



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SULARDAKİ ANTI-DEPRESANLARIN
MAGNETİK NANOPARTİKÜLLER İLE
GİDERİMİ**

Sabriye Büşra GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2020

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sabriye Būşra GÜNEŞ tarafından hazırlanan “**Sulardaki Anti-Depresanların Magnetik Nanopartiküller İle Giderimi**” adlı tez çalışması 31/12/2020 tarihinde aşığıdaki jüri tarafından oy birliğı / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

.....

Danışman

Prof. Dr. Senar AYDIN

.....

Üye

Doç. Dr. Fatma BEDÜK

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 191319014 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Sabriye Büşra GÜNEŞ

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULARDAKİ ANTI-DEPRESANLARIN MAGNETİK NANOPARTİKÜLLER İLE GİDERİMİ

Sabriye Büşra GÜNEŞ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Senar AYDIN

2020, 98 Sayfa

Jüri

Danışman Prof. Dr. Senar AYDIN

Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

Doç. Dr. Fatma BEDÜK

Çalışmada, sulardaki anti-depresan bileşiklerinin sentezlenen magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri ile giderimi araştırılmıştır. Carbamazepine, diazepam, lorazepam ve paroxetine bileşiklerinin Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon kapasitesi inceledikten sonra deneysel çalışmalara model bileşik olarak carbamazepine ile devam edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde optimum giderim şartlarının tespit edilebilmesi için magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin hazırlanmasında kullanılan kırmızı çamur miktarı, pH, temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Carbamazepine'nin sudan etkin bir şekilde giderimi için magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan kırmızı çamur miktarı 1 g, çözelti pH değeri 6.5, temas süresi 30 dakika, nanopartikül dozu 1 g/L, sıcaklık 25 °C olarak tespit edilmiştir. Nanopartiküller kimyasal rejenerasyondan sonra üç defa kullanılmış ve sorpsiyon kapasitesi ve magnetik ayrılabilirliğinin değişmediği görülmüştür. Kinetik çalışma sonuçları yalancı ikinci derece kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. Nanopartiküller ile carbamazepine bileşiği adsorplama kapasitesi 90.9 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini Langmuir izoterm modeline kıyasla daha iyi tanımladığını göstermiştir. Freundlich izoterm modeli n değeri 0.94, K_F değeri ise 59.9 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Carbamazepine, diazepam, lorazepam ve paroxetine bileşiklerinin Fe_3O_4 nanopartikülleri ile giderim verimi %80 ile %97 arasında elde edilmiştir. Gerçek atıksu örnekleri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda giderim verimi üzerine önemli bir matriks etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Magnetik olarak ayrılabilen kırmızı çamur nanopartiküllerinin sudaki anti-depresanların giderimi için verimli bir şekilde adsorbent olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. Adsorban olarak kullanımından sonra sudan ayrılması zor olan kırmızı çamur, magnetik nanopartiküller haline dönüştürülerek kullanılması çalışmanın en önemli avantajını oluşturmaktadır. Ayrıca optimum giderim şartlarının suyun doğal pH değerinde ve ortam sıcaklığında elde edilmesi ekonomik olması açısından avantaj sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, anti-depresan, atıksu, kırmızı çamur, nanopartikül

ABSTRACT

MS THESIS

**REMOVAL of ANTI-DEPRESSANTS in WATERS by MAGNETIC
NANOPARTICLES**

Sabriye Büşra GÜNEŞ

**NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Senar AYDIN

2020, 98 Pages

Jury

Advisor Prof. Dr. Senar Aydın

Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

Assoc. Prof. Dr. Fatma BEDÜK

Abstract yaz

Keywords: Adsorption, anti-depressant, nanoparticles, red mud, wastewater

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca yardımcı olan, tecrübesini, bilgisini, desteğini, anlayış ve hoşgörüsünü esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Danışmanım Prof. Dr. Senar AYDIN'a, kaynak konusunda desteğini esirgemeyen sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Arzu ULVİ'ye çok teşekkür ederim.

Her zaman ve her durumda arkamda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sabriye Büşra GÜNEŞ
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	1
1.2 Çalışmanın Önemi	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1 Farmasötikler Hakkında Genel Bilgi	3
2.2 Farmasötiklerin Grupları ve Tüketimleri	6
2.3 Farmasötik Bileşiklerin Vücutta İzlediği Yol	10
2.4 Farmasötiklerin Çevre ve Alıcı Ortamda Davranışı	12
2.5 Anti-Depresanlar Hakkında Genel Bilgiler	15
2.5.1 Anti-depresan Türleri.....	16
2.6 Anti-depresanların Çevresel Ortamlardaki Konsantrasyonları.....	17
2.7 Farmasötiklerin Sulardan Giderim Metodları.....	20
2.7.1 Koagülasyon ve Flokülasyon.....	21
2.7.2 Ozonlama	23
2.7.3 Membran Filtrasyon.....	24
2.7.4 Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz	26
2.7.5 Adsorpsiyon	27
2.8 Sulardan Farmasötik Giderimine İlişkin Yapılmış Bazı Çalışmalar	37
2.9 Kırmızı Çamur ve Kullanım Alanları	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM	48
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	48
3.2 Kırmızı Çamur Hazırlanması.....	49
3.3 Magnetik Fe ₃ O ₄ -Kırmızı Çamur Nanopartikül Sentez ve Karakterizasyonu	49
3.4 Kullanılan Atıksu Örnekleri.....	51
3.5 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	52
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	54
4.1 Anti-Depresanlar İçin Tespit Edilen Analitik Parametreler	54
4.2 Fe ₃ O ₄ -Kırmızı Çamur Nanopartiküllerinin Belirlenen Anti-Depresanlar İçin Adsorpsiyonu	57
4.3 Fe ₃ O ₄ Nanopartikülü, Kırmızı Çamur ve Fe ₃ O ₄ /Kırmızı Çamur Nanopartikülleri İle Carbamazepine Adsorpsiyonu	58

