



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**DOKTORA TEZİ**

**İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN ABİYOTİK-BİYOTİK  
ADSORPSİYON PROSESLERİYLE GİDERİMİ VE  
BİYOREJENERASYONU**

**Gulimila YALIMAI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Mühendisliği Programı**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ**

**Haziran, 2018**

**İSTANBUL**

Bu alışma, 21.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından evre Mühendisliğı Anabilim Dalı, evre Mühendisliğı Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Tez Jürisi**

Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fatoř GERMİRLİ BABUNAI  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
İnşaat Fakültesi

Prof. Dr. Ayře Zehra AROĞUZ  
İstanbul Üniversite  
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Özgür AKTAş  
Medeniyet Üniversitesi  
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

Doç. Dr. İlda VERGİLİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 114Y192 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin 56725 numaralı doktora tez projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin FHZ-2017-25200 numaralı hızlı destek araştırma projesi ile desteklenmiştir.



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli ve kıymetli hocam Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasına katkı sağlayan ve tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. İlda Vergili'ye ve Doç. Dr. Özgür AKTAŞ'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince göstermiş olduğu desteklerinden dolayı Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP, Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya teşekkür ederim. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü elemanlarına teşekkürlerimi borç bilirim. Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen, beni yalnız bırakmayan çalışma arkadaşlarım Fatma AKGÜN, İnci KAHRAMAN, Gökhan BALCI ve İrem ASLİM'a teşekkürü borç bilirim. Bu tez çalışması projemizi maddi olarak destekleyen TÜBİTAK ve İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca gösterdikleri destek ve fedakarlıkları için bir kere de olsa görebilme, sarılabılme umuduyla yanıp tutuştuğum annem Cennet Hudaberdi'ye içten teşekkürlerimi sunuyorum, yaşadığı süreç boyunca sadece çocuklarının geleceği için yaşayan rahmetli babam Yarmuhammet Nurmuhammed'e, iyi kötü günlerimde hep yanımda olduğunu hissettiren sevgili kerdeşlerim Ablehet, Gülbahar, Halide'ye sonsuz şükranlarımı sunuyorum, tarifi yok özlemlerimi yolluyorum. Yurtdışı eğitim hayatımda beni destekleyen eşim Mirzehmet İLYASOĞLU'na, bana her zaman güç veren, mutluluk hissettiren, sabrı öğreten kıymetli çocuklarım Nurullah ve Seyfullah'a da çok teşekkür ederim.

Uygur halkının maruz kaldığı ve tüm dünyanın gözlerini kapatıp görmezden geldiği zulmü damarlarıma kadar hissederek yaşamakta olduğum bu zor zamanlarda hazırladığım doktora tezimi, Doğu Türkistan'da kalan tüm kardeşlerimin tez zamanda kurtuluşa ermeleri için adıyorum.

Haziran, 2018

Gulimila YALIMAI

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                                                  |          |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------|
| ÖNSÖZ .....                                                                      | iv       |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                 | v        |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                                              | x        |
| TABLO LİSTESİ.....                                                               | xiv      |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....                                                  | xviii    |
| ÖZET .....                                                                       | xx       |
| SUMMARY .....                                                                    | xxii     |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                            | <b>1</b> |
| 1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ.....                                              | 1        |
| 1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI .....                                            | 4        |
| <b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>                                                    | <b>6</b> |
| 2.1. İLAÇ AKTİF MADDELERİ .....                                                  | 6        |
| 2.1.1. İlaç Aktif Maddelerinin Su Ortamlarında Bulunuşu .....                    | 6        |
| 2.1.2. İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Etkileri .....                            | 12       |
| 2.2. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN GİDERİM YÖNTEMLERİ .....                            | 15       |
| 2.2.1. İlaç Aktif Maddelerinin MBR Sistemiyle Arıtımı.....                       | 18       |
| 2.2.2. İlaç Aktif Maddelerinin Aktif Karbonla Giderimi .....                     | 21       |
| 2.2.3. İlaç Aktif Maddelerinin Aktif Karbon İlaveli MBR Sistemiyle Arıtımı ..... | 22       |
| 2.2.4. Adsorpsiyon.....                                                          | 25       |
| 2.2.4.1. Tanımı ve Mekanizması .....                                             | 25       |
| 2.2.4.2. Adsorpsiyonu Etki Eden Faktörler .....                                  | 26       |
| 2.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....                                               | 27       |
| 2.2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                              | 29       |
| 2.3. AKTİF KARBONUN REJENERASYON YÖNTEMLERİ .....                                | 30       |
| 2.3.1. Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu .....                                    | 32       |
| 2.3.1.1. Biyorejenerasyon Tanımı ve Mekanizması .....                            | 32       |
| 2.3.1.2. Biyorejenerasyonun Belirlenmesinde DeneySEL Aşamalar .....              | 35       |
| 2.3.1.3. Biyorejenerasyona Etki Eden Faktörler .....                             | 37       |
| 2.3.1.4. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi .....                                      | 41       |
| 2.3.1.5. Biorejenerasyon Kinetiği .....                                          | 43       |

|                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.1.6. Mikrokirleticilerle Kirlenmiş Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu ile İlgili Çalışmalar..... | 43        |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>                                                                   | <b>49</b> |
| 3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN KARAKTERİZASYONU .....                           | 49        |
| 3.1.1. Parasetamol.....                                                                            | 49        |
| 3.1.2. Karbamazepin.....                                                                           | 49        |
| 3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....                                                                        | 50        |
| 3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI .....                                                                 | 51        |
| 3.3.1. Çalışmada Kullanılan Toz Aktif Karbonun Özellikleri.....                                    | 51        |
| 3.3.2. TAK'ın Sentetik Atıksu ile Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları.....                             | 52        |
| 3.3.2.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması .....                                                     | 52        |
| 3.3.2.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması .....                                                 | 52        |
| 3.3.2.3. İzoterm Çalışmaları .....                                                                 | 53        |
| 3.4. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI.....                                                             | 53        |
| 3.4.1. İlaç Aktif Maddesi ile Aktif Karbon Doyurma (Adsorpsiyon) .....                             | 53        |
| 3.4.2. Desorpsiyon.....                                                                            | 54        |
| 3.4.3. Biyorejenerasyon Süreci.....                                                                | 55        |
| 3.4.4. İlaç Aktif Maddelerinin Aktif Çamura Adsorpsiyonu.....                                      | 56        |
| 3.4.5. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon .....                                           | 56        |
| 3.4.6. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi .....                                                          | 57        |
| 3.5. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN DEGRADASYON ÇALIŞMALARI .....                                         | 58        |
| 3.5.1. Havalandırılmalı Biyodegradasyon Çalışmaları.....                                           | 58        |
| 3.5.2. Havasız Biyodegradasyon Çalışmaları.....                                                    | 58        |
| 3.5.3. Abiyotik Degradasyon Çalışmaları .....                                                      | 58        |
| 3.6. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN ÇAMURDAN EKSTRAKSİYONU .....                                          | 58        |
| <b>4. BULGULAR.....</b>                                                                            | <b>60</b> |
| 4.1. PARACETEMOL İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....                                                      | 60        |
| 4.1.1. Parasetamol ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....                                                | 60        |
| 4.1.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması .....                                                     | 60        |
| 4.1.1.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması .....                                                 | 60        |
| 4.1.1.3. Adsorpsiyon İzotermi.....                                                                 | 61        |
| 4.1.1.4. Adsorpsiyon kinetiği .....                                                                | 63        |
| 4.1.2. Parasetamol ile Desorpsiyon Çalışmaları .....                                               | 64        |
| 4.1.2.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon .....                                                         | 64        |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.2.2. <i>Kümülatif Desorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi</i> .....                                               | 66 |
| 4.1.3. Parasetamol ile Degradasyon Çalışmaları .....                                                              | 70 |
| 4.1.3.1 <i>Parasetamolün Abiyotik Ortamda Degradasyonu</i> .....                                                  | 70 |
| 4.1.3.2. <i>Parasetamolün 10 gün Çamur Yaşında Havasız Ortamda Degradasyonu</i><br>.....                          | 70 |
| 4.1.4. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 10 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu .....                                | 72 |
| 4.1.4.1. <i>Parasetamol ile Aktif Karbon Doyurma</i> .....                                                        | 72 |
| 4.1.4.2. <i>Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci</i> .....                           | 72 |
| 4.1.4.3. <i>Parasetamolün Çamura Adsorpsiyonu</i> .....                                                           | 74 |
| 4.1.4.4. <i>Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması</i> .....                                       | 75 |
| 4.1.5. Çamur Yaşı 10 Gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun<br>Ölçülmesi .....                         | 76 |
| 4.1.5.1. <i>Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim<br/>Etkisi</i> .....                  | 76 |
| 4.1.6. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu .....                                | 78 |
| 4.1.6.1. <i>Parasetamol ile Aktif Karbon Doyurma</i> .....                                                        | 78 |
| 4.1.6.2. <i>Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci</i> .....                           | 78 |
| 4.1.6.3. <i>Parasetamolün Çamura Adsorpsiyonu</i> .....                                                           | 80 |
| 4.1.6.4. <i>Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması</i> .....                                       | 81 |
| 4.1.7. Parasetamolün Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Yapılan<br>Havalandırmalı Degradasyon Çalışmaları ..... | 82 |
| 4.1.8. Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun<br>Ölçülmesi .....                         | 84 |
| 4.1.8.1. <i>Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim<br/>Etkisi</i> .....                  | 85 |
| 4.1.9. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu .....                                | 86 |
| 4.1.9.1. <i>Parasetamol ile Aktif Karbon Doyurma</i> .....                                                        | 86 |
| 4.1.9.2. <i>Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci</i> .....                           | 86 |
| 4.1.9.3. <i>Parasetamolün Çamura Adsorpsiyonu</i> .....                                                           | 88 |
| 4.1.9.4. <i>Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması</i> .....                                       | 89 |
| 4.1.10. Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Havalandırmalı<br>Degradasyon Çalışmaları .....              | 90 |
| 4.1.11. Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun<br>Ölçülmesi .....                        | 92 |
| 4.1.11.1. <i>Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim<br/>Etkisi</i> .....                 | 92 |

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.11.2. <i>Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonun Genel Değerlendirilmesi</i> .....         | 93  |
| 4.2. KARBAMAZEPİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....                                                                    | 97  |
| 4.2.1. Karbamazepin İle Adsorpsiyon Çalışmaları .....                                                             | 97  |
| 4.2.1.1. <i>Uygun Temas Süresinin Bulunması</i> .....                                                             | 97  |
| 4.2.1.2. <i>Uygun Adsorban miktarının bulunması</i> .....                                                         | 97  |
| 4.2.1.3. <i>Adsorpsiyon İzotermi</i> .....                                                                        | 98  |
| 4.2.1.4. <i>Adsorpsiyon Kinetiği</i> .....                                                                        | 100 |
| 4.2.2. Karbamazepin ile Desorpsiyon Çalışmaları .....                                                             | 101 |
| 4.2.2.1. <i>Farklı pH'larda Desorpsiyon</i> .....                                                                 | 101 |
| 4.2.2.2. <i>Kümülatif Desorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi</i> .....                                               | 103 |
| 4.2.3. Karbamazepinin Degradasyon Çalışmaları .....                                                               | 105 |
| 4.2.3.1. <i>Karbamazepinin Abiyotik Ortamda Degradasyonu</i> .....                                                | 105 |
| 4.2.3.2. <i>Karbamazepinin 10 gün Çamur Yaşında Havasız Ortamda Degradasyonu</i> .....                            | 106 |
| 4.2.4. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 10 Gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu .....                                | 107 |
| 4.2.4.1. <i>Karbamazepin ile Aktif Karbon Doyurma</i> .....                                                       | 107 |
| 4.2.4.2. <i>Karbamazepin ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci</i> .....                          | 107 |
| 4.2.4.3. <i>Karbamazepinin Çamura Adsorpsiyonu</i> .....                                                          | 108 |
| 4.2.4.4. <i>Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması</i> .....                                       | 110 |
| 4.2.5. Çamur Yaşı 10 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi .....                            | 111 |
| 4.2.5.1. <i>Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi</i> .....                      | 112 |
| 4.2.6. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu .....                                | 113 |
| 4.2.6.1 <i>Karbamazepin ile Aktif Karbon Doyurma</i> .....                                                        | 113 |
| 4.2.6.2. <i>Karbamazepin ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci</i> .....                          | 113 |
| 4.2.6.3. <i>Karbamazepinin Çamura Adsorpsiyon</i> .....                                                           | 115 |
| 4.2.6.4. <i>Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-adsorpsiyon Çalışması</i> .....                                       | 115 |
| 4.2.7. Karbamazepinin Çamur Yaşı 30 Gün Olan Biyokütle ile Yapılan Havalandırılmalı Degradasyon Çalışmaları ..... | 117 |
| 4.2.8. Çamur Yaşı 30 Gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi .....                            | 119 |
| 4.2.8.1. <i>Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi</i> .....                      | 119 |

|                                                                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.9. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle İle Biyorejenerasyonu .....                                 | 120        |
| 4.2.9.1 Karbamazepin ile Aktif Karbon Doyurma .....                                                                | 120        |
| 4.2.9.2. Karbamazepin ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci .....                                  | 121        |
| 4.2.9.3. Karbamazepinin Çamura Adsorpsiyonu.....                                                                   | 122        |
| 4.2.9.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-adsorpsiyon Çalışması.....                                                | 123        |
| 4.2.10. Karbamazepinin Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Havalandırılmalı Degradasyon Çalışmaları ..... | 124        |
| 4.2.11. Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi.....                             | 126        |
| 4.2.11.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi .....                             | 126        |
| 4.2.11.2. Karbamazepin İle Doyurulmuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonun Genel Değerlendirilmesi.....                 | 127        |
| 4.3. PARASETAMOL VE KARBAMEZAPİN DENEY SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI .....                                        | 130        |
| 4.3.1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Açısından Karşılaştırılması .....                                                | 130        |
| 4.3.2. Farklı Çamur Yaşlarında Degradasyon Açısından Karşılaştırılması.....                                        | 131        |
| 4.3.3. Farklı Çamur Yaşlarında Çamura Adsorpsiyonu Açısından Karşılaştırılması....                                 | 133        |
| 4.3.4. Farklı Çamur Yaşlarında Biyorejenerasyon Açısından Karşılaştırılması .....                                  | 134        |
| 4.4. ÇAMUR EKSTRAKSİYON SONUÇLARI.....                                                                             | 135        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>                                                                                  | <b>137</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                                              | <b>140</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                              | <b>153</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1:</b> Mikrokirleticilerin kaynakları ve sulu ortamlara ulaşmasında izledikleri yollar (Barbosa ve diğ., 2016). ....     | 6  |
| <b>Şekil 2.2:</b> İçme sularında sık rastlanan bazı mikrokirleticilerin maksimum bulunuş konsantrasyonları (Luo ve diğ., 2014)..... | 11 |
| <b>Şekil 3.1:</b> PAR konsantrasyon – UV 244 nm’de absorban ilişkisi (0,1-5 mg/L; 5-15 mg/L). ....                                  | 51 |
| <b>Şekil 3.2:</b> CBZ konsantrasyon – UV 284 nm’de absorbans ilişkisi (0,1-5 mg/L; 5-20 mg/L). ....                                 | 51 |
| <b>Şekil 4.1:</b> PAR denge konsantrasyonun (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri. ....                                         | 60 |
| <b>Şekil 4.2:</b> PAR denge konsantrasyonunun ( $C_e$ ) değişik TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri. ....              | 61 |
| <b>Şekil 4.3:</b> Birim TAK başına tutulan PAR miktarının ( $q_e$ ) değişimi. ....                                                  | 62 |
| <b>Şekil 4.4:</b> PAR adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli.....                                                                  | 62 |
| <b>Şekil 4.5:</b> PAR adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 izoterm modeli.....                                                              | 62 |
| <b>Şekil 4.6:</b> PAR adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 izoterm modeli.....                                                              | 63 |
| <b>Şekil 4.7:</b> PAR’ün yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği. ....                                                        | 64 |
| <b>Şekil 4.8:</b> Farklı pH’larda desorplanan PAR konsantrasyonun zamanla ilişkisi. ....                                            | 66 |
| <b>Şekil 4.9:</b> PAR’ün farklı pH’larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi. ....                                                | 66 |
| <b>Şekil 4.10:</b> Herbir aşamada desorplanan PAR konsantrasyonun zamanla ilişkisi. ....                                            | 67 |
| <b>Şekil 4.11:</b> PAR desorpsiyonun Freundlich izoterm modeli.....                                                                 | 68 |
| <b>Şekil 4.12:</b> PAR desorpsiyonun Langmuir Tip 1 izoterm modeli.....                                                             | 68 |
| <b>Şekil 4.13:</b> Her bir desorpsiyon basamağı için PAR’ün kümülatif desorpsiyonu.....                                             | 69 |
| <b>Şekil 4.14:</b> PAR’ın Farklı pH değerlerinde abiyotik degradasyonu. ....                                                        | 70 |
| <b>Şekil 4.15:</b> PAR’ün SRT10 gün’de havasız ortamda degradasyonu. ....                                                           | 71 |
| <b>Şekil 4.16:</b> SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe PAR değişimi.....                          | 73 |

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.17:</b> SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi. ....                                                       | 74 |
| <b>Şekil 4.18:</b> PAR'ın SRT10 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyonu. ....                                                                                    | 75 |
| <b>Şekil 4.19:</b> SRT10 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda PAR konsantrasyonun (C) zamanla değişimi. ....                          | 76 |
| <b>Şekil 4.20:</b> PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı. ....       | 77 |
| <b>Şekil 4.21:</b> SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe PAR değişimi. ....                                                       | 79 |
| <b>Şekil 4.22:</b> SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi. ....                                                       | 80 |
| <b>Şekil 4.23:</b> PAR'ın SRT30 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyonu. ....                                                                                    | 81 |
| <b>Şekil 4.24:</b> SRT30 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda PAR konsantrasyonun (C) zamanla değişimi. ....                          | 82 |
| <b>Şekil 4.25:</b> SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki PAR değişimi. ....                                       | 83 |
| <b>Şekil 4.26:</b> PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı. ....       | 85 |
| <b>Şekil 4.27:</b> SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe PAR değişimi. ....                                                       | 87 |
| <b>Şekil 4.28:</b> SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi. ....                                                       | 88 |
| <b>Şekil 4.29:</b> PAR'ın SRT60 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyonu. ....                                                                                    | 89 |
| <b>Şekil 4.30:</b> SRT60'da biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda PAR konsantrasyonun (C) zamanla değişimi. ....                              | 90 |
| <b>Şekil 4.31:</b> SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki PAR değişimi. ....                                       | 91 |
| <b>Şekil 4.32:</b> PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı. ....       | 92 |
| <b>Şekil 4.34:</b> PAR'ın SRT 10-30-60 gün'de konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları. ....                             | 94 |
| <b>Şekil 4.35:</b> PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10-30-60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı. .... | 94 |
| <b>Şekil 4.36:</b> Farklı çamur yaşlarında PAR biyorejenerasyonun deneysel aşamaları. ....                                                                        | 95 |

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.37:</b> CBZ'nin denge konsantrasyonun (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri. ....                                                           | 97  |
| <b>Şekil 4.38:</b> CBZ'nin denge konsantrasyonunun (Ce) değişik TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri. ....                                     | 98  |
| <b>Şekil 4.39:</b> Birim TAK başına tutulan CBZ miktarının ( $q_e$ ) değişimi. ....                                                                        | 99  |
| <b>Şekil 4.40:</b> CBZ adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli.....                                                                                        | 99  |
| <b>Şekil 4.41:</b> CBZ adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 izoterm modeli.....                                                                                    | 99  |
| <b>Şekil 4.42:</b> CBZ adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 izoterm modeli.....                                                                                    | 100 |
| <b>Şekil 4.43:</b> CBZ Tip1 Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....                                                                             | 101 |
| <b>Şekil 4.44:</b> Farklı pH'larda desorplanan CBZ konsantrasyonun zamanla ilişkisi. ....                                                                  | 102 |
| <b>Şekil 4.45:</b> CBZ'in farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi. ....                                                                      | 103 |
| <b>Şekil 4.46:</b> Herbir aşamada desorplanan CBZ konsantrasyonun zamanla ilişkisi. ....                                                                   | 104 |
| <b>Şekil 4.47:</b> CBZ desorpsiyonun Tip 1 Langmuir izoterm modeli.....                                                                                    | 104 |
| <b>Şekil 4.48:</b> Her bir desorpsiyon basamağı için CBZ'in kümülatif desorpsiyonu. ....                                                                   | 105 |
| <b>Şekil 4.49:</b> CBZ'nin farklı pH değerlerinde abiyotik degradasyonu. ....                                                                              | 106 |
| <b>Şekil 4.50:</b> CBZ'nin SRT 10 gün'de havasız ortamda biyodegradasyonu. ....                                                                            | 107 |
| <b>Şekil 4.51:</b> SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe CBZ değişimi.....                                                 | 108 |
| <b>Şekil 4.52:</b> SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi. ....                                                | 108 |
| <b>Şekil 4.53:</b> CBZ'nin SRT 10 gün'de inhibitörlü çamura adsorpsiyonu. ....                                                                             | 110 |
| <b>Şekil 4.54:</b> SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda CBZ'nin denge konsantrasyonun (C) zamanla değişimi.....              | 111 |
| <b>Şekil 4.55:</b> CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktördeki salınımı. .... | 112 |
| <b>Şekil 4.56:</b> SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe CBZ'nin değişimi. ....                                            | 114 |
| <b>Şekil 4.57:</b> SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi. ....                                                | 114 |
| <b>Şekil 4.58:</b> CBZ'nin SRT30'da inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.....                                                                                   | 115 |

|                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.59:</b> SRT30'da biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda CBZ'nin denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.....                   | 116 |
| <b>Şekil 4.60:</b> SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki CBZ değişimi. ....                                       | 119 |
| <b>Şekil 4.61:</b> CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı. ....      | 120 |
| <b>Şekil 4.62:</b> SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe CBZ değişimi.....                                                        | 122 |
| <b>Şekil 4.63:</b> SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi. ....                                                       | 122 |
| <b>Şekil 4.64:</b> CBZ'in SRT60'da inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.....                                                                                           | 123 |
| <b>Şekil 4.65:</b> SRT 60 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda CBZ'nin denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.....              | 124 |
| <b>Şekil 4.66:</b> SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki CBZ değişimi. ....                                       | 125 |
| <b>Şekil 4.67:</b> CBZ'in konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT60 gün olan biyokütle gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı. ....           | 127 |
| <b>Şekil 4.68:</b> CBZ'nin SRT 10-30-60 gün olan biyokütle ile konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.....             | 128 |
| <b>Şekil 4.69:</b> CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10-30-60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı..... | 128 |
| <b>Şekil 4.70:</b> Farklı çamur yaşlarında CBZ biyorejenerasyonun deneysel aşamaları.....                                                                         | 128 |
| <b>Şekil 4.71:</b> PAR-CBZ'nin çamur yaşı 30 ve 60 gün olan biyokütle ile havalandırmalı biyodegradasyonu.....                                                    | 132 |
| <b>Şekil 4.72:</b> PAR-CBZ'nin SRT10 gün olan biyokütle ile havasız ortamda biyodegradasyonu.....                                                                 | 132 |
| <b>Şekil 4.73:</b> PAR-CBZ'nin çamur yaşı 10-30-60 gün olan biyokütle ile inhibitörlü adsorpsiyonu.....                                                           | 133 |
| <b>Şekil 4.74:</b> PAR ve CBZ'nin çamur yaşı 10-30-60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon sonuçları.....                                              | 134 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1:</b> Evsel atıksu ve hastane atıksuyunun karşılaştırması (Verlicchi ve diğ., 2010).                       | 8  |
| <b>Tablo 2.2:</b> Bazı ülkelerin yüzeysel sularında yaygın olarak bulunan mikrokirleticiler (Luo ve diğ., 2014).       | 9  |
| <b>Tablo 2.3:</b> Bazı ülkelerin yer altı sularında bulunan seçilmiş ilaç aktif maddeler (Luo ve diğ., 2014).          | 10 |
| <b>Tablo 2.4:</b> Atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin giderim verimi karşılaştırılması (Luo ve diğ., 2014). | 17 |
| <b>Tablo 2.5:</b> $R_L$ Değerleri.                                                                                     | 28 |
| <b>Tablo 3.1:</b> PAR karakterizasyonu.                                                                                | 49 |
| <b>Tablo 3.2:</b> CBZ karakterizasyonu.                                                                                | 50 |
| <b>Tablo 3.3:</b> Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.                                        | 52 |
| <b>Tablo 3.4:</b> Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları.                                                    | 52 |
| <b>Tablo 3.5:</b> Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8).                                                       | 55 |
| <b>Tablo 3.6:</b> İz element çözeltisi kompozisyonu.                                                                   | 55 |
| <b>Tablo 4.1:</b> PAR adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçlar.                                               | 63 |
| <b>Tablo 4.2:</b> PAR'ün kinetik model denklem katsayıları.                                                            | 64 |
| <b>Tablo 4.3:</b> PAR'ün farklı pH'larda adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları.                                            | 65 |
| <b>Tablo 4.4:</b> PAR'ün konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon sonuçları.                                 | 67 |
| <b>Tablo 4.5:</b> Başlangıç yüklemesi $q=167,5$ mg/g olan PAR desorpsiyonu için izoterm katsayıları.                   | 69 |
| <b>Tablo 4.6:</b> PAR için adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri.                                                       | 69 |
| <b>Tablo 4.7:</b> PAR'ün SRT10 gün'de havasız ortamda biyodegradasyon sonuçları.                                       | 71 |
| <b>Tablo 4.8:</b> PAR'ın SRT10'da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.                                                  | 73 |
| <b>Tablo 4.9:</b> PAR'ün SRT10 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.                                      | 74 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 4.9 (devam):</b> PAR'ün SRT10 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.                    | 75  |
| <b>Tablo 4.10:</b> PAR'ün SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.                   | 76  |
| <b>Tablo 4.11:</b> PAR'ün SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.               | 76  |
| <b>Tablo 4.12:</b> SRT 10 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.   | 78  |
| <b>Tablo 4.13:</b> PAR'ün SRT30'da biyorejenerasyon reaktör sonuçlar.                                        | 79  |
| <b>Tablo 4.14:</b> PAR'ün SRT30 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.                           | 80  |
| <b>Tablo 4.15:</b> PAR'ün SRT 30 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.              | 81  |
| <b>Tablo 4.15 (devam):</b> PAR'ün SRT 30 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.      | 82  |
| <b>Tablo 4.16:</b> PAR'ün SRT30'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları.                                 | 83  |
| <b>Tablo 4.17:</b> PAR'ün SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.               | 84  |
| <b>Tablo 4.18:</b> SRT 30 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzimin etkisi. | 86  |
| <b>Tablo 4.19:</b> PAR'ın SRT 60 gün'de biyorejenerasyon reaktör sonuçları.                                  | 87  |
| <b>Tablo 4.20:</b> PAR'ün SRT60 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.                           | 88  |
| <b>Tablo 4.21:</b> PAR'ün SRT60'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.                   | 89  |
| <b>Tablo 4.22:</b> PAR'ün SRT60'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları.                                 | 90  |
| <b>Tablo 4.23:</b> PAR'ın SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.               | 92  |
| <b>Tablo 4.24:</b> SRT 60 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.   | 93  |
| <b>Tablo 4.25:</b> PAR'ın üç farklı çamur yaşında biyorejenerasyon verimleri.                                | 94  |
| <b>Tablo 4.26:</b> CBZ adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçlar.                                    | 100 |
| <b>Tablo 4.27:</b> CBZin kinetik model denklem katsayıları.                                                  | 101 |
| <b>Tablo 4.28:</b> CBZ'in Farklı pH'larda adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları.                                 | 102 |

|                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 4.29:</b> CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon sonuçları.....                  | 103 |
| <b>Tablo 4.30:</b> Başlangıç yüklemesi $q=145,9$ mg/g olan CBZ desorpsiyonu için izoterm katsayıları. ....    | 104 |
| <b>Tablo 4.31:</b> CBZ için adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri. ....                                        | 104 |
| <b>Tablo 4.32:</b> CBZ'nin SRT 10 gün'de havasız ortamda biyodegradasyon sonuçları. ....                      | 106 |
| <b>Tablo 4.33:</b> CBZ'nin SRT10' da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.....                                  | 107 |
| <b>Tablo 4.33 (devam):</b> CBZ'nin SRT10' da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.....                          | 108 |
| <b>Tablo 4.34:</b> CBZ'nin SRT 10 gün'de inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.....                        | 109 |
| <b>Tablo 4.35:</b> CBZ'nin SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları. ....              | 110 |
| <b>Tablo 4.35 (devam):</b> CBZ'nin SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları. ....      | 111 |
| <b>Tablo 4.36:</b> CBZ'nin SRT 10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları. ....         | 111 |
| <b>Tablo 4.37:</b> SRT10 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi..... | 113 |
| <b>Tablo 4.38:</b> CBZ'nin SRT30'da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.....                                   | 114 |
| <b>Tablo 4.39:</b> CBZ'nin SRT30'da inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.....                             | 115 |
| <b>Tablo 4.40:</b> CBZ'nin SRT30'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları. ....              | 116 |
| <b>Tablo 4.41:</b> CBZ'in SRT30'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları. ....                             | 118 |
| <b>Tablo 4.42:</b> CBZ'in SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları. ....           | 119 |
| <b>Tablo 4.43:</b> SRT30 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi..... | 120 |
| <b>Tablo 4.44:</b> CBZ'in SRT60'da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.....                                    | 121 |
| <b>Tablo 4.45:</b> CBZ'in SRT60'da inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.....                              | 123 |
| <b>Tablo 4.46:</b> CBZ'nin SRT60'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları. ....              | 124 |
| <b>Tablo 4.47:</b> CBZ'in SRT60'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları. ....                             | 125 |

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 4.48:</b> CBZ'in SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları. ....            | 126 |
| <b>Tablo 4.49:</b> SRT60 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi. .... | 127 |
| <b>Tablo 4.50:</b> CBZ'in üç farklı çamur yaşlarında biyorejenerasyon verimleri.....                           | 127 |
| <b>Tablo 4.51:</b> PAR-CBZ adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları. ....                                          | 130 |
| <b>Tablo 4.52:</b> CBZ ekstraksiyon sonuçları. ....                                                            | 136 |
| <b>Tablo 4.53:</b> PAR ekstraksiyon sonuçları. ....                                                            | 136 |



## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler   | Açıklama                                                                                                    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_0$      | : Madde Başlangıç Konsantrasyonu.                                                                           |
| $C_e$      | : Dengede Adsorplanmadan Çözeltide Kalan Madde Konsantrasyonu.                                              |
| $K_{ow}$   | : Oktanol / Su Bölme Katsayısı.                                                                             |
| $K_d$      | : Maddnin Toprak Veya Çamur İle Su Fazı Arasındaki Denge Derişim Oranı.                                     |
| $pK_a$     | : Asitlik Sabiti.                                                                                           |
| $m$        | : TAK Dozu.                                                                                                 |
| $V$        | : Numune Hacmi.                                                                                             |
| $W$        | : TAK Miktarı.                                                                                              |
| $R$        | : Giderim Yüzdesi.                                                                                          |
| $q_e$      | : Dengede Birim Adsorbana Adsorplanan Adsorbat Miktarı.                                                     |
| $Q^0$      | : Yüzeyde Tam Bir Tek Tabaka Oluşturmak İçin, Adsorbanın Birim Ağırlığı Başına Adsorplanan Bileşen Miktarı. |
| $K_L$      | : Langmuir Sabiti.                                                                                          |
| $R_L$      | : Langmuir Sabiti.                                                                                          |
| $R^2$      | : Regresyon Katsayısı.                                                                                      |
| $K_f$      | : Freundlich Sabiti.                                                                                        |
| $n$        | : Freundlich Üssü.                                                                                          |
| $k_1$      | : Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti.                                                                         |
| $q_t$      | : Herhangi Bir Zamandaki Adsorbe Edilmiş Olan Madde Miktarı.                                                |
| $T$        | : Zaman.                                                                                                    |
| $H$        | : İkinci Dereceden Hız Sabiti.                                                                              |
| $K_2$      | : Adsorpsiyon Hız Sabiti.                                                                                   |
| $k_{id}$   | : Partikül İçi Difüzyon Modeli İçin Hız Sabiti.                                                             |
| $C$        | : Kül İçi Difüzyon Modeli İçin Denge Oran Sabitidir.                                                        |
| $\epsilon$ | : Ortalama Yüzde Hata.                                                                                      |

| Kisaltmalar | Açıklama                                |
|-------------|-----------------------------------------|
| AOP         | : İleri Oksidasyon Prosesleri.          |
| AOX         | : Adsorplanabilir Organik Halojenürler. |

|                          |                                                           |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>BAK</b>               | : Biyolojik Aktif Karbon.                                 |
| <b>CBZ</b>               | : Karbamazepin.                                           |
| <b>DEET</b>              | : N,N-dietil-meta-toluamid.                               |
| <b>DNA</b>               | : Deoksiribo Nükleik Asit.                                |
| <b>EC50</b>              | : Maksimum Etkinin %50'sini Oluşturan İlaç Dozu.          |
| <b>EDC</b>               | : Endokrin Bozucu Maddeler.                               |
| <b>E1</b>                | : Doğal Hormon Estron.                                    |
| <b>E2</b>                | : Doğal Hormon Östradiol.                                 |
| <b>EE2</b>               | : Sentetik Hormon Etinil Östradiol.                       |
| <b>FS-MBR</b>            | : Düz Levha Membran Biyoreaktör.                          |
| <b>GAK</b>               | : Granül Aktif Karbon.                                    |
| <b>HRT</b>               | : Hidrolik Bekletme Süresi.                               |
| <b>ICM</b>               | : İyotlu Röntgen Kontrast Maddesi.                        |
| <b>KOİ</b>               | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı.                              |
| <b>MBR</b>               | : Membran Biyoreaktör.                                    |
| <b>MCW<sub>max</sub></b> | : Atıksuyun En Yüksek Ölçülen Konsantrasyonu.             |
| <b>MET</b>               | : Metoprolol.                                             |
| <b>MF</b>                | : Mikrofiltrasyon.                                        |
| <b>NSAID</b>             | : Nonsteroidal Antienflamatuvar İlaçlar.                  |
| <b>PAR</b>               | : Parasetamol.                                            |
| <b>PNEC</b>              | : Tahmin Edilen Etkisiz Konsantrasyon.                    |
| <b>PPCP</b>              | : İlaç ve Kişisel Bakım Ürünleri.                         |
| <b>RO</b>                | : Ters osmoz.                                             |
| <b>SBR</b>               | : Ardışık Kesikli Reaktör.                                |
| <b>SRT</b>               | : Çamur Yaşı.                                             |
| <b>TAK</b>               | : Toz Aktif Karbon.                                       |
| <b>TCE</b>               | : Trikloroetilen.                                         |
| <b>TCEP</b>              | : Tris(2-chloroethyl) Phosphate Tris(2-kloroetil) Fosfat. |
| <b>TCPP</b>              | : Tris (Chloroisopropyl) Phosphate.                       |
| <b>TP</b>                | : Toplam Fosfor.                                          |
| <b>UAKM</b>              | : Uçucu Askıda Katı Madde.                                |
| <b>UF</b>                | : Ultrafiltrasyon.                                        |
| <b>UV</b>                | : Ultraviyole.                                            |

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN ABİYOTİK-BİYOTİK ADSORPSİYON PROSESLERİYLE GİDERİMİ VE BİYOREJENERASYONU

**Gulimila YALIMAI**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ**

Bu çalışmada, parasetamol (PAR) ve karbamazepinin (CBZ), toz aktif karbon (TAK) ile adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyorejenerasyonu araştırılmıştır. Biyorejenerasyon çalışmalarına paralel olarak kontrol amaçlı, ilaç aktif maddesinin biyodegradasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Abiyotik ortamda gerçekleştirdiğimiz adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak ahşap bazlı toz aktif karbon kullanılmış olup, her iki maddenin uygun temas süresi ve uygun TAK dozu ile adsorpsiyonu yüksek verimle (>%99) gerçekleşmiştir. Desorpsiyon deneyleri abiyotik ortamda 25°C’de gerçekleştirilmiş olup, her iki madde için yüksek desorpsiyon verimi elde edilememiştir. Her iki madde için aynı aktif karbon kullanıldığı için maddenin fizikokimyasal özelliğine bağlı olarak PAR’ün konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen kümülatif desorpsiyon verimi (%26,3) CBZ’e (%5,4) göre daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, maddenin tersinirliği adsorban özelliği dışında adsorbatın özelliğine de bağlı olduğunu göstermiştir. Biyorejenerasyon çalışmalarında, ilaç aktif maddesiyle yüklenmiş toz aktif karbonun

biyorejenere edilebilirliği üç farklı çamur yaşında araştırılmıştır. Hastane atıksuyu ile beslenen membran biyoreaktör (MBR) sisteminden alınan biyokütle ile gerçekleştirilen biyorejenerasyon deney sonuçlarına göre, PAR'ın SRT 10 gün'deki biyorejenerasyon verimi %17,3, SRT 30 gün'deki biyorejenerasyon verimi %26,8, SRT 60 gün'deki biyorejenerasyon verimi %20,1 olarak, CBZ ise SRT 10 gün'deki biyorejenerasyon verimi %11,5, SRT 30 gün'deki biyorejenerasyon verimi %29,3, SRT 60 gün'deki biyorejenerasyon verimi %26,2 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, 30 gün çamur yaşının biyorejenerasyon için optimum çamur yaşı olduğunu göstermiştir. CBZ'in desorpsiyon verimi çok düşük olduğu için, CBZ'in biyorejenerasyonu esas olarak hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleşmiştir. PAR'ın biyorejenerasyonu ise hem konsantrasyon gradyanı hem hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleşmiştir. Sonuçlar, tersinir olmayan bileşiklerin de aktif hücre dışı enzimler sayesinde biyorejenerasyonun mümkün olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, hücre dışı enzimlerin aktif olmasında çamur yaşının çok önemli bir faktör olduğu öngörülmüştür. Havalı ve havasız ortamda yürütülmüş olan biyodegradasyon çalışmalarında PAR, her iki ortamda yüksek miktarda (>%98) parçalanabilmektedir. CBZ ise, havalı ortamda %30-40 civarında biyolojik olarak parçalanabilirken, havasız ortamda parçalanamamaktadır. Bu sonuçlar, mikroorganizmaların aktif olduğu her koşulda PAR'ın kolay parçalanabildiğini göstermektedir. Biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olan CBZ'in parçalanabilirliği çamur yaşına bağlı olarak gerçekleşmektedir.

Haziran 2018, 176 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, Biyorejenerasyon, Desorpsiyon, İlaç aktif maddeleri, Çamur yaşı.

## **SUMMARY**

### **Ph.D. THESIS**

#### **REMOVAL OF PHARMACEUTICALS BY ABIOTIC AND BIOTIC ADSORPTION PROCESSES AND BIOREGENERATION**

**Gulimila YALIMAI**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Environmental Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ**

In this study, adsorption, desorption and bioregeneration of paracetamol (PAR) and carbamazepine (CBZ) with powder activated carbon (TAK) were investigated. Parallel to bioregeneration studies, biodegradation studies of pharmaceuticals for control reactor have been carried out.

In the adsorption experiments carried out in the abiotic environment, wood-based powdered activated carbon was used as the adsorbent and the adsorption of both materials with appropriate contact time and appropriate PAC dose was realized with high efficiency (>99%). Desorption experiments carried out in the abiotic medium at 25°C, and with high desorption efficiency were not obtained for both substances. The cumulative desorption efficiency of PAR (26.3%) was higher than that of CBZ (5.4%), depending on the physicochemical properties of the substance. This result shows that the reversibility of the substance is also dependent on the nature of the adsorbate, besides its adsorbing property.

In the bioregeneration study, the bioregenerability of powdered active carbon pre-loaded with pharmaceuticals was investigated at three different sludge ages. According to the results obtained from bioregeneration experiment which carried out with activated sludge taken from hospital wastewater membrane bioreactor (MBR) system, the bioregeneration efficiency of PAR at SRT 10 days was found to be 17.3%, bioregeneration efficiency at SRT 30 days was found to be 26.3%, and bioregeneration efficiency at SRT 60 days was found to be 20.1%. For CBZ, the bioregeneration efficiency at SRT 10 days was found to be 11.5%, bioregeneration efficiency at SRT 30 days was found to be 29.3%, and bioregeneration efficiency at SRT 60 days was found to be 26.2%. These results show that sludge age of 30 days is the optimum sludge age for bioregeneration. Since the desorption efficiency of CBZ is very low, CBZ bioregeneration has been achieved mainly by extracellular enzymes. The bioregeneration of PAR has been effected by both desorbability and extracellular enzymes. The results showed that bioregenerations of non-reversible compounds were also possible via active extracellular enzymes. For this reason, sludge age is predicted to be a very important factor for the activity of extracellular enzymes. In biodegradation studies carried out in both aerobic and anaerobic/anoxic conditions, PAR is able to biodegraded of high efficiency (> 98%) in both conditions. CBZ does not biodegraded in the anaerobic/anoxic conditions. In aerobic conditions it can be biologically degraded up to 30-40%. These results show that PAR can be easily biodegraded in all conditions where microorganisms are alive. The degradability of the resistant substance of CBZ depends on the operating conditions and the characterization of the sludge.

June 2018, 176 pages.

**Keywords:** Adsorption, Bioregeneration, Desorption, Pharmaceuticals, Sludge age

## 1. GİRİŞ

### 1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Nüfus artışının büyük hız kazanmasıyla su kaynakları giderek azalmakta ve kirlenmektedir. Su kirliliğinin önemli nedenlerinden biri olarak, mikrokirleticilerin su kaynaklarında tespit edilmesiyle birlikte, bu konudaki çalışmalar hız kazanmıştır. On beş seneyi aşkın bir süredir yapılan araştırmalar sonucu, mikrokirleticilerin çevreye yayılma yolları, ekosisteme ve insanlara olan zararları ve onların arıtım yöntemleri ortaya konulmaya çalışılmıştır ve bu çalışmalarda eksiklikleri optimize etmek amacıyla araştırmalar devam etmektedir. Örneğin, mikrokirleticilerin oluşumu, doğadaki davranışı, taşınımı ve arıtımı üzerine odaklanan bir dizi derleme makalesi 2007 yılından 2011 yılına kadar her yıl yayınlanmıştır. Daha sonra, bu önemli konuyu aydınlatmak amacıyla yapılan çalışmalarla birlikte yayın sayısındaki önemli artış nedeniyle 2012'den 2015'e kadar mikrokirleticilerin oluşumu, doğadaki davranışı ve taşınımı, arıtma yönteminden ayrı bir konu olarak incelenmiştir (Barbosa ve diğ., 2016).

İlaç aktif maddeleri hasta tarafından alındıktan sonra insan metabolizmasından metabolitleri olarak veya hiçbir değişime uğramadan hastane atıksuları ile birlikte kanalizasyona deşarj edilmektedir. Verlicchi ve diğ. (2012), izlenen 12 tedavi grubundan 73 çeşit ilaç aktif maddesinin hastane atıksularındaki konsantrasyonlarının, evsel atıksularından çok daha yüksek bulunduğunu ifade etmiştir. İlaç aktif maddelerinin birçoğu biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olup, konvansiyonel evsel atıksu arıtma sistemlerinden kısmen veya hiç arıtılmadan alıcı ortama verilerek; nehirlerin, göllerin, denizlerin, haliçlerin ve sıklıkla da yeraltı ve içme sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca, arıtma çamuruna ve topraklara adsorplanan mikrokirleticiler de desorbe edilerek yüzeysel sulara ve yer altı sularına ulaşmaktadır (Barbosa ve diğ., 2016). Avusturya, Brezilya, Kanada, Hırvatistan, Almanya, Yunanistan, İtalya, İspanya, İsviçre, Hollanda, İngiltere ve ABD'de yapılan çalışmalarda, yüzeysel ve içme sularında ng/L'den µg/L seviyesine kadar antibiyotikler, ağrı kesiciler, hormonlar, sakinleştiriciler, anti-inflamatuar, kemoterapötik, antiepileptik ve hipolipidemik ilaçlar dahil olmak üzere 80'den fazla farmasötik bileşikler bulunmuştur (Castiglioni ve diğ., 2006; Heberer, 2002). Bu mikrokirleticilerin çeşitli su ortamlarında düşük konsantrasyonlar da bile olsa bulunması nedeniyle, insan ve diğer canlılara tehlike arz etmektedir. Mikrokirleticilerin düşük

konsantrasyon ve çeşitliliği, yalnızca bulunuşu ve analiz prosedürlerini zorlaştırmakla kalmamakta, aynı zamanda su ve atıksu arıtma prosesleri için de zorluklar yaratmaktadır.

İlaç aktif maddeleri ile ilgili yapılan çalışmalara göre, biyolojik arıtma tesislerinde ilaç aktif maddelerinin giderme oranı genel olarak %0 (CBZ, klaritromisin, eritromisin, estron, lincomycin ve spiramisin) ile %20-70 (atenolol, bezafibrat, siprofloksasin, diklofenak, enalapril, hidroklorotiyazid, ofloksasin, ibuprofen, ranitidin, sülfametoksazol) arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Carballa ve diğ., 2004; Castiglioni ve diğ., 2006; Fent ve diğ., 2006, Verlicchi ve diğ., 2012). Bu kadar düşük giderim verimleri dikkat çekicidir. Avrupa Birliğinin 20 Mart 2015 tarihinde yayınlanan 2015/495/EU sayılı direktife (diklofenak, EE2 ve E2), üç makrolid antibiyotik (azitromisin, klaritromisin ve eritromisin), doğal hormon estron (E1), bazı pestisitler, UV filtresi ve gıda katkı maddesi olarak yaygın kullanılan bir antioksidan dahil edilmiştir (Barbosa ve diğ., 2016). Ancak, direktife dahil edilmeyen daha birçok ilaç aktif maddesi bulunmaktadır. Birçok ülkede ilaç aktif madde konsantrasyonlarına ilişkin hiçbir sınırlama henüz belirlenmemiştir. Araştırmacılar, mevcut biyolojik arıtım yöntemlerin ilaç aktif maddelerinin gideriminde yetersiz olduğunu belirtmekle beraber, ileri arıtma teknolojilerin biyolojik sistemi ile integre edilmesini önermektedir. Bunlar ozonlama, ultrafiltrasyon- ters osmoz gibi yüksek basınçlı membran sistemleri, fiziko-kimyasal prosesler ve adsorpsiyondur (Ternes ve diğ., 2002).

Aktif karbon ile adsorpsiyon özellikle biyo-kimyasal süreçler yoluyla arıtımı ya hiç gerçekleşmeyen ya da çok az gerçekleşen kirletici parametrelerin arıtımında alternatif bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Ancak, diğer arıtma yöntemlerinde olduğu gibi, adsorpsiyon ile arıtım sistemlerinde de bazı sorunlarlar yaşanmaktadır. Bu sorunlardan en önemlisi aktif karbonun kapasitesinin doymasıdır. Aktif karbon uygulamalarında, aktif karbonun kullanılabilir aktif yüzeyi zamanla kirleticilerle doyar ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi tükenir. Atıksu arıtma sistemlerinde aktif karbonun tek başına kullanımında, yüksek yatırım ve işletme maliyeti, kirlenmiş aktif karbonun bertarafı gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle, kirleticilerin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi kadar kirlenmiş aktif karbonun bertarafı ve rejenerasyonu da büyük önem taşımaktadır.

Aktif karbonun rejenerasyonunda termal, kimyasal, buharla, mikrodalgayla, ıslak oksidasyon işlemleriyle, elektrokimyasal yollarla rejenerasyon ve biyolojik rejenerasyon (biyorejenerasyon) gibi yöntemler kullanılmaktadır (El Gamal ve diğ., 2017). Genellikle, kirleticilerin

özelliklerine, rejenerasyon maliyetine ve işletme koşullarına göre uygun bir teknik seçilir. Termal ve kimyasal rejenerasyon yöntemlerinde yüksek enerji tüketimi, karbondioksit emisyonu, ikincil kirlleticilerin meydana gelmesi ve onu arıtma zorunluluğu gibi birtakım dezavantajlarının olması daha uygun bir rejenerasyon yöntemi arayışını gerekli kılmaktadır. Bu arayıştan yola çıkarak aktif karbonun biyolojik olarak rejenerasyon yöntemi gündeme gelmiş durumdadır.

Aktif karbonun geri kazanımında çeşitli kimyasallara ihtiyaç duyulmaması, ikincil kirlilik oluşturmaması, sadece arıtma sistemlerindeki mevcut bakterilerin varlığında gerçekleşmesi gibi avantajlarından dolayı **biyorejenerasyon yöntemi** dikkati çekmektedir. Böylece, düşük maliyetle gerçekleşen biyorejenerasyon yoluyla, aktif karbonun kullanım süresinin arttırılarak fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

Biyorejenerasyon, aktif karbon gözeneklerine adsorplanan organik kirleticilerin konsantrasyon gradyanı ve hücre dışı enzimler sayesinde desorplanarak bakteriler tarafından kometabolik olarak tüketilmesi ile gerçekleşmektedir. Böylece, aktif karbon kapasitesinin geri kazanımı sağlanabilmektedir. Biyorejenerasyon, toz aktif karbon (TAK) ilaveli biyolojik arıtma sistemlerinde, biyolojik aktif karbon (BAK) sistemlerinde veya bakterilerin doymuş aktif karbon ile teması (kesikli sistem) halinde meydana gelmektedir (Gamal ve diğ., 2017). Biyolojik aktif karbon (BAK) sistemi, biyorejenerasyon yoluyla aktif karbonun kapasitesini yenileyerek işletme süresini uzatıp, maliyeti düşürebilmektedir. Biyorejenerasyon prosesi, adsorplanan maddenin desorplanabilirliği ve biyodegradasyonuna bağlı olarak gerçekleşmektedir (Jonge ve diğ., 1996a).

İlaç aktif maddelerinin arıtımı ile ilgili çalışmalar, bu maddelerin birçoğunun konvansiyonel biyolojik arıtma sistemleri ve membran biyoreaktör (MBR)'ler ile gideriminin mümkün olmadığını belirtmektedir (Fent ve diğ., 2006; Radjenovic ve diğ., 2009; Petrovic ve diğ., 2009; Li ve Zhang, 2010; Oulton ve diğ., 2010; Verlicchi ve diğ., 2012; Kim ve diğ., 2014). Ancak, yüksek çamur yaşının mikrobiyal çeşitliliğin artmasına yol açarak, çamurun metabolizmasını ve degradasyon kapasitesini artırabileceğini; ayrıca daha uzun hidrolik bekletme süresinin de suyun biyokütle ile temas süresini artırarak, ilaç aktif maddelerinin giderim veriminin artırılacağı rapor edilmiştir (Tahar ve diğ., 2017). Mikrokirleticilerin aktif karbon ilaveli MBR'lerde kalış süreleri aktif karbona adsorplanmak suretiyle artırılabilir olup, MBR'lerde çamur yaşının daha yüksek olmasının da etkisiyle mikroorganizmaların aklımasyonu

sonucunda biyolojik olarak parçalanabilmeleri ve aktif karbon yüzeyinden biyorejenerasyon yolu ile rejenere edilebilmeleri teorik olarak mümkün olup, bu konuda birkaç çalışmaya rastlanmıştır (Li ve diğ., 2005; Hai ve diğ., 2008; Satyawali ve diğ., 2009; Li ve diğ., 2011; Jia ve diğ., 2014). Aktif karbon biyorejenerasyonu ile ilgili çalışmalar genellikle fenol ve bileşikleri (Vinitnantharat ve diğ., 2001; Aktaş ve Çeçen, 2006; Lee ve Lim, 2005; Oh ve diğ., 2011); toluen ve benzen (Putz ve diğ., 2005); yüzey aktif maddeler (Sirotkin ve diğ., 2001; Klimenko ve diğ., 2003); trichloroethylene (Nakano ve diğ., 2000; Kwon ve diğ., 2014) ve metoprolol (Abromaitis ve diğ., 2017) gibi bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır.

## 1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, seçilmiş ilaç aktif maddeleriyle doyurulmuş toz aktif karbon (TAK)'un biyorejenerasyonunun araştırılmasıdır.

Bu tez çalışmasının desteklendiği 114Y192 numaralı 'Hastane atıksularının karakterizasyonu ve toz aktif karbon (TAK) ilaveli membran biyoreaktör (MBR)'de arıtımı' başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Hastanesi'nden alınan atıksularda ilaç aktif maddelerinin analizi yapılmış ve TAK ilavesiz ve ilaveli MBR'lerde bu ilaç aktif maddelerinin giderimi incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında, incelenen atıksularda ilaç aktif madde karakterizasyonu sonucuna göre, konsantrasyonu en yüksek olan PAR ve biyolojik olarak giderimi sınırlı olan CBZ seçilmiş ve aktif karbon ile adsorpsiyon ve biyorejenerasyon çalışmaları bu iki ilaç aktif maddesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seçilmiş ilaç aktif maddelerin TAK'a adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri yapılarak; optimum temas süresi ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu ilaç aktif maddelerinin izoterme uygunluğu araştırılarak adsorpsiyon karakteri ve kinetiği incelenmiştir. Biyorejenerasyon çalışmalarında, proje kapsamında farklı çamur yaşlarında işletilen TAK ilavesiz MBR sisteminden alınan aktif çamur kullanılmıştır. Biyorejenerasyon deneyi aktif karbon doyurma, biyorejenerasyon süreci, post-adsorpsiyon, desorpsiyon ve çamura adsorpsiyondan ibaret 5 deneysel aşama ile yürütülmüştür. Her bir aşamada elde edilen sonuçlar aktif karbon ve ilaç aktif madde özelliğine bağlı olarak değerlendirilmiş olup, bu kapsamda seçilmiş ilaç aktif maddelerinin farklı çamur yaşlarındaki biyorejenerasyon mekanizmaları yorumlanmaya çalışılmıştır. Biyorejenerasyon mekanizmalarına ışık tutması için, biyorejenerasyon

aşamalarına ilave olarak, ilaç aktif maddelerinin abiyotik ve biyotik şartlarda degradasyon çalışmaları ile çamurdan ekstraksiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

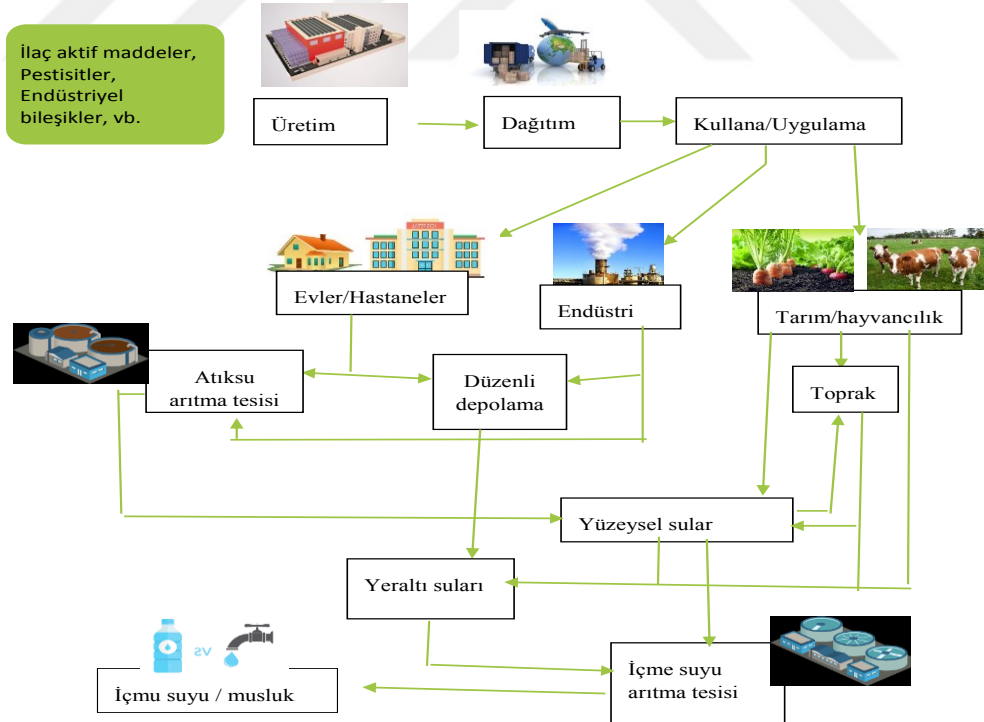


## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. İLAÇ AKTİF MADDELERİ

#### 2.1.1. İlaç Aktif Maddelerinin Su Ortamlarında Bulunuşu

Mikrokirlleticilerin su ortamlarında bulunuşu, kısa süreli ve uzun süreli toksisite, endokrin bozucu etkiler ve mikroorganizmaların antibiyotik direnci gibi birtakım olumsuz etkiler ile ilişkilendirilebilir. Mikrokirlleticiler pestisitler, endüstriyel bileşikler, farmasötik maddeler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonları, pestisitler ve diğerleri gibi birçok doğal veya antropojenik maddeleri içermektedir. Mikrokirlleticilerin başlıca kaynakları (i) endüstriyel atıksular, (ii) tarım ve hayvancılık faaliyetlerinden sızan sular, (iii) depolama sahası sızıntı suları ve (iv) evsel ve hastane atıkları olarak bilinmektedir. Bu kaynaklarda oluşan mikrokirlleticiler zamanla çeşitli yollarla sucul sistemlere ulaşmaktadırlar (Barbosa ve diğ., 2016). Şekil 2.1’de mikrokirlleticilerin oluştuğu çeşitli kaynaklar ve çevreye yayılma yolları gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Mikrokirlleticilerin kaynakları ve sulu ortamlara ulaşmasında izledikleri yollar (Barbosa ve diğ., 2016).

Hastanelerden ve tıbbi merkezlerden çıkan atıksu, enfekte patojenler, virüs, toksik kimyasallar, radyoaktif elementler ve özellikle antibiyotikler, ağrı kesici, hormon ilaçları gibi ilaç aktif maddeleri de dâhil olmak üzere birçok kirletici içermektedir. Konvansiyonel evsel atıksu arıtma tesislerine gönderilen hastane atıksuları, ilaç aktif madde emisyonlarında en önemli kaynaklardan biri olarak bilinmektedir (Frederic ve diğ., 2014). Bu ilaçların çevreye salınımının bir diğer önemli kaynağı ise, insan metabolizmasından dışkı ve idrarla metabolitleri olarak veya hiç değişmeden atılmasıdır. Bunun dışında, ailelerin ihtiyaç fazlası ya da tüketim tarihini geçmiş ilaçları tuvalete ve evsel atıklarla birlikte atmaları da ilaç aktif maddelerinin su ortamına ulaşmasına yol açmaktadır. Bound ve Voulvoulis (2005)'in yaptığı bir anket çalışmasında, İngiltere'de 400 ailede kullanılmayan ve süresi dolan farmasötik ürünlerini evden nasıl uzaklaştırdığı incelenmiştir. Anketi yanıtlayanların yaklaşık yarısının ilaçlarını bitirmediğini ve %63,2'sinin ilaçlarını evsel atıklarla birlikte attığını, %21,8'inin eczacıya iade ettiğini, %11,5'inin de lavaboya veya tuvalete attığını tespit etmiştir. Küresel olarak tüketilen CBZ miktarı yıllık 1014 ton olarak tahmin edilmektedir. Oral yoldan verilen CBZ'in yaklaşık %72'si emilirken, %28'i değişmeden dışkıyla boşaltılmaktadır. Atıksu arıtma sistemlerinde CBZ'in maksimum konsantrasyonu 6300 ng/L olarak bulunmuştur (Zhang ve diğ., 2008).

Hastaneler teşhis, laboratuvar, araştırma faaliyetleri ve hastalar tarafından atılan ilaç aktif maddelerin kaynağı olduğundan evsel atıksulara göre konsantrasyonları oldukça farklılık göstermektedir (Verlicchi ve diğ., 2010; Kovalova ve diğ., 2013). Tablo 2.1'de tedavi sınıfına göre seçilen parametrelerin hastane atıksuyu ve evsel atıksu için karşılaştırılması verilmiştir. Buna göre, hastane atıksularında ortalama konsantrasyonlar evsel atıksulardakinin ortalama 1-150 katıdır (Verlicchi ve diğ., 2010). Hastane atıksularının özellikleri ve konsantrasyonları, hastane büyüklüğüne göre (küçük hastanelerin ortalama konsantrasyonları daha yüksek) ve mevsimsel (konsantrasyonların kışın yazdan daha yüksek) olarak değişebilmektedir (Verlicchi ve diğ., 2010). Escher ve diğ. (2011)'nin yaptığı bir çalışmada, 2007 yılı genel ve psikiyatri hastaneleri atıksularından numune alınarak, farmasötik kullanımı incelenmiştir. Bu iki hastanede toplam ilaç miktarı ve kullanım türlerinde büyük ölçüde farklılık göstermiştir.

