

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

**PARASETAMOLÜN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İrem KONUK AKÇA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2022

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

**PARASETAMOLÜN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İrem KONUK AKÇA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÖKLÜ

KASIM 2022

İrem KONUK AKÇA tarafından hazırlanan “Parasetamolün Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi” adlı tez çalışması 23/11/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.





ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “PARASETAMOLÜN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(23/11/2022)

İrem KONUK AKÇA



TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÖKLÜ'ye ve deneysel çalışmalarında kullanmış olduğum aktif karbonu hazırlayıp bizimle paylaşan değerli hocamız Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Aynı zamanda; pandemi sürecindeki yasaklarda gerçekleştirmiş olduğum deneylerimde beni hergün laboratuvara götürüp, her anımda yanımda olan canım babam Mehmet KONUK'a, bu süreçte manevi desteklerini hiç esirgemeyen ve beni hep destekleyen motivasyonum biricik annem İlknur KONUK'a, eğitim hayatım boyunca benimle her zaman ilgili olan canım ablam İlkem ÇİFCİ'ye ve yüksek lisansa başlamamdaki ilk adımı attıran ve senelerdir her anımda beni teşvik eden değerli eşim Murathan AKÇA'ya teşekkür ederim.

İrem KONUK AKÇA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Araştırması	2
2. FARMASÖTİKLER	9
2.1. Farmasötik Tanımı	9
2.2. Parasetamol (Asetaminofen)	10
2.3. Tıbbi İlaç Giderim Yöntemleri	11
2.4. Aktif Karbon.....	12
2.5. Aktif Karbon Üretiminde Portakal Kabuğu Kullanımı	14
3. ADSORPSİYON.....	15
3.1. Adsorpsiyon Teorisi	15
3.2. Adsorpsiyon İzotermi	16
3.2.1. Langmuir izotermi	17
3.2.2. Freundlich izotermi	17
3.2.3. Temkin izotermi	18
3.2.4. Dubidin-Radushkevich izotermi	18
3.3. Adsorpsiyon Kinetikleri	19
3.3.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli	19
3.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli	19
4. MATERYAL VE METOT	21
4.1. Deneyde Kullanılan Cihazlar	21
4.2. Portakal Kabuğundan Aktif Karbon Hazırlanması ve Karakterizasyonu	21
4.3. Deneysel Çalışma ve Adsorpsiyon Analizleri.....	22
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	25
5.1. Adsorban Karakterizasyonu	25
5.2. pH Etkisi.....	25
5.3. Temas Süresi Etkisi	27
5.4. Adsorban Dozu Etkisi	28
5.5. Başlangıç Parasetamol Konsantrasyonu Etkisi	29
5.6. Adsorpsiyon İzoterm Modellemesi	30
5.6.1. Langmuir izotermi	31
5.6.2. Freundlich izotermi	32

5.6.3. Temkin izotermi	33
5.6.4. Dubinin-Radushkevich izotermi	34
5.7. Adsorpsiyon Kinetikleri	35
6. SONUÇ VE YORUMLAR.....	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ	47



KISALTMALAR

AC	: Aktif karbon
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
CNC	: Selüloz nanokristalleri
CSH	: Cannabis Sativum Hemp
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
OPF	: Palmiye yaprağı yağı
PFO	: Yalancı birinci dereceden kinetik model
PKTAC	: Portakal kabuğundan toz aktif karbon
PSM	: Parasetamol
PSO	: Yalancı ikinci dereceden kinetik model
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TAC	: Toz aktif karbon
UV	: Ultraviyole



SİMGELER

C_0	: Başlangıçtaki Parasetamol Konsantrasyonu [mg/L]
C_e	: Denge Halindeki Konsantrasyon [mg/L]
K_c	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
R	: İdeal Gaz Sabiti
t	: Zaman [dakika]
T	: Mutlak Sıcaklık [Kelvin]
q_e	: Dengedeki Adsorpsiyon Kapasitesi [mg/g]
q_{max}	: Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi [mg/g]
K_L	: Langmuir İzoterm Sabiti
R_L	: Langmuir Ayırma Faktörü
K_F	: Freundlich İzoterm Sabiti
n	: Freundlich İzotermi Adsorpsiyon Yoğunluğu
b_T	: Temkin İzoterm Sabiti
K_T	: Denge Bağlanma Sabiti
β	: Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabiti
q_m	: Teorik Adsorpsiyon Kapasitesi
ϵ	: Polanyi potansiyeli
nm	: Nanometre
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
μm	: Mikrometre
$\text{\AA}$	: Angström
M	: Molar
k_1	: Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K_D	: Dağılma sabiti



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Yaygın kullanılan farmasötik ana grupları.....	9
Tablo 2.2. Parasetamolun özellikleri	10
Tablo 2.3. Farklı hammaddelerden üretilen AC ile PSM giderim parametreleri	13
Tablo 3.1. R_L değerine bağlı izoterm tipi	17
Tablo 5.1. Farklı pH değerlerine ait veriler	275
Tablo 5.2. Karıştırma süresinin etkisine ait veriler	27
Tablo 5.3. Doz etkisine ait veriler	28
Tablo 5.4. Başlangıç konsantrasyonlarına ait veriler	30
Tablo 5.5. Başlangıç konsantrasyonlarına göre R_L ayırma faktörü değerleri	32
Tablo 5.6. Adsorpsiyon izotermi ve izoterm sabitleri	34
Tablo 5.7. Mertebesine göre hız denklemlerinin korelasyon değerleri	36



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Parasetamolün yapısal formülü (PubChem, 2021)	11
Şekil 4.1. Proses akım şeması	23
Şekil 5.1. PKTAC ile PSM gideriminde pH'ın etkisi	26
Şekil 5.2. PKTAC ile PSM gideriminde temas süresi etkisi	27
Şekil 5.3. PKTAC dozajının PSM'nin gideriminde etkisi	29
Şekil 5.4. Başlangıç konsantrasyonunun PSM giderimi üzerindeki etkisi	30
Şekil 5.5. PSM langmuir izotermi.....	31
Şekil 5.6. PSM freundlich izotermi.....	32
Şekil 5.7. PSM temkin izotermi	33
Şekil 5.8. PSM dubinin-radushkevich izotermi	34
Şekil 5.9. PKTAC üzerine PSM adsorpsiyonundaki kinetik ve korelasyon katsayıları	36



PARASETAMOL'ÜN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

ÖZET

Farmasötiklerin kullanımı, dünya nüfusu ile doğru oranda artarak önemli düzeylere ulaşmıştır. Özellikle yeraltı su kaynakları, yerüstü su kaynakları ve atıksularda ilaç etken maddelerine sıkça rastlanması çeşitli giderim çalışmalarını ve ileri arıtma teknolojilerinin kullanımı da hızlandırmıştır. Son yıllarda kuvvetli ilaç türlerinin uzaklaştırılması amacıyla aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyonu ve ozonla kimyasal oksidasyon ve ozon/hidrojen gibi giderim yöntemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmada, Parasetamol (PSM) ilaç etken maddesinin portakal meyvesinin kabuklarının $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. PSM ilaç etken maddesinin portakal kabuğundan elde edilen toz aktif karbon ile adsorpsiyonu çalışmasında proseste çeşitli parametreler izlenmiştir. Portakal meyvesinin kabuklarından oluşturulan aktif karbonun (<212 μm) değerleri incelendiğinde, Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı toz aktif karbon için 1570 m^2/g olarak bulunmuştur. Aynı zamanda sırasıyla gözenek hacmi ve gözenek genişliği değerleri 0.94 cc/g ve 12.2 Å şeklindedir. Elemental analiz sonuçları incelendiğinde, elde edilen toz aktif karbon yüksek karbon (78.3 %), düşük hidrojen (2.12 %) ve azot (2.95 %) içeriğine sahiptir. Başlangıç parasetamol konsantrasyonu (100-500 mg/L), pH (2-10), adsorban dozu (10-500 mg) ve temas süresi (5-120 dakika) parametrelerinin parasetamol'ün sulu çözeltilerden giderimindeki denge değerleri değerlendirilmiştir. Parasetamol'ün adsorpsiyon mekanizması; adsorpsiyon dengesi ve kinetik modeller ile açıklanmıştır. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygunluğu deneysel sonuçlar ile değerlendirilmiştir. Deneysel verilere uygulanan denge izotermelerinden Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevichi izotermi arasında en yüksek korelasyon $R^2=0.95$ değerine sahip Freundlich izotermi olarak belirlenmiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmış, korelasyon katsayısı $R^2=0.99$ olarak belirlenen yalancı ikinci derece kinetik modelin parasetamol adsorpsiyonunu en iyi açıklayan model olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, aktif karbon üzerine PSM adsorpsiyonunda, portakal kabuğundan üretilen PKTAC'ın, PSM ilaç etken maddesinin sulu çözeltilerden giderme kapasitesi olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak portakal kabuğundan elde edilen toz aktif karbonun parasetamol gideriminde etkili bir adsorban olmasının yanı sıra maliyet bakımından ucuz olması sebebiyle kolaylıkla uygulanabileceği görülmüştür.



REMOVAL OF PARACETAMOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION METHOD

SUMMARY

The use of pharmaceuticals has reached significant levels, increasing at the right rate with the world population. The fact that drug active substances are frequently encountered especially in underground and surface water resources and wastewater has accelerated various studies.

The present study investigates the removal of paracetamol (PSM), which is a non-prescription drug in Turkey and is widely used for analgesic and antipyretic purposes, from the aquatic environment by adsorption method. To this end, the orange peel was activated with ZnCl_2 and used as powdered activated carbon. This study aims to contribute to the removal of the analgesics in question and their types from the wastewater that come out of the conventional wastewater treatment plants.

In recent years, various removal methods have been developed to remove resistant drugs, including activated carbon adsorption and the effectiveness, membrane filtration and chemical oxidation with ozone and ozone/hydrogen peroxide of these methods have been evaluated. Advanced treatment technologies are used to completely remove chemicals such as medical drugs from water. Activated carbon adsorption is among these technologies. In addition to being a low-cost method, adsorption is more commonly preferred due to its efficiency in removing pollutants with low concentrations.

Activated carbons can be obtained from various raw materials such as fruit peel wastes and seeds, nut shells and coconut shells. In former studies, orange peel activated carbon was used in the removal of pollutants such as pharmaceuticals, dyestuff and micropollutants from the aquatic environment. By using KOH , H_3PO_4 , and ZnCl_2 orange peel activated carbon can be produced by chemical and hydrolysis. This study aims to investigate the removal of Paracetamol active ingredient from aqueous solutions with the use of powdered activated carbon obtained by ZnCl_2 activation from orange peels.

The powdered activated carbon ($<212 \mu\text{m}$) derived from orange peel was used in this study. The BET surface area of the OPPAC was determined as $1570 \text{ m}^2/\text{g}$. Besides, the pore volume and pore width were 0.94 cc g^{-1} and $12.2 \text{ \AA}$, respectively. According to the results of the elemental analysis, PACOP had high carbon (78.3%), low hydrogen (2.12%), and nitrogen (2.95%) content. Experiments were carried out for the adsorption of PSM active ingredient on PACOP derived from orange peel and the results were evaluated. In the experiments, the effects of parameters such as initial PSM concentration, pH, adsorbent dose and contact time on PSM removal were investigated.

First, 500 mg of pure PSM was used to create a synthetic solution with a concentration of 500 mg/L. PSM was dissolved using 5 mL of CH_3OH and 100°C

distilled water; the stock solution was prepared by completing the solution volume to 1000 mL with distilled water at room temperature.

The pH change effect of the solution is accepted as an important parameter that affects the analyte charge and adsorbent surface in the interactions between the adsorbent and the drug active substance. To determine the pH effect on adsorption, PSM solutions with 50 mg PACOP, 50 mL volume, and 300 mg/L concentration were studied between pH values of 2-10. pH values were adjusted using 0.1 M HCl and NaOH. In the study, pH 6 was preferred for balance and kinetic studies in the present study.

To investigate the effect of contact time on the adsorption of PSM with the powdered activated carbon, PSM solutions with pH 6, 50 mg PACOP, 50 mL volume, and 300 mg/L concentration were mixed at 180 rpm for 5 -120 min. 60 minutes was recorded as the time for PSM adsorption with activated carbon to reach equilibrium at 25 °C.

The adsorbent dose is an important parameter for the applicability evaluation of the adsorption process. To investigate the effect of adsorbent dose on PSM removal, solutions with 300 mg/L concentration, original pH value (pH 6), and 50 mL volume were prepared with the addition of 10-500 mg PACOP. The adsorption removal percentage increased in direct proportion to the adsorbent dose, contrary to the adsorption capacity. The direct proportional increase in the amount of adsorbent and the adsorption removal percentage can be explained by the increase in the amount of unoccupied active sites and surface area due to the increase in the amount of activated carbon.

To determine the effect of the initial PSM concentration on adsorption, 50 mg PACOP at pH (6) of the original solution was mixed with a 50 mL solution volume at initial concentrations of 100, 200, 300, 400, and 500 mg/L with a contact time of 60 minutes. As a result of the study, it was observed that the adsorption capacity increased in direct proportion to the increase in PSM concentration.