4.4	Sentezlenen Fe ₃ O ₄ /Kırmızı Çamur Nanopartikülündeki Kırmızı Çamur Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.....	59
4.5	pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	60
4.6	Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	60
4.7	Nanopartikül Dozunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	61
4.8	Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	62
4.9	Gerçek Sulara Uygulanabilirlik	63
4.10	Rejenerasyon ve Yeniden Kullanım	64
4.11	Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	65
4.12	Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	67
4.13	Elde Edilen Sonuçların Literatür İle Değerlendirilmesi	70
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	73
6.	KAYNAKLAR	75
	ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Farmakolojik özelliklerine göre farmasötik sınıflandırılması (Savcı, 2010)....	3
Şekil 2.2. Farmasötik kimyasalların doğadaki kaynakları ve akıbeti (İAT: İçmesuyu Arıtma Tesisi, AAT: Atıksu Arıtma Tesisi) (Petrovic ve ark., 2003; Mompelat ve ark., 2009).....	5
Şekil 2.3. Farmasötik maddelerin global ölçekteki bulunuşu (Weber ve ark. 2014; Aus der Beek ve ark. 2016).....	7
Şekil 2.4. Tedavi gruplarına göre kutu bazında tüketim değerleri (İEİS).....	8
Şekil 2.5. Türkiye’de Anti-depresan ve Anti-psikotik Tüketimi (kutu bazında).....	9
Şekil 2.6. Membranlardan ilaçların geçişleri (Whalen, 2015).....	11
Şekil 2.7. Farmasötiklerin dağılımı (Whalen, 2015).....	11
Şekil 2.8. Çevredeki su ortamlarında farmasötiklerin yayılımı (Halling ve ark., 1998; Yasojima ve ark., 2006).....	13
Şekil 2.9. Farmasötiklerin çevre ortamında davranışı (Mackul’ak ve ark., 2019).....	15
Şekil 2.10. Bayer Prosesi (Acar, 1997).....	43
Şekil 3.1. Sıvı kromatografi kütle spektrometre dedektörü (Agilent).....	49
Şekil 3.2. Magnetik nanopartikül sentez düzeneği.....	50
Şekil 3.3. Konya atıksu arıtma tesisi akım şeması (URL-6).....	52
Şekil 4.1. Optimum HPLC-MS şartlarında anti-depresan bileşikler standart kromatogram.....	56
Şekil 4.2. Anti-depresan bileşiklerinin Fe ₃ O ₄ -kırmızı çamur nanopartikülleri ile giderimi.....	57
Şekil 4.3. Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri, kırmızı çamur ve Fe ₃ O ₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ile carbamazepine bileşiğinin adsorpsiyonu.....	58
Şekil 4.4. Sentezlenen Fe ₃ O ₄ /kırmızı çamur nanopartikülündeki kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisi.....	59
Şekil 4.5. pH’ın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	60
Şekil 4.6. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	61
Şekil 4.7. Nanopartikül dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.8. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	63
Şekil 4.9. Gerçek atıksu örnekleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonuçları.....	64
Şekil 4.10. Magnetik Fe ₂ O ₃ -kırmızı Çamur nanopartiküllerinin rejenerasyonu.....	65
Şekil 4.11. Langmuir izoterm eğrisi.....	66
Şekil 4.12. Freundlich izoterm eğrisi.....	67
Şekil 4.13. Pseudo-first order kinetik modeli.....	68
Şekil 4.14. Pseudo-second order kinetik modeli.....	69
Şekil 4.15. Magnetik Fe ₃ O ₄ /kırmızı çamur nanopartikülü üzerine Carbamazepine bileşiğinin partikül içi difüzyon kinetik eğrisi.....	70

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Yüzeysel sularda tespit edilen psikiyatri ilaçları (ng/L).....	18
Çizelge 2.2. Hastane ve atıksu tesisi giriş sularında tespit edilen anti-depresan ilaçlar .	19
Çizelge 2.3.Bazı mikro kirleticilerin koagülasyon-flokülasyon prosesinde giderimi (Suarez ve ark., 2009)	22
Çizelge 2.4.Ozonlama sırasında bazı mikro kirleticilerin uzaklaştırılması (Luo ve ark., 2014)	23
Çizelge 2.5. Membran işlemleri sırasında bazı mikro kirleticilerin uzaklaştırılması (Jermann ve ark., 2009; Yangali-Quintanilla ve ark, 2011)	25
Çizelge 2.6. Dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri	32
Çizelge 2.7.Sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modellerinin mukayese edilmesi (Volesky, 2001)	34
Çizelge 2.8. Adsorpsiyon işlemi sırasında bazı mikro kirleticilerin uzaklaştırılması (Kovalova ve ark., 2013; Grover ve ark., 2011)	41
Çizelge 2.9. Kırmızı Çamurun Kimyasal İçeriği (Özgün, 2012).....	44
Çizelge 3.1. Adsorpsiyon sırasında kullanılan atıksu numuneleri fiziko-kimyasal özellikleri	52
Çizelge 4.1. Anti-depresan bileşikleri için analitik parametreler	55
Çizelge 4.2. Langmuir and Freundlich izoterm parametreleri	67
Çizelge 4.3. Pseudo-first order ve pseudo-second order kinetic modelleri için sabitler	69
Çizelge 4.4. Farklı farmasötik bileşiklerin farklı adsorbentlerle giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μg : Mikrogram
 μmol : Mikromol
 μm : Mikrometre
g: Gram
kg: Kilogram
l: Litre
 m^3 : Metreküp
mg: Miligram
mL: Mililitre
mm: Milimetre
dk: Dakika
rpm: Dakikadaki devir sayısı
ppm: Milyonda bir birim
mmol: Milimol
 m^2 : Metrekare
kcal: Kilokalori
K: Kelvin
J: Joule

Kısaltmalar

AAT: Atıksu Arıtma Tesisi
Al: Alüminyum
 Al_2O_3 : Alüminyum Oksit
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: Alüminyum Sülfat
As: Arsenik
BET: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BAC: Biyolojik Aktif Karbon
BV: Yatak Hacmi
CaO: Kalsiyum Oksit
CBZ: Carbamazepine
 CO_2 : Karbondioksit
DCF: Diklofenak
DEHB: Hiperaktivite Bozukluğu
DZP: Diazepam
Fe: Demir
 FeCl_3 : Demir(III) Klorür
 Fe_2O_3 : Demir (III) Oksit
FLU: Fluoxetine
FTIR: Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
GAC: Granül Aktif Karbon
HCl: Hidroklorik Asit

H₂O₂: Hidrojen Peroksit
H₂S: Hidrojen Sülfür
HPLC-MS: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi- Kütle spektrometresi
HRT: Hidrolik Bekletme Süresi
IMS: Uluslararası Pazarlama Servisi
İAT: İçme Suyu Arıtma Tesisi
İBP: İbuprofen
İEİS: İlaç Endüstrisi İşverenler Sendikası
K₂O: Potasyum Oksit
KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KP: Ketoprofen
LZP: Lorazepam
MAOI: Monoamin Oksidaz İnhibitörleri
MBR: Membran Biyoreaktör
MIER: Manyetik İyon Değişirme Reçinesi
MgO: Magnezyum Oksit
Mn: Manganez
Na₂O: Sodyum Oksit
NaOH: Sodyum Hidroksit
NASSA: Noradrenalin Ve Spesifik Serotoninerjik Anti-Depresanlar
NF: Nano filtrasyon
NP: Nanopartikül
NPX: Naproksen
NSAİD: Nonsteroid Antiinflamatuvar İlaç
O₃: Ozon
OKB: Obsesif Kompulsif Bozukluk
OXZ: Oxazepam
P: Fosfor
PAC: Toz Aktif Karbon
PAR: Paroxetine
PPhA: Fosforlanmış Mikro Gözenekli Adsorbanlar
PTSD: Travma Sonrası Stres Bozukluğu
RO: Ters Ozmos
S: Kükürt
SDZ: Sülfadiazin
SEC: Yüzey Değişim Kapasitesi
SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO₂: Silikon Dioksit
SİL: Sildenafil Sitrat
SMX: Sülfametoksazol
SNRI: Serotonin Ve Noradrenalin Geri Alım İnhibitörleri
SRT: Çamur Yaşı
SSRI: Seçici Serotonin Geri Alım İnhibitörleri
TCA: Trisiklik Anti-depresanlar
TGA: Termogravimetrik Analiz
Ti: Titanyum
TiO₂: Titanyum Dioksit
TOC: Toplam Organik Karbon
UF: Ultra Filtrasyon
UV: Ultra Viyole