**Tablo 2.1:** Evsel atıksu ve hastane atıksuyunun karşılaştırması (Verlicchi ve diğ., 2010).

| TEDAVİ SINIFI          | HASTANE ATIKSUYU,<br>ORTALAMA<br>DEĞERLER | EVSEL ATIKSU,<br>ORTALAMA<br>DEĞERLER | HASTANE<br>ATIKSUYU<br>ORTALAMA<br>/ EVSEL ATIKSU<br>ORTALAMA |
|------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Analjezikler, µg/L     | 100                                       | 11,9                                  | 8-15                                                          |
| Antibiyotikler, µg/L   | 11                                        | 1,7                                   | 5-10                                                          |
| Sitostatikler, µg/L    | 24                                        | 2,97                                  | 4-10                                                          |
| Beta - blokerler, µg/L | 5,9                                       | 3,21                                  | 1-4                                                           |
| Hormonlar, µg/L        | 0,16                                      | 0,10                                  | 1-3                                                           |
| ICM, µg/L              | 1008                                      | 6,99                                  | 70-150                                                        |
| AOX, µg/L              | 1371                                      | 150                                   | 7-15                                                          |
| Gadolinium, µg/L       | 32                                        | 0,7                                   | 35-55                                                         |
| Platinyum, µg/L        | 13                                        | 0,155                                 | 60-90                                                         |
| Civa, µg/L             | 1,65                                      | 0,54                                  | 3-5                                                           |

Belediye atıksu arıtma tesisleri, partikül madde, karbonlu bileşikler, nütrient ve patojenler gibi kirleticileri gidermek için tasarlanmıştır. Evsel atıksu arıtma tesisinin ikincil arıtma kademesinde, mikrokirleticiler biyolojik olarak çeşitli derecelerde bozunarak miniralize edilir veya kısmen bozunarak yan ürünler oluşturabilir. İlaç aktif maddelerinin biyolojik bozunabilirlikleri çok değişkenlik gösterebilmektedir. Atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış suyunda bulunan mikrokirleticilerin konsantrasyonları, üretim hızı, spesifik satışlar ve uygulamalar, metabolize edilme dereceleri, günlük kişi başına su tüketimi, çevresel dayanıklılığı, arıtma tesisinin büyüklüğü ve atıksu arıtma prosesinde giderimleri gibi birçok faktörden kaynaklanan değişkenlerden etkilenmektedir (Luo ve diğ., 2014).

Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre, yüzeysel ve yeraltı sularında yaklaşık 160 farklı mikrokirleticinin bulunduğu kanıtlanmış olup, bunların içinde bazı ilaç aktif maddeleri de tespit edilmiştir. Bunun dışında içme suyu, deniz suyu ve hatta kutuplarda da bazı ilaç aktif maddelerinin bulunduğu belirtilmiştir (Heberer, 2002).

İlaç aktif maddelerinin yüzeysel sularda bulunuşu: Atıksu arıtma tesisleri çıkış suyunun yüzeysel sulara boşaltılması yüzeysel suların kirlenmesinin başlıca kaynağıdır (Kasprzyk-Hordern ve diğ., 2009). Şimdiye kadar 200 çeşitten fazla ilaç aktif maddesi nehir sularında tespit edilmiş olup, siprofloksasin konsantrasyonunun 6,5 mg/L ye ulaştığı bildirilmiştir (Hughes ve diğ., 2013). Yüzeysel sularda bulunan mikrokirleticilerin doğal degradasyon ve seyrilmelerden (yağmur, güneş) dolayı yazın kış mevsimine göre daha düşük konsantrasyonda (yaz aylarındaki yağış nedeniyle) olduğu rapor edilmiştir (Luo ve diğ., 2014). Tablo 2.2' de farklı ülkelerdeki yüzeysel sularda yaygın olarak bulunan mikrokirleticiler gösterilmiştir. Nonsteroidal antienflamatuvar ilaçlar (NSAID), CBZ, sülfametoksazol, triklosan yüzeysel sularda sık sık rapor edilen bileşiklerdir (Luo ve diğ., 2014). Güney Kore'de bulunan Han

Nehri, Nakdong Nehri ve Youngsan Nehrinden alınan örneklerde en sık rastlanan (>%80) bileşikler Tris(2-karboksietil) fosfin hidroklorür (TCEP), N,N-dietil-meta-toluamid (DEET), iyopromid, asetaminofen (PAR), naproksen, ibuprofen, CBZ ve kafein olarak tespit edilmiştir (Kim ve diğ., 2007).

Lobregat Nehrinde (İspanya) 35 çeşit ilaç aktif maddesi bulunmuştur. Bunlar başlıca, beta-blokerlar (7-400 ng/L), propanolol (30-269 ng/L), metoprolol (20-383 ng/L), sotalol (11-160 ng/L), atenolol (52-896 ng/L), hidroklorotiazid (1900 ng/L), çeşitli psikiyatrik ilaçlar (5-93 ng/L), antiepileptik ilaç CBZ ve ana metaboliti CBZ epoksit (ortalama 13 ng/L ve 54 ng/L), estron (0,3 ng/L), estriol (25 ng/L) ve etinil östradiol (2,5 ng/L) gibi hormon ilaçları olarak tespit edilmiştir. Bu ilaç aktif maddelerine aynı zamanda İtalya, Almanya ve İngiltere'deki yüzeysel sularda da saptanmıştır (Huerta-Fontela ve diğ., 2011).

**Tablo 2.2:** Bazı ülkelerin yüzeysel sularında yaygın olarak bulunan mikrokirleticiler (Luo ve diğ., 2014).

| Bileşikler      | Konsantrasyon (ng/L) |            |                |         |          |            |          |         |         |         |        |         |
|-----------------|----------------------|------------|----------------|---------|----------|------------|----------|---------|---------|---------|--------|---------|
|                 | Kanada               | Çin        | Kosta Rika     | Fransa  | Almanya  | Yunanistan | Kore     | İspanya | Tayvan  | UK      | US     | PNEC    |
| Ibuprofen       | 0,98 (79)            | ND-1417    | 5 (36;788)     | ND-8    | -        | 1-67       | <15-414  | -       | 5-280   | 0,3-100 | ND-77  | 5000    |
| Naproksen       | 1 (87)               | ND-328     | -              | ND-6,4  | -        | 3-322      | -        | -       | -       | 0,3-149 | -      | 37.000  |
| Ketoprofen      | -                    | -          | 7 (9808)       | ND-22,0 | -        | 0,4-39,5   | -        | -       | 10-190  | 0,5-14  | -      | 15,6×10 |
| Diklofenak      | -                    | -          | 14 (266)       | ND-35,0 | -        | 0,8-1043   | -        | -       | -       | 0,5-261 | -      | 10.000  |
| Mefenamik asit  | -                    | -          | -              | -       | -        | -          | <30-326  | -       | -       | 0,3-169 | -      | -       |
| Karbamazepin    | 3 (749)              | -          | 1 (82)         | ND-31,6 | 102-1194 | -          | <4-595   | -       | -       | 0,5-684 | ND-9,6 | 25.000  |
| Gemfibrozil     | -                    | -          | 41 (17;036)    | -       | -        | -          | -        | -       | 1,9-3,5 | -       | -      | 100.000 |
| Atenolol        | -                    | -          | -              | ND-34,0 | -        | -          | <100-690 | -       | -       | 1-560   | -      | 10×100  |
| Sülfametoksazol | 0,2 (284)            | -          | 11 (56)        | ND-5,1  | -        | -          | -        | -       | 0,3-60  | 0,5-4   | ND-38  | 20.000  |
| Trimetoprim     | -                    | -          | -              | -       | -        | -          | -        | -       | 1-2,1   | 7-122   | ND-9,1 | 1000    |
| Triklosan       | 0,4 (25)             | 35-1023    | 11 (263)       | -       | 124-220  | 3-39       | NDc      | -       | -       | 5-95    | ND-9,8 | -       |
| Galaksolid      | -                    | -          | -              | -       | 35-1814  | -          | -        | -       | -       | -       | -      | -       |
| Tonalide        | -                    | -          | -              | -       | 5-273    | -          | -        | -       | -       | -       | -      | -       |
| Östron          | -                    | ND-65      | -              | -       | -        | -          | 3,6-69,1 | -       | -       | -       | -      | 18      |
| Östradiol       | -                    | ND-2       | -              | -       | -        | -          | 1,1-10,1 | -       | -       | -       | -      | -       |
| Etinilöstradiol | -                    | ND-1       | -              | -       | -        | -          | ND-1,9   | -       | -       | -       | -      | 0,02    |
| Estriol         | -                    | ND-1       | -              | -       | -        | -          | -        | -       | -       | -       | -      | 149     |
| Kafein          | -                    | -          | 24 (1;121;446) | -       | -        | -          | -        | -       | 1-1813  | -       | ND-225 | 10×10   |
| Nonilfenol      | -                    | 36-33; 231 | -              | -       | -        | 558-2704   | 115-336  | -       | -       | -       | -      | 330     |
| Bisfenol A      | 2,1 (87)             | 6-881      | -              | -       | 192-215  | 55-162     | 7,5-334  | -       | -       | 6-68    | -      | 1000    |
| TCEP            | -                    | -          | -              | -       | <3-184   | -          | -        | -       | -       | -       | -      | -       |
| TCPP            | -                    | -          | -              | -       | <4-379   | -          | -        | -       | -       | -       | -      | -       |
| Atrazin         | -                    | -          | -              | -       | -        | -          | -        | 11 (39) | -       | -       | -      | 2000    |
| Diazinon        | -                    | -          | -              | -       | -        | -          | -        | 10(216) | -       | -       | -      | -       |
| Diüron          | -                    | -          | -              | -       | -        | -          | -        | 72(408) | -       | -       | -      | 1800    |

a. Parantez içinde sunulan veriler ortalama ve maksimum konsantrasyonları göstermektedir.

b. PNEC: Öngörülen etkisiz konsantrasyon.

***İlaç aktif maddelerinin yeraltı sularında bulunuşu:*** Yeraltı sularının yüzeysel sulara kıyasla, mikrokirleticilerle daha az kirlendiği gözlenmiştir (Vulliet ve Cren-Olivé, 2011). Yeraltı sularının mikrokirleticilerle kirlenmesi çoğunlukla, düzenli depolama sızıntı suları, yeraltı suyu-yüzeysel suyu etkileşimi, tarımsal suların sızması, foseptiklerin ve kanalizasyon sistemlerinin sızıntı sularından kaynaklanmaktadır (Luo ve diğ., 2014). Mikrokirleticilerin fiziko-kimyasal özelliği kirleticilerin yeraltı sularına taşınmasında önemli bir faktördür.

Oktan-ol-su ayrışım katsayısı ( $K_{ow}$ ) kirleticinin hareketliliğini belirtmektedir.  $K_{ow}<1,5$  (hidrofilik) olan kirleticiler (örneğin, trimetoprim ve Tris (2-karboksietil) fosfin (TCEP)) su seven özelliğinden dolayı daha çok sıvı fazda bulunurlar ve su ile birlikte hareket ederler. Bu nedenle, yer altı sularında daha çok hidrofilik maddeler bulunmaktadır (Karnjanapiboonwong ve diğ., 2011). Almanya'da her yıl tıbbi bakım ürünlerinin 16.000 ton kadar atıldığı ve bunların %60-80'inin tuvalete ya da evsel atıklara atıldığı tahmin edilmektedir (Scheytt ve diğ., 2006). Bu ilaçlar yüzey suları ve sızıntı suları yoluyla yeraltı sularına karışabilmektedir. Örneğin, yer altı sularında 610 ng/L'ye kadar CBZ tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2008). Tablo 2.3'de bazı ülkelerin yer altı sularında bulunan seçilmiş ilaç aktif maddeleri gösterilmektedir. Tablo 2.3'de görüldüğü gibi, bileşiklerin çoğu 100 ng/L'nin altında yer almaktadır (Luo ve diğ., 2014).

**Tablo 2.3:** Bazı ülkelerin yer altı sularında bulunan seçilmiş ilaç aktif maddeler (Luo ve diğ., 2014).

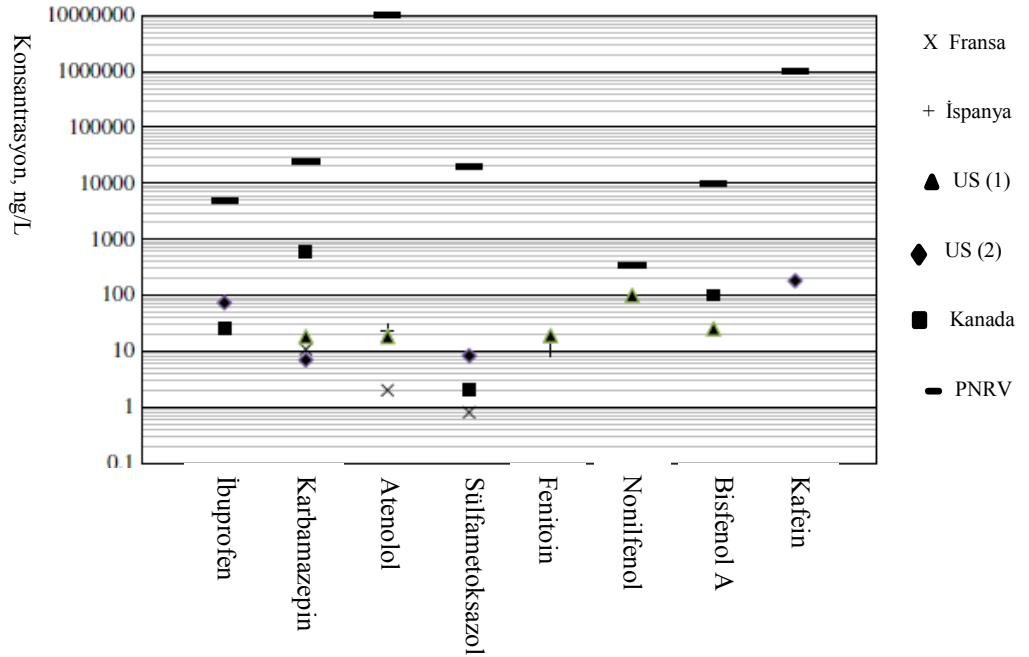
|                 | KONSANTRASYON (ng/L) |        |           |                |                 |                      |
|-----------------|----------------------|--------|-----------|----------------|-----------------|----------------------|
|                 | Avrupa               | Fransa | Almanya   | İspanya        | US              | PNEC                 |
| Ibuprofen       | 3 (395)              | 0      | -         | 185 (0-185)    | ND; 3110        | 5000                 |
| Naproksen       |                      | 1,2    | -         | 204 (145-263)  | -               | 37000                |
| Ketoprofen      | 26 (2886)            | 2,8    | -         | -              | -               | 15,6×10 <sup>6</sup> |
| Diklofenak      | 0 (24)               | 9,7    | 3050      | 256 (35-477)   | -               | 10000                |
| Karbamazepin    | 12 (390)             | 10,4   | <50; 2325 | -              | 40 (420)        | 25000                |
| Gemfibrozil     | -                    | -      | -         | 165,3 (12-574) | -               | 100000               |
| Bezafibrate     | -                    | 0      | 112       | -              | -               | -                    |
| Atenolol        | -                    | 5,5    | -         | 60,8 (18-106)  | -               | 10×106               |
| Sülfametaksazol | 2 (38)               | 3,0    | -         | 47,57 (2-117)  | 1110; 160 (170) | 20000                |
| Trimetoprim     | -                    | 1,4    | -         | -              | -               | 1000                 |
| Kafein          | 13 (189)             | -      | -         | 63,56 (4-505)  | 130; 170 (290)  | 10×105               |
| Triklolan       | 0 (9)                | -      | -         | 39,8 (2-118)   | 53              | -                    |
| Nonilfenol      | 83 (3850)            | -      | -         | -              | -               | 330                  |
| Bisfenol A      | 79 (2299)            | -      | -         | -              | 2550            | 1000                 |
| Östron          | 0 (4)                | 0,7    | -         | -              | 79              | 18                   |
| Östradiol       | -                    | 0,4    | -         | -              | 147             | -                    |
| Etinilöstradiol | -                    | 1,2    | -         | -              | 230             | 0.02                 |
| Estriol         | -                    | -      | -         | -              | 1661            | 149                  |
| TCEP            | -                    | -      | 4-51      | -              | -               | -                    |
| TCPP            | -                    | -      | 14-355    | -              | -               | -                    |
| Atrazin         | -                    | -      | -         | 36 (756)       | -               | 2000                 |
| Diazinon        | -                    | -      | -         | 5,3 (30,8)     | -               | -                    |
| Diüron          | -                    | -      | -         | 8,8 (178)      | -               | 1800                 |

İlaç aktif maddelerinin içme suyunda bulunuşu: İçme sularında ilaç aktif maddeleri ilk 1993 yılında tespit edilmiştir (Huerta-Fontela ve diğ., 2011). Hebere ve diğ. (1998), Berlin'deki musluk suyunda bazı lipid düzenleyicilerin aktif metabolitleri olan klofibrik asidin 165ng/L'nin üzerinde bulunduğunu tespit ederek ilaç aktif maddelerin içme suyu vasıtasıyla insan vücuduna geri dönme riskini ortaya koymuştur. Birkaç yıl sonra McLachlan ve diğ. (2001) içme sularında 17  $\beta$ -estradiol, estriol ve nonilfenol gibi endokrin bozucu bileşikler (EDC)'in tespit edildiğini

gösterirken, Loos ve diğ., (2007) İtalya'daki musluk sularında CBZ, gemfibrozil ve bezafibrat gibi farmasötik maddelerin tespit edildiğini ileri sürmüştür.

Mikrokirleticilerin içme suyunda bulunuş seviyeleri su kaynakları ve mevsimlere bağlıdır. Kış mevsiminde yaz mevsimine göre daha yüksek konsantrasyon gösterir (Luo ve diğ., 2014). Birçok ülkedeki içme sularında, genellikle düşük konsantrasyonlarda (<1-100 ng/L) ilaç, biyosit, kişisel bakım ürünleri, plastik katkı maddeleri veya tatlandırıcılar gibi atıksu kaynaklı birçok mikrokirletici tespit edilmiştir (Benner ve diğ., 2013). Berlin’de yapılan bir çalışmada içme suyunda 60 farklı mikrokirletici bulunduğu; Amerika’da 28 farklı yerden numune alınarak yapılan çalışmada ise Philadelphia, Washington, New York ve San Francisco dahil olmak üzere 24 büyük şehrin içme suyunda bazı ilaç aktif maddelerinin bulunduğu tespit edilmiştir (Utrilla ve diğ., 2013).

Şekil 2.2’de içme sularında sık rastlanan kirleticilerin konsantrasyonları çizilmiştir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, CBZ diğer ilaç aktif maddelerine göre en yüksek konsantrasyona sahiptir. Bunun nedeni, CBZ’in bozunmama özelliğinden kaynaklanmaktadır. Ancak bu, tahmin edilen etkisiz konsantrasyon (PNEC) değerinin çok daha altındadır. Nonilfenol konsantrasyonunun PNEC değerine çok yakın olması dikkat çekicidir.



**Şekil 2.2:** İçme sularında sık rastlanan bazı mikrokirleticilerin maksimum bulunuş konsantrasyonları (Luo ve diğ., 2014).

### 2.1.2. İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Etkileri

Mikrokirleticilerin önemli kısmını oluşturan ilaçlar çevrenin her bölümünde bulunmaktadır. Bu ilaçları çevreye yayan çeşitli kaynaklar arasında hastaneler özellikle ilgi çekmektedir. Bunun nedeni, bu kuruluşların içinde yapılan çeşitli bakım aktivitelerinin (anestezi, kanser teşhis ve tedavisi vb.) büyük miktarda farmasötik kullanımına yol açmasıdır (Frederic ve diğ., 2014). Evsel atıksu arıtma tesislerinin ilaç aktif maddeleri gibi kompleks bileşikler gidermek için tasarlanmamış olmasına rağmen, hastane atıksuları hiç arıtılmadan evsel atıksu şebekelerine boşaltılmaktadır. Atıksu arıtma tesislerine giren bazı ilaçlar giderilmiş olsa da (örneğin, biyolojik bozunma yoluyla veya çamura adsorbe olarak), büyük bir kısmı arıtılmadan çevreye salınmaktadır (Frederic ve diğ., 2014). Çevreye salınan ilaç aktif maddeleri zamanla birikir ve besin zinciri yoluyla suda yaşayan organizmalarda kümülatif olumsuz etkilere neden olabilir veya içme suyu kirliliği ile insan sağlığını etkileyebilir. İlaç aktif maddesi kirliliğinden kaynaklanan olumsuz etkilerin bazıları, su canlılarına toksik etki, patojen bakterilerin direncinin artması, genotoksisite ve endokrin bozulmasını olarak sayılabilir (Tambosi ve diğ., 2010). İlaç aktif maddelerinin kimyasal, fiziksel ve farmakolojik özellikleri, çevresel davranışlarını büyük ölçüde etkilemektedir (Zhang ve diğ., 2008).

Toksikolojik çalışmalar, ilaç aktif maddelerinin suda yaşayan bazı organizmalara karşı doğrudan toksisiteye sahip olabileceğini göstermiştir (Crane ve diğ., 2006). Hastane atıksularında tespit edilen 297 kirleticinin konsantrasyonu ve her bir madde için PNEC ölçümü (143 PNEC deneysel verilere dayalı, 61 PNEC teorik verilere dayalı) yapılmıştır (Orias ve Perrodin, 2013). Sindirim sistemi ve metabolizma terapötik grubundan, hastane atıksuyunda 7 tane bileşik tespit edilmiştir. Hastane atıksuyunda nifurozazid ve ranitidin moleküllerinin konsantrasyonları, PNEC değerinden 11 kat ve 100 kat daha yüksek çıkmıştır. Kardiyovasküler sistemi grubunda bulunan 22 bileşiğin 9'u, PNEC değerinden 6 (bezafibrat) ile 250 (metoprolol) kat daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir. Dermatolojik grubundan klotrimazol konsantrasyonu PNEC değerinden 200.000 kat yüksek ölçülmüştür. Yüksek toksisitesi olan bu bileşikler antimikrobiyaldır. Hormon grubundan 4 maddenin MCW<sub>max</sub> (Atıksuyun En Yüksek Ölçülen Konsantrasyonu) / PNEC oranı 620 (estriol) ile 28.750 (estradiol) arasında ölçülmüştür. Bu sonuçlar yüksek toksisite özelliğinin göstergesidir. Anti-enfeksiyon sistemi grubundan hastane atıksuyunda çok sayıda kirletici bulunmuştur. 60 tane kirleticiden 9 tanesinin konsantrasyonu PNEC değerinden 1000 kat fazla bulunmuştur. Anti-neoplastikler ve immüno modülatif ajanlar içinde, 5-fluorourasilin MCW<sub>max</sub> / PNEC oranı 244.000 kat yüksek

bulunmuştur. Diklofenak ve ibuprofen MCWmax / PNEC oranları yüksek (sırasıyla 746 ve 302) bulunmuştur. Hastane atısuunda sinir sistemi gurbundan 47 bileşik tespit edilmiştir. Kafein, bu sınıfta en yüksek MCWmax / PNEC oranına ( $3,64 \times 10^6$ ) sahiptir. PAR ve propofol da 200'e yakın bir oranda dikkat çekmektedir. Hastane atıksuyunda tespit edilen veteriner ilaçları içinde sadece 5 tane kirleticinin konsantrasyonu PNEC den düşük bulunmuştur. Solunum sistemi, iyot bileşik maddesi, ilaç aktif madde metabolitleri içinde de MCWmax / PNEC oranı yüksek olan birçok kirletici bulunmuştur. EC50 (Maksimum etkinin %50'sini oluşturan ilaç dozu) ölçümü bireysel kimyasalların yarattığı potansiyel risklerin bir diğer göstergesi olup, 10-100 mg/L arasında olanlar zararlı, 1-10 mg/L toksik, <1 mg/L olanlar da çok toksik olarak belirlenmiştir. Non-steroidal antienflamatuvar ilaçlar (asetaminofen, ibuprofen, diklofenak ve naproksen), lipid düzenleyicileri (bezafibrat, klofibrat asit metaboliti), CBZ ve trimetoprim genellikle suda yaşayan organizmalar için zararlı olarak sınıflandırılır. Ekotoksikolojik çalışmalar, çevrede bulunan konsantrasyonlarında CBZ'in kolayca akut toksik etkilere neden olmadıklarını, ancak, bunların kronik etkileri dikkate alınması gerektiğini belirtmektedir (Zhang ve diğ., 2008). Diğer antibiyotikler (ofloksasin, sulfametoksazol, oksitetrasiklin, eritromisin) çoğunlukla toksik aralıkta bulunmuştur (Petrie ve diğ., 2015).

Kolay parçalanmayan bileşiklerin su ortamlarında sık rastlanması, karmaşık bileşiklerin eşzamanlı olarak mevcut olmaları ve insan ve canlıların bunlara uzun süre maruz kalmaları ciddi kronik etkilere neden olabilmekte ve geri dönüşü olmayan değişiklikler meydana getirebilmektedir (Barbosa ve diğ., 2016). Örneğin, balıklar ve midyelerdeki feminizasyon ve üreme bozukluklarına atıksu arıtma sistemlerinin çıkış sularının boşaltıldığı birkaç nehirde rastlanmıştır. Bunun nedeninin muhtemelen doğum kontrol hapın (etinilestradiol) etken maddesi olan doğal estrogenlerin, nonifenol veya bisfenol gibi östrojenik endokrin bozucuların salınımıyla ilgili olduğu düşünülmektedir (Margot, 2015). Atıksu arıtma sistemlerinin çıkış suyunun boşaltıldığı özellikle seyrelmenin düşük olduğu yerlerde, yine tatlı su midyelerinde nöroendokrin değişiklikler ve oksidatif stres, balıklarda histopatolojik etkiler, makro omurgasız topluluklar ve gammaridların sağlık durumunun değişimi veya gammarid kabuklular tarafından yaprak çöplerinin parçalanmasında azalma gibi birkaç olumsuz etki daha tespit edilmiştir. Bu durum atıksu arıtma tesisleri çıkış suyunun boşaltıldığı su ortamlarının bütün sucul besin ağını etkileyebilir (Margot, 2015).

Steroid hormonlar, çok düşük dozlarda terapötik etkiye sahip olan yüksek derecedeki aktif biyolojik bileşikler içerir. Bu grupta östrojenler, genellikle endokrin bozucu bileşikler (EDC) olarak hareket eden doğal veya sentetik maddeler olarak su ortamlarında bulunurlar, ekosistemlerde erkek balıkların feminizasyonu, DNA ve bağışıklık değişiklikleri gibi zararlı etkilere neden olurlar (Barbosa ve diğ., 2016). Bazı farmasötiklerin, endokrin bozucu kimyasallar (EDC) olduğu bulunmuştur, bu kimyasallar, hormon sisteminin normal işleyişini engeller, ancak bu özellik, geniş bir yelpazedeki sentetik kimyasallar, özellikle pestisitler ve plastikleştiricilerde bulunur. EDC'lerin hayvanlara olan etkileri 7 yıllık bir deney sonrası rapor edilmiştir. Çalışmalar, alkilfenol etoksilatlar, bisfenol A, estron, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol gibi bileşiklerin, son derece düşük konsantrasyonlarda bile, özgül biyolojik östrojenik aktiviteye sahip olabileceğini göstermiştir (Cirja ve diğ., 2008). EDC'lerin, suda yaşayan organizmalar üzerinde çok çeşitli olumsuz etkilere neden olduğu, örneğin, erkek balıklarının dişileşmesi, salyangozların erkeksileşmesi, büyüme inhibisyonu, immobilizasyon, mutajenite, mortalite ve popülasyon yoğunluğunda değişikliklere neden olduğu bildirilmiştir (Cirja ve diğ., 2008). Örneğin, küçük bir gölün balık nüfusu 5-6 ng/L seviyesinde sentetik östrojen etinilestradiol'e maruz bırakılması büyük olumsuz etkilere (erkek balıkların dişileşmesi, üremenin azalması gibi) sebep olmuştur (Kidd ve diğ., 2007). Bazı çalışmalar, EDC maruziyetinin insan sağlığı üzerindeki etkisinin erkek sperm sayısındaki azalmayı, testiküler, prostat, yumurtalık ve meme kanserlerinde ve üreme bozukluklarında bir artış olduğunu göstermektedir. İlaç aktif maddelerinin, farmakolojik etkisine veya yan etkisine bağlı olmayan, örneğin  $\beta$ -blokerların ve fluoksetinin neden olduğu yosunlardaki fotosentezin spesifik inhibisyonu gibi olumsuz etkileri de bulunmaktadır (Escher ve diğ., 2011). Mikrokirleticiler su ortamlarında eser miktarlarda bulunsalar bile, insan ve hayvanların besin zinciri yolu ile mikrokirleticilerin biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyona neden olarak, canlı organizmada miktarı çok daha yüksek konsantrasyonlara ulaşmaktadır. Örneğin, balık yiyen kuşlar ve deniz memillerinde mikrokirleticiler, beslendikleri balıklarda bulunan kalıcı organik kirleticilerin konsantrasyonlarından birkaç kat daha yüksek olabilmektedir (Bolong ve diğ., 2009). Mikrokirleticilerin hormon işlevini bozarak veya engelleyerek insan ve hayvanların endokrin sistemini bozduğu, Florida'daki Apopka Gölü'nde, suda yaşayan organizmalarda düzensiz üreme dokuları ve yavru timsahlarda anormal oranlarda östrojen ve testosteron gibi anormallikler görüldüğü, Baltık ayıbalığının organik kloro maruz kalması, üreme ve bağışıklık fonksiyonunun bozularak popülasyon düşüşüne neden olduğu, ilaç aktif maddelerine maruz

kalan kuşlarda ise, emriyonik anormallik sendromuna uğrayarak şiddetli nüfus azalması görüldüğü, balıklar ve suda yaşayan diğer canlılarda da üreme fonksiyon bozukluğu ve değişimine yol açarak nüfus azalmasına neden olduğu literatürlerde ortaya konulmuştur (Bolong ve diğ., 2009).

Hedef organizması bakteriler olan antibiyotikler, düşük konsantrasyonlarında bakterilerdeki dayanıklılığı artırır. Bu durum endişe yaratmaktadır, çünkü tedavi dozlarının altındaki konsantrasyonlar ile dayanıklılığı artan bakteriler genetik değişikliklere uğrarlar ve bu durum enfeksiyonların bilinen antidotlarla tedavi edilememesine yol açar (Kümmerer, 2003; Jorgensen ve Halling Sorensen, 2000). Hirsch ve diğ. (1999)'nin bir evsel atıksu arıtma tesisinde yaptıkları çalışmada bakterilerin %70'den fazlasının en azından bir antibiyotikten etkilenmediğini göstermişlerdir. Bakterilerin %6'ı ise birden çok antibiyotiğe dayanıklılık göstermiştir (Vergili, 2006).

Anti-inflamatuvar ilaç diklofenak, antiepileptik CBZ ve  $\beta$ -bloker metoprololün, belediye atıksu arıtma tesislerinin çıkış suyunda bulunan 0,5-1  $\mu\text{g/L}$  konsantrasyonlarının balık karaciğeri, böbrek ve/veya solungaçlarda sitolojik değişiklikler oluşturduğu bildirilmiştir (Margot, 2015). Ekotoksikolojik çalışmaları, çevrede bulunan konsantrasyonlarında CBZ'in kolayca akut toksik etkilere neden olmadıklarını, ancak, bunların kronik etkileri dikkate alınması gerektiğini belirtmektedir (Zhang ve diğ., 2008). CBZ tatlı su topluluğu yapısını ve ekosistem dinamiklerini 0,2-2  $\mu\text{g/L}$  konsantrasyonlarda değiştirebilmektedir (Jarvis ve diğ., 2014). PAR siklooksijenazın zayıf bir inhibitörüdür. Bu ilacın anti-inflamatuvar etkisi zayıf olsa bile diğer NSAID'lerin çevre üzerindeki etkisinden farklı değildir (Saranya ve Nithyanandhi, 2017). Yukarıda tespit edilenler mikrokirleticilerin ekosisteme olan zararlarının sadece bir kısmıdır, mikrokirleticilerin daha tespit edilemeyen pek çok zararlı etkileri vardır. Bu nedenle, mikrokirleticiler içeren atıksuların uygun arıtma sistemleri ile arıtılarak sucul ortamlara desarj edilmesi ekosistemi korumak adına önem arz etmektedir.

## 2.2. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN GİDERİM YÖNTEMLERİ

İlaç aktif maddelerin insan ve hayvanlar üzerindeki toksik etkisinden dolayı, konsantrasyonlarının mümkün mertebede en düşük seviyeye indirilmesi amacıyla farmasötik bileşiklerin hastane ve evsel atıksular gibi kaynaklardan, desarj edilmeden önce etkili bir şekilde uzaklaştırılması, çevre bilimi ve mühendisliğinde önemli bir konu olarak ortaya

konulmuştur (Tambosi ve diğ., 2010). Bu çerçevede çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Arıtma teknolojileri kirletici türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Arıtma yöntemlerini uygulamadan önce kirleticilerin karakterizasyonu iyi araştırılmalıdır. Tek bir arıtma yöntemi ile tüm kirleticileri gidermek mümkün değildir. Bazı arıtma yöntemleri daha toksik olan yan ürünleri ortaya çıkartabilir; bazıları ise yüksek işletme maliyeti gerektirebilir. Arıtma yöntemlerinin dezavantajları da olabileceği için, bunların iyi bir şekilde incelenerek işletme performansının optimizasyonu yapılmalıdır. Bu nedenle, ilaç aktif maddeleri içeren atıksuların arıtımında uygun maliyetli etkin arıtma yöntemleri geliştirilmelidir.

Mikrokirleticileri gidermek için dört yaklaşım mevcuttur: Atıksu arıtma tesislerinde mevcut teknolojiyi optimize etmek, atıksu arıtımını yeni teknoloji ile desteklemek, kaynak kontrolü ve kaynaktan ayırmadır (Larsen ve diğ., 2004). Hastane atıksuyunun ayrı toplanması ve arıtımı, evsel atıksu arıtma tesislerinin farmasötik yükünü ve riskini azaltacaktır. Hastane atıksularının belediye atıksu arıtma sistemlerinde arıtılması, hastane atıksu içeriğindeki bazı kirleticilerin, biyokütleyi inhibe ederek büyümesini engelleyip giderim verimini olumsuz etkilemektedir (Verlicchi ve diğ., 2010). Ancak, bazı yüksek riskli farmasötik maddeler esas olarak idrar ve dışkıyla atıldığından hastane atıksularını ayırmak risk potansiyelini azaltamayabilir (Escher ve diğ., 2011). Günümüzde, biyolojik olarak parçalanamayan ya da zor parçalanan ilaç aktif maddelerinin arıtımında birkaç çeşit ileri arıtma yöntemi uygulanmaktadır (Luo ve diğ., 2014). Yapılan araştırmalar, çıkış suyundaki mikrokirleticileri ve patojenleri azaltmak amacıyla belediye atıksu arıtma sistemlerini geliştirmeye yöneliktir (Kümmerer, 2009). Bu yöndeki çalışmalar, ozonlama, UV, ileri oksidasyon prosesleri ( $O_3+UV$ ,  $O_3/UV+H_2O_2$ ), membran ve aktif karbon sistemlerini önermektedir (Vergili, 2006). Bazı atıksu arıtma sistemlerinde ozonlama ve aktif karbon ile adsorpsiyon gibi çözümler mevcuttur (Margot, 2015). Bazı araştırmacılar çözünmüş mikrokirleticiler için koagülasyon-flokülasyon yöntemi denemiştir, ancak birkaç çeşit kirleticilerde yüksek giderim elde etmiş olsalar bile (galaksolid ve tonalid için %80), DEHP ve nonilfenol (sırasıyla %70 ve %90), çoğu mikrokirleticilerde önemli bir verim elde edememiştir (Luo ve diğ., 2014).

Membran filtrasyon (ters osmoz ve nanofiltrasyon) veya ileri oksidasyon prosesi (AOP) gibi diğer gelişmiş fiziko-kimyasal teknolojiler, mikrokirletici gideriminde iyi bir potansiyel oluşturmaktadır ancak, halen araştırma düzeyindedir veya belediye atıksu arıtma tesislerinde uygulanması çok pahalıdır (Margot, 2015). Bazı Avrupa ülkelerinde, evsel atıksu arıtımın

giderim verimini arttırmak için MBR biyoreaktör ile birlikte AOP veya fotoliz gibi ileri oksidasyon sistemleri de kullanılmaktadır (Casas, 2015). Günümüzde maliyet ve enerji gereksinimleri açısından etkin büyük ölçekli uygulama potansiyeline sahip iki temel teknoloji belirlenmiştir: (i) mikrokirleticilerin ozonla oksidasyonu ve (ii) aktif karbon ile adsorpsiyon (Margot, 2013). Tablo 2.4’de farklı atıksu arıtma tesislerindeki mikrokirleticilerin giderim verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 2.4:** Atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin giderim verimi karşılaştırılması (Luo ve diğ., 2014).

| KİRLETİCİ    | ARITMA TEKNOLOJİ   |                 |              |
|--------------|--------------------|-----------------|--------------|
|              | KONVANSİYONEL      | DÜŞÜK MALİYETLİ | İLERİ ARITMA |
|              | GİDERİM VERİMİ (%) |                 |              |
| Ibuprofen    | 72–100             | 17–>99          | >99          |
| Diklofenak   | <0–81              | 0–96            | 89–100       |
| Ketoprofen   | 11–100             | 0–99            | 69–95        |
| Karbamazepin | <0–62              | 0–66            | 60–100       |
| Östron       | 75–91              | 68–95           | 84–99        |
| Nonilfenol   | 22–99              | <50             | 82–89        |
| Bisfenol A   | 60–>99             | 62–79           | 90–99        |

Tablo 2.4’de görüldüğü gibi, konvansiyonel arıtma tesisleri az sayıdaki mikrokirleticilerin gideriminde etkili olsa da çoğu mikrokirleticilerin gideriminde yetersiz kalmıştır. Bu durumda, ileri arıtma teknolojisi ile konvansiyonel arıtma tesislerine destek sağlanması gerekmektedir.

Membran proseslerinin giderim mekanizması genellikle membran proses türüne, membran özelliklerine, işletme koşullarına, spesifik mikrokirletici özelliklerine ve membran kirlenmesi gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Genelde, MF/UF membranların por çapı büyük olduğu için moleküler ağırlığı küçük olan mikrokirleticileri tutma verimi NF/RO membranlarına göre belirgin bir şekilde düşük olur. NF/RO gözenekleri düşük moleküler ağırlığına göre tasarlanmış oldukları için mikrokirleticilerin gideriminde etkilidir. Ancak, bazı düşük moleküler ağırlıklı mikrokirleticiler NF ve RO membranlarından da geçebilmektedirler (Steinle-Darling ve diğ., 2010). Ayrıca, membran proseslerinden çıkan konsantrenin de arıtımı ve bertarafı gereklidir. Jermann ve diğ. (2009), hidrofilik ve hidrofobik UF membranları ile hidrofobik madde olan ibuprofen ve estradiolün tutulma verimini incelemiştir. Hidrofilik membran ile giderim elde edilememiştir. Hidrofobik membranlar ile sırasıyla %25 ve %80 giderim verimi elde edilmiştir. Röhricht ve diğ. (2009), negatif yüklü NF düz levha modüllü membran ile atıksu arıtma tesisi çıkış suyundaki mikrokirleticilerin giderimini incelemiştir.  $pK_a$  değerleri sırasıyla 4,2 ve 4,15 olan naproksen ve diklofenak,  $pK_a$  değeri 13,9 olan CBZ göre %60 oranında giderilmiştir. CBZ

ise giderilememiştir. Bu maddelerin elektrostatik itme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bazı araştırmacılar, ters osmozun ilaç ve kişisel bakım ürünleri (PPCP)'ler ve endokrin bozucu bileşikler, sentetik steroidler, organohalojenürleri ve başka bileşiklerin gideriminde etkili olduğunu, diklofenak (%55-60) ve ketoprofen (%64) gideriminde düşük sonuç elde ettiğini ifade etmişlerdir (Verlicchi ve diğ., 2010). Garcia ve diğ. (2013), belediye atıksuyunun yeniden kullanımı için MF/RO uygulamıştır. Çoğu mikrokirleticilerin giderim verimi (ibuprofen ve nonilfenol hariç) %90'a ulaşmıştır.

Ozonlama ve AOP'ler, yüksek indirgenme oranı ve seçiciliği olmama gibi üstünlükleri ile konvansiyonel arıtma yöntemine kıyasla etkili redoks teknolojileridir (Luo ve diğ., 2014). Ozonlama yöntemi birçok ilaç aktif maddesinin gideriminde etkilidir. Ozonlama ve AOP verimi, oksidan dozu, ilaç aktif madde konsantrasyonu, atıksu kalite parametreleri, işletme koşulları gibi birkaç faktöre bağlıdır (Verlicchi ve diğ., 2010). Antibiyotik grubunda trimetoprim, sülfametoksazol, klaritromisin, eritromisin ve roksithromisin; antiepileptik grubunda CBZ; anti-enflamatuar grubunda diklofenak ve indometazin; estrogen grubunda 17  $\beta$ -estradiol gibi bazı ilaçlar ozona karşı son derece reaktiftir. Anti-anksiyete ajanı diazepam, analjezik ibuprofen ve ICM ozona nispeten dirençlidir (Verlicchi ve diğ., 2010). Bazı araştırmacılar UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton (Fe<sup>2+,3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), photo-Fenton (Fe<sup>2+,3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ve Fe<sup>2+,3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/güneş ışığı), Fenton prosesi, UV/Fenton olarak ayrı ayrı veya iki-üç çeşit oksidasyon yöntemini beraber kullanarak mikrokirleticilerin giderimini incelemiştir. Sonuç olarak, tek başına kullanılan oksidasyon yönteminin yetersiz olduğu, birlikte kullanılan oksidasyon yöntemi ile yüksek verim elde edileceği kanaatine varılmıştır (Kim ve diğ. 2009b, De la Cruz ve diğ., 2012). Oksidasyon prosesleri, mikrokirleticilerin tam mineralizasyonu ile sonuçlanmadığı için, bu proseslerin uygulanmasında, mikrokirleticilerden oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu önemli ölçüde endişe yaratabilir. Bu yan ürünlerin uzaklaştırılması için ilave post-filtrasyon veya aktif karbon uygulaması gerektirebilir (Luo ve diğ., 2014). Bu da aynı zamanda maliyeti yükseltebilir.

### 2.2.1. İlaç Aktif Maddelerinin MBR Sistemiyle Arıtımı

Membran biyoreaktör (MBR) teknolojisi, direkt katı-sıvı ayırma işlemi yapan membran filtrelemesi ile biyolojik degradasyon işlemi birleştirir. MBR sistemlerinde mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon membran teknolojisinin (gözenek boyutu 0,05 ila 0,4  $\mu$ m arasında değişir)

kullanılması, bakteri floklarının ve tüm askıda katıların tam fiziksel tutulmasını sağlar (Tambosi ve diğ., 2010).

MBR'ler aerobik biyolojik bozunum ve membran ayrıştırma işlemini integre ederek, bazı mikrokirleticilerin giderilmesinde konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine göre alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. (Oulton ve diğ., 2010). MBR arıtma yönteminin klasik aktif çamur sisteminden farkı daha uzun çamur yaşı ve yüksek çamur konsantrasyonuna sahip olmasıdır. MBR sistemlerinin bir diğer önemli farkı ise, MF ve UF membranları çamuru sıvıdan ayırmak gibi son işlemi de yerine getirmektedir. Böylece, MBR sistemleri membranlar sayesinde konvansiyonel biyolojik sistemlerinin çamur tutma ve çökeltme karakteristikleriyle ilgili işleminin kısıtlamalarını aşarak biyokütlenin korunmasını sağlamaktadır. Bunların birlikte, kimyasal oksijen ihtiyacını azaltırken askıda katı ve patojenlerin giderilmesini arttırmaktadır (Barbosa ve diğ., 2016).

Geleneksel bir atıksu arıtma tesisinin verimliliği, kirleticinin özelliklerine ve kullanılan işletme prosesine bağlı olarak değişir. Atıksu arıtma tesislerinde ikincil arıtmada ortaya çıkan mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik ana mekanizmalar biyolojik ve / veya kimyasal dönüşüm ve sorpsiyondur. Giderim verimini etkileyen en önemli işletme faktörleri sıcaklık, hidrolik bekletme süresi (HRT) ve çamur yaşı (SRT)'dır. Yüksek bir HRT dayanıklı bileşiklerin giderim verimini yükseltebilir; yüksek SRT ise mikroorganizmaların tür çoğalmasını sağlayabilir (Barbosa ve diğ., 2016). Bazı bileşiklerin (ibuprofen, metil-paraben, galaksolit, triklosan, kafein) gideriminde klasik aktif çamur ve MBR arasında önemli bir fark bulunmazken; başka birçok mikrokirletici için MBR teknolojisi ile giderim verimi klasik aktif çamurdan %30-50 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. CBZ gibi bazı kalıcı maddeler de MBR veya klasik aktif çamur her iki arıtma sisteminde giderilememiştir (Verlicchi ve diğ., 2010). Lesjean ve diğ. (2005), MBR sistemlerinde bazı farmasötik bileşiklerin giderim veriminin 26 günlük SRT ile arttığını ve SRT 8 gün tutulduğunda ters orantılı olduğunu göstermiştir. Hibrit MBR'ler, büyüme sürecine bağlı olarak yüksek çamur konsantrasyonu ile çok sayıda yavaş büyüyen mikrobiyal toplulukları üretebilmektedir (Arya ve diğ., 2016). Hibrit MBR'ler, mikroorganizmanın antibiyotik bileşiklerine uyum sağlama ve onları parçalayabilmeleri için etkili bir zaman kazanmasına yardımcı olmuştur (Zaviska ve diğ., 2013; Arya ve diğ., 2016).

Tambosi ve diğ. (2010), 15 ve 30 gün çamur yaşı ile iki farklı MBR sistemi kullanmıştır. Asetaminofenin (PAR) en yüksek giderim verimi (yaklaşık %100) sergilediğini bulmuştur.

Bunun nedeninin, ilaç yapısının bakterilerin ve enzimlerin korunmasız moleküllere serbest erişimine izin verecek şekilde modifiye edilmiş olmasına bağlamıştır. Asetaminofenin giderimi, insan metabolizmasında da gözlemlendiği gibi, biyolojik dönüşümle ilişkilendirilebilir ve bu da oldukça stabil dönüşüm ürünleri olan asetaminofen metabolitleri ile sonuçlanmaktadır. Ketoprofenin 15 ve 30 gün çamur yaşı ile çalışan her iki MBR'de hemen hemen tamamı giderildiği gözlemlenmiştir. Ketoprofen, hidrofobik bir yapıya ( $\log K_{ow} > 3$ ) ve asit karakterine sahiptir. Ketoprofenin giderim verimi çok geniş bir aralıkta (0-%100) rapor edilmiştir (Thomas ve Foster, 2004; Nakada ve diğ., 2006; Stumpf ve diğ., 1999; Tauxe -Wuersch ve diğ., 2005 ve Lindqvist ve diğ., 2005). Giderim verimindeki bu farklar tamamen çamur yaşı, hidrolik bekletme süresi ve arıtma konfigürasyonu gibi işletme şartlarına bağlıdır. Naproksenin, ketoprofen ile karşılaştırıldığında fiziko-kimyasal özelliklerinden ötürü giderim verimi sırasıyla MBR-15 ve MBR-30'da %86 ve %89 olarak daha düşük giderim gösterdiğini, diğer araştırmacıların da bu civarda bir giderim elde ettiği ifade edilmiştir. Roksitromisin, ametolojik olarak hidrofobik bir yapıya sahiptir ( $\log K_{ow} = 2,75$ ). Bu bileşik, hedef bileşiklerin en kompleks kimyasal yapısına sahiptir ve antibakteriyel bir maddedir. Bu özellikler, hızlı metabolize edilen steroid olmayan anti-inflamatuar ilaçlar (NSAID) bileşiklerine kıyasla, düşük uzaklaştırma verimini (%57-%81) kısmen açıklayabilir (Tambosi ve diğ., 2010). Göbel ve diğ. (2007), roksitromisin gideriminde %39-60 civarında benzer sonuç elde etmiştir. Antibakteriyel özelliklere sahip olan sülfametoksazolun 15 ve 30 gün çamur yaşı ile çalışan MBR sisteminde sırasıyla %55 ve %64 giderimi elde edilmiştir. Bu bileşik, iki iyonize olabilen amin grubuyla bir hidrofilik yapıya ( $\log K_{ow} < 1$ ) sahiptir. Dolayısıyla, bir çözeltide sülfametoksazol pozitif, nötr ve negatif formlarda bulunabilir. Bileşiğin  $pK_a$  değerleri (pH 1,4 ve 5,8) arasındaki pH değerlerinde sülfametoksazol nötr bir tür olarak bulunurken, ikinci  $pK_a$  değerinin (pH 5,8) üzerinde negatif yüklü bir tür haline gelir. Bu fiziko-kimyasal özellikler, MBR sisteminde (pH 7,2), bileşiğin negatif yüklü grupları ile çamurun negatif yüklü yüzeyleri arasındaki elektrostatik itme nedeniyle çamur adsorpsiyon mekanizmasının ihmal edilebilir olduğunun göstergesidir. Bu nedenle, biyodegradasyon, sülfametoksazol gideriminin ana mekanizması olarak düşünülebilir, ancak degradasyonu bileşiğin antibakteriyel özellikleri tarafından engellenecektir (Tambosi ve diğ., 2010). Göbel ve diğ. (2007), sülfametoksazolün çamur yaşından bağımsız olarak yaklaşık %80'lik bir giderim elde etmiştir. Sülfametoksazol, roksitromisin ve trimetoprimin gibi antibiyotik bileşikler karşılaştırıldığında, trimetoprimin en yüksek giderim (%86-94) sağladığı görülmüştür. Bunun nedeni, kısmen ilacın temel karakteri

ve azalan antibakteriyel kuvvetine bağılı olduğu belirtilmiştir. Göbel ve diğ. (2007), MBR'de trimetoprimin gideriminde 16 ve 33 gün SRT için %30 giderim verimi, 60-80 gün SRT aralığında ise %87 giderim verimi elde etmişlerdir.

Sipma ve diğ. (2010) yaptığı çalışmalarla klasik aktif çamur sistemi ile karşılaştırıldığında nispeten uzun çamur yaşlarının MBR'de sağlanması zor parçalanabilen antibiyotiklerin giderim verimini arttırdığını belirtmiştir. Örneğin, MBR ve klasik aktif çamur sistemlerinde giderim verimi sırasıyla ofloxacinin %93,5 ve %75, sülfametoksazolün %73 ve %33, trimetoprimin %57 ve %11 olduğu tespit edilmiştir.

Luo ve diğ. (2014), hibrit MBR sistemlerinin orta derecede hidrofobik bileşiklerin ( $\log K_{ow} < 2,5$ ) giderim verimini arttırabildiğini belirtmiş ve biyolojik parçalanmanın başlıca giderim mekanizması olduğunu belirtmiştir. Ancak, Radjenovic ve diğ. (2009), trimetoprimin aktif çamur proseslerinde zor parçalanmış bir madde olduğunu, hibrit MBR sistemlerindeki gideriminin ihmal edilebilecek kadar düşük olduğunu rapor etmiştir.

Diğer bir çalışmada, analjezik grubunda ilaç aktif maddesi olan ibuprofenin yüksek degradasyonu gözlenmiştir. Tramadolun MBR sistemlerde giderimi elde edilememişken, sulfonamidlerin tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Atenolol için 0-%70 arasında bir giderim sağlandığı tespit edilmiştir. Diklofenakta MBR sistemi ile %30 giderim sağlandığı rapor edilmiştir. Antidepresan/antiepileptik grubundaki ilaç aktif maddesi olan CBZ'in, literatürde ayrışmaya çok dayanıklı madde olarak gösterilmesine rağmen, akışkan yatak biyofilm reaktörlerinde bir miktar giderim elde edildiği belirtilmiştir. Venlafaksinın zor parçalandığı gözlenmiştir. Sitalopraminde ise giderim elde edilememiştir. Antibiyotik grubundaki azitromisin, klaritromisin ve makrolidlerin %20-60 arasında giderim verimi elde edilmiştir. Siprofloksasinde ise %36-50 arasında giderim verimi elde edilmiştir (Casas ve diğ., 2015).

### **2.2.2. İlaç Aktif Maddelerinin Aktif Karbonla Giderimi**

Hem toz aktif karbon (TAK) hem granül aktif karbon (GAK) adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon yüksek spesifik yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve çapı 8-100 Å arasında küçük gözenekleri olan bir karbonlu malzemedir (El Gamal ve diğ., 2017). Adsorpsiyon, hem adsorbatın ( $K_{ow}$ ,  $pK_a$ , moleküler boyutu, aromatiklik ile alifatiklik ve spesifik fonksiyonel grupların varlığı) ve adsorbanın (yüzey alanı, gözenek boyutu, yüzey kimyası ve mineral madde içeriği) özelliklerinden etkilenebilir (Kovalova ve diğ., 2013).

Birçok farmasötik madde tam hidrofiliktir. Bu nedenle, çamur üzerindeki adsorpsiyonu sınırlıdır ve bu özelliği bileşiklerin bakteriler tarafından parçalanmasını engeller. Buna ek olarak, bu bileşiklerin bakterilere karşı onları koruyan yapısından dolayı parçalanması zordur (Tambosi ve diğ., 2010). İlaç aktif maddelerinin bu özellikleri nedeniyle, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak parçalanamayan birçok ilaç aktif maddesi çıkış suyunda tespit edilmektedir. Biyolojik olarak giderilemeyen mikrokirleticilerin gideriminde adsorpsiyon yöntemi uygulanabilir.

TAK'ın aktif çamura ilavesi veya biyolojik arıtma sonrası TAK ile adsorpsiyon, tam ölçekli belediye atıksu arıtma tesislerinde önemli TAK uygulamalarıdır. Mikrokirleticilerin giderilmesinde TAK'ın performansı, TAK dozuna ve temas süresine, hedef bileşiğin moleküler yapısına ve davranışına, su/atıksu kompozisyonuna bağlıdır. Yüksek doz veya daha uzun temas süresi, mikrokirleticilerin daha fazla uzaklaştırılmasına neden olabilir (Luo ve diğ.,2014).

Adsorpsiyon bozunmaya karşı dirençli olan maddelerin veya bozunma sonrası ortaya çıkan toksik yan ürünlerinin elimine edilmesinde de etkin bir yöntemdir. Örneğin, Dezenfeksiyon amaçlı yaygın olarak kullanılan klorun, amin içeren ilaç aktif maddeleri ile hızlı reaksiyona girerek klorlu bileşikler oluşturduğunu, PAR giderimi üzerinde yapılan çalışmalarda, PAR'ün klor ile reaksiyona girerek çeşitli yan ürünler oluşturduğunu ve bunlardan ikisinin toksik bileşik olduğunu tespit etmişlerdir (Rivera-Utrilla ve diğ., 2013). Klorlamadan önce ilaç aktif maddelerin aktif karbon ile tutulması toksik yan ürünlerin oluşumunu önlemektedir.

Kovalova ve diğ. (2013), MBR ile arıtılan hastane atıksuyunu iki gün süreyle TAK ile temas ettirerek mikrokirleticilerin giderilmesini araştırmıştır. TAK'ın 8,23 ve 43 mg/L dozlarında, mikrokirleticilerin (ilaçlar, metabolitler ve endüstriyel kimyasallar) gideriminde etkili olduğunu (<%90) gözlemlemiştir. Huerta-Fontela ve diğ. (2011), atenolol ve sotalol gibi düşük hidrofobik özelliğe sahip ilaç aktif maddeleri (her iki bileşik için  $\log K_{ow}=0,2$ ), düşük adsorpsiyon verimi sergilemişken; propanolol ve metoprol (sırasıyla  $\log K_{ow}=3$  ve 2) daha yüksek (<%70) bir giderim sergilemiştir.

### **2.2.3. İlaç Aktif Maddelerinin Aktif Karbon İlaveli MBR Sistemiyle Arıtımı**

Konvansiyonel biyolojik arıtma sistemleri mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon membranları ile integre edilerek (MBR) mikrokirleticilerin giderimini yükseltmiş olsalar da hala bir takım ayırmaya dayanıklı düşük konsantrasyonlardaki ilaç aktif maddelerin kısmen ya da hiç

arıtılmadan atıksu çıkışı ile birlikte deşarj edildiği tespit edilmiştir (Tambosi ve diğ., 2010). MBR sistemlerindeki bu eksikliğin giderilmesi için TAK ilaveli MBR(TAK-MBR) sitemleri geliştirilmiştir. Bu sistemde TAK bakteriler ile bir biyofilm oluşturarak adsorpsiyon, degradasyon ve biyorejenerasyonun eş zamanlı gerçekleşmesini sağlar. Kaynaklarda MBR'lerde TAK'ın etkisini açıklayan iki mekanizma önerilmiştir. Biri, TAK'ın varlığı mikrobiyal hücreler, enzimler ve organik maddelerin adsorpsiyonunu kolaylaştırır, bu sayede mikrobiyal metabolizması için avantajlı bir ortam sağlar. Hücre dışı enzimlerin TAK gözeneklerine saldırmasıyla adsorbatın biyodegradasyonuna yol açar, böylece TAK biyorejenerasyonu gerçekleşir. İkinci bir mekanizma, TAK'ın varlığı mikroorganizmaların degradasyon kabiliyetini arttırmaz. Ayrıca, hücre dışı enzim molekülleri TAK mikrogözeneklerinden büyük olduğu için enzimatik rejenerasyon gerçekleşemez (Orshansky ve diğ., 1997; Xiaojian ve diğ., 1991). Önerilere göre, her iki mekanizmanın gerçekleşmesi mümkündür, ancak, adsorpsiyon ve biyorejenerasyon aktif karbon ve substratın fiziko-kimyasal özelliğine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Aktif karbon ilaveli biyolojik sistemlerde aktif karbonun çabuk tıkanmaması, biyorejenerasyon yoluyla uzun ömürlü işletilebilmesi için mezoporlu aktif karbon tercih edilebilir. Mevcut literatürlere göre, biyolojik sistemlere toz aktif karbon ilavesinin potansiyel avantajları arasında şunlar bulunmaktadır: 1) ototrofik ve heterotrofik mikroorganizmaların şok yüklemekten korunması, 2) bazı özel mikroorganizmaların çoğalması, ayrışmaya dayanıklı organik bileşiklerin biyodegradasyonu 3) bifilm oluşumuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin artması 4) çamur çökebilirliği ve susuzlaştırılması, son olarak 4) enzim aktivitesinin artışı, aktif karbonun biyorejenerasyonu (Skouteris ve diğ., 2015; Satyawali ve Balakrishnan, 2009). BAK'ın adsorpsiyon kapasitesi biyolojik bir etki ile arttırılabilir. Adsorbe edilen kirletici BAK yüzeyindeki mikroorganizmalar tarafından kullanılabileceğinden, TAK-MBR sisteminde PAK biyorejenerasyonu ile uzun süreli işletme mümkündür (Li ve diğ., 2005).

Nguyen ve diğ. (2014)'nin yaptığı bir çalışmada laboratuvar ölçekli toz aktif karbon ilaveli ve ilavesiz olarak iki membran biyoreaktör (MBR) ile 312 gün süre boyunca izlendiği 22 çeşit yaygın mikrokirleticilerin giderim verimi karşılaştırılmıştır, neticede, hidrofilik ve biyolojik olarak zor parçalanan maddelerin giderim verimi %95'e yükselmiştir. CBZ gibi biraz zor parçalanan maddelerin gideriminde TAK ilaveli MBR sistemi önemli rol oynamıştır. Çözünür kirleticilerin TAK ilaveli aktif çamura tutunması, yavaş parçalanan bileşiklerin degradasyonunu artırabileceği ileri sürülmüştür (Hai ve diğ., 2008). Satyawali ve Balakrishnan

(2009)'ın yaptığı çalışmada, TAK ilaveli MBR sistemi ile şeker kamışı pekmezi esaslı içki imalat atıksuyun arıtımı incelenmiştir. TAK ilaveli MBR de KOİ giderimi yüksek elde edilmiştir, ancak, yüksek moleküler büyüklüğündeki bileşikler giderememiştir. Araştırmacı, MBR sistemlerine mikro-por, mezo-por ve makro-porlu TAK'ların uygun kombinasyonun çoklu bileşiklerin gideriminde etkili olacağını ileri sürmüştür. Jia ve diğ., (2014) tarafından yapılan çalışmada kömür gazlaştırma atıksuyunda bulunan KOİ, TP,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$ 'nin MBR, TAK ilaveli MBR ve TAK ile giderimi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. MBR sisteminde kirleticilerin konsantrasyonlarının artması ile köpüklenme meydana gelmiştir ve bu sorun metanolün eklenmesi ile çözülmüştür. Araştırmacı metanolün eklenmesi ile bakterilerin kometabolik yoluyla kirleticilerin inhibisyonunu düşürerek parçalamaya devam ettiğini ileri sürmüştür. Paralel yürütülen 3 reaktör içinde en yüksek giderim verimi TAK ilaveli MBR sistemlerinde, en düşük giderim verimi ise TAK ile elde edilmiştir. Bu sonuca göre araştırmacı, TAK'ın karbonhidrat için potansiyel bir adsorbent olmadığını, ama, TAK mikrobiyal hücre ve organik maddeleri yüzeyine adsorplayarak kirleticilerin bakteriler tarafından ayrışması için ideal katı yüzey oluşturduğunu, bununla birlikte, bakterilerin TAK gözeneklerine hücre dışı enzimlerini nüfuz ederek gözeneklere adsorplanan kirleticileri degrade ettiğini ileri sürmüştür. Bu sonuç MBR sistemlerine ilave edilen TAK'ın biyorejenere olabileceğine ve bu mekanizmanın TAK işletme sürecini uzatarak kirleticilerin giderim verimini artırabileceğini göstermektedir. Lin ve diğ., (2011) evsel atıksuları ikincil arıtma çıkış suyunda bulunan düşük moleküler ağırlıklı organik maddelerin MBR ve TAK-MBR sistemi ile giderimini incelemiştir. Sonuç olarak, TAK-MBR sisteminde organik maddelerin gideriminin çok daha yüksek olduğunu ifade etmiştir. Li ve diğ., (2011) tarafından sülfametaksazol ve CBZ üzerinde yapılan çalışmada, MBR ve TAK-MBR sistemindeki SMX ve CBZ giderim verimi incelenmiştir. MBR sistemine TAK ilavesiz veya düşük dozda (0,1 g/L) TAK ilave edildikten sonra SMX, degradasyon özelliğinden dolayı giderim verimi %64 elde edilmiştir. Dayanıklı madde olan CBZ ise TAK dozu yetersiz geldiğinden giderilememiştir. TAK dozu 1 g/L'ye çıkarıldığında SMX giderim verimi %82, CBZ giderim verimi %92'ye yükselmiştir. Araştırmacı, bu sonuca göre, CBZ'nin hidrofobik özelliği daha yüksek olduğu için TAK'a daha fazla adsorbe olduğunu, TAK hem enzim hem kirletici adsorpladığı için TAK yüzeyinde degradasyonun da gerçekleştiğini dolayısıyla CBZ gideriminin yüksek elde edildiğini ifade etmiştir.

