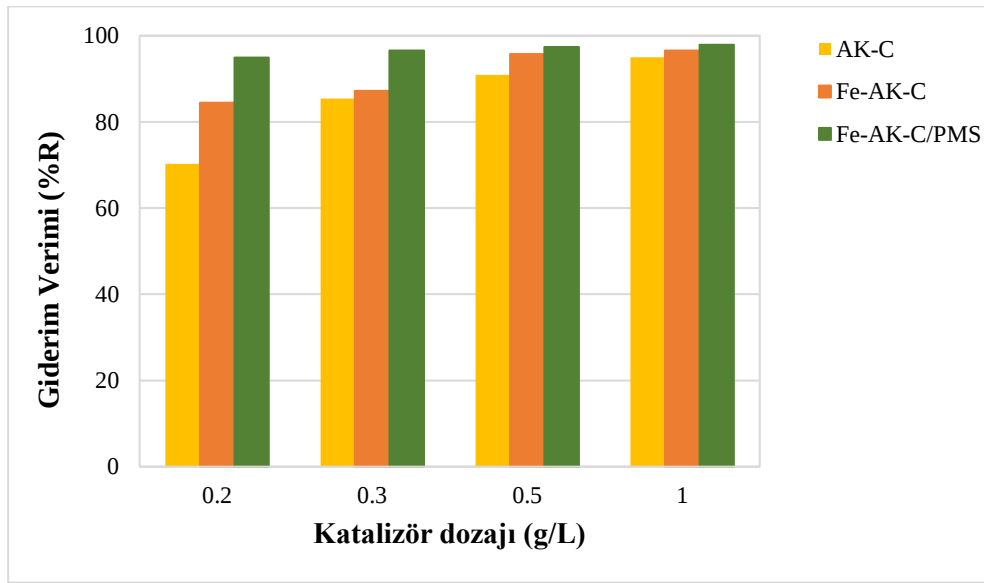
Farmasötik gideriminde katalizör dozajı, oldukça kritik bir faktördür. Klasik adsorpsiyon proseslerinde AMOK ve DKF farmasötikleri için en iyi arıtım sağlayan aktif karbon seçilerek (AK-C), Fe^{2+} yüklemesi yapılmıştır. Oluşan bu yeni tür aktif karbon (Fe -AK) verim karşılaştırması yapabilmek amacıyla önce adsorpsiyon deneyinde daha sonra oksidasyon deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır. AMOK ve DKF çözeltilerindeki katalizör dozajı 0,2 g/L ile 1,5 g/L arasında bakılmış olup katalizör dozajı arttıkça giderim verimliliğinin de arttığı gözlenmiştir (Tablo 5.12, Tablo 5.13). Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da aktif karbon (AK-C) ve modifiye edilmiş aktif karbon (Fe -AK-C) doz optimizasyonu ile PMS oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan modifiye edilmiş aktif karbonun (Fe -AK-C/PMS) giderim verimlerinin karşılaştırma grafikleri verilmiştir. Bu verilere göre AMOK ve DKF farmasötikleri için en yüksek verim artışı 0,2 g/L katalizör dozajında görülmüştür. AMOK gideriminde, adsorpsiyon sisteminde sadece AK-C %53,23 giderim sağlarken, Fe -AK-C ile giderim %59,65’e ulaşmış ve Fe -AK-C’nin PMS oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmasıyla bu oran %70,79 yükselmiştir. Bu durumda oksidasyon sisteminin adsorpsiyon sistemini kıyasla arıtım verimliliğini daha da arttırdığı söylenebilir.

Tablo 5.12. AK-C, Fe -AK-C ve PMS oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan Fe -AK-C’nin AMOK giderim verimi üzerindeki etkisinin karşılaştırılması (C_0 : 100 mg/L, t: 90 dk, pH: 5, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C)