VSM: Değer Akışı Haritalama
XRD: X Işını



1. GİRİŞ

Farmasötikler hastalıkları önlemek, teşhis veya tedavi etmek, organik fonksiyonları modifiye etmek, düzeltmek ve geliştirmek için dünya çapında insanlar tarafından kullanılan aktif maddelerdir. Farmasötikler farklı fiziko-kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip 4000'den fazla molekül içerirler (Beausse, 2004). Son yıllarda farmasötik kullanımının artmasıyla araştırmalar bu konu üzerine yoğunlaşmıştır. Farmasötikler vücutta tam olarak biyolojik parçalanmaya uğramazlar ve kanalizasyon yoluyla arıtma tesislerine ulaşırlar. Farmasötiklerin ayrı bir sistemde toplanması şu an için mümkün değildir. Farmasötikler de evsel atıksularla birlikte arıtma tesislerine iletilirler. İçerikleri ve kimyasal özellikleri bakımından farmasötiklerin konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilmeleri mümkün değildir. Bu sebeple de alıcı ortamlara ulaşmaktadırlar. Son zamanlarda içme sularında da yüksek seviyelerde farmasötik bileşik kalıntıları tespit edilmektedir.

Antibiyotiklerin giderimi amacıyla çeşitli teknolojilerin uygulandığı bilinmektedir (Karaalp, 2010). Ozonlama, klorlama, UV radyasyonu, nanofiltrasyon ve ters ozmos ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri arıtım prosesleri ikincil çıkış suyundan antibiyotiklerin giderimleri için uygulanmaktadır. Su ve arıtılmış atıksudan ozonlama ile antibiyotiklerin giderimi etkilidir ancak antibiyotiklerin aktif ve dirençli ürünlere dönüşmesi endişe vericidir. Benzer şekilde, klorlama ile arıtılan farmasötikler için önemli bir endişe ana ürünlerden daha toksik olan klorlu yan ürünlerin oluşumudur.

1.1 Çalışmanın Amacı

Sularda ve atıksularda yaygın olarak tespit edilen anti-depresan ilaçların kesikli adsorpsiyon prosesi ile sulardan gideriminin araştırılması çalışmanın başlıca amacıdır. Bu çalışmada, atık bir materyal olan kırmızı çamurdan hazırlanan magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri kullanılarak adsorpsiyon prosesini etkileyen adsorban dozu, sıcaklık, pH, temas süresi gibi parametrelerin etkisi belirlenerek anti-depresanların su ortamından optimum giderim şartları tespit edilmiştir. Adsorpsiyon hızı ve verimi ile ilgili sonuçlara ulaşmak amaçlı adsorpsiyon kinetik çalışmaları, adsorbat ve adsorben arasındaki adsorpsiyonu yöneten fenomen hakkında bilgi edinmek için ise adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Tespit edilen optimum adsorpsiyon şartları gerçek atıksulara uygulanarak giderimin verimliliği değerlendirilmiştir.

1.2 Çalışmanın Önemi

Son yıllarda artan farmasötik kullanımı çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Farmasötikler kullanımları sonucu metabolitler halinde atık olarak atıksu arıtma tesislerine gelirler ancak konvansiyonel proseslerin kullanıldığı atıksu arıtma tesisleri farmasötik bileşiklerin gideriminde yetersiz kalmaktadır. Tesisler genellikle askıda katı madde, organik madde, azot, fosfor gibi konvansiyonel kirleticileri gidermek için dizayn edilmişlerdir. Farmasötikler alıcı ortamlara deşarj sonucu veya arıtma çamuruna geçerek çevresel problemlere sebep olabilirler. Çalışma kapsamında, atıksulardaki anti-depresan ilaçların (Carbamazepine, Diazepam, Lorazepam, Paroxetine) belirlenen hedef bileşik kullanılarak magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri ile giderimi araştırılmıştır. Atık bir materyalden elde edilen magnetik adsorbanın kullanılabilirliğinin tespit edilmesi projenin önemli çıktıları arasındadır. Ayrıca sonuçların atıksularından anti-depresan giderimi için gerçek boyutta kullanılabilirliğinin araştırılması projenin önemli çıktısıdır.

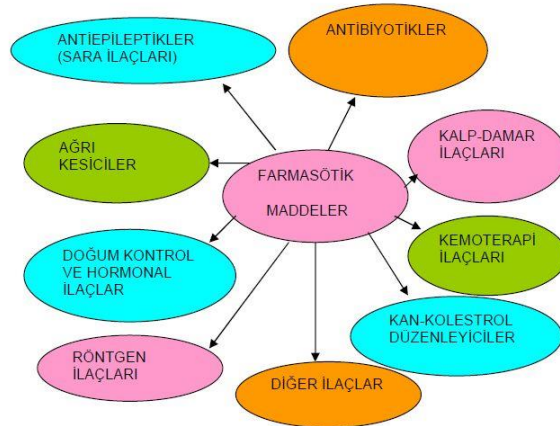
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Farmasötikler Hakkında Genel Bilgi

Farmasötik maddeler, bir hastalığın tanısı, tedavisi veya semptomlarının azaltılması ve hastalıklardan korunmak amacıyla hastaya uygulanan doğal veya sentetik etken maddelerdir (Savcı, 2010). Farmasötikler, hedef organizmalar üzerinde belirli fizyolojik etkilere sahip olacak şekilde tasarlanmışlardır. Farmasötiklerin hedef organizmalara etkisi çoğunlukla organizmanın yapısına ve organizmanın metabolik ve biyolojik karakterine bağlıdır.

Farmasötik kimyasalların kullanımının her geçen gün artan miktarları neticesinde bu kimyasalların ekosisteme girdisi, hem insan hem de çevre üzerine etkilerinin araştırılması giderek daha da önem kazanmaktadır. 1990'lı yılların sonlarında mikrokirletici yapıda farmasötik kimyasallar konusunda yoğun olarak çalışmalara başlanmıştır (Taş, 2017).

Genel olarak farmasötikler farmakolojik özelliklerine, kimyasal yapılarına, etki ettiği bölgeye ve hedef sisteme göre sınıflandırılırlar. Şekil 2.1'de farmakolojik özelliklerine göre yapılan farmasötik sınıflandırması görülmektedir (Savcı, 2010).