The adsorption mechanism of paracetamol is explained with the kinetic models. The compatibility of the experimental results to Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms was evaluated. In order to determine the compatibility of the adsorption isotherms, the R^2 values of the experimental results obtained according to the initial concentrations were compared.

The highest correlation between Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevichi isotherms applied to experimental data were determined as Freundlich isotherm with $R^2 = 0.95$. Among the adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich) applied under experimental conditions, it was seen that the most compatible model was the Freundlich model.

Along with the kinetic models was also calculated, and the results were interpreted. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied, and it was found that the latter, whose correlation coefficient is determined as $R^2 = 0.99$, is the best model to explain paracetamol adsorption. As a result of the correlation coefficients of the models, it was determined that the process was suitable for the pseudo-second-order kinetic model.

Finally, in consideration of these analyses, it was concluded that PACOP synthesized from orange peel bears the capacity to remove PSM drug active substance from aqueous

solutions in PSM adsorption on activated carbon. This feasible method can be used to overcome the pharmaceutical problem in wastewater as it ensures an effective removal both economically and as an adsorbent.





1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ile birlikte insanların maruz kaldığı hastalıklar da çeşitlenerek artmaktadır. Bu artışa bağlı olarak sağlık sektöründe arz/talep ilişkisinin karşılanması adına yenilenen teknolojilerle birlikte çok daha etkili ve hızlı tedavi yöntemleri ortaya konmuştur (Almeida ve ark., 2020). Bunun sonucunda, tedavi yöntemlerinden biri olan ilaç kullanımı da doğru orantılı şekilde artarak önemli düzeylere ulaşmıştır (Qin ve ark., 2015).

Tıbbi ilaçların kullanımının yaygınlaşması çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Tıbbi ilaçlar, yarattıkları çevresel etkilerin yanı sıra kimyasal yapılarını da uzun süre koruyabilecek şekilde tasarlanmaları sebebiyle sudaki canlılar üzerinde hormonal etkiler, cinsiyet farklılaşması, canlı popülasyonunda azalma gibi etkilere neden olmaktadır (Roberts ve Thomas, 2006). Birçok ülkede su ekosistemi ve toprak gibi çevresel alanlarda ilaç etken maddelerine sık rastlanması çeşitli çalışmalar yapılmasını da hızlandırmıştır (Naghdi ve ark., 2018).

Analjezik, antibiyotik, antidepresan, antipiretik gibi etken maddelere sahip tıbbi ilaçlar, insan vücudunda kullanım sonrası kısmi veya tam metabolize olarak idrar, gaita, ter bezi ve gözyaşı gibi benzer şekillerde dışarı atılarak atıksulara karışmaktadır (Ikehata ve ark., 2006). Burada, atıksu içerisinde bulunan diğer organik ve inorganik bileşenlerle birlikte arıtılarak veya arıtmaya maruz kalmadan deşarj ile yeraltı ve yerüstü sularına karışmaktadır. Deşarjlar sonucu, sucul ortamlarda tıbbi ilaç konsantrasyonlarının artışı indirgemek, su kalitesini arttırmak ve ekolojide meydana gelebilecek olumsuz etkileri önlemek amacı ile tedbirler alınmaktadır (Naghdi ve ark., 2018). Son yıllarda dirençli ilaç türlerinin giderimi maksadı ile, ozonla kimyasal oksidasyon ve ozon/hidrojen peroksit (Kharel S. ve ark., 2020; Rekhate ve Srivastava, 2020), membran filtrasyon (Carolyn C.F. ve ark., 2020) ve aktif karbon (Wong ve ark. 2018; Nguyen D. ve ark. 2020) adsorpsiyonu gibi giderim yöntemleri geliştirilmiş ve etkinliği değerlendirilmiştir (Ikehata ve ark., 2006).

Bu çalışmada ülkemizde reçetesiz satılmakta ve yaygın şekilde analjezik ve antipiretik amaçla kullanılmakta olan parasetamolün (PSM) adsorpsiyon yöntemi ile sucul ortamdan giderimi üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla, adsorban olarak atık portakal kabuğunun $ZnCl_2$ ile aktive edilmesi ile elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Çalışmada başlangıç PSM konsantrasyonu, adsorban dozu, çözelti pH'ı ve karıştırma süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. İzoterm ve kinetik modelleri belirlenmiştir. Yapılan çalışma ile geleneksel atıksu arıtma tesislerinden çıkan atıksulardan söz konusu analjezik ve türlerinin giderimine katkı sağlaması amaçlanmaktadır.

1.1. Literatür Araştırması

Kabak ve Başbüyük (2008), çalışmasında parasetamol, diklofenak, ibuprofen ve naproksenin kesikli sistemde canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonla giderimini incelemiştir. İlaç etken maddesinin türüne bağlı olarak giderim veriminin %40-79 arasında gerçekleştiği ve ilaçların tümünün 80 dakika içerisinde aktif çamur tarafından adsorplanarak dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda ortaya çıkan analizler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulandığında her ilacın adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Tüm ilaç etken maddelerinin adsorplanma kinetikleri incelendiğinde ise elde edilen adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci dereceden hız modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda canlı aktif çamurun ilaç etken maddelerini adsorplayabilme kabiliyetinin olduğu görülmüştür.

Villaescuda ve ark. (2011), çalışmada üzüm sapı, yohimbin yerel bitkisi kabuğu ve mantar kabuğu gibi bitkisel kökenli atıkları kullanarak sulardan parasetamolün giderimini araştırmıştır. Çalışmada en etkili analiz sonuçlarına üzüm sapı atığından elde edilen bioadsorbent ile ulaşıldığı belirlenmiştir. Daha sonrasında parasetamolün üzüm sapı atığından adsorpsiyonu üzerine maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri elde etmek amacıyla kinetik ve adsorpsiyon denge modellemeleri çalışılmıştır.

Mestre ve ark. (2011), sulu çözeltilerden parasetamol ve ibuprofenin, potasyum karbonat (K_2CO_3) ile sisal lifi atıklarının kimyasal aktivasyonundan elde ettikleri

aktif karbon ile giderimini incelemiştir. Deneyler sonucunda K_2CO_3 ile kimyasal olarak aktive edilmiş sisal atığından hazırlanan karbonun klasik aktif karbon ile kıyaslandığında giderim veriminin ($>65\%$), likit fazdan farmasötik bileşik gideriminde daha yüksek sonuç sağladığı görülmüştür. İki ilaç etken maddesinin de adsorpsiyon kinetik verilerinin yalancı ikinci dereceden hız modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

Balcı ve ark. (2012), kesikli bir sistemde meşrubat üretim tesisinden alınan aktif çamur biyokütlesi (AKM) kullanılarak sentetik atık sudan parasetamol giderim yöntemi üzerine çalışmalar yapmıştır. Çalışmada reaksiyon kinetikleri de araştırılmış ve parasetamol gideriminin birinci derece reaksiyon kinetiğinde $R^2=0.99$ 'luk regresyon katsayısı ile en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma ile kesikli sistem üzerinde aktif çamur biyokütlesinin parasetamolü etkin bir şekilde giderdiği ve aktif çamur sistemlerinde günümüz şartında uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Galhetas ve ark. (2014), parasetamol adsorpsiyonunda çam gazlaştırması sonucu kalıntı malzemesi olarak oluşan uçucu kül karbon bazlı malzeme olarak kullanmıştır. K_2CO_3 ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbon yüksek poroziteye sahiptir. Adsorpsiyon kinetik ve denge verileri, sırasıyla yalancı ikinci dereceden hız denklemi ve Langmuir modeline uygunluk göstermiştir. Deney sonucunda parasetamolün adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerde daha büyük mikro gözeneklerin etkili olduğu görülmüştür. Belirli bir boyutta gözeneklerin önemi (0,7 nm) molekülün karbon yüzeyine afinitesini arttırdığını göstermiştir.

Llado ve ark. (2015), su kirletici iki ilaç etken maddesi parasetamol ve atrazin adsorpsiyonu üç farklı aktif karbon üzerinde incelenmiştir. Adsorpsiyon denge sabitleri, farklı adsorpsiyon izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) adsorpsiyon hızları ise üç farklı kinetik model (sözde ikinci mertebe, parçacık içi difüzyon ve difüzyon-reaksiyon modellerine dayalı yaklaşım) kullanılarak açıklanmıştır. Sonuçlar, bileşiklerin hidrofobik karakterinin birbirinden farklı karbonların adsorpsiyon kapasitesini etkilemediğini ancak alım oranını etkilediğini göstermiştir. Farklı aktif karbonların gözenek yapısı ve yüzey kimyasından bağımsız şekilde, parasetamol için adsorpsiyon kapasitesinin diğer

etken madde olan atrazine nazaran daha yüksek kapasitesi olduğu sonucunu ortaya çıkmıştır. Gözenek yapısı ve yüzey kimyasından bağımsız olarak, üç aktif karbon, parasetamol için atrazinden daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdi.

Monal ve ark. (2015), çalışmada atık çay yapraklarının karbonizasyonu yoluyla etkili bir adsorban geliştirilerek PSM'nin sulu çözeltisinden uzaklaştırılması incelenmiştir. PSM'nin atık çay yapraklarından elde edilen aktif karbonla adsorpsiyonunda ortaya çıkan verilerle adsorpsiyon denge ve kinetiklerinin sırasıyla Langmuir izotermini ve yalancı ikinci dereceden hız kinetiğine uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda aktif karbonun parasetamol desorpsiyon verimi %97.97 olarak bulunmuştur.

Ferreira ve ark. (2015) düşük maliyet ve yüksek verimle sonuç elde edildiğinde iki hindistan cevizi türü olan Dende ve Babassu mezokarpından elde edilen aktif karbon ile parasetamol ilaç etken maddesinin giderimi için araştırma yapılmıştır. Sonuçlarda elde edilen her iki aktif karbonun da parasetamolün uzaklaştırılmasında etkili olduğu tespit edilmiştir. Yapısal olarak parasetamolün mikro gözeneklere ve asit çözeltilerinde kolayca yayılabilme özelliği uzaklaştırılmasındaki en önemli özelliklerinden biri olarak görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin ve denge verilerinin sırasıyla yalancı ikinci dereceden hız denklemi ve Langmuir izotermine uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Nourmoradi ve ark. (2018), meşe palamudundan elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden parasetamol ve ibuprofenin uzaklaştırılması üzerine çalışma yapmıştır. Bu çalışmaların sonuçlara bağılı olarak kinetik ve izoterm verileri değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece ve Freundlich izoterm modellerine uygunluk sağladığı belirlenmiş; buna ek olarak parasetamol ve ibuprofenin endotermik bir yapıda olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda meşe palamudundan elde edilen aktif karbonun parasetamol ve ibuprofen kalıntılarını sucul ortamdan etkili olarak uzaklaştırdığı sonucuna varılmıştır.

Al-Sharify ve ark. (2018), düşük maliyetli zeytin çekirdeğinden elde edilen adsorban ile parasetamolün atıksulardan uzaklaştırılması üzerine çalışma yapmıştır. Adsorpsiyonda dengeden önce ve dengeden sonra parasetamol miktarı için FTIR analiz yöntemi kullanılmıştır. Deneysel veriler Langmuir modeli ile uyumluluk

göstermiş; kinetik model açısından ise en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile açıklanabildiği görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 200 rpm çalkalama hızı ve 2 saatlik çalkalama süresi sonunda %86.75 elde edilmiştir.

Lima ve ark. (2019), Brezilya fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonlar ile su ve hastane atıksularından PSM giderimi üzerine çalışma yapmıştır. Fındık kabuklarının 600 °C sıcaklıkta, farklı biyokütle oranlarında $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile aktif karbonlar elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{max}) her iki AC için de çok yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Çalışmadaki termodinamik değerler, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Farklı farmasötik türlerinin yanında organik ve inorganik tuzlar içeren sentetik hastane atıklarının arıtılması için aktif karbonların kullanımı, giderim veriminde %98.83 sonucunu vermiştir. Bu veriler ışığında, hastane atıksularının arıtımında verimli bir sonuç elde etmek için Brezilya fındık kabuğunun etkili bir hammadde olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Streit ve ark. (2020), sucul ortamda içecek endüstrisinin atıksu arıtımından meydana gelen çamurdan aktif karbon elde ederek ibuprofen, ketoprofen ve parasetamolün giderimi üzerine çalışmıştır. Çamur hem ham hem de asitle temas ettirilerek iki şekilde uygulanmıştır. Asitle karakterize edilen çamurdan elde edilen aktif karbonda sonuçların daha etkili olduğunu görülmüştür. Kinetik model değerlendirilmesinde yalancı ikinci derece kinetik modelinin uygunluğu gözlenmiştir. Çalışmada, sucul ortamda bulunan ibuprofen, ketoprofen ve parasetamol ilaç etken maddelerinin arıtımında kullanılan adsorbanın etkili olduğu ve %85.16'sını sucul ortamdan kaldırdığı sonucu elde edilmiştir.