Bugüne kadar aktif karbonlar, özellikle ayrışmaya dayanıklı endüstriyel atıksuları (fenol, anilin veya boya gibi engelleyici maddeler içeren), düzenli depolama sızıntı suları ve yüksek tuzluluk

içeren yağ-tuzlu suları arıtmak için klasik aktif çamur sistemleriyle birlikte kullanılmıştır (Skouteris ve diğ., 2015). Hastane atıksuları da birçok dayanıklı ve yavaş parçalanmış organik bileşikler içerdiğinden biyolojik arıtma sistemlerine TAK ilavesi atıksu çıkış suyu kalitesini yükseltecektir. Ancak, aktif karbon ilaveli biyolojik sistemlerin en büyük dezavantajı, aktif karbon gözeneklerinin doğal organik maddeler ile tıkanmasıdır (Rivera-Utrilla ve diğ., 2013).

#### **2.2.4. Adsorpsiyon**

##### **2.2.4.1. Tanımı ve Mekanizması**

Adsorpsiyon, çözünmüş kirleticilerin gözenekli yüzeye sahip olan katı bir adsorbanın yüzeyinde birikmesidir. Bu birikim adsorban ve adsorbat arasındaki enerjisel çekme kuvveti neticesinde meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan çeşitli adsorbanlar mevcuttur. Adsorbanların bir çeşidi olan aktif karbon, yüksek derecede gözenekli hale getirmek ve böylece adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlar için çok geniş bir yüzey alanına sahip kılmak üzere işlenmiş bir karbon yapısıdır. Aktif karbon, geniş ölçüde geliştirilmiş iç gözenek yapısı ile çeşitli molekülleri gaz, sulu veya su içermeyen ortamdan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılan adsorban çeşididir (Abe ve diğ., 2013).

Adsorpsiyon adsorban ve adsorbat arasındaki bağlara göre kimyasal veya fiziksel olarak iki farklı mekanizma aracılığıyla gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonu gerçekleştiren Van der Waals kuvvetleri, kimyasal bağlar veya elektrostatik etkileşimlere bağlı olmayan çözünmüş ve aktif karbon yüzeyi arasında çekici veya itici güçlerdir. Van der Waals kuvvetleri zayıf olduklarından adsorpsiyon tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonda çoğunlukla adsorpsiyon ve desorpsiyon bir denge halindedir, adsorpsiyon verimi adsorbatın konsantrasyonu ve pH'a bağlı olarak değişebilir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlar oluşur. Bu güçlü çekici kuvvetlerinden ötürü adsorpsiyon geri dönüşsüzdür. Kimyasal adsorpsiyon da sıcaklığa bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bağlanma nedeniyle adsorbat adsorbana tek bir tabakalı olarak adsorplanır (tek tabakalı adsorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyonda ise çok tabakalı adsorpsiyon mümkündür (Schoutteten, 2012).

#### **2.2.4.2. Adsorpsiyonu Etki Eden Faktörler**

##### pH

Bir kirleticinin adsorpsiyon verimi yüksek ve düşük pH'larda değişiklik göstermektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından ortamda iyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon, nötral maddeler için maksimum; yüklü türler için minimumdur. Ortam pH'ı adsorbe edilen maddenin  $pK_a$  değerinden yüksek ise adsorbat negatiftir ve negatif yüklü adsorban ile elektrostatik itme meydana gelir. Düşük pH'lı asidik ortamda aktif karbonun karbonil yüzeyine adsorplanmak suretiyle kirletici ile yarışan çözelti içindeki ek protonlar kirleticinin adsorpsiyon verimini düşürmektedir (Dabrowski ve diğ., 2005).

##### Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun tipini de karakterize etmektedir. Fiziksel adsorpsiyon düşük aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu nedenle düşük sıcaklıklarda kolaylıkla meydana gelir. Ekzotermik süreç nedeniyle fiziksel adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla azalır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiği için düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon süreci yavaş gerçekleşir. Sıcaklığın artmasıyla artan kimyasal adsorpsiyon süreci, sıcaklık belli bir seviyeye geldikten sonra ekzotermik özelliğinden dolayı tekrar yavaşlamaya başlar. Yüksek sıcaklıklarda, esas olarak kimyasal adsorpsiyon gözlenirken, normal çalışma sıcaklıklarında her iki süreç eşzamanlı gerçekleşmektedir (Schoutteten, 2012).

##### Adsorban özellikleri

Aktif karbonun adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler adsorban yüzey alanı, gözenek yapısı, yüzey kimyasal özellikleridir. Yüzey kimyasal özellikler aktif karbonun üzerinde bulunan fonksiyonel gruplara göre değişmektedir ve bu grupların kalitesi ve miktarı arasındaki fark adsorpsiyon özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Endüstriyel kullanımda aktif karbonun ana hedefi olan ağır metaller, temel olarak fonksiyonel gruplar üzerinde adsorbe edilir ve adsorpsiyon kapasitesi de fonksiyonel grupların sayısı ile artar (Abe ve diğ., 2013).

### Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyona etki eden faktörler arasında adsorbat özellikleri olarak, adsorbatın  $pK_a$  değeri, fonksiyonel gruplar, polarite, molekül ağırlığı, boyutu ve adsorbat konsantrasyonu yer almaktadır (Dabrowski ve diğ., 2005). Hidrofobik özellikleri ne kadar kuvvetliyse adsorban yüzeyine tutunma eğilimi o kadar fazla olmaktadır. Dolayısıyla, inorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı daha az adsorplanmaktadırlar. Polar bir çözünen madde daha polar adsorbanı tercih etmektedir (Vergili, 2006).

#### **2.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorban tarafından tutulan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir. Langmuir modeli, mükemmel adsorban yüzeyine sahip tek tabakalı molekül adsorpsiyonu için ideal bir modeldir. Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır.

Kesikli sistemde adsorban ile suyun/atıksuyun belirli bir süre çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmasından sonra absorbans tarafından tutulan madde miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır (Vergili ve Barlas, 2009):

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

Burada  $q_e$  birim absorbans tarafından tutulan madde miktarını (mg/g),  $C_0$  başlangıç konsantrasyonunu (mg/L),  $C_e$  denge konsantrasyonunu (mg/L),  $V$  deneyde kullanılan çözelti miktarını (L),  $W$  deneyde kullanılan adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

Giderim yüzdesi,  $R$  ise kesikli deneylerden aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$R = \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] 100 \quad (2.2)$$

#### **Langmuir izotermi**

İki parametrelili Langmuir Modeli'ne göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif sorpsiyon merkezi vardır ve her alıcı noktanın sadece bir molekülü adsorplayarak yüzeyinde bir molekül

kalınlığında tek tabaka oluşacağını varsaymaktadır. Langmuir izoterminde, yüzeyde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaz (Foo ve Hameed, 2010).

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.3)$$

$K_L$  = Sorbantın sorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg).

$Q^0$  = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, sorbanın birim ağırlığı başına sorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla iki denklem elde edilebilir. Eşitlik 2.4 ile Langmuir Tip 1 modeli ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (2.4)$$

Elde edilen (2.4) eşitliği aracılığıyla  $C_e/q_e$  e karşı  $C_e$  grafiği çizilerek Langmuir Tip 1 izotermi elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası  $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi  $1/Q^0$ 'ı verir. Sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Tablo2.5):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.5)$$

**Tablo 2.5:**  $R_L$  Değerleri.

| $R_L$ DEĞERLERİ | İZOTERM TİPİ      |
|-----------------|-------------------|
| $R_L > 1$       | Elverişli Olmayan |
| $R_L = 1$       | Lineer            |
| $0 < R_L < 1$   | Elverişli         |
| $R_L = 0$       | Tersinmez         |

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.6)$$

Elde edilen (2.6) eşitliği aracılığıyla  $1/q_e$ 'e karşı  $1/C_e$  grafiği çizilerek Langmuir Tip 2 izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası  $1/Q^0$ 'ı, eğimi  $1/K_L Q^0$ 'ı verir.

### Freundlich İzotermi

Freundlich modeli, tek tabakanın oluşumuyla sınırlı olmayan ideal ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlayan en eski bilinen model tipidir. Freundlich modeli sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için uygulanır. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2.7)$$

$q_e$  = Birim adsorban üzerine sorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  = Dengede, sorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$K_f$  = Freundlich sabiti

$n$  = Freundlich sabiti.

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla  $\log q_e$ 'e karşı  $\log C_e$  grafiği çizilerek izoterm elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (2.8)$$

Grafiğin y eksenini kesim noktası  $K_f$ 'i, eğimi  $n$ 'i verir.  $n$ , sorpsiyon şiddetini gösteren sorpsiyon derecesi olup  $K_f$ , sıcaklığa, adsorbana ve sorplanan bileşiğe bağlı olarak sorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sorpsiyon sabitidir.  $K_f$  değerinin yüksek olması adsorbanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret etmektedir.  $n$  katsayısının  $n > 0$  olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu, 1'den büyük olması aktif karbon yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir.  $n$ , sıfıra ne kadar yakın bir değer olursa yüzey o kadar heterojen bir yapıya sahiptir.  $n$  katsayısının 1'den küçük olması kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 2.2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

##### Lagergren birinci derece kinetik modeli

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede kullanılan birkaç kinetik model vardır. Lagergren birinci dereceden model, şu şekilde ifade edilmiştir (Lagergren, 1898).

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Burada;

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

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

$q_t$  : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

t: Zaman (dk)

Denklem 2.8,  $t_0 = 0$ ,  $t = t$ ,  $q_0 = 0$  ve  $q_e = q$  sınır değerleri için doğrusallaştırıldığında denklem 2.10 elde edilir. Grafik t'ye karşı  $\ln(q_e - q_t)$  değerleri alınarak çizilmekte ve  $k_1$  ile  $q_e$  değerleri elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2.10)$$

#### Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

İkinci dereceden hız sabiti,  $k_2$  başlangıç sorpsiyon hız sabitini hesaplamak için kullanılır.

$$h = K_2 \cdot q_e^2 \quad (2.11)$$

İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli şu şekilde ifade edilmiştir:

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

Denklem 2.12,  $t_0 = 0$ ,  $t = t$ ,  $q = 0$  ve  $q_e = q$  sınır değerleri için integre edildiğinde denklem 2.13 elde edilir.  $t/q_t$  'ye karşılık t çizilirse kayma miktarı  $1/K_2 \cdot q_e^2$ , eğim ise  $1/q_e$  olur.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

Burada;

$q_e$ : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir zamanda adsorbentin yüzeyi üzerinde iki değerlikli metal iyonlarının miktarı (mg/g)

$K_2$ : Adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)

t: Temas süresi (dk)

### **2.3. AKTİF KARBONUN REJENERASYON YÖNTEMLERİ**

Aktif karbon, geleneksel olarak karbonizasyon ve aktivasyon gibi iki aşamalı bir süreçle üretilir. Ticari aktif karbonun aşırı fiyatı nedeniyle, tarım ve ağaç endüstrisinden elde edilen

konvansiyonel atıklar ve belediye ve sanayi faaliyetlerinden elde edilen atıklar gibi diğer düşük maliyetli malzemeler aktif karbon üretiminde öncü olarak kullanılmıştır. Ancak daha ucuz alternatifler önerilmesine rağmen, ticari aktif karbon, adsorpsiyon kapasitesi açısından hala üstünlük göstermektedir (Leong ve diğ., 2017).

Doymuş aktif karbonlar düzenli depolama alanlarına ya da bertarafa gönderiliyordu. Ancak, toprak altına serilmiş doymuş aktif karbonun toprak kirliliğine neden olması ve hatta kirleticilerin yağmur suyuyla beraber yer altı suyuna karışarak insan sağlığına zararlarının tespit edilmesiyle, çevresel standartlar daha da sıkılaşmaya başlamıştır. Sıkı çevresel standartlar nedeniyle, aktif karbonun kullanımı ile ilgili çeşitli çevre dostu yöntemler geliştirilmeye başlandı. Bu yöntemlerden biri aktif karbonun geri kazanımıdır. Aktif karbonun geri kazandırılarak yeniden kullanımı daha az atık oluşturma, yeni aktif karbon üretmek ve kullanmaktan oluşan sera gazı emisyonunu azaltma, şirketlerin işletme maliyetini azaltma ve emisyon izin seviyelerine ulaşmada sürdürülebilir bir yaklaşımdır.

Aktif karbonun rejenerasyonunda termal, kimyasal, buharla, mikrodalgayla, ıslak oksidasyon işlemleriyle, elektrokimyasal yollarla rejenerasyon ve biyolojik rejenerasyon (biyorejenerasyon) gibi yöntemler kullanılmaktadır (El Gamal ve diğ., 2017). **Termal rejenerasyon** basit bir rejenerasyon yöntemidir, ancak enerji ve zaman alıcı bir yöntemdir ve önemli miktarda karbon kaybına neden olur. Tehlikeli yan ürünler de üretilir ve ürünün doğal özellikleri üzerinde olumsuz etkilerin ortaya çıkma eğilimi her zaman vardır. Ayrıca, farklı kimyasal bileşiklerin adsorpsiyonu ve termal arıtım sırasında karşılıklı reaksiyonları, ayrıca aktif karbonun üretimi ve kaynağı ile ilgili farklı koşullar, yüksek sıcaklık rejenerasyonu sırasında aktif karbonun davranışını tahmin etmeyi zorlaştırmaktadır. **Kimyasal rejenerasyon**, belirli özel kimyasal reaktifler, adsorbatların desorbe edilmesi veya ayrıştırılması için kullanılmaktadır. Asit ve alkali reaktifler adsorplanmış kirleticilerin reaktiflere olan ilgisine göre kullanılır, kimyasal rejenerasyon ayrıca kirletici türüne ve adsorbanların kimyasal reaktiflerle çözünürlüğüne ve reaktivitesine bağlıdır. Bu yöntemde kirleticiler kimyasal olarak uzaklaştırıldıktan sonra, reaktiflerin rejenere aktif karbonu geri kazanmak için çıkarılması gerekir. **Mikrodalga rejenerasyon** sürecinde, karbon malzemeleri iyi bir mikrodalga emici olmalıdır. Burada sağlanan enerji doğrudan karbon yatağına nüfuz eder. Mikrodalga enerjisi aktif karbon yatağında ısıya dönüştürülür. Mikrodalga rejenerasyonu geleneksel rejenerasyon işlemlerine kıyasla daha az enerji gerektirir ve kullanılmış karbonun adsorpsiyon kapasitesi açısından daha

iyi bir şekilde geri kazanılmasına yol açar. **Islak oksidasyon rejenerasyonu** sırasında tüketilen aktif karbon, sulu bir çözelti içinde süspanse edilir, 150–200°C ısıtılır ve çözeltiye 10-50 bar oksijen beslenir. Karbon rejenerasyon mekanizması, su ile yer değiştiren kirletici maddelerin desorpsiyonunu içerir. Sulu faza desorbe edilmiş kirletici maddeler oksijen gazı ile oksitlenir. Aktif karbonun **elektrokimyasal rejenerasyonu**, düşük sıcaklık ve gereksiz kimyasallara ihtiyaç duymaması gibi bazı avantajlara sahiptir. İşlem sırasında, adsorbe edilen organik kirletici maddeler indirgenir ve aktif karbonun yapı bütünlüğü ve özellikleri etkilenmez. Aktif karbonların elektrokimyasal rejenerasyon mekanizmaları, elektro-oksidadasyon gibi süreçleri içerir. Kirletici maddeler türlerin yüküne ve polaritesine bağlı olarak elektrotlar üzerinde oksitlenir veya indirgenir. Bu işlemde, elektrokimyasal oksidadasyon, kirletici maddeleri karbondioksite ve suya dönüştürür (El Gamal ve diğ., 2017).

### 2.3.1. Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu

#### 2.3.1.1. Biyorejenerasyon Tanımı ve Mekanizması

*Biyorejenerasyonun Tanımı:* Biyorejenerasyon, kirlenmiş aktif karbonun yeniden kullanılabilmesi için, daha önce adsorplanan organik kirleticilerin bakteriler tarafından degradasyonu yoluyla adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesi olarak tanımlanabilmektedir (Jonge ve diğ., 1996a).

Biyorejenerasyon, kirleticiye doymuş aktif karbona (AK) aktif çamurun eklenmesiyle kesikli olarak ya da biyolojik arıtma süreci sırasında aktif karbon ile mikrobiyal toplulukların oluşturduğu biyolojik aktif karbonun (BAK) sürekli işletilmesiyle gerçekleştirilebilir (eş zamanlı adsorpsiyon ve biyolojik degradasyon-rejenerasyon) (Aktaş ve Çeçen, 2007).

Kesikli biyorejenerasyon sistemleri, doymuş aktif karbonun kesikli sistemlerde adsorplanan maddelerin desorpsiyonu ve biyodegradasyonu ile rejenere edilmesini ifade eder (Aktaş ve Çeçen, 2007). Kesikli biyorejenerasyon sistemlerinde aktif karbonun doyurulması ve biyorejenerasyonu birbirinden bağımsız iki ayrı sistemde gerçekleşir. Aktif karbon önce kirletici madde ile doyurulur, daha sonra doymuş aktif karbona biyokütle eklenerek nutrient ve çözünmüş oksijenin varlığında aktif karbonun biyorejenerasyonu gerçekleşir.

Eş zamanlı biyorejenerasyon sistemlerinde adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyorejenerasyon aynı sistemde gerçekleşir. Adsorpsiyon hızı degradasyon hızından yüksek olduğu durumlarda, adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir, bir yandan da kirleticilerin bakteriler tarafından

degradasyonu da devam eder. Hem adsorpsiyon hem degradasyon neticesinde sistemde kirletici madde kaynağı azalır, aktif karbon yüzeyi ile sıvı faz arasında konsantrasyon gradyanı oluşur ve desorpsiyon hızı yükselmeye başlar. Desorpsiyonun gerçekleşmesiyle beraber sıvıya salınan maddeler bakteriler tarafından tüketilerek degradasyon hızı da artmaya başlar. Birçok araştırmacı toz aktif karbon ilaveli biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde adsorpsiyon, biyodegradasyon ve biyorejenerasyonun aynı sistemde beraber gerçekleştiğini ifade etmiştir (Aktaş ve Çeçen, 2007). Eş zamanlı biyorejenerasyon sistemlerinde hem adsorpsiyon hem desorpsiyon hem biyorejenerasyon aynı sistemde beraber gerçekleştiği için biyorejenerasyonun belirlenmesi zordur.

Kesikli biyorejenerasyonun; besinlerin ve çözünmüş oksijenin kullanılabilirliği, birçok kalıcı organik maddenin bulunması, kısa hidrolik bekletme süresi ve işletme zorlukları vb. gibi nedenlerle, aktif karbon ilaveli biyolojik arıtma sistemlerinde meydana gelen biyorejenerasyona (eş zamanlı biyorejenerasyon) göre daha kolay olduğu- belirtilmiştir (Kolb ve Wilderer, 1997; Goeddertz ve diğ., 1988).

Klimenko ve diğ. (2004)'ne göre, etkili bir biyorejenerasyonun gerçekleşmesi için, aşağıdaki mikrobiyolojik ve teknolojik ön şartların hazırlanması gerekmektedir: (i) adsorbatı tek karbon kaynağı olarak kullanabilen biyokütlenin varlığı, (ii) adsorbatın metabolizması için gerekli olan mineral bileşenlerin (azot, fosfor, sülfür vb.) varlığı, (iii) mikroorganizmaların faaliyetleri için optimum şartlar (sıcaklık, pH, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, vb.) ve (iv) mikroorganizmaların ve adsorbatın arasındaki optimum konsantrasyon oranı. Biyorejenerasyon prosesi, adsorplanan maddenin desorplanabilirliği ve biyodegradasyonunu gerektirmektedir (Jonge ve diğ., 1996a).

Biyolojik aktif karbon (BAK) sistemi biyorejenerasyon yoluyla aktif karbonun kapasitesini yenileyerek işletme süresini uzatıp, maliyeti düşürebilmektedir. Biyorejenerasyon; mikroorganizmaların doğasını çevresel koşulları ve aktive karbon yüklemesini değiştirerek optimize edilebilir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

**Biyorejenerasyonun Mekanizması:** Litaratürlerde aktif karbon biyorejenerasyon mekanizması hakkında iki teoriden bahsedilmektedir. Biyorejenerasyon teorilerinden biri, aktif karbon yüzeyi ve sıvı arasındaki konsantrasyon gradyanı yoluyla desorplanan kirleticilerin biyodegradasyonu olarak kabul edilmektedir. Bu teoriye göre, biyolojik aktivitesinden dolayı

sıvıdaki konsantrasyonun düşmesine takiben, aktif karbon yüzeyinin konsantrasyonu denge konsantrasyona göre daha fazla artar. Neticede, adsorplanan organik maddeler, aktif karbon yüzeyi ve sıvı faz arasındaki konsantrasyon farkıyla suya salınır (Jonge ve diğ., 1996; Schultz ve diğ., 1984; Kim ve diğ., 1997). Organik maddeler sıvı faz ile aktif karbon arasında dağılarak denge halini oluşturmaktadır. Mikroorganizmalar sıvı fazdaki salınan organik maddeleri tüketmeye başladığında, bu denge bozulmakta ve desorpsiyonu meydana getirerek sıvı faza kısmen organik madde takviyesi yapmaktadır. Bu biyorejenerasyon işlemi tüm adsorplanan maddeler degrede olana kadar devam etmektedir. Konsantrasyon gradyanı, sürekli bir biyodegradasyon söz konusu ise gerçekleşir. Biyodegradasyon, mikrobiyal popülasyon yapısı, substratın adsorplanabilirliği ve desorplanabilirliği gibi birkaç tane faktöre bağlıdır (Vinitnantharat ve diğ., 2001). Konsantrasyon gradyanı ile beraber, sıvıdaki adsorbat ve aktif karbon gözeneklerindeki adsorbat molekülleri arasındaki Gibbs serbest enerjinin biyorejenerasyon işlemini gerçekleştiren itici güç olduğu öngörülmektedir (Klimenko ve diğ., 2002).

Biyorejenerasyon teorilerinden bir diğeri ise, hücre dışı enzimlerin faaliyetleri sonucu meydana gelen organik maddelerin desorpsiyonudur. Bu teoriye göre, biyorejenerasyon mekanizması hücre dışı enzim faaliyetini de içermektedir (Kim ve diğ., 1997; Sirotkin ve diğ., 2001). Hücre dışı enzimleri içeren bu teoriye göre, mikrometre boyutundaki bakteriler nanometre boyutundaki aktif karbonun gözeneklerine nüfuz edemediği için, bakteriler tarafından sıvıya salınan enzimler kolayca aktif karbonun gözeneklerine difüze olarak adsorbatla reaksiyona girer. Enzimler adsorbatla reaksiyona girmeden aktif karbona adsorbe olabilir (Li ve diğ., 1983). Neticede, adsorbatın hidrolitik bozunması meydana gelebilir. Buna ek olarak, adsorbat enzimle reaksiyona girdikten sonra adsorplanabilirliği zayıflayabilir ve neticede daha fazla desorpsiyon gerçekleşir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

Bir başka görüş daha mevcuttur. Enzim boyutu mikrometreden daha büyük olduğu için enzimatik reaksiyon gerçekleşemez. Bu görüşe göre, enzimlerin aktif karbon gözeneklerinde katalizör olarak aktif hareket edebilmesi için, aktif karbon gözeneginin enzim boyutundan 3 kat daha büyük olması gerektiği öne sürülmektedir (Xiaojian ve diğ., 1991).

Diğer araştırmacılar, aktif karbon gözeneklerinin adsorbat tarafından işgal edildiği için biyorejenerasyonun gerçekleşemeyeceğini ifade etmektedir (Klimenko ve diğ., 2002; Aktaş ve Çeçen, 2006). Diğer bir görüşte ise, toz aktif karbonun yüzeyinde biyofilm oluştuğu için

makroporlar bakteriler tarafından işgal edilirken mikroporlarda enzimlerin bulunduğu söylenmektedir (Scholz ve Martin, 1997).

Hücre dışı enzimlerin aktif karbonun mikroporlarına ulaşamaması nedeniyle, enzimatik aktivitenin gerçekleşemediği ancak, mezo- ve makroporlarda enzimatik aktivitenin gerçekleşebildiği ifade edilmektedir. Önceden, bazı araştırmacılar, hücre dışı enzimlerin molekülleri kırma yeteneğinin olmadığını, dolayısıyla, por gözeneklerinde degradasyonun söz konusu olamayacağını ileri sürmüştü (Benedek ve diğ., 1980). Buna karşın, büyük hidrolitik enzimlerin por gözeneklerine difüze etmesinin yavaş olduğu dolayısıyla, enzimatik biyorejenerasyon mekanizmasının oldukça yavaş olduğu önerilmektedir (Andrews ve Tien, 1980).

#### ***2.3.1.2. Biyorejenerasyonun Belirlenmesinde DeneySEL Aşamalar***

Aktif karbonun kesikli biyorejenerasyonun belirlenmesinde 5 aşamalı deneySEL çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar, aktif karbon doyurma, biyorejenerasyon süreci, post-adsorpsiyon, aktif karbon desorpsiyonu, kirleticilerin çamura adsorpsiyonudur.

**Aktif Karbon Doyurma:** Aktif karbon doyurma aşamasında uygun dozdaki aktif karbon kirletici maddenin aşırısı ile uygun temas süresi boyunca kirletici madde ile temas ettirilerek doymuş aktif karbon elde edilir. Aktif karbon yüzeyi ile sıvı faz arasında konsantrasyon gradyanı oluşturarak biyorejenerasyonun önemli mekanizmalardan biri olan desorpsiyonun gerçekleşmesi için, aktif karbonun maksimum kapasitesi kirletici tarafından kullanılmalıdır.

**Biyorejenerasyon Süreci:** Aktif karbonun biyorejenerasyon süreci aşamasında, doymuş aktif karbon ile belli miktarda aerobik aktif çamur, besi maddesi ve kolay parçalanabilen organik maddenin varlığında saf suda havalandırılmalı olarak karıştırılır. Hidrolik bekletme süresi karbon gözeneklerinden desorbe olan kirletici madde konsantrasyonu dengeye gelene kadar devam eder.

Aktif karbon yüzeyindeki substrat konsantrasyonu artışı, karbon yüzeyi üzerindeki biyolojik büyümeyi uyarır ve aktif karbonu rejenere eder. Biyorejenerasyon mekanizması, substratın konsantrasyon gradyanı ve enzim aktivitesi ile gerçekleşen desorpsiyonuna, substratın adsorbe edilebilirliği ve adsorpsiyonun tersinirliği gibi bir dizi faktöre ve mikrobiyal topluluğun yapısıyla ilişkili olarak biyolojik bozunmaya bağlıdır (Vinitnantharat ve diğ., 2001).

Biyolojik parçalanmaya dirençli ya da zor parçalananan maddelerinin parçalanmasını sağlayan koşullar son derece önemlidir. Bunlardan en önemlisi, bu maddelerin kometabolik (kolay parçalananan maddelerle beraber) parçalanmasının sağlanmasıdır.

**Post-adsorpsiyon:** Post-adsorpsiyon, biyorejenere olmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla yapılan adsorpsiyon işlemidir. Aktif karbonun biyorejenerasyon yüzdesini hesaplayabilmek için post-adsorpsiyon deney koşullarının taze aktif karbonun adsorpsiyon deney koşulları ile aynı olması gerekmektedir.

**Desorpsiyon:** Desorpsiyon aşamasında, kirletici madde ile doyurulmuş aktif karbon adsorpsiyon koşulları ile aynı koşullarda saf su ile temas ettirilir. Bu aşamada, doymuş aktif karbonun yüzeyi ile sıvı faz (saf su) arasındaki konsantrasyon farkı sayesinde desorpsiyon gerçekleşir.

Doymuş aktif karbon ve biyokütlenin temas ettirildiği biyorejenerasyon sisteminde, aktif karbon yüzeyindeki kirleticilerin konsantrasyon farkı ve enzimlerin etkisi ile suya salındığı ve sıvı fazda bulunan biyokütlenin salınan kirleticileri tükettiği, tükettikçe konsantrasyon gradyanı oluştuğu ve konsantrasyon gradyanı oluştuğunda mikrokirleticilerin suya salınımının devam etmesi söz konusu olduğu için, biyorejenerasyonu belirlemek amacıyla yapılan kesikli desorpsiyon aşamasında da kümülatif bir desorpsiyon söz konusudur.

Desorpsiyon biyorejenerasyonun önemli bir aşaması olduğundan, desorpsiyonu etkileyen tüm koşullar (örneğin, kirleticilerin tersinirliği, aktif karbonla kirletici arasındaki bağ kuvveti, pH, sıcaklık, kirleticinin hidrofobik-hidrofilik özellikleri gibi), aynı zamanda biyorejenerasyonu da etkilemektedir. Adsorbe edilen madde tersinirli bir madde değilse, desorpsiyon gerçekleşemez. Dolayısıyla, biyorejenerasyon da gerçekleşemez. Geri dönüşü olmayan adsorpsiyona histerisis veya tekillik adı verilmiştir (Aktaş ve Çeçen, 2006).

**Çamura adsorpsiyon:** Aktif çamurun da adsorpsiyon özelliği bulunmaktadır (Radjenovic ve diğ., 2009; Ternes ve diğ., 2005; Kabak ve Başbüyük, 2009). Biyorejenerasyon reaktöründen alınan biyolojik aktif karbon, post-adsorpsiyona tabi tutulduğunda, adsorpsiyon işlemini sadece aktif karbon değil, aktif karbonla karışan aktif çamur da yapmaktadır. Ancak, sadece adsorpsiyon kapasitesi söz konusu olduğundan, post-adsorpsiyona tabi tutulan aktif çamurun aktivitesi engellenmelidir. Aktif karbon ve aktivitesi engellenmiş aktif çamur karışımının post-adsorpsiyonda adsorpladığı substrat miktarı, rejenere olmuş aktif karbonun adsorpladığı

kirletici madde miktarından daha fazla olmaktadır. Bu, çamurun adsorpsiyon özelliğinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, aktif karbon biyorejenerasyonunu belirlemede kirletici maddenin çamura adsorpsiyon deneyi önemli bir aşamadır.

Çamurun adsorpsiyon özelliği tespit edilen birçok kaynaklar da mevcuttur. Ternes ve diğ. (2004),  $\log K_{ow}$  değeri 3'den büyük olan antibiyotiklerin başlıca giderim mekanizmasının çamura sorpsiyon olduğunu ifade etmiştir. Eritromisin  $\log K_{ow}=3,06$  olan bir antibiyotiktir. Bu nedenle, düz levha sünger MBR(FS-MBR) sistemlerinde biyoakümülyasyon ile giderimi daha yüksek olmuştur (Nguyen ve diğ., 2017). Sipma ve diğ., (2010) makalesinde Siprofloksasinin yüksek  $K_d$ , 1500 L kg SS<sup>-1</sup> değeri ile kayda değer bir adsorpsiyon özelliğine sahip olduğunu ifade etmiştir. Biyolojik arıtma sistemlerinde biyolojik bozunma ve sorpsiyon, antibiyotiklerin giderilmesinde iki ana yoldur (Verlicchi ve diğ., 2012). Sorpsiyon ile giderim oktanol-su ayırma katsayısı  $\log K_{ow}$  ve çamur adsorpsiyon katsayısı ( $\log K_d$ ) ile ölçülen hidrofobikliğe bağlıdır (Tiwari ve diğ., 2017). Tadkaew ve diğ. (2011),  $\log K_{ow}$ 'un hidrofobik sorpsiyonunu değerlendirmek için kullanılabileceğini, hatta, giderim etkinliği ile oktanol-su ayırma katsayıları ( $\log K_{ow}$ ) arasında açık bir korelasyonun mevcut olduğunu belirtmiştir.

### **2.3.1.3. Biyorejenerasyona Etki Eden Faktörler**

**Adsorpsiyon Tersinirliği:** Biyorejenerasyona etki eden faktörlerin en önemlisi adsorpsiyon tersinirliğidir. Adsorpsiyon tersinirliği, aktif karbon ve substrat arasındaki ilişkiye bağlıdır. Adsorpsiyon tersinirliği, Van der Waals kuvvetleri ve/veya adsorpsiyon bölgelerinde meydana gelen komplekslerinin zayıf elektrik yükü transferinin bir sonucudur (Yonge ve diğ., 1985). Moleküllerinin, karbon yüzeyinin aktif bölgelerindeki spesifik fonksiyonel gruplara yüksek enerji ile kovalent bağlanması desorpsiyon ile ters orantılıdır. (Ha ve Vinitnantharat, 2000). Yüzey fonksiyonel grup ve adsorbatın türüne bağlı olarak, aktif karbona kuvvetli bağlanan bir bağ yüksek enerjiyi kıramadığı için desorpsiyona karşı direnç gösterebilir. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon, tersinir olmayan adsorpsiyonu mantıklı bir şekilde açıklayabilir (Yonge ve diğ., 1985). Klimentko et al. (2002) adsorbatın Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisinin ( $-\Delta G^0_{ads}$ ) ne kadar büyük olursa biyorejenerasyonun o kadar düşük olduğunu tespit ederek adsorpsiyon enerjisinin, adsorpsiyon tersinirliği ve biyorejenerasyonunu etkileyen önemli bir faktör olduğuna işaret etmektedir.

**Substrat Biyodegradasyonu:** Substratın biyodegradasyon özelliği biyorejenerasyonu etkileyen bir diğer önemli faktördür. Çünkü biyorejenerasyonun gerçekleşebilmesi için desorpsiyon ve

biyodegradasyon ön şarttır. Biyolojik olarak kolay parçalanabilen bileşiklerin desorpsiyonu biyolojik rejenerasyona ve dolayısıyla aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesine yol açacaktır. Ancak, biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklerin geri dönüşsüz adsorpsiyonu, adsorpsiyon potansiyelini gereksiz yere kullanmak ve aktive edilmiş karbonun ömrünü kısaltmak demektir (Jonge ve diğ., 1996b). Zor parçalanabilen bileşiklerin de bakteriler tarafından biyodegradasyonu mümkündür ancak, çamur yaşını uzun tutmak gerekmektedir.

**Substrat Tipi:** Farklı substratların biyorejenerasyon verimi de farklılık göstermektedir. Substratın hidrofobik-hidrofilikleri, iyonik yük gibi özellikleri adsorpsiyonu ve desorpsiyon derecesini etkiler, dolayısıyla biyorejenerasyonu da etkiler. Klimenko ve diğ. (2002), daha küçük Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi olan fenollerin ( $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) biyorejenerasyonunu, nötral ve anyonik yüzey aktif maddelere göre daha verimli bulmuştur. Aktaş ve Çeçen (2007), 2-klorofenolün fenol ile karşılaştırıldığında düşük tersinirliği ve biyolojik olarak zor parçalanabilirliği ile biyorejenerasyonun daha az olduğunu belirlemişlerdir.

**Karbon Gözenek Yapısı:** Karbon gözenek yapısı da biyorejenerasyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çünkü mikro gözeneklere sahip aktif karbonun gözeneklerine büyük moleküllü mikroorganizmalar ve enzimler giremez. Dolayısıyla, aktif karbona adsorbe olan kirleticiler için enzimlerin gözeneklere girip adsorpsiyon enerjisini kırması mümkün olamamaktadır. Aksine, gözenek çapı daha büyük olan aktif karbonların gözeneklerine enzimler rahatlıkla girebilmekte böylece, adsorplanan maddenin biyodegradasyonu enzimler sayesinde gerçekleşebilmektedir. Klimenko ve diğ. (2003), mezo gözenekli bir aktif karbonun, mikro gözenekli aktif karbona göre daha verimli bir şekilde biyorejenere olduğunu tespit etmişlerdir.

**Karbon Aktivasyon Türü:** Aktif karbonun aktivasyon prosesi aktif karbonun bazı özelliklerini belirlediği için aktif karbonla ilgili tüm işlemleri etkilemektedir. Aktaş ve Çeçen (2006), termal olarak aktive edilmiş karbona göre kimyasal olarak aktive edilmiş karbonun yüksek adsorpsiyon tersinirliğini ve biyorejenerasyonunu tespit etmişlerdir. Kömürden termal olarak aktifleştirilmiş toz aktif karbonların, kimyasal olarak aktive edilmiş ahşap esaslı granül aktif karbonlara kıyasla daha büyük derecede tersinir olmayan bir adsorpsiyon sergilediği saptanmıştır (Yonge ve diğ., 1985). Bu nedenle, TAK karakterizasyonundan ziyade aktivasyon yöntemi ve /veya ham madde kaynağı adsorpsiyon özelliklerine daha fazla etki etmektedir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

**Aktif Karbonun Fiziksel Yüzey Özellikleri:** Mikroorganizmalar sadece aktif karbonun yüzeyinde hareket ettikleri için aktif karbonun fiziksel özelliklerinin kirleticilerin biyodegradasyon verimine etkisi düşük olabilir. Ancak, gözenek çapı gibi bazı özellikler kirleticilerin aktif karbondan kolaylıkla ayrılması için belli bir oranda etki gösterebilir. Morinaga ve diğ. (2003), çeşitli tipteki aktif karbonların mikroorganizmaların aktivitesine olan etkisini araştırmıştır. Aktif karbonun Brunauer-Emmett-Teller (BET) özgül yüzey alanı, toplam yüzey asiditesi, fonksiyonel grupları, yüzey yükü, sıfır yük noktasındaki pH değeri ( $pH_{pzc}$ ), iyot sayısı, metal konsantrasyonu, elektrik direnci ve serbest radikal konsantrasyonu gibi fiziksel özelliklerin biyolojik aktivite ile ilişkisi olmadığını tespit etmişlerdir. Ancak bazı araştırmacılar (Jonge ve diğ., 1996b) aktif karbonun por dağılımının desorpsiyon kinetiğine etki gösterdiğini ileri sürmüştür.

**Desorpsiyon Kinetiği:** Biyorejenerasyonun mekanizmalarından biri desorpsiyondur. Bu nedenle, desorpsiyon hızı biyorejenerasyonun hızını önemli ölçüde belirlemektedir. Biyorejenerasyon işlemi gerçekleşirken desorpsiyonu kısıtlayan durumları göz önünde bulundurarak substratın sıvı faza difüze edilmesi için uygun işletme koşulları sağlanmalıdır. Desorpsiyon hızı kültür koşullarına, sıvı dinamiklerine, mikroorganizmaların metabolik aktivitesine ve karbon parçacıklarının türü ve yoğunluğuna bağlıdır (Abu-Salah ve diğ., 1996).

**Substrat-Karbon Temas Süresi:** Eş zamanlı biyorejenerasyon sistemlerinde adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyorejenerasyon işlemi aynı sistemde gerçekleştiği için adsorpsiyondan sonra desorpsiyonun tam anlamıyla gerçekleşebilmesi için substrat-karbon temas süresini uzun tutmakta fayda vardır. Çünkü, desorpsiyonun yüksek olması biyorejenerasyonun verimini etkilemektedir. Kesikli sistemlerde biyorejenerasyon süresinin uzun tutulması hem desorpsiyon hem substratın biyodegradasyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Goeddertz ve diğ. (1988), biyolojik rejenerasyon süresinin 24 saatten 96 saate çıkartılması, reaktörlerdeki uçucu askıda katı madde konsantrasyonuna (MLVSS) bağlı olarak biyolojik rejenerasyonun da yaklaşık %10-60'dan %60-75'e yükselmesine neden olduğunu ifade etmiştir.

**Konsantrasyon Gradyanı ve Aktif Karbon Doygunluğu:** Biyorejenerasyon olayı aktif karbon doygunluğu ile de ilişkilidir. Aktif karbon daha düşük konsantrasyondaki madde çözeltisi ile beslendiği zaman aktif karbona adsorplanan yük de düşük olur. Dolayısıyla, sıvı faz ile arasında çok büyük bir konsantrasyon farkı oluşmamaktadır. Bu da desorpsiyonun düşük seviyede gerçekleşmesine ya da gerçekleşmemesine neden olur. Üstelik aktif karbon düşük

konsantrasyonda beslendiği için doygunluğa ulaşamaz. Aktif karbonun hala bir adsorpsiyon kapasitesi bulunmaktadır ve adsorpsiyon Gibbs enerjisi yüksektir. Bu nedenle, biyorejenerasyon verimi de desorpsiyona bağlı olarak düşer. Caldeira ve diğ. (1999), biyorejenerasyondan önceki aktif karbon doyurma işleminde, 4-klorofenol konsantrasyonunu yükseltince biyorejenerasyon veriminin de yükseldiğini tespit etmiştir.

**Biyokütle Konsantrasyonu:** Biyorejenerasyonun mekanizması olarak enzim aktivitesi de söz konusudur. Bu nedenle, reaktörde yeterli miktarda biyokütlenin bulunması yeterli miktarda enzim salgılamasına neden olur. Aktif karbon partiküllerini saran mikroorganizmalar enzimler sayesinde substratı tüketir ve buna bağlı olarak rejenerasyon verimi de artar. Goeddertz ve diğ. (1988), reaktördeki askıdaki katı madde (MLSS) konsantrasyonu 126 mg/L'den 963 mg/L'ye yükselttiğinde biyorejenerasyonun 24 saatin sonunda %10'dan %60'a yükseldiğini belirtmiştir.

**Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu:** Havalandırmalı biyorejenerasyon sistemlerinde yeterli çözünmüş oksijen konsantrasyonu çok önemlidir. Çünkü, kirleticilerle yüklü olan aktif karbon bakteriler tarafından rejenere edilecektir. Havalandırmalı biyolojik sistemlerde bakterilerin aktivitesini yükseltmek için çevre koşullarını uygun seviyede tutmak gerekmektedir. Yeterli miktarda çözünmüş oksijenin bulunması bakterileri canlı ve aktif tutmak için önemli koşullardan biridir. Bakterilerin aktivitesi biyorejenerasyonu direkt etkiler. Fenol yüklü bir granül aktif karbon kolonu 9 mg/L konsantrasyonundaki çözünmüş oksijenle başarıyla biyorejenere edilmiş, ancak 4 mg/L çözünmüş oksijen ile biyorejenerasyon gerçekleşmemiştir. Bu konsantrasyon, beslenme suyundaki fenolün biyolojik olarak parçalanması için yeterli iken, fenol yüklü aktif karbonun biyorejenerasyonu için yeterli olmamıştır (Chudyk ve Snoeyink, 1984).

**Mikroorganizma Türü:** Organik madde degradasyonunda birçok tür mikroorganizma bulunur. Ancak, farklı mikroorganizmaların farklı organik maddeler için giderim verimi farklılık gösterebilir. Organik madde gideriminde mikroorganizmaların spesifik ve kültür halde olması performansı yükseltmektedir. Örneğin, atrazin yüklü bir granül aktif karbon (GAK) biyoreaktörünün, indirgeyici bakteri *Rhodococcus rhodochrous* ile aşılması reaktörün yatak ömrünü, aktif karbonun biyorejenerasyonu yoluyla önemli derecede uzatmıştır (Jones ve diğ., 1998).

**Substrat Degradasyon Yan Ürünleri:** Aktif karbon bakteriler tarafından biyorejenere olmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesi rejenere olduğu kadar kullanılamayabilir. GAK üzerinde adsorbe edilen trikloroetilen (TCE)'in %82,5 biyorejere edildiği ancak, biyorejenere olmuş aktif karbonun TCE adsorpsiyon kapasitesinin taze GAK'a göre çok düşük olduğu belirtilmiştir. Bunun, substratın bakteriler tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan yan ürünlerin aktif karbon yüzeyini tıkamış olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Nakano ve diğ., 2000). Bunu önlemek için, kirletici ile yüklenmiş aktif karbonu mikroorganizmalardan filtrelenmiş kültür ile rejenere edip, ayrı bir reaktörde mikroorganizmalara tabi tuttuğu zaman; aktif karbonun mikroorganizmaların bulunduğu reaktördeki biyorejenerasyonuna göre daha iyi performans gösterdiğini bulmuştur. Biyorejenerasyonun verimini artırmak için, aktif karbonun biyorejenerasyonu mikroorganizmaların tutularak sadece enzimlerin geçebildiği filtre sistemiyle yapılması tercih edilebilir (Hutchinson ve Robinson, 1990 a,b).

#### ***2.3.1.4. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi***

Aktif karbonun ömrünü hesaplayabilmek için, biyorejenerasyon olayını hesaba katmak gerekir. Biyorejenerasyon derecesi ne kadar yüksek olursa, aktif karbonun ömrü de o kadar uzar. Ancak, adsorpsiyon ve biyorejenerasyonun birlikte gerçekleştiği eş zamanlı sistemlerde, biyorejenerasyonun ölçülmesi zordur. Biyorejenerasyonun ölçülmesinde, adsorpsiyon ve biyorejenerasyonun ayrı ayrı iki farklı sistemde gerçekleştiği kesikli biyorejenerasyon sistemleri, sürekli sistemlerin optimizasyonuna ışık tutacaktır.

Biyorejenerasyonun ölçülmesinde literatürde birkaç yöntem bulunmaktadır. Bunlar aşağıda açıklanmıştır:

**Freundlich Adsorpsiyon Yaklaşımının Kullanımı:** Biyorejenerasyonun ölçülmesi, Freundlich adsorpsiyon katsayısı ve denge konsantrasyonu kullanılarak yapılmaktadır. Aktif karbon önce belli bir konsantrasyondaki çözelti ile karıştırılır, denge konsantrasyonu ölçüldükten sonra üstüne aşı mikroorganizma ilave edilir ve havalandırma yapıldıktan sonra belli zaman aralıklarında numune alınıp konsantrasyon ölçülür. Biyorejenerasyon süresi tamamlandıktan sonra süpernatant atılır, aktif karbon-mikroorganizma karışımı yıkanır ve mikroorganizmanın aktivitesi termal olarak engellenir. Daha sonra, sterilize edilen aktif karbon tekrar belli bir konsantrasyondaki çözelti ile temas ettirilir. Denge konsantrasyonu ölçüldükten sonra, daha önce adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen Freundlich parametreleri kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi ve şiddeti belirlenir.

**Biyorejenerasyonun Adsorpsiyon Kapasitesiyle Ölçülmesi:** Bu yöntemde, taze aktif karbon ve biyorejenere edilmiş aktif karbonun denge haldeki adsorpsiyon kapasiteleri belirlenir ve aradaki farktan biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanır.

**Solvent Ekstraksiyonu ile Doğrudan Ölçülmesi:** Aktif karbon önce belli bir konsantrasyondaki çözelti ile karıştırılarak doyurulur, çözeltide kalan denge konsantrasyonu ölçüldükten sonra aşu mikroorganizma ilave edilir ve havalandırılır. Biyorejenerasyon sırasında belli zaman aralıklarında aktif karbon alınır ve metilen klorür ile ekstraksiyonu yapılarak aktif karbon üzerinde kalan madde miktarı incelenir. Biyorejenerasyon işlemi tamamlandıktan sonra biyorejenerasyon yüzdesi aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\% \text{ Biyorejenerasyon} = 100 * (Q_1 - Q_2) / Q_1 \quad (2.14)$$

Burada,

$Q_1$  :Taze aktif karbonun adsorpladığı madde miktarı (mg)

$Q_2$  : Biyorejenerasyon sonrası aktif karbondaki kalan madde miktarı (mg)

**Adsorpsiyon-biyodegradasyon Eş Zamanlı Sistemlerde Biyorejenerasyonun Hesaplanması:**

Eş zamanlı biyorejenerasyon sistemlerinde, aktif karbon biyorejenerasyonunun ölçülmesi zordur. Bu sistemlerdeki biyorejenerasyonu gözlemlemek için, üç farklı kesikli sistem çalıştırılır: a) aktif karbon ilaveli biyolojik sistem; b) aktif karbon ilavesiz biyolojik sistem; c) abiyotik adsorpsiyon sistemi. Bu üç sistemdeki madde giderim farkı karşılaştırılarak aktif karbonun biyorejenerasyonu tahmin edilmektedir. Ancak, bu yöntemde adsorbe edilen madde mikroorganizmalara karşı toksik bir madde olmamalıdır.

**Biyodegradasyon Ürünlerin Ölçümü ile Biyorejenerasyonun Ölçülmesi:** Biyorejenerasyon, doymuş aktif karbon ile biyokütlenin birarada bulunduğu kesikli sistemlerde üretilen CO<sub>2</sub> ile de ölçülebilir. Bu yöntemde, doymuş aktif karbon santrifüjlenir ve biyokütle ortamına aktarılır. Kontrol olarak taze aktif karbon ile biyokütle karışımı, aktif karbon ilavesiz biyokütle ve biyokütle ilavesiz aktif karbon ile paralel sistemler yürütülür. CO<sub>2</sub> eğrilerinin kararlı seviyeye ulaşması büyümenin durduğuna işaret eder (Jonge ve diğ., 1996a).

**Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüsü ile Biyorejenerasyonun İncelenmesi:**

Biyorejenerasyonun incelenmesi için bir diğer yöntem, biyorejenerasyon sırasında biyolojik aktif karbonun SEM görüntüsü alınarak aktif karbonun yüzeyi ve porlarına

mikroorganizmaların bağlanıp bağlanmadığını inceleyerek biyorejenerasyonun gerçekleştiğine dair tahminler yapılabilir. Aktaş ve Çeçen (2006), çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM) analizlerini kullanarak, mikroorganizmaların toz aktif karbon partiküllerinin hem dış yüzeyine hem de iç boşluklarına bağlandığını göstermiştir.

#### **2.3.1.5. Biorejenerasyon Kinetiği**

Biyorejenerasyon olayı başlangıçta hızla gerçekleşir sonra yavaşlar ve dengeye gelir.

Biyorejenerasyon kinteği aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$dQ'/dt = -kQ' \quad (2.15)$$

$$\ln Q'/Q_1 = -kt \quad (2.16)$$

Burada,

$Q_1$ : Biyorejenerasyon başlangıcındaki aktif karbona adsorplanmış substrat miktarı (mg/g),

$Q'$ : Biyorejenerasyon sırasında t zamandaki aktif karbondaki kalan substrat miktarı (mg/g),

k: Birinci derece kinetik sabiti ( $s^{-1}$ )

#### **2.3.1.6. Mikrokirleticilerle Kirlenmiş Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu ile İlgili Çalışmalar**

Mikrokirleticilerin eş zamanlı biyorejenerasyonu ve kesikli biyorejenerasyonu ile ilgili çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Walker ve Weatherley (1998), azo boyar madde ile yüklenmiş GAK ve aktive edilmemiş kemik külünün biyorejenerasyonunu araştırmıştır. Azo boyar maddesinin düşük desorplanabilirliğine bağlı olarak, aktif karbon biyorejenerasyonunun düşük seviyede gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, aktive edilmemiş kemik külünün kültür bakterisi kullanılarak başarıyla biyorejenere edildiği rapor edilmiştir. Azo boyar maddeler bozunmaya nispeten dirençli olmasına rağmen, *Flavobacterium sp.* kültürünün azo boyar maddenin adsorpsiyon bağ kuvvetini kırarak indirgediği belirtilmiştir. SEM görüntüsü, bakterilerin GAK ve kemik külünün makro gözenek yapısını kolonize ettiklerini göstermiştir.

Klimenko ve diğ. (2003), biyolojik olarak parçalanmaya dirençli yüzey aktif maddeler ile doyurulmuş aktif karbonun *Pseudomonas* cinsi yüzey aktif madde indirgeyici bakteriler ile

biyorejenerasyonunu incelenmişlerdir. Nonyonik yüzey aktif maddenin biyorejenerasyonu, aktif karbon gözeneklerinden bağımsız olarak statik koşullar altında %20-23 civarında bulunmuştur. Nonyonik ve anyonik yüzey aktif maddeleri ile doyurulmuş mikro gözenekli aktif karbonun biyorejenerasyon verimi, dinamik koşullarda %22-95; mezo gözenekli aktif karbonun biyorejenerasyon verimi ise dinamik koşullarda %85 bulunmuştur. Buna göre, dinamik koşullar altında gerçekleşen biyorejenerasyonun, statik koşullar altında gerçekleşen biyorejenerasyona göre yüksek olduğu; biyorejenerasyonun yüzey aktif maddelerinin desorpsiyonuna bağlı olduğu ifade edilmiştir. Yüzey aktif maddenin aktif karbona adsorpsiyon özelliğinin ve adsorbanın gözenek yapısının, maddenin desorplanabilirliği ve desorpsiyon hızını belirlediği belirtilmiştir. Biyorejenerasyon verimliliğinin gözenek yapısındaki adsorbat dağılımının niteliğine bağlı olduğu bulunmuştur.

Lee ve Lim (2005), eş zamanlı adsorpsiyon ve degradasyon prosesleri ile sırasıyla fenol, p-metilfenol, p-etilfenol ve p-izopropilfenol yüklü bir TAK'ın biyorejenerasyonunu oksijen tüketim hızı kullanarak ölçmüşlerdir. Biorejenerasyon, 1200 mg/L fenol ve p-metilfenol içeren sentetik atıksuyun arıtıldığı ardışık kesikli reaktör (SBR)'deki eş zamanlı adsorpsiyon ve biyodegradasyon çalışmalarıyla da belirlenmiştir. SBR, 12 saatlik döngü süresinde doldurma, reaksiyon, çöktürme, boşaltma ve dinlenme periyotlarında sırasıyla 4; 6; 1; 0,75; 0,25 saat sürelerinde çalıştırılmıştır. Desorpsiyon yüzdesinin fenol > p-metilfenol > p-etilfenol > p-izopropilfenol sıralamasına göre azaldığı görülmüştür. Fenol yüklü TAK'ın biyorejenerasyon veriminin, p-metilfenol yüklü TAK'ın biyorejenerasyon veriminden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Putz ve diğ. (2005), biyolojik GAK kolon sistemlerinde, biyorejenerasyon sırasında biyolojik olarak parçalanabilen ve parçalanamayan organik maddeler arasındaki etkileşimi araştırmışlardır. Sürekli akışkan GAK biyorejenerasyon deneyleri biyolojik olarak parçalanabilir (benzen veya tolüen) ve biyolojik olarak parçalanamayan (perkloroetilen veya karbon tetraklorür) karışımları kullanılarak, farklı boş yatak temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Çözünmüş oksijenin yeterli olması halinde, biyorejenerasyon süreci boyunca önce parçalanabilir organik madde konsantrasyonunda zamanla azalma görülmüş; ardından aktif karbonun gözeneklerinin biyorejenere edilmesiyle zor parçalanabilir organik madde konsantrasyonunda da azalma gözlenmiştir. Biyorejenerasyon verimi, 13-17 günde %28-45,5 arasında değişmiştir. Parçalanabilir organik madde içeren aktif karbonun

biyorejenerasyonunun gerçekleşmesi ile, parçalanmayan organik maddelerin adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebileceği ortaya konmuştur.

Carballa ve diğ. (2005)'ne göre çamura absorpsiyon (emilim), bir bileşiğin alifatik ve aromatik gruplarının, çamurda bulunan yağlar ya da mikroorganizmaların lipofilik hücre zarı ile olan hidrofobik etkileşimi ( $K_{ow}$  değerine bağlı olarak) ile ilgilidir. Çamura adsorpsiyon ise, çözünmüş kimyasalların pozitif yüklü grupların mikroorganizmaların negatif yüklü yüzeyleri ile olan elektrostatik etkileşimlerini ( $pK_a$  sabiti ile karakterize edilir) ifade eder.

Aktaş ve Çeçen (2006), 2-klorofenolün adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyorejenerasyonunda aktif karbonun etkisini araştırmak üzere, termal ve kimyasal olarak aktive olmuş granül ve toz aktif karbon kullanmışlardır. Termal olarak aktive olmuş aktif karbonun kimyasal olarak aktive olmuş aktif karbona göre, 2-klorofenolü daha iyi adsorpladığı bulunmuştur. Kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbonun tersinirliğinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. 2-klorofenolün her iki aktif karbon çeşidi için fenole göre daha iyi adsorplandığı ancak, daha zor desorplandığı için tek organik madde kaynağı olması durumunda biyodegradasyonunun çok yavaş olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, 2-klorofenol biyorejenerasyonunun sadece konsantrasyon gradyanından kaynaklanan desorpsiyona bağlı olarak düşük oranda gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Aktaş ve Çeçen (2007), fenolün adsorpsiyonu, desorpsiyonu, biyodegradasyonu ve aktif karbon türünün biyorejenerasyona olan etkisini araştırmıştır. Bu amaçla, termal ve kimyasal olarak aktive olmuş granül ve toz aktif karbon kullanılmıştır. Termal olarak aktive edilmiş aktif karbonun, kimyasal olarak aktive olmuş aktif karbona göre daha iyi adsorpsiyon özelliğine sahip olduğu ancak, geri dönüşsüz adsorpsiyon özelliği sergilediği; bundan dolayı, kimyasal olarak aktive olmuş aktif karbonun tersinir özelliğine bağlı olarak daha yüksek seviyede biyorejenere olduğunu tespit etmişlerdir. Termal olarak aktive edilmiş aktif karbonun desorpsiyon özelliğinin olmamasına rağmen, fenolün biyolojik olarak parçalanması için hücre dışı enzimlerin etkisiyle bir miktar biyorejenerasyonun gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Aktaş ve Çeçen (2010), 2-nitrofenol ile yüklenmiş GAK'ın biyorejenerasyonu ile kolay parçalanabilen fenol ve zor parçalanılan 2-nitrofenolün kometabolik degradasyonunu, kimyasal ve termal olarak aktive edilmiş aktif karbonla araştırmıştır. Bu çalışma, kesikli biyorejenerasyon yöntemiyle doyurma, biyorejenerasyon, post-adsorpsiyon ve solvent

ekstraksiyonu aşamalarını kapsamaktadır. Biyorejenerasyonun ölçülmesinde, taze aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ile biyorejenerasyon sonrası adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırılarak, biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanmıştır. Desorpsiyon özelliğine bağlı olarak kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbonun biyorejenerasyonun, termal olarak aktive edilmiş aktif karbon biyorejenerasyonundan daha yüksek olduğu ortaya koyulmuştur. 2-nitrofenolün aktif karbona adsorpsiyonu oksidatif bağlanma ile olmadığı için adsorpsiyonun tersinir olduğu ve buna bağlı olarak biyorejenerasyonunun yüksek olduğu belirtilmiştir. Biyorejenerasyon kinetiği birinci derece olup, fenol için hız sabiti biyolojik parçalanabilirliğine bağlı olarak 2-nitrofenolden daha yüksek bulunmuştur. Ancak, kometabolik sistemde bu değer düşmüştür. Biyorejenerasyondan sonraki ekstraksiyonda, kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbondan fenol ve 2-nitrofenol ekstrakte edilememiş; termal olarak aktive edilmiş aktif karbondan ise fenol %0,74, 2-nitrofenol %2 oranında ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon yönteminin desorpsiyondan sonra aktif karbonda kalan substratı aktif karbondan ayıramadığı; dolayısıyla substratın aktif karbona kimyasal olarak bağlandığı sonucuna varılmıştır.