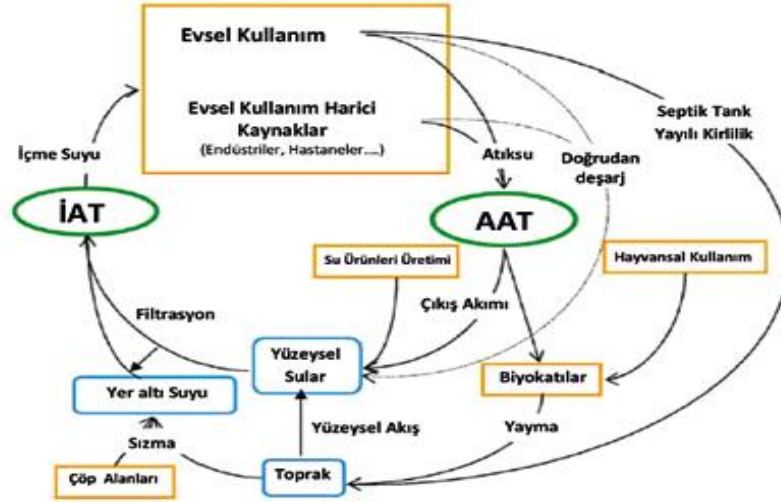
Şekil 2.1. Farmakolojik özelliklerine göre farmasötik sınıflandırılması (Savcı, 2010)

Dünya çapında reçeteli ve reçetesiz ilaçlar yılda binlerce ton tüketilmektedir. Reçetesiz olarak yapılan satışlara ilaveten bu kimyasalların deşarjı ile ilgili herhangi bir kısıtlama olmamasından ötürü farmasötikler sucul ortamlara kontrolsüz bir şekilde bırakılmaktadır. Farmasötik olarak aktif kimyasalların birçoğu kullanımları sonrasında değişime uğramadan kanalizasyon sistemi yoluyla atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Zhang ve ark., 2008). Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda

farmasötik maddelerin yüzey ve yeraltı sularında geniş bir dağılım gösterdiği görülmüştür (Petrovic ve ark., 2010). Yüzeysel sularda, yeraltı sularında ve içme sularında 150'den fazla farmasötik madde tespit edilmiştir (Benotti ve ark., 2009). Ancak son zamanlarda bu bileşikler ile ilgili endişenin artmasının asıl nedeni;

- Farmasötik maddelerin bioaktif maddeler olmaları, doğada uzun süre bozulmadan kalabilmeleri ve yapıları gereği sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması, bu sebeple canlılar üzerine olumsuz potansiyel etkilerinin olması,
- Kullanımlarının sürekli olması ve dünya çapında günden güne artması,
- Birden çok farmasötik maddenin alıcı ortamlarda birlikte bulunmaları halinde nasıl etkileşeceklerinin bilinmemesi,
- Farmasötik maddelere uzun süre, düşük dozlarda maruz kalındığında ne çeşit etkiler göstereceğinin bilinmemesi ve toksik etkilerinin çok düşük konsantrasyonlarda bile görülebildiğinin ortaya çıkmasıdır (Ginebreda ve ark., 2010; Halling-Sorensen ve ark., 1998; Vergili ve ark., 2005).

Farmasötikler kullanımları sonucunda çeşitli yollardan çevreye karışmaktadır. Çevre ekosisteminde döngü halinde farmasötik kalıntılara rastlanabilir. Farmasötikler insan vücudu tarafından kullanıldıktan sonra atık metabolitleri olarak atılırlar. Atılan metabolitler farmasötiklerin türüne, yapısına göre değişiklik göstermektedir. Her bir farmasötikte atılım türü farklılık gösterir. Kimi farmasötikte ilacın büyük bir kısmı kullanılmadan atılırken kiminde bu durum daha tersine yöner. Örnek olarak yutulan bir ibuprofen dozunun yaklaşık %15'i ana bileşik formunda atılırken amoksisilin insan vücudundan %80-90 oranında atılır. Birçok farmasötiklerin atılım yolu idrar veya dışkı yoluyla olmaktadır. Atıldıktan sonra arıtma tesislerine verilmektedir. Ancak tesisler farmasötik giderimi için tasarlanmamaktadır. Bu sebeple tesiste farmasötik giderimi etkili bir şekilde yapılmadan alıcı su ortamlarına verilmektedir. Alıcı ortamlara farmasötik kalıntıları sadece atıksulardan gelmez. İlaçların yanlış yöntemler kullanılarak imha edilmesi, tarımsal çalışmalar ve endüstriyel çıkışlar gibi sebeplerden de yüzey sularına farmasötik karışmaktadır. Farmasötiklerin kaynakları ve doğadaki akıbeti Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Farmasötik kimyasalların doğadaki kaynakları ve akıbeti (İAT: İçmesuyu Arıtma Tesisi, AAT: Atıksu Arıtma Tesisi) (Petrovic ve ark., 2003; Mompelat ve ark., 2009)

Farmasötikler kullanıldıktan sonra oluşan atıkları çevrede birçok unsuru etkilemektedir. Bunlar yüzey suyu, yeraltı suyu, içme suyu gibi ortamlardır. Atıksu arıtma tesisleri farmasötikleri ve metabolitlerini tam olarak parçalayamaz ve bu bileşikler atıksu içerisinde bulunur veya arıtma çamuru tarafından emilir. Bu suların veya çamurların tarımda kullanılmasıyla bu gibi alanlarda da karşımıza farmasötik atıkları çıkabilir. Farmasötikler bu gibi sebeplerle çevre ortamında izlenen ve izlenilmesi gereken maddelerdir.

Hastanelerden kaynaklanan atıksular da farmasötik kimyasalları yoğun bir şekilde içermektedir. Bütün bu kaynaklardan doğaya kontrolsüz bir şekilde salınan farmasötik kimyasallar önemli bir kirlilik kaynağı olmaktadır. Günümüzde devam eden çalışmalarda farmasötik kimyasalların konsantrasyonlarının tüm dünyadaki su kaynaklarında giderek artış gösterdiği ve önemli bir kirlilik kaynağı oluşturduğu tespit edilmiştir. Çevreye giren ilaçların miktarları, farmasötiklerin kökeni, metabolizmaları, metabolitlerin ve dönüşüm ürünlerinin sudaki organizmalar üzerindeki etkileri ve bunların kalıcılığı veya bozunabilirliği hakkında hala bilgi eksikliği vardır. Bu kimyasallar acil eylem planı oluşturulması gereken kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır.