Fuentes ve ark. (2020), okaliptüs budama atıklarını Kon-Tiki fırınında yakarak elde ettikleri bioçar ve aktif karbon ile parasetamol giderimi üzerine çalışmıştır. Bioçar ve aktif karbon, CO_2 ile 0-60 dakika arasında aktivasyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Su ortamında parasetamolün gideriminde hem kinetik hem de denge verileri test edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin maksimum tek katmanlı adsorplanma kapasitesi için 98 mg/g'a kadar çok katmanlı davranış gösterdiği belirlenmiştir. Deneyde yalancı ikinci derece kinetik modeli verileri açıklayan en iyi model olarak

tanımlanmıştır. İlaç etken maddesinin ucuz olan bioçar kullanımında 3 günde, aktif karbon kullanımında ise 5 saat içerisinde %95 giderim gösterdiği gözlemlenmiştir.

Zarroug ve ark. (2022), nar kabuklarından elde edilen aktif karbon ile parasetamol adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Fosforik asit (H_3PO_4) ile aktive edilen nar kabukları mikrodalgada ısıtılarak aktif karbon elde edilmiştir. Yaygın uygulanan parasetamol, optimum koşullarda hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon davranışını incelemek için seçilmiştir. Deney sonucunda aktif karbon aktivasyon sıcaklığı $450\text{ }^{\circ}C$ 'de ve 10 dakika süre için, BET yüzey alanı ($1.657\text{ m}^2/g$) ve toplam gözenek hacmi ($0.91\text{ cm}^3/g$) olduğu görülmüştür. Langmuir denge modeline uygun olan deney analizleri termodinamik parametrelerde ise kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik bir adsorpsiyon süreci olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde parasetamolün sucul ortadan uzaklaştırılması için uygun bir adsorban üretimi gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

Tunç ve ark. (2021), odun talaşından elde ettikleri aktif karbon ile sucul ortamda parasetamol ilaç etken maddesinin uzaklaştırılması incelenmiştir ve parasetamolün %99.24 oranında giderildiği gözlemlenmiştir. İzoterm modellerinde Langmuir, Temkin ve Dubinin izoterm denklemleri hesaplanmış ve tüm modellerin adsorpsiyon verilerine uyumlu olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm denklemi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve 90 mg/g olarak kaydedilmiştir. Kinetik çalışma sonuçları yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin parasetamol gideriminde daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir.

Saied ve ark. (2021), portakal kabuklarından elde edilen aktif karbonu $ZnCl_2$ ile aktive ederek parasetamolün kesikli yöntem ile su ortamından giderimi üzerine çalışma yapmıştır. Deneyde 90 dakika sonunda PSM'nin su ortamında %95.5 gideriminin yapıldığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar çalışmanın Langmuir ve yalancı ikinci derece kinetiğe uygunluk sağladığını göstermiştir. Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde ise adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği sonucu elde edilmiştir.

İdris ve ark. (2022), yaygın farmasötik olan parasetamolün sularda yarattığı kirliliği önlemek amacıyla OPF CNC-AC hidrojel boncukları üretmek üzere, ticari aktif karbon ile birleştirilmiş, palmiye yağı yapraklarından (OPF) izole edilen selüloz

nanokristallerinin (CNC) kullanımı üzerine çalışma yapmıştır. Deney verilerinin Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli ile açıklanabildiği belirlenmiştir. Çalışmanın sonunda OPF CNC-AC hidrojel boncuklarının atıksudan parasetamol gideriminde yaklaşık %79.98 verimlilik gösteren uygun bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Sajid ve ark. (2022), parasetamolün sucul ortamdan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için Cannabis Sativum Hemp'ten (CSH) hazırlanan aktif karbon kullanmıştır. Adsorpsiyon kinetik modeli ve izotermi incelenildiğinde sırasıyla kinetik analizde $R^2=0.9893$ olarak belirlendiğinden yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu olduğu ve Langmuir izotermi ile açıklandığı belirlenmiştir. Geliştirilen aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 16.18 mg/g olarak kaydedilmiştir. Çalışmalar sonucunda CSH'nin sucul ortamdan parasetamol uzaklaştırılmasında etkili bir hammadde olduğu ortaya çıkmıştır.



2. FARMASÖTİKLER

2.1. Farmasötik Tanımı

Farmasötikler; canlılar üzerinde tesir ile hastalıklardan korunma, tanı, tedavi veya semptomların azaltılmasını mümkün kılan, doğal kaynaklardan ya da yapay sentez yoluyla elde edilen preparatlardır (Cuong ve ark., 2011).

Farmasötikler temel yapısı gereği canlı organizmalara etkide bulunmak için tasarlanmaktadır. Bu nedenle biyolojik olarak etkin bileşiklerdir (Kümmerer, 2001). Farmasötikler insan vücudunun çeşitli dokularında (akciğer, karaciğer, bağırsak, böbrek gibi) belirli enzimatik değişime uğramaktadırlar. İnsan vücudu dokularında bulunan yabancı madde giderimini sağlamak için, metabolize ile tepki vermektedir. Gerçekleşen metabolizenin büyük bir çoğunluğu karaciğerde meydana gelmektedir. İnsan vücudu, her ilaç etken maddesinin etkinliğini birbirinden farklı ölçülerde polar metabolitlere dönüştürerek gidermektedir. Vücutta polar moleküllere bağlanmış haldeki ilaç metabolitleri idrar ya da dışkı yoluyla vücuttan dışarı atılmaktadır. Bunun sonucunda da ilaç etken maddeleri biyolojik olarak aktif şekilde alıcı sucul ortama karışmaktadır (Balcı ve ark., 2012). Yaygın şekilde kullanılan ve ana farmasötik gruplarını oluşturan ilaç türleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yaygın kullanılan farmasötik ana grupları

İlaç Türleri	İlaç Etken Maddeleri	Kaynak
Antibiyotikler	Siprofloksasin Eritromisin Sülfametoksazol Tetrasiklin Trimetoprim	Klavarioti ve ark. (2009)
Analjezikler/anti-inflamatuvar ilaçlar	Parasetamol/Asetaminofen İbuprofen Naproksen Diklofenak Asetilsalisilik asit Ketoprofen	Klavarioti ve ark. (2009)

Tablo 2.1. (Devamı) Yaygın kullanılan farmasötik ana grupları

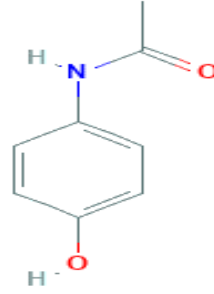
İlaç Türleri	İlaç Etken Maddeleri	Kaynak
Lipid düzenleyiciler	Klofibrilik asit, Gemfibrozil Fenofibrilik asit Bezafibrat	Szymonik ve ark. (2017)
Antiepileptik-Antihipertansif ilaçlar (Sinir sistemi üzerinde etkili)	Karbamazepin Primidon Diazepam Fluoksetin Metoprolol Bisoprolol	Szymonik ve ark. (2017)
Hormonlar	Etinilestradiol Estron 17 β -estradiol	Szymonik ve ark. (2017)

2.2. Parasetamol (Asetaminofen)

Parasetamol (PSM) steroid dışı anti-inflamatuvar bir ilaçtır. Analjezik (ağrı kesici) ve antipiretik (ateş düşürücü) özelliğe sahiptir (PubChem, 2021). PSM ilaç etken maddesinin özellikleri ve yapısal formülü Tablo 2.2 ve Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Parasetamolun Özellikleri

	Parasetamol (PSM)
Kimyasal Adları	4 – Asetamidofenol Asetaminofen (ASMF)
Molekül Formülü	C ₈ H ₉ NO ₂
Molekül Ağırlığı	151,16 g/mol
pH	5,5-6,5
pKa	9,46 (Dastmalchi S. ve ark., 1995)
Sudaki Çözünürlüğü	14 mg/L (25 °C)
CAS Numarası	103-90-2



Şekil 2.1. Parasetamolün Yapısal Formülü (PubChem, 2021).

PSM, genellikle kokusuz, acı, beyaz kristal toz halinde bulunmaktadır. Doygun çözeltisi zayıf asidik özellik göstermektedir. Eter ve benzende zor çözünürken; aseton, metanol, etanol gibi organik çözücülerde ve su içerisinde kolayca çözünebilmektedir (PubChem, 2021).

2.3. Tıbbi İlaç Giderim Yöntemleri

Ağrı kesiciler ve bazı antibiyotik grupları, geleneksel arıtma yöntemleri ile projelendirilen atıksu arıtma tesislerinde giderilemeden sucul ortamlara deşarj edilmektedir. Tıbbi ilaçlar gibi kimyasalların sulardan tamamen giderilmesi amacıyla ileri arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon (Bhattacharya P. ve ark., 2020), ozonizasyon (Kharel S. ve ark., 2020; Gassie ve Englehardt, 2017), membran sistemleri (Carolyn C.F. ve ark., 2020) ve aktif karbon adsorpsiyonu (Wong ve ark., 2018; Nguyen D. ve ark., 2020) bu teknolojilerin başında gelmektedir. Adsorpsiyon, düşük maliyetli bir yöntem olmasının yanı sıra konsantrasyonu düşük kirleticilerin gideriminde de etkili olması nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir (Aksu ve Akpınar, 2001). Ozonizasyon yöntemi, tıbbi ilaçların arıtma tesisleri çıkış sularından giderimi için araştırılan son teknoloji yöntemlerden biri olarak yer almaktadır. Ancak pahalı bir teknoloji olması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir. Ultrafiltrasyon membran sistemi ise metal endüstrisi, kağıt endüstrisi ve tekstilde boyar madde geri kazandırılmasında kullanılmaktadır (Gassie ve Englehardt, 2017).

Aktif karbon adsorpsiyonu, aktif karbonun geniş yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip olması, fiziksel ya da kimyasal aktivasyonla yüksek oranda karbon içeren

çeşitli materyallerden kolayca elde edilmesi ve yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip olması gibi nedenlerden dolayı yaygın şekilde tercih edilmektedir (Franco ve ark., 2017).

2.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, amorf yapılı büyük kristal formu ve geniş gözeneklere sahip, yüksek oranda karbon içeren adsorban malzemesi şeklinde ifade edilebilmektedir (Zhu ve ark., 2021). Aktif karbon bileşimi, yüzdesel düzeyde %87-97 civarında karbon içerirken geri kalan miktarlarında oksijen, azot, kükürt ve hidrojen içermektedir (Küçükgül,2004). Sıvı ya da gaz formda bulunan maddelerin adsorpsiyonunda aktif karbon kullanılmaktadır. Aynı zamanda yapısındaki iç yüzeyde farklı türlerdeki molekülleri adsorplayabilme özelliğine de sahiptir (Jaroniec ve Choma, 1986). Aktif karbonlar meyve kabuğu atıkları ve çekirdekleri (Zarroug ve ark., 2022; Al-Sharify ve ark., 2018), odun talaşı (Tunç ve ark., 2021), fındık kabuğu (Lima ve ark., 2019) ve hindistan cevizi kabuğu (Ferreira ve ark., 2015) gibi birbirinden farklı hammaddelerden elde edilebilmektedirler. Özer ve İmamoğlu (2022), H_3PO_4 kullanılarak aktive ettikleri balkabağı kabuğundan biyokömür ile sulu çözeltilerden Siprofloksasin antibiyotikinin giderimi üzerine çalışma yapmıştır. Benzer şekilde Özer ve İmamoğlu (2022), balkabağı kabuğunu H_2SO_4 ile aktive ederek meydana gelen biyokömür ile sulu çözeltilerden nikel(II) ve kurşun(II) iyonlarının giderimini incelemiştir. Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) gibi iyonların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında Usanmaz ve arkadaşları(2021), H_3PO_4 kullanılarak aktive edilen fındık kabuğu bazlı aktif karbon ile çalışma yapmıştır.

Seçilen hammadde genelde 300 °C ile 1100 °C sıcaklık altında, CO_2 , O_2 , H_2O buharı, CO , hava veya diğer gazları muhteva eden atmosfer ortamında aktive edilmekte ve daha sonra soğutulmaktadır (Şengül ve Küçükgül, 1990). Yüzey alanı ve gözenek yapısı, aktif karbonun en önemli özellikleri arasında yer almaktadır. Aktif karbonun yüzey alanının belirlenmesinde Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi kullanılmaktadır. Gözeneklilik yapısı, civa içeren porozimetre ve gaz adsorpsiyonu kullanılarak belirlenmektedir (Zhu ve ark., 2021). Aktif karbondaki gözenekler, giderilecek kirliliğin çapına uygun olacak büyüklükte olmalıdır. Bunun nedeni, adsorplanan molekül ve aktif karbon arası çekim kuvvetinin açıklanabilmesinde

etkilidir. Gözenek yarıçapları makro, mezo, mikro ve submikro şeklinde 4 adet gözenek yapısıyla açıklanabilmektedir (Ekici, 2007).

Aktif karbonlar kullanım alanına göre, fiziksel yapısına bağlı olarak toz yapılı aktif karbon, granül yapılı aktif karbon, pelet yapılı aktif karbon şeklinde üretilmektedir. Kullanım alanına göre üretilen aktif karbon türleri, verimliliğe ve adsorplanma kapasitesine etki etmektedir (Akyıldız, 2007).