Nath ve Bhakhar (2010), aromatik hidrokarbonlar, fenolün klorlu türevleri ve sentetik organik bileşikler içeren endüstriyel atıksu ve patlayıcı maddelerle kirlenmiş yer altı sularının adsorpsiyon-biyodegradasyon prosesleriyle arıtımının amaçlandığı çalışmalarında biyorejenerasyon mekanizması, verimi ve kinetik modelini özetlemeye çalışmışlardır. Araştırmada biyorejenerasyon etkisi, adsorban üzerindeki substrat içeriğinin doğrudan belirlenmesi, karbondioksit üretiminin ve oksijen tüketiminin ölçülmesi yoluyla substrat tüketiminin dolaylı ölçümü kullanarak belirlenmiştir. Biyorejenerasyon, adsorpsiyon / desorpsiyon ve substrat degradasyonuna bağlı olarak mikrobiyal büyüme kinetiği ile modellenmiştir. Çeşitli örnek biyorejenerasyon modellerinden gelen kinetik parametreler ve bunların çözüm prosedürleri kısaca özetlenmiştir. Makalede parçacık içi kütle transfer direnci, tamamlanmamış rejenerasyon ve mikrobiyal tıkanmanın ele alınması gereken sorunlardan bazıları olduğunu, biyorejenerasyonun ticari yönlerini değerlendirmek için ayrıntılı bir teknolojik değerlendirilmenin gerekli olduğu ileri sürülmüştür.

Oh ve diğ. (2012), eş zamanlı adsorpsiyon ve biyodegradasyon prosesi ile ayrı ayrı olarak 4-klorofenol (4-CP) ve 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ile yüklü granül aktif karbonun biyorejenerasyonunu tanımlamak için adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyodegradasyon süreçlerini içeren bir kinetik model geliştirmeye çalışmışlardır. Sonuçlar kinetik modelin, farklı

granül aktif karbon dozajlarında ve çeşitli 4-CP ve 2,4-DCP başlangıç konsantrasyonlarında deney verilerini iyi karşıladığını göstermiştir. Eş zamanlı adsorpsiyon ve biyodegradasyon süreçlerinde biyorejenerasyon hızına, başlangıçtaki klorofenol konsantrasyonunun GAK dozajına oranı etki etmiştir. En hızlı biyorejenerasyon, en düşük başlangıç klorofenol konsantrasyonunda elde edilmiştir. Biyorejenerasyondaki hızın artışı, deneysel koşullar altında, klorofenol konsantrasyonunun sabit tutulup, aktif karbon dozajının artırılmasıyla belirginleşmiştir.

Wijekoon ve diğ. (2013), hidrofobik bileşiklerin ( $\log K_{ow} > 3.2$ ) gideriminde adsorpsiyonun esas mekanizma olduğunu varsaymıştır. Bununla birlikte, daha önceki çalışmalara göre, norfloksasin, oloksasin, siprofloksasin, tetrasiklin, trimetoprimin fiziko-kimyasal özellikleri düşük  $\log K_{ow}$  ve  $\log K_d$  ile belirlenmiştir. Ancak, Verlicchi ve diğ. (2012) norfloksasin, ofloksasin, tetrasiklinin  $\log K_{ow} < 2.5$  olsa da giderimin sorpsiyona bağlı olarak düşünülmemesi gerektiğini, onların düşük sorpsiyon potansiyeli sergilediğini belirtmiştir.

Kwon ve diğ. (2014), TAK biyorejenerasyonunun amaçlandığı kesikli reaktörlerde, *Burkholderia vietnamiensis* G4 ile aşılınmış ve tolüen ile beslenen biyolojik toz aktif karbon (BAK) ile trikloroetilen (TCE)'nin arıtılmasını araştırmışlardır. Kontrol olarak, biyolojik arıtma reaktörü ve abiyotik toz aktif karbonlu reaktör paralel olarak çalıştırılmıştır. Biyolojik toz aktif karbon reaktöründe tolüen ve TCE gideriminin, biyolojik arıtma ve abiyotik adsorpsiyon sistemine göre daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Buna göre, tolüenin BAK 'a rekabetli adsorpsiyonunun TCE'nin desorpsiyonu ile sonuçlandığı ve bu olayın TCE ile yüklü aktif karbonun biyorejenerasyonunu hızlandığı düşünülmüştür. Biyorejenere olan BAK TAK'a benzer bir adsorpsiyon kapasitesine ve taze BAK'a benzer bir biyolojik bozunma özelliği sergilemiştir.

Abromaitis ve diğ. (2016), BAK sisteminde kolay parçalanabilen organik madde (asetat) varlığında zor parçalanabilen metoprolol (MET)'ün adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyodegradasyon performansını araştırmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinden elde edilen izotermelerin biyorejenerasyon hipotezine uygun olduğu; BAK sistemlerinde asetat gibi kolay parçalanabilen organik maddenin varlığının MET gibi zor parçalanabilen maddelerin gideriminde etkili olduğu ve aktif karbon biyorejenerasyonunun gerçekleşmesi için mikrobiyal biyokütlenin aktif karbon-biyokütle arayüzeyindeki madde konsantrasyonunu aktif karbon yüzeyindeki madde konsantrasyonuna göre 2,7 kat düşürmesi gerektiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar laboratuvar

çalışmaları sonrası elde ettiği sonuçlardan aşağıdaki gibi özet çıkarmışlardır: a) Asetat konsantrasyonu 1042 mg/L'ye kadar çıkarıldığında bile, aktif karbonun (Norit GAC 830 Plus) MET adsorpsiyonunu etkilemediği, bunun nedeni ise, aktif karbonun MET'e olan yüksek seçiciliğidir, b) Desorpsiyon ancak sıvı fazdaki madde konsantrasyonu aktif karbona adsorplanmış madde konsantrasyonuna göre 2,7 kat düşük olduğunda gerçekleşebilmiştir. Desorpsiyon ancak, tam ölçekli BAK sisteminde aktif karbon 1,3 mg/L MET ile doyurulduktan sonra sıvı fazdaki madde konsantrasyon 0,08 mg/L'ye indiğinde gerçekleşmiştir, c) Biyodegradasyon deneyleri sonucunda, tam ölçekli BAK sisteminde MET konsantrasyonunun 255 mg/L'ye kadar çıkarılması ile asetate degradasyonuna inhibisyon etkisinin görülmediği ortaya konmuştur. Ayrıca, asetatin varlığında asetate tüketen mikroorganizmaların büyümesine bağlı olarak MET degradasyonunun arttığı ortaya konulmuştur. Bulgular giriş suyun içinde kolay parçalanabilen organik maddelerin bulunmasının parçalanması zor olan organik maddelerin biyobozunurluğunu arttırdığını göstermektedir, d) Ayrışmaya dirençli organik maddeleri gidermek için BAK sistemlerin uygulanması mümkündür. Ancak, aktif karbonun doygunluğunu önlemek ve rejenerasyonuna izin vermek için aktif olan dirençli organik maddeleri parçalayabilen biyokütlenin BAK sisteminde sürdürülmesi gereklidir.

Abromaitis ve diğ. (2017), yaptığı çalışmada MET'in adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyorejenerasyon özelliğini ve aktif karbon yüzeyinde oluşan biyofilmin biyorejenerasyona olan etkisini incelemiştir. BAK reaktörleri, biyofilm oluşumunu etkileyebilen farklı kayma gerilmesi ve farklı aktif karbon yüzey düzgünlüğüyle çalıştırılmıştır. Deneyler, MET içeren sentetik atıksuyun arıtıldığı BAK ve kontrol reaktörlerinde gerçekleştirmiştir. Tüm reaktörlerde MET tamamen giderilmiş olmasına rağmen, 840 saat sonra aktif karbonun doymuş olması nedeniyle giderim durmuştur. Kontrol reaktörlerinde giderim tamamen durmuşken, BAK reaktörlerde ise biyolojik aktivitenin artmasıyla %99'un üzerinde geri kazanım elde edilmiştir. Bu geri kazanım, biyorejenerasyonun gerçekleşmesinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Aktif karbon ve biyokütle arasındaki doğrudan temasın karışık BAK sistemlerinde gerekli olmadığı bulunmuştur. Askıda çoğalan biyokütle ve aktif karbon yüzeyindeki biyofilmin mikrobiyal analizleri, MET'in esas olarak süspansiyon halinde biyolojik olarak parçalandığını göstermiştir.

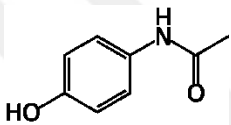
### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN KARAKTERİZASYONU

##### 3.1.1. Parasetamol

PAR, gripin, aspirin gibi ağrı kesici ve ateş düşürücü etkiye sahip bir ilaç etken maddesidir. Genellikle bir analjezik ve antipiretik olarak kullanılır. PAR'ın karakterizasyonu Tablo 3.1'da gösterilmektedir.

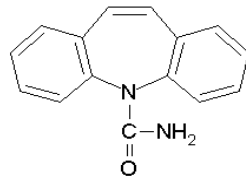
**Tablo 3.1:** PAR karakterizasyonu.

| İLAC AKTİF MADDESİ (PhAc)                        | PARASETAMOL - UK<br>ACETAMINOPHEN – US                                               |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| TERAPÖTİK SINIF                                  | <i>N</i> -(4-hydroxyphenyl)ethanamide                                                |
| KİMYASAL FORMÜL                                  | <i>N</i> -(4-hydroxyphenyl)acetamide                                                 |
| MOLEKÜLER FORMÜL                                 | Analjezik<br>$C_8H_9NO_2$                                                            |
|                                                  |  |
| MOLEKÜL AĞIRLIĞI (gmol <sup>-1</sup> )           | 151                                                                                  |
| ÇÖZÜNÜRLÜK (mgL <sup>-1</sup> )                  | 12,78 mg/mL (20C)                                                                    |
| Log K <sub>ow</sub>                              | 0,46                                                                                 |
| Asitlik sabiti                                   | Hidrofilik<br>pKa=9,4                                                                |
| Elektrik yükü                                    | Tüm pHlarda nötral                                                                   |
| Molar hacmi (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | 120,9                                                                                |
| Moleküler uzunluğu (nm)                          | 1,14                                                                                 |
| Eşdeğer genişliği (nm)                           | 0,53                                                                                 |

##### 3.1.2. Karbamazepin

CBZ, nöbetleri kontrol etmek için kullanılan analjezik, antiepileptik bir ilaçtır. Nevraljinin hafifletilmesi için ve çok çeşitli zihinsel bozukluklar için kullanılır (Zhang ve diğ., 2008). CBZ'in karakterizasyonu Tablo 3.2.'de verilmiştir.

**Tablo 3.2:** CBZ karakterizasyonu.

| İLAC AKTIF MADDESİ (PhAc)                        | KARBAMAZEPİN                                                                       |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| TERAPÖTİK SINIF                                  | 5H-Dibenz(b,f)<br>azepine-5-carboxamide                                            |
| KİMYASAL FORMÜL                                  | Analjezik, antiepileptik                                                           |
| MOLEKÜLER FORMÜL                                 | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O                                   |
|                                                  |  |
| MOLEKÜL AĞIRLIĞI (gmol <sup>-1</sup> )           | 236,3                                                                              |
| ÇÖZÜNÜRLÜK (mg l <sup>-1</sup> )                 | 179 (25°C)                                                                         |
| Log K <sub>ow</sub>                              | 2,45                                                                               |
| Asitlik sabiti                                   | Hidrofobik<br>pK <sub>a</sub> =13,9                                                |
| Elektrik yükü                                    | Tüm pHlarda nötral                                                                 |
| Molar hacmi (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | 186,5                                                                              |
| Moleküler uzunluğu (nm)                          | 1,2                                                                                |
| Moleküler genişliği (nm)                         | 0,92                                                                               |
| Moleküler derinliği (nm)                         | 0,58                                                                               |
| Eşdeğer genişliği (nm)                           | 0,73                                                                               |
| Molekül yarıçapı (m)                             | 0,319                                                                              |

### 3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

#### *pH ve Sıcaklık*

Çözeltilerin pH ve sıcaklık ölçümleri Thermo Electron Corporation Orion 3Star marka cihazda yapılmıştır.

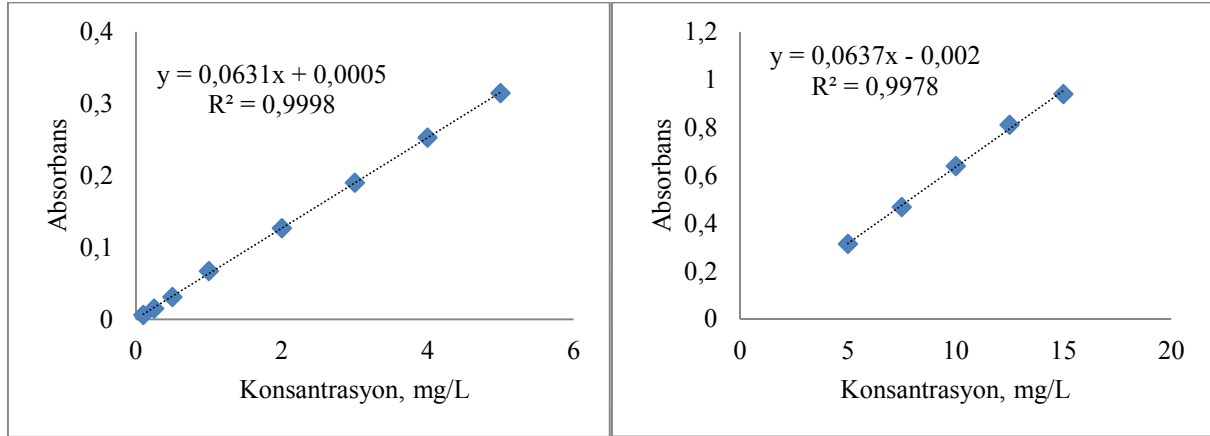
#### *Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)*

KOİ tayinleri standard metodlarda belirtildiği şekilde yapılmıştır (APHA, 1995). KOİ tayini Standard Method Bölüm 5220 'de belirtilen kolorimetrik closed reflux metoduyla yapılmıştır.

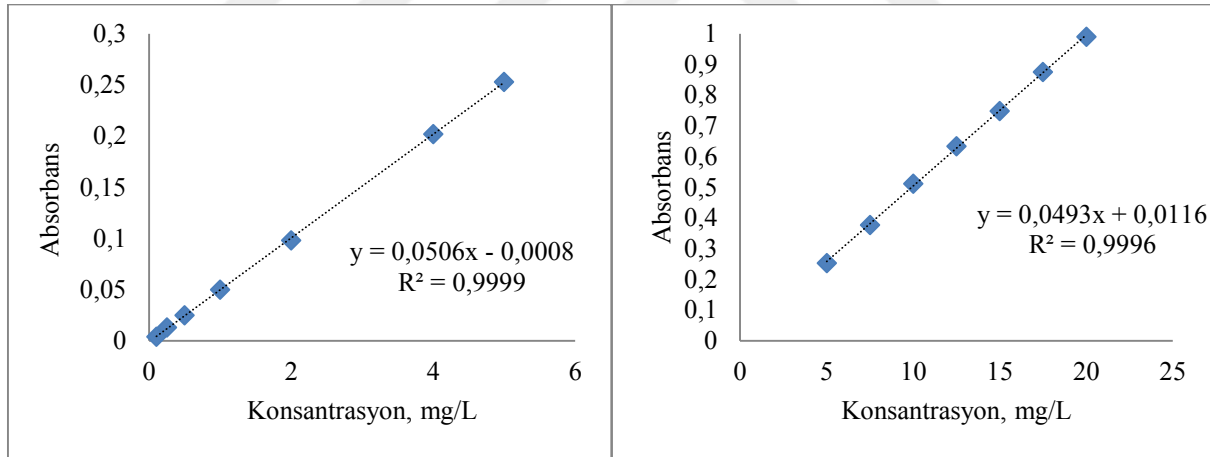
#### *Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddelerin Analizi*

Adsorpsiyon çalışmalarında analiz süresi ve maliyeti göz önüne alınarak ilaç aktif madde analizleri için UV absorbans kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan aktif maddelerin spektrumları Shimadzu 2450 UV-Visible spektrofotometrede alınmış ve absorpsiyon maksimumları belirlenmiştir. PAR ilaç aktif maddesi için 0,1-15 mg/L konsantrasyon aralığında 244 nm dalga

boyunda absorbanslar ölçülerek konsantrasyon-absorbans grafiği çizilmiştir. CBZ ilaç aktif maddesi için 0,1-20 mg/L konsantrasyon aralığında 284 nm dalga boyunda absorbanslar ölçülerek konsantrasyon-absorbans grafiği çizilmiştir. Konsantrasyon-absorbans değerlerinden elde edilen doğrular maddenin değişik konsantrasyonları ile absorbans değerleri arasında oldukça iyi bir korelasyon olduğunu göstermektedir (Şekil 3.1- Şekil 3.2).



Şekil 3.1: PAR konsantrasyon – UV 244 nm’de absorbans ilişkisi (0,1-5 mg/L; 5-15 mg/L).



Şekil 3.2: CBZ konsantrasyon – UV 284 nm’de absorbans ilişkisi (0,1-5 mg/L; 5-20 mg/L).

### 3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

#### 3.3.1. Çalışmada Kullanılan Toz Aktif Karbonun Özellikleri

Çalışmada kullanılan toz aktif karbon (TAK), Eurocarb Products Ltd’den temin edilmiştir. TAK’ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3’de, BET analiz sonuçları Tablo 3.4’te verilmiştir.

**Tablo 3.3:** Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

| TİCARİ İSMİ   | PARTİKÜL BOYUTU                                            | YOĞUNLUK             | KÜL MİKTARI | pH   | ELEKTRİK YÜKÜ             |
|---------------|------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|------|---------------------------|
| WAC i600 M200 | %20 max + 200 ASTM +0,075mm<br>%80 min - 200 ASTM -0,075mm | 550kg/m <sup>3</sup> | %18 max     | 7-11 | pH2-10<br>negatif<br>yükü |

**Tablo 3.4:** Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları.

|     | Toplam yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Mikrogözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Mezogözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Mikrogözenek por hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | Mezogözenek por hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | Toplam por hacmi (<50nm) (cm <sup>3</sup> /g) |
|-----|----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| TAK | 675                                    | 517                                          | 115                                         | 0,2                                         | 0,1                                        | 0.4                                           |

TAK adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce saf su ile birçok kez yıkanmış, daha sonra 3 saat kaynatılmıştır. 120 °C'de 4 saat kurutulan TAK desikatörde saklanmıştır.

### 3.3.2. TAK'ın Sentetik Atıksu ile Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentetik atıksu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, denemeler 100 mL sentetik atıksu ile 25°C sıcaklıkta Zhicheng marka ZHWY-211B model çalkalayıcı inkübatör kullanılarak 150 rpm devir hızı ile yapılmıştır. Tepkime kabı olarak 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Kullanılan erlenlerin ağızları, çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Uygun miktarda ilaç aktif maddesi saf suda çözülerek stok çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltiler, istenilen konsantrasyonlara uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

#### 3.3.2.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki numuneler, optimum TAK dozu ile değişik temas sürelerinde (5 dakika – 7 gün), 25°C sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. 0,45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra numuneler ilaç aktif maddelerinin ilgili dalga boylarında absorban ölçümleri yapılmıştır.

#### 3.3.2.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyondaki numuneler 0,01–0,025–0,05–0,075–0,1–0,15–0,2 g TAK miktarları ile 25°C sıcaklık ve 150 rpm devir hızında uygun temas süresinde (PAR-24saat; CBZ- 6 saat) çalkalanmışlardır. 0,45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra numuneler ilaç aktif maddelerin ilgili dalga boylarında absorban ölçümleri yapılmıştır.

### 3.3.2.3. İzoterm Çalışmaları

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (25-200 mg/L) 100 mL hacmindeki numuneler, 25°C sıcaklıkta optimum TAK dozu (PAR-0,15g; CBZ-0,1g) ile dengeye ulaşma süresinde (24 saat) 150 rpm de çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numuneler ilaç aktif maddelerin ilgili dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır. TAK adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterme uygunluğunu belirtmek için regresyon katsayısı  $R^2$  dışında ortalama yüzde hataya bakılmaktadır. Ortalama yüzde hataya ait formül şu şekildedir:

$$\varepsilon\% = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|q_{e,i,den} - q_{e,i,hes}|}{q_{e,i,den}}}{N} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Burada “den” deneysel olarak elde edilmiş veriyi “hes” izoterm modeli ile hesaplanmış veriyi ifade etmektedir. N ise ölçüm sayısını vermektedir. % $\varepsilon$  ne kadar küçük bulunursa model ile tahmin edilen q değerleri o kadar doğrudur.

## 3.4. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI

### 3.4.1. İlaç Aktif Maddesi ile Aktif Karbon Doyurma (Adsorpsiyon)

PAR ile doymuş TAK’ın biyorejenerasyonu deneyinde kullanılmak üzere doymuş aktif karbon hazırlamak için 1 L’lik 200 mg/L PAR çözeltisi hazırlanmıştır. 2 L’lik şilifli erlenlerde, 1 L hacimli 200 mg/L PAR çözeltisine 1g TAK ilave edilerek, 25°C’de, 150 rpm ile 24 saat boyunca çalkalanmıştır.

CBZ ile doymuş TAK’ın biyorejenerasyonu deneyinde kullanılmak üzere doymuş aktif karbon hazırlamak için 1 L’lik 150 mg/L CBZ çözeltisi hazırlanmıştır. 1 L hacimli 150 mg/L CBZ çözeltisine 1 g TAK ilave edilerek, 2L’lik şilifli erlenlerde 25°C’de, 150 rpm ile 24 saat boyunca çalkalanmıştır.

Adsorpsiyon dengeye geldikten sonra erlenler çalkalayıcıdan çıkarılıp, doymuş aktif karbon çöktürülmüştür. Üstteki sıvı dikkatli bir şekilde dökülerek alttaki aktif karbon alınmıştır. Elde edilen 1 g doymuş aktif karbon biyorejenerasyon rektöründe kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

### 3.4.2. Desorpsiyon

Seçilmiş ilaç aktif maddelerin TAK'a adsorpsiyonunun geri dönüşlü (reversible) olup olmadığını belirlemek amacıyla desorpsiyon denemeleri yürütülmüştür. Desorpsiyon deneyleri 100 mL'lik erlenlerde 25°C sıcaklıkta 150 rpm de yürütülmüştür. Önce, 100mL hacimdeki 200 mg/L PAR çözeltisi ve 150 mg/L CBZ çözeltisi ayrı ayrı olarak 0,1 g TAK ile dengeye ulaşana kadar çalkalanmıştır. Daha sonra, doymuş aktif karbon çöktürülüp üstteki sıvının absorbansı okutularak taze aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Sıvı fazdan ayrılmış olan doymuş aktif karbona saf su ilave edilerek 24 saat boyunca çalkalanmıştır. 24 saatin sonunda supernatantta ilaç aktif madde tayini yapılmış ve desorpsiyon işlemine saf su değiştirilerek devam edilmiştir. Çalkalanmanın devam ettiği süre boyunca her gün toz aktif karbonu santifürü ile çözeltiden ayırdıktan sonra, üst fazı 0,45 µm membran filtreden süzülüp belirlenen absorbans değerlerinde ölçümleri yapılmıştır. Alt kısmı (TAK) 100 mL hacimdeki saf su ile tekrar çalkalayıcıya konulmuştur. Bu deney, su değiştirme işlemi ile sürekli konsantrasyon gradyanı sağlanarak desorbe olan ilaç aktif maddesi konsantrasyonu seçilmiş ilaç aktif maddesinin tayin konsantrasyonunun altına düşene kadar devam edilmiştir.

Her desorpsiyon basamağından sonra takip eden desorpsiyon basamağı için yeni kuramsal aktif karbon yükü ( $q_i$ ) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$q_i = \frac{X_a - \sum(X_d)_i}{M} \quad (3.2)$$

$X_a$  = Başlangıç TAK substrat yükü (mg)

$X_d$  = Her bir desorpsiyon basamağından (i) sonra desorplanan TAK substrat yükü (mg)

$M$  = Desorpsiyon deneyinde kullanılan TAK miktarı (g)

Desorpsiyon ve histerezis yüzdeleri hesaplanarak TAK – substrat adsorpsiyonunun geri dönüşlülüğü ortaya konulmuştur:

$$\text{Desorpsiyon yüzdesi (\%)} = [(q - q_i)/q] * 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Histerezis derecesi} = w (\%) = \left[ \frac{n_{ads}}{n_{des}} - 1 \right] * 100 \quad (3.4)$$

Burada,  $n_{ads}$  adsorpsiyon Freundlich izoterm katsayısı,  $n_{des}$  desorpsiyon Freundlich izoterm katsayısıdır.

Biyorejenerasyon prosesinin uygulamasında daha iyi sonuçlar elde edebilme düşüncesinden yola çıkılarak adsorpsiyon/desorpsiyon proseslerindeki pH değerinin adsorpsiyonun geri dönüşlülüğü üzerine etkisi çalışılmıştır. 100 mL hacmindeki 200 mg/L PAR çözeltisi ile 150 mg/L CBZ çözeltisi ayrı ayrı olarak farklı pH değerlerinde (2 – 9) 0,1 g TAK dozunda 25°C sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Supernatantta ilaç aktif madde tayini yapılmış, TAK ise desorpsiyon çalışmaları için kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmasında doymuş TAK'a saf su ilave edilerek 24 saat boyunca çalkalanmıştır. 24 saatin sonunda supernatantta ilaç aktif madde tayini yapılmış ve desorpsiyon işlemine saf su değiştirilerek devam edilmiştir. Bu işleme denge konsantrasyonu ilaç aktif madde tayin konsantrasyonunun altına düşene kadar devam edilmiştir.

### 3.4.3. Biyorejenerasyon Süreci

Biyorejenerasyon çalışmalarında Tablo 3.5 ve 3.6'de verilen sentetik atıksu kullanılmıştır. Biyorejenerasyon deneylerinde, gerçek hastane atıksuyu ile işletilmekte olan kontrol membran biyoreaktöründen (kontrol-MBR) alınan 500 mg aktif çamur kullanılmıştır. Sentetik atıksuya, çamur ve daha önce hazırlanan 1 g doymuş aktif karbon eklendikten sonra saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. pH 7'ye ayarlanmış, işletme süreci boyunca çözünmüş oksijen 4-4 mg/L ve sıcaklık 25°C olarak ölçülmüştür. Belli gün aralıklarında numune alınarak, KOİ ve ilaç aktif maddesinin konsantrasyonu ölçülmüştür.

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

| BİLEŞEN                              | KONSANTRASYON (mg/L) |
|--------------------------------------|----------------------|
| Glikoz ( $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ) | 500                  |
| $NH_4Cl$                             | 191                  |
| $K_2HPO_4$                           | 31,5                 |
| $KH_2PO_4$                           | 10,5                 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$                 | 6                    |
| $CaCl_2 \cdot 2H_2O$                 | 5                    |
| $FeSO_4 \cdot 7H_2O$                 | 5                    |
| İz element çözeltisi                 | 0,3 mL/L             |

**Tablo 3.6:** İz element çözeltisi kompozisyonu.

| BİLEŞEN                   | KONSANTRASYON (g/L) |
|---------------------------|---------------------|
| $EDTAH_2Na_2 \cdot 2H_2O$ | 55,2                |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$      | 2,2                 |
| $MnCl_2 \cdot 4H_2O$      | 3,11                |

**Tablo 3.6 (devam):** İz element çözeltisi kompozisyonu.

|                                                                    |      |
|--------------------------------------------------------------------|------|
| $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1,21 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                          | 1,57 |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                          | 1,61 |

#### 3.4.4. İlaç Aktif Maddelerinin Aktif Çamur Adsorpsiyonu

Aktivitesi engellenmiş aktif çamurun adsorpsiyon özelliğinin olup olmadığını öğrenmek amacıyla reaktördeki biyokütle ile aynı konsantrasyondaki aktif çamur, önceki aşamalarda kullanılan ilaç aktif maddesi çözeltisi ile aynı konsantrasyondaki sentetik atıksu (CBZ:150 mg/L, PAR:200 mg/L) ile temas ettirilerek çamura adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çamura adsorpsiyon işlemi inhibitör (paraformaldehit) ilaveli olarak 250 mL'lik erleninde 25°C'de, 150 rpm ile çalkalayıcıda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

Kirleticilerin gideriminde çamurun sorpsiyon katkısını değerlendirmek için atıksu ve çamura ölçülen konsantrasyonları ile  $K_d$  değerleri hesaplanır. Sorpsiyon katsayısı  $K_d$ , aşağıdaki denkleme göre hesaplanmaktadır:

$$K_d = C_{\text{çamur}} / C_{\text{su}} \quad (3.5)$$

Burada,

$K_d$  = L/kg cinsinden ifade edilir.

$C_{\text{çamur}}$  = katı fazdaki bileşiğin konsantrasyonudur (g/kg)

$C_{\text{su}}$  = çözeltideki madde konsantrasyonudur (g/L).

#### 3.4.5. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon

Biyorejenere olmuş 1g Toz Aktif Karbonun (TAK) biyorejenerasyon oranını belirlemek amacıyla, pos-adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyorejenere olmuş TAK tekrar aynı konsantrasyondaki ilaç aktif maddesi ile hazırlanmış sentetik atıksu (CBZ:150 mg/L, PAR:200 mg/L) ile temas ettirilerek 1 L'lik erleninde 25°C'de 150 rpm ile çalkalayıcıda çalkalanarak adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Biyorejenerasyon reaktöründen alınan bakteri ve toz aktif karbon karışımı (BAK)'ın biyolojik aktivitesini engellemek için, deney inhibitör (paraformaldehit) ilavesiyle yapılmıştır. Deneylerin devam ettiği süre boyunca belirli aralıklarda numune alınıp, UV244 (PAR) ve UV284 (CBZ) dalga boylarında ilaç aktif

maddesinin absorbans ölçümleri yapılarak biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir ve biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanmıştır.

#### 3.4.6. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Biyorejenerasyon ölçülmesinin birkaç yöntemi vardır. Bu tez çalışmasında biyorejenerasyon verimi doğrudan adsorpsiyon kapasitesini hesaplama yöntemi ile ölçülmektedir (Vinitnantharat, 2001; Aktaş, 2006). Biyorejenerasyon, Denklem (3.6)'de görüldüğü gibi, taze ve biyorejenere olmuş aktif karbonların denge adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki orana göre belirlenmiştir (Klimenko ve diğ., 2003).

$$\% \text{ biyorejenerasyon} = 100 * Q_{\text{reg.}} / Q \quad (3.6)$$

$Q_{\text{reg}}$  ve  $Q$ , sırasıyla rejenere olmuş ve taze aktif karbonun denge adsorpsiyon kapasitesidir.

Biyorejenerasyondan önce aktif karbon doyurma aşamasında taze aktif karbona adsorplanmış adsorbat miktarı ( $Q$ ) formül 2.1'de gösterildiği gibi hesaplanır.

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

$$Q_{\text{reg}} = [(C_o' - C_e') - (C_o'' - C_e'')] * V/W \quad (3.7)$$

$Q_{\text{reg}}$  = biyorejenerasyondan sonra post adsorpsiyon aşamasında birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı, mg/g

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

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

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

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

$V$  = toplam numune hacmi (L)

$W$  = TAK miktarı (g)

### 3.5. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN DEGRADASYON ÇALIŞMALARI

#### 3.5.1. Havalandırmalı Biyodegradasyon Çalışmaları

Havalandırmalı biyodegradasyon deneylerinde, hastane atıksuyu ile işletilmekte olan laboratuvar ölçekli bir membran biyoreaktör sisteminden alınan 500 mg aktif çamur kullanılmıştır. 1L hacminde 3 farklı konsantrasyondaki (10-30-200 mg/L) ilaç aktif maddesi çözeltisine çamur, glikoz, nütrient ve iz element çözeltisi ilave edilmiştir. pH 7'ye ayarlanmış, çözünmüş oksijen 4-4,5 mg/L ve sıcaklık 25°C'ye ayarlanmıştır. Belli gün aralıklarında numune alınarak, KOİ ve ilaç aktif maddesi konsantrasyonu ölçümleri yapılmıştır.

#### 3.5.2. Havasız Biyodegradasyon Çalışmaları

Adsorpsiyon işletme koşulları altında aktif çamur aktivitesinin ne kadar çalıştığını görmek amacıyla havasız biyodegradasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu deneyde, hastane atıksuyu ile işletilmekte olan laboratuvar ölçekli bir membran biyoreaktör sisteminden alınan 500 mg aktif çamur ile önceki aşamalarda kullanılan ilaç aktif maddesi çözeltisi ile aynı konsantrasyondaki sentetik atıksu (CBZ:150 mg/L, PAR:200 mg/L) 250 mL'lik erlenlerde 25°C'de, 150 rpm ile çalkalayıcıda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

#### 3.5.3. Abiyotik Degradasyon Çalışmaları

İlaç aktif maddesi çözeltisinin dış ortamın etkisi ile degradasyona uğrayıp uğramadığını öğrenmek amacıyla, daha önceki aşamalarda kullanılan ilaç aktif maddesi ile aynı konsantrasyondaki sentetik atıksu (CBZ:150 mg/L, PAR:200 mg/L), 100mL'lik erlenlerde 25°C'de, 150 rpm ile çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bu deney 20 gün devam ettirilmiş ve deney süresince her gün numune alınarak absorban değerleri ölçülmüştür.

### 3.6. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN ÇAMURDAN EKSTRAKSİYONU

Çamur ekstraksiyon deneyinde, CBZ ve PAR ile çamura adsorpsiyon deneyi tamamlandıktan sonra alınan çamur 0,45µm'lik kartuş filtreden süzülür ve süzölmüş olan katı faz derin dondurucuda dondurulur. Dondurulmuş numune kuru dondurucuda (freeze dryer) suyu tamamen çekilene kadar kurutulur. Sonra, bir miktar çamur tartıldıktan sonra deney tüpüne alınıp 4mL metanol eklenir ve vortekslendikten sonra 5dk ses dalgası uygulanır. Daha sonra 5000 rpm ile 5 dakika santrifuj edildikten sonra supernatantlar bir deney tüpüne alınır. Takip

eden ekstraksiyonlara 1 defa 2mL metanol ve 2 defa 2 mL aseton eklenip ultrasonik (5dk.) uygulandıktan sonra supernatantlar birleştirilir ve solvent hacmi 200 $\mu$ L'ye düşene kadar su banyosunda buharlaştırılır. Daha sonra, ekstraktlar 10-15mL saf su ile seyreltildikten sonra ilgili dalga boylarında UV-spektrophotometre cihazında absorbansları okutulur.



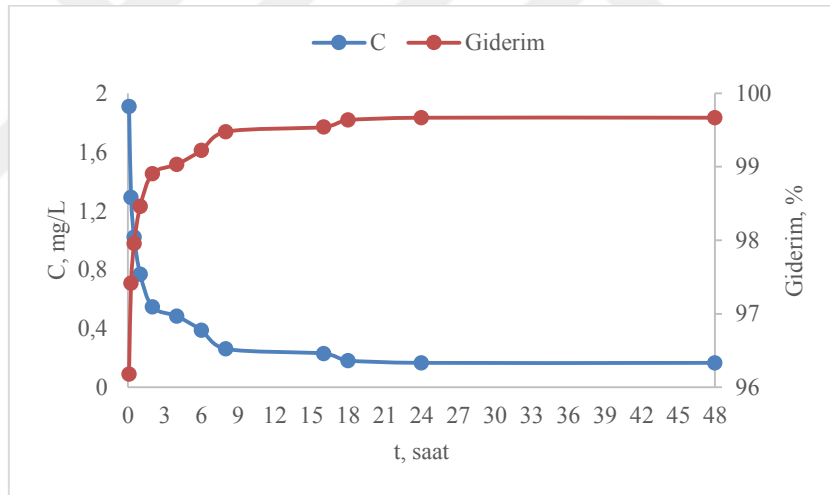
## 4. BULGULAR

### 4.1. PARACETEMOL İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

#### 4.1.1. Parasetamol ile Adsorpsiyon Çalışmaları

##### 4.1.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

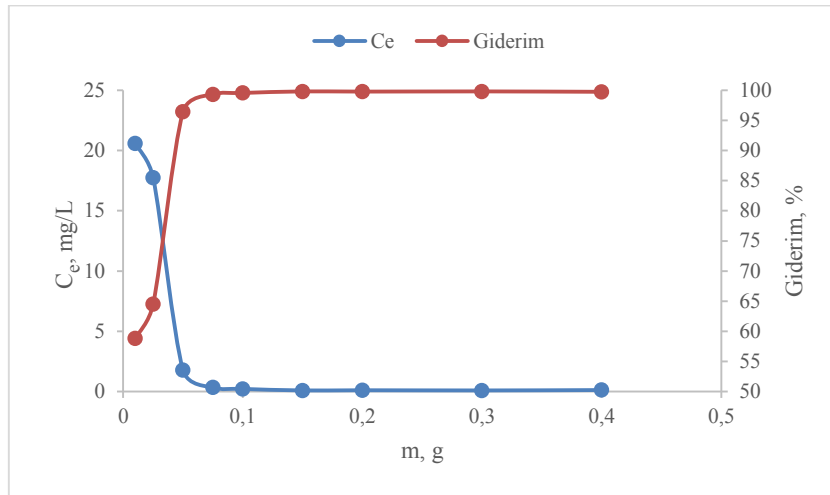
100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki PAR çözeltisi, 0,1 g TAK ile değişik temas sürelerinde çalkalayıcıda 150 rpm hızla  $T = 25^{\circ}\text{C}$  de çalkalanmıştır. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu TAK adsorpsiyonunun büyük bir kısmı ilk 5 dakikada tamamlandığı (%96,2) gözlemlenmiştir. 8 saatte %99,5 giderime ulaşılmıştır. Dengeye gelme süresi 18 saat olup (Giderim: %99,6) çalışmanın devamında kesinlik açısından uygun temas süresi 24 saat olarak alınmıştır.



Şekil 4.1: PAR denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri.

##### 4.1.1.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması

100 mL hacminde 50 mg/L konsantrasyonundaki PAR çözeltisi 0,01-0,025-0,05-0,075-0,1-0,15-0,2-0,3-0,4 g TAK miktarları ile çalkalayıcıda 150 rpm hızla  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ’de çalkalanmıştır. Denge konsantrasyonları ( $C_e$ ) ve giderim yüzdeleri Şekil 4.2’de verilmiştir. 0,15 g TAK miktarından sonra giderimde belirgin bir değişiklik olmadığı için uygun TAK miktarı 0,15 g olarak alınmıştır.



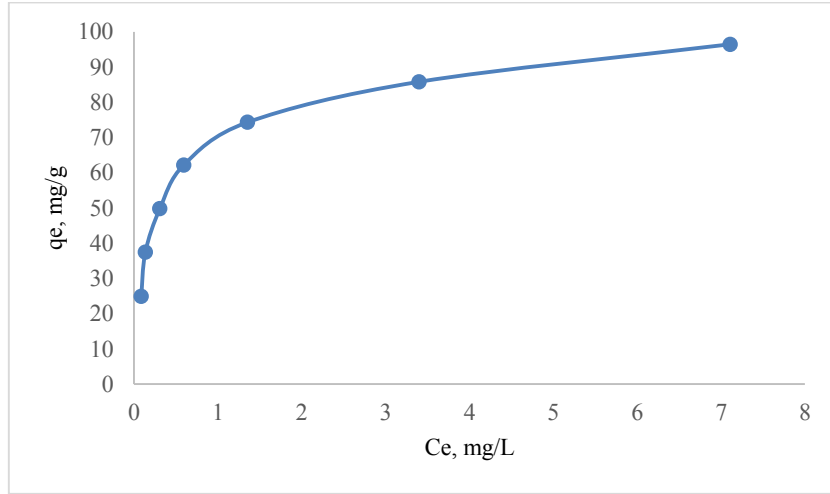
Şekil 4.2: PAR denge konsantrasyonunun ( $C_e$ ) değişik TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri.

#### 4.1.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

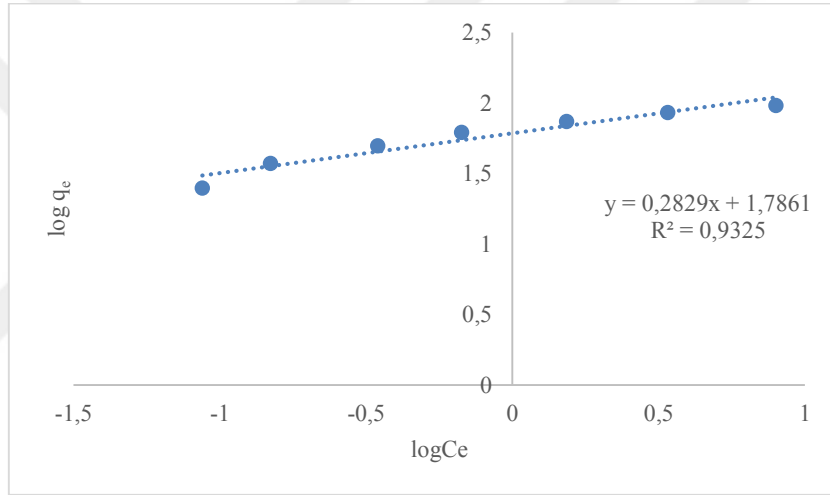
Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (25-200 mg/L) 100 mL hacmindeki numuneler, 25°C sıcaklıkta optimum TAK dozu (0,15 g) ile dengeye ulaşma süresinde 150 rpm de çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerde UV 244 nm’de absorbans ölçümleri yapılarak denge konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Dengedeki PAR konsantrasyonuna ( $C_e$ ) karşılık birim TAK başına tutulan PAR miktarının ( $q_e$ ) yerleştirilmesi ile elde edilen grafikteki izoterm (Şekil 4.3) Giles sınıflamasına göre L tipidir. Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu izoterm tipinde başlangıç eğimi çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmaz. Bu özellik, adsorbanın yüzey fazlası arttıkça sorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin, adsorbana yüksek seçimli ilgisinin sonucudur. PAR ile çözücü (su) arasında adsorban (TAK) için kuvvetli bir rekabet olmadığını gösterir (Giles ve diğ., 1960).

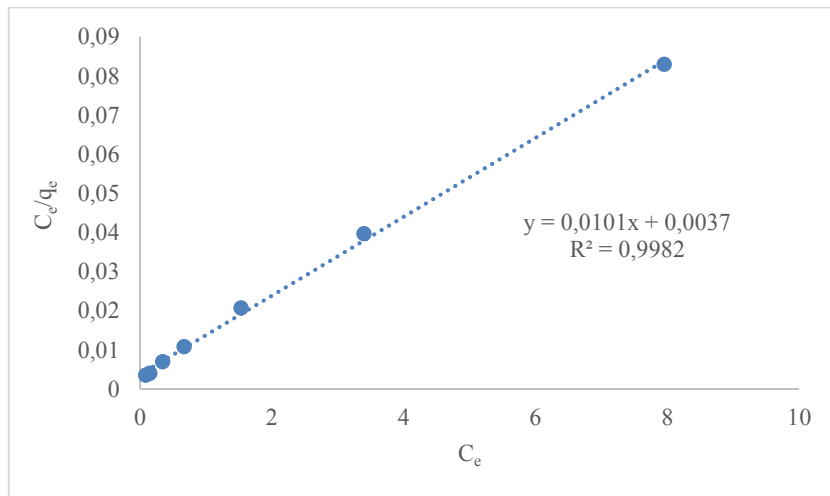
İki parametrelili Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafik ve parametreler Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Tablo 4.1’de verilmiştir. Hangi izoterm modelinin uygun olduğunu belirlemede regresyon katsayısı ( $R^2$ ) ve ortalama yüzde hata (%E) esas alınmıştır.  $R^2$  değerleri çok yakın olduğu için %E değerlerine göre Langmuir Tip 2 izotermi PAR maddesinin TAK ile adsorpsiyonunu en uygun şekilde modellediği söylenebilir. Elde edilen Langmuir katsayısı  $0 < R_L < 1$  olduğu için adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.



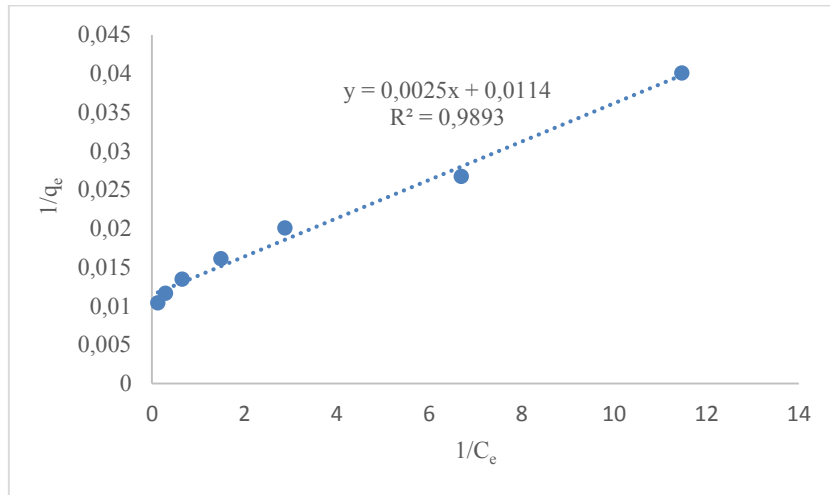
**Şekil 4.3:** Birim TAK başına tutulan PAR miktarının ( $q_e$ ) değişimi.



**Şekil 4.4:** PAR adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli.



**Şekil 4.5:** PAR adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 izoterm modeli.



**Şekil 4.6:** PAR adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 izoterm modeli.

**Tablo 4.1:** PAR adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sonuçlar.

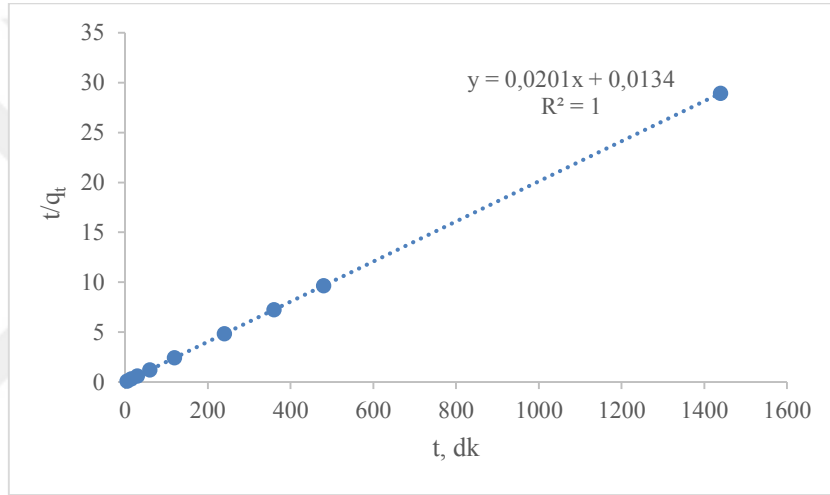
| İZOTERM        | PARAMETRELER | SONUÇLAR      |
|----------------|--------------|---------------|
| Freundlich     | $K_f$        | 61,108        |
|                | $n$          | 0,2829        |
|                | $R^2$        | 0,9325        |
|                | %E           | 10,13         |
| Langmuir Tip 1 | $Q^0$        | 99            |
|                | $K_L$        | 2,73          |
|                | $R_L$        | 0,0018-0,0073 |
|                | $R^2$        | 0,9982        |
|                | %E           | 11,52         |
| Langmuir Tip 2 | $Q^0$        | 87,72         |
|                | $K_L$        | 4,56          |
|                | $R^2$        | 0,9893        |
|                | %E           | 5,4           |

#### 4.1.1.4. Adsorpsiyon kinetiği

PAR'ün adsorpsiyonu için yalancı 1. derece, yalancı 2. derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin uyumluluğu araştırılmıştır. En uyumlu model korelasyon sabiti  $R^2$  değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Tablo 4.2'de bu çalışma için hesaplanan kinetik model denklemlerine ait sabitler verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi  $R^2$  değeri 2. derece için oldukça yüksek çıkmıştır. Bu nedenle, çalışmamızda sadece PAR'ün yalancı 2. dereceden denklemine ait  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafiği verilmiştir. Bu grafik Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon kinetik olarak aşamalı gerçekleşmektedir. İlk aşamada çözeltide bulunan adsorbat molekülleri adsorbanı kaplayan film tabakası yüzeyine doğru hareket eder. Bu basamak,

Lagergren yalancı 1. dereceden denklem basamağı ile açıklanıyor olup, adsorpsiyon düzeneğinde uygun hızda bir karıştırma mevcutsa eğer bu aşama çok hızlı gerçekleştiği için çoğunlukla ihmal edilir. Daha sonra, film tabakasına gelen moleküller bu kısımdan geçerek adsorpsiyonun meydana geleceği adsorbanın gözenek boşluklarına doğru hareket eder. Bu da yalancı 2. dereceden denklem ile ifade edilen ikinci basamaktır, yani, hız belirleyici olan basamaktır. Çalışmamızda uygun karıştırma hızı kullanıldığı için ilk aşama çok hızlı gerçekleşmiştir. Kinetik modelinin Lagergren yalancı 1.dereceden kinetik modeline uygun olmaması da adsorpsiyon birinci basamağının çok hızlı gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla adsorpsiyon sürecinde 2. basamak hız belirleyici olmuştur.



**Şekil 4.7:** PAR'ün yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.

**Tablo 4.2:** PAR'ün kinetik model denklem katsayıları.

| KİNETİK MODELİ                 | PARAMETRELER       | SONUÇLAR |
|--------------------------------|--------------------|----------|
| Tıp 1 Yalancı ikinci dereceden | $K_2$              | 0,03     |
|                                | $Q_e$ (hesaplanan) | 50       |
|                                | $Q_e$ (deneysel)   | 49,8     |
|                                | $R^2$              | 1        |

#### 4.1.2.Parasetamol ile Desorpsiyon Çalışmaları

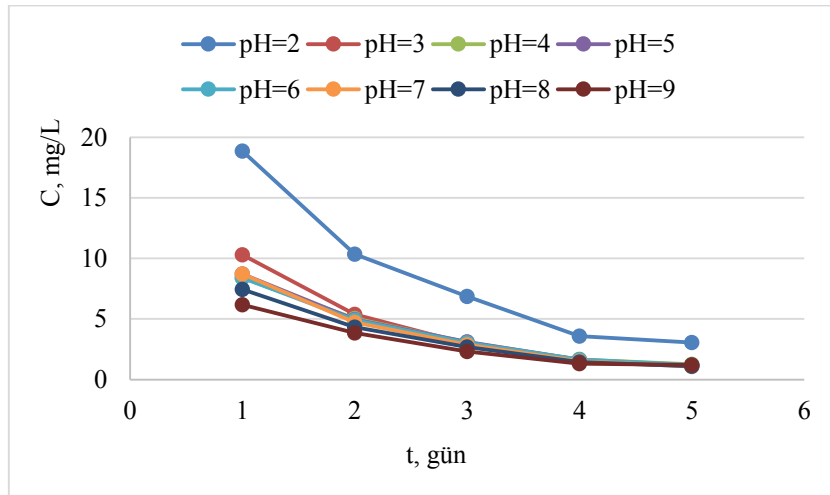
##### 4.1.2.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon

Biyorejenerasyon prosesinde daha iyi bir sonuç almada TAK-PAR adsorpsiyonunun geri dönüşlülük oranı oldukça önemlidir. Bu çerçevede farklı pH değerlerinde adsorpsiyon söz konusu olduğunda desorpsiyonun nasıl etkileneceği izlenmiştir. Farklı pH'larda desorpsiyon 5 gün izlenmiştir. Önce 205mg/L PAR çözeltisi pH 2-9 aralığında ayarlandıktan sonra TAK ilave edilerek adsorpsiyon verimleri gözlenlenmiştir. Daha sonra doymuş aktif karbon ile

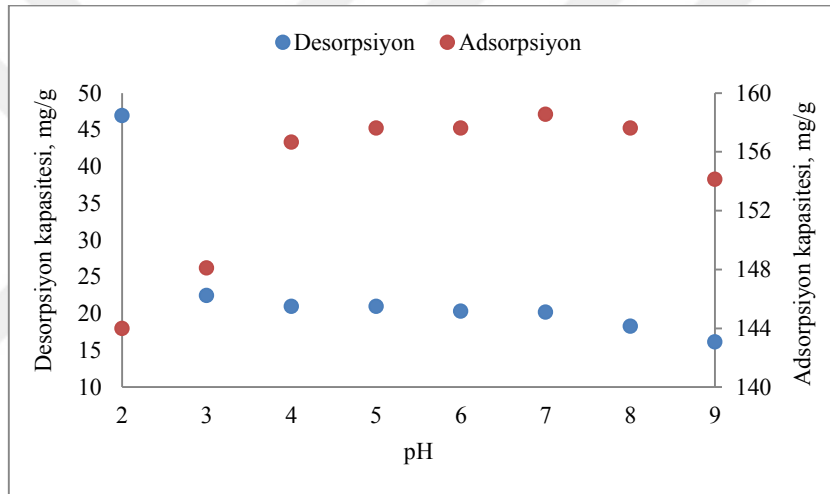
desorpsiyon deneyleri pH 2-9 aralığında ayarlanarak desorpsiyon verimleri gözlemlenmiştir. Her günlük desorpsiyon aşamasında saf su yenilenerek konsantrasyon gradyanı sağlanmıştır. Tablo 4.3’de farklı pH değerlerinde birim TAK’ın adsorpsiyon (Q) -desorpsiyon kapasitesive desorpsiyon verimleri verilmiştir. pH (2-9) aralıklarında doymuş TAK’ın her bir desorpsiyon basamağında desorbe ettiği PAR miktarı konsantrasyon-zaman ilişkisi olarak Şekil 4.8’de gösterilmektedir. pH 2 değerinde en düşük Q elde edilirken, en yüksek Q, pH 4-9 aralığında elde edilmiştir. . Bunun nedeni, pH=2’de negatif yüklü ( $pH_{zpc}=10,19$ ) olan aktif karbonun bu pH’da nötr olan PAR ( $pK_a=9,4$ ) yerine sudaki pozitif yüklü hidrojen iyonlarını tercih etmesi olabilir. Farklı pH’larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi Şekil 4.9’da görülebilir. Şekilde 4.9’da görüldüğü üzere, pH değeri arttıkça desorpsiyon yüzdesinde azalma olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin en düşük elde edildiği pH değeri olan pH 2’de en iyi desorpsiyonun elde edilmesi dikkat çekicidir. Bunun nedeni ise, aktif karbon yüzeyindeki PAR’ün düşük pH’da suya fazla salınan hidrojen iyonları ile yer değişiminden kaynaklanmış olabilir. Diğer pH değerlerinde ilk gündeki desorpsiyon miktarında farklılıklar görülmesine rağmen (6,2 – 10,3 mg/L), 5. günde hemen hemen aynı miktarda desorpsiyon görülmektedir. Toplam desorpsiyonu değerlendirmek için farklı pH değerleri için elde edilen desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon değerlerine bakılmalıdır (Tablo 4.3).

**Tablo 4.3:** PAR’ün farklı pH’larda adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları.

| pH | ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g) | ADSORPSİYON VERİMİ (%) | BİRİM TAK’IN SUYA SALDIĞI PAR MİKTARI (mg/g) | DESORPSİYONDAN SONRA TAK’TA KALAN PAR MİKTARI (mg/g) | DESORPSİYON VERİMİ (%) | GERİ DÖNÜŞSÜZ ADSORPSİYON (%) |
|----|-------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 2  | 144,0                         | 70                     | 46,9                                         | 97,1                                                 | 33                     | 67                            |
| 3  | 148,1                         | 72                     | 22,5                                         | 125,7                                                | 15                     | 85                            |
| 4  | 156,7                         | 76                     | 21,0                                         | 135,7                                                | 13                     | 87                            |
| 5  | 157,6                         | 77                     | 21,0                                         | 136,6                                                | 13                     | 88                            |
| 6  | 157,6                         | 77                     | 20,3                                         | 137,3                                                | 13                     | 87                            |
| 7  | 158,6                         | 77                     | 20,2                                         | 138,3                                                | 13                     | 87                            |
| 8  | 157,6                         | 77                     | 18,3                                         | 139,3                                                | 12                     | 88                            |
| 9  | 154,1                         | 75                     | 16,1                                         | 138,0                                                | 11                     | 90                            |



Şekil 4.8: Farklı pH'larda desorplanan PAR konsantrasyonunun zamanla ilişkisi.



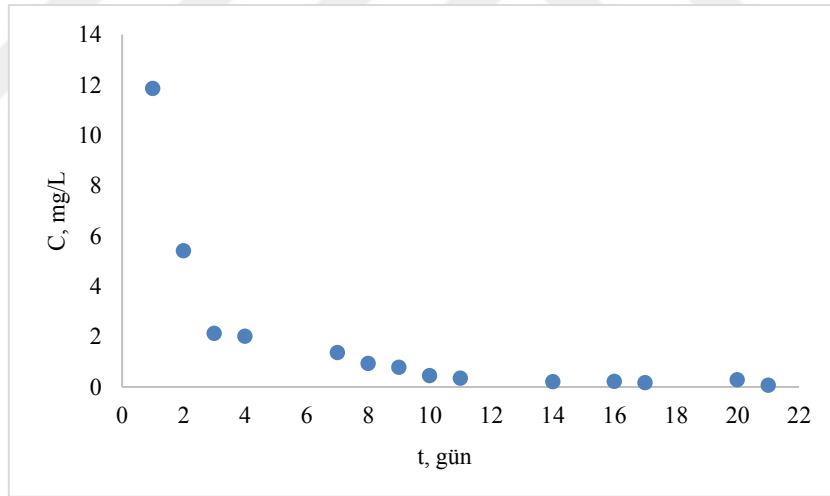
Şekil 4.9: PAR'ün farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi.

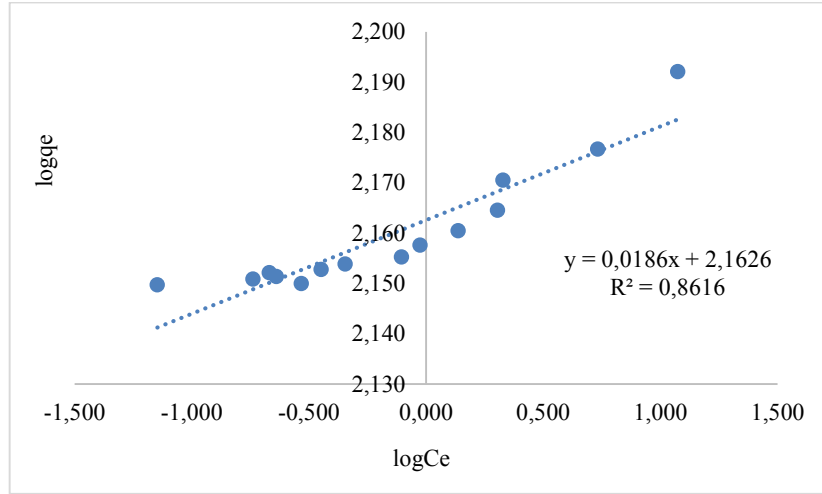
#### 4.1.2.2. Kümülatif Desorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

Başlangıç pH değeri 5,9 olan 204 mg/L PAR ile yapılan adsorpsiyon deneyi sonucunda PAR adsorpsiyon kapasitesi  $q=167,5$  mg/g olarak belirlenen 1 g TAK, desorpsiyon deneyinde kullanılmıştır. Desorpsiyon deneyi 1L'lik erlen de saf su ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon süresince elde edilen sonuçlar ve konsantrasyon-zaman ilişkisi Tablo 4.4 ve Şekil 4.10'te verilmiştir. Desorpsiyon denemelerinde pH değeri 5,5 – 6,5 aralığında yer almıştır. Bu değerler PAR  $pK_a$  değerinden (9,4) düşüktür. PAR hidrofilik ( $\log K_{ow}=0,46$ ) bir maddedir. Desorpsiyon verilerine göre desorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Freundlich ve Langmuir tip izoterm modelleri desorpsiyon verilerine uygulanmıştır (Şekil 4.11 ve 4.12).

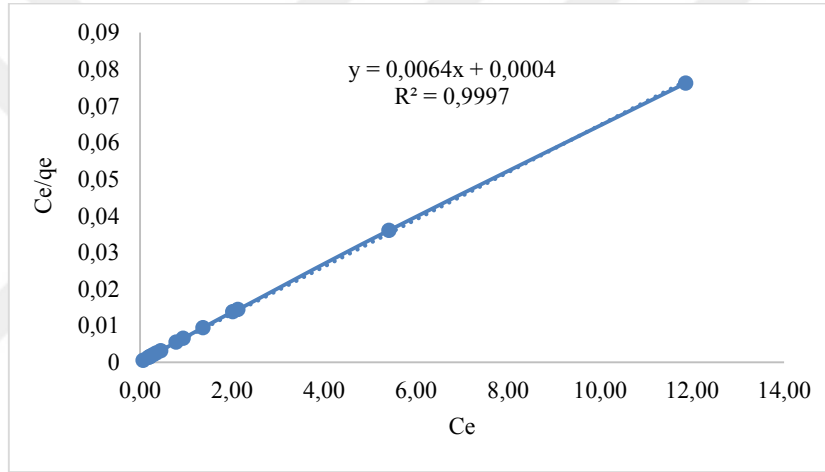
**Tablo 4.4:** PAR'ün konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon sonuçları.

| Süre (gün) | C (mg/L) | 1 g TAK'ın SUYA SALDIĞI PAR MİKTARI (mg/g) | 1 g TAK'ın SUYA SALDIĞI KÜMÜLATİF PAR MİKTARI (mg/g) | DESORPSİYONDAN SONRA TAK'ta KALAN PAR MİKTARI |
|------------|----------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0          | 10,0     | 10,0                                       | 10,0                                                 |                                               |
| 1          | 11,9     | 11,9                                       | 11,9                                                 | 155,6                                         |
| 2          | 5,4      | 5,4                                        | 17,3                                                 | 150,2                                         |
| 3          | 2,1      | 2,1                                        | 19,4                                                 | 148,1                                         |
| 4          | 2,0      | 2,0                                        | 21,4                                                 | 146,1                                         |
| 7          | 1,4      | 1,4                                        | 22,8                                                 | 144,7                                         |
| 8          | 0,9      | 0,9                                        | 23,7                                                 | 143,8                                         |
| 9          | 0,8      | 0,8                                        | 24,5                                                 | 143,0                                         |
| 10         | 0,5      | 0,5                                        | 25,0                                                 | 142,5                                         |
| 11         | 0,4      | 0,4                                        | 25,3                                                 | 142,2                                         |
| 14         | 0,2      | 0,2                                        | 25,6                                                 | 141,9                                         |
| 16         | 0,2      | 0,2                                        | 25,8                                                 | 141,7                                         |
| 17         | 0,2      | 0,2                                        | 26,0                                                 | 141,5                                         |
| 20         | 0,3      | 0,3                                        | 26,3                                                 | 141,2                                         |
| 21         | 0,1      | 0,1                                        | 26,3                                                 | 141,2                                         |

**Şekil 4.10:** Herbir aşamada desorplanan PAR konsantrasyonunun zamanla ilişkisi.



Şekil 4.11: PAR desorpsiyonun Freundlich izoterm modeli.