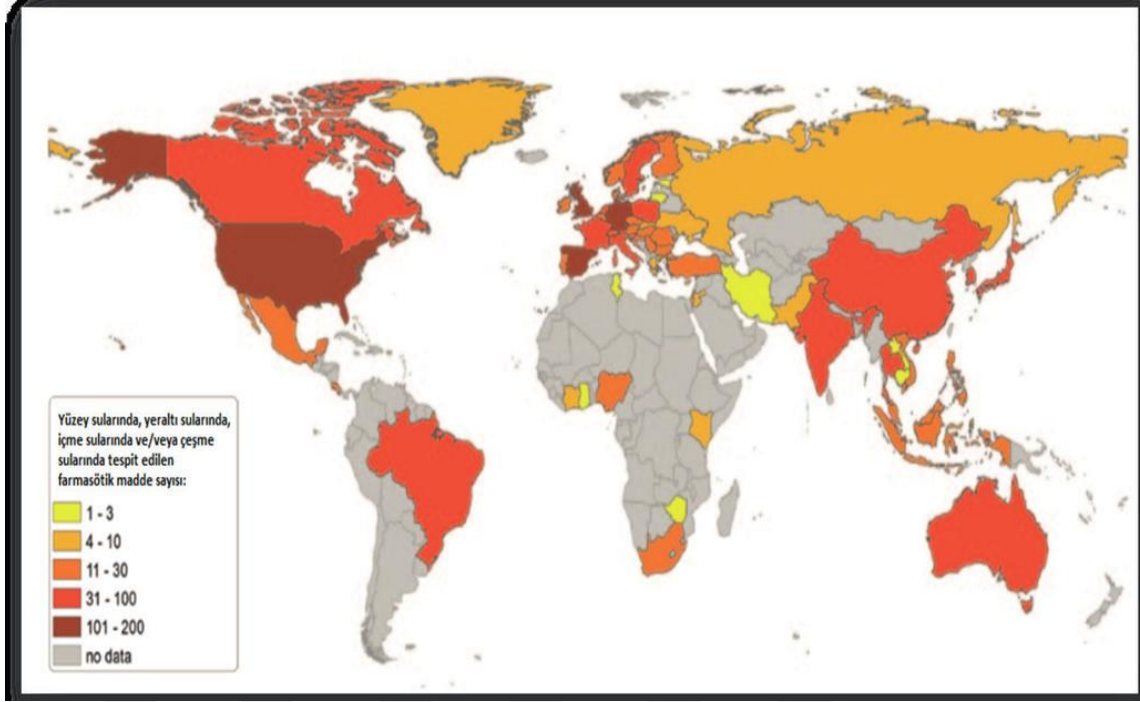
Son yıllardaki çalışmalarda farmasötiklerin sadece tatlı su kaynaklarında değil, aynı zamanda deniz ekosistemi üzerinde de olumsuz etkisinin olduğu gösterilmiştir (Taş, 2017). Özellikle sahil bölgelerinde, tatil alanlarında yoğun nüfusun olduğu

bölgelerde insanlar tarafından kullanılan farmasötikleri ihtiva eden atıksuların kontrolsüz deşarjı neticesinde deniz ekosistemi de kirlenmektedir (Taş, 2017).

Su ortamlarında bulunan farmasötik konsantrasyonları ilk aşamada doğrudan insan sağlığını etkileyecek düzeyde değildir. Ancak birikme etkisi göstermesi ya da hedef olmayan canlılar üzerindeki olumsuzlukları farmasötik atıkları tehlikeli bir hale getirmektedir. Farmasötikler deniz canlılarında ve balıklarda akut etki gösterebilmektedir. Kirletici maddelere kronik maruziyet sonucu dengesiz cinsiyet oranları, böbrek ve solungaç bütünlüğünde değişiklikler gözlemlenmiştir. Ayrıca atıksu arıtma tesisi çıkışı yakınında yaşayan balıkların beyin dokusunda seçici bir anti-depresan alımı gözlemlenmiştir (Greenham ve ark., 2019).

2.2 Farmasötiklerin Grupları ve Tüketimleri

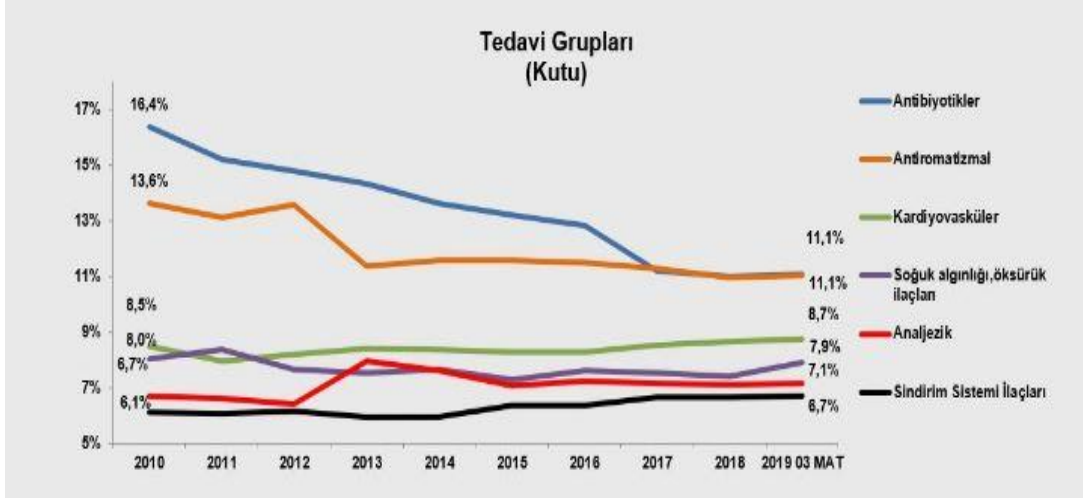
Çevre ortamlarında yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları antibiyotikler, antiinflamatuvar ilaçlar/analjezikleri, kolesterol düşürücüler, beta-blokerlar (tansiyon düşürücü), kanser ilaçları, psikiyatri ilaçları steroidler ve steroid türü hormonlardır. Farmasötik kullanımı ve tüketim miktarları hakkında net bir bilgi, bulunmamaktadır. Farmasötik tüketimi ülkeden ülkeye değiştiği gibi mevsimsel koşullar, ilaç üretim firma prensipleri, üretim ve dağıtım koşulları ve kullanım yolları gibi birçok etmeden etkilenmektedir. Bazı ülkelerde ilaç tüketimleri belirli bir kural çerçevesinde değildir. Bu tarz ülkelerde yasadışı ilaç kullanımı, reçetesiz ilaç satışı yapıldığı için kontrollü bir sayıdan bahsedilemez. Farmasötikler sadece insani kullanım amaçlı olmadığı gibi veterinerlikte hastalık önlemede ve zirai alanlarda toprak iyileştirici olarak da kullanılmaktadır. Farklı kullanım alanlarının olması farmasötik tüketimini sınırlama açısından zorlaştırıcı bir etmendir. Avusturya, Brezilya, Kanada, Hırvatistan, Almanya, Yunanistan, İtalya, İspanya, İsveç, Hollanda, İngiltere ve Amerika'da yapılan çalışmalarda, sularda 150'den fazla farmasötik madde tespit edilmiştir (Halling-Sorensen ve ark., 1998; Heberer, 2002). Global ölçekte sularda bulunan farmasötiklerle ilgili yapılan çalışmalar sonucu çalışmanın yapıldığı bölgeler ve tespit edilen farmasötik sayıları Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Farmasötik maddelerin global ölçekteki bulunuşu (Weber ve ark. 2014; Aus der Beek ve ark. 2016)