Literatürde PSM ilaç etken maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacı ile farklı hammaddelerden aktif karbonlar elde edilmiştir. Üretilen aktif karbonlar ve denge adsorpsiyon değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Farklı hammaddelerden üretilen AC ile PSM giderim parametreleri

Aktif Karbon	Aktivasyon	İzoterm/ Kinetik	Q _{max} (mg/g)	pH	PSM Giderimi (%)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Dozu (g)	Kaynak
Atık Çay Yaprağı	H ₃ PO ₄	Langmuir / Yalancı ikinci derece	59,17	3	99,87	60	0,5	Wong ve ark. (2018)
Meşe Palamudu	KOH	Freundlich / Yalancı ikinci derece	45,45	3	99,00	150	1,0	Nourmoradi ve ark. (2018)
Ticari Aktif Karbon	-	Langmuir / Avrami kesirli derecesi	221	7	52,00	5	1,0	Nguyen D. ve ark. (2020)
Pirinç Kabuğu	ZnCl ₂ NaOH	Langmuir ve Redlich-Peterson / Yalancı ikinci derece	50,25	5,8	97,80	60	1,5	Paredes-Laverde ve ark. (2019)
Kahve Kabuğu	ZnCl ₂ NaOH	Langmuir ve Redlich-Peterson / Yalancı ikinci derece	48,31	5,8	94,79	60	1,5	Paredes-Laverde ve ark. (2019)
Brezilya Fındık Kabuğu	ZnCl ₂ 1.0:1.0	Liu / Avrami kesirli derecesi	309,70	7	98,29	30	0,03	Lima ve ark. (2019)

2.5. Aktif Karbon Üretiminde Portakal Kabuğu Kullanımı

Portakal, alkolsüz içecek endüstrisinde diğer narenciyelere kıyasla yüksek oranda kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da atık olarak işlenen portakal kabukları çevrede kirletici unsur olarak yer almaktadır. Portakal kabuklarının yapısı klorofil pigmenti, pektin, selüloz, lignin, düşük oranda hidrokarbon ve hemiselüloz içermektedir (Bello ve ark., 2020). Literatüre göre günümüzde portakal kabuğundan elde edilen aktif karbon ile belirli sayıda çalışma yapılmasının yanı sıra sucul ortamdan farmasötik (Bello ve ark., 2020), boyar madde (Bediako ve ark., 2020) ve mikrokirletici (Djilani ve ark., 2012) gibi kirletici unsurların gideriminde kullanılmıştır. Ayrıca, portakal kabuğu bazlı aktif karbon KOH, H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanılarak, kimyasal ve hidroliz yolu ile aktive edilebilmektedir (Wei ve ark., 2019).

3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Bir fazdaki molekül ya da iyonların, başka bir faz yüzeyinde yoğunlaşması işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Birikim gösteren madde adsorbat, adsorplayan katı madde ise adsorban şeklinde adlandırılmaktadır. Suda çözünen bir maddenin su içerisindeki çözünürlüğü adsorpsiyonun büyüklüğü ile ilişkilendirilmektedir. Hidrofilik yapılı ve hidrofobik yapılı moleküllerde, molekül hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi göstermektedir. Buna ek olarak molekül boyutu da adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörler arasında yer almaktadır. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır (Dabrowski, 2001) :

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim (İyon değişimi) adsorpsiyonu

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ile adsorban arası bağlantıyı Van der Waals kuvvetleri sağlamaktadır. Adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikmektedir. Bu ortamda aktivasyon enerjisi mevcut değildir; fakat elektrostatik kuvvetler mevcuttur. Fiziksel adsorpsiyon genelde tersinirdir ve yoğunlukla sıcaklık yükselmesi ile azalmaktadır (Xia ve ark., 2019).

Adsorban ve adsorbat arası kimyasal bağlanma kimyasal adsorpsiyon olayında meydana gelmektedir. Bu adsorpsiyon türü nadiren tersinmezdir. Ortaya çıkan aktivasyon enerjisi değeri 10-50 kcal/mol'dür. Sıcaklık arttıkça kimyasal adsorpsiyon daha hızlı şekilde meydana gelmektedir. Oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlara nazaran daha kuvvetlidir. İki adsorpsiyon karşılaştırıldığında fiziksel adsorpsiyon bir veya çok tabakalı olabiliyorken kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olabilmektedir (Dabrowski, 2001).

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim iyon değişimi adsorpsiyonu ile oluşmaktadır. Adsorbe olayındaki daha iyi sonucu küçük çaplı ve elektrik yükü fazla

olan iyonlar vermektedir. Adsorpsiyon olayı kimyasal, fiziksel ve biyolojik sistemlerde tercih edilmektedir. Su ve atıksuların arıtımı teknolojilerinde aktif karbon süregelen bir kullanıma sahiptir. Adsorpsiyon; atıksulardan zehirli atıkların uzaklaştırılmasında tercih edilen bir yöntemdir. Yüksek verimde işleyen adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyon denge verileri çeşitli modeller ile ifade edilmektedir.

Adsorpsiyon proseslerinin işletme koşulları aralığı ve bu aralıkta nasıl tepki göstereceği, adsorpsiyon modelleri ile açıklanabilmektedir. Sıcaklık, adsorban dozu, yüzey alanı, gözenek ve parçacık büyüklüğü, pH, temas süresi, kapasite ve kinetik parametreleri gibi etkenler adsorpsiyon sürecini etkilemektedir (Potgieter ve ark., 2006).

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, çözeltide kalan madde ve çözünen madde konsantrasyonu ile yüzey üzerinde tutulan ve çözünen madde konsantrasyonu arası dinamik bir denge halini alıncaya dek devam etmektedir. Sabit sıcaklıkta, çözeltide kalan madde derişimine karşı birim ağırlığında adsorbe edilen katı sorbentin çözünen miktarı grafiğe kaydedilerek adsorpsiyon dengesi tanımlanabilmektedir. Bu denge hali adsorpsiyon izotermi ile ifade edilmektedir (Nourbakhsh ve ark., 1994).

Tanımsal olarak adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık şartında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu ya da denge basıncı arası bağıntı şeklinde açıklanmaktadır.

Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak modelleme kullanılarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi en sık kullanılan modeller Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi. Özel durumlarda kullanılan farklı izoterm modelleri ise Temkin, Dubinin-Radushkevich, Sips ve Toth izotermidir. En uygun izoterm modeli, deneysel çalışma sonucundaki verilerde doğrusal grafik meydana gelmesiyle belirlenmektedir (Dabrowski, 2001).

3.2.1. Langmuir İzotermi

Enerji bakımından adsorban yüzeyinin benzer olduğu kabul edilerek Langmuir izotermi, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak amacıyla kullanılmaktadır (Langmuir, 1916). Langmuir izotermi denklemi Eşitlik 3.1’de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (3.1)$$

C_e : Çözeltide adsorpsiyon sonrası kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitene bağımlı sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağımlı sabit (L/mg)

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

Boyutsuz R_L (dağılma) sabiti adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanmaktadır. Tablo 3.1’de R_L (dağılma) sabiti değer aralıkları verilmiştir (Kabak, 2008) :

Tablo 3.1. R_L değerine bağlı izoterm tipi

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

3.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, yüzey heterojenliği ile ilgili bir varsayım temelinde, çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilen tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyonu tanımlayan en eski ilişkidir. Freundlich adsorpsiyon prosesini, deneysel bir denklem geliştirerek ifade etmiştir. Freundlich izoterminde bir adsorbentin yüzeyinde mevcut olan adsorpsiyon alanları heterojendir bu da farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşturulduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için bir adsorbanın

yüzeyinde bulunan bütün adsorpsiyon alanları heterojen yapıdadır şeklinde genelleme yapılabilmektedir (Freundlich, 1906).

Bu modele ait eşitlik Eşitlik 3.2’de verilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözelti içerisinde mevcut kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g) (Deneyssel metotla bulunur.)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izoterm denkleminin belirtildiği Eşitlik 3.3’te her iki tarafın logaritması alınarak formülize edilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

3.2.3. Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorban ile çözelti arası etkileşimlerin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini ifade etmektedir. Temkin izotermine göre; tabaka üzerinde yer alan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı, lineer şekilde azalmaktadır. Bu modele ait eşitlik Eşitlik 3.4’te verilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (3.4)$$

K_T : Denge bağlanma sabiti

b_T : Temkin izoterm sabiti

R : Gaz sabiti

T : Mutlak sıcaklık (K)

3.2.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Adsorbanın karakteristik gözenek yapısıyla birlikte heterojen yüzeye sahip görünür adsorpsiyon enerjilerini modellemek için Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılmaktadır (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

Bu modele ait eşitlik Eşitlik 3.5’te verilmiştir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.5)$$

β : Dubinin-Radushkevich izotermi sabiti

q_m : Teorik adsorpsiyon kapasitesi

ε : Polanyi potansiyeli

R : Gaz sabiti

T : Mutlak sıcaklık (K)

3.3. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminde gerçekleşen temas süresine bağlı olarak tanımlanmaktadır. En sık kullanılan modeller yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelidir.

3.3.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Lagergren, 1898'de yalancı birinci dereceden kinetik modelini (PFO), organik bileşiklerin biyokömür üzerine adsorpsiyonu üzerine kinetiğinde tanımlamıştır (Lagergren,1898). Yalancı birinci derece hız eşitliği formülü Eşitlik 3.6'da verildiği gibidir:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

$\ln(q_e - q)$ ile t arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti k_1 bulunmaktadır (Lewinsky, 2007).

3.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Ho ve McKay, metal iyonlarının adsorpsiyon verilerini torf ve zamana bağlı ilişkilendirmek için yalancı ikinci derece kinetik modelini (PSO) 1998 yılında önermiştir (Ho ve ark., 1998).

Yalancı ikinci derece hız eşitliği formülü Eşitlik 3.7'de verildiği gibidir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.7)$$

t/q ile t arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kesmesinden k_2 sabiti yani adsorpsiyon hız sabiti bulunmaktadır.



4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmada kullanılan ilaç etken maddesi Parasetamol (PSM) Neutec İlaç San. Ve Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. PSM çözünmesi için Metanol (CH_3OH) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Proseste pH belirleme aşamasında Hidroklorik Asit (HCl) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. İşlemden sonra çözeltide kalan PSM konsantrasyonu belirlemek için UV-VIS spektrofotometre (Merck Pharo 300, Almanya) kullanılmıştır. Çözeltilerin karışımı çoklu manyetik karıştırıcı (Biosan ES-20, Letonya) ile sağlanmıştır. Proses boyunca pH ölçümleri pH metre (ISOLAB 8200M, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Portakal kabuğu aktif karbonun (PKTAC) yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI, Quanta FEG 250, USA) ile incelenmiştir. PKTAC'ın yüzey karakterizasyonu BET analizi (Quantachrome Corporation, Autosorb-6, USA) ile tespit edilmiştir. CHN element analizi Leco CHNS 932 (LECO Corporation, St. Joseph, MI) analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. Portakal Kabuğundan Aktif Karbon Hazırlanması ve Karakterizasyonu

PSM'nin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılan ZnCl_2 ile portakal kabuğu aktif karbonu, Köklü ve İmamoğlu (2022)'nin çalışmasında açıklanmıştır. Kısaca, yerel pazarlardan temin edilen portakallar soyulduktan sonra kabukları yıkanıp etüvde kurutulmuş; 90 gr portakal kabuğuna, 90 gr ZnCl_2 ve 150 ml destile su ilave edilerek karıştırılmıştır. 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve 24 saat $105\text{ }^\circ\text{C}$ etüvde kurutularak $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tüp fırında N_2 akışı altında (100 ml/dk) 1 saat piroliz edilmiştir. Bu işlemlerin ardından önce 2 M HCl ile sonra da destile su ile iyice yıkanarak $105\text{ }^\circ\text{C}$ kurutulmuştur (Köklü ve İmamoğlu, 2022).