Şekil 4.12: PAR desorpsiyonun Langmuir Tip 1 izoterm modeli.

İzoterm katsayıları Tablo 4.5’te verilmiştir. Her bir basamak için desorpsiyon verimi Denklem (4.1)’ye göre hesaplanmıştır. Freundlich desorpsiyon izotermi ise Denklem (4.2)’de gösterildiği gibidir.

$$\text{Desorpsiyon verimi (\%)} = M_{\text{des}} / M_{\text{ads}} * 100 \quad (4.1)$$

Burada,  $M_{\text{des}}$  her bir basamak için birim TAK’ın desorpladığı madde miktarıdır.  $M_{\text{ads}}$  ise, birim TAK’ın toplam adsorpladığı madde miktarıdır (adsorpsiyon kapasitesi).

$$Q_{\text{des}} = K_{\text{des}} C_e^n \quad (4.2)$$

Denklem (4.3)’de  $Q_{\text{des}}$  her bir basamak desorpsiyondan sonra aktif karbonda kalan madde miktarıdır.  $K_{\text{des}}$  ise desorpsiyon katsayıdır.  $n_{\text{ads}}$  adsorbatın adsorpsiyon yoğunluğunu,  $n_{\text{des}}$

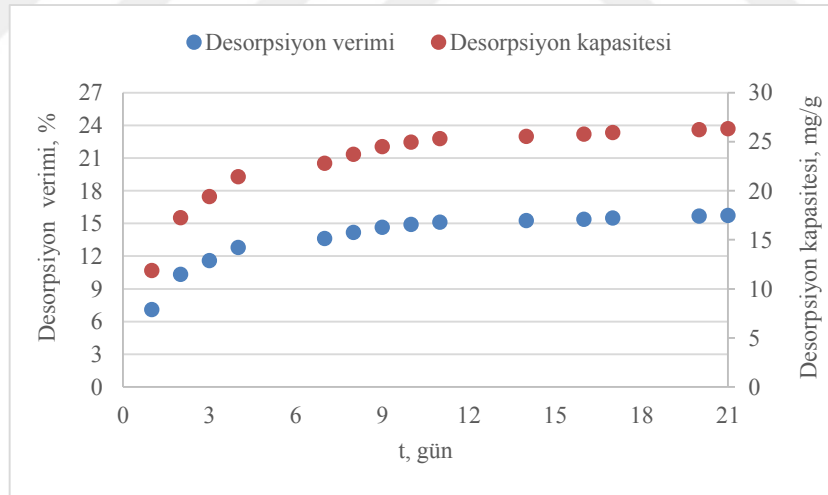
adsorpsiyon tersinirliğini göstermektedir (Ha ve Vinitnantharat, 2000). Langmuir izotermi için Langmuir sabitlerinden  $Q^0$  desorpsiyon kapasitesini göstermektedir.  $b$  ise desorpsiyon enerjisini göstermektedir. PAR için hesaplanan adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri ise Tablo 4.6'da verilmiştir. Her bir desorpsiyon basamağı için yüklenmiş TAK'tan PAR'ün kümülatif desorpsiyonu Şekil 4.13'de görülmektedir.

**Tablo 4.5:** Başlangıç yüklemesi  $q=167,5$  mg/g olan PAR desorpsiyonu için izoterm katsayıları.

| İZOTERM        | PARAMETRELER | SONUÇLAR |
|----------------|--------------|----------|
| Freundlich     | $K_f$        | 145,41   |
|                | $n$          | 0,0186   |
|                | $R^2$        | 0,8616   |
| Langmuir Tip 2 | $Q^0$        | 156,25   |
|                | $K_L$        | 16       |
|                | $R^2$        | 0,9997   |

**Tablo 4.6:** PAR için adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri.

| ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g) | ADSORPSİYON VERİMİ (%) | DESORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g) | DESORPSİYON VERİMİ (%) | GERİ DÖNÜŞSÜZ ADSORPSİYON (%) |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 167,5                         | 82                     | 26,3                          | 16                     | 84                            |



**Şekil 4.13:** Her bir desorpsiyon basamağı için PAR'ün kümülatif desorpsiyonu.

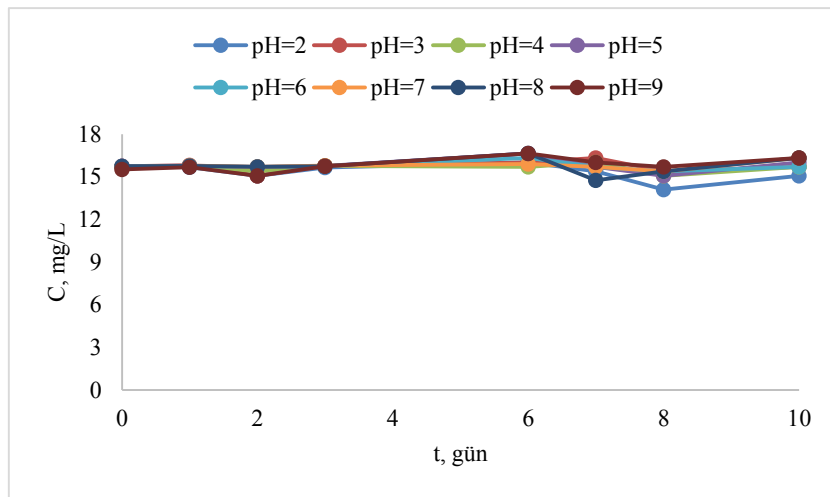
Kümülatif desorpsiyon incelendiğinde desorpsiyonun yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Desorpsiyon izoterminden elde edilen Freundlich  $n$  katsayısının (0,0186) adsorpsiyon izotermi  $n$  katsayısından (0,2829) küçük olması desorpsiyonun yavaş veya adsorpsiyondan daha zor olduğunu göstermektedir.  $K_f$  katsayısının büyük olması da desorpsiyonun zor gerçekleştiğine işaret etmektedir. Regrasyon katsayısına ( $R^2$ ) bakıldığında desorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izoterminden elde ettiğimiz katsayı  $Q^0$  değerinin

yüksek olması desorpsiyonun yavaş olduğunun göstergesidir. Çünkü,  $Q^0$  değerinin yüksek olması desorpsiyondan sonra aktif karbon yüzeyinde hala yüksek miktarda adsorplanmış madde mevcut olduğu anlamına gelmektedir.  $b$  değerinin düşük olması ( $b=0,0004$ ) da desorpsiyonun zor gerçekleştiğinin ifadesidir. Sonuç olarak, PAR'ın desorpsiyon yüzdesinin %16 şeklinde düşük olması nedeniyle adsorpsiyonun %84 oranında geri dönüşsüz olduğu görülmüştür. Elde edilen desorpsiyon verimi PAR'ın hidrofilik özelliğinden kaynaklanmaktadır.

#### 4.1.3. Parasetamol ile Degradasyon Çalışmaları

##### 4.1.3.1 Parasetamolün Abiyotik Ortamda Degradasyonu

Madde konsantrasyonunda zamanla değişiklik meydana gelip gelmediğini belirlemek üzere, 202,6 mg/L PAR çözeltisi kendi pH'ında ( $\text{pH}=5,9$ ) çalkalayıcıda  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çalkalanmıştır. 7 günlük bekletme süresinde PAR konsantrasyonu 200-204 mg/L aralığında ölçülmüştür. Çözeltinin kendi pH'sında PAR konsantrasyonunda bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon-desorpsiyon ve buna bağlı olarak biyorejenerasyon verimliliklerinin izlenmesi planlandığı için 15 mg/L PAR'ın pH 2-9 aralığındaki stabilitesi 10 gün boyunca izlenmiştir. Şekil 4.14'de görüldüğü üzere PAR konsantrasyonu tüm pH değerlerinde 10 gün boyunca çok az değişiklik göstermiştir. Sonuç olarak, parasetamolün abiyotik koşullarda stabil olduğu yani bozunmadığı görülmüştür.



Şekil 4.14: PAR'ın Farklı pH değerlerinde abiyotik degradasyonu.

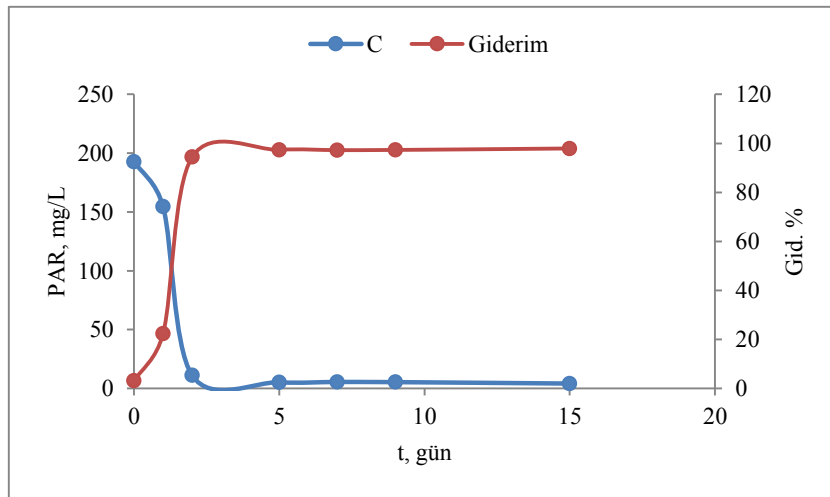
##### 4.1.3.2. Parasetamolün 10 gün Çamur Yaşında Havasız Ortamda Degradasyonu

Aktif çamurun aktivitesi engellenmediği halde ne kadar biyolojik aktivite sergileyeceğini gözlemleme amacıyla yapılan havasız ortamda biyodegradasyon deneyinde Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile 199 mg/L PAR çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney,

aktif çamurun aktivitesi amaçlandığı için inhibitör (paraformaldehit) ilavesiz yürütülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.7 ve Şekil 4.15’de gösterilmektedir. Şekil 4.15 ve Tablo 4.7’de görüldüğü üzere parasetamolün toplam giderim verimi %98’e ulaşmış olup, gideriminin büyük bir kısmı (%97) ilk 24 saat gerçekleşmiştir. Çamura adsorpsiyon veriminin %21 olduğuna göre, havasız biyodegradasyon verimi %77 olarak kabul edilebilir. Çamura adsorpsiyon deneyinde ilk 24 saatte 39,9 mg PAR adsorplamış olup sonraki takip eden günlerde PAR gideriminde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Havasız biyodegradasyon deneyinde de ilk 24 saatte 44,5 mg PAR giderilmiş olup bu değer çamura adsorpsiyon değerine çok yakındır. Ayrıca, mikroorganizmaların ilaç aktif maddesini tüketmesi için aklimasyon sürecine ihtiyacı vardır. Bu nedenle, ilk 24 saata giderilen PAR miktarının büyük bir kısmının çamura adsorpsiyondan kaynaklandığı düşünülebilir.

**Tablo 4.7:** PAR’ün SRT10 gün’de havasız ortamda biyodegradasyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 192,8    | 3                   |
| 1          | 154,5    | 22                  |
| 2          | 11,1     | 94                  |
| 5          | 5,2      | 97                  |
| 7          | 5,5      | 97                  |
| 9          | 5,3      | 97                  |
| 15         | 4,1      | 98                  |



**Şekil 4.15:** PAR’ün SRT10 gün’de havasız ortamda degradasyonu.

#### 4.1.4. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 10 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

##### 4.1.4.1. Parasetamol ile Aktif Karbon Doyurma

1L hacmindeki 202 mg/L PAR çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda biyorejenerasyon reaktöründe kullanmak üzere 1 g doymuş TAK elde edilmiştir. TAK'ın PAR için adsorpsiyon kapasitesi  $Q=153,7$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

##### 4.1.4.2. Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci

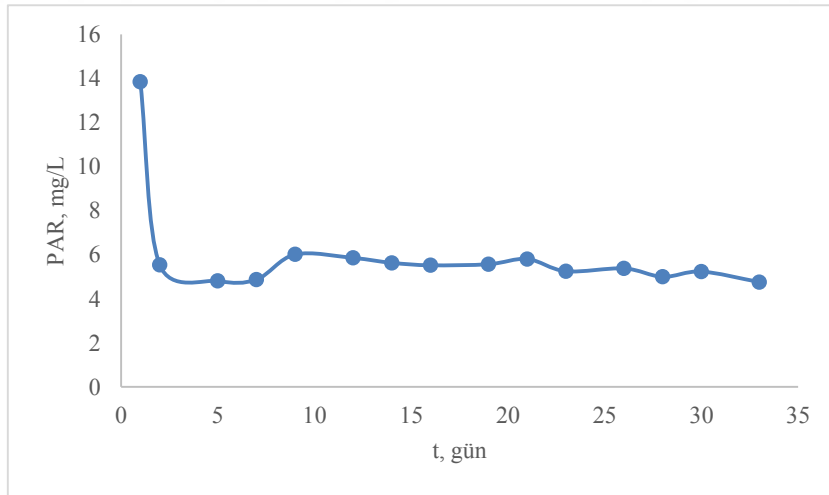
Biyorejenerasyon süreci desorpsiyon ve degradasyonun bir kombinasyonudur ve bu süreç deneyimizde kullandığımız glikoz gibi kolay parçalanabilen organik maddelerin varlığında gerçekleştirilmiştir. Kolay parçalanabilen organik maddeler, dayanıklı mikrokirleticilerin adsorpsiyon veya desorpsiyonunu etkilememektedir, ama kirleticilerin degradasyonunu direk etkilemektedir. Kolay parçalanan organik madde ile beslenen biyokütle gerekli enerjiyi elde ettikten sonra kirleticileri degradasyona uğratmaktadır ve bu kirleticilerin degradasyonu ancak kolay parçalanan organik maddelerin degradasyonundan sonra gerçekleşmektedir (kometabolizma). Bu nedenle, dayanıklı kirleticilerin parçalanmasında kolay parçalanabilen organik maddelerin varlığı ve yeterli çamur yaşı, aktif karbon ilaveli biyolojik sistemlerde aktif karbonunun biyorejenerasyonu için önemli bir faktör olarak bilinmektedir.

Sentetik atıksuya, 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon ilavesinden sonra 1 L'ye saf su ile tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, havalandırma yapılarak aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.8'de gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründeki PAR ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'te görülmektedir. KOİ değeri 500 mg/L'den 40 mg/L seviyesine 5. günde düşmüş ve kalan 28 günde aynı değerde seyretmiştir. Doymuş aktif karbondan reaktöre salınan PAR konsantrasyonu ilk 24 saat için 13,9 mg/L olarak ölçülmüştür. İkinci gün bakteriler tarafından tüketilerek bu değer 5,6 mg/L'e düşmüştür, kalan 31 gün boyunca 5-6 mg/L aralığında yer almış ve 5 mg/L'de dengeye gelmiştir. Bakterilerin ilaç aktif maddesine alışması ve onu degrade edebilmek için gerekli enerjiyi sağlamaları için reaktöre eklenen glikoz ilk iki günde tüketilmiştir. Bakteriler ortamda bulunan ilaç aktif maddesine alışmış, ihtiyaç duyduğu enerjiyi elde etmiş ve sonraki süreçte PAR'ü tüketmiştir. Teorik olarak, bakteriler reaktöre salınan ilaç aktif maddesini tükettikçe konsantrasyon gradyanı meydana gelmekte ve buna bağlı olarak ilaç aktif maddesinin desorpsiyonu devam etmektedir. Bu sürecin aktif karbonun adsorbatı daha fazla desorbe edemeyeceği dereceye kadar devam

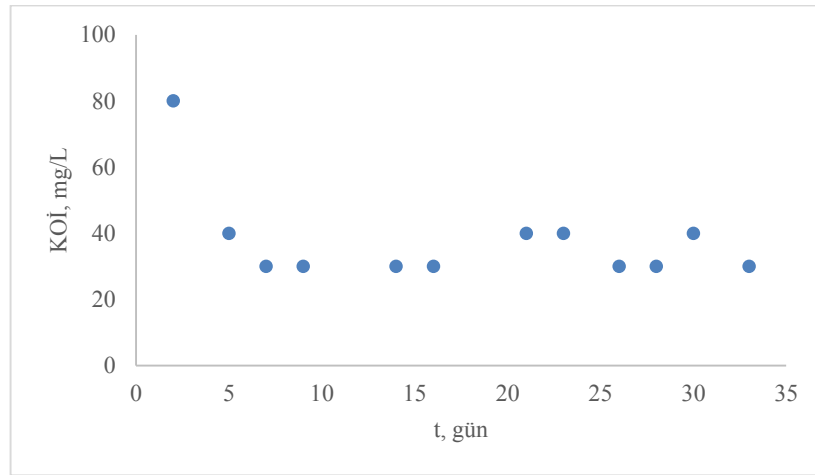
ettiği düşünülmektedir. Tablo 4.8 ve Şekil 4.16’de görüldüğü üzere biyorejenerasyonun büyük bir kısmı hızla gerçekleşmektedir.

**Tablo 4.8:** PAR’ın SRT10’da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | KOİ (mg/L) |
|------------|----------|------------|
| 1          | 13,85    | -          |
| 2          | 5,6      | 80         |
| 5          | 4,8      | 40         |
| 7          | 4,9      | 30         |
| 9          | 6        | 30         |
| 12         | 5,9      | -          |
| 14         | 5,6      | 30         |
| 16         | 5,5      | 30         |
| 19         | 5,6      | -          |
| 21         | 5,8      | 40         |
| 23         | 5,3      | 40         |
| 26         | 5,4      | 30         |
| 28         | 5        | 30         |
| 30         | 5,2      | 40         |
| 33         | 4,8      | 30         |



**Şekil 4.16:** SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe PAR değişimi.



Şekil 4.17: SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi.

#### 4.1.4.3. Parasetamolün Çamura Adsorpsiyonu

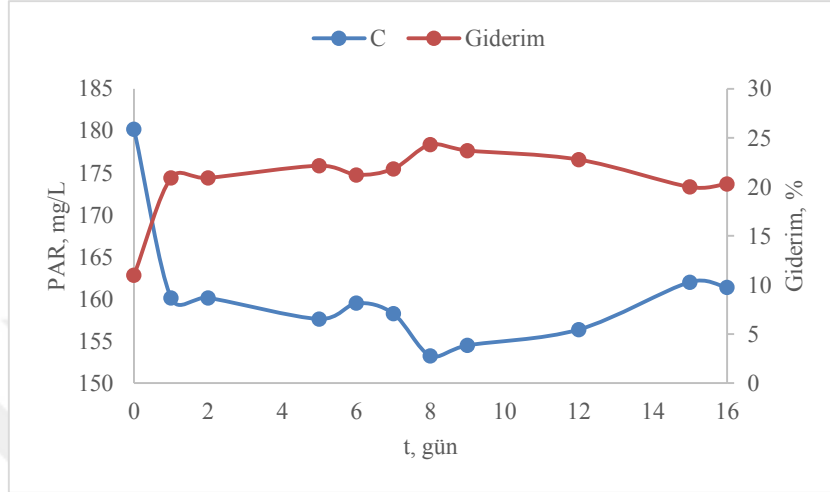
Biyorejenerasyon deney sonrası reaktörden alınan TAK-aktif çamur karışımı ile yapılan post-adsorpsiyon deneyinde toz aktif karbon ile aktif çamuru filtre sistemleri ile birbirinden ayırmak mümkün olmadığı için, aktif çamurun adsorpsiyon özelliğini gözlemlemek amacıyla çamura adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar biyorejenerasyon ölçülmesinde hesaplamalarda kullanılmıştır. Aktif çamurun adsorpsiyon özelliğini gözlemlemek amacıyla yapılan adsorpsiyon deneyinde Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile 202,5 mg/L PAR çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney, aktif çamurun aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör (paraformaldehit) ilaveli yürütülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.9 ve Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Şekil 4.18 de görüldüğü üzere, parasetamolün çamura adsorpsiyonunda bir miktar giderim verimi görülmektedir (%20,6). 500 mg UAKM'nin adsorpsiyonu sonrası PAR konsantrasyonu 202,5 mg/L'den ortalama 158,3 mg/L'ye inerek 44,2 mg giderim sağlanmıştır. Denklem 3.4 kullanılarak  $\log K_d = 2,6$  olarak hesaplanmıştır.  $\log K_d$  değerinin  $>1$  olması belli miktarda çamura adsorpsiyon özelliğine sahip olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.9: PAR'ün SRT10 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 180,2    | 10                  |
| 1          | 160,1    | 20                  |
| 2          | 160,1    | 20                  |
| 5          | 157,6    | 21                  |
| 6          | 159,5    | 20                  |
| 7          | 158,2    | 21                  |
| 8          | 153,2    | 23                  |
| 9          | 154,5    | 23                  |

**Tablo 4.10 (devam):** PAR'ün SRT10 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

|          |       |    |
|----------|-------|----|
| 12       | 156,4 | 22 |
| 15       | 162,0 | 19 |
| 16       | 161,4 | 19 |
| Ortalama | 158,3 | 21 |

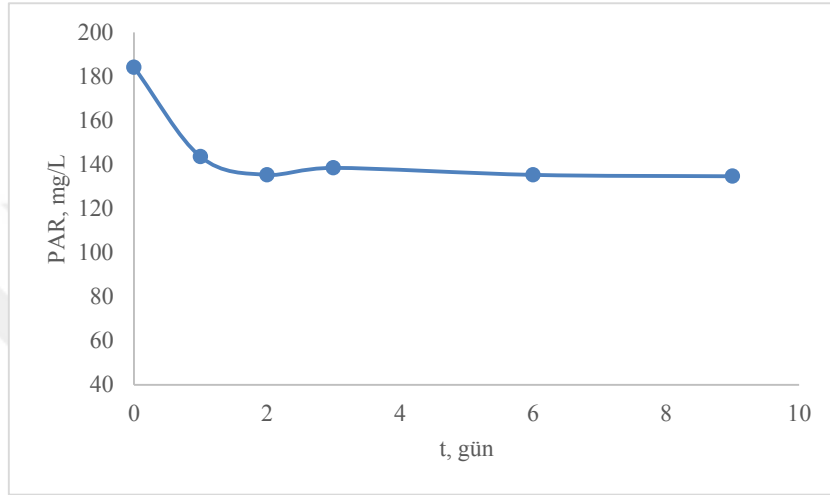
**Şekil 4.18:** PAR'ün SRT10 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.

#### 4.1.4.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

Biyorejenerasyon reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı 1L hacminde 206,8 mg/L PAR çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bölüm 4.1.3.2. de açıklandığı üzere aktif çamur aktivitesi nedeniyle PAR'ün büyük bir kısmı parçalanabilmektedir. Bu nedenle, post-adsorpsiyon deneyi aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. Post-adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.10'da gösterilmektedir. Tablo 4.10'da görüldüğü gibi, BAK (TAK+500mg UAKM)'ın giderdiği PAR miktarı 70,8mg olarak hesaplanmıştır. Bunun içinde, 500 mg aktif çamurun adsorpladığı PAR miktarı Bölüm 4.1.4.3' te 44,2 mg olarak hesaplanmıştır. Buna göre, TAK'ın biyorejenere ettiği PAR miktarı 26,6 mg olarak kabul edilebilir. Rejenere olan bu miktar biyorejenerasyon reaktöründe bakteriler tarafından tüketilerek 4,8 mg ile dengeye geldiğine göre reaktöre salınan PAR'ün %83,5'i hem biyolojik olarak hem çamura adsorpsiyon yoluyla giderilmiştir. Çamura adsorpsiyon deneyinde elde ettiğimiz gibi çamur adsorpsiyon oranı %21'i teşkil etmektedir. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Post-adsorpsiyonun üçte birinin ilk anda gerçekleştiği görülmektedir.

**Tablo 4.11:** PAR'ın SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | TOPLAM GİDERİM (mg) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 184,2    | 23                  |
| 1          | 143,6    | 63                  |
| 2          | 135,3    | 72                  |
| 3          | 138,5    | 68                  |
| 6          | 135,3    | 72                  |
| 9          | 134,7    | 72                  |
| Ortalama   | 136,0    | 71                  |

**Şekil 4.19:** SRT10 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda PAR konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.

#### 4.1.5. Çamur Yaşı 10 Gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Biyorejenerasyon ölçülmesi adsorpsiyon kapasitesi ile direkt ölçme yöntemine göre yapılmıştır. Bu yöntem ile Denklem 3.6 ve 3.7 kullanılarak  $Q$  (biyorejenerasyondan önce birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı – başlangıç adsorbat yüklemesi) ve  $Q_{reg}$  (post-adsorpsiyon ile TAK'a adsorbe edilen adsorbat miktarı – biyorejenere edilmiş miktar) hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak Denklem 3.5 kullanılarak biyorejenerasyon yüzdesi bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir.

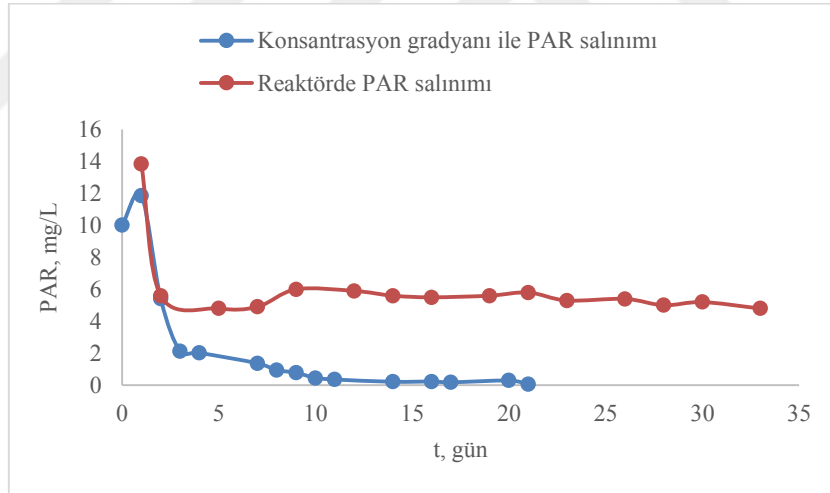
**Tablo 4.12:** PAR'ın SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.

| Q (TAZE AKTİF KARBONUN ADSORPSİYON KAPASİTESİ)<br>(mg/g) | $Q_{reg}$ (BİYOREJENERE EDİLMİŞ MİKTAR)<br>(mg) | BİYOREJENERASYON YÜZDESİ<br>(%) |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| 153,7                                                    | 26,6                                            | 17,3                            |

##### 4.1.5.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyonun belirlenmesi amacıyla biyorejenerasyon reaktörü ve desorpsiyon deneyi için TAK'tan suya salınan PAR

konsantrasyonunun zamana karşı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20’de incelenmiştir. Desorpsiyon deneyi abiyotik ortamda her gün saf su ile yenilenerek gerçekleştiği için sadece konsantrasyon gradyanı söz konusudur. Biyorejenerasyon reaktörü ise, aktif çamurun varlığında biyotik olarak gerçekleştiği için hem konsantrasyon gradyanı hem enzim aktivitesi söz konusudur. Desorpsiyon deneyinde her gün suyu değiştirilerek bir önceki aşamada salınan PAR miktarı tamamen giderildiği için reaktörde salınan PAR miktar değişimi ile karşılaştırılamamaktadır. Çünkü, reaktörde her gün salınan PAR miktarının bakteriler tarafından günde ne kadarı tüketildiği ölçülememektedir. Bu nedenle, reaktör ve desorpsiyon deneyindeki PAR salınımının karşılaştırmalı olarak incelenmesi ilk 24 saat için geçerlidir. İlaç aktif maddesinin bakteriler tarafından kometabolik olarak parçalanması için biyorejenerasyon reaktörüne glikoz eklendiği için ilk 24 saatte reaktöre salınan ilaç aktif madde konsantrasyonunda bir azalma beklenmemektedir. Dolayısıyla, reaktör ve desorpsiyon deneyindeki ilk 24 saatlik PAR salınımının karşılaştırılması enzim aktivitesinin mevcut olup olmadığını yorumlayabilmemiz için bir diğer gösterge olarak nitelendirilebilmektedir.



**Şekil 4.20:** PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.

Şekil 4.20’de görüldüğü üzere ilk 24 saat içinde biyorejenerasyon reaktöründe salınan PAR miktarı ile desorpsiyon deneyinde salınan PAR miktarı arasında çok büyük fark gözükmemektedir. Desorpsiyon deneyinde ilk 24 saatte salınan PAR miktarı 11,9 mg/L, biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saate salınan PAR miktarı ise 13,9 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, 10 gün çamur yaşı biyokütle ile çalışan reaktörde enzim etkisinin düşük olduğunu göstermektedir.

Biyorejenere edilmiş PAR miktarının konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen kısmı desorpsiyon deneyi ile elde edilmiştir. Geri kalan kısmının enzim etkisinden kaynaklandığı öngörülmektedir. Şekil 4.20 incelendiğinde desorpsiyon deneyindeki PAR'ın büyük bir kısmı ilk 48 saatte gerçekleşmiştir. Diğer günlerde ise 0-2 mg/L civarında seyretmiştir. Reaktörde PAR salınımı ve tüketimi incelendiğinde ilk 48 saatte bakteriler glikozu tükettiği için PAR konsantrasyonunda azalma meydana gelmemektedir. 48 saat sonra bakteriler konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile ortama salınan PAR'ı tüketmeye başlamıştır. Ancak, bakterileri ortamda bulunan kirleticinin sadece belli bir kısmını tükettiği için reaktörde konsantrasyon 4 mg/L'nin altına düşmemiştir. 48. saatten sonra biyorejenerasyon reaktöründe ölçülen PAR konsantrasyonu, abiyotik ortamda konsantrasyon gradyanı ile oluşan desorpsiyon değerinden fazladır. Bu nedenle, konsantrasyon gradyanından kaynaklanan desorpsiyonun biyorejenerasyona katkısı sadece ilk iki günde sağlanmıştır. Bu yorumlarla yola çıkarak varılan sonuçlar Tablo 4.12'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.13:** SRT 10 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.

| Q <sub>reg</sub> .<br>(BİYOJENERE<br>EDİLMİŞ<br>MİKTAR)<br>(mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANI İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOJENERASYON<br>MİKTARI (mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANIN<br>BİYOJENERASYONA<br>KATKISI (%) | ENZİM ETKİSİ İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOJENERASYON<br>MİKTARI<br>(mg/g) | ENZİM ETKİSİNİN<br>BİYOJENERASYONA<br>KATKISI (%) |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 26,6                                                              | 17,3                                                                             | 11,3                                                         | 9,3                                                                    | 6,0                                               |

#### 4.1.6. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

##### 4.1.6.1. Parasetamol ile Aktif Karbon Doyurma

1L hacmindeki 201 mg/L PAR çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda biyorejenerasyon reaktöründe kullanmak üzere 1 g doymuş TAK elde edilmiştir. TAK'ın PAR için adsorpsiyon kapasitesi  $Q=151,7$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

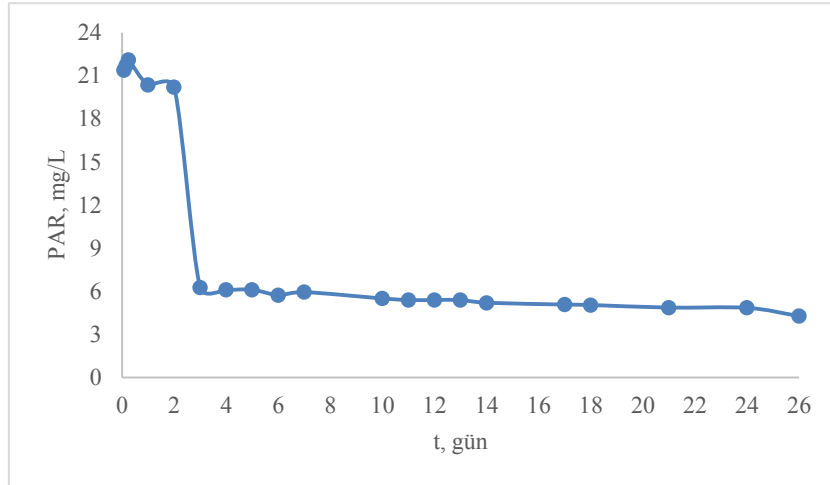
##### 4.1.6.2. Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci

Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon çalışmalarında, sentetik atıksuya, 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon ilavesinden sonra 1 L'ye saf su ile tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, havalandırma yapılarak aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.13'de gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktörün işletildiği 26 gün boyunca izlenen PAR ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.21 ve 4.22'de görülmektedir. KOİ değeri 500 mg/L'den 20-30 mg/L seviyesine 5. günde düşmüş ve kalan 21 günde 25-55 mg/L seviyesinde

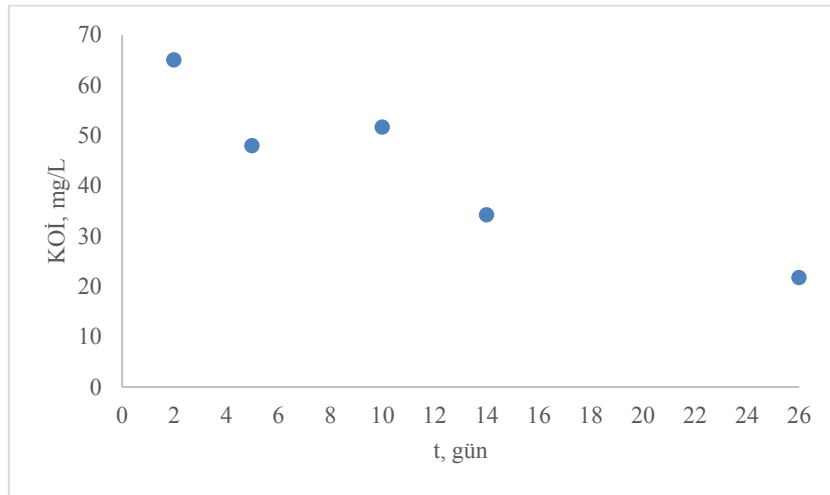
seyretmiştir. Biyorejenerasyon reaktöründe PAR konsantrasyonu ilk gün 20-22 mg/L civarında ölçülmüştür ve bu değer 3.günde 6,26 mg/L seviyesine düşmüştür. Mikroorganizmalar ilk 2 günde önce glikozu tüketirken 3.günden itibaren PAR tüketilmeye başlamıştır ve son 15 gün boyunca 4-5 mg/L aralığında yer almıştır.

**Tablo 4.14:** PAR'ın SRT30'da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | KOI (mg/L) |
|------------|----------|------------|
| 0,08       | 21,4     |            |
| 0,17       | 21,7     |            |
| 0,25       | 22,1     |            |
| 1          | 20,4     |            |
| 2          | 20,2     | 65         |
| 3          | 6,3      |            |
| 4          | 6,1      |            |
| 5          | 6,1      | 27         |
| 6          | 5,7      |            |
| 7          | 5,9      |            |
| 10         | 5,5      | 52         |
| 11         | 5,4      |            |
| 12         | 5,4      |            |
| 13         | 5,4      |            |
| 14         | 5,2      | 34         |
| 17         | 5,1      |            |
| 18         | 5,0      |            |
| 21         | 4,9      |            |
| 24         | 4,8      |            |
| 26         | 4,3      | 22         |



**Şekil 4.21:** SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe PAR değişimi.



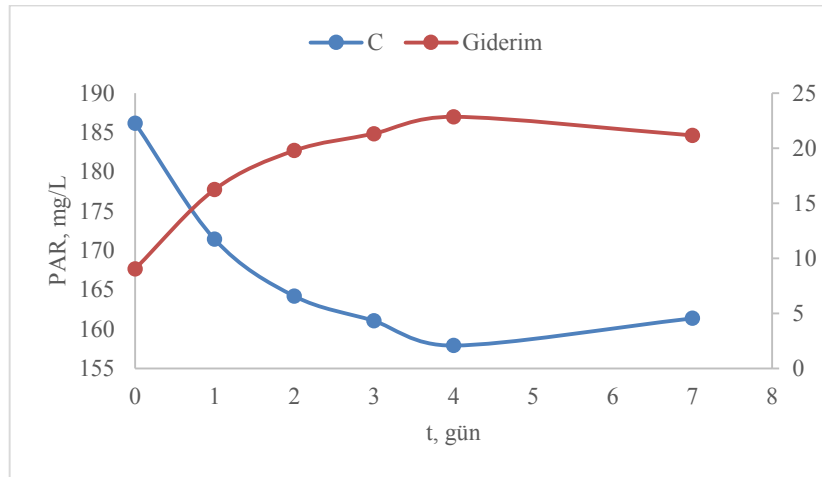
**Şekil 4.22:** SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi.

#### 4.1.6.3. Parasetamolün Çamura Adsorpsiyonu

Çamur yaşının aktif çamur adsorpsiyon özelliğine etki gösterip göstermediğini görmek için çamura adsorpsiyon deneyi tüm çamur yaşlarında denenmiştir. Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile 204,7 mg/L PAR çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Aktif çamurun sadece adsorpsiyon özelliğinin gözlemlenmesi amaçlandığı için, deney inhibitör (paraformaldehit) ilaveli yürütülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.14 ve Şekil 4.23' de gösterilmektedir. Çamura adsorpsiyon temas ettiği ilk anda gerçekleşmeye başlamıştır. 48 saat sonra adsorpsiyonda bir değişim görülmemektedir. Deney sonuçlarına göre çamura adsorpsiyon verimi %20 gerçekleşerek 1 L çözeltide bulunan 500 mg UAKM nin 43,6 mg PAR adsorpladığı görülmektedir. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütlenin adsorpsiyon katsayısı  $\log K_d=2,6$  hesaplanmıştır. Bu değer 10 gün çamur yaşı biyokütlenin adsorpsiyon katsayısı ile aynıdır.

**Tablo 4.15:** PAR'ün SRT30 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 186,2    | 8                   |
| 1          | 171,4    | 15                  |
| 2          | 164,2    | 19                  |
| 3          | 161,1    | 20                  |
| 4          | 157,9    | 22                  |
| 7          | 161,4    | 20                  |
| Ortalama   | 161,1    | 20                  |



Şekil 4.23: PAR'ın SRT30 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.

#### 4.1.6.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

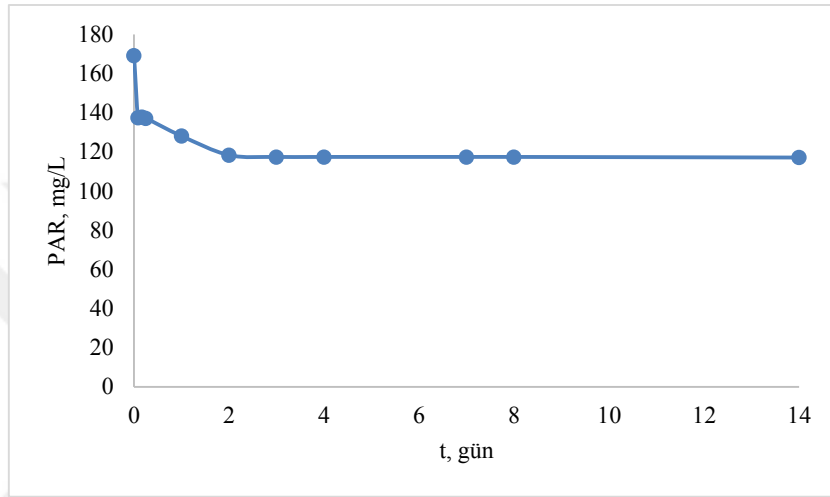
Biyorejenerasyon reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı 1L hacminde 201,6 mg/L PAR çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Aktif çamur aktivitesi nedeniyle PAR'ın büyük bir kısmı parçalanabileceği için post-adsorpsiyon deneyi aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. Post-adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.15'de gösterilmektedir. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi Şekil 4.24'de verilmiştir. Post-adsorpsiyonun yaklaşık üçte birinin ilk anda gerçekleştiği görülmektedir. Deney sonuçlarına göre, post-adsorpsiyon süresince BAK (1g TAK+500 mg UAKM)'ın 84,3 mg PAR adsorpladığı, rejenere TAK'ın ise 40,7 mg PAR adsorpladığı bulunmuştur. Biyorejenere olmuş TAK'a adsorplanan PAR miktarı en az doyurulmuş aktif karbon yüzeyindeki PAR'ın bakteriler tarafından tüketildiği miktardır (biyorejenere edilen miktar). Biyorejenerasyon reaktöründe PAR miktarı 4,3 mg'a kadar tüketildiğine göre giderim oranı %90 olarak hesaplanmıştır. Bu miktar %70'lik biyolojik parçalanma dışında %20 civarında çamura adsorpsiyonu da içermektedir. Biyorejene edilen miktarın (43,2 mg) ilk 24 saatlik reaktöre salınan miktardan ( $\approx 21$  mg) fazla olması hidrolik bekletme süresi boyunca sürekli bir desorpsiyon (konsantrasyon gradyanı ve/veya enzim etkisi ile) ve degradasyon olayının mevcut olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 4.16: PAR'ın SRT 30 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM (mg) |
|------------|----------|--------------|
| 0          | 169,2    | 32           |
| 0,08       | 137,5    | 64           |
| 0,17       | 137,5    | 64           |
| 0,25       | 137,2    | 64           |

**Tablo 4.17 (devam):** PAR'ın SRT 30 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

|          |       |    |
|----------|-------|----|
| 1        | 127,8 | 74 |
| 2        | 117,4 | 84 |
| 3        | 117,4 | 84 |
| 4        | 117,4 | 84 |
| 7        | 117,4 | 84 |
| 8        | 117,1 | 85 |
| 14       | 116,8 | 85 |
| Ortalama | 117,3 | 84 |

**Şekil 4.24:** SRT30 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda PAR konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.

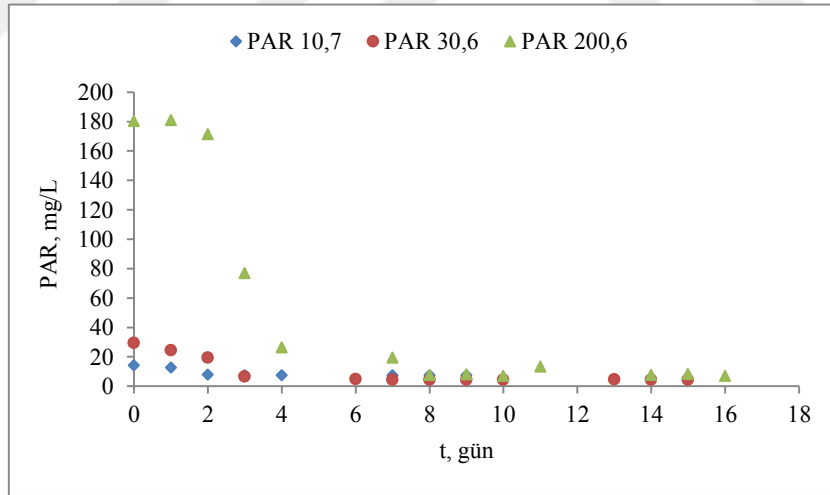
#### 4.1.7. Parasetamolün Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Havalandırmalı Degradasyon Çalışmaları

Biyorejenerasyon reaktöründe hem desorpsiyon hem degradasyon gerçekleştiği için degradasyonun ne kadar ve hangi aşamada gerçekleştiğini anlamak zordur. Bu nedenle, düşük ve yüksek konsantrasyonlardaki (10, 30 ve 200 mg/L) PAR'ın mikroorganizmalarca giderimini gözlemlemek amacıyla havalandırmalı biyodegradasyon deneyi yürütülmüştür. Biyodegradasyon deney koşulları biyorejenerasyon deneyi ile aynı koşullarda yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.16 ve Şekil 4.25' te gösterilmektedir. Birinci reaktörde PAR 10,7 mg/L'den 7,5 mg/L'ye ilk 72 saatte düşmüş olup diğer 7 gün boyunca 7,5 mg/L civarında seyretmiştir. İkinci reaktörde 30,6 mg/L'den 6,5 mg/L'ye ilk 72 saatte düşmüş olup 7.günden itibaren 4,5 mg/L civarında seyretmiştir. Üçüncü reaktörde ise 200,6 mg/L'den 70 mg/L'ye ilk 72 saate düşmüş olup 8.günden itibaren 7,5 mg/L civarında seyretmiştir. Bu sonuçlara göre, PAR'ın tüm konsantrasyonlarda biyolojik gideriminin büyük bir kısmı ilk 72 saatte gerçekleştiği, 7-8.günden itibaren ise dengeye ulaştığı görülmektedir. Degradasyon deneyi

sonuçları biyorejenerasyon deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, biyorejenerasyon reaktöründeki toplam giderim miktarı (40,7 mg) degradasyon deneyleri içinde 30,6 mg PAR konsantrasyonuna en yakındır. Dolayısıyla, bu iki deneyin PAR giderim oranları karşılaştırılabilmektedir. Bidegradasyon deneyinde 30,6mg/ PAR'ün toplam giderim oranı %85 olarak elde edilmiştir. Bunun içinde %20'si çamura adsorpsiyondan kaynaklanırken %65'i biyolojik parçalanmadan kaynaklanmaktadır. Biyorejenerasyon reaktöründe PAR biyodegradasyon oranı %70, degradasyon deneyinde ise %65 olarak elde edilmiştir. Bu iki değer birbirine yakındır. Degradasyon deneyinde elde ettiğimiz sonuçlar biyorejenerasyon reaktöründe desorpsiyon dışında degradasyon olayının da mevcut olduğunu desteklemektedir. Biyodegradasyon deney sonuçlarında gördüğümüz gibi degradasyon hızlı gerçekleşmektedir.

**Tablo 4.18:** PAR'ün SRT30'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları.

| PAR GİRİŞ<br>KONSANTRASYONU<br>(mg/L) | PAR DENGİ<br>KONSANTRASYONU<br>(mg/L) | PAR GİDERİMİ<br>(DEGRADASYON ORANI)<br>(%) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|
| 10,7                                  | 7,5                                   | 30                                         |
| 30,6                                  | 4,5                                   | 85                                         |
| 200,6                                 | 7-8                                   | 96                                         |



**Şekil 4.25:** SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki PAR değişimi.

Tablo 4.16 ve Şekil 4.25'te görüldüğü üzere, PAR'ün yüksek konsantrasyonlarda giderimi en yüksek olmaktadır. Sonuçlara göre, PAR'ün mikroorganizmaları inhibe etmediği düşünülebilir. PAR ilaç aktif maddesinin yüksek konsantrasyonda (200,6 mg/L) giderim verimi aktif karbonla adsorpsiyon (%96,5) ile biyolojik arıtma (%96) aynı performans göstermektedir. Ancak, düşük konsantrasyonlarda (10,7 mg/L) ise biyolojik giderim verimi düşük olmaktadır (%30).

Atıksularda bulunan ilaç aktif maddeler eser miktarlarda bulunduğu için biyolojik degradasyon deneyinde elde ettiğimiz gibi, konvansiyonel biyolojik arıtma sistemi ile yüksek giderim elde edilememektedir, giderilemeyen miktar ise olduğu gibi sulu ortamlara deşarj edilmektedir. Bu nedenle, biyolojik proseslerle birlikte adsorpsiyon yönteminin kullanılması her zaman yüksek giderim verimlerine ulaştırmaktadır. Aktif karbon doygunluğa ulaştıktan sonra konsantrasyon gradyanı ve hücre dışı enzimler yardımı ile desorplanan mikrokirleticiler ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından tüketilerek aktif karbonun işletme ömrünü uzatabilmektedir. Biyodegradasyon sonuçlarına göre, mikroorganizmaların tüketebildiği en düşük konsantrasyon 4-5 mg/L arasında seyretmektedir. Biyorejenerasyon reaktör sonuçları ile karşılaştırdığımızda, biyodegradasyon denge konsantrasyonu ile benzer olması biyorejenerasyon reaktöründe desorplanan PAR miktarının mikroorganizmalarca tüketilerek denge konsantrasyonuna ulaştığını göstermektedir.

#### 4.1.8. Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Biyorejenerasyon ölçülmesi 10 gün çamur yaşı biyokütle ile yapılan deneylerde kullandığımız gibi adsorpsiyon kapasitesi ile direkt ölçme yöntemine göre yapılmıştır. Bu yöntem ile Denklem 3.6 – 3.7 kullanılarak  $Q$  (biyorejenerasyondan önce birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı – başlangıç adsorbat yüklemesi) ve  $Q_{reg}$  (post adsorpsiyon ile adsorbe edilen adsorbat miktarı-biyorejenere edilen adsorbat miktarı) hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak Denklem 3.5 kullanılarak biyorejenerasyon yüzdesi bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.17’da verilmiştir.

**Tablo 4.19:** PAR’ün SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.

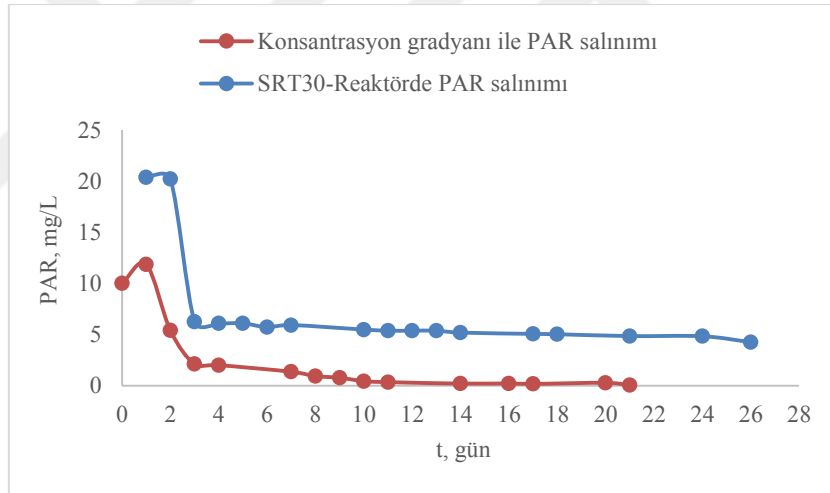
| Q (TAZE AKTİF KARBON<br>KAPASİTESİ)<br>(mg/g) | $Q_{reg}$ (BİYOJENERE<br>EDİLMİŞ MİKTAR)<br>(mg) | BİYOJENERASYON<br>YÜZDESİ<br>(%) |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|
| 151,7                                         | 40,7                                             | 26,8                             |

Tablo 4.17’ya bakıldığında biyorejenere edilmiş PAR miktarı 30 gün çamur yaşı biyokütle ile yapılan deneylerde, 10 gün çamur yaşı biyokütle ile yapılan deneylere göre 24,1 mg fazla olmuştur. Biyorejenerasyon yüzdesi ise çamur yaşına bağlı olarak %17,3’ten %26,8’e yükselmiştir.

#### 4.1.8.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyonun belirlenmesi amacıyla biyorejenerasyon reaktörü ve desorpsiyon deneyi için TAK'tan suya salınan PAR konsantrasyonunun zamana karşı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.26'de incelenmiştir.

Şekil 4.26'de görüldüğü üzere ilk 24 saat içinde biyorejenerasyon reaktöründe enzim ve konsantrasyon gradyanıyla salınan PAR miktarı ile desorpsiyon deneyinde sadece konsantrasyon gradyanı ile suya salınan PAR miktarı arasında fark gözükmemektedir. Desorpsiyon deneyinde ilk 24 saatte salınan PAR miktarı 11,9 mg/L, biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saatte salınan PAR miktarı ise 20,4 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile çalışan reaktörde biyorejenerasyon işleminin hem konsantrasyon gradyanı hem mikroorganizmaların ortama saldığı hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleştiğini ifade etmektedir.



**Şekil 4.26:** PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.

Şekil 4.26 incelendiğinde, çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile çalışan biyorejenerasyon reaktöründe de konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon sadece ilk 48 saatte meydana gelmektedir. 48 saatten sonra konsantrasyon gradyanından kaynaklanan desorpsiyon gerçekleşmemektedir. Biyorejenerasyon verimi sadece hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleşmektedir. Çünkü, mikroorganizmalar ilk 48 saatte glikozu tüketir ve daha sonra PAR'ı tüketmeye başlar. PAR konsantrasyonu 48 saatten sonra tüm hidrolik bekletme süreci boyunca 5mg/L civarında seyretilmiştir. Bu değer desorpsiyon deneyinde 48 saatten sonra salınan miktardan (0-2 mg/L) yüksek olduğu için reaktörde konsantrasyon gradyanı

oluşmadığını ifade etmektedir. Bu yorumlardan yola çıkarak elde edilen konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon miktarı ile enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyon miktarı Tablo 4.18’de gösterilmektedir.

**Tablo 4.20:** SRT 30 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzimin etkisi.

| $Q_{reg}$<br>(BİYOREJENERE<br>EDİLMİŞ<br>MİKTAR)<br>(mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANI İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI (mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANIN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) | ENZİM ETKİSİ İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI<br>(mg/g) | ENZİM ETKİSİNİN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 40,7                                                       | 17,3                                                                               | 11,4                                                           | 23,4                                                                     | 15,4                                                |

10 gün çamur yaşı ve 30 gün çamur yaşı biyokütle ile elde edilen biyorejenerasyon sonuçları tablo üzerinden karşılaştırıldığında, 30 gün çamur yaşı biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon deneyinde daha yüksek biyorejenerasyon verimi (%26,8) elde edilmiştir. Bunun içinde, %11,4’ü konsantrasyon gradyanından kaynaklanırken, %15,4’ü enzim etkisinden kaynaklanmaktadır. Sonuçlar çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile çalışan biyorejenerasyon reaktöründe enzim etkisinin 10 gün çamur yaşı biyokütle ile çalışan biyorejenerasyonun enzim etkisinden yüksek olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.9. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

##### 4.1.9.1. Parasetamol ile Aktif Karbon Doyurma

1L hacmindeki 200,9 mg/L PAR çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda biyorejenerasyon reaktöründe kullanmak üzere 1 g doymuş TAK elde edilmiştir. TAK’ın PAR için adsorpsiyon kapasitesi  $Q=152,2$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

##### 4.1.9.2. Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci

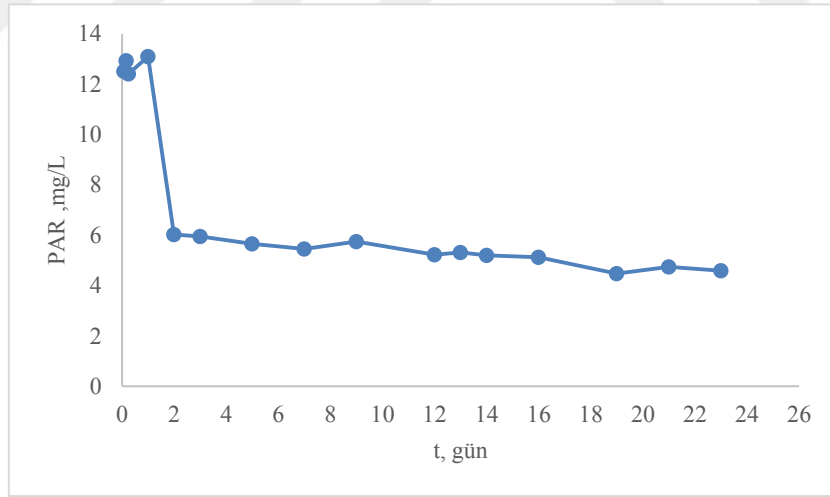
Sentetik atıksuya, 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon ilavesinden sonra 1 L’ye saf su ile tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, havalandırma yapılarak aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.19’de gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründeki KOİ ve PAR konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.27 ve 4.28’de görülmektedir.

KOİ değeri 500 mg/L’den 30 mg/L seviyesine 2. günde düşmüş ve kalan 21 günde 20 mg/L civarında seyretmiştir. Doymuş TAK’ın ilk gün saldıgı PAR miktarı 13,1 mg/L iken bu değer 2.günde 6,0 mg/L seviyesine düşmüştür. Mikroorganizmalar ilk 24 saatte önce daha kolay kullanabileceği glikozu tüketerek gerekli enerjiyi elde etmiş, 2.günden itibaren PAR’ü

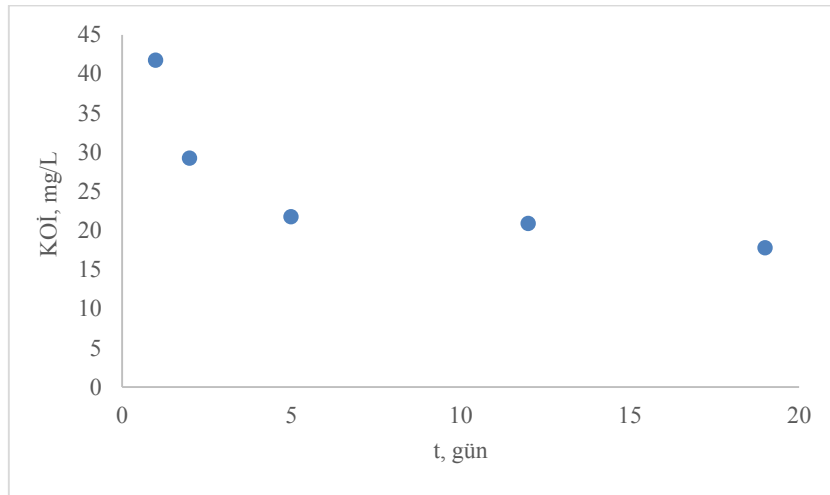
tüketmeye başlamıştır ve 2.günde 6,0 mg/L'e düşen PAR konsantrasyonu yaklaşık 4,5 mg/L'de dengeye ulaşmıştır.

**Tablo 4.21:** PAR'ın SRT 60 gün'de biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | KOI (mg/L) |
|------------|----------|------------|
| 0,08       | 12,5     |            |
| 0,17       | 12,9     |            |
| 0,25       | 12,4     |            |
| 1          | 13,1     | 42         |
| 2          | 6,0      | 29         |
| 3          | 5,9      |            |
| 5          | 5,7      | 22         |
| 7          | 5,4      |            |
| 9          | 5,7      |            |
| 12         | 5,2      | 21         |
| 13         | 5,3      |            |
| 14         | 5,2      |            |
| 16         | 5,1      |            |
| 19         | 4,5      | 18         |
| 21         | 4,7      |            |
| 23         | 4,6      |            |



**Şekil 4.27:** SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe PAR değişimi.



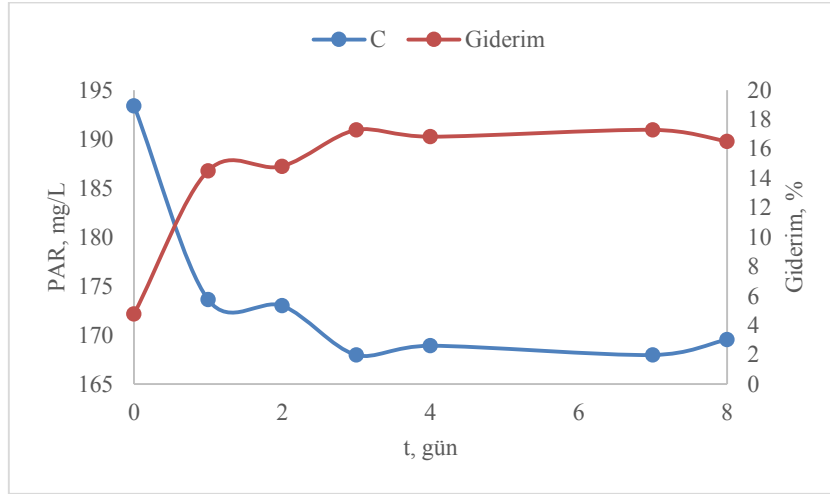
Şekil 4.28: SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi.