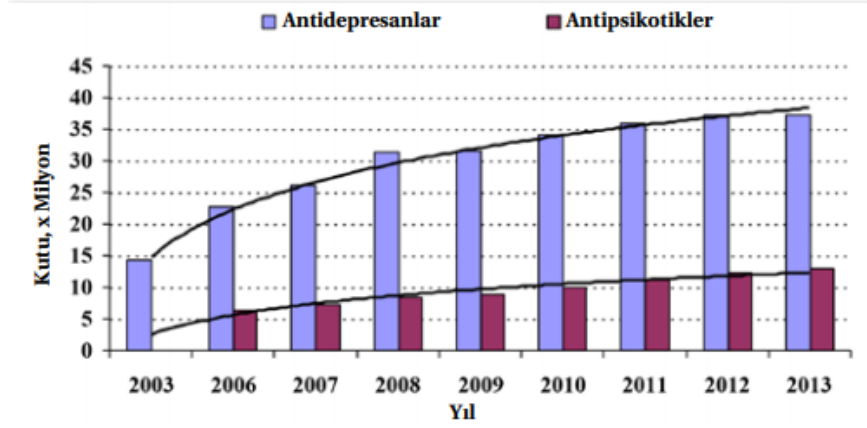
Farmasötikleri kullanım alanlarında tutarak giderimini sağlamak mümkün değildir. Farklı kaynaklardan kontrolsüz bir şekilde farmasötikler alıcı ortamlara bırakılmaktadır. Örneğin tarım arazisinde kullanılan farmasötik yağışlarla taşınarak yüzeysel sulara buradan da farklı su kaynaklarına ya da su ortamında sedimentlere ulaşabilir.

Şekil 2.4’de ülkemizde tedavi gruplarına göre kutu bazında farmasötik tüketim değerleri verilmiştir. 2010 yılında ülke içinde en çok tüketilen ilaç grubu antibiyotiklerdir. Antibiyotiklerin kullanımı giderek azalmış ve 2017 yılı itibariyle antiromatizmal ilaçlarla eşitlenmiştir. Antibiyotiklerde bu azalmanın sebebi uygulanan devlet politikası olabilir. 2016 yılından itibaren Türkiye içinde reçetesiz antibiyotik satışı yasaklanmıştır. Ayrıca kamu yayını aracılığı ve toplumsal bilinçlendirme kampanyaları ile antibiyotik kullanımının azalması sağlanmıştır. Bu tip devlet politikaları ile ilaç kullanımı sınırlandırılabilir.



Şekil 2.4. Tedavi gruplarına göre kutu bazında tüketim değerleri (İEİS)

Türkiye Psikiyatri Derneği araştırmalarına göre başta depresyon ilaçları olmak üzere psikiyatri ilaçlarının kullanımı giderek artmaktadır. IMS Health (2008) verilerine göre dünya ilaç pazarının yaklaşık dörtte birini ruhsal hastalıkların tedavisinde kullanılan merkezi sinir sistemi ilaçlarının satışı oluşturmaktadır. Dünya genelinde en çok satan 10 ilaçtan biri antipsikotiktir. Türkiye açısından da durum benzerdir. Türkiye ilaç pazarında antibiyotik, kalp-damar sistemi ve romatizmal ilaç grubundan sonra psikiyatri ilaçları gelmektedir. 2003-2008 yılları arasında antibiyotik, kalp-damar sistemi ve romatizmal ilaç gruplarının Pazar payı azalırken sinir sistemi ilaçlarında artış gözlenmiştir (İEİS, 2009). Sinir sistemi ilaç grubunda antidepresan ve antipsikotik ilaçlar oldukça önemli yer işgal etmektedir ve her geçen yıl tüketimi artmaktadır. Örneğin IMS-Türkiye verilerine göre 2003 yılında 14 milyon 138 bin kutu antidepresan tüketilirken, bu rakam 2006 yılı verilerine göre 22 milyon 651 bine, 2007 yılında ise 26 milyon 246 bine çıkmıştır. Benzer artış eğilimi antipsikotik ilaçlarda da görülmektedir; 2007 yılında toplam 2 milyon 616 bin 136 kutu antipsikotik tüketilirken, bu sayı 2008'de 4 milyon 11 bin 901 kutuya yükselmiştir. 2010'larda, Türkiye'de çok yoğun bir antidepresan kullanımı olduğuna dair bildirimler özellikle sıklaşmıştır. Öyle ki Türkiye'de tüketilen antidepresan miktarının 2003'te 14.240.000 kutu iken 2012'de yaklaşık %160'luk bir artışla 37,35 milyon kutuya ulaştığı bildirilmiştir (Aydın ve ark., 2013). Şekil 2.5'te IMS tarafından yayımlanan 2003-2013 yılları arasında Türkiye'de anti-depresan ve anti-psikotik ilaç tüketiminin kutu bazında grafiği verilmiştir.



Şekil 2.5. Türkiye’de Anti-depresan ve Anti-psikotik Tüketimi (kutu bazında)

Psikiyatri ilaçları farmasötikler içerisinde yaygın kullanılan bir gruptur, örneğin 2007 yılında Kuzey Amerika’da en fazla reçete edilen 100 ilaçtan 12’si psikiyatri ilaçlarıdır (Calisto ve Esteves, 2009). Uykusuzluk göz ardı edilerek yapılan son çalışmalara göre Dunbar ve ark., (1989) belirtmişlerdir ki Büyük Britanya’da son 12 aylık dönem içerisindeki hipnotik ve ansiyolitik tüketimi %7,7’dir. Vazquez-Berquero ve ark., (1989) belirtmişlerdir ki İspanya’da psikotrop ilaçların tüketimi %6,9, sakinleştiricilerin tüketimi %5.7, hipnotiklerin tüketimi %1.9, anti-depresanların tüketimi %1,3’tür (Ohayon ve Caulet, 1995). Finlandiya’da carbamazepine’nin tüketimi 4610 kg/yıl’dır (Vieno ve ark., 2006). Uluslararası Pazarlama Servisi (IMS) verilerine göre Türkiye’de anti-depresan tüketimi 2003 yılında 14.238 milyon kutu iken, 2008 yılında 31,302 milyon kutu ile %120 oranında artmıştır. Son dokuz yıldaki artış oranı 2012 yılında tüketilen 36.881 milyon kutu ile %260 olmuştur. Antipsikotikler de ise, tüketim son 5 yılda % 68.6 oranında artış ile 7.201 milyon kutudan 12,158 milyon kutuya çıkmıştır.