4.3. Deneysel Çalışma ve Adsorpsiyon Analizleri

PSM ilaç etken maddesinin, portakal kabuğundan hazırlanan toz aktif karbon (PKTAC) üzerine adsorpsiyonu için deneyler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Deneyde başlangıç PSM konsantrasyonu, pH, adsorban dozu ve temas süresi gibi parametrelerin PSM giderimi üzerinde etkileri araştırılmıştır. İlk olarak 500 mg/L konsantrasyona sahip sentetik çözelti oluşturmak için 500 mg saf PSM kullanılmıştır. 5 mL CH₃OH ve 100 °C distile su kullanılarak PSM çözündürülmüş; çözelti hacmi oda sıcaklığında distile su ile 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır. Başlangıç PSM konsantrasyonu (100-500 mg/L), pH (2-10), adsorban dozu (10-500 mg) ve temas süresi (5-120 dakika) parametrelerinin sulu çözeltilerden parasetamol giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

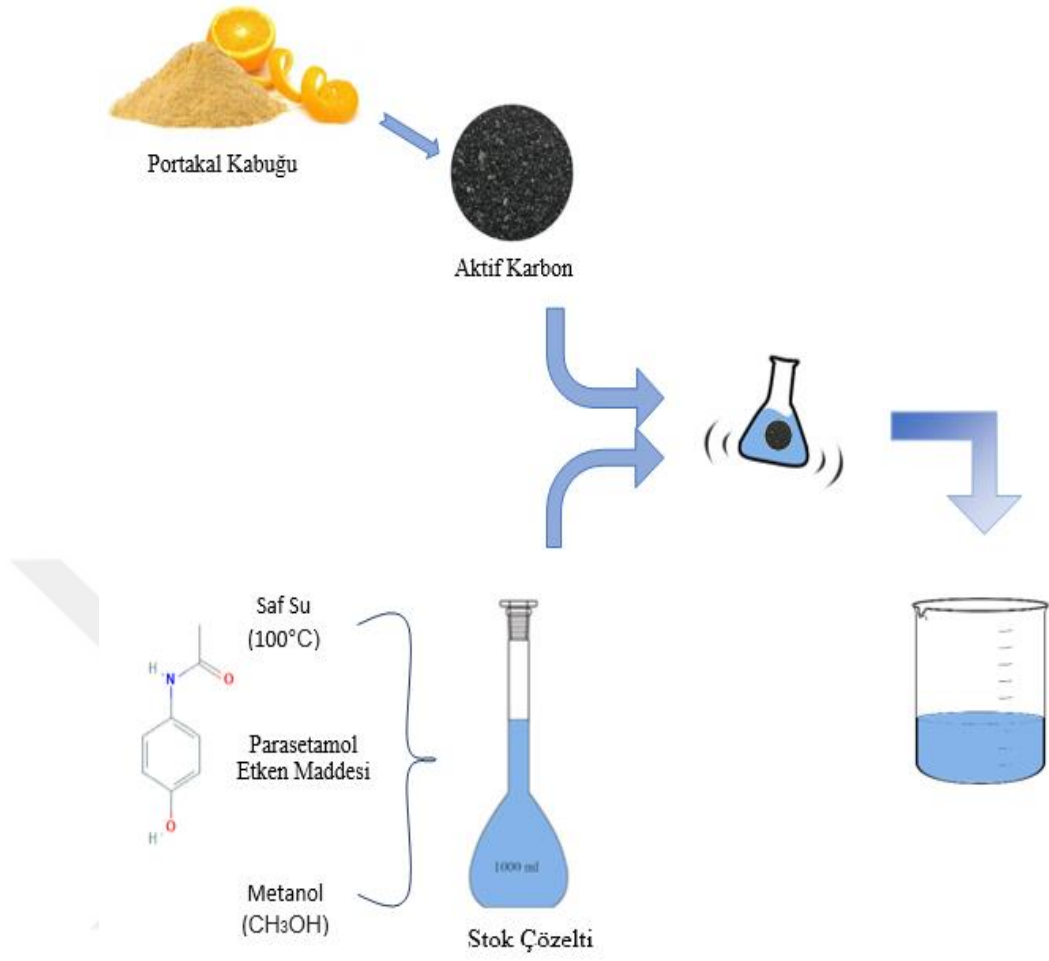
PSM maddesinin UV Spektrofotometrede maksimum absorbans değeri 290 nm olarak ölçülmüştür. Dengeye ulaşmış çözeltilerde kalan PSM konsantrasyonu 290 nm dalga boyunda UV Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Birim PKTAC üzerine adsorplanan PSM miktarı da aşağıdaki, denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.8)$$

$$\text{Adsorpsiyon \%} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (3.9)$$

burada başlangıçta ve dengede PSM konsantrasyonları sırasıyla C₀ ve C_e (mg/L), çözelti hacmi V (L) ve PKTAC miktarı m (g) olarak verilmiştir (Gündoğdu ve ark., 2012).

Deneysel sonuçların, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygunluğu değerlendirilmiştir. Adsorpsiyonun kinetik modelleri de hesaplanmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.



Şekil 4.1. Proses akım şeması



5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Adsorban Karakterizasyonu

Bu çalışmada, Köklü ve İmamoğlu (2022)'nin çalışmalarında açıkladıkları aktif karbonun boyut $<212 \mu\text{m}$ olan toz aktif karbon kısmı kullanılmıştır. Portakal kabuğu toz aktif karbonunun Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı $1570 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda gözenek hacmi ve gözenek genişliği sırasıyla 0.94 cc/g ve 12.2 Å 'dır. Elemental analiz sonuçlarına göre toz aktif karbon yüksek karbon (78.3 %), düşük hidrojen (2.12 %) ve azot (2.95 %) içeriğine sahiptir. Fernandez ve arkadaşları (2014), çalışmalarında portakal kabuğundan geliştirdikleri aktif karbonun elementel analizinde ağırlıkça yüksek oranda karbon, düşük oranda hidrojen ve azot içeriği gözlemlediklerini açıklamıştır.

5.2. pH Etkisi

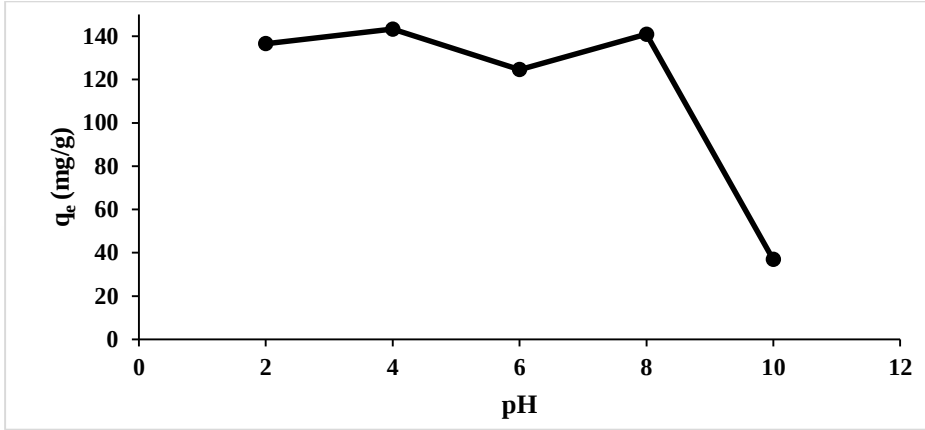
Adsorpsiyonun pH'ı, adsorbat türleri tarafından sergilenen çeşitli iyonik form üzerindeki etkileri ile birlikte adsorban yüzey yükü üzerinde de önemli bir rol oynamaktadır (Wong ve ark., 2018). Bu nedenle çözeltinin pH değişim etkisi, adsorban ile ilaç etken maddesi arası etkileşimlerde analit yükünü ve adsorban yüzeyini etkileyen önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir (Özer, 2020). Adsorpsiyonda pH etkisini belirlemek için, 50 mg TAC, 50 mL hacim ve 300 mg/L konsantrasyona sahip PSM çözeltileri pH 2-10 değerleri arasında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de verilmiştir. 0,1 M HCl ve NaOH kullanılarak pH değerleri ayarlanmıştır.

Tablo 5.1. Farklı pH değerlerine ait veriler

pH	$C_e \text{ (mg/L)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$
2	163,43	136,57
4	156,71	143,29
6	175,4	124,60

Tablo 5.1. (Devamı) Farklı pH değerlerine ait veriler

pH	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
8	159,07	140,93
10	263,07	36,93



Şekil 5.1. PKTAC ile PSM gideriminde pH'ın etkisi

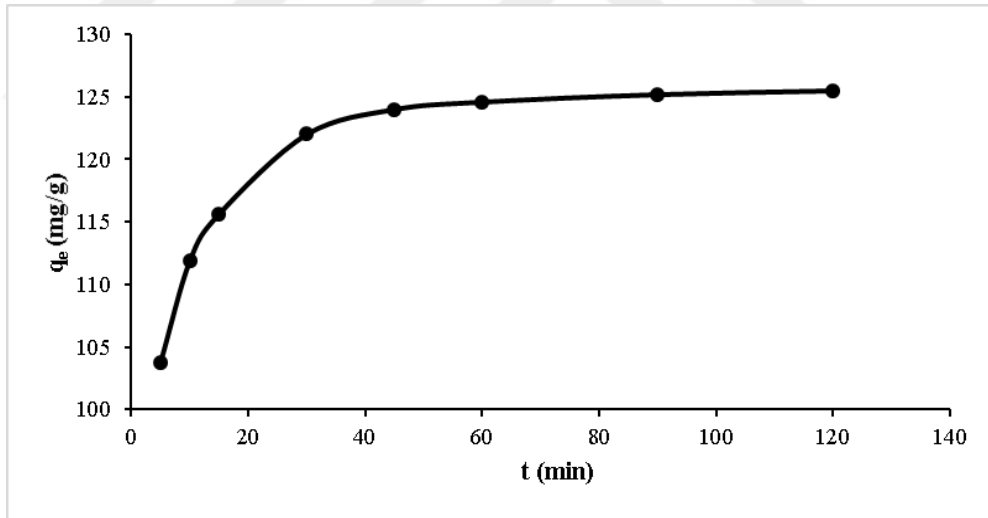
Şekil 5.1’de 2 ila 10 arasında değişen çözelti pH’ının PSM’nin adsorpsiyonu üzerine etkisi yer almaktadır. Yüksek adsorpsiyon değerlerinin pH 4 ve pH 8 değerleri arasında elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyonda azalma eğilimi pH 8 değerinin üzerinde gözlemlenmiştir. pH 10’a doğru arttıkça PKTAC’ın PSM ($pK_a = 9.38$) uzaklaştırma kapasitesi de yeniden bir azalış göstermiştir. Çözeltinin pH’ı pK_a ’dan düşük olduğunda ($pH < pK_a$), ilaç etken maddesi genellikle iyonize olmayan yani negatif formdadır (Iovino ve ark., 2015). 8’in üzerindeki pH değerlerinde PSM adsorpsiyonunun azalması, anyonik PSM molekülleri ile PKTAC yüzeyindeki negatif yüke sahip fonksiyonel gruplar arasında meydana gelen elektrostatik itmeden kaynaklanabilmektedir (Moussavi ve ark., 2016). Streit ve arkadaşları (2020), PSM ve diğer farklı iki ilaç etken maddesinin adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, PSM uzaklaştırma kapasitesinin pH 2’den 8’e kademeli olarak yükseldiğini ve pH 9’da önemli derecede azalış gösterdiğini açıklamışlardır. Bu nedenle çalışmalarında nötr pH’a en yakın pH 8 değerini tercih etmişlerdir. Bu çalışmada ise denge ve kinetik çalışmaları için uygulanabilirliğin kolaylığı açısından pH 6 değeri tercih edilmiştir.

5.3. Temas Süresi Etkisi

PSM'nin toz aktif karbon ile adsorpsiyonunda temas süresi etkisini incelemek amacıyla pH 6, 50 mg PKTAC, 50 mL hacim ve 300 mg/L konsantrasyona sahip PSM çözeltileri 5 -120 dakika aralığında 180 rpm'de karıştırılmıştır ve Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Karıştırma süresinin etkisine ait veriler

t (dakika)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
5	196,30	103,70
10	189,16	111,84
15	184,40	115,60
30	178,00	122,00
45	176,00	124,00
60	175,40	124,60
90	174,80	125,20
120	174,50	125,50



Şekil 5.2. PKTAC ile PSM gideriminde temas süresi etkisi

Şekil 5.2 incelendiğinde, 5-60 dk arasında adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve 60 dk'dan sonra dengeye ulaşarak sabit kalmıştır. 90 ve 120 dk sürelerinde de adsorpsiyon veriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Aktif karbon ile PSM adsorpsiyonunun 25 °C sıcaklıkta dengeye ulaşma süresi 60 dakika olarak kaydedilmiştir. Denge zamanında 300 mg/L PSM çözeltisi için adsorpsiyon kapasitesi 124.6 mg/g olarak belirlenmiştir.

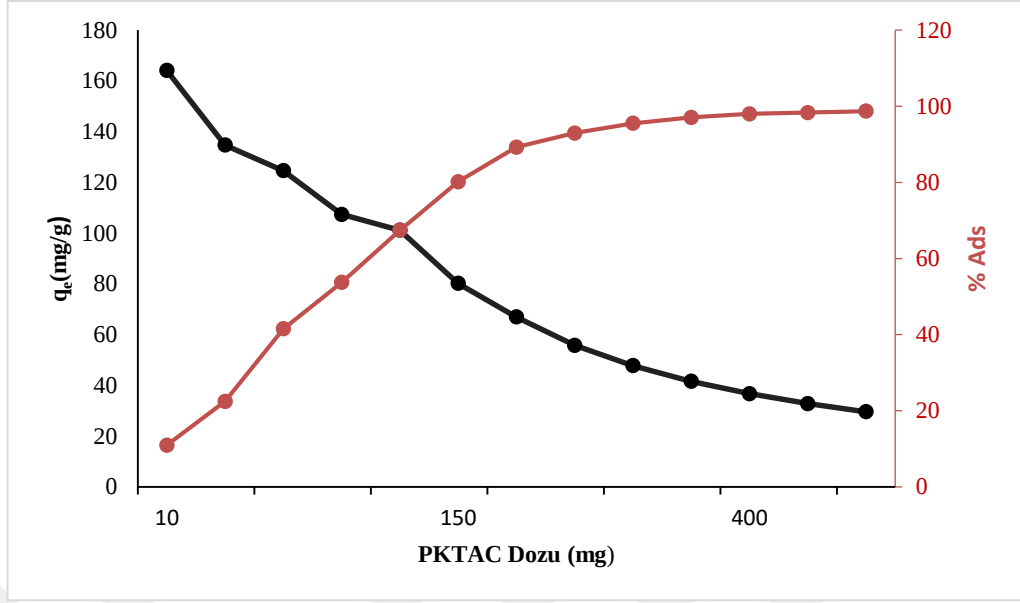
Bu durum adsorpsiyon hızının, PKTAC ile PSM çözeltisinin ilk temasında yüksek olup zamana bağlı olarak azalması kuramını desteklemektedir (Baseri ve ark., 2012). Özer ve İmamoğlu (2017) çalışmalarında, adsorpsiyon hızının yavaşlamasının iç gözeneklerinde doygunluk meydana gelen aktif karbona daha fazla adsorpsiyon molekülü girememesinden kaynaklandığını açıklamışlardır.