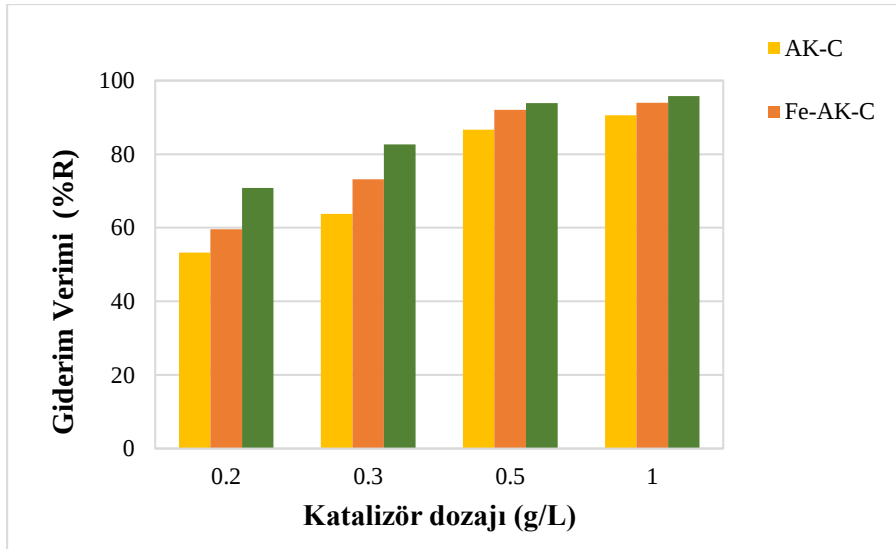
AK Dozu (g/L)	AK-C		Fe -AK-C		Fe -AK-C/PMS	
	C_e (mg/L)	%R	C_e (mg/L)	%R	C_e (mg/L)	%R
0,2	46,771	53,23	40,355	59,65	29,211	70,79
0,3	36,218	63,78	26,847	73,15	17,307	82,69
0,5	13,297	86,7	7,978	92,02	6,121	93,88
1	9,455	90,55	5,994	94,00	4,221	95,78

Tablo 5.13 AK-C, Fe-AK-C ve PMS oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan Fe-AK-C'nin DKF giderim verimi üzerindeki etkisinin karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, t: 30 dk, pH: 5, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C)

	AK-C		Fe-AK-C		Fe-AK-C/PMS	
AK Dozu (g/L)	Ce(mg/L)	%R	Ce(mg/L)	%R	Ce(mg/L)	%R
0,2	14,868	70,26	7,779	84,44	2,541	94,92
0,3	7,277	85,45	6,339	87,20	1,725	96,55
0,5	4,548	90,90	2,133	95,73	1,317	97,37
1	2,509	94,98	1,725	96,55	1,066	97,87



Şekil 5.18. Farklı başlangıç katalizör dozajlarında (Fe-AK-C) PMS oksidasyonunda AMOK gideriminin karşılaştırılması (C_0 : 100 mg/L, t: 90 dk, pH: 5, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C)



Şekil 5.19. Farklı başlangıç katalizör dozajlarında (Fe-AK-C) PMS varlığında ve yokluğunda DKF gideriminin karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, t: 30 dk, pH: 5, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C)

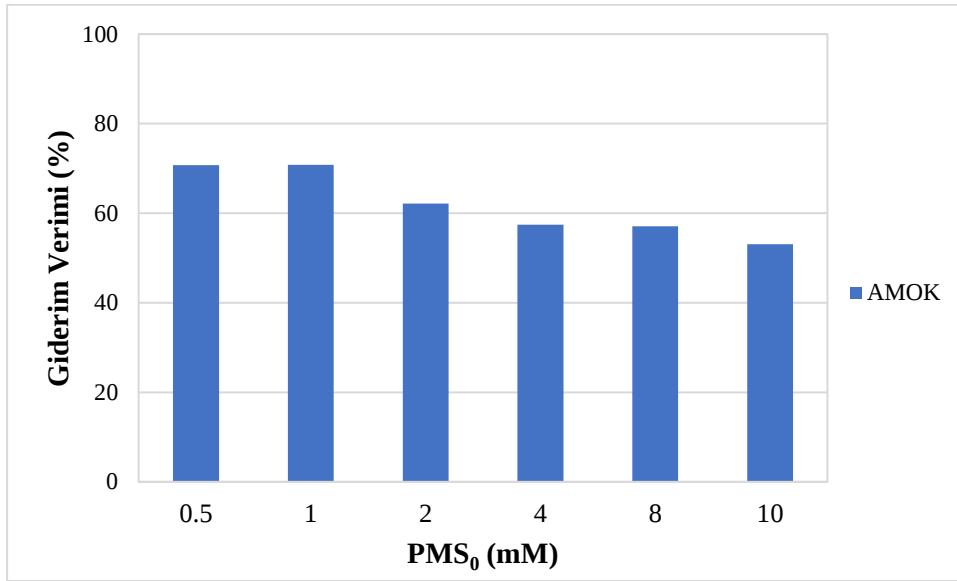
5.8.2. Etkinleştirilmiş PMS Sistemindeki PMS Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç PMS konsantrasyonunun, Fe-AK-C/PMS sistemindeki AMOK ve DKF giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 6S'de görüldüğü üzere, ilk PMS konsantrasyonunun etkisinde 0,25 mM ile 10 mM arasında çalışılmıştır. Deney sonucunda ilk PMS konsantrasyonunun AMOK ve DKF giderim verimliliği ve hızında çok az bir artış oluşturduğu gözlenmiştir (Tablo 5.14). Her iki farmasötik için en iyi giderim sırasıyla %70,79 ve %94,92 olarak 1 mM PMS konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de de grafiksel gösterimi mevcuttur.