Baker ve ark. (2014) İngiltere’de tüketilen farmasötik miktarı için bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada tüketilen ilaç miktarını hesaplamak için atıksu analizleri gerçekleştirmişlerdir. Analizlerde çıkan farmasötik çeşitleri ve miktarlarının reçete edilen miktardan daha fazla olduğunu saptamışlardır. Bunun sebepleri reçetesiz ilaç satışı, yasadışı kaynaklardan ilaç satışının gerçekleştirilmesi, ilaçların kötü amaçlı kullanımı için ticaretinin yapılması olabilir. Özellikle anti-depresan ilaçların yasadışı ve kötü amaçlı kullanımları giderek artmaktadır. Bu tip farmasötiklerin reçete dışı kullanımları sonucu çevresel ortamlarda farmasötiklere daha sık rastlanmaktadır ve bu da çevre ekosistemi için olumsuz bir durumdur.

Quadra ve ark. (2019) Brezilya'da farmasötik tüketimi ve bertarafı üzerine çalışmışlardır. Çalışmada katılımcıların %64'ü kendi kendine ilaç alma alışkanlığına sahiptir, %66'sı kullanılmayan ve tarihi geçen ilaçları çöpe atmaktadır, %71,9'u ilaçların doğru bertarafı hakkında bilgi sahibi değildir ve %95,2'si ilaç atıklarının çevreye zararlı olduğunu bilmemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda çevre eğitimi verilerek farmasötik kaynaklı kirliliğin önüne geçilebilir. Brezilya yasalarında ilaçların tüketici tarafından bertarafına yönelik bir kanun yoktur. Birçok ülkede yeterli protokollerin bulunmaması nedeniyle farmasötikler çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Araştırma sonucu Brezilya'da ilaç tüketimi yaşa göre sınıflandırıldığında 18-25 yaş arası %24, 26-40 yaş grubunda %48, 41-60 yaş grubunda %24 ve >61 yaş grubunda %4 olarak belirlenmiştir. Ayrıca tüketilen ilaçlar sınıf olarak bakıldığında %30 ile en yüksek kullanım analjeziklerdir bunu sırasıyla antialerjikler, vitamin, anti-enflamatuar, anti-depresan ve diğerleri takip etmektedir. Farmasötik bertarafında en çok kullanılan yöntem %66 ile çöpe ataktır. Daha sonra lavabo ve tuvalete dökmek, eczaneye geri dönüşüm ve yakmak gelir.

Dünya nüfusunun artması, kendi kendine ilaç tedavisi ve bilinçsiz ilaç kullanımı gibi sebeplerden çevre ortamındaki farmasötik konsantrasyonu artmaktadır. Farmasötikler yanlış imha ve boşaltım yoluyla, veterinerlik ve sağlık gibi alanlarda kullanımıyla ve ayrıca işlenmemiş endüstriyel atıklar yoluyla çevreye ulaşır. Farmasötikler su ve kanalizasyon arıtma tesislerinden tamamen giderilemez. Bu şekilde farmasötikler su kütlelerine ve içme suyuna ulaşırlar. Örneğin Almanya'da yüzey suyu, yeraltı suyu ve içme suyunda 156 ilaç tespit edilmiştir (Küster ve Adler, 2014).

2.3 Farmasötik Bileşiklerin Vücutta İzlediği Yol

Farmasötikler çeşitli hastalık tedavisi için alınan maddelerdir. Farmasötikler vücuda alındıktan sonra metabolizma tarafından kullanılırlar. Vücutta farmasötikler adsorbe olurlar yani kana karışırlar. Organlara ve dokulara kan aracılığı ile taşınarak enzimlerle tepkimeye girerler. Farmasötikler kullanım amaçları doğrultusunda hedef bölgeye ulaşarak tedavi sağlarlar. Kullanımları sonucu dışkı ya da üre yoluyla vücuttan atılırlar. Farmasötiklerin tedavi etkisi kullanan kişinin cinsiyeti, yaşı ve vücut ağırlığı gibi birçok etmene bağlıdır.

Absorpsiyon:

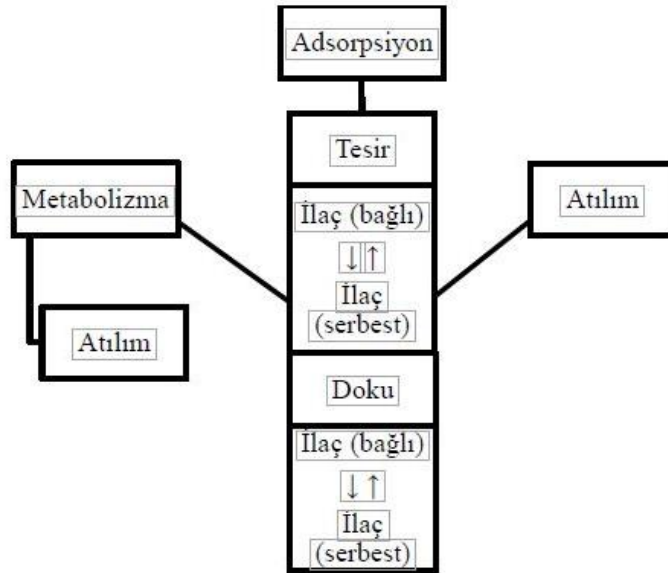
İlaçların absorpsiyonu (emilmesi) uygulandıkları yerden kan veya lenf dolaşımına geçmeleri demektir. İlaçların tedavi süresi emilim süresi ile doğru orantılıdır. İlacın uygulandıktan sonra etkisini gösterebilmesi için bazı katmanlardan geçmesi gerekir. Bu aşamalar Şekil 2.6’da verilmiştir (Whalen, 2015).



Şekil 2.6. Membranlardan ilaçların geçişleri (Whalen, 2015)

Dağılım:

Farmasötikler absorbe olduktan sonra kapilerlerden damar dışına geçerek interstisyel sıvıya (hücrelerarası boşlukları dolduran sıvı) dağılırlar.



Şekil 2.7. Farmasötiklerin dağılımı (Whalen, 2015)

Metabolizma:

İlaçların vücutta enzimlerin etkisiyle kimyasal değişikliğe uğramasına metabolizma (biyotransformasyon) adı verilir. Biyotransformasyon ile farmasötiklerin tesir dereceleri değişir. Böylelikle etki gösteremeyecek bir etken madde vücutta etkin hale getirilebilir. Bu duruma; pro-drug ve inaktif prekürsör denir. Biyotransformasyon sonucunda tesiri değişmeyen farmasötiklerde bulunmaktadır. Bunlar metabolizmaya girdikten sonra daha kutupsal bir yapıya dönüşürler, çözünürlük miktarlarının artması ile vücut dışına kolaylıkla atılırlar (Whalen, 2015).