5.4. Adsorban Dozu Etkisi

Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinde adsorban dozu önemli bir parametredir. PSM gideriminde adsorban dozu etkisini araştırmak için, 300 mg/L konsantrasyona sahip, orijinal pH değerinde (pH 6) ve 50 mL hacmindeki çözeltiler 10-500 mg arası PKTAC ilavesiyle hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. Doz etkisine ait sonuçlar

AC Miktarı (mg)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% Ads
10	267,20	164,10	10,93
25	232,64	134,72	22,45
50	175,40	124,60	41,53
75	138,90	107,40	53,70
100	97,71	101,14	67,43
150	59,43	80,19	80,19
200	32,17	66,95	89,27
250	21,07	55,79	92,97
300	13,43	47,76	95,52
350	8,71	41,61	97,09
400	6,00	36,75	98,00
450	4,90	32,79	98,36
500	3,80	29,62	98,73



Şekil 5.3. PKTAC dozajının PSM'nin gideriminde etkisi

Şekil 5.3'te çözelti içerisindeki PKTAC miktarı artış gösterirken adsorpsiyon kapasitesi azalma göstermiştir. Adsorpsiyon giderim yüzdesi, adsorpsiyon kapasitesinin aksine adsorban dozu ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon giderim yüzdesinin doğru orantılı artışı, aktif karbon miktarının artmasına bağlı olarak dolu olmayan aktif bölge ve yüzey alanı miktarının artması şeklinde açıklanabilmektedir (Nam ve ark., 2014).

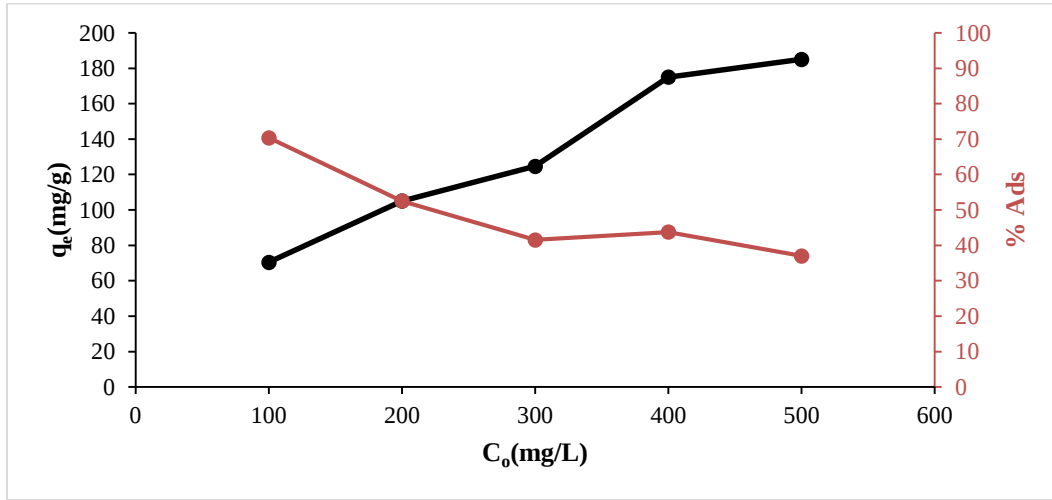
Sajid ve arkadaşları (2022), çalışmalarında sucul ortamda PSM giderimi için CSH (Cannabis Sativum Hemp) bitkisinden hazırlanan aktif karbon kullanmışlar ve adsorban dozundaki artış ile birlikte adsorpsiyon veriminin artıp; adsorpsiyon kapasitesinin azalış göstermesini aktif bölgelerin sayısına bağlı olarak açıklamışlardır.

5.5. Başlangıç Parasetamol Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç PSM konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacıyla orijinal çözelti pH (6) değerinde 50 mg PKTAC, 50 mL çözelti hacmi olacak şekilde 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 60 dk temas süresi ile karıştırılmıştır ve Tablo 5.4'te elde edilen veriler gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Başlangıç Konsantrasyonlarına Ait Veriler

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
100	29,62	70,38	70,38
200	95,00	105,00	52,50
300	175,40	124,60	41,53
400	225,00	175,00	43,75
500	315,00	185,00	37,00

**Şekil 5.4.** Başlangıç konsantrasyonunun PSM giderimi üzerindeki etkisi

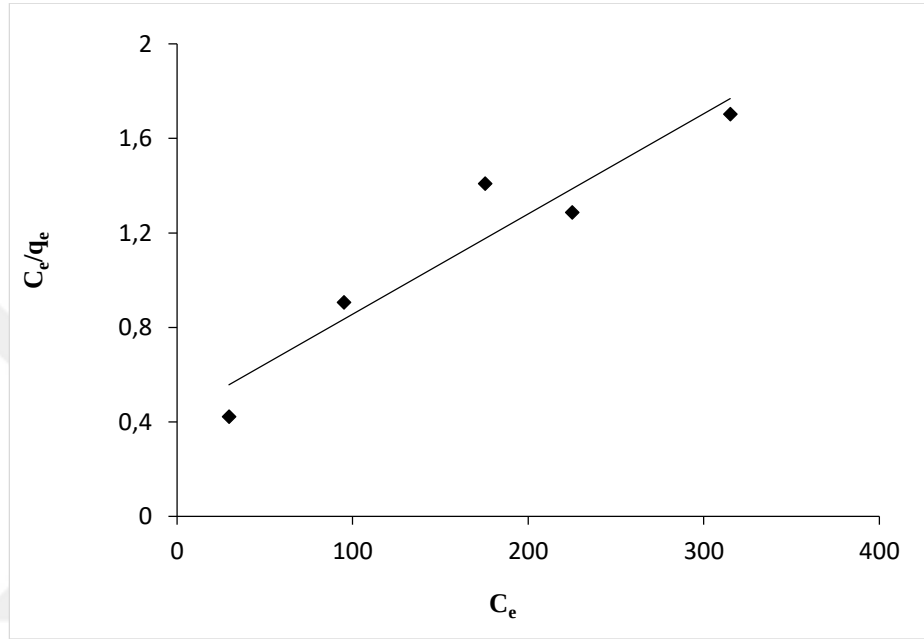
Şekil 5.4 incelendiğinde PSM konsantrasyonu artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin de doğru orantılı şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu artış PSM ile PKTAC arası etkileşimin de artmasından kaynaklanmaktadır (Shrestha ve ark., 2013). Adsorpsiyon giderim yüzdesindeki azalma, PKTAC yüzeyinin boş olan aktif bölgelerinde PSM adsorplayabilme kabiliyetinin yetersiz olduğunu göstermektedir (Banerjee ve ark., 2014).

5.6. Adsorpsiyon İzoterm Modellemesi

Adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu belirleyebilmek amacıyla başlangıç konsantrasyonlarına göre elde edilen deney sonuçları kullanılarak Langmuir İzotermi, Freundlich İzotermi, Temkin İzotermi ve Dubinin-Radushkevich İzotermi ile modelleme yapılmıştır. Sonuçlar kıyaslanarak en uygun izoterm modeline karar verilmiştir.

5.6.1. Langmuir İzotermi

Deneysel çalışmada elde edilen verilerin Langmuir izoterminde uygunluğuna karar verebilmek için Eşitlik 3.1'deki denklem ile Şekil 5.5 oluşturulmuştur. Langmuir izotermindeki eğim ve kesmelerden Langmuir sabitleri q_{max} ve K_L değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.5. Langmuir İzotermi

İlaç etken maddesi olan PSM'nin, portakal kabuğundan elde edilen TAC ile adsorpsiyonu Şekil 5.5'de elde edilen grafikten korelasyon değeri $R^2 = 91$ şeklinde sonuç vermiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izoterminde uygun olması; aktif karbonun homojen yapıya ve birbiriyle aynı yapıda aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda izoterm ile uyum tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığını da göstermektedir (Hameed & El-Khaiary, 2008).

R_L (Langmuir ayırma faktörü), adsorpsiyonda kullanılan aktif karbonun uygun olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. $R_L=1$ doğrusal, $R_L>1$ ise uygun değil, $R_L=0$ tersinmez ve $0<R_L<1$ uygun olduğunu ifade etmektedir (Freundlich, 1906). Langmuir adsorpsiyon izoterminin ana karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) değerleri hesaplanmış ve aşağıdaki aşağıdaki Tablo 5.5'te verilmiştir.

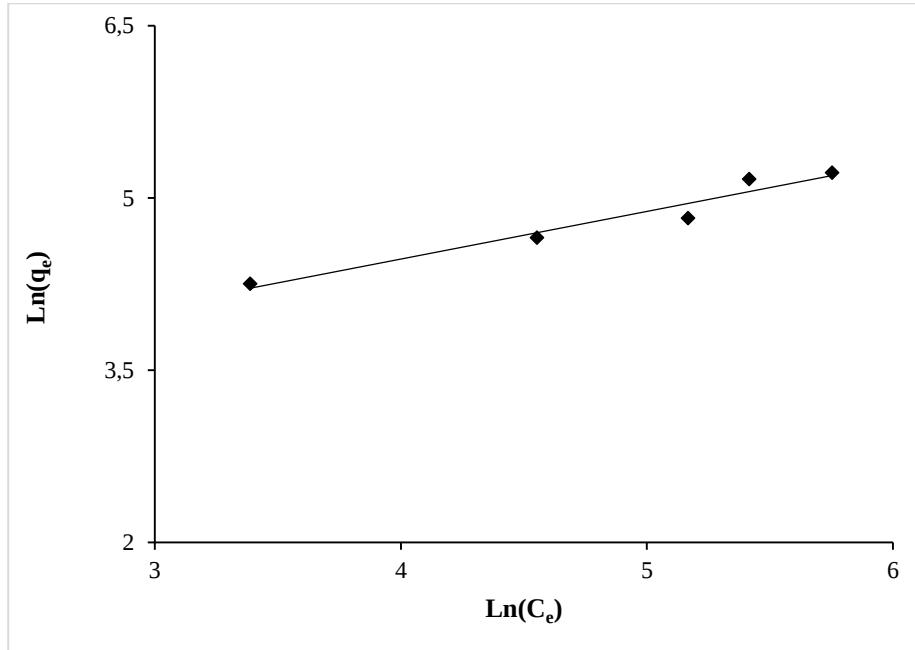
Tablo 5.5. Başlangıç konsantrasyonlarına göre R_L ayırma faktörü değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	R_L
100	0,50
200	0,33
300	0,25
400	0,20
500	0,17

Yukarıdaki tabloda deneysel hesaplamalarda her konsantrasyon için hesaplanan R_L değerleri 0 ila 1 aralığında sonuç göstermiştir. Bu sonuç adsorpsiyonun uygun ve istemli olduğunu göstermektedir (Polanyi, 1932).

5.6.2. Freundlich İzotermi

Deneysel çalışmada elde edilen verilerin Freundlich izotermine uygunluğuna karar verebilmek için Eşitlik 3.2’de verilen denklem ile Şekil 5.6 oluşturulmuştur. Oluşturulan şekildeki eğrilerin sabitleri izoterm ile ilgili sonuçlar vermiştir. Freundlich izotermindeki eğim ve kesmelerden Freundlich sabitleri n ve K_F değerleri hesaplanmıştır.