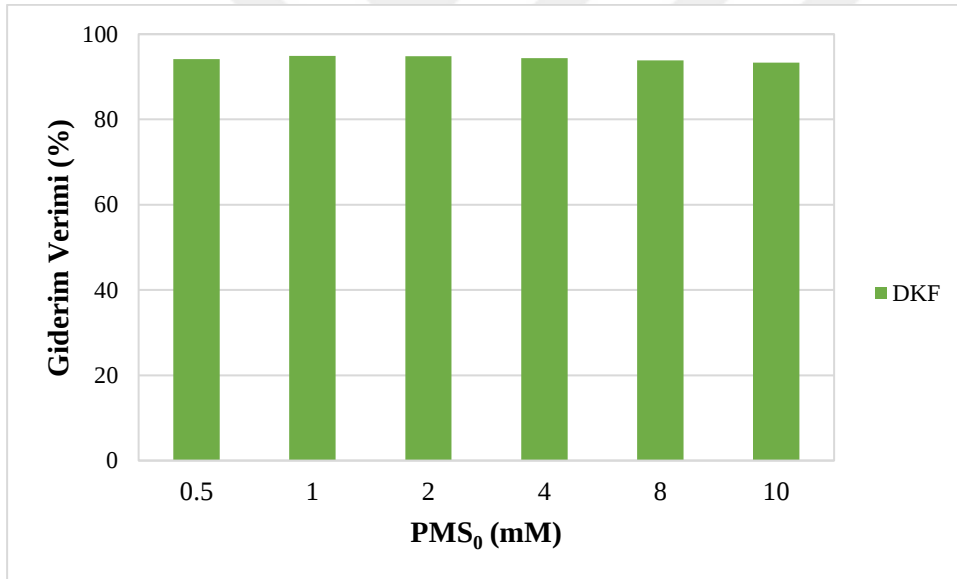
Tablo 5.14. Etkinleştirilmiş PMS Sistemindeki PMS Konsantrasyonunun AMOK ve DKF üzerindeki etkisinin karşılaştırılması

PMS ₀ (mg/L)	AMOK		DKF	
	Ce(mg/L)	%R	Ce(mg/L)	%R
0,5	29,295	70,71	2,917	94,17
1	29,211	70,79	2,541	94,92
2	37,822	62,18	2,572	94,86
4	42,592	57,41	2,823	94,35
8	42,929	57,07	3,074	93,85
10	46,897	53,10	3,356	93,29

(AMOK için, C_0 : 100 mg/L, t: 90 dk, Katalizör dozajı (Fe-AK-C): 0,2 g/L, pH: 5, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C; DKF için, C_0 : 50 mg/L, t: 30 dk, Katalizör dozajı (Fe-AK-C): 0,2 g/L, pH: 5, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C)



Şekil 5.20. Farklı başlangıç PMS konsantrasyonunun AMOK (C_0 : 100 mg/L, Katalizör dozajı (Fe-AK-C): 0,2 g/L, t: 90 dk, pH: 5, T: 25 °C) giderimi üzerine etkisi



Şekil 5.21. Farklı başlangıç PMS konsantrasyonunun DKF (C_0 : 50 mg/L, Katalizör dozajı (Fe-AK-C): 0,2 g/L, t: 30 dk, pH: 5, T: 25 °C) giderimi üzerine etkisi