#### 4.1.9.3. Parasetamolün Çamura Adsorpsiyonu

Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile 203,1 mg/L PAR çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney, inhibitör (paraformaldehit %2) ilaveli yürütülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.20 ve Şekil 4.29'da gösterilmektedir. Grafikte görüldüğü üzere, çamura adsorpsiyonun büyük bir kısmı ilk 24 saatte gerçekleşmiş, 72 saatte dengeye gelmiştir. Deney sonuçlarına göre çamura adsorpsiyon verimi %16 gerçekleşerek 34,5 mg PAR giderilmiştir. Çamura adsorpsiyon katsayısı  $\log K_d = 2,5$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer çamur yaşı 10 ve 30 gün olan biyokütlenin adsorpsiyon katsayısından daha düşüktür.

Tablo 4.22: PAR'ın SRT60 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 193,4    | 4                   |
| 1          | 173,6    | 13                  |
| 2          | 173,0    | 14                  |
| 3          | 168,0    | 16                  |
| 4          | 168,9    | 16                  |
| 7          | 168,0    | 16                  |
| 8          | 169,5    | 16                  |
| Ortalama   | 168,6    | 16                  |



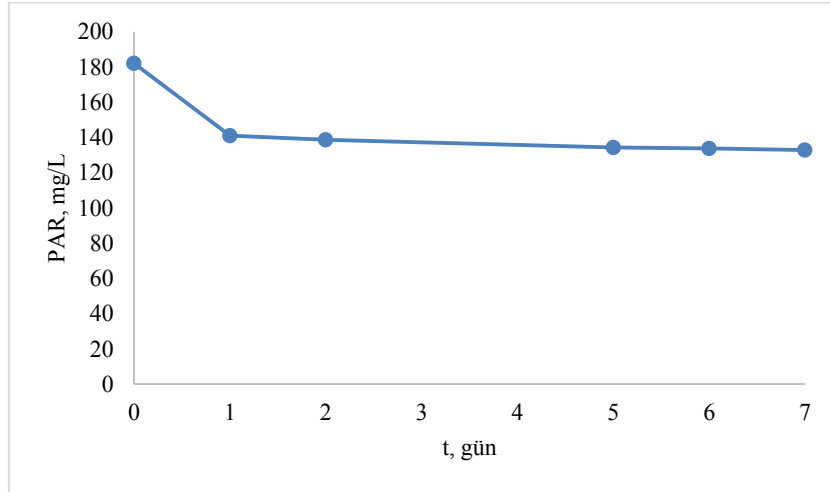
Şekil 4.29: PAR'ın SRT60 gün olan inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.

#### 4.1.9.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

Biyorejenerasyon reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı 1L hacminde 198,7 mg/L PAR çözeltisi ile çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Post-adsorpsiyon deneyi aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. Post-adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.21'de gösterilmektedir. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi Şekil 4.30'da verilmiştir. Deney sonuçlarına göre, post-adsorpsiyon süresince BAK (1g TAK+500 mg UAKM)'ın 65,1mg PAR adsorpladığı, bunun içinde biyokütle 34,5 mg PAR adsorplamış olup geri kalan 30,6 mg PAR'ü biyorejenere edinmiş TAK'ın adsorpladığı görülmektedir. Bu değer aynı zamanda PAR'ün biyorejenerasyon reaktöründe TAK'tan desorbe olduğu toplam miktardır ve bu miktarın büyük bir kısmı bakteriler tarafından parçalanmıştır. Biyorejenerasyon reaktöründeki PAR'ün denge konsantrasyonu (4,5 mg/L) göz önünde bulundurularak çamur yaşı 60 gün olan biyokütlenin reaktördeki toplam PAR giderim oranı %77 olarak hesaplanmıştır. Çamura adsorpsiyon da hesaba katıldığında biyolojik giderim %61 olarak hesaplanmıştır. TAK'ın biyorejenerasyon yüzdesi ise %20 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.23: PAR'ün SRT60'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM (mg) |
|------------|----------|--------------|
| 0          | 182,1    | 17           |
| 1          | 141,0    | 58           |
| 2          | 138,8    | 60           |
| 5          | 134,4    | 64           |
| 6          | 133,8    | 65           |
| 7          | 132,8    | 66           |
| Ortalama   | 133,6    | 65           |



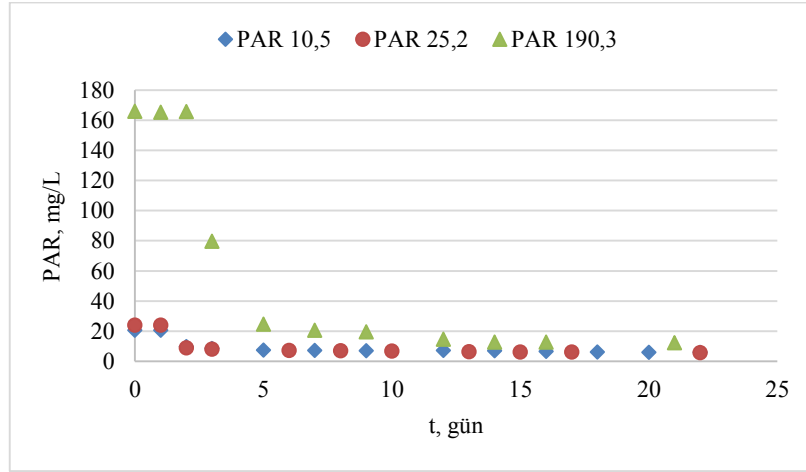
**Şekil 4.30:** SRT60’da biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda PAR konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.

#### 4.1.10. Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle İle Yapılan Havalandırmalı Degradasyon Çalışmaları

10,5-25,2-190,3 mg/L olarak üç farklı konsantrasyonlardaki PAR’ün çamur yaşına bağlı olarak biyolojik giderimini gözlemlemek amacıyla çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile de havalandırmalı biyodegradasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney biyorejenerasyon reaktör ile aynı koşullar altında 22 gün süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçları Tablo 4.22 ve Şekil 4.31’ de gösterilmektedir. Birinci reaktörde PAR 10,5 mg/L den 8,5 mg/L’ye ilk 72 saatte düşmüş olup 18.günden itibaren 6 mg/L civarında seyretmiştir. İkinci reaktörde 25,2 mg/L den 8 mg/L’ye ilk 72 saatte düşmüş olup 15.günden itibaren 6 mg/L civarında seyretmiştir. Üçüncü reaktörde ise 190,3 mg/L den 79 mg/L’ye ilk 72 saate düşmüş olup 15. günden itibaren 12 mg/L civarında seyretmiştir. Bu sonuçlara göre, PAR’ün tüm konsantrasyonlarda biyolojik giderimin büyük bir kısmının ilk 72 saatte gerçekleştiği, 15-18.gün içinde ise dengeye ulaştığı görülmektedir.

**Tablo 4.24:** PAR’ün SRT60’da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları.

| PAR GİRİŞ<br>KONSANTRASYONU<br>mg/L | PAR DENGİ<br>KONSANTRASYONU<br>mg/L | PAR GİDERİMİ<br>(%) |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| 10,5                                | 6                                   | 42                  |
| 25,2                                | 6                                   | 77                  |
| 190,3                               | 12                                  | 94                  |



**Şekil 4.31:** SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki PAR değişimi.

Tablo 4.22 ve Şekil 4.31’de görüldüğü üzere, PAR’ün degradasyon deneylerinde yüksek biyolojik giderim, 30 gün çamur yaşında da görüldüğü gibi özellikle yüksek konsantrasyonlar ile elde edilmiştir. Biyodegradasyon oranlarındaki bu fark biyolojik giderim verimlerinin giriş konsantrasyonlarına bağlı olarak farklılık gösterdiğini ifade etmektedir. Konsantrasyonu 10,5 mg/L olan PAR çözeltisi her iki çamur yaşı için aynı hidrolik bekletme sürecinde PAR biyolojik degradasyon oranı birbirine yakın değer almıştır (%14-17). Çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde 72 saatten sonraki bir hafta boyunca PAR konsantrasyonu çamur yaşı 30 gün olan biyodegradasyon deneyinde görüldüğü gibi 7-7,5 mg/L civarında seyretmiştir, ancak, 60 gün çamur yaşında hidrolik bekletme süresinin artmasıyla PAR konsantrasyonu düşmeye devam etmiştir ve giderim yüzdesi %42’ye ulaşmıştır. Bunun içinde %16’sı çamura adsorpsiyondan kaynaklanırken %26’sı biyolojik degradasyondan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, hidrolik bekletme süresinin biyodegradasyon verimine etki gösterebileceğini göstermektedir. Konsantrasyonu 25,2 mg/L olan PAR çözeltisi ile yapılan degradasyon deneyinde aynı hidrolik bekletme süreci içinde 30 gün çamur yaşında 60 gün çamur yaşına göre daha yüksek giderim elde edilmiştir. Bu sonuç, degradasyon giderimine çamur yaşının da etki edebileceğini göstermektedir. 60 gün çamur yaşında konsantrasyonu 25,2 mg/L olan PAR’ün giderim verimi %77 olarak elde edilmiştir. Bunun içinde %16’sı çamura adsorpsiyondan kaynaklanırken %61’i biyolojik degradasyondan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, biyorejenerasyon reaktörüne toplam salınan 33 mg/L PAR’ün degradasyon verimi (%61) ile uyum sağlamaktadır. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile gerçekleştirilen biyodegradasyon deneyinde elde edilen toplam giderim (%86) çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile gerçekleştirilen biyodegradasyon deneyinde elde edilen giderime (%77) göre yüksektir.

Biyodegradasyon deney sonuçlarında çamura adsorpsiyon da hesaba katıldığında 30 gün çamur yaşında biyodegradasyon verimi %66, 60 gün çamur yaşında ise %61 olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda, biyorejenerasyon deneyinde elde edilen sonuçlarda da 30 gün çamur yaşında gerçekleştirilen biyorejenerasyon verimi biyokütlenin degradasyon özelliğine bağlı olarak 60 gün çamur yaşına göre daha yüksek elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlara göre, biyorejenerasyon sonuçları ve biyodegradasyon sonuçlarının birbirini desteklediği görülmektedir.

#### 4.1.11. Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

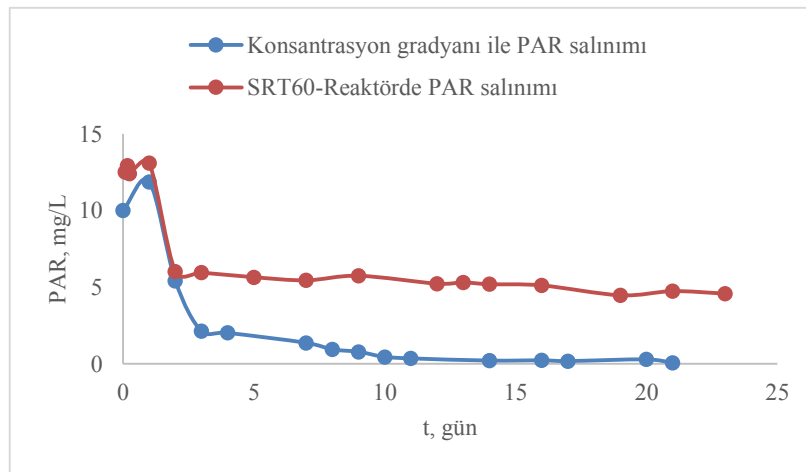
Daha önceki biyorejenerasyon deneylerinde kullanılan yöntem ile çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon sonrası aktif karbonun biyorejenere edilmiş miktarı ve biyorejenerasyon yüzdesi bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.23’de gösterilmektedir.

**Tablo 4.25:** PAR’ın SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.

| Q (Taze aktif karbon kapasitesi)<br>(mg/g) | Q <sub>reg</sub> (Biyorejenere edilmiş miktar)<br>(mg/g) | Biyorejenerasyon yüzdesi<br>(%) |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 152,2                                      | 30,6                                                     | 20,1                            |

##### 4.1.11.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyonun gözlemlenmesi amacıyla biyorejenerasyon reaktörü ve desorpsiyon deneyi için TAK’tan suya salınan PAR konsantrasyonunun zamana karşı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.32’de incelenmiştir.



**Şekil 4.32:** PAR’ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.

Şekil 4.32’de görüldüğü üzere ilk 24 saatteki biyorejenerasyon reaktöründe enzim ve konsantrasyon gradyanıyla salınan PAR miktarı ile desorpsiyon deneyinde sadece konsantrasyon gradyanı ile suya salınan PAR miktarı arasında biraz fark mevcuttur. Desorpsiyon deneyinde ilk 24 saatte salınan PAR miktarı 11,9 mg/L, çamur yaşı 60 gün olan biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saatte salınan PAR miktarı ise 13,1 mg/L dir. Bu sonuç, çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile çalışan reaktörde biyorejenerasyon işleminin konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon dışında mikroorganizmaların ortama saldığı hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleşen desorpsiyondan kaynaklandığını göstermektedir.

Bölüm 4.1.2.4’te konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyonu belirlemek amacıyla, Denklem 3.1 kullanılarak birim TAK’ın desorpsiyon miktarı hesaplanmıştır. Biyorejenere edilmiş PAR miktarı konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon miktarı ve enzim etkisi ile gerçekleşen desorpsiyon miktarını içermektedir. Biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi Tablo 4.24’te gösterilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi biyorejenerasyonu gerçekleştiren iki esas prensip konsantrasyon gradyanı ve hücre dışı enzimlerden kaynaklanan desorpsiyondur. Ancak, bu iki olayın gerçekleşmesi birçok işletme şartlarına bağlı olduğu gibi çamur yaşının etkisine de bağlıdır.

**Tablo 4.26:** SRT 60 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.

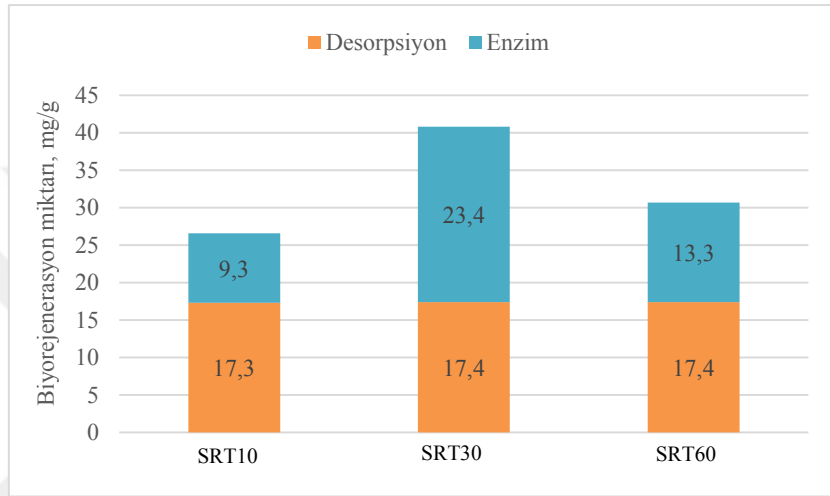
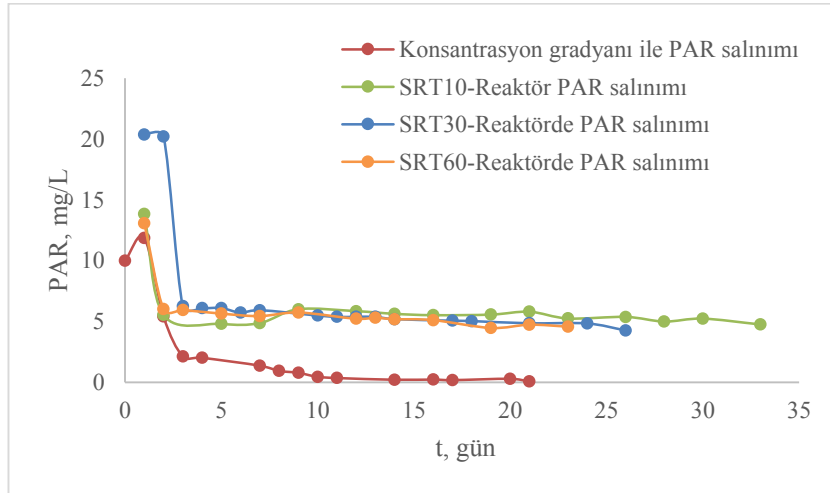
| $Q_{reg}$<br>(BİYOREJENERE<br>EDİLMİŞ<br>MİKTAR)<br>(mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANI İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI (mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANIN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) | ENZİM ETKİSİ İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI<br>(mg/g) | ENZİM ETKİSİNİN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 30,6                                                       | 17,3                                                                               | 11,4                                                           | 13,3                                                                     | 8,7                                                 |

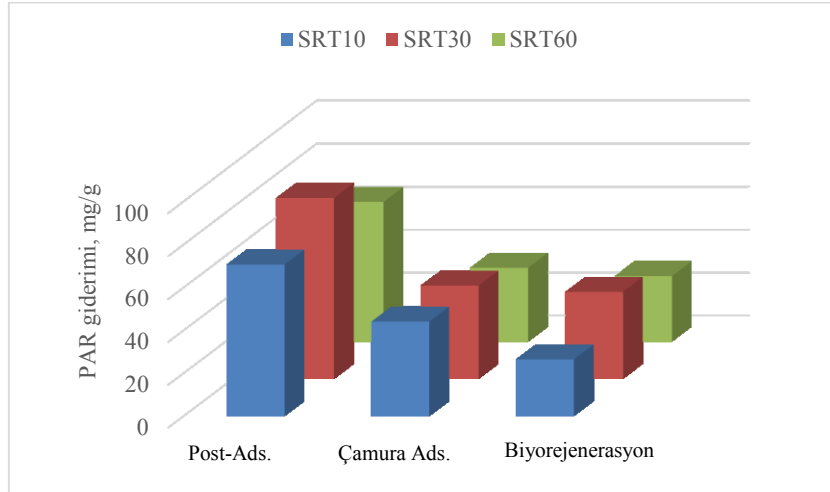
#### **4.1.11.2. Parasetamol ile Doyurulmuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonun Genel Değerlendirilmesi**

PAR için SRT10-30-60’daki biyorejenerasyon sonuçları Tablo 4.25, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de gösterilmektedir. 3 farklı çamur yaşındaki reaktör ve desorpsiyon işlemi sonucu PAR salınımı Şekil 4.35 gösterilmektedir.

**Tablo 4.27:** PAR'ın üç farklı çamur yaşında biyorejenerasyon verimleri.

| ÇAMUR YAŞI                                                     | PAR(SRT10) | PAR(SRT30) | PAR(SRT60) |
|----------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Biyorejenerasyon miktarı (mg/g)                                | 26,6       | 40,7       | 30,6       |
| Biyorejenerasyon verimi (%)                                    | 17,3       | 26,8       | 20,1       |
| Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon (mg/g) | 17,3       | 17,3       | 17,3       |
| Konsantrasyon gradyanının biyorejenerasyona katkısı (%)        | 11,3       | 11,4       | 11,4       |
| Enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon (mg/g)           | 9,3        | 23,4       | 13,3       |
| Enzimin biyorejenerasyona katkısı (%)                          | 6          | 15,4       | 8,7        |

**Şekil 4.33:** PAR'ın SRT 10-30-60 gün'de konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.**Şekil 4.34:** PAR'ın konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10-30-60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.



**Şekil 4.35:** Farklı çamur yaşlarında PAR biyorejenerasyonun deneysel aşamaları.

Şekil 4.35'te görüldüğü gibi çamurun PAR adsorpsiyon yüzdesi 10 gün ve 30 gün çamur yaşında birbirine çok yakın değer alırken, 60 gün çamur yaşında daha düşük değer göstermektedir. Bunun nedeni, yaşlı çamur MBR reaktöründe uzun süre bekletildiği için atıksu içerisindeki mikrokirleticilerin bir kısmını kendine adsorplamış olup, atıksu terkiibindeki kirleticilerin çamurun adsorpsiyon kapasitesini azaltmış olmasıdır.

Tablo 4.25 ve Şekil 4.33 ve 4.35'te görüldüğü üzere, en yüksek biyorejenerasyon verimi (%26,8) 30 gün çamur yaşında, en düşük biyorejenerasyon verimi (%17,3) ise 10 gün çamur yaşında elde edilmiştir. Bunun nedeni ise, biyorejenerasyon reaktöründe, konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon yüzdesi tüm çamur yaşlarında aynı olduklarından, Şekil 4.33'te görüldüğü gibi çamur yaşı 30 gün olan aktif çamurun enzim aktivitesinin çamur yaşı 10 gün ve 60 gün'e göre daha yüksek olmasıdır. Dolayısıyla, çamur yaşının biyorejenerasyona etki eden önemli bir faktör olduğu öngörülmektedir.

Mikroorganizmalar yeni bir organik maddeyle karşılaştıklarında adaptasyon sürecine girerler. Bakteriler bu süreci, makro ve mikromoleküller bileşimini yeniden düzenlemek, substrata bağlı olarak enzimlerini sentezlemek için kullanırlar. 10 gün çamur yaşı olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon çalışmamızdan elde ettiğimiz sonuçlar bize kirleticiyi parçalayan mikroorganizmaların üremesi ve çoğalması, dolayısıyla, biyorejenerasyonun gerçekleşmesi için çamur yaşı 10 günün yeterli olmadığını göstermektedir.

Yüksek çamur yaşı bazı yavaş üreyen spesifik bakterilerin oluşması için gereklidir. Bakteriler organik kirleticilerin bulunduğu ortamda adaptasyon sürecini tamamladıktan sonra logaritmik

çoğalma devrine girerler, mikroorganizmaların bu evrede canlı, genç ve dinç olduğu, özgül gelişme hızının maksimum olduğu düşünülebilir. Hücreler en yüksek hızla bölünme yeteneğindedir. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon deney sonuçlarına göre bu süreçte olan bakterilerin logaritmik çoğalma evresinde olduğunu düşünebiliriz. Bu süreç içinde mikroorganizmalar büyümeyle hücre bölünmesine bağlı olarak ortama salgıladığı enzimler sayesinde PAR'ü tüketmekte ve dolayısıyla biyorejenerasyon diğer çamur yaşlarına göre daha verimli gerçekleşebilmektedir. Yüksek çamur yaşı ile çalışan biyolojik sistemlerde mikroorganizmaların tür çoğalmasına bağlı olarak dirençli mikrokirleticilerin biyodegradasyonun gerçekleştiği ve giderim veriminin de arttığı birçok literatürlerde ileri sürülmüştür (Majewsky ve diğ., 2011; Trinh ve diğ., 2012; Verlicchi ve diğ., 2012; Kim ve diğ., 2014; Clara ve diğ., 2005). Araştırmacılar dirençli mikrokirleticilerin degradasyonu için çamur yaşının 10 günden fazla olmasını tavsiye etmiştir.

Logaritmik çoğalma evresini takiben, mikroorganizmalar hızla çoğalarak en yüksek sayıya ulaştıklarından, kültür ortamında besinler giderek azalmaktadır. Aynı zamanda ortamda toksik etkenler olabilecek metabolik ürünler birikmektedir. Sonuç olarak, çevre koşulları mikroorganizma aleyhine değişmektedir. Bu evrede, hücrelerin biyokimyasal ve morfolojik yapıları farklılaşmaktadır. Yeni oğul hücrelerin oluşumu azalır ve durur. Gittikçe kısıtlanan koşullar altında hücreler bölünmeyi durdurur, sadece metabolizma faaliyetlerini sürdürür. Bakteriler metabolizma faaliyetleri için substrata ihtiyaç duyarlar ve sadece ihtiyacı kadar enzim üretmektedirler. Bu mikroorganizmalar aynı zamanda ilaç aktif maddelerine alışık olduklarından maruz kaldıkları ilaç aktif maddelerini rahatlıkla tüketebilmektedir, ama bölünmeyi durduran, sadece yaşam mücadelesi veren bakteriler olduğu için aktivitesi ve canlılığı daha düşük olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, 60 gün çamur yaşının biyorejenerasyon yüzdesi 10 gün çamur yaşına göre daha yüksek, ama 30 gün çamur yaşına göre daha düşük değer alması tamamen bakterilerin aktivitesine bağlı olduğu öngörülmektedir.

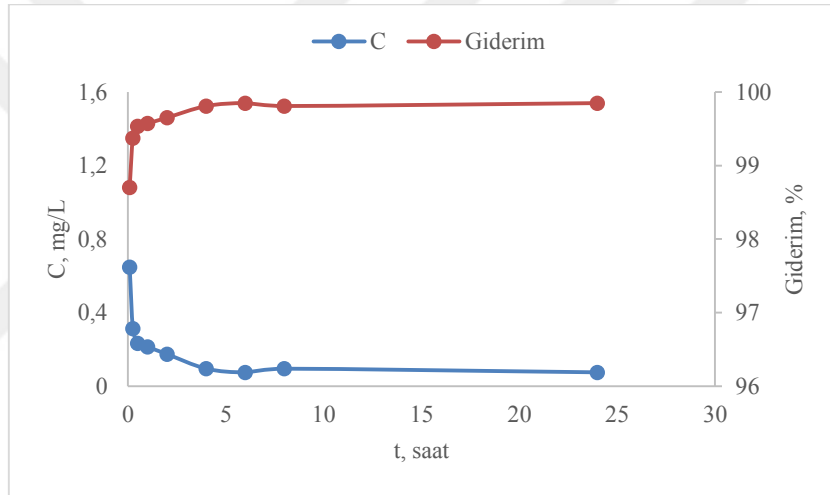
Şekil 4.34'te görüldüğü gibi, tüm çamur yaşlarında biyorejenerasyon reaktöründeki ilk 24 saatlik PAR salınımı desorpsiyonun ilk 24 saatlik sonucundan daha yüksek olmaktadır. 3 farklı çamur yaşının ilk 24 saatlik PAR salınımı kendi aralarında karşılaştırıldığında 30 gün çamur yaşının PAR salınımı en yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, 30 gün çamur yaşındaki enzimlerin 10 ve 60 gün çamur yaşındakine göre daha fazla ve daha aktif olduğu bir kez daha kanıtlanabilmektedir.

## 4.2. KARBAMAZEPİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 4.2.1. Karbamazepin İle Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 4.2.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

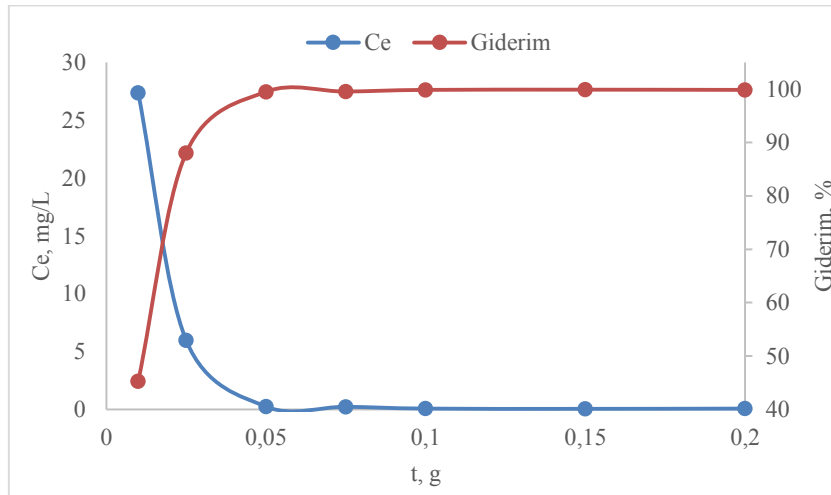
100 mL hacminde 50 mg/L CBZ konsantrasyonundaki numuneler, 0,1 g TAK ile değişik temas sürelerinde çalkalayıcıda 150 rpm hızla  $T = 25^{\circ}\text{C}$  de çalkalanmıştır. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Deneyse çalışmalar sonucu TAK adsorpsiyonun esas olarak ilk 5 dakikada tamamlandığı (%98,7) gözlemlenmiştir. Dengeye gelme süresi 4 saat olup (giderim: %99,8) çalışmanın devamında kesinlik açısından uygun temas süresi 6 saat olarak alınmıştır (Şekil 4.36).



Şekil 4.36: CBZ'nin denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri.

#### 4.2.1.2. Uygun Adsorban miktarının bulunması

100 mL numune, 0,01–0,025–0,05–0,075–0,1–0,15–0,2 g TAK miktarları ile çalkalayıcıda 150 rpm hızla  $T = 25^{\circ}\text{C}$ 'de çalkalanmıştır. Denge konsantrasyonları ( $C_e$ ) ve giderim yüzdeleri Şekil 4.37'da verilmiştir 0,1 g TAK miktarından sonra giderimde belirgin bir değişiklik olmadığı için uygun TAK miktarı 0,1g olarak alınmıştır.



**Şekil 4.37:** CBZ'nin denge konsantrasyonunun ( $C_e$ ) değişik TAK miktarları ile değişimi ve giderim yüzdeleri.

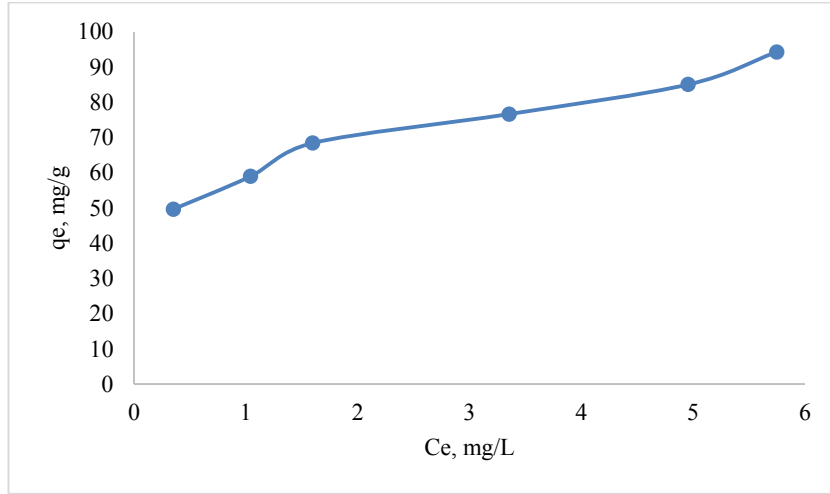
#### 4.2.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (25-200 mg/L) 100 mL hacmindeki numuneler, 25°C sıcaklıkta optimum TAK dozu (0,1g) ile dengeye ulaşma süresinde 150 rpm de çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerde UV 284 nm'de absorban ölçümleri yapılarak denge konsantrasyonları hesaplanmıştır.

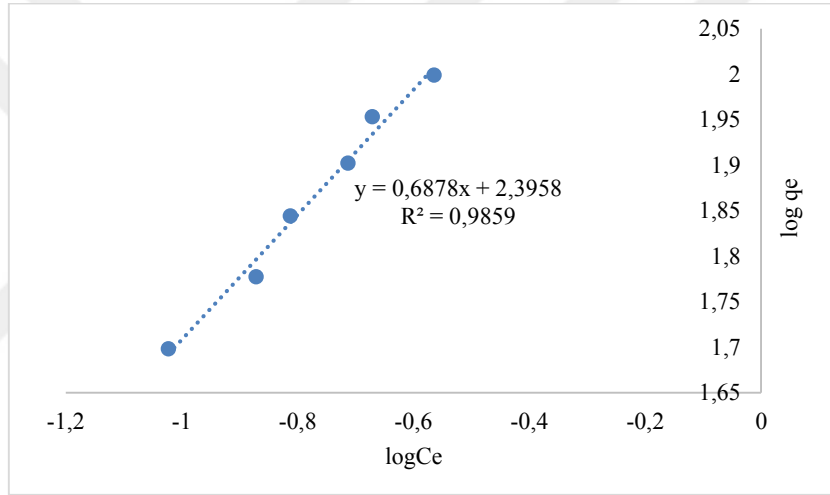
Dengedeki CBZ konsantrasyonuna karşılık ( $C_e$ ) birim TAK başına tutulan CBZ miktarının ( $q_e$ ) yerleştirilmesi ile elde edilen grafikteki izoterm (Şekil 4.38) konsantrasyon eksenine konkav olması nedeniyle Giles sınıflamasına göre L tipidir. Artan konsantrasyon ile giderim yüzdeleri düşmektedir. Başlangıç eğimi çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmaz. Bu özellik, adsorbanın yüzey fazlası arttıkça sorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin (CBZ), adsorbana (TAK) yüksek seçimli ilgisinin sonucudur (Giles ve diğ., 1960).

İki parametrelili Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafik ve parametreler Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Tablo 4.26'de verilmiştir. Hangi izoterm modeline uygun olduğunu belirlemede regresyon katsayısı ( $R^2$ ) ve ortalama yüzde hata (%E) esas alınmıştır.

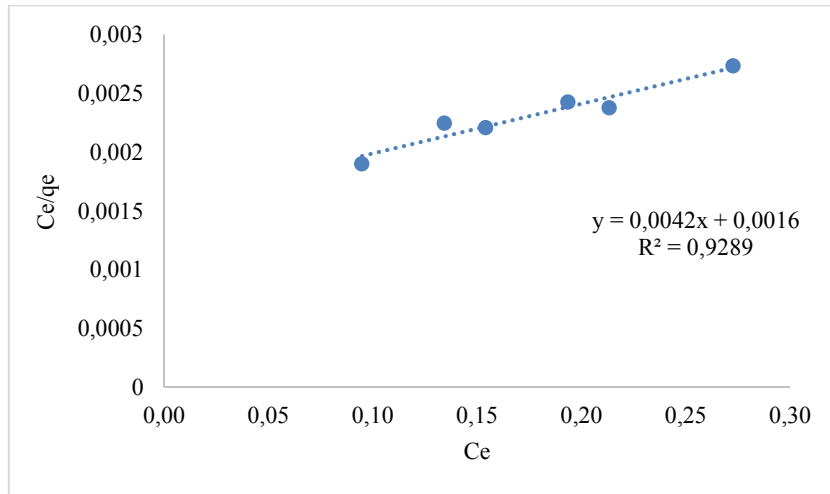
$R^2$  ve %E değerlerinin birbirine çok yakın olması sebebiyle Freundlich ve Langmuir Tip 2 izotermi CBZ maddesinin TAK ile adsorpsiyonunu modellemekte uygun olduğu söylenebilir.



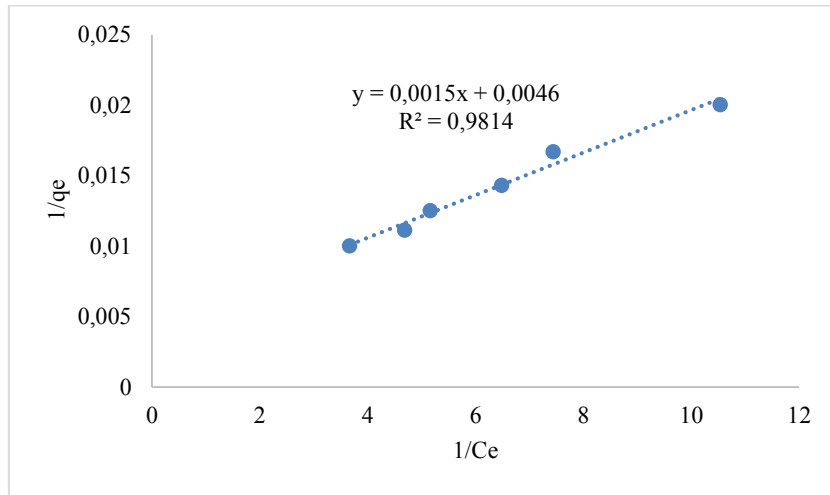
**Şekil 4.38:** Birim TAK başına tutulan CBZ miktarının ( $q_e$ ) değişimi.



**Şekil 4.39:** CBZ adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli.



**Şekil 4.40:** CBZ adsorpsiyonun Langmuir Tip 1 izoterm modeli.



**Şekil 4.41:** CBZ adsorpsiyonun Langmuir Tip 2 izoterm modeli.

**Tablo 4.28:** CBZ adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sonuçlar.

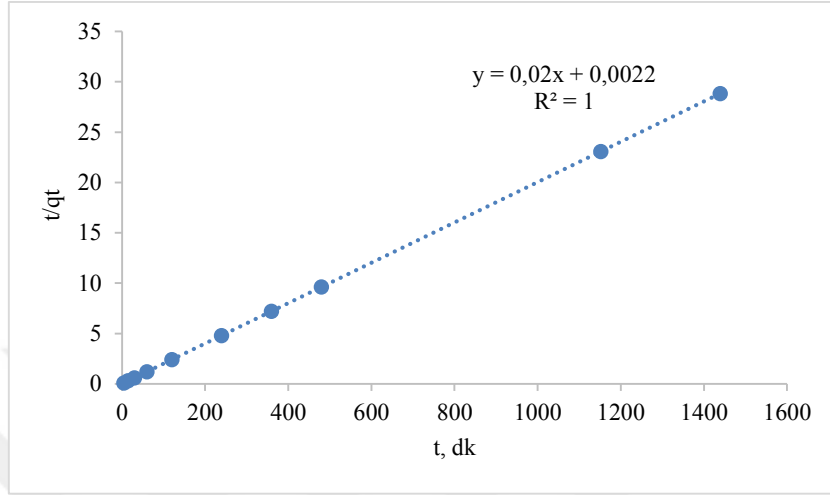
| İZOTERM        | PARAMETRELER | SONUÇLAR      |
|----------------|--------------|---------------|
| Freundlich     | $K_f$        | 248,77        |
|                | $n$          | 0,6878        |
|                | $R^2$        | 0,9859        |
|                | % $\epsilon$ | 2,42          |
| Langmuir Tip 1 | $Q^0$        | 238,1         |
|                | $K_L$        | 2,625         |
|                | $R_L$        | 0,0038-0,0076 |
|                | $R^2$        | 0,9289        |
|                | % $\epsilon$ | 2,69          |
| Langmuir Tip 2 | $Q^0$        | 217,4         |
|                | $K_L$        | 3,067         |
|                | $R^2$        | 0,9814        |
|                | % $\epsilon$ | 2,39          |

#### 4.2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

CBZ adsorpsiyonu için yalancı 1. derece, yalancı 2. derece kinetik modellerinin uyumluluğu araştırılmıştır. Kinetik grafiği çizildikten sonra korelasyon sabiti  $R^2$  değerleri hesaplanarak CBZ adsorpsiyonunun 2.derece kinetik modeline uygunluğu bulunmuştur. Çalışmamızda sadece CBZ yalancı 2. dereceden denkleminde ait  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafiği Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Tablo 4.27'de bu çalışma için hesaplanan kinetik model denklemlerine ait sabitler verilmiştir.

CBZ adsorpsiyon kinetiğinin reaksiyon esaslı Lagergren yalancı 2.derece kinetik modeline uygunluğu, adsorpsiyonun Lagergren yalancı 1.derece denkleminin tanımladığı adsorpsiyon ilk basamağının ihmal edilebilecek kadar hızlı gerçekleştiğini ifade etmektedir. Adsorbat

moleküllerinin adsorban gözenek boşluklarına doğru hareket ettiği aşamayı tanımlayan yalancı 2. dereceden denklem CBZ adsorpsiyonunun hız belirleyici basamağı olarak kabul edilmektedir.



Şekil 4.42: CBZ Tip1 Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 4.29: CBZin kinetik model denklem katsayıları.

| KİNETİK MODELİ                 | PARAMETRELER    | SONUÇLAR |
|--------------------------------|-----------------|----------|
| Tip 1 Yalancı ikinci dereceden | K               | 0,183    |
|                                | Qe (hesaplanan) | 50       |
|                                | Qe (deneysel)   | 49,9     |
|                                | R <sup>2</sup>  | 1        |

## 4.2.2. Karbamazepin ile Desorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.2.1. Farklı pH'larda Desorpsiyon

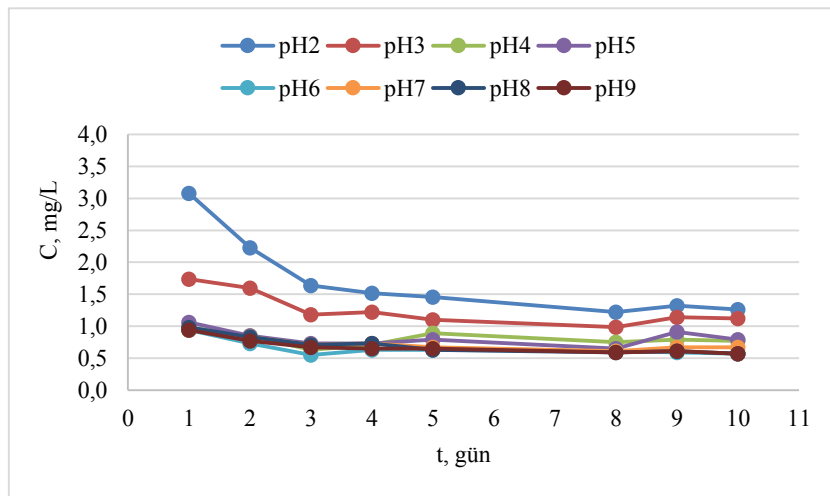
150mg/L CBZ çözeltisi ile pH2-9 aralıklarında yapılan adsorpsiyon deney sonuçları ve pH2-9 aralıklarında yapılan desorpsiyon sonuçları Tablo 4.28'de gösterilmiştir. Tabloda farklı pH değerlerinde birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (Q) olarak görülmektedir. pH 2'de diğer pH değerlerine göre biraz düşük Q elde edilirken pH 3 ten sonra bir birine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeni ise, hidrojen iyonları aktif karbona kuvvetle adsorbe olduklarından, pH 2 de negatif yüklü olan aktif karbon ( $pH_{zpc}=10,19$ ) yüzeyinin bu pH'ta nötr olan CBZ yerine suya salınan pozitif yüklü hidrojen iyonlarını tercih etmesi olabilir.

Farklı pH'larda desorpsiyon 5 gün izlenmiştir. Her günlük desorpsiyon aşamasında saf su yenilenerek konsantrasyon gradyanı sağlanmıştır. Desorplanan CBZ konsantrasyonu zaman ilişkisi Şekil 4.43'te görülebilir. Şekil 4.44'te ise farklı pH'larda toplam desorplanan CBZ miktarı gösterilmektedir. Şekil 4.43 ve 4.44'te görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesinin en

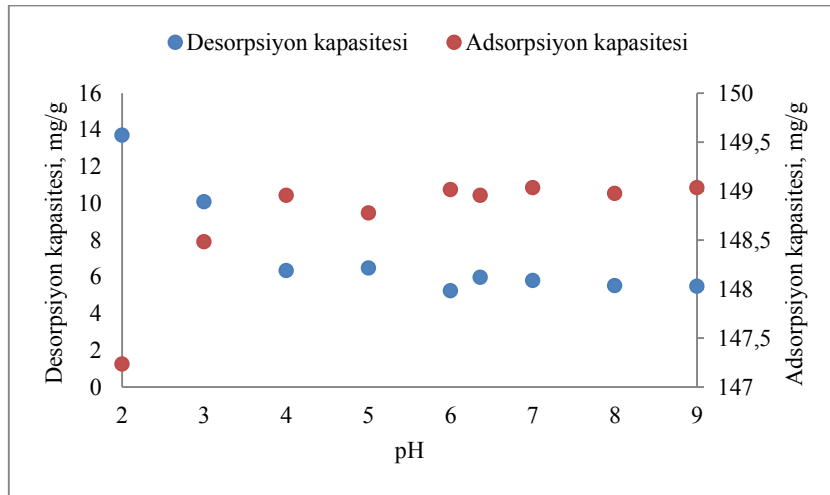
düşük elde edildiği pH değeri olan pH 2’de en iyi desorpsiyonun elde edilmesi dikkat çekicidir. Bunun nedeni ise, aktif karbon yüzeyindeki CBZ’in düşük pH’da sudaki hidrojen iyonları ile yer değişiminden kaynaklanmış olabilir. Çünkü, negatif yüklü olan aktif karbon hidrojen iyonlarını çok hızlı bir şekilde adsorbe edebilmektedir. Toplam desorpsiyonu değerlendirmek için farklı pH değerleri için elde edilen desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon değerlerine bakılmalıdır (Tablo 4.28). Şekilde 4.44’de görüldüğü üzere pH değeri arttıkça desorpsiyon yüzdesinde azalma olduğu görülmektedir. Genel olarak değerlendirdiğimizde, CBZ’in geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı tüm pH’larda %91-%96 oranında değişmektedir. CBZ’in geri dönüşsüz oranının bu kadar yüksek olması onun  $K_{ow}$  katsayısına bağlı olarak açıklanabilir. CBZ nisbeten hidrofobik maddedir ( $\log K_{ow}=2,3-2,5$ ). Bu nedenle, suya salınması zordur, aksine adsorpsiyon yüzdesi yüksektir.

**Tablo 4.30:** CBZ’in Farklı pH’larda adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları.

| PH  | ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g) | ADSORPSİYON VERİMİ (%) | BİRİM TAK’IN SUYA SALDIĞI CBZ MİKTARI (mg/g) | DESORPSİYONDAN SONRA TAK’TA KALAN CBZ MİKTARI (mg/g) | DESORPSİYON VERİMİ (%) | GERİ DÖNÜŞSÜZ ADSORPSİYON (%) |
|-----|-------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 2   | 147,2                         | 98                     | 13,7                                         | 133,5                                                | 9                      | 91                            |
| 3   | 148,5                         | 99                     | 10,1                                         | 138,4                                                | 7                      | 93                            |
| 4   | 149                           | 99                     | 6,4                                          | 142,6                                                | 4                      | 96                            |
| 5   | 148,8                         | 99                     | 6,5                                          | 142,3                                                | 4                      | 96                            |
| 6   | 149                           | 99                     | 5,3                                          | 143,7                                                | 4                      | 96                            |
| 6,8 | 149                           | 99                     | 6,0                                          | 143                                                  | 4                      | 96                            |
| 7   | 149                           | 99                     | 5,8                                          | 143,2                                                | 4                      | 96                            |
| 8   | 149                           | 99                     | 5,5                                          | 143,5                                                | 4                      | 96                            |
| 9   | 149                           | 99                     | 5,5                                          | 143,5                                                | 4                      | 96                            |



**Şekil 4.43:** Farklı pH’larda desorplanan CBZ konsantrasyonunun zamanla ilişkisi.



Şekil 4.44: CBZ'in farklı pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi.

#### 4.2.2.2. Kümülatif Desorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermi

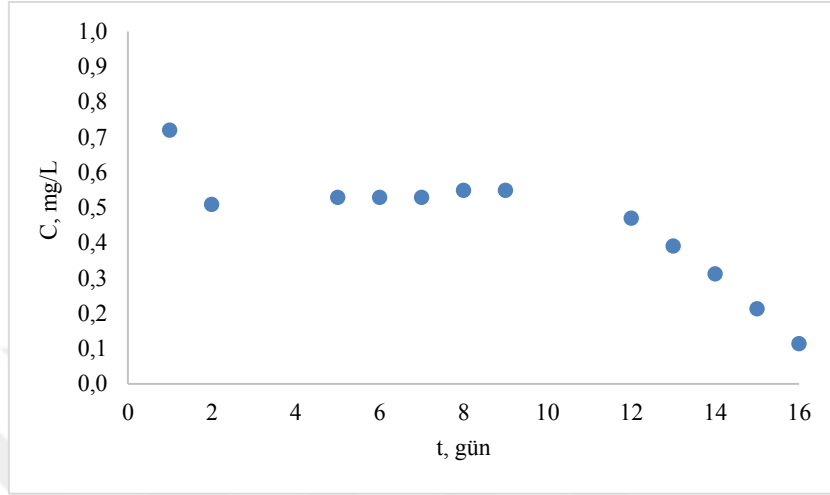
Başlangıç pH değeri 6,8 olan 149,5 mg/L CBZ ile yapılan adsorpsiyon deneyi sonucunda CBZ adsorpsiyon kapasitesi  $q=145,9$  mg/g olarak belirlenen 1 g TAK, desorpsiyon deneyinde kullanılmıştır. Desorpsiyon deneyi 1L'lik erlen de saf su ile gerçekleştirilmiştir. CBZ'in desorpsiyonu sonuçları Tablo 4.29'da gösterilmektedir. Desorpsiyon süresince elde edilen konsantrasyon-zaman ilişkisi Şekil 4.45'te verilmiştir. Desorpsiyon sonuçlarına göre desorpsiyon verimi hesaplanmıştır. İzoterm modelleri desorpsiyon verilerine uygulanmıştır, desorpsiyon  $R^2$  değeri en yüksek olduğu Langmuir Tip1 modeline uygun olduğu söylenebilir (Şekil 4.46). İzoterm katsayıları Tablo 4.30'da verilmiştir.

Tablo 4.31: CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon sonuçları.

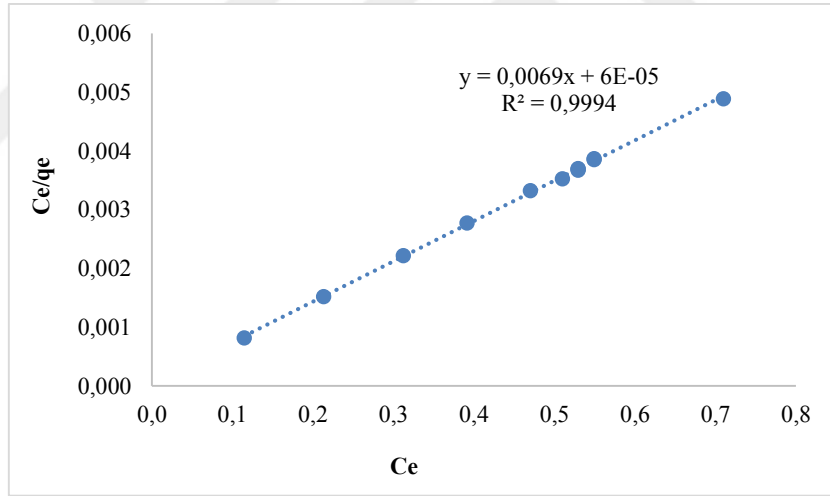
| ZAMAN (gün) | Ce (mg/L) | 1 g TAK'ta DESORPLANAN CBZ MİKTARI (mg/g) | DESORPSİYON YÜZDESİ (%) | 1 g TAK'ta DESORPLANAN KÜMÜLATİF CBZ MİKTARI (mg/g) |
|-------------|-----------|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1           | 0,7       | 0,7                                       | 0,5                     | 0,7                                                 |
| 2           | 0,5       | 0,5                                       | 0,4                     | 1,2                                                 |
| 5           | 0,5       | 0,5                                       | 0,4                     | 1,8                                                 |
| 6           | 0,5       | 0,5                                       | 0,4                     | 2,3                                                 |
| 7           | 0,5       | 0,5                                       | 0,4                     | 2,8                                                 |
| 8           | 0,6       | 0,6                                       | 0,4                     | 3,4                                                 |
| 9           | 0,6       | 0,6                                       | 0,4                     | 3,9                                                 |
| 12          | 0,5       | 0,5                                       | 0,3                     | 4,4                                                 |
| 13          | 0,4       | 0,4                                       | 0,3                     | 4,8                                                 |
| 14          | 0,3       | 0,3                                       | 0,2                     | 5,1                                                 |
| 15          | 0,2       | 0,2                                       | 0,2                     | 5,3                                                 |
| 16          | 0,1       | 0,1                                       | 0,1                     | 5,4                                                 |

Langmuir izotermi için Langmuir sabitlerinden  $Q_0$  desorpsiyondan sonraki aktif karbonda mevcut madde miktarı (desorpsiyon kapasitesi) ni göstermektedir. b ise desorpsiyon enerjisini

göstermektedir. CBZ için hesaplanan adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri ise Tablo 4.31’de verilmiştir. Her bir desorpsiyon basamağı için yüklenmiş TAK’tan CBZ’in kümülatif desorpsiyonu Şekil 4.47’de görülmektedir.



**Şekil 4.45:** Herbir aşamada desorplanan CBZ konsantrasyonunun zamanla ilişkisi.



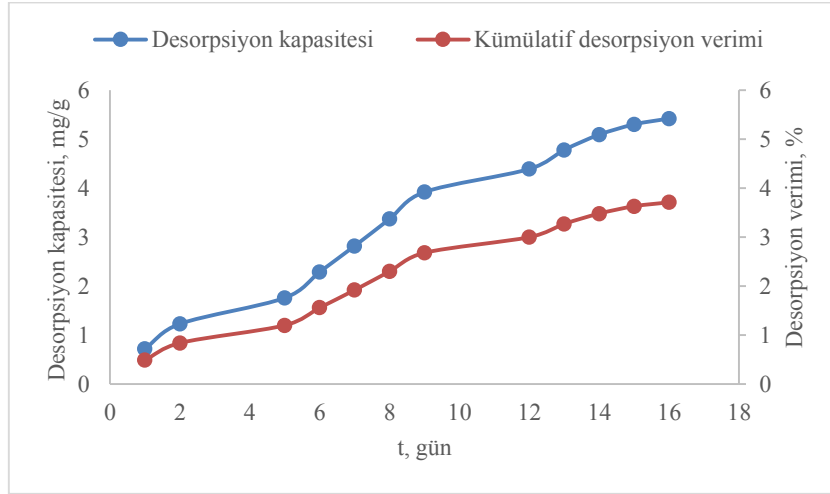
**Şekil 4.46:** CBZ desorpsiyonunun Tip 1 Langmuir izoterm modeli.

**Tablo 4.32:** Başlangıç yüklemesi  $q=145,9$  mg/g olan CBZ desorpsiyonu için izoterm katsayıları.

| İZOTERM        | PARAMETRELER | SONUÇLAR |
|----------------|--------------|----------|
| Langmuir Tip 1 | $Q^0$        | 145      |
|                | $K_L$        | 115      |
|                | $R^2$        | 0,9994   |

**Tablo 4.33:** CBZ için adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri.

| ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g) | ADSORPSİYON VERİMİ (%) | DESORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g) | DESORPSİYON VERİMİ (%) | GERİ DÖNÜŞSÜZ ADSORPSİYON (%) |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 145,9                         | 98                     | 5,4                           | 4                      | 96                            |



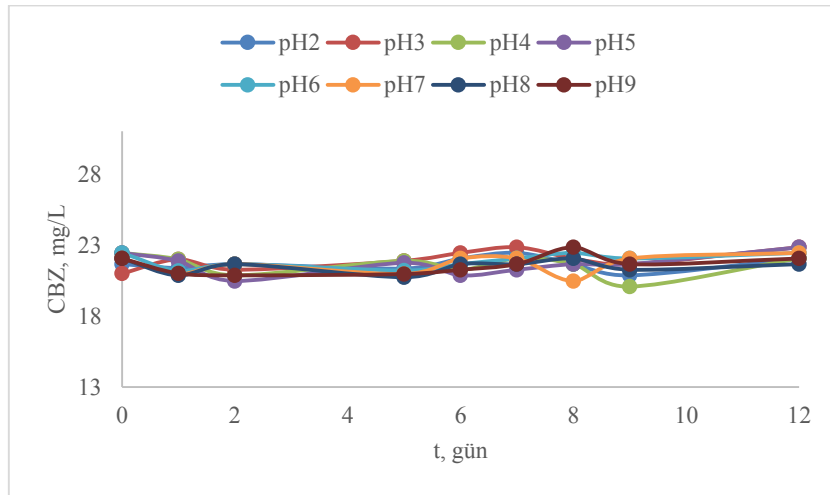
**Şekil 4.47:** Her bir desorpsiyon basamağı için CBZ'in kümülatif desorpsiyonu.

Kümülatif desorpsiyon incelendiğinde, desorpsiyonun yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Langmuir izoterminden elde ettiğimiz katsayı  $Q_0$  değerinin yüksek olması desorpsiyonun yavaş olduğunun göstergesidir. Çünkü,  $Q_0$  değerinin yüksek olması başlangıç yüklenmesi 145,9 mg/g TAK yüzeyinde desorpsiyondan sonra hala yüksek miktarda (145 mg/g) adsorplanmış madde mevcut olduğu anlamına gelmektedir.  $b$  değerinin düşük olması ( $b=0,0004$ ) da desorpsiyonun zor gerçekleştiğinin ifadesidir. Sonuç olarak, CBZ'in desorpsiyon yüzdesinin %4 şeklinde düşük olması nedeniyle adsorpsiyonun %96 oranında geri dönüşsüz olduğu görülmüştür.

#### 4.2.3. Karbamazepinin Degradasyon Çalışmaları

##### 4.2.3.1. Karbamazepinin Abiyotik Ortamda Degradasyonu

Zamanla madde konsantrasyonunda değişiklik meydana gelip gelmediğini belirlemek üzere 154,8 mg/L CBZ çözeltisi kendi pH'ında ( $pH=5,9$ ) çalkalayıcıda 25°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. 16 günlük bekletme süresinde PAR konsantrasyonu 150-154 mg/L aralığında ölçülmüştür. Çözelti pH'sında CBZ konsantrasyonunda bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon-desorpsiyon verimi incelendiği için 20 mg/L CBZ'in pH 2-9 aralığındaki abiyotik stabilitesi 12 gün boyunca izlenmiştir. Şekil 4.48'de görüldüğü üzere CBZ'in konsantrasyonu tüm pH değerlerinde 12 gün boyunca çok az değişiklik göstermiştir. Sonuç olarak, uzun süreli denemelerde CBZ konsantrasyonunda meydana gelen değişikliklerin maddenin kendisinden kaynaklanmadığı, tamamen işletme prosedürüne bağlı olduğu ortaya konmuştur.



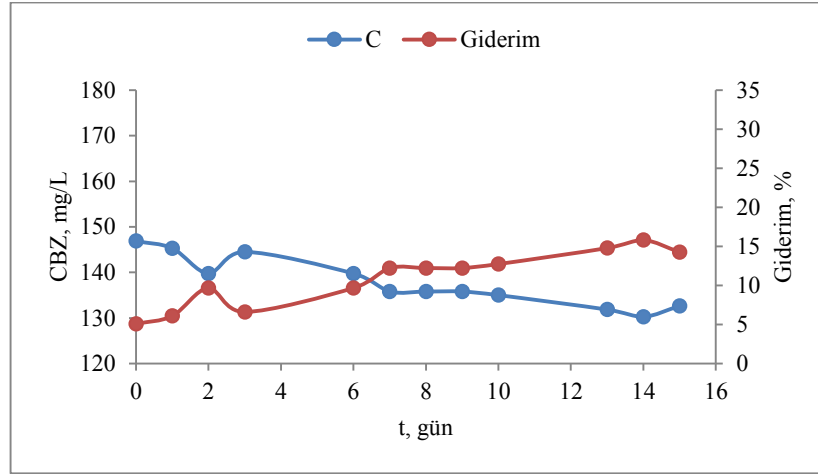
**Şekil 4.48:** CBZ'nin farklı pH değerlerinde abiyotik degradasyonu.

#### 4.2.3.2. Karbamazepinin 10 gün Çamur Yaşında Havasız Ortamda Degradasyonu

Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile 153,7 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney, adsorpsiyon deney koşulları (havasız ortam) altında aktif çamurun CBZ'ye yönelik biyolojik aktivitesini gözlemlemek amacıyla inhibitör (paraformaldehit) ilavesiz olarak yürütülmüştür. Numunenin UV 284 nm'de absorbans değerleri okutulup, CBZ çözeltisinin konsantrasyon değişimi gözlemlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.32' de gösterilmektedir. CBZ'nin konsantrasyon-zaman ilişkisi Şekil 4.49'te gösterilmektedir. Sonuçlara göre, inhibitörsüz biyodegradasyon sonuçları inhibitörlü çamura adsorpsiyon deney sonuçları ile yakın değerler almıştır. Havasız ortamda biyodegradasyon deneyi ile CBZ'nin giderim verimi %14,3 olarak bulunmuştur. Bu değer çamura adsorpsiyon sonucu ile yakın değer alması CBZ'nin degradasyon deneyindeki giderim veriminin esas olarak çamura adsorpsiyon özelliğinden kaynaklandığını, mikroorganizmalarca gideriminin hiç gerçekleşemediğini göstermektedir.

**Tablo 4.34:** CBZ'nin SRT 10 gün'de havasız ortamda biyodegradasyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 146,9    | 5                   |
| 1          | 145,3    | 6                   |
| 2          | 139,8    | 10                  |
| 3          | 144,5    | 7                   |
| 6          | 139,8    | 10                  |
| 7          | 135,8    | 12                  |
| 8          | 135,8    | 12                  |
| 9          | 135,8    | 12                  |
| 10         | 135,0    | 13                  |
| 13         | 131,9    | 15                  |
| 15         | 132,7    | 14                  |



Şekil 4.49: CBZ'nin SRT 10 gün'de havasız ortamda biyodegradasyonu.