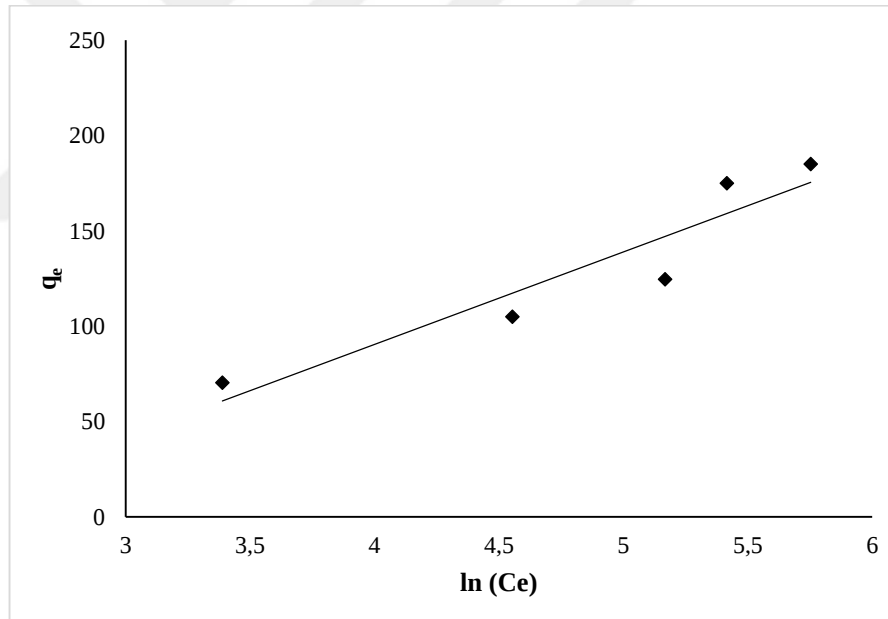


Şekil 5.6. Freundlich izotermi

Şekil 5.6’da yapılan çalışmada Freundlich İzotermi için korelasyon sayısı $R^2=0.95$ değeri elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde gerçekleşen adsorpsiyonun en yüksek R^2 değeri Freundlich izoterminde görülmüştür. Şekildeki lineer doğruya bağlı olarak Freundlich sabitleri $K_F = 16.61$ ve izoterm uygunluğu değeri $n = 2.41$ şeklinde hesaplanmıştır. n sabitinin 2,41 değerinde olması Freundlich izotermine uygun olduğunu ispatlar niteliktedir. Çünkü n sabiti literatürde 1-10 aralığındadır. $n>1$ sonucu adsorbat ile adsorban arası güçlü bağı göstermektedir ve bu durum meydana geldiğinde yapılan işlemin uygun olduğu kabul edilmektedir (Chiou ve Li, 2002).

5.6.3. Temkin İzotermi

Deneysel çalışmada elde edilen veriler Temkin İzotermi ile Şekil 5.7 üzerinde gösterilmiştir. Şekil 5.7’deki eğim ve kesme noktasından Temkin İzotermi sabitleri B_T ve K_T bulunmuştur.

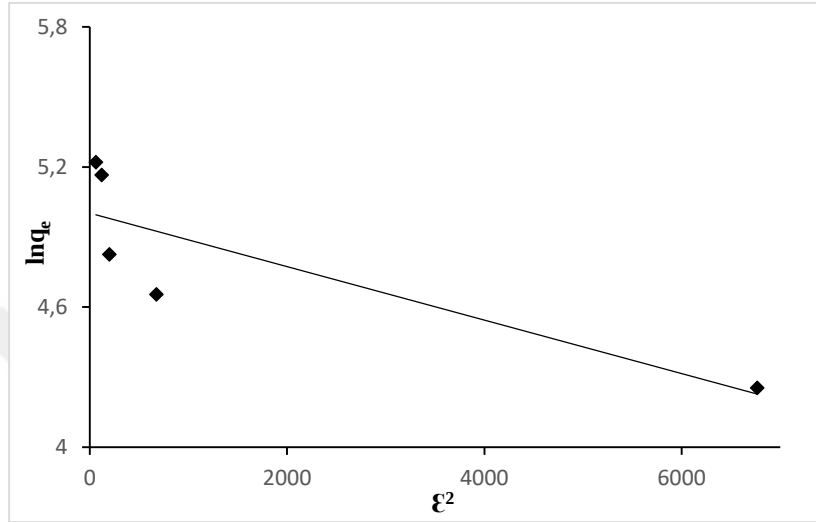


Şekil 5.7. Temkin izotermi

Adsorban-adsorbat etkileşimlerini ifade eden Temkin İzotermi, tüm moleküllerin ısısındaki azalışın, lineer bir düzende oluştuğunu savunmaktadır. Bu sonuç da homojen bağlanma enerjisinin olduğunu göstermektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940). Şekil 5.7’de verilen grafikte deneysel denge verilerinin Temkin izotermi ile ($R^2 = 0.88$) uyum sağlamadığı görülmüştür.

5.6.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Deneyisel çalışmada elde edilen veriler Dubinin-Radushkevich İzotermi ile şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekil 5.8'daki eğim ve kesme noktasından Dubinin-Radushkevich İzotermi sabitleri q_m ve β bulunmuştur.



Şekil 5.8. Dubinin-Radushkevich izotermi

Genellikle D-R izotermi, adsorbentin karakteristik gözenekliliği ile birlikte bilhassa gözenekli adsorbentlerde heterojen bir yüzeye olan görünür adsorpsiyon enerjilerini tahmin etmek için test edilmektedir (Çiçekçi ve ark., 2020). Şekil 5.8'daki grafikten hesaplanan korelasyon katsayısı düşük olduğundan deneysel verilere iyi uymadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Adsorpsiyon izotermi için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen izoterm sabitleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Adsorpsiyon izotermi ve izoterm sabitleri

İzotermi		İzoterm Sabitleri	
Langmuir İzotermi	$q_{\max} = 238,10$	$K_L = 0,01$	$R^2 = 0,91$
Freundlich İzotermi	$K_F = 16,61$	$n = 2,41$	$R^2 = 0,95$
Temkin İzotermi	$b_T = 48,53$	$K_T = 0,12$	$R^2 = 0,88$
Dubinin-Radushkevich İzotermi	$\beta = 0,0001$	$q_m = 148.83$	$R^2 = 0,71$

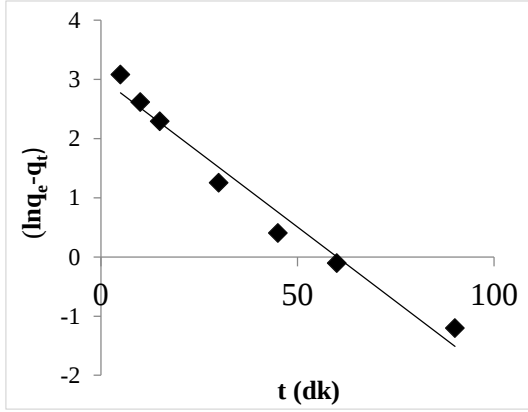
PSM'nin portakal kabuğundan elde edilen toz aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda en uygun izoterm modelini belirlemek için Tablo 5.6'da izoterm sabitleri ve korelasyon katsayısı değerlendirilmiştir. Tabloda yer alan değerler incelendiğinde, Freundlich izotermi için R^2 değeri 0.95 ve n değeri 300 mg/L için 2.41 sonucu elde edilmiştir. Korelasyon katsayısı ve n değerinin 1'den büyük olması adsorbanın PSM etken maddesini etkin bir şekilde adsorplayacağı sonucunu vermektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi izoterm modelinin Freundlich İzotermi olduğu neticesine ulaşılmıştır. Literatürde Nourmoradi ve arkadaşları (2018), meşe palamudu kullanarak oluşturdukları aktif karbon ile sulu çözeltilerden PSM gideriminde en uyumlu modelin $R^2=0.99$ ile Freundlich izoterm modeli olduğunu belirlemişlerdir.

5.7. Adsorpsiyon Kinetikleri

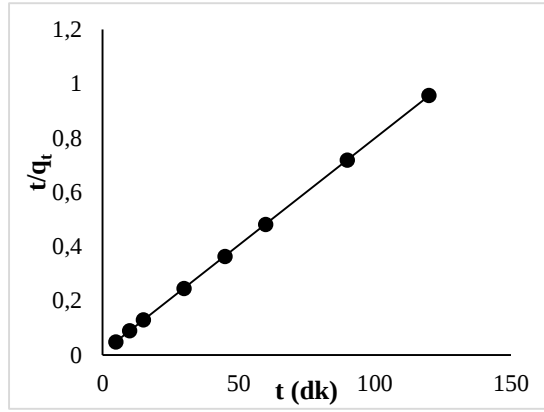
Adsorpsiyon kinetikleri; adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon sürecinin modellenmesi ve PSM etken maddesi ile TAC arası etkileşimin yapısı hakkındaki tahmini bilgileri, deneysel sonuçları kinetik modeller ile açıklayabilmemizi sağlamaktadır (Elmorsi ve ark, 2014).

Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece eşitlikleri ile adsorpsiyon kinetikleri modellenmiştir. En uygun kinetik modeli hakkında R^2 değeri gerekli sonucu sağlamaktadır. Bu amaçla temas süresi etkisini gösteren adsorpsiyon deney sonuçlarına göre kinetik modeller oluşturulmuştur.

PKTAC ile PSM adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve Şekil 5.9'da gösterilen doğrusal eğriler yardımıyla hesaplanmıştır. Model denklemleri ve hesaplanan katsayılar Tablo 5.7'de gösterilmektedir. Sözde ikinci dereceden kinetik modele göre tahmin edilen q_e değeri deneysel q_e değerine yakın bulunmuştur. Sözde ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayısı 0.99 olarak hesaplanmıştır.



(a) Yalancı birinci derece kinetik model



(b) Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Şekil 5.9. PKTAC üzerine PSM adsorpsiyonundaki kinetik ve korelasyon katsayıları

Tablo 5.7. Mertebesine göre hız denklemlerinin korelasyon değerleri

Kinetik Model	Katsayılar	Değerler	Denklem	Referans
Yalancı 1. Derece	k_1	$5 \cdot 10^{-2}$	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	Lagergren (1898)
	q_e (mg/g)	20,64		
	R^2	0,97		
Yalancı 2. Derece	k_2	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	Ho ve McKay (1998)
	q_e (mg/g)	126,58		
	R^2	0,99		

Tablo 5.7'deki veriler değerlendirildiğinde R^2 katsayısının 0.99 olduğu değer yalancı ikinci derece kinetik modelinde sağlandığı görülmüştür. Bu değer, PSM etken maddesinin PKTAC yüzeyinde tutunmasının yalancı ikinci derece kinetik modeli ile daha uyumlu olduğunu sonucunu vermektedir. Aynı zamanda PKTAC üzerine PSM adsorpsiyonunda deneysel q_e değerine en yakın sonucun, yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değeri olması da adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyumunu desteklemektedir. Wong ve arkadaşları (2018), atık çay yapraklarından ürettikleri aktif karbon ile PSM gideriminde kinetik modelinin yalancı ikinci dereceye uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır. Hashemian ve arkadaşları da (2014), portakal kabuğu ve badem kabuğu kullanarak ürettikleri aktif karbon ile adsorpsiyonda kinetik çalışmalar yapmış ve sonucun yalancı ikinci derecede kinetik modeline uyumlu olduğunu belirlemişlerdir.

6. SONUÇ VE YORUMLAR

Portakal kabuklarından elde edilen aktif karbon ile gerçekleştirilen PSM ilaç etken maddesinin adsorpsiyonu çalışmasında proste çeşitli parametreler izlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması belirli şartlar altında (pH 6, 300 mg/L PSM, 50 mg PKTAC) denge ve kinetik modeller kullanılarak açıklanmıştır. Deneysel koşullarda uygulanan adsorpsiyon izoterminden (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich) en uygun modelin Freundlich modeli ($R^2 = 0.95$) olduğu görülmüştür. Kinetik değerlendirmede yapılan modelleme çalışmasında sonuçlar, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygulanarak incelenmiştir. Modellemelerin korelasyon katsayıları sonucunda prosesin yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. Son olarak bu analizler ışığında, aktif karbon üzerine PSM adsorpsiyonunda, portakal kabuğundan üretilen PKTAC'ın, PSM ilaç etken maddesinin sulu çözeltilerden giderme kapasitesi olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar portakal kabuğundan üretilen aktif karbonun uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir. Kullanılabilecek bu yöntem hem ekonomik açıdan hem de adsorban olarak etkin bir giderim gösterdiğinden, atıksuda farmasötik problemine çözüm yolu olarak kullanılabilecektir.



KAYNAKLAR

- Aksu, Z., ve Akpınar, D. (2001). Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7(3), 183-193. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00126-1](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00126-1).
- Akyıldız, H. (2007). H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. [Yüksek Lisans Tezi], İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Al-Sharify, Z. T., Faisal, L. M. A., Al-Sharif, T. A., Al-Sharify, N. T., & Faisal, F. M. A. (2018). Removal of analgesic paracetamol from wastewater using dried olive stone. *Int. J. Civil. Eng. Technol.*, 9(13), 293-299.
- Almeida, H.F.D., Neves, M.C., Trindade, T., Marrucho, I.M., & Freire, M.G. (2020). Supported ionic liquids as efficient materials to remove non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous media. *Chem. Eng. J.*, 381, 122616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122616>.
- Bursztyn Fuentes, A. L., Canevesi, R. L. S., Gadonneix, P., Mathieu, S., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. *Industrial Crops and Products*. 155, 112740.
- Balcı, B., Keskinan, O., ve Erkuş, A. (2012). Atıksulardan Parasetamol gideriminde aktif çamur kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(2), 1-12.
- Baseri, J.R., Palanisamy, P.N., & Sivakumar, P. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from *Thevetia peruviana* for the removal of dyes from textile waste water. *Adv. Appl. Sci.Res.*, 3, 377–383.
- Banerjee, S., Sharma, G.C., Chattopadhyaya, M.C., & Sharma, Y.C. (2014). Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1870–1880. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.020>.
- Bediako, J.K., Lin, S., ... Sarkar, A.K. (2020). Evaluation of orange peel-derived activated carbons for treatment of dye-contaminated wastewater tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 1053–1068. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07031-8>.
- Bello, O.S., Alagbada, T.C., ... Alao, O.C. (2020). Sequestering a non-steroidal anti-inflammatory drug using modified orange peels. *Applied Water Science*, 10(7), 172. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01254-8>.
- Chiou, M.S., & Li, H. (2002). Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal of Hazardous Materials*. 93(2), 233-248. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00030-4).