5.8.3. Etkinleştirilmiş PMS Sisteminde pH'ın Etkisi

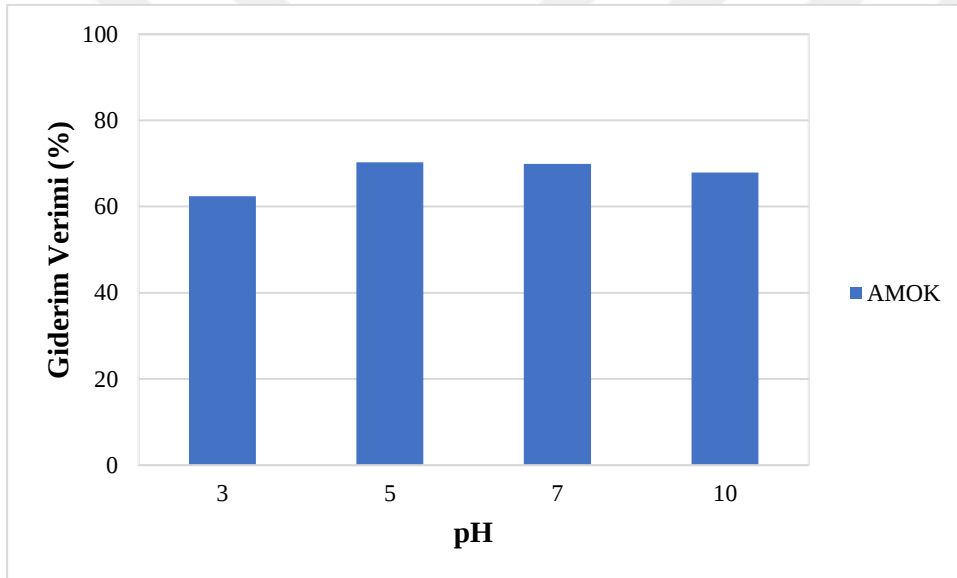
Başlangıç pH'ının AMOK ve DKF giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.21'de verilmiştir. Her iki farmasötik içinde seçilen modifiye aktif karbonun katalizör olarak kullanıldığı bu PMS sisteminde pH 3,5,7 ve 10 göre ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH: 5 AMOK: %70,25; DKF: %94,12 olarak en iyi giderim değeri olarak belirlenmiştir. Bu değer, AMOK ve DKF

çözeltilerinin doğal pH'ları olduğu için sonraki deneyler doğal pH'lar üzerinden gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.15).

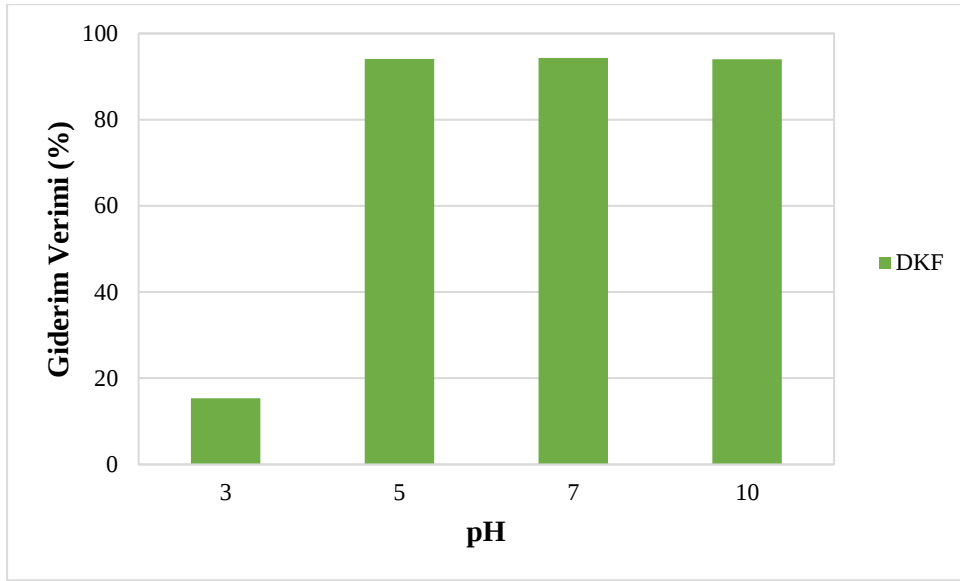
Tablo 5.15. Etkinleştirilmiş PMS Sistemindeki İlk pH'ın AMOK ve DKF üzerindeki etkisinin karşılaştırılması

pH	AMOK		DKF	
	Ce(mg/L)	%R	Ce(mg/L)	%R
3	37,564	62,44	42,308	15,38
5	29,746	70,25	2,941	94,12
7	30,066	69,93	2,837	94,33
9	32,077	67,92	2,974	94,05