#### 4.2.4. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 10 Gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

##### 4.2.4.1. Karbamazepin ile Aktif Karbon Doyurma

1L hacimindeki 151,1 mg/L CBZ çözeltisine 1g TAK temas edilerek yapılan adsorpsiyon sonucu 1 g doymuş TAK hazırlanmıştır. 1g TAK'ın adsorpsiyon kapasitesi  $Q=150,2$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

##### 4.2.4.2. Karbamazepin ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci

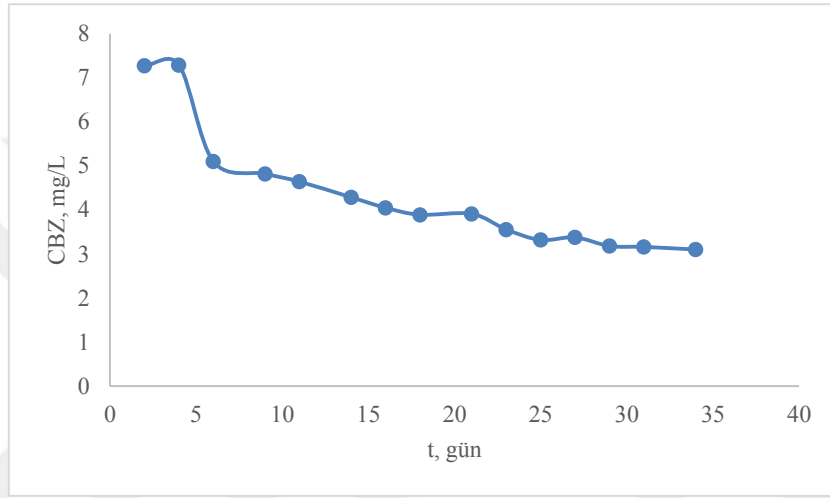
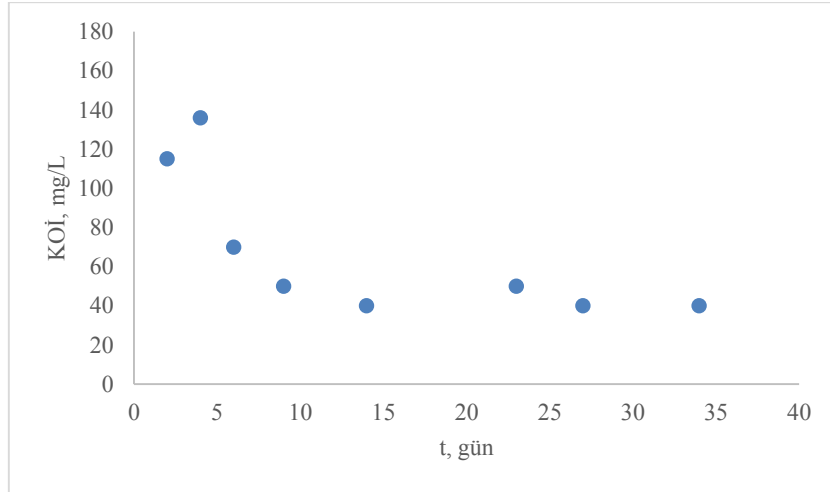
Sentetik atıksuya, 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon ilavesinden sonra 1 L'ye saf su ile tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, havalandırma yapılarak aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.33'de gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründeki CBZ ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'te görülmektedir. KOİ değeri 500 mg/L'den 6.günde 70 mg/L seviyesine düşmüş ve kalan 28 günde 40-50 mg/L değerinde seyretmiştir. Doymuş aktif karbondan reaktöre salınan CBZ konsantrasyonu ilk 48 saatte 7,3 mg/L olarak ölçülmüştür. İlk 4 gün glokozu tüketen bakteriler 4.günden sonra reaktöre salınan CBZ'i tüketmeye başlamıştır. Her gün az bir miktarda tüketilen CBZ 23. günden itibaren 3-3,5 mg/L aralığında yer almış ve 3 mg/L'de dengeye gelmiştir.

Tablo 4.35: CBZ'nin SRT10' da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | KOİ (mg/L) |
|------------|----------|------------|
| 2          | 7,3      | 115        |
| 4          | 7,3      | 136        |
| 6          | 5,1      | 70         |
| 9          | 4,8      | 50         |
| 11         | 4,6      | -          |
| 14         | 4,3      | 40         |

**Tablo 4.36 (devam):** CBZ'nin SRT10' da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

|    |     |    |
|----|-----|----|
| 16 | 4,1 |    |
| 18 | 3,9 | 50 |
| 21 | 3,9 |    |
| 23 | 3,6 | 50 |
| 25 | 3,3 |    |
| 27 | 3,4 | 40 |
| 29 | 3,2 |    |
| 31 | 3,2 |    |
| 34 | 3,1 | 40 |

**Şekil 4.50:** SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe CBZ değişimi.**Şekil 4.51:** SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi.

#### 4.2.4.3. Karbamazepinin Çamur Adsorpsiyonu

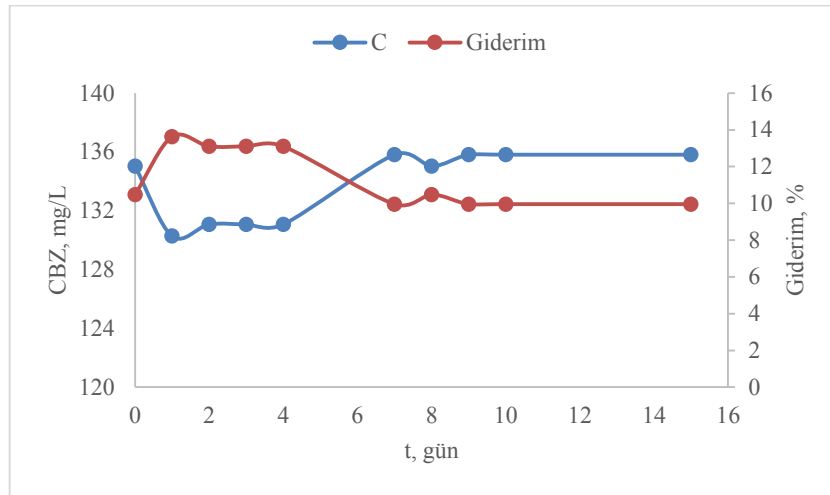
Kontrol-MBR'den alınan çamur yaşı 10 gün olan 500 mg/L aktif çamur ile 150,8 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney, inhibitör (paraformaldehit) ilaveli olarak yürütülmüştür. Numunenin UV 284 nm'de absorbans değerleri okutulup, CBZ çözeltisinin

konsantrasyon değişimi gözlemlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.34’de gösterilmektedir. Çamura adsorpsiyon sürecinde CBZ’nin konsantrasyon-zaman ilişkisi Şekil 4.52’de gösterilmektedir. Sonuçlara göre, çamura adsorpsiyon %11,5 verimle gerçekleşmiştir. 500 mg aktif çamurun adsorpladığı CBZ miktarı 17,1 mg olarak hesaplanmıştır. Denklem 3.4 kullanıldığında  $\log K_d = 2,4$  olarak bulunmuştur. Bu sonuç, literatürde tespit edilen sonuçlarla da uyum sağlamaktadır (Mohapatra ve diğ., 2014; Martín ve diğ., 2012; Radjenovic ve diğ., 2009).

Wijekoon ve diğ. (2013) hidrofobik bileşiklerin ( $\log K_{ow} > 3,2$ ) gideriminde adsorpsiyonun esas mekanizma olduğunu belirtmişken, Verlicchi ve diğ. (2012) norfloksasin, ofloksasin, tetrasiklin gibi bazı ilaç aktif maddelerin oktanol- su katsayısı  $\log K_{ow} < 2,5$  olsa da düşük sorpsiyon potansiyeli sergilediğini ifade etmiştir. Ternis ve diğ. (2004)’ne göre  $\log K_d > 2,7$  olduğunda çamur adsorpsiyon veriminin çok düşük olduğunu gösterdiğini ifade etmiştir. Literatürlerde CBZ  $\log K_{ow}$  değeri 2,4 olarak bilinmektedir. Martín ve diğ. (2012), ön arıtma çamurunda CBZ tespit edememişken, ikincil arıtma çamuruna bir miktar CBZ adsorplandığını ( $\log K_d = 3,45$ ) tespit etmiştir. Araştırmacı, aynı kirleticinin farklı tipteki çamura adsorpsiyonunda farklılık göstermesinin nedeni olarak, kirleticilerin fiziko-kimyasal özellikleri ve çamur kompozisyonunun farklı adsorpsiyon davranışlara neden olduğunu ifade etmiştir.

**Tablo 4.37:** CBZ’nin SRT 10 gün’de inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 135,0    | 11                  |
| 1          | 130,3    | 14                  |
| 2          | 131,1    | 13                  |
| 3          | 131,1    | 13                  |
| 4          | 131,1    | 13                  |
| 7          | 135,8    | 10                  |
| 8          | 135,0    | 11                  |
| 9          | 135,8    | 10                  |
| 10         | 135,8    | 10                  |
| 15         | 135,8    | 10                  |
| Ortalama   | 133,7    | 12                  |



Şekil 4.52: CBZ'nin SRT 10 gün'de inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.

#### 4.2.4.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

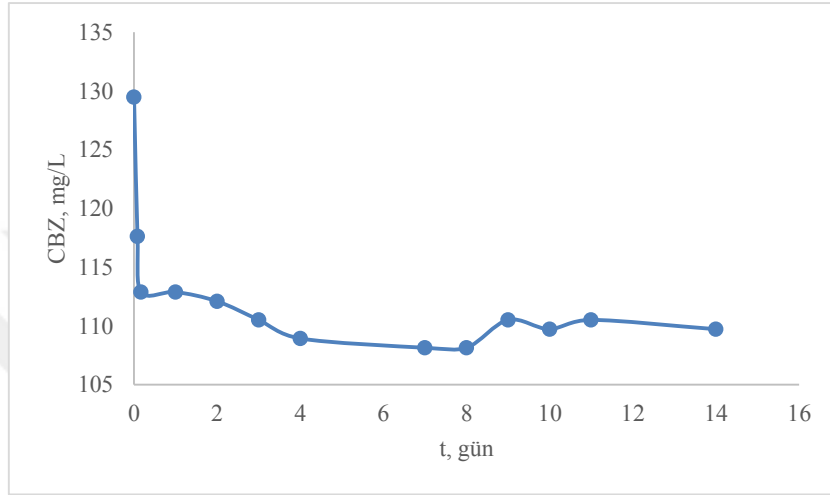
Biyorejenerasyon işlemi yapılmış reaktörden alınan TAK ve biyokütle karışımı ile 143,8 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney 14 gün sürmüştür. Post-adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.35'de gösterilmektedir. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri ise Şekil 4.53'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere BAK (TAK + 500 mg UAKM)'ın toplam giderdiği CBZ miktarı 34,3 mg'dır. Biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpladığı miktar ise 17,2 mg olarak bulunmuştur. Biyorejenere olmuş TAK'a adsorplanan CBZ miktarı doyurulmuş aktif karbon yüzeyindeki CBZ'in bakteriler tarafından tüketilerek ve adsorbe edilerek TAK'ın boşalan adsorbat miktarıdır (biyorejenere edilen miktar). Biyorejenerasyon reaktöründe toplam salınan CBZ miktarı 3 mg'a kadar tüketildiğine göre giderim oranı %82,6 olarak hesaplanmıştır. Bu miktar %70'lik biyolojik parçalanma dışında %12 civarında çamura adsorpsiyonu da içermektedir. Biyorejene edilen miktarın (17,2 mg) ilk 24 saatlik reaktöre salınan miktardan ( $\approx 7$  mg) fazla olması hidrolik bekletme süresi boyunca sürekli bir desorpsiyon (konsantrasyon gradyanı ve/veya enzim etkisi ile) ve degradasyon olayının mevcut olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 4.38: CBZ'nin SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | TOPLAM GİDERİM (mg) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 129,5    | 14,3                |
| 0,08       | 117,6    | 26,2                |
| 0,17       | 112,9    | 30,9                |
| 1          | 112,9    | 30,9                |
| 2          | 112,1    | 31,7                |
| 3          | 110,5    | 33,3                |
| 4          | 108,9    | 34,9                |

**Tablo 4.39 (devam):** CBZ'nin SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

|          |       |      |
|----------|-------|------|
| 7        | 108,1 | 35,7 |
| 8        | 108,1 | 35,7 |
| 9        | 110,5 | 33,3 |
| 10       | 109,7 | 34,1 |
| 11       | 110,5 | 33,3 |
| 14       | 109,7 | 34,1 |
| Ortalama | 109,5 | 34,3 |

**Şekil 4.53:** SRT10'da biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda CBZ'nin denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.

#### 4.2.5. Çamur Yaşı 10 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Biyorejenerasyon ölçülmesinde adsorpsiyon kapasitesi ile direkt ölçme yöntemi ile Bölüm 3.4.6.'da biyokütlenin adsorpsiyon katkısı da hesaba katılarak ifade edilen formüller kullanılarak CBZ'nin biyorejenere edilmiş miktarı ve TAK'ın biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.36'da gösterilmektedir. Biyorejenerasyon sonrası post-adsorpsiyon deneyinde 1g BAK'ın adsorpladığı toplam CBZ miktarı 34,3 mg'dır. Çamura adsorpsiyon deneyinde 1g BAK'ta bulunan çamurun adsorpladığı CBZ miktarını ise 17,1 mg'dır. 150,2 mg adsorplamış 1g TAK'ın biyorejenere ettiği CBZ miktarı ise 17,2 mg olarak bulunmuştur.

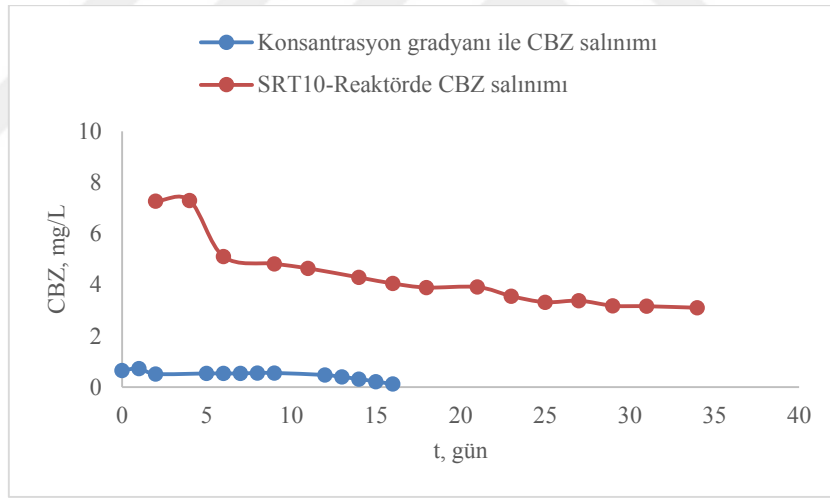
**Tablo 4.40:** CBZ'nin SRT 10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.

| Q (Taze aktif karbon kapasitesi)<br>(mg/g) | Q <sub>reg</sub> (Biyorejenere edilmiş miktar)<br>(mg/g) | Biyorejenerasyon yüzdesi<br>(%) |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 150,2                                      | 17,2                                                     | 11,5                            |

#### 4.2.5.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ve enzimlerin etkisi ile gerçekleşen desorpsiyonu karşılaştırmalı olarak gözlemlemek için biyorejenerasyon reaktörü ve desorpsiyon deneyinde suya salınan CBZ konsantrasyonu Şekil 4.54'te incelenmiştir.

Reaktör ve desorpsiyon deneyinde daha önce bahsettiğimiz gibi ilk 24 saatten sonraki desorpsiyon cereyanı farklı olduğu için ilk 24 saat içinde salınan PAR miktarı karşılaştırılarak biyorejenerasyon sürecine enzim etkisi veya konsantrasyon gradyanından kaynaklanan desorpsiyonun hangisinin daha etkili olduğu açıklanabilir. Şekil 4.54'te görüldüğü üzere ilk 24 saat içinde biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ miktarı ile desorpsiyon deneyinde salınan CBZ miktarından daha yüksektir. Desorpsiyon deneyinde ilk 24 saatte salınan CBZ miktarı 0,7 mg/L, biyorejenerasyon reaktöründe ilk 48 saatte salınan CBZ miktarı ise 7,3 mg/L olarak ölçülmüştür. Buna göre, biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ miktarının yüksek olmasının nedeni enzim etkisinden kaynaklandığı düşünülebilir.



**Şekil 4.54:** CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktördeki salınımı.

Şekil 4.54 incelendiğinde, reaktörde sadece ilk dakikada konsantrasyon gradyanı meydana gelmektedir. Çünkü, 0 dakikada reaktörde CBZ konsantrasyonu sıfırdır ve aktif karbon sadece saf suya ilk gün 0,7 mg CBZ salabilmektedir. Takip eden günlerde ise bakterilerin ortama salınan CBZ'nin tamamını tüketememesinden dolayı CBZ'nin desorpsiyonunu sağlayacak olan konsantrasyon gradyanı oluşmamaktadır. Desorpsiyon grafiğinde de gözüktüğü gibi her gün suyu değiştirilerek sıfır konsantrasyonlu ortam sağlandığı halde salınan CBZ miktarı hep 0,5'in altındadır. Bu nedenle reaktörde salınan CBZ'de sadece ilk 24 saatte konsantrasyon katkısı

bulunmaktadır. Bu düşünceyle yola çıkarak hesaplamış olduğumuz konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ve enzim etkisinden kaynaklanan desorpsiyonun biyorejenerasyona katkısı Tablo 4.37’de gösterilmektedir. Tablo 4.37’de gösterildiği gibi %11,5’lik biyorejenerasyon verimi için enzim etkisinin katkısı (%11), konsantrasyon gradyanının katkısı (%0,5) olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.41:** SRT10 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.

| $Q_{reg}$<br>(BİYOREJENERE<br>EDİLMİŞ<br>MİKTAR)<br>(mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANI İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI (mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANIN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) | ENZİM ETKİSİ İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI<br>(mg/g) | ENZİM ETKİSİNİN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 17,2                                                       | 0,7                                                                                | 0,5                                                            | 16,5                                                                     | 11                                                  |

#### 4.2.6. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

##### 4.2.6.1 Karbamazepin ile Aktif Karbon Doyurma

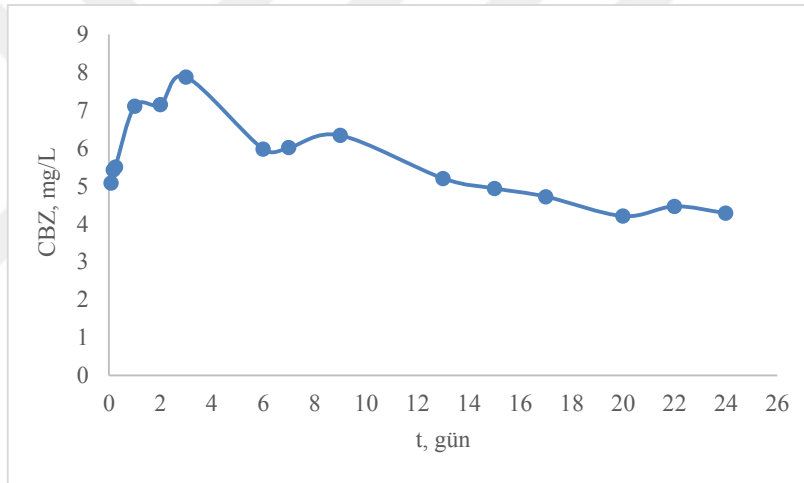
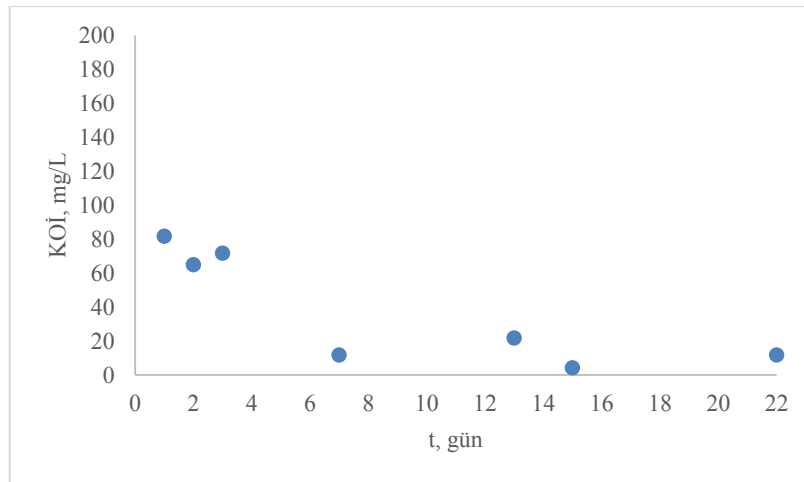
1L hacmindeki 145,8 mg/L CBZ çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda biyorejenerasyon reaktöründe kullanmak üzere 1 g doymuş TAK elde edilmiştir. TAK’ın CBZ için adsorpsiyon kapasitesi  $Q=144,8$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

##### 4.2.6.2. Karbamazepin ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci

Sentetik atıksuya, çamur yaşı 30 gün olan 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon ilavesinden sonra 1 L’ye saf su ile tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, havalandırma yapılarak aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.38’de gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründeki CBZ ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.55 ve 4.56’de görülmektedir. KOİ değeri 500 mg/L’den 11-12 mg/L seviyesine 5. günde düşmüş ve kalan 19 günde 5-40 mg/L seviyesinde seyretmiştir. CBZ konsantrasyonu ilk 24 saatte 7,1 mg/L ölçülmüştür. İlk 3 gün içinde bakteriler glikozu tüketirken ortamda organik maddenin azalmasıyla 3. günden sonra CBZ’i tüketmeye başlamıştır. Biyorejenerasyonun meydana geldiği süreç boyunca doyurulmuş TAK’tan desorplanan CBZ bakteriler tarafından her gün bir miktar tüketilerek 20.günden sonra konsantrasyonu 4-4,5 mg/L aralığında dengeye ulaşmıştır.

**Tablo 4.42:** CBZ'nin SRT30'da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | KOİ (mg/L) |
|------------|----------|------------|
| 0,08       | 5,1      |            |
| 0,17       | 5,4      |            |
| 0,25       | 5,5      |            |
| 1          | 7,1      | 82         |
| 2          | 7,2      | 65         |
| 3          | 7,9      | 72         |
| 6          | 6,0      |            |
| 7          | 6,0      | 12         |
| 9          | 6,3      |            |
| 13         | 5,2      | 42         |
| 15         | 4,8      | 5          |
| 17         | 4,6      |            |
| 20         | 4,1      |            |
| 22         | 4,3      | 12         |
| 24         | 4,2      |            |

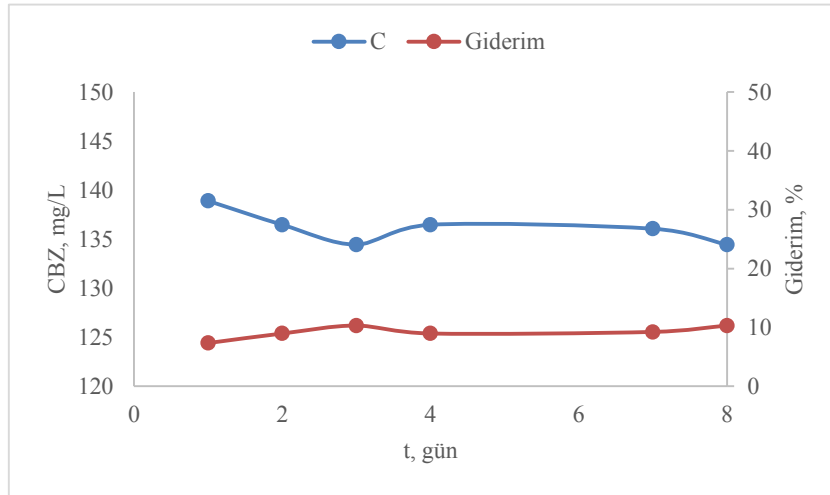
**Şekil 4.55:** SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe CBZ'nin değişimi.**Şekil 4.56:** SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi.

#### 4.2.6.3. Karbamazepinin Çamura Adsorpsiyon

Kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile 149,9 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Aktif çamurun aktivitesini engellemek amacıyla çözeltiliye %2 inhibitör (paraformaldehit) ilave edilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.39 da gösterilmektedir. CBZ'nin çamura adsorpsiyon süreci boyunca konsantrasyon – zaman ilişkisi Şekil 4.57'te gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre çamura adsorpsiyon sürecinde 13,8 mg/L CBZ adsorplandığı bulunmuştur. Adsorpsiyon verimi %9,  $\log K_d=2.3$  olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında çamur yaşı 30 gün olan biyokütle çamur yaşı 10 gün olan biyokütleyle göre daha az CBZ adsorplamıştır. Bunun nedeni, reaktörde uzun süre bekletilen çamurun adsorpsiyon kapasitesinin zamanla azaldığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.43:** CBZ'nin SRT30'da inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 1          | 138,9    | 7                   |
| 2          | 136,5    | 9                   |
| 3          | 134,4    | 10                  |
| 4          | 136,5    | 9                   |
| 7          | 136,1    | 9                   |
| 8          | 134,4    | 10                  |
| Ortalama   | 136,1    | 9                   |



**Şekil 4.57:** CBZ'nin SRT30'da inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.

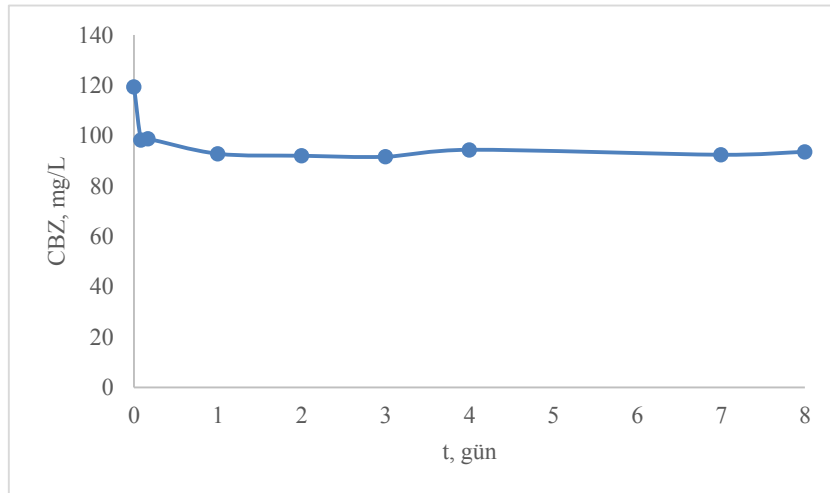
#### 4.2.6.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-adsorpsiyon Çalışması

Biyorejenere reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı 1L hacminde 149 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Post-adsorpsiyon deneyi aktif çamurun aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. Post-adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.40'ta gösterilmektedir. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi

Şekil 4.58’da verilmiştir. Deney sonuçlarına göre, post-adsorpsiyon süresince BAK (1 g TAK + 500 mg UAKM)’ın 56,2 mg CBZ adsorpladığı, bunun içinde biyokütlenin adsorpladığı çamur miktarı 13,8 mg olup TAK’ın ise 42,4 mg CBZ adsorpladığı bilinmektedir. Biyorejenere edilmiş TAK’a adsorplanan miktar aynı zamanda biyorejenere edilmiş miktar olduğu için 42,4 mg reaktörde biyodegradasyon ve çamura adsorpsiyon yoluyla giderilerek 4 mg’da dengeye geldiğine göre biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ’nin toplam giderim verimi %91 olarak hesaplanmıştır. Bu giderimin %9’u çamura adsorpsiyondan kaynaklandığına göre %82’si biyolojik degradasyondan kaynaklanmaktadır. TAK’ın biyorejenerasyon verimi ise %29 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.44:** CBZ’nin SRT30’da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM mg) |
|------------|----------|-------------|
| 0          | 119,4    | 29,6        |
| 0,08       | 98,3     | 50,7        |
| 0,17       | 98,7     | 50,3        |
| 1          | 92,8     | 56,2        |
| 2          | 92,0     | 57,0        |
| 3          | 91,6     | 57,4        |
| 4          | 94,4     | 54,6        |
| 7          | 92,4     | 56,6        |
| 8          | 93,6     | 55,4        |
| Ortalama   | 92,8     | 56,2        |



**Şekil 4.58:** SRT30’da biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda CBZ’nin denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.

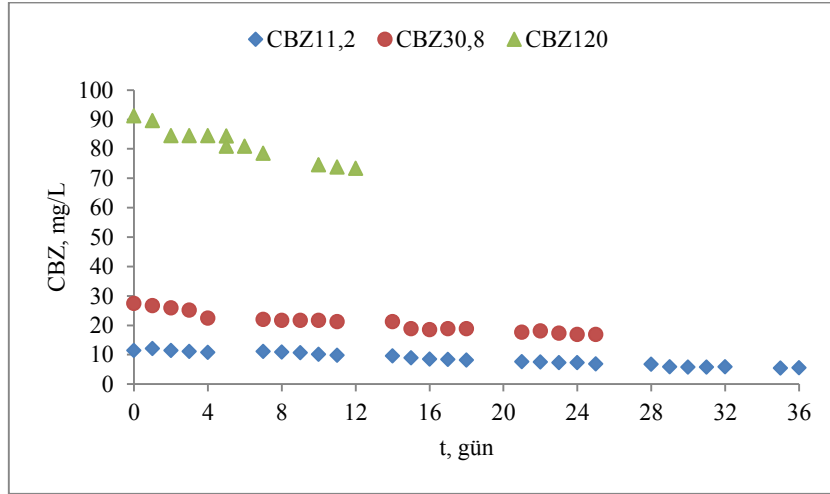
#### 4.2.7. Karbamazepinin Çamur Yaşı 30 Gün Olan Biyokütle ile Yapılan Havalandırmalı Degradasyon Çalışmaları

Hem CBZ'nin biyorejenerasyon sürecinde CBZ'nin konsantrasyon değişimini degradasyon deney sonuçlarından destek alarak daha iyi tanımlayabilmek, hem hidrolik bekletme süresi ve madde konsantrasyonların ilaç aktif maddelerinin biyolojik giderim verimini etkileyip etkilemeyeceğini gözlemlemek amacıyla yüksek ve düşük olarak farklı konsantrasyonlarda havalandırmalı biyodegradasyon deneyi yürütülmüştür. Havalandırmalı biyodegradasyon deneyi biyorejenerasyon ile aynı koşullar altında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçları Tablo 4.41 ve Şekil 4.59' de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi giriş konsantrasyonu 11,2 mg/L olan CBZ deneyi 36 gün yürütülmüştür ve hidrolik bekletme süresine bağlı olarak giderim veriminde de azar azar artış görülmüştür. 36. günde ise toplam giderim verimi %51'e ulaşmıştır. Toplam giderim %42'lik biyolojik parçalanma dışında %9'luk çamura adsorpsiyon ile gerçekleşmiştir. Giriş konsantrasyonu 30,8 mg/L olan CBZ çözeltisi ile biyodegradasyon deneyi 25 gün devam etmiştir ve toplam giderim verimi %45 olarak elde edilmiştir. Bunun %9'u çamura adsorpsiyondan kaynaklanırken %36'sı biyolojik parçalanmadan kaynaklanmaktadır. Giriş konsantrasyonu 120 mg/L olan CBZ çözeltisi ile yapılan biyodegradasyon deneyi ise 15 gün yürütülmüştür ve %9'u çamura adsorpsiyon %30'u biyolojik parçalanma olmak üzere toplam giderim verimi %39 olarak elde edilmiştir. CBZ'in çamura adsorpsiyon yüzdesi 4.2.6.3. bölümde inhibitörlü çamura adsorpsiyon deneyi ile elde edilmiştir. CBZ giderimi hidrolik bekletme süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir, yüksek hidrolik bekletme sürecinde giderim verimi de yüksek elde edilmiştir. Bu sonuç CBZ'nin hidrolik bekletme süresi ile bağımsız olduğunu, CBZ ayrışmaya dirençli olup işletme şartlarının CBZ'nin giderim verimine etki gösteremediğini ifade ettiği literatür bilgileri ile uymamaktadır (Joss ve diğ., 2005, Zhang ve diğ., 2008). Hidrolik bekletme süresi gibi işletme parametrelerinin biyolojik ayrışmaya dayanıklı maddelerin parçalanmasında önemli olduğunu ifade eden yine bazı kaynaklar da bulunmaktadır (Onesios ve diğ., 2009; Cirja ve diğ., 2008). Literatür bilgilerindeki bu farklılıklar, organik kirleticilerin gideriminin hidrolik bekletme süresi, çamur yaşı ve çamur tipi, mikroorganizma türü, çözünmüş oksijen, sıcaklık, pH gibi birçok işletme koşulları ile beraber değerlendirilmesi gerektiğini düşündürmektedir. Birçok araştırmacı kendi yayınlarında MBR ve klasik aktif çamur sistemlerinde CBZ'nin giderim veriminin çok düşük olduğunu hatta hiç giderim elde edilemediğini ifade etmiştir (Kim ve diğ., 2014; Verlicchi ve diğ., 2012; Tadkaew ve diğ., 2011; Hai ve diğ., 2011; Maeng ve diğ., 2011;

Sipma ve diğ., 2010; Petrovic ve diğ., 2009). Clara ve diğ. (2005) kendi çalışmasında çamur yaşının 10 günden fazla olması bazı ilaç aktif maddelerin (özellikle hormonlar, bezafibrat ve ibuprofen) biyolojik giderimini yükseltebileceğini ifade etmiştir. Ancak, yine bazı araştırmacılar (Suárez ve diğ., 2008) çamur yaşının 30 günden fazla olması bile çoğu ilaç aktif maddelerin gideriminde tutarlı artış görülmeyeceğini ifade etmiştir. Sipma ve diğ. (2010), bu durumu ilaç aktif maddelerin konsantrasyonunun çok düşük olup bakterilerin büyümesinin sağlayamadığını, bakterilerin çoğalması ve aktifleşmesi için kolay parçalanabilen birincil substratın gerekli olduğunu ifade ederek açıklamıştır. Elde ettiğimiz giderim verimi literatürde bahsedilen giderim veriminden çok daha yüksektir. Bunun nedeni ise, biyodegradasyon deneyinde kullanılan aşı çamurun hastane atıksuyu ile beslenen MBR sisteminden alınan aklime edilen çamur olmasının yanı sıra reaktöre eklediğimiz kolay parçalanabilen birincil substrat glokozun de bulunmasından kaynaklandığı neticesine varılabilmektedir. Bunun dışında prosedür düzeneği ve işletme şartları da önemli bir faktördür. Çalışmamızda hastane atıksuyu ile beslenen ve çamur yaşı 30 gün olan biyokütle organik madde kaynağı olarak glikoz dışında sadece CBZ'e maruz bırakıldığı için CBZ'i tüketmek zorundadır. Hem, degradasyon deneyinde kullanılan biyokütle 30 gün boyunca hastane atıksuyu ile beslendiği için dirençli ilaç aktif maddeleri parçalayabilen bakterilerin ürettiği ve çoğaldığını düşünebiliriz. Havalandırmalı biyodegradasyon deneyinde elde ettiğimiz bu sonuçlar biyorejenerasyon deneyinde gerçekleşen biyorejenerasyon sürecini desteklemektedir. Biyorejenerasyon deneyinde büyük oranda biyolojik parçalanarak ve bir miktar çamura adsorbe olarak biyorejenere edilen CBZ biyodegradasyon deneyinde de aynı mekanizmayı göstermiştir. Bu sonuç biyorejenerasyon deneyinde büyük oranda hücre dışı enzimler sayesinde desorbe edilen CBZ'in bakterilerce tüketilerek biyorejenerasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

**Tablo 4.45:** CBZ'in SRT30'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları.

| CBZ GİRİŞ KONSANTRASYONU<br>(mg/L) | HRT | CBZ DENGİ KONSANTRASYONU<br>(mg/L) | CBZ GİDERİMİ<br>(%) |
|------------------------------------|-----|------------------------------------|---------------------|
| 11,2                               | 36  | 5,5                                | 51                  |
| 30,8                               | 25  | 16,9                               | 45                  |
| 120                                | 15  | 73,5                               | 39                  |



Şekil 4.59: SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırılmalı biyodegradasyon reaktöründeki CBZ değişimi.

#### 4.2.8. Çamur Yaşı 30 Gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon ve post-adsorpsiyon deneylerle elde edilen sonuçlar ile CBZ'in biyorejenere edilmiş miktarı ve TAK'ın biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.42'de gösterilmektedir.

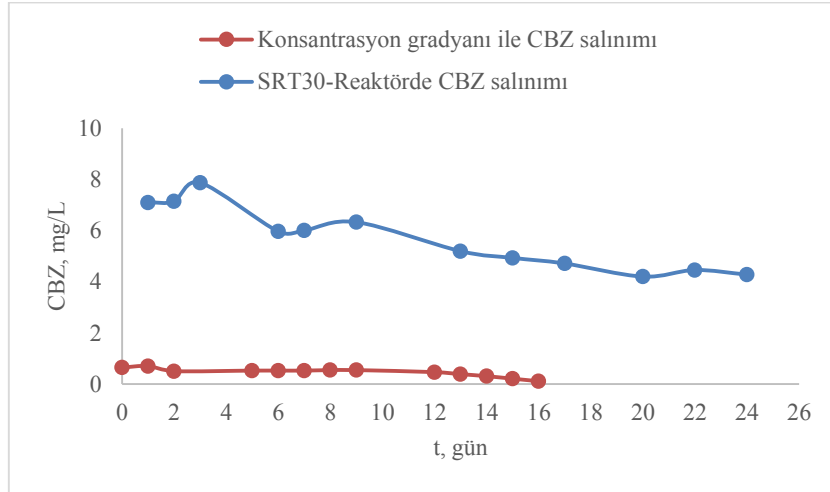
Tablo 4.46: CBZ'in SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.

| Q (TAZE AKTİF KARBON KAPASİTESİ)<br>(mg/g) | Q <sub>reg</sub> (BİYOREJENERE EDİLMİŞ MİKTAR)<br>(mg/g) | BİYOREJENERASYON YÜZDESİ<br>(%) |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 144,8                                      | 42,4                                                     | 29,3                            |

##### 4.2.8.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon deneyinde enzim etkisinin biyorejenerasyon verimine katkısı incelenmek üzere reaktör ve desorpsiyon deneyindeki CBZ salınımı Şekil 4.60'de gösterilmiştir.

Şekil 4.60'te görüldüğü üzere ilk 24 saat içinde çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ miktarı desorpsiyon deneyinde salınan CBZ miktarından daha yüksektir. Desorpsiyon deneyinde ilk 24 saata salınan CBZ miktarı 0,72 mg/L, biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saatte salınan CBZ miktarı ise 7,1 mg/L olarak ölçülmüştür. Buna göre, biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ miktarının yüksek olmasının nedeni reaktörde bakterilerce salınan hücre dışı enzimlerin TAK gözeneklerine nüfuz ederek CBZ'in desorpsiyonunu sağlamasından kaynaklandığı düşünülebilir.



**Şekil 4.60:** CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT30 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.

SRT30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon reaktöründe de SRT10 da açıklandığı gibi sadece ilk dakikada konsantrasyon gradyanından kaynaklanan desorpsiyon mevcuttur. Takip eden günlerde ise sadece enzim etkisi söz konusudur. Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ve enzim etkisinden kaynaklanan desorpsiyonun biyorejenerasyona katkısı Tablo 4.43'da gösterilmektedir. Tablo 4.43'da gösterildiği gibi %29,3'lük biyorejenerasyon verimi için enzim etkisinin katkısı (%28,8) konsantrasyon gradyanının katkısından (%0,5) daha yüksek olmaktadır. Bu sonuç, Şekil 4.60 ile yaptığımız yorumlarla da uyum göstermektedir.

**Tablo 4.47:** SRT30 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.

| $Q_{reg}$<br>(BİYOREJENERE<br>EDİLMİŞ<br>MİKTAR)<br>(mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANI İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI (mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANIN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) | ENZİM ETKİSİ İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI<br>(mg/g) | ENZİM ETKİSİNİN<br>BİYOREJENERASYONA<br>KATKISI (%) |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 42,4                                                       | 0,7                                                                                | 0,5                                                            | 41,7                                                                     | 28,8                                                |

#### 4.2.9. Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle İle Biyorejenerasyonu

##### 4.2.9.1 Karbamazepin ile Aktif Karbon Doyurma

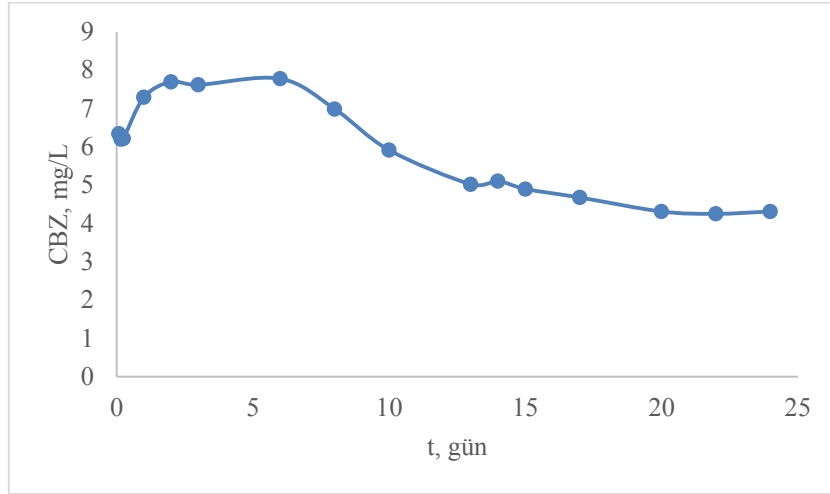
1L hacmindeki 145,8 mg/L CBZ çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda biyorejenerasyon reaktöründe kullanmak üzere 1 g doymuş TAK elde edilmiştir. TAK'ın CBZ için adsorpsiyon kapasitesi  $Q=144,7$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.9.2. Karbamazepin ile Doyurulmuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Süreci

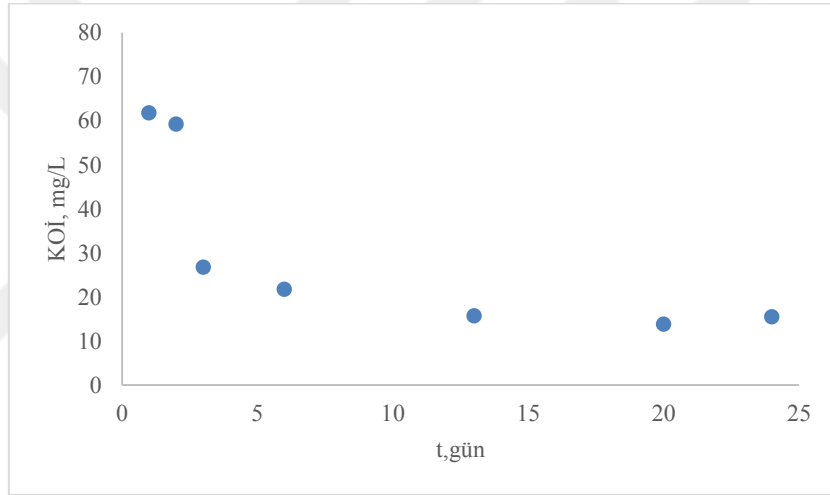
Sentetik atıksuya, çamur yaşı 60 gün olan 500 mg UAKM ve 1 g doymuş aktif karbon ilavesinden sonra 1 L'ye saf su ile tamamlanan biyorejenerasyon reaktörü, havalandırma yapılarak aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.44'da gösterilmektedir. Biyorejenerasyon reaktöründeki CBZ ve KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.61 ve 4.62' de görülmektedir. KOİ değeri 500 mg/L'den 21 mg/L seviyesine 6. günde düşmüş ve kalan 18 günde 13-15 mg/L seviyesinde seyretmiştir. CBZ konsantrasyonu ilk 24 saatte 7,3 mg/L salmış ve 20.günden itibaren 4-4,5 mg/L aralığında yer almıştır. Mikroorganizmalar ilk 48 saat içinde glikoz ile beslenmiştir. Takip eden günlerde ise TAK'ın reaktöre desorbe ettiği CBZ'i tüketmiştir.

**Tablo 4.48:** CBZ'in SRT60'da biyorejenerasyon reaktör sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | KOİ (mg/L) |
|------------|----------|------------|
| 0,08       | 6,3      |            |
| 0,17       | 6,2      |            |
| 0,25       | 6,2      |            |
| 1          | 7,3      | 32         |
| 2          | 7,7      | 59         |
| 3          | 7,6      | 27         |
| 6          | 7,8      | 22         |
| 8          | 7,0      |            |
| 10         | 5,9      |            |
| 13         | 5,0      | 16         |
| 14         | 5,1      |            |
| 15         | 4,9      |            |
| 17         | 4,7      |            |
| 20         | 4,3      | 15         |
| 22         | 4,2      |            |
| 24         | 4,3      | 16         |



Şekil 4.61: SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe CBZ değişimi.



Şekil 4.62: SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi.

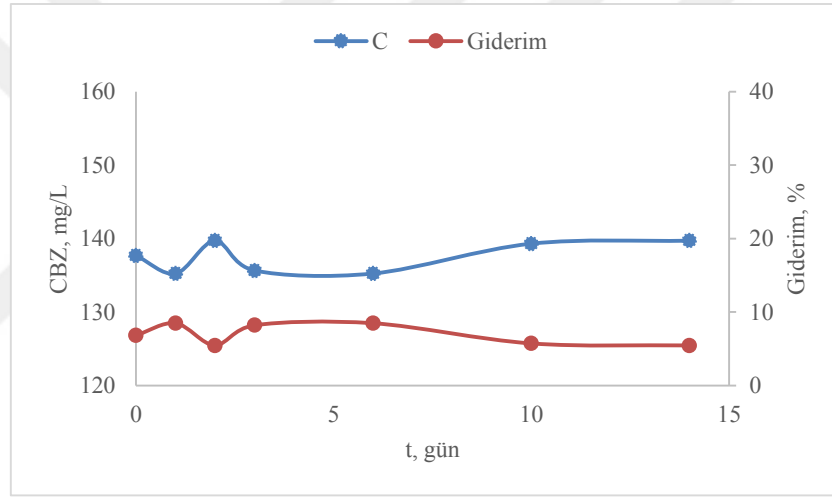
#### 4.2.9.3. Karbamazepinin Çamura Adsorpsiyonu

Kontrol-MBR'den alınan çamur yaşı 60 gün olan 500 mg/L aktif çamur ile 147,8 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney, %2 inhibitör (paraformaldehit) ilaveli yürütülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.45' de gösterilmektedir. CBZ'in çamura adsorpsiyon süresince konsantrasyon – zaman ilişkisi Şekil 4.63'te gösterilmektedir. Tablo ve Şekilde görüldüğü gibi çamur adsorpsiyon ilk dakikada tamamlanmış takip eden günlerde önemli bir değişim görülmemiştir. Deney sonuçlarına göre çamura adsorpsiyon sürecinde 10,3 mg CBZ adsorplandığı bulunmuştur. Adsorpsiyon verimi %7,  $\log K_d=2,1$  olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında çamur yaşı 60 gün olan biyokütlenin çamur yaşı 10 ve 30 gün olan biyokütleye göre daha az CBZ adsorpladığı görülmektedir. Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün biyokütlenin  $\log K_d$  değeri ayrı ayrı olarak 2,4; 2,3; 2,1 olarak hesaplanmıştır. En düşük  $\log K_d$  değerine sahip biyokütlenin adsorpsiyon verimi en düşük olmaktadır. Farklı çamur yaşına sahip

biyokütlenin adsorpsiyon verimindeki bu fark reaktörde uzun süre bekletilen çamurun adsorpsiyon kapasitesinin zamanla azaldığından kaynaklandığı olarak düşünülebilir.

**Tablo 4.49:** CBZ'in SRT60'da inhibitörlü çamura adsorpsiyon sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM YÜZDESİ (%) |
|------------|----------|---------------------|
| 0          | 137,7    | 7                   |
| 1          | 135,3    | 9                   |
| 2          | 139,7    | 5                   |
| 3          | 135,7    | 8                   |
| 6          | 135,3    | 9                   |
| 10         | 139,3    | 6                   |
| 14         | 139,7    | 6                   |
| Ortalama   | 137,5    | 7                   |



**Şekil 4.63:** CBZ'in SRT60'da inhibitörlü çamura adsorpsiyonu.

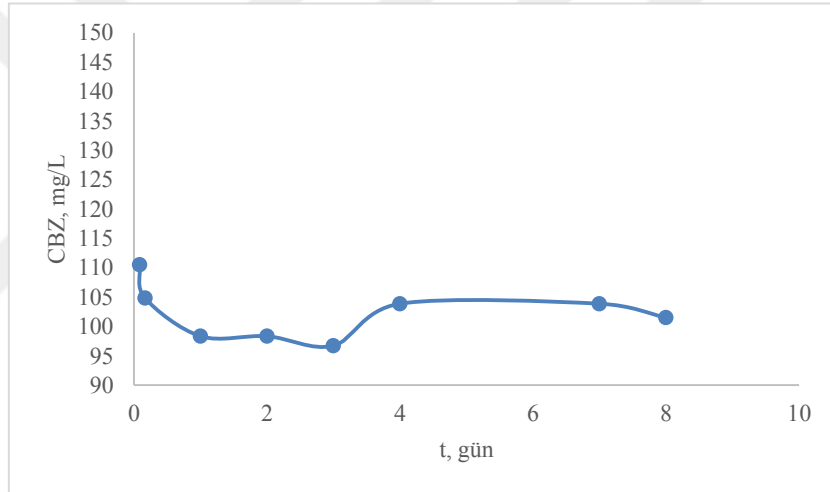
#### 4.2.9.4. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-adsorpsiyon Çalışması

Biyorejenere reaktöründen alınan TAK ve biyokütle karışımı 1L hacminde 148,6 mg/L CBZ çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Post-adsorpsiyon deneyi aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. Post-adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.46'de gösterilmektedir. Denge konsantrasyonlarının (C) zamanla değişimi Şekil 4.64'de verilmiştir. Deney sonuçlarına göre, post-adsorpsiyon süresince BAK (1 g TAK + 500 mg UAKM)'ın 48,2 mg CBZ adsorpladığı, bunun içinde biyokütlenin adsorpladığı çamur miktarı 10,3 mg olup TAK'ın ise 37,9 mg CBZ adsorpladığı bilinmektedir. Biyorejenere reaktöründe salınan bu miktar bakterilerce tüketilerek ve adsorbe edilerek 4,3 mg'da dengeye geldiğine göre %88,7'lik bir giderim sağlanmıştır. Bunun içinde %7'si çamura adsorpsiyondan

kaynaklanırken %82'si biyolojik parçalanmadan kaynaklanmaktadır. TAK'ın biyorejenerasyon verimi ise %26 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.50:** CBZ'nin SRT60'da biyorejenere olmuş TAK ile post-adsorpsiyonu sonuçları.

| SÜRE (gün) | C (mg/L) | GİDERİM (mg) |
|------------|----------|--------------|
| 0,08       | 110,5    | 38,1         |
| 0,17       | 104,8    | 43,8         |
| 1          | 98,3     | 50,3         |
| 2          | 98,3     | 50,3         |
| 3          | 96,7     | 51,9         |
| 4          | 103,9    | 44,7         |
| 7          | 103,9    | 44,7         |
| 8          | 101,5    | 47,1         |
| Ortalama   | 100,4    | 48,2         |



**Şekil 4.64:** SRT 60 gün'de biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda CBZ'nin denge konsantrasyonunun (C) zamanla değişimi.

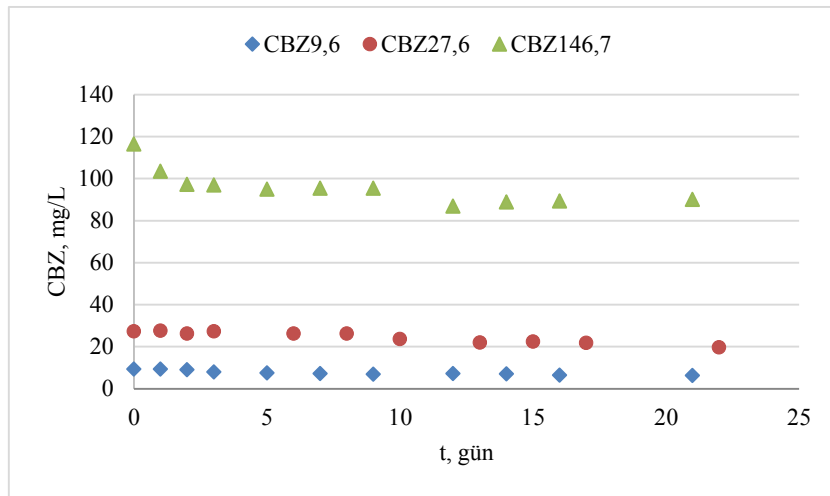
#### 4.2.10. Karbamazepinin Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Havalandırmalı Degradasyon Çalışmaları

Farklı konsantrasyonlarda CBZ çözeltisi ile degradasyon deneyleri çamur yaşı 60 gün olan biyokütle için de gerçekleştirilmiştir. Farklı çamur yaşının maddenin degradasyon verimine etkisi olup olmadığını görmek ve çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sürecini degradasyon deney sonuçlarından destek alarak daha iyi yorumlayabilmek amacıyla yapılan degradasyon deney sonrası elde edilen sonuçlar Tablo 4.47 ve Şekil 4.65' de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tüm degradasyon deneyleri 21 gün yürütülmüştür. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile giriş konsantrasyonu 9,6 mg/L CBZ çözeltisiyle yapılan degradasyon deneyinde 21. günde %32 giderim verimi elde edilmişken, çamur yaşı 60 gün olan

biyokütle ile yapılan degradasyon deneyinde 21. günde %34 giderim verimi edilmiştir. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile giriş konsantrasyonu 30,8 mg/L CBZ çözeltisiyle yapılan degradasyon deneyinde 21. günde %43 giderim verimi elde edilmişken, çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan degradasyon deneyinde 21. günde %29 giderim verimi elde edilmiştir. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile giriş konsantrasyonu 120 mg/L CBZ çözeltisiyle yapılan degradasyon deneyinde 15. günde %39 giderim verimi elde edilmişken, çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan degradasyon deneyinde 15. günde %39 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı hidrolik bekletme süresi ve farklı çamur yaşları için sonuçlar karşılaştırıldığında, 30 mg/L CBZ çözeltisi ile yapılan degradasyon deneyinde çamur yaşı 30 gün olan biyokütlenin degradasyon verimi çamur yaşı 60 gün olan biyokütleye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. 10 ve 120 mg/L CBZ çözeltisi ile yapılan degradasyon deneyinde her iki çamur yaşının degradasyon verimi birbirine yakın değer almıştır. Çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyleri aynı hidrolik bekletme süresi ile yapılmıştır. Sonuçlar eşit hidrolik bekletme süresine bağlı olarak birbirine yakın değerler almıştır. Çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde de biyolojik parçalanma dışında %7'lik çamura adsorpsiyon söz konusudur.

**Tablo 4.51:** CBZ'in SRT60'da havalandırmalı biyodegradasyon sonuçları.

| CBZ GİRİŞ KONSANTRASYONU<br>mg/L | HRT | CBZ DENGİ KONSANTRASYONU<br>mg/L | CBZ GİDERİMİ<br>(%) |
|----------------------------------|-----|----------------------------------|---------------------|
| 9,6                              | 21  | 6,3                              | 34                  |
| 27,6                             | 22  | 19,8                             | 28                  |
| 146,7                            | 21  | 90,2                             | 39                  |



**Şekil 4.65:** SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen havalandırmalı biyodegradasyon reaktöründeki CBZ değişimi.

#### 4.2.11. Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Yapılan Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon ve post-adsorpsiyon deneylerle elde edilen sonuçlar ile CBZ'in biyorejenere edilmiş miktarı ve TAK'ın biyorejenerasyon yüzdesi hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.48'da gösterilmiştir. Biyorejenerasyon sonrası post-adsorpsiyon deneyinde kullanılan 1g BAK (TAK+UAKM)'ın adsorpladığı toplam CBZ miktarı 48,2 mg'dır. Bunun içinde 1g BAK ta bulunan 500 mg çamurun adsorpladığı CBZ miktarını ise 10,3 mg'dır (çamura adsorpsiyon deneyi ile elde edilmiştir). 144,7 mg adsorplamış 1g TAK'ın biyorejenere ettiği CBZ miktarı ise 37,9 mg olarak bulunmuştur.

**Tablo 4.52:** CBZ'in SRT60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.

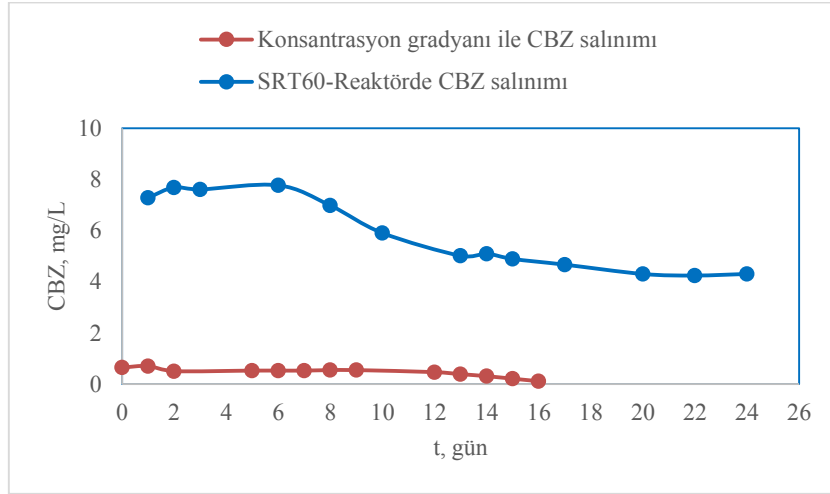
| Q (TAZE AKTİF KARBON KAPASİTESİ)<br>(mg/g) | Q <sub>reg</sub> (BİYOREJENERE EDİLMİŞ MİKTAR)<br>(mg/g) | BİYOREJENERASYON YÜZDESİ<br>(%) |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 144,7                                      | 37,9                                                     | 26,2                            |

##### 4.2.11.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon deneyinde enzim etkisinin biyorejenerasyon verimine katkısı incelenmek üzere reaktör ve desorpsiyon deneyindeki CBZ salınımı Şekil 4.66'de gösterilmiştir.

Şekil 4.66'de görüldüğü üzere ilk 24 saat içinde çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ miktarı desorpsiyon deneyinde salınan CBZ miktarından daha yüksektir. Desorpsiyon deneyinde ilk 24 saatte salınan CBZ miktarı 0,7 mg/L, biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saatte salınan CBZ miktarı ise 7,3 mg/L olarak ölçülmüştür. Buna göre, biyorejenerasyon reaktöründe salınan CBZ miktarının yüksek olmasının nedeni reaktörde mikroorganizmaların CBZ'i degrade etmek için ürettiği hücre dışı enzimlerden kaynaklandığı düşünülebilir.

Bölüm 4.2.5.1. ve Bölüm 4.2.8.1. de açıklandığı yorumlardan yola çıkarak bulunan konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ve enzim etkisinden kaynaklanan desorpsiyonun biyorejenerasyona katkısı Tablo 4.49'da gösterilmektedir. Tablo 4.49'da gösterildiği gibi %26,2'lik biyorejenerasyon verimi için enzim etkisinin katkısı (%25,7) konsantrasyon gradyanının katkısından (%0,5) daha yüksek olmaktadır. Bu sonuçlar bize aynı zamanda bakterilerin en iyi şekilde enzim salgılayabilmesi için işletme şartlarının bakterilerin büyümesini ve canlılığını sağlayacak şekilde tasarlanması gerektiğine işaret etmektedir.



**Şekil 4.66:** CBZ'in konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT60 gün olan biyokütle gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.

**Tablo 4.53:** SRT60 gün olan biyorejenerasyonun ölçülmesinde konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi.