- Cojocaru, C., Diaconu, M., Cretescu, I., Savi, J., & Vasi, V. (2009). Biosorption of copper (II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335, 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.003>.
- Cuong, D.M., Kim, K.W., Toan, T.Q., & Phu, T.D. (2011). Review: Source, Fate, Toxicological Effect and Removal Technology of Pharmaceuticals in the Environment. *Geosystem Engineering*, 14(1), 35–42. <https://doi.org/10.1080/12269328.2011.10541328>.
- Çiçekçi, A., Dönmez, B., Kavcı, E., ve Laçın, Ö. (2020). Malahit yeşilinin şeftali çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 103-111. <https://doi.org/10.33484/sinopfb.701059>.
- Dubinin, M.M., & Radushkevich L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem.*, 55, 331-333.
- Dastmalchi, S., Rashidi M., & Rassi M. (1995). Simultaneous determination of the pKa and octanol/water partition coefficient (Pm) of acetaminophen. *J Sch Pharm Med Sci Univ Tehran*, 4, 7-14.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci.*, 93(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Faycal, D., & Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem Eng J.*, 189–190, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059>.
- De Franco, M.A.E., De Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., De Pelegrini Soares, R., & Feris, L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*, 161, 947-956. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>.
- Ekici, H. S. (2007). Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) giderimi. [Yüksek Lisans Tezi], Fırat Üniversitesi.
- Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., & Ismaiel, A.M. (2014). Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5, 1667-1681. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.517157>.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- Fernández, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R., & Cukierman, A.L. (2014). Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products*, 62, 437-445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>.

- Ferreira, R.C., De Lima, H.H.C., Cândido, A.A., Junior, O.M.C., Arroyo, P.A., & De Carvalho, K.Q. (2015). Adsorption of paracetamol using activated carbon of dende and babassu coconut mesocarp. *Int. J. Biol. Biomol. Agric. Food. Biotechnol. Eng.*, 9, 717–722.
- Femina Carolin, C., Senthil Kumar, P., ... Janet Joshiba, G. (2021). Analysis and removal of pharmaceutical residues from wastewater using membrane bioreactors: a review. *Environ Chem Lett.*, 19, 329–343. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01068-9>.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H., & Imamoglu, M. (2012). Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *J.Chem. Eng. Data*, 57(10), 2733–2743. <https://doi.org/10.1021/je300597u>.
- Galhetas, M., Mestre, A., Pinto, M.L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., & Carvalho A.P. (2014). Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 240, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.067>.
- Gassie, L.W., & Englehardt, J.D. (2017). Advanced oxidation and disinfection processes for onsite net-zero greywater reuse: A review. *Water Research*, 125, 384–399. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.062>.
- Ho, Y.S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem Eng. J.*, 70, 115–124.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Luthoft, H.C., & Jorgensen, S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment — A review. *Chemosphere*, 36(2), 357–393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8).
- Hameed, B.H., & El-Khaiary, M.I. (2008). Equilibrium, kinetics and mechanism of Malachite Green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.105>.
- Hashemian, S., Salari, K., & Yazdi, Z. A. (2014). Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1892–1900. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009>.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J., & Gamal El-Din M. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A review, *Ozone Science and Engineering*, 28, 353–414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>.
- Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., Erto, A., & Musmarra, D. (2015). A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. *Chem. Eng. J.*, 227, 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.097>.

- İdris, N. N., Hamidon, T. S., Abdullah, N. S., Suryanegara, L., & Hussin M.H. (2022). Potential of oil palm frond cellulose nanocrystals-activated carbon hydrogel beads for the removal of paracetamol from aqueous media. *Cellulose*, 29, 1583-1607. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04379-4>.
- Jaroniec, M., & Choma J. (1986). Characterization of heterogeneity of activated carbons by utilizing the benzene adsorption data. *Materials Chemistry and Physics*, 15(6), 521-536. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90058-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90058-1).
- Kümmerer, K. (2001). Introduction : Pharmaceuticals in the Environment. *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (3th ed., 1-8). Springer.
- Küçükgül, E.Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.
- Kabak, H., & Başbüyük, M. (2008). Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi. [Doktora Tezi], Çukurova Üniversitesi.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>.
- Kutluay, S. (2019). Benzen uçucu organik bileşiğinin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(4), 1432-1445.
- Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Robert Sehlén, R., & Bester, K. (2020). Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*, 731, 139064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139064>.
- Köklü, R., & İmamoğlu, M. (2022). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by activated carbon prepared from orange peel using zinc chloride. *Membrane and Water Treatment*. 13(3), 129-137. <https://doi.org/10.12989/mwt.2022.13.3.129>.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar*, 24,1-39.
- Lewinsky, A.A. (2007). *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis* (1st ed.). Nova Science Publishers.
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., & Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.10.011>.

- Llado, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., & Dorado, A.D. (2015). Role of Activated Carbon Properties in Atrazine and Paracetamol Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Process Safety and Environment Protection*, 95, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.013>.
- Lawal, Am., & Muhammad, A. (2019). Equilibrium studies on batch adsorption of alizarin red in aqueous solution using activated carbons derived from orange peels. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 23 (5), 889-893.
- Lima, D.R. Hosseini-Bandegharai, A., Thue, P.S., Lima, E.C. de Albuquerque, Y.R., dos Reis, G.S. et al. (2019), "Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids Surf*, 583, 123966. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966>.
- Metcalf, C.D., Koenig, B. Bennie, D.T., & Servos, M., 2004. Occurrence of Neutral and Acidic Drugs in the Effluents of Canadian Sewage Treatment Plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(12), 2872-80. <https://doi.org/10.1897/02-469>.
- Mestre, A.S., Bexiga, A.S., Proenc, M., Andrade, M., Pinto, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M., & Carvalho, A.P. (2011). Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 102 (17) 8253–8260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.024>.
- Monal, D., Uttiya, D., Saurav, M., Suparna, B., Remanisha, K., & Ratan, B. (2015). Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *International Journal of Environmental Sciences*, 6(2):270-281. <http://dx.doi.org/10.6088/ijes.6031>.
- Moussavi, G., Hossaini, Z., & Pourakbar, M. (2016). High-rate adsorption of acetaminophen from the contaminated water onto double-oxidized graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, 287, 665-673. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.025>.
- Nourbakhsm, M., Sağ, Y., Özer, D., Aksu Z., Kutsal, T., & Çağlar, A. (1993). A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochemistry*, 29(1), 1-5. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(94\)80052-9](https://doi.org/10.1016/0032-9592(94)80052-9).
- Nakada, N., Toshikatsu, T., Hiroyuki, S., Kentaro, K., & Hideshige, T. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, 40(17), 3297-3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.039>.
- Nam, S.W., Choi, D.J., Kim, S.K., Her, N., & Zoh, K.D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 270, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>.

- Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S.K., Kermanshahi-pour, A., Verma, M.P., & Surampalli, R.Y. (2018). Removal of pharmaceutical compounds in water and wastewater using fungal oxidoreductase enzymes. *Environmental pollution*, 234, 190-213. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.060>.
- Nourmoradi, H., Moghadam, K.F., Jafari, A., & Kamarehie, B. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6807-6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>.
- Nguyen, D., Tran, H., Juang, R., Dat, N., Tomul, F., Ivanets, A., Woo, S., Hosseini-Bandegharai, A., Nguyen, V., & Chao, H. (2020). Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104408. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104408>.
- Natarajan, R., Banerjee, K., Kumar, P.S., Somanna, T., Tannani, D.B., Arvind, V., Raj, R., Vo, D.N., Saikia, K., & Vaidyanathan, V.K. (2021). Performance study on adsorptive removal of acetaminophen from wastewater using silica microspheres: Kinetic and isotherm studies. *Chemosphere*, 272, 129896. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129896>.
- Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2017). Adsorptive transfer of methylene blue from aqueous solutions to hazelnut husk carbon activated with potassium carbonate. *Desalination and Water Treatment*, 94, 236–243. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21582>.
- Özer, E.T. (2020). Aktif karbon ile sulu çözeltilerden amoksisilin giderimi: kinetik ve denge çalışmaları”, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 18, 833-839.
- Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2022). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by pumpkin peel biochar prepared using phosphoric acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02832-3>.
- Özer, Ç. and İmamoğlu, M. (2022), “Isolation of nickel(II) and lead(II) from aqueous solution by sulfuric acid prepared pumpkin peel biochar”, *Analytical Letters*. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2078981>.
- Polanyi M. (1932). Section III- Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Transactions of the Faraday Society*, 28, 316–333.
- Pérez-Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E.M., Ferrer I., & Fernández-Alba, A.R. (2005). Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environ. Sci. Technol.*, 39(21), 8300-8306. <https://doi.org/10.1021/es050794n>.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., & Kalibantonga, P. D. (2006). Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, 19(5), 463–470.

- National Center for Biotechnology Information. (2021). PubChem Compound Summary for CID 1983, Acetaminophen. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaminophen> adresinden 15 Mayıs 2021 tarihinde alınmıştır.
- Parades Laverde M., Salamanca M., Silva Agredo J., Manrique Losada L., & Torres Palma R.A. (2019). Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*oryza sativa*) and coffee (*coffea arabica*) husk: Effect of activating agent, activation temperature and analysis of physical-chemical interactions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103318>.
- Qin, Q., Chen, X., & Zhuang, J. (2015). The fate and impact of pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils irrigated with reclaimed water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(13), 1379–1408. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.955628>.
- Roberts, P.H., & Thomas, K.V. (2006). The Occurrence Of Selected Pharmaceuticals in Wastewater Effluent And Surface Waters Of Lower Tyne Catchment. *Sci. Total Environ.*, 356, 143-153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.031>.
- Rekhate, C.V., & Srivastava, J.K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 1-85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>.
- Sönmez, G., & Işık, M. (2013). Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Giderimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(1), 68-73.
- Shrestha, S., Son, G., Lee, S.H., & Lee, T.G. (2013). Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber. *Chemosphere*, 92(8), 1053–1061. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.068>.
- Szymonik, A., Lach, J., & Malińska, K. (2017). Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 24(1), 65-85. <https://doi.org/10.1515/eces2017-0006>.
- Streit, A.F., Collazzo, G.C., Druzian, S.P., Verdi, R.S., Foletto, E.L., Oliveira, L.F., & Dotto, G.L. (2020). Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. *Chemosphere*, 128322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>.
- Sajid, M., Bari, S., Rehman, M.S.U., & Ashfaq, M. (2022). Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from Cannabis sativum Hemp. *AEJ- Alexandria Engineering Journal*, 61(1). <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.12.060>.
- Saied, M.E., Shaban, S.A., Mostafa, M.S., & Abo El Naga, A.O. (2022). Efficient adsorption of acetaminophen from the aqueous phase using low-cost and renewable adsorbent derived from orange peels. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02541-x>.

- Şengül, F., & Küçükgül, E. Y. (1990). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler (2.Baskı). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları.
- Temkin, M., & Pyzhev, V. (1940). Recent Modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 217–222.
- Tunç M.S., Yıldız B., & Taşar Ş. (2021). Odun talaşından türetilen aktif karbon ile sulu çözeltiden parasetamolün uzaklaştırılması: Tepki yüzeyi metodolojisi kullanılarak proses optimizasyonu. *Kimya Mühendisliği İletişimi*.
- Usanmaz, S., Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2021). Removal of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by hazelnut husks carbon activated with phosphoric acid. *Desalination and Water Treatment*, 227, 300–308. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27303>.
- Villaescusa I., Fiol N., Poch J., Bianchi A., & Bazzicalupi C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of p–p interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270 (1-3) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>.
- Wei, Q., Chen, Z., Cheng, Y., Wang, X., Yang, X., & Wang, Z. (2019). Preparation and electrochemical performance of orange peelbased-activated carbons activated by different activators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 574(5), 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.065>.
- Wong S., Lim, Y., Ngadi, N., Mat, R., Hassan, O., Inuwa, I., Mohamed, N., & Low, J. (2018). Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Powder Technol*, 338, 878–886. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.075>.
- Xia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., Ahmad, N. M., Cheema, W. A., & Zhu, S. (2019). Removal of Hg(II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles. *RSC Advances*, 9(36), 20941-20953. <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA01924C>.
- Zhou, X., Yi, H., Tang, X., Deng, H., & Liu, H. (2012). Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 399-404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.013>.
- Zarroug, M., Souissi, S. N., Menéndez, J. A., Calvo, E. G., & Quederni, A. (2022). Fast production of activated carbon from pomegranate peels by combining microwave heating and phosphoric acid activation for paracetamol adsorption. *Environmental Engineering Science*, 39, 441-452. <https://doi.org/10.1089/ees.2021.0125>.
- Zhu, R., Yu, Q., Li, M., Zhao, H., Jin, S., Huang, Y., Fan, J., & Chen, J. (2021). Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105905. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105905>.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : İrem KONUK AKÇA

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : 2022, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021 yılından günümüze Sakarya Büyükşehir Belediyesi bünyesinde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