(AMOK için, C_0 : 100 mg/L, t: 90 dk, Katalizör dozajı (F_e -AK-C): 0,2 g/L, PMS_0 : 1 mM, T:2 5 °C; DKF için, C_0 :50 mg/L, t: 30 dk, Katalizör dozajı (F_e -AK-C): 0,2 g/L, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C)



Şekil 5.22. PMS Sisteminde AMOK (C_0 : 100 mg/L, t: 90 dk, Katalizör dozajı (F_e -AK-C): 0,2 g/L, PMS_0 : 1 mM, T:2 5 °C) gideriminde pH'ın etkisi



Şekil 5.23. PMS Sisteminde DKF (C_0 :50 mg/L, t: 30 dk, Katalizör dozajı (F_e -AK-C): 0,2 g/L, PMS_0 : 1 mM, T: 25 °C) gideriminde ilk pH'ın etkisi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon tekniği ve adsorpsiyon ile oksidasyon proseslerinin kombinasyonu ile son dönemde çevre sağlığı açısından önemi giderek artan farmasötik kirleticilerin (AMOK, DKF) organik atıklardan üretilen yeni tür aktif karbonlarla giderimi üzerinde çalışılmıştır. Öncelikle farmasötik maddeleri gidermek için etkili, çevre dostu ve yüksek verimli yöntemler olarak organik atıklardan olan antep fıstığı, çam fıstığı ve cevizden elde edilmiş adsorbanlar, NaOH ile aktive hale getirilerek yeni tür aktif karbonlar üretilmiş (AK-C, AK-AF, AK-ÇF) ve aktif karbonun karakterizasyonu yapılarak, sulu çözeltilerden AMOK ve DKF grubu farmasötiğin giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Tablo 6.1’ de de Literatürdeki farklı adsorbanlar kullanılarak AMOK ve DKF gideriminde maksimum adsorplama kapasitesi değerinin mevcut çalışma ile karşılaştırılması yer almaktadır. Gerçekleştirilen klasik adsorpsiyon neticesinde AMOK ve DKF için en iyi giderim verimi ve adsorplama kapasitesi AK-C’da gözlenmiştir. Oksidasyon işlemlerinde kullanılmak üzere seçilen bu aktif karbona Fe^{2+} yüklemesi yapılarak (Fe -AK-C), bu şekilde aktif karbonun aktivasyonunun arttırılması ve peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonlarında katalizör olarak kullanılarak hem daha iyi bir arıtım sağlanması hem de aktif karbon sarfiyatının en aza indirilerek yeni tür aktif karbonlar üretimi sağlanmıştır.

Oksidasyon işlemleri sonucunda AMOK ve DKF giderim verimliliği, başlangıç PMS konsantrasyonu ve ilk katalizör dozajı arttıkça arttı, fakat başlangıç pH'ından etkilenmediği gözlemlendi.

Sonuç olarak bu ikili kombinasyon arıtma tekniğinin atıksulardan AMOK ve DKF farmasötiklerinin gideriminde ucuz ve etkili bir sistem oluşturduğu ayrıca ulaşılabilirliği kolay, maliyeti düşük, basit hazırlama süreci ve iyi katalitik özelliklere sahip yeni tür bir katalizör ortaya çıkardığı söylenebilir.

Tablo. 6.1. Farklı adsorbanlar kullanılarak AMOK ve DKF gideriminde maksimum adsorplama kapasitesi değerinin karşılaştırılması.