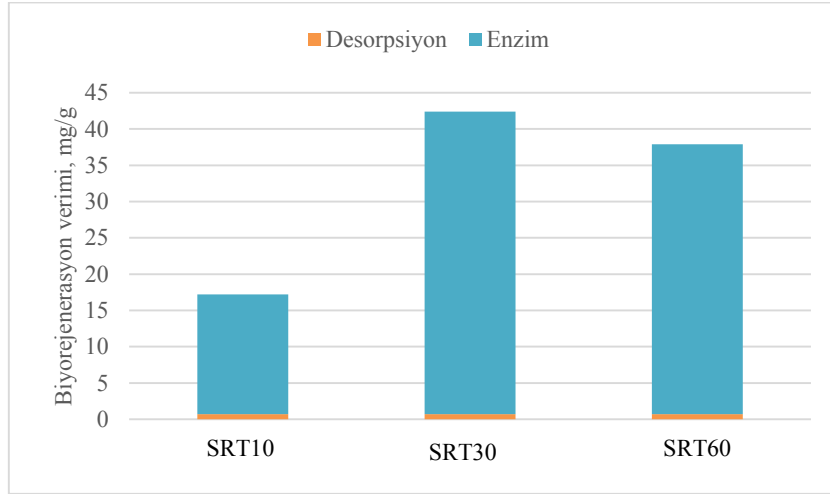
| $Q_{reg}$<br>(BİYOREJENERE<br>EDİLMİŞ MİKTAR)<br>(mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANI İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERASYON<br>MİKTARI (mg/g) | KONSANTRASYON<br>GRADYANIN<br>BİYOREJENERASY<br>ONA KATKISI (%) | ENZİM ETKİSİ İLE<br>GERÇEKLEŞEN<br>BİYOREJENERAS<br>YON MİKTARI<br>(mg/g) | ENZİM ETKİSİNİN<br>BİYOREJENERASY<br>ONA KATKISI (%) |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 37,9                                                    | 0,7                                                                                | 0,5                                                             | 37,2                                                                      | 25,7                                                 |

#### 4.2.11.2. Karbamazepin İle Doyurulmuş Aktif Karbon Biyorejenerasyonun Genel Değerlendirilmesi

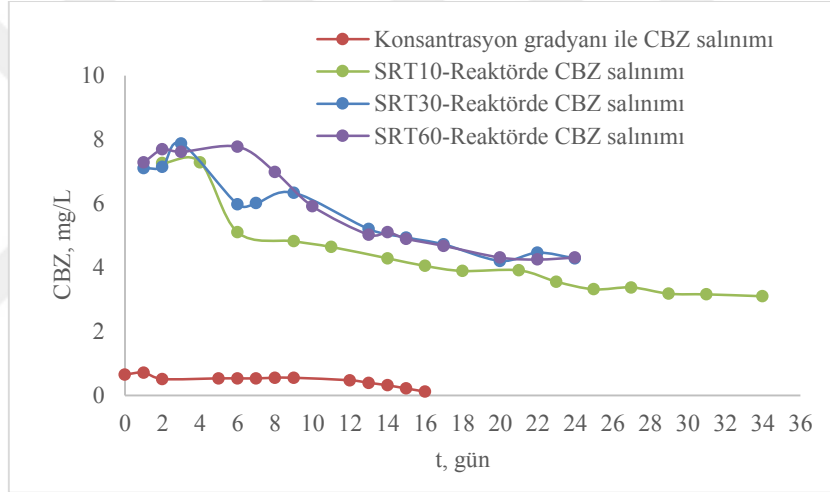
CBZ ile doyurulmuş aktif karbonun çamur yaşı 10-30-60 gün olan biyokütle ile gerçekleştirilen biyorejenerasyon verimleri karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.50'de verilmiştir. Desorpsiyon deneyinde ve 3 farklı çamur yaşı ile yürütülen biyorejenerasyon reaktöründeki CBZ salınımı karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.67'de verilmiştir. 3 farklı çamur yaşında biyorejenerasyon verimi ve enzimin biyorejenerasyona etkisi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.68'da gösterilmiştir. Her bir çamur yaşı için post-adsorpsiyon ve çamura adsorpsiyon sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.69'de verilmiştir.

**Tablo 4.54:** CBZ'in üç farklı çamur yaşlarında biyorejenerasyon verimleri.

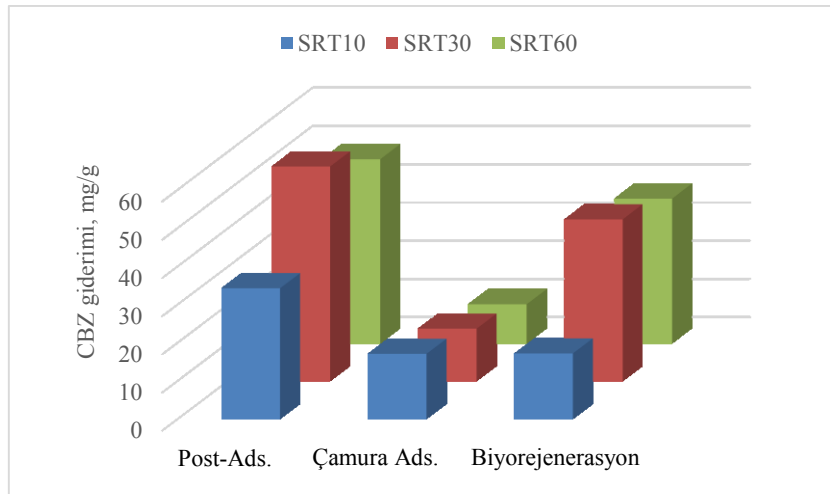
| ÇAMUR YAŞI                                                     | CBZ(SRT10) | CBZ(SRT30) | CBZ(SRT60) |
|----------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Biyorejenerasyon miktarı (mg/g)                                | 17,2       | 42,4       | 37,9       |
| Biyorejenerasyon verimi (%)                                    | 11,5       | 29,3       | 26,2       |
| Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon (mg/g) | 0,7        | 0,7        | 0,7        |
| Konsantrasyon gradyanının biyorejenerasyona katkısı (%)        | 0,5        | 0,5        | 0,5        |
| Enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon (mg/g)           | 16,5       | 41,7       | 37,2       |
| Enzimin biyorejenerasyona katkısı (%)                          | 11         | 28,8       | 25,7       |



Şekil 4.67: CBZ'nin SRT 10-30-60 gün olan biyokütle ile konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile gerçekleşen biyorejenerasyon sonuçları.



Şekil 4.68: CBZ'nin konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonu ve SRT10-30-60 gün olan biyokütle ile gerçekleşen biyorejenerasyon reaktöründeki salınımı.



Şekil 4.69: Farklı çamur yaşlarında CBZ biyorejenerasyonun deneysel aşamaları.

Tablo 4.50 ve Şekil 4.67’de görüldüğü gibi, 30 gün çamur yaşında TAK’ın biyorejenerasyon yüzdesi 10 gün çamur yaşına göre yüksek olmakla beraber, 60 gün çamur yaşına yakındır. Bunun nedeni ise, biyorejenerasyon reaktöründe, çamur yaşı 30 gün olan aktif çamurun enzim aktivitesi çamur yaşı 10 gün olan aktif çamura göre daha yüksek olmasıdır. CBZ için, çamurun aktivitesinin 30 ve 60 gün çamur yaşında benzer olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, CBZ’in biyodegradasyonu ve biyorejenerasyonu için de çamur yaşı önemli faktörlerden biri olabilmektedir.

Şekil 4.68’da görüldüğü gibi, biyorejenerasyon reaktöründe, tüm çamur yaşında anlık ve 24saatlık CBZ salınımı desorpsiyon sonucundan yüksek olmaktadır. Reaktördeki CBZ salınımının desorpsiyondan yüksek olması biyorejenerasyonu etkileyen önemli bir unsurun enzim aktivitesi olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.69’de görüldüğü üzere çamura adsorpsiyon verimi çamur yaşı 10 gün olan biyokütlenin çamura adsorpsiyon verimi en yüksek (%17,1), çamur yaşı 30 gün olan biyokütlenin çamura adsorpsiyon verimi (%13,8) ile çamur yaşı 60 gün olan biyokütlenin çamura adsorpsiyon verimi (%10,3) birbirine yakın değerler almıştır. Çamura adsorpsiyon verimleri çamur yaşına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, reaktörde uzun süre bekletilen çamurun adsorpsiyon kapasitesinin ortamda bulunan kirleticiler tarafından işgal edilmesinden kaynaklanmış olabilir. Bunun dışında çamur yaşına bağlı olarak çamurun morfolojik yapılarında farklılık gösterebilir ve bu farklar çamurun adsorpsiyon özelliğine etki gösteren bir etken olabilir.

Tablo 4.50’de görüldüğü üzere SRT30’da CBZ’in biyorejenerasyonu yaklaşık %30 gibi bir verimle gerçekleşmiştir. Ayrışmaya dirençli madde olarak bilinen CBZ ile edilen bu sonuç dikkat çekicidir. Birçok kaynaklarda evsel atıksu arıtma sistemindeki ilaç aktif maddelerin giderimi araştırılmıştır ve CBZ’in biyolojik sistemlerle hiç giderilemeyen bir mikrokirletici olduğu kabul edilmiştir. Örneğin, Clara ve diğ., (2004), CBZ’in evsel atıksu arıtma sisteminden alınan aşı çamur ile 1–2, 4–5, 12–15 ve 30 gün gibi farklı çamur yaşlarında degradasyon deneyleri yürütmüşlerdir. Araştırmacı çalışmasında CBZ’in biyodegradasyonun tüm çamur yaşlarında gerçekleşemediğini ileri sürmüştür. Ancak, söz konusu gerçek hastane atıksuyunun biyolojik arıtımı olunca konu farklı boyut taşımaktadır. Literatürlerde hastane atıksuyu ile beslenen aktif çamur ile ayrışmaya dirençli ilaç aktif maddelerin giderimi hakkında pek az bilgi mevcuttur. Oysa, bazı araştırmacılar beyaz kök mantarların (White-root fungus) CBZ’i %80’e

kadar degrade edebileceğini ileri sürmüştür (Zhang ve Geißen, 2012). Hastane atıksuyu ile beslenen aktif çamurda yaptığımız degradasyon deneyinde CBZ'in biyodegradasyon oranı literatürlerde kaydedilen giderme oranlarına göre yüksek elde edilmiştir ve bu değerler çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir. 3 farklı çamur yaşı içinde çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan desorpsiyon ve degradasyonun kombinasyonu - biyorejenerasyon oranının en yüksek olması çamur yaşı ve çamur karakterizasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

#### 4.3. PARASETAMOL VE KARBAMEZAPİN DENEY SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

##### 4.3.1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Açısından Karşılaştırılması

PAR ve CBZ için 1 g TAK kullanılarak yapılan adsorpsiyon ve konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.51'de verilmektedir.

**Tablo 4.55:** PAR-CBZ adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

|     | ADSORPSİYON<br>KAPASİTESİ<br>(mg/g) | ADSORPSİYON<br>VERİMİ<br>(%) | DESORPSİYON<br>KAPASİTESİ<br>(mg/g) | DESORPSİYON<br>VERİMİ<br>(%) | GERİ DÖNÜŞSÜZ<br>ADSORPSİYON<br>(%) |
|-----|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| PAR | 167,5                               | 82                           | 26,3                                | 16                           | 84                                  |
| CBZ | 145,9                               | 98                           | 5,4                                 | 4                            | 96                                  |

Tablo 4.51'de görüldüğü üzere, CBZ'nin adsorpsiyon verimi PAR'a göre daha yüksek olmasına rağmen desorpsiyon verimi PAR'a göre daha düşüktür. İki maddenin adsorpsiyon ve desorpsiyon verimlerindeki bu fark her iki madde için aynı aktif karbon kullanıldığı için ilaç aktif maddelerin fiziko-kimyasal özelliğinden kaynaklanmaktadır. CBZ hidrofobik ( $\log K_{ow}=2,3-2,5$ ) bir maddedir. PAR ise hidrofilik ( $\log K_{ow}=0,46$ ) bir maddedir. CBZ'in bu özelliği sulu çözeltilerden katı maddelere adsorpsiyonunun daha kolay olduğunu göstermektedir. CBZ'in  $pK_a=7-13,9$  ve PAR'ın  $pK_a=9,38$  olup kendi çözelti pH'larında ( $pH=5-6$ ) nötrdür ( $pK_a > pH$ ). Dolayısıyla, CBZ ve PAR ile aktif karbon arasında elektrostatik bir etkileşim mevcut değildir. Lundelius kuralına göre, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır (Vergili, 2006). Bu nedenle, çözünürlüğü düşük olan CBZ iyi adsorplanmakta, çözünürlüğü yüksek olan PAR daha yavaş adsorplanmaktadır.

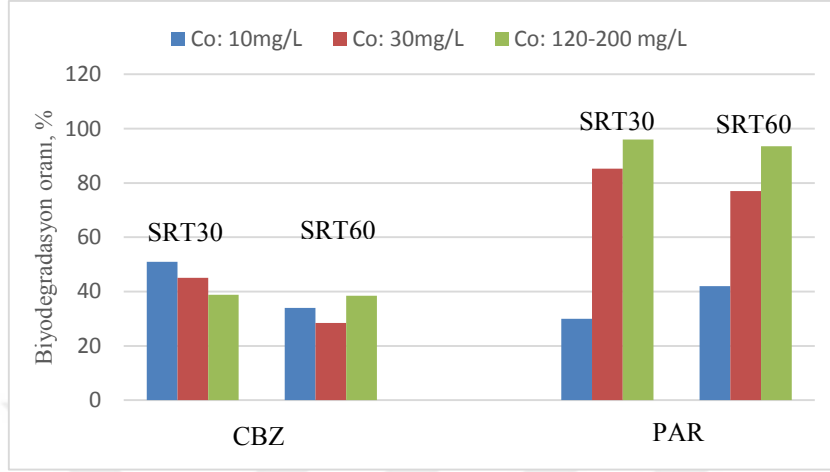
Freundlich izotermelerden elde edilen  $n < 1$  olduğundan, her iki maddenin aktif karbona adsorpsiyonu kimyasal bağ ile gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorplanan kirleticilerin adsorpsiyonu geri dönüşsüzdür. Her iki madde için desorpsiyon verimlerinin düşük olması adsorban ve adsorbat arasındaki kuvvetli kimyasal bağlardan kaynaklanmaktadır.

#### 4.3.2. Farklı Çamur Yaşlarında Degradasyon Açısından Karşılaştırılması

PAR ve CBZ'in biyodegradasyonu hem havalandırılmalı hem havasız koşullar altında yürütülmüştür. Şekil 4.70'de PAR ve CBZ'in çamur yaşı 30 ve 60 gün olan biyokütle ile yapılan havalandırılmalı biyodegradasyon sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.70'de görüldüğü üzere tüm çamur yaşlarında PAR'ün biodegradasyon verimi CBZ'e göre çok daha yüksektir. PAR'ün parçalanabilir bir madde olduğu ancak CBZ'in ayrışmaya dirençli bir madde olduğu birçok literatür bilgilerinde yer almaktadır. PAR'ün biyodegradasyon oranı yüksek giriş konsantrasyonlarda yüksek değer elde edilmiştir. Düşük giriş konsantrasyonlarda ise daha düşük giderim verimi elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde elde edilen değerler ile çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde elde edilen değerler birbirine çok yakındır. Lakin, düşük konsantrasyonda (10 mg/L) giderim verimi çamur yaşı 30 günde daha yüksek elde edilmiştir. Bunun nedeni ise, çamur yaşı 30 gün ile yapılan biyodegradasyon deneyinde bekletme süresi çamur yaşı 60 güne göre daha uzun tutulmuştur.

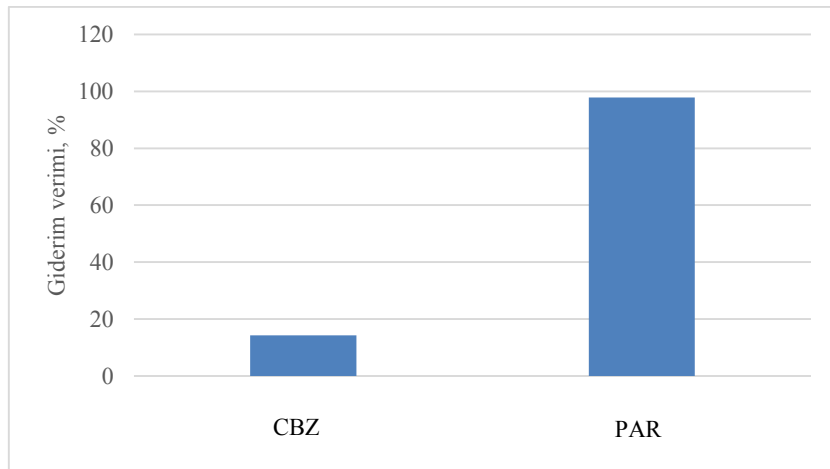
CBZ'in biyodegradasyon deneyinde giriş konsantrasyonu 10 ve 30 mg/L için çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan deneyde elde edilen giderim çamur yaşı 60 güne göre daha yüksek elde edilmiştir. Çünkü, konsantrasyonu 10 ve 30 mg/L olan CBZ'in degradasyon deneyinde çamur yaşı 30 gün olan biyokütlenin hidrolik bekletme süresi çamur yaşı 60 gün olan biyokütleye göre daha uzun tutulmuştur. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde hidrolik bekletme süresi 25-36 gün sürmüştür. Çamur yaşı 60 günde ise 21 gün sürmüştür. Ayrıca, çamur yaşı 30 gün olan biyokütlenin aktivitesi ve canlılığı çamur yaşı 60 gün olan biyokütleye göre daha yüksektir. Giriş konsantrasyonu 120 mg/L olan CBZ'in degradasyon deneyinde ise çamur yaşı 60 gün olan biyokütlenin hidrolik bekletme süresi çamur yaşı 30 güne göre daha uzun tutulmuştur. Çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde hidrolik bekletme süresi 21 gün, çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyodegradasyon deneyinde ise 15 gün sürmüştür. Dolayısıyla, giriş konsantrasyonu 120 mg/L olan CBZ'in biyodegradasyon yüzdesi çamur yaşı 30 gün olan

biyokütlenin aktivitesi ve canlılığı yüksek olmasına rağmen her iki çamur yaşında birbirine yakın değerler almıştır.



**Şekil 4.70:** PAR-CBZ'nin çamur yaşı 30 ve 60 gün olan biyokütle ile havalandırmalı biyodegradasyonu.

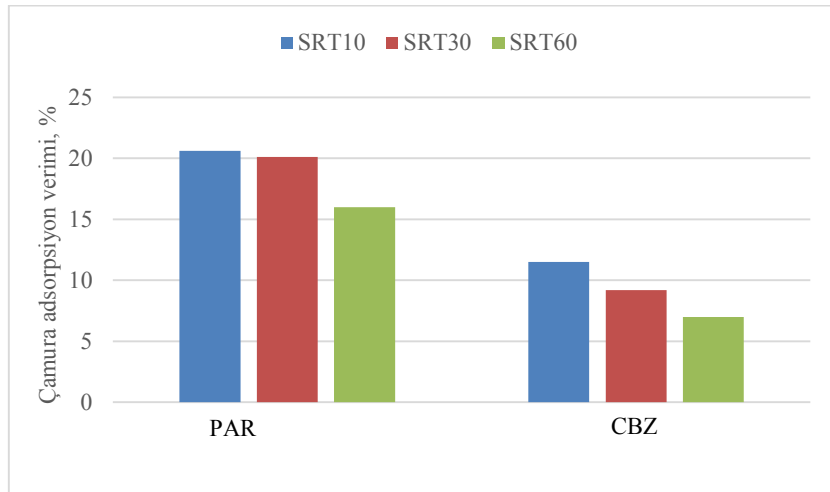
Şekil 4.71'de PAR ve CBZ'in havasız ortamda biyodegradasyon sonuçları gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre havasız şartlarda bile PAR'ın degradasyonu sürmüştür ve giderim verimi havalandırmalı biyodegradasyon deney sonucu ile aynı seviyede elde edilmiştir. Bu sonuç aktif çamurun aktivitesi engellenmediği sürece PAR'ın biyodegradasyonunun yüksek verimle gerçekleşebileceğini göstermektedir. CBZ'in ise aktivitesi engellenmemiş ve engellenmiş olan her iki aktif çamur ile giderim verimi aynı elde edilmiştir. Bu sonuç, CBZ'in havasız şartlarda degrade edilemeyeceğini göstermektedir. CBZ ile biyokütlenin havasız şartlarda temas edilmesinden elde edilen giderimin çamura adsorpsiyon mekanizmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.



**Şekil 4.71:** PAR-CBZ'nin SRT10 gün olan biyokütle ile havasız ortamda biyodegradasyonu.

#### 4.3.3. Farklı Çamur Yaşlarında Çamura Adsorpsiyonu Açısından Karşılaştırılması

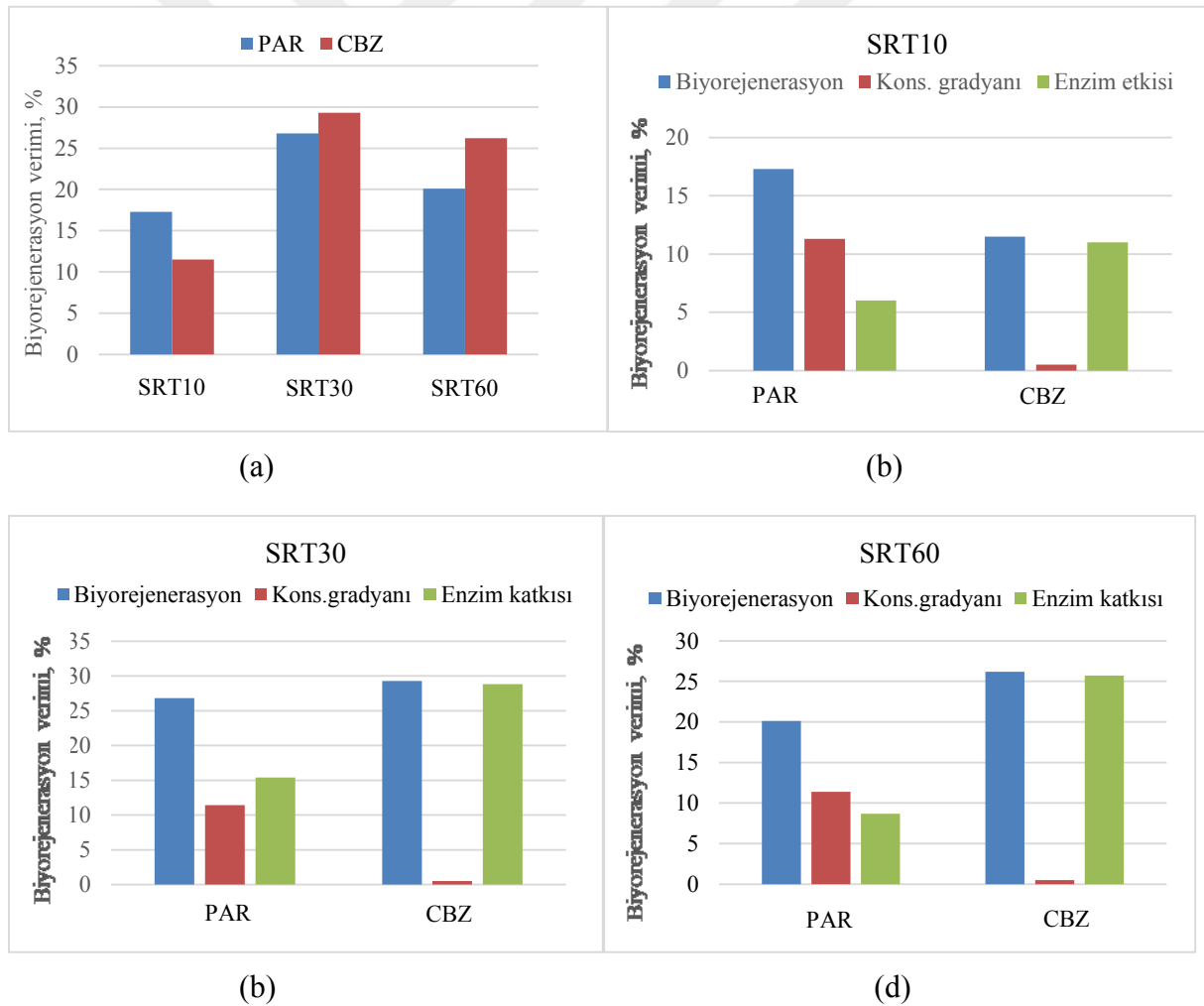
PAR ve CBZ'nin biyorejenerasyon hesaplamalarında kullanılmak üzere yaptığımız biyokütlenin ilaç aktif madde adsorpsiyon yüzdeleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.72'de gösterilmektedir. Şekil 4.72'de görüldüğü üzere PAR'ın çamura adsorpsiyon verimi CBZ'ye çok daha yüksektir. PAR hidrofobik özelliğinin CBZ'ye göre düşük olmasına rağmen çamur adsorpsiyon verimi tüm çamur yaşlarında yüksek ölçülmüştür. PAR pH=7 de nötrdür. Nötr olan PAR negatif yüklü aktif çamur ile aralarında elektrostatik etkileşim mevcut değildir. PAR'ın çamura adsorpsiyonunu Van der Waals moleküler arası etkileşimden kaynaklandığı düşünülebilir. Radjenovic' (2009), bazı araştırmacıların PAR'ın çamura adsorpsiyonunun gerçekleşmediğini kaydetmesine rağmen kendi çalışmasında evsel atıksu arıtma sistemlerindeki birinci arıtma çamuru ve arıtılmış aktif çamurlarda nispeten yüksek miktarda PAR'e rastaladığını ileri sürmüştür. Bu sonuçlar, hidrofilik özelliğini taşıyan bazı kirleticilerin de hidrofobik etkileşim sergileyebileceğini göstermektedir. Çamura adsorpsiyon sonuçlarına göre PAR'ın atıksu arıtma tesislerindeki giderim mekanizmasının biyodegradasyon dışında sorpsiyon olduğunu düşünebiliriz. Şekil 4.72'de görüldüğü üzere PAR ve CBZ'nin çamura adsorpsiyon verimi her çamur yaşında farklı olup çamur yaşı 10 gün olan biyokütlenin ilaç aktif madde adsorpsiyonu en yüksek değer almaktadır. Bunun nedeni olarak hem çamurun fiziksel özelliğindeki farklar hem genç çamurun adsorpsiyon kapasitesinin yaşlı çamura göre daha yüksek olduğundan kaynaklandığı kanaatına varabiliriz.



Şekil 4.72: PAR-CBZ'nin çamur yaşı 10-30-60 gün olan biyokütle ile inhibitörlü adsorpsiyonu.

#### 4.3.4. Farklı Çamur Yaşlarında Biyorejenerasyon Açısından Karşılaştırılması

Biyorejenerasyon deneyinde PAR ve CBZ için aynı aktif karbon kullanılmış ve aynı işletme koşullarında yürütülmüştür. Biyorejenerasyon verimine etki edebilecek tüm işletme koşullarını sabit tutarak farklı çamur yaşlarında biyorejenerasyon deneyi yürütüldüğünde, her iki ilaç aktif maddesi için biyorejenerasyon veriminde önemli fark görülmektedir. Bu fark enzimlerin aktivitesinden kaynaklanmaktadır, çünkü hücre dışı enzimlerin aktivitesi biyorejenerasyonu gerçekleştiren mekanizmalardan biridir. PAR ve CBZ'in biyorejenerasyon verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.73'de gösterilmektedir. Şekil 4.73 (a)'da görüldüğü gibi 3 farklı çamur yaşında olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon verimleri karşılaştırıldığında her iki ilaç aktif maddesi için çamur yaşı 30 gün en verimlidir. En yüksek biyorejenerasyon verimleri çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile elde edilmiştir.



Şekil 4.73: PAR ve CBZ'nin çamur yaşı 10-30-60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon sonuçları.

Şekil 4.73 (b)'da gösterildiği gibi çamur yaşı 10 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon deneyinde PAR'ın biyorejenerasyon yüzdesi CBZ'e göre daha yüksektir. PAR'ın biyorejenerasyonun yüksek olmasının nedeni konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyonun yüksek olmasıdır. CBZ'in desorpsiyon verimi çok düşük olduğu için biyorejenerasyonun gerçekleşmesine hücre dışı enzimlerin katkısı daha yüksektir.

Şekil 4.73 (c)'de görüldüğü gibi, SRT30'da CBZ'in biyorejenerasyon yüzdesi PAR'e göre daha biraz yüksek gerçekleşmiştir. CBZ'in desorpsiyon veriminin düşük olmasına rağmen PAR'e göre yüksek biyorejenerasyon verimi elde etmesinin tek nedeni hücre dışı enzimlerin aktivitesidir. PAR'ın kolay parçalanabilir madde olmasına rağmen hücre dışı enzimlerin CBZ üzerinde daha etkili olması dikkat çekicidir. Bunun nedeni ise, daha düşük moleküler ağırlığına sahip olan PAR aktif karbonun mikroporlarına yerleşmiş olup yüksek moleküler ağırlığına sahip olan enzimlerin mikroporlara girmesi güçtür. Yüksek moleküler ağırlığına sahip olan CBZ aktif karbonun mezoporlarına da yerleşmiş olup hücre dışı enzimlerin CBZ'i mezoporlardan daha kolay koparıp aldığı düşünülebilir.

Şekil 4.73 (d) 'de çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon deneyinde de CBZ'in biyorejenerasyon yüzdesi PAR'e göre biraz yüksektir. Şekil 4.74 (c) de anlatılan aynı mantık çamur yaşı 60 gün için de geçerlidir. Ancak, çamur yaşı 10 gün'de ise CBZ'in PAR'e göre daha düşük biyorejenerasyon verimi elde etmesinin nedeni ise, çamur yaşı 10 gün olan aktif çamur daha yeni üremiş, ilaç aktif maddesine alışmamış olduğu için enzim salgılaması yetersizdir. Dolayısıyla 10 gün çamur yaşında biyorejenerasyonun gerçekleşmesi için desorpsiyon daha etkili olmuştur.

#### 4.4. ÇAMUR EKSTRAKSİYON SONUÇLARI

Çamur ekstraksiyon deneyinde kullanılmak üzere 500 mg UAKM 150 mg/L CBZ çözeltisi ile konsantrasyon dengeye ulaşana kadar çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çamura adsorpsiyon deney sonrası 500 mg UAKM'ın adsorpladığı CBZ MBR sisteminden alınan çamurun çamur yaşına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra, ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir. Tablo 4.52'de birim AKM başına adsorplanan CBZ, birim AKM başına ekstrakte edilen CBZ ve ekstraksiyon yüzdesi verilmektedir. Tablo 4.52 incelendiğinde, ekstraksiyon kapasitesinin 1-4 mg/g aralığında

olduğu görülmüştür. Ekstraksiyon yüzdesinin çamurun adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak farklılık gösterdiği bilinmektedir.

**Tablo 4.56:** CBZ ekstraksiyon sonuçları.

| ÇAMUR YAŞI | ADSORBE EDİLEN (mg CBZ/g AKM) | EKSTRAKTE EDİLEN (mg CBZ/g AKM) | EKSTRAKSİYON YÜZDESİ (%) |
|------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| SRT30      | 19                            | 1,1                             | 5,9                      |
|            | 20,8                          | 3,6                             | 17,5                     |
| SRT60      | 5,9                           | 2,3                             | 39                       |
|            | 8,5                           | 3,3                             | 39,4                     |
|            | 3,3                           | 1,2                             | 39,8                     |
|            | 3,3                           | 1,3                             | 43,3                     |

Tablo 4.53'te birim AKM başına adsorplanan PAR, birim AKM başına ekstrakte edilen PAR ve ekstraksiyon yüzdesi verilmektedir. Tablo 4.53 incelendiğinde, parsetamolun adsorbsiyon kapasitesi yüksek olmakla beraber, ekstraksiyon kapasitesinin 0,3-2 mg/g aralığında olduğu bulunmuştur.

**Tablo 4.57:** PAR ekstraksiyon sonuçları.

| ÇAMUR YAŞI | ADSORBE EDİLEN (mg PAR/g AKM) | EKSTRAKTE EDİLEN (mg PAR/g AKM) | EKSTRAKSİYON YÜZDESİ (%) |
|------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| SRT30      | 60,9                          | 0,4                             | 0,6                      |
|            | 45,0                          | 1,8                             | 4,0                      |
|            | 45,8                          | 0,6                             | 1,3                      |
|            | 37,6                          | 0,4                             | 1                        |
| SET60      | 25,9                          | 1,4                             | 5                        |
|            | 25,9                          | 1,2                             | 4,1                      |
|            | 25,9                          | 1,5                             | 5,5                      |

Sonuçlara göre, PAR'ın adsorpsiyon kapasitesinin CBZ'e göre yüksek olmasına rağmen, bu çalışmada kullanılan ekstraksiyon yöntemine göre, ekstraksiyon yüzdesi CBZ'e göre düşük olduğu görülmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, aktif karbon ilaveli aktif çamur sistemlerinde aktif karbon ilavesinin optimize edilebilmesi amacıyla, aktif karbonun farklı çamur yaşlarında biorejenerasyonu incelenmiştir.

Aktif karbonun uygun doz (PAR:0,15g; CBZ: 0,1g) ve uygun temas süresinde (6-24 h) 50mg/L derişimindeki PAR ve CBZ çözeltisi için adsorpsiyon verimleri %99,7-99,9 civarında elde edilmiştir. Bu sonuç, aktif çamur sistemlerinde arıtımı kısıtlı olan mikrokirleticilerin gideriminde aktif karbon ile adsorpsiyonun alternatif bir yöntem olduğunu göstermektedir. PAR'ün hidrofilik özelliğinden ve karnabazepinin düşük çözünürlüğünden dolayı, CBZ PAR'e göre daha iyi adsorplanabilmektedir.

PAR ve CBZ aktif karbon ile kimyasal bağlarından dolayı yüksek verimde desorpsiyon elde edilememektedir. PAR'ün kümülatif desorpsiyon verimi %26,3, CBZ'in kümülatif desorpsiyon verimi %5,4 elde edilmiştir. PAR'ün CBZ'e göre daha yüksek desorpsiyon verimi sergilemesinin nedeni ise, PAR'ün nisbeten yüksek hidrofilik özelliğinden kaynaklanmaktadır.

PAR ve CBZ'in adsorpsiyonu farklı pH'lardan etkilenmektedir. Her iki madde için en düşük pH'da (pH=2) en düşük adsorpsiyon verimi elde edilirken, en yüksek desorpsiyon verimi en düşük pH'da elde edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi ise nötr pH'da elde edilmiştir. pH 4-9 aralılarında PAR'ün adsorpsiyon veriminde önemli ölçüde artış veya düşüş meydana gelmemektedir. CBZ'in farklı pH'larda adsorpsiyon sonuçları ise pH 3-9 aralığında pH'dan bağımsız olduğunu göstermektedir. PAR ve CBZ pH 2-9 ( $pH < pK_a$ ) aralıklarında nötr olduğu için aktif karbon ve ilaç aktif maddesi arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmemektedir. Bu nedenle, düşük pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyon verimindeki fark pH 2-10 aralıklarında negatif yüklü olan aktif karbonun hidrojen iyonlarına karşı daha hızlı adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır.

PAR ve CBZ'in adsorpsiyon, desorpsiyon ve biyodegradasyon süreci boyunca konsantrasyonlardaki değişiminde ilaç aktif maddelerin abiyotik ortamda degradasyonun katkısı olup olmadığını görmek amacıyla yapılan abiyotik ortamda degradasyon deneylerinde, PAR ve CBZ'in abiyotik ortamda tüm pH'larda stabil olduğu sonucuna varılmıştır.

PAR ve CBZ'in adsorpsiyon koşulları altında havasız ortamda yapılan biyodegradasyon deneyinde ise CBZ'in konsantrasyonunda mikroorganizmaların biyolojik aktivitesinden

kaynaklanan bir azalma görülmemiştir. PAR'ın konsantrasyonunda ise mikroorganizmaların biyolojik aktivitesinden kaynaklanmış olan yaklaşık %98'lik bir azalma meydana gelmektedir. Bu sonuç, PAR'ın mikroorganizmalar aktif olduğu sürece her koşulda parçalanabildiğini göstermektedir.

Çamura adsorpsiyon deneylerinde, her iki madde için bir miktar adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Çamur yaşı 10 gün olan biyokütle ile yapılan çamura adsorpsiyon çalışmasında en yüksek adsorpsiyon verimi sergilerken en düşük adsorpsiyon verimi çamur yaşı 60 gün olan biyokütle ile yapılan çamura adsorpsiyon çalışmasında elde edilmiştir. Bunun nedeni ise, farklı çamur yaşına sahip biyokütlenin karakterizasyonundaki farklılıklar dışında reaktörde uzun süre kalan yaşlı biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesinin doygunluğundan kaynaklandığı öngörülmektedir. PAR'ın hidrofilik özelliğine rağmen, CBZ'e göre PAR ile daha yüksek çamura adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. PAR ve CBZ tüm pH'larda nötr olduğu için negatif yüklü olan biyokütle ile elektrostatik etkileşim gerçekleşmez.

Hastane atıksuları ile beslenen farklı çamur yaşlarındaki aktif çamur kullanılarak yapılan PAR ve CBZ'in biyorejenerasyon deneylerinde tüm çamur yaşlarında bir miktar biyorejenerasyon verimi elde edilmiştir. Her iki ilaç aktif maddesi için en yüksek biyorejenerasyon verimi çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile elde edilmiştir. Biyorejenerasyonu gerçekleştiren iki önemli mekanizma konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ve hücre dışı enzimler olduğu için çamur yaşı 30 günde enzimlerin aktivitesinin en yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak ilaç aktif maddelerin biyorejenerasyonunda çamur yaşının önemli bir faktör olduğu kanaatine varılabilmektedir.

PAR'ın biyorejenerasyonu hem desorpsiyon hem hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleşirken, CBZ'in biyorejenerasyonu büyük oranda hücre dışı enzimlerin etkisinden kaynaklanmaktadır. CBZ'in biyorejenerasyon sürecinde konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyon çok düşük oranda gerçekleşmektedir.

Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçlarına göre TAK'ın büyük oranda mikroporlu aktif karbon olduğu bilinmektedir. Biyorejenerasyon verimini etkileyen faktörlerden biri olarak aktif karbon özellikleri de önemli faktörlerden biridir. Mikroporlara, daha büyük molekül yapıya sahip olan hücre dışı enzimler nüfuz edemediği için mikroporlu aktif karbonun biyorejenerasyonu daha zor gerçekleşmektedir.

Biyorejenerasyon deneyinde gerekleŖen ilaç aktif maddelerin degradasyonunu gözlemlemek amacıyla kontrol amaçlı yapılan ilaç aktif maddelerin biyodegradasyon deneyinde PAR CBZ'e göre tüm çamur yaŖlarında yüksek giderim verimi saėlamıŖtır. PAR'n bu özelliği onun kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. CBZ gibi kolay parçalanamayan mikrokirleticiler için kometabolizma mekanizması ortaya konulmuŖtur (Wang ve Loh, 2000). Dolaysıyla, CBZ biyodegradasyonu glikoz gibi kolay parçalanabilen organik maddelerin varlığında daha verimli gerekleŖebilmektedir. CBZ ile yapılan biyodegradasyon alıŖmasında PAR'e göre dŖk giderim verimi elde edilmiŖ olsa da literatürlerde kaydedilen biyolojik giderim verimlerine göre önemli ölçüde yüksek bir giderim elde edilmiŖtir. Bu sonuç, biyokütlenin karakterizasyonundaki farklara göre maddelerin biyodegradasyonunda da farklılık gsterdiğini aıklamaktadır.

## KAYNAKLAR

- Abromaitis, V., Racys, V., Van der Marel, P., Meulepas, R.J.W., 2016, Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption-desorption hysteresis in biological activated carbon systems, *Chemosphere*, 149, 183-189.
- Abromaitis, V., Racys, V., Van der Marel, P., Ni, G., Dopson, M., Wolthuizen, A.L., Meulepas, R.J.W., 2017, Effect of shear stress and carbon surface roughness on bioregeneration and performance of suspended versus attached biomass in metoprolol-loaded biological activated carbon systems, *Chemical Engineering Journal*, 317, 503-511.
- Abu-Salah, K., Shelef, G., Levanon, D., Armon, R., Dosoretz, C.G., 1996, Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon, *Journal of Biotechnology*, 51, 265-272.
- Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2007, Adsorption reversibility and bioregeneration of activated carbon in the treatment of phenol, *Water Science and Technology*, 55, 10, 237-244.
- Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2006, Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1081-1092.
- Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2007, Bioregeneration of activated carbon: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 257-272.
- Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2010, Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 956-961.
- Andrews, G.F., Tien, C., 1980, The inter-reaction of bacterial growth, adsorption and filtration in carbon columns treating liquid waste, *American Institute of Chemical Engineering Symposium Series*, 152, 164-175.
- Arya, V., Philip, L., Bhallamudi, S.M., 2016, Performance of suspended and attached growth bioreactors for the removal of cationic and anionic pharmaceuticals, *Chem. Eng. J.* 284, 1295-1307.
- Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Research*, 94, 257-279.
- Benedek, A., 1980, Simultaneous biodegradation and activated carbon adsorption- a mechanistic look. In *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*, Vol.2(eds I.H. Suffect and M.J. McGuire), *Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, USA*.
- Benner, J., Helbling, D.E., Kohler, H.-P.E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., Ternes, T.A., Albers, C.N., Aamand, J., Horemans, B., Springael, D., Walravens, E., Boon, N., 2013,

Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? *Water Research*, 47 (16), 5955-5976.

- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239, 229–246.
- Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2005, Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom, *Environ. Health Perspect*, 113, 1705–1711.
- Caldeira, M., Heald, S.C., Carvalho, M.F., Vasconcelos, I., Bull, A.T., Castro, P.M.L., 1999, 4-Chlorophenol degradation by a bacterial consortium: development of a granular activated carbon biofilm reactor, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 52, 722–729.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2005, Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment, *Water Research*, 39, 4790–4796.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.*, 38(12), 2918-26.
- Casas, M.E., Chhetri, R.K., Ooi, G., Hansen, K.M.S., Litty, K., Christensson, M., Kragelund, G., Andersen, H.R., Bester, K., 2015, Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR), *Water Research*, 83, 293-302.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E., Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy, 2006, *Environ Sci Technol*, 40 (1), 357–63.
- Chudyk, W.A., Snoeyink, V.I., 1984, Bioregeneration of activated carbon saturated with phenol, *Environmental Science and Technology*, 18, 1–5.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., Corvini, P.F.X., 2008, Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR), *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (1), 61–78.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., Kroiss, H., 2005, The solids retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Res.* 39 (1), 97–106.
- Crane, M., Watts, C., Boucard, T., 2006, Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals, *Sci. Total Environ*, 367 (1), 23-41.
- Dabrowski, A., P., Podkoscielny, Hubicki, Z., Barczak, M., 2005, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere*, 58, 1049–1070.

- De Jonge, R.J., Breure, A.M., Van Andel, J.G., 1996, reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC), *Water Research*, 30, (4), 883-892.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, de Alencastro, L.F., Pulgarín, C., 2012, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Res.*, 46, 1947-57.
- Dosoretz CG, Bøddeker KW., 2004, Removal of trace organics from water using a pumped bed-membrane bioreactor with powdered activated carbon. *J Membr Sci.*, 239, 81–90.
- El Gamal, M., Mousa, H.A., H., El-Naas, M.H., 2017, Bio-regeneration of Activated Carbon: A Comprehensive Review, *Separation and Purification Technolog*, S1383-5866(17)32837-X.
- Escher, B.I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J., McArdell, C.S., 2011, Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, *Water Research*, 45, 75-92.
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat Toxicol*, 76, 122–159.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- Frederic, O., Yves, P., 2014, Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent, *Chemosphere*, 115, 31–39.
- Freundlich HMF (1906) Über die adsorption in lösungen. *Z Phys Chem.*, 57A, 385–470.
- Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda, I., Judd, S., 2013, The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse, *Environmental Technology*, (ahead-of-print), 1-7.
- Giles, C. H., Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D., 1960, Studies in adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *J. Chem. Soc.*, 111, 3973–3993.
- Gobel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W., 2007, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment Technologies, *Sci. Total. Environ*, 372, 361–371.
- Goeddertz, J.G., Matsumoto, M.R., Weber, A.S., 1988, Offline bioregeneration of granular activated carbon, *Journal of Environmental Engineering*, 114, 1063–1076.
- Ha, S.R., Vinitnantharat, S., 2000, Competitive removal of phenol and 2, 4-dichlorophenol in biological activated carbon system, *Environmental technology*, 21(4), 387-396.

- Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K., 2008, Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor—biosorption/PAC-adsorption, membrane retention and biodegradation, *J Membr Sci*, 325, 395–403.
- Hai, FI., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K., 2008, Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor—biosorption/PAC-adsorption, membrane retention and biodegradation. *J Membr Sci*, 325, 395–403.
- Heberer, T., 2002, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131, 5–17.
- Heberer, Th., Schmidt-Bauml, K., Stan, H.J., 1998, Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part II: substituted phenols in Berlin surface water, *Acta Hydrochem. Hydrobiol*, 26, 272.
- Henschel, KP., Wenzel, A., Diedrich, M., Fliedner, A., 1997, Environmental hazard assessment of pharmaceuticals, *Regul Toxicol Pharmacol*, 25(3), 220-225.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K., 1999, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *The Science of the Total Environment*, 225, 109-118.
- Holm, J.V., Rugge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1995, Occurrence and distribution of pharmaceutical organic-compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark), *Environ. Sci. Technol*, 29 (5), 1415–1420.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F., 2011, Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, *Water Research*, 45 (3), 1432-1442.
- Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., 2013, Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ. Sci. Technol*, 47, 661-677.
- Hutchinson, D.H., Robinson, C.W., 1990, A microbial regeneration process for granular activated carbon—I. Process modelling, *Water Research*, 24, 1209–1215.
- Hutchinson, D.H., Robinson, C.W., 1990b, A microbial regeneration process for granular activated carbon-II. Regeneration studies, *Water Research*, 24, 1217–1223.
- Jarvis, A.J., Bernot, M.J., Bernot, R.J., 2014, The effects of the psychiatric drug carbamazepine on freshwater invertebrate communities and ecosystem Dynamics, *Science of the Total Environment*, 496, 461–470.
- Jia, S.h., Han, H., Hou, B., Zhuang, H., Fang, F., Zhao, Q., 2014, Treatment of coal gasification wastewater by membrane bioreactor hybrid powdered activated carbon (MBR–PAC) system, *Chemosphere*, 117, 753–759.
- John, R., Schultz, Thomas, M., Keinath, 1984, Powdered Activated Carbon Treatment Process Mechanisms, *Water Pollution Control Federation*, 56, 143-151.

- Jones, L.R., Owen, S.A., Horrell, P., Burns, G., 1998. Bacterial inoculation of granular activated carbon filters for the removal of atrazine from surface water, *Water Research*, 32, 2542–2549.
- Jonge, R.J., de, Breure, A.M., Andel, J.G., van, 1996, Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds, *Water Research*, 30, 875–882.
- Jonge, R.J., de, Breure, A.M., Andel, J.G., van, 1996, Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon, *Water Research*, 30, 883–892.
- Jorgensen, S.E., Halling-Sorensen, B., 2000, Drugs in the environment, *Chemosphere*, 40, 691–699.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Res.*, 39, 3139–3152.
- Kabak, H., Başbüyük, M., 2009, Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, cilt:20-2.
- Karnjanapiboonwong A, Suski JG, Shah AA, Cai Q, Morse AN, Anderson TA, 2011, Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site, *Water Air Soil Poll.*, 216, 257-73.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.*, 43, 363-80.
- Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W., 2007, Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104 (21), 8897-8901.
- Kim, D., Miyahara, T., Noike, T., 1997, Effect of C/N ratio on the bioregeneration of biological activated carbon, *Water Science and Technology*, 36, 239-249.
- Kim, K-Y., Kim, H-S., Jihoon, Kim, Nam. J-W., Jin-Mo Kim, Son, S., 2009, A hybrid microfiltration–granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse, *Desalination*, 243, 132–144.
- Kim, M., Guerra, P., Shah, A., Parsa, M., Alaei, M., Smyth, S.A., 2014, Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant, *Water Sci. Technol.*, 69 (11), 2221-2229.
- Klimenko, N., Smolin, S., Grechanyk, S., Kofanov, V., Nevynna, L., Samoylenko, L., 2003, Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A*, 230, 141–158.

- Klimenko, N., Winther-Nielsen, M., Smolin, S., Nevynna, L., Sydorenko, J. 2002, Role of the physico-chemical factors in the purification process of water from surface-active matter by biosorption, *Water Research*, 36, 5132-5140.
- Kolb, F.R., Wilderer, P.A., 1997, Activated carbon sequencing batch biofilm reactor to treat industrial wastewater, *Water Science and Technology*, 35, 169-176.
- Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., McArdell, C.S., 2013, Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 7899–7908.
- Kümmerer, K., 2003, Significance of antibiotics in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52, 5-7.
- Kümmerer, K., 2009, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 75, 417–434.
- Kümmerer, K., 2009, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, *Journal of Environmental Management*, 90, 2354–2366.
- Kwon, K., Bae, W., Oh, J., Shim, H., 2014, Enhancing Bioregeneration of TCE-sorbed Biological Powdered Activated Carbon by Dosing Toluene as Primary Substrate and Competitive Adsorbate, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 19(3):550-557.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K Sven Vetensk Handl*, 24(4), 1–39.
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. *J Am Chem Soc.*, 40(9),1361–1403.
- Lee, K.M., Lim, P.E., 2005, Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl-substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation process, *Chemosphere*, 58, 407–416.
- Leong, K.Y., Loo, S-L., Bashir, M.J.K., Oh, W-D., Rao, P.V., Lim, J-W, 2017, Bioregeneration of spent activated carbon: Review of key factors and recent mathematical models of kinetics, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 893-902.
- Lesjean, B., Gnirss, R., Buisson, H., Keller, S., Tazi-Pain, A., Luck, F., 2005, Outcomes of a 2-year investigation on enhanced biological nutrients removal and trace organics elimination in membrane bioreactor (MBR), *Water Sci. Technol.*, 52 (10–11), 453–460.
- Li, A.Y.L., F.A., DiGiano, 1983, Availability of sorbed substrate for microbial degradation on granular activated carbon, *Water Pollution Control Federation*, p. 392-399.

- Li, B., Zhang, T., 2010, Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process, *Environ Sci Technol*, 44, 3468–3473.
- Li, X., Hai, F.I., Nghiem, L.D., 2011, Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal, *Bioresource Technology*, 102, 5319–5324.
- Li, Y-Z., He, Y-L., Liu, Y-H., Yang, S-C, Zhang, G-J., 2005, Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors, *Desalination*, 174, 305-314.
- Lin, H., Wang, F., Ding, L., Hong, H., Chen, J., Lu., X., 2011, Enhanced performance of a submerged membrane bioreactor with powdered activated carbon addition for municipal secondary effluent treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1509– 1514.
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2005, Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, *Water Res.*, 39, 2219–2228.
- Liu, Q-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, P-J., Li, N., 2010, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal*, 157, 348–356.
- Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., Hanke, G., 2007, Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy, *Anal. Bioanal. Chem*, 387, 1469- 1478.
- Luo, Y., Guoa, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, vol.473–474, P. 619–641
- Majewsky, M., Gallé, T., Yargeau, V., Fischer, K., 2011, Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge, *Bioresource Technology*, 102, 7415–7421.
- Margot, J., 2015, *Micropollutant removal from municipal wastewater – From conventional treatments to advanced biological processes*, Doktora Tezi, Ecological Engineering Laboratory (ECOL) – Laboratory for Environmental Biotechnology (LBE).
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013, Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461–462, 480–498.
- Martín, J., Camacho-Munoz, D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012, Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants:

Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal, *Journal Of Hazardous Materials*, 239–240, 40–47.

- McLachlan, J.A., Guillet, L.J., Iguchi Jr., T., Toscano, J., 2001, Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 948, 153.
- Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Picard, P., Surampalli, R.Y., 2014, Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine, *Science of the Total Environment*, 470–471, 58–75.
- Morinaga, H., Nishijima, W., Okada, M., 2003, Stimulation of biological activity by the addition of different PACs, *Environmental Technology*, 24, 179–186.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006, Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research*, 40, 3297 – 3303.
- Nakano, Y., Hua, L.Q., Nishijima, W., Shoto, E., Okada, M., 2000, Biodegradation of trichloroethylene (TCE) adsorbed on granular activated carbon (GAC), *Water Research*, 34, 4139–4142.
- Nath, K., Bhakhar, M.S., 2010, Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: mechanism, efficiency, and kinetic models, *Environ Sci Pollut Res*, 18:534–546.
- Ng, C.A., Sun, D., Bashir, M.J.K., Wai, S.H., Wong, L.Y., Nisar, H., Wu, B., Fane, A.G., 2013, Optimization of membrane bioreactors by the addition of powdered activated carbon, *Bioresource Technology*, 138, 38–47.
- Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Nghiem, L.D., Price, W.E., Guo, W., Ngo, H.H., Tung, K-L., 2013, Comparison between sequential and simultaneous application of activated carbon with membrane bioreactor for trace organic contaminant removal, *Bioresource Technology*, 130412–417.
- Nguyen, L.N., Hai, F.I., Nghiem, L.D., Kang, J., Price, W.E., Park, C., Yamamoto, K., 2014, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 571–578.
- Nguyen, T-T., Bui, X-T., Luu, V-P., Nguyen, P-D., Guo, W., Ngo, H-H., 2017, Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems, *Bioresource Technology*, 240, 42–49.
- Oh, W-D., Lim, P-E., Seng, C-E., Sujari, A.N.A., 2012, Kinetic modeling of bioregeneration of chlorophenol-loaded granular activated carbon in simultaneous adsorption and biodegradation processes, *Bioresource Technology*, 114, 179–187.
- Onesios, K.M., Yu, J.T., Bouwer, E.J., 2009, Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review, *Biodegradation*, 20, 441–466.

- Orias, F., Perrodin, Y., 2014, Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review, *Science of the Total Environment*, 454–455, 250–276.
- Orshansky, F., and Narkis, N., 1997, Characteristic of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation, *Water Res.*, 31, 391–398.
- Oulton, R.L., Kohn, T., Cwiertny, D.M., 2010, Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: a survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management, *J. Environ. Monit.*, 12 (11), 1956e1978.
- Önal, Y., 2006, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B137/ 1719-1728.
- Özer, Ç., 2014, *Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd(II), Cu(II), Ni(II) VE Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2015, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, areas understudied and recommendations for future monitoring, *Water Research*, 72, 3-27.
- Petrovic, M., de Alda, M.J., Diaz-Cruz, S., Postigo, C., Radjenovic, J., Gros, M., Barcelo, D., 2009, Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration, *Philos. Trans. a Math. Phys. Eng. Sci.*, 367 (1904), 3979-4003.
- Putz, A.R.H., Losh, D.E., ASCE, A.M., Speitel Jr., G.E., ASCE, M., 2005, Removal of Nonbiodegradable Chemicals from Mixtures during Granular Activated Carbon Bioregeneration, *Journal of Environmental Engineering*, 196-205.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., Barcelo, D., 2009, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research*, 43, 831–841.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., 2013, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water: A review, *Chemosphere*, 93, 1268–1287.
- Röhrlich, M., Krisam, J., Weise, U., Kraus, U., Düring R-A., 2009, Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration, *Clean – Soil, Air, Water*, 37, 638-41.
- Sang, D., Kima, Jaeweon, Choa, In S., Kima, Brett J. Vanderfordb, Shane, A., Snyderb, 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41, 1013 – 1021.
- Saranya, R., Nithyanandhi, M., 2017, Removal of Paracetamol from Pharmaceutical Wastewater by Integrated MBR, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, ISSN: 0974-2115.

- Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2009, Performance enhancement with powdered activated carbon (PAC) addition in a membrane bioreactor (MBR) treating distillery effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 457–465.
- Scheytt, T.J., Mersmann, P., Heberer, T., 2006, Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible displacement experiments, *J. Contam. Hydrol.*, 83, 53–69.
- Scholz, M., Martin, R.J., 1997, Ecological equilibrium on biological activated carbon, *Water Research*, 31, 2959-2968.
- Schoutteten, K., 2012, *Adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: measurements, mechanisms and modeling*, Doktora Tezi, Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen, Universiteit Gent.
- Schultz, J.R., Keinath, T.M., 1984, Powdered activated carbon treatment process mechanisms, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 56 (2), 143-151.
- Serrano, D., Sua'ez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2011, Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor, *Water Research*, 45, 5323-5333.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., Comas, J., Roda, I.R., 2010, Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, 258, 143–147.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., 2010, Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, 250, 653–659.
- Sirotkin, A.S., Koshkina, L.Y., Ippolitov, K.G., 2001, The BAC process for treatment of waste water containing non-iogenic synthetic surfactants, *Water Research*, 35(13), 3265-3271.
- Skouteris, G., Saroj, D., Melidis, P., Hai, F.I., Ouki, S., 2015, The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation A critical review, *Bioresource Technology*, 185, 399–410.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 156–181.
- Steinle-Darling, E., Litwiller, E., Reinhard, M., 2010, Effects of Sorption on the Rejection of Trace Organic Contaminants During Nanofiltration, *Environ Sci. Technol.*, 44:2592-8.
- Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.D., Rodrigues, S.V., Baumann, W., 1999, Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Sci. Total Environ.*, 225, 135–141.

- Suárez, S., Carballa M., Omil, F., Lema, J.M., 2008, How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Rev Environ Sci. Biotechnol.*, 7, 125–38.
- T.A., Larsen, J., Lienert, A., Joss, H., Siegrist, 2004, How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment? *J. Biotechnol.*, 113, 295–304.
- Tadkaew, N., Hai, F.I., McDonald, J.A., Khan, S.J., Nghiem, L.D., 2011, Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties, *Water Res.*, 45, 2439–2451.
- Tahar, A., Tiedeken, E.J., Clifford, E., Cummins, E., Rowan, N., 2017, Development of a semi-quantitative risk assessment model for evaluating environmental threat posed by the three first EU watch-list pharmaceuticals to urban wastewater treatment plants: An Irish case study, *Science of the Total Environment*, 603–604, 627–638.
- Tambosi, J.L., Felix de Sena, R., Favier, M., Gebhardt, W., José, H.J., Schröder, H.F., Moreira, R.de F.P.M., 2010, Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes, *Desalination*, 261, 148–156.
- Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2005, Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment, *Water Res.*, 39, 1761–1772.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Löffler, D., Keller, E., Lacida, B.B., Alder, A.C., 2005, Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC/tandem MS and GC/MS, *Journal of Chromatography, A* 1067, 213–223.
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A., 2004, A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Research*, 38, 4075–4084.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ Sci. Technol.*, 1;36(17):3855-63.
- Thomas, P.M., Foster, G.D., 2004, Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs, caffeine, and triclosan in wastewater by gas chromatography–mass spectrometry, *J. Environ. Sci. Health, A* 39, 1969–1978.
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R.D., Buelna, G., 2017, Control of COD/N ratio for nutrient removal in a modified membrane bioreactor (MBR) treating high strength wastewater, *Bioresour. Technol.*, 224, 1–12.
- Trinh, T., van den Akker, B., Stuetz, H., Coleman, H.M., Le-Clech, P., & Khan, S. J., 2012, Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor, *Water Science & Technology*, 66 (9), 1856–1863.

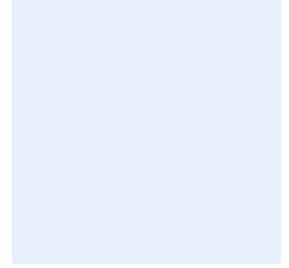
- Vergili, I., Gencdal, S., 2017, Removal of Organic Matter and Etodolac from Pharmaceutical Industry Wastewater by PAC Adsorption, *Water Environment Research*, 89, 641.
- Vergili, I.H., Barlas, 2009, Removal of 2,4-D, MCPA and Metalaxyl from water using Lewatit VP OC 1163 as sorbent, *Desalination*, DES-09420.
- Vergili, İ., 2006, *Sulardan adsorpsiyonla organik madde gideriminin spektral absorpsiyon katsayısı (SAK<sub>254</sub>) parametresiyle izlenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012, Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment, *Science of the Total Environment*, 430, 109–118
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment review, *Science of Total Environment*, 429, 123-155.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, A.M., Barceló, D., 2010, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydrology*, 389, 416–428
- Vinitnantharat, S., Baral, A., Ishibashi, Y., Ha, S.R., 2001, Quantitative bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and 2,4-dichlorophenol, *Environmental Technology*, 22, 339-344.
- Vuliet E, Cren-Olivé C., 2011, Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption, *Environ Pollut.*, 159, 2929-34.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R., 1998, Bacterial regeneration in biological activated carbon systems, Institution of Chemical Engineers, *Trans IChemE*, 76, 1998.
- Wijekoon, K.C., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., 2013, The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment, *Bioresour. Technol.*, 144, 247–254.
- Xiaojian, Z., Zhansheng, W., Xiasheng, G., 1991, Simple combination of biodegradation and carbon adsorption. Mechanism of the biological activated carbon process, *Water Research*, 25(2), 165-172.
- Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K., Jiang, Z.P., 1985, Single-solute irreversible adsorption on granular activated carbon, *Environmental Science and Technology*, 19, 690–694.
- Zaviska, F., Drogui, P., Grasmick, A., Azais, A., Héran, M., 2013, Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds, *J. Membr. Sci.*, 429, 121–129.

- Zhang Y, Geißen S-U, 2012, Elimination of carbamazepine in a non-sterile fungal bioreactor, *Bioresour Technol.*, 112, 221–7.
- Zhang, Y., Geißen, S-U., Gal, C., 2008, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73, 1151–1161.



## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler |                                                                          |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Adı Soyadı       | Gulimila YALIMAI                                                         |
| Doğum Yeri       | Çin                                                                      |
| Doğum Tarihi     | 03.01.1985                                                               |
| Uyruğu           | <input type="checkbox"/> T.C. <input checked="" type="checkbox"/> Diğer: |
| Telefon          | 05395451688                                                              |
| E-Posta Adresi   | Gulimila.yalimai@ogr.iu.edu.tr                                           |
| Web Adresi       |                                                                          |



| Eğitim Bilgileri |                           |
|------------------|---------------------------|
| Lisans           |                           |
| Üniversite       | Pekin Teknik Üniversitesi |
| Fakülte          | İnşaat Fakültesi          |
| Bölümü           | Çevre Mühendisliği Bölümü |
| Mezuniyet Yılı   | 2006                      |

| Yüksek Lisans |                                  |
|---------------|----------------------------------|
| Üniversite    | İstanbul Teknik Üniversitesi     |
| Enstitü Adı   | Fen Bilimleri Enstitüsü          |
| Anabilim Dalı | Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı |
| Programı      | Çevre Mühendisliği Programı      |

| Doktora       |                                  |
|---------------|----------------------------------|
| Üniversite    | İstanbul Üniversitesi            |
| Enstitü Adı   | Fen Bilimleri Enstitüsü          |
| Anabilim Dalı | Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı |
| Programı      | Çevre Mühendisliği Programı      |