Farmasötik	Adsorban	Denge modeli	q _{max} (mg/g)	Kaynak
AMOK	Keten telefinden elde edilen selüloz	Langmuir	183.14	Hu and Wang, 2016
AMOK	Çinko oksit-karbon nanofiber kompoziti	Langmuir	156.00	Chaba and Nomngongo, 2019
AMOK	Zeytin Çekirdeęinden üretilen manyetik aktif karbon	Langmuir	238.1	Jafari et al., 2018
AMOK	Üzüm Posası	Langmuir	2,28	Chitongo et al., 2019
DKF	Zeytin Çekirdeęi	Langmuir	30.67	Cherik and Louhab, 2018
DKF	Şeker kamışı küspesi	Langmuir	315,00	El Naga et al., 2019
DKF	Argan meyve kabuğu	Langmuir	126.16	Bouhcain et al., 2022
AMOK	Ceviz Kabuğu	Langmuir	237,60	Bu çalışma
AMOK	Antep Fıstığı Kabuğu	Langmuir	213,99	Bu çalışma
AMOK	Çam Fıstığı Kabuğu	Langmuir	356,69	Bu çalışma
DKF	Ceviz Kabuğu	Langmuir	319,68	Bu çalışma
DKF	Antep Fıstığı Kabuğu	Langmuir	240,74	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- Akhil, D., Lakshmi, D., Senthil Kumar, P., Vo, D. V. N., and Kartik, A. 2021. Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater. *Environmental chemistry letters*, 19, 1477-1507.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- Anonim, 2023. Çam fıstığı ağacı ve yapısı. Retrieved 16 Jun, 2023, from <https://turkiyedekiagAKlar.weebly.com/fistikccedilami.html>
- Babayi Lashkariyani, E., Rezaei Kalantary, R., Jonidi Jafari, A., & Gholami, M. (2018). Performance of graphene-based CoFe₂O₄ in activation of peroxy monosulfate and amoxicillin removal from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 28(167), 94-109.
- Bagnis, S., Fitzsimons, M. F., Snape, J., Tappin, A., and Comber, S. 2018. Processes of distribution of pharmaceuticals in surface freshwaters: implications for risk assessment. *Environmental Chemistry Letters*, 16, 1193-1216.
- Bouhcain, B., Carrillo-Peña, D., El Mansouri, F., Ez Zoubi, Y., Mateos, R., Morán, A., & Zerrouk, M. H. (2022). Removal of emerging contaminants as diclofenac and caffeine using activated carbon obtained from argan fruit shells. *Applied Sciences*, 12(6), 2922.
- Chaba, J. M., & Nomngongo, P. N. (2019). Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite. *Emerging Contaminants*, 5, 143-149.
- Cherik, D., & Louhab, K. (2018). A kinetics, isotherms, and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(6), 814-825.
- Cheung, W. H., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2003). Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 78(5), 562-571.
- Chitongo, R., Opeolu, B. O., & Olatunji, O. S. (2019). Abatement of amoxicillin, ampicillin, and chloramphenicol from aqueous solutions using activated carbon prepared from grape slurry. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 47(2), 1800077.
- comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, 72(1), 130-133.
- Çetin, M. Ş., Demirel, A. S., Toprakçı, O., ve Toprakci, H. A. K. 2022. Karbonize

edilmiş antep fıstığı kabuk atıklarından iletken, esnek polimer kompozit üretimi ve karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 37(2), 711-722.

Çetinkaya, M. Ş. 2015. Badem kabuğu ve çam fıstığı kabuğundan kimyasal yöntem ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Doğan, C., Doğan, N., ve Çelik, Ş. 2014. Farklı solventlerle ekstrakte edilen ceviz dış kabuklarının bazı biyokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 18(3), 41-47.

El Naga, A. O. A., El Saied, M., Shaban, S. A., & El Kady, F. Y. (2019). Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 9-19.

El Naga, A. O. A., El Saied, M., Shaban, S. A., and El Kady, F. Y. 2019. Fast removal of DKFlofenAK sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived AKtivated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 9-19.

Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., De Luna, M. D. G., and Ballesteros Jr, F. C. 2017. Removal of pharmAKEuticals from wastewater by intermittent electrocoagulation. *Water*, 9(2), 85.

Foo, K. Y., and Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.

Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., & Seyedeyn-Azad, F. (2004). Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and purification technology*, 40(3), 217-229.

Hu, D., & Wang, L. (2016). Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64, 227-234.

Jafari, K., Heidari, M., & Rahmanian, O. (2018). Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 45, 248-256.

Jjemba, P. K. 2006. Excretion and ecotoxicity of pharmAKEutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 63(1), 113-130.

Karaağaç, B. 2014. Use of ground pistAKhio shell as alternative filler in natural rubber/styrene-butadiene rubber-based rubber compounds. *Polymer*

Composites, 35(2), 245-252.

- Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2007). Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Larsson, D. J., de Pedro, C., and Paxeus, N. 2007. Effluent from drug manufAKtures contains extremely high levels of pharmAKEuticals. *Journal of hazardous materials*, 148(3), 751-755.
- Lienert, J., Güdel, K., and Escher, B. I. 2007. Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmAKEuticals considering human metabolism and excretory routes. *Environmental science & technology*, 41(12), 4471-4478.
- Liu, N., Lu, N., Su, Y., Wang, P., and Quan, X. 2019. Fabrication of g-C3N4/Ti3C2 composite and its visible-light photocatalytic capability for ciprofloxAKin degradation. *Separation and Purification Technology*, 211, 782-789.
- Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010– 2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334.
- Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 207-212.
- Ozturk, D., & Mihçioğur, H. 2022. Sucul ortamdan amoksisilin gideriminde hibrit adsorpsiyon/oksidasyon performansının değeriendirilmesi. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 11(1), 1-1.
- Peng, X., Tang, C., Yu, Y., Tan, J., Huang, Q., Wu, J., Chen, S., and Mai, B. 2009. Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China. *Environment international*, 35(2), 303-309.
- Polat, T., Aktaş, M., ve Şahin, H. M. 2012. Güneş Enerjisi ve Isı Pompalı Bir Kurutma Sistemi ile Çam Fıstığı Kozalağı Kurutulması. *Politeknik Dergisi*, 15(1), 1-7.
- Poulopoulos, S. G., and Inglezakis, V. J. 2006. Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. Elsevier.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724.
- Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar, P. S., Alwi, R. S., & Vo, D. V. N. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, 276, 130176.

- Santos, F., Almeida, C. M. R., Ribeiro, I., and Mucha, A. P. 2019. Potential of constructed wetland for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bAKteria from livestock wastewater. *Ecological Engineering*, 129, 45-53.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., and Costanzo, S. D. 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water research*, 41(18), 4164-4176.
- Yang, G. H., Bao, D. D., Zhang, D. Q., Wang, C., Qu, L. L., and Li, H. T. 2018. Removal of antibiotics from water with an all-carbon 3D nanofiltration membrane. *Nanoscale research letters*, 13, 1-8.
- Yao, Y., Mi, N., Zhu, Y., Yin, L., Zhang, Y., and Li, S. 2019. Efficient removal of sulfamerazine (SMR) by ozonation in AKetic AKid solution after enrichment SMR from water using granular AKtivated carbon. *RSC advances*, 9(16), 9145-9152.
- Yeddou, N., & Bensmaili, A. (2005). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 185(1-3), 499-508.
- Yu, F., Li, Y., Han, S., and Ma, J. 2016. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 153, 365-385.
- Zhao, J., Sun, Y., Zhang, Y., Zhang, B. T., Yin, M., and Chen, L. 2021. Heterogeneous AKtivation of persulfate by AKtivated carbon supported iron for efficient amoxicillin degradation. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101259.
- Zhao, Y., Liang, X., Wang, Y., Shi, H., Liu, E., Fan, J., and Hu, X. 2018. Degradation and removal of Ceftriaxone sodium in aquatic environment with Bi₂WO₆/g-C₃N₄ photocatalyst. *Journal of colloid and interfAKE science*, 523, 7-17.
- Zhou, M., Cheng, L., Chen, Z., Chen, L., and Ma, Y. 2021. CdSe QDs@ MoS₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic AKtivity towards ceftriaxone sodium degradation under visible-light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 869, 159322.

ÖZ GEÇMİŞ

Sinem TEMİZ, Mersin Toroslar Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Nevşehir HAKI Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünden 2019 yılında mezun oldu. 2019 yılında NEÜ FBE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. 2020 yılında kaydını sildirerek akabinde OMÜ LEE, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına yeniden başladı. Mezuniyetinden bu yana Çevre Mühendisi olarak görev yapan Sinem TEMİZ, orta derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları: müzik, fotoğrafçılık, doğa yürüyüşleri, spor.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0002-3734-4435

Yayınlar:

1. Temiz, S. ve Akbal, F. (2022). “Antep Fıstığı Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Amoksisilin Giderimi”. *2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences*, Konya