Atılma (Eliminasyon):

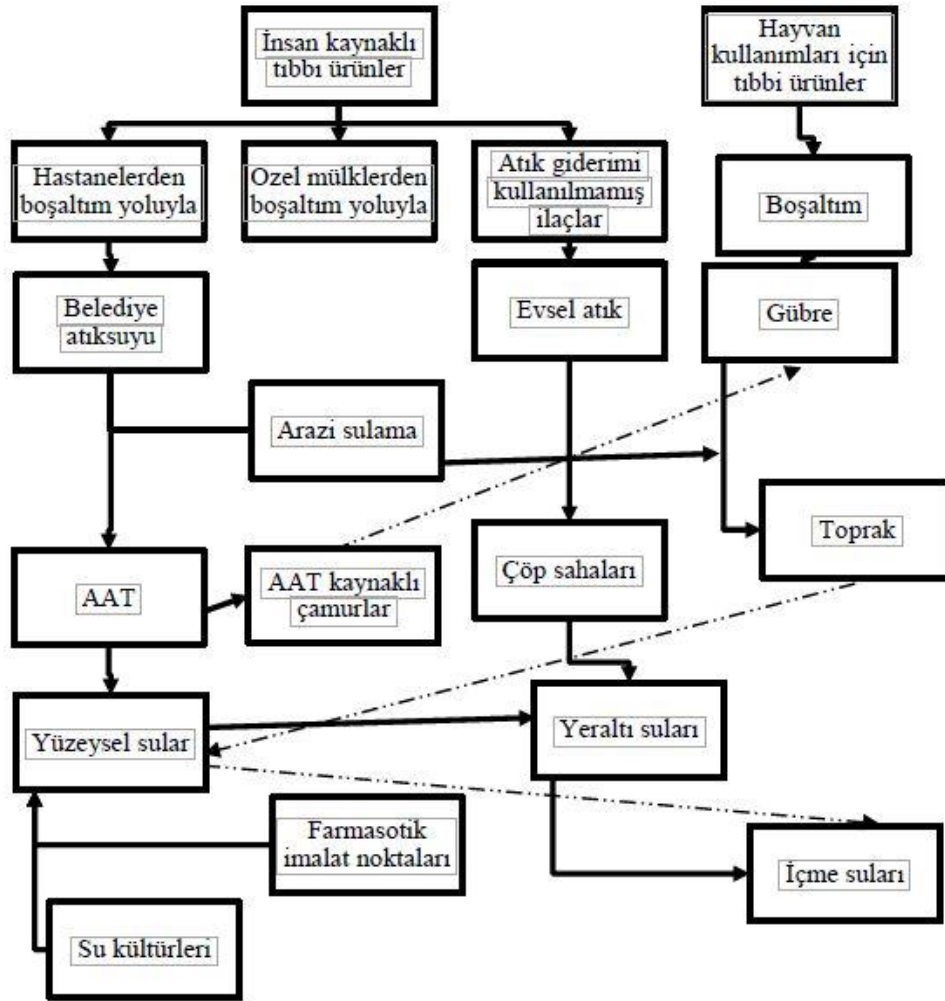
Farmasötiklerin metabolizmaya alınması sonrasında dışarıya atılmasında birçok organ görev almaktadır. Farmasötikler karaciğer vasıtası ile vücuda yayılırlar. Böbrek, akciğer, tükürük ve ter aracılığıyla dışarı atılımları sağlanmaktadır (Whalen, 2015). İlaçların vücuttan atılmalarında en büyük payı olan organlar böbreklerdir.

2.4 Farmasötiklerin Çevre ve Alıcı Ortamda Davranışı

Farmasötikler kullanımdan sonra atık formunda çevre veya alıcı ortama bırakılırlar. Atık halinde farmasötikler etkilerini tamamen kaybetmezler bu sebeple çeşitli kirliliklere ve canlı yaşamında olumsuzluklara sebep olurlar. Vücutta alınan farmasötiklerin bir kısmı kullanılır bir kısmı atık olarak bırakılır. Atık halindeki farmasötikler AAT'ye ulaşır ve burada tam giderim sağlanamadan göl, nehir, yeraltı ve yüzeysel sulara karışırlar. Şekil 2.8'de çevredeki su ortamlarında farmasötiklerin yayılımı verilmiştir.

Tomáš ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada çevre ortamında 200'den fazla farmasötik olduğunu tespit etmişlerdir. Esas olarak psikoaktif maddeler ve ilaçlar, antibiyotikler, anti-epileptikler, anti-diyabetikler, anti-histaminikler ve kardiyovasküler ilaçlar izlenmiştir. Farmasötiklerin metabolitleri de izlenmiştir. Çalışma sonucunda kanalizasyon sisemindeki farmasötik konsantrasyonlarının ilaç endüstrisinden, kişi başına tüketilen su miktarından, ilaçların spesifik tüketiminden, kanalizasyon sisteminin tipinden, mevsim ve hava koşullarından etkilendiği saptanmıştır. Yağış farmasötik konsantrasyonunu azaltabilir (seyreltme etkisi) ya da tam tersi kuraklık ile farmasötik miktarı artış gösterebilir. Çalışma ile mevsimden en çok etkilenen farmasötiklerin psikoaktif ilaçlar, anti-histaminikler ve antibiyotikler olduğu belirlenmiştir. Analjezikler

ve antihipertansif ilaçlar gibi farmasötiklerin konsantrasyonu mevsim koşullarından bağımsız olarak yıl boyunca sabit olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 2.8. Çevredeki su ortamlarında farmasötiklerin yayılımı (Halling ve ark., 1998; Yasojima ve ark., 2006)

Farmasötikler hastane atıksuyu, tarihi geçmiş ilaçların tuvalete dökülmesi gibi sebeplerle kullanıldıktan sonra atıksu arıtma tesislerine gönderilmektedir. Ancak bu noktadan önce farmasötiklerin kanalizasyon sistemindeki davranışları da önem taşımaktadır. Kanalizasyon sisteminde gerçekleşen farmasötiklerin biyotransformasyon ve biyodegradasyonu bu bileşikler için yapılan analiz sonuçlarını etkilemektedir. Farmasötiklerle ilgili yapılan son çalışmalarda ayrıca pH, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi, mevsimlerin etkisi, kanalizasyon uzunluğu, biyofilm-atıksu-hacim oranına odaklanılmıştır. Atıksu arıtma tesislerinden farmasötiklerin uzaklaştırılması aktif çamur yaşı, tesise gelen suda bulunan bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri, mevsim şartları, sıcaklık, pH ve sorpsiyon gibi etmenlere bağlıdır. Farmasötikler atıksu arıtma

tesislerinde arıtma çamuru tarafından emilerek çamur içerisine geçebilir. Arıtma çamurunun çevre ortamına verilmesi ya da tarım gibi alanlarda kullanılması sonucu farmasötik atıklar bu alanlarda tahribata sebep olurlar. Tarımda kullanımıyla farmasötik kalıntılar bitki dokularına geçerek tüketim sonucu insan ve hayvan gibi canlı yaşamında olumsuz durumlara sebebiyet verebilir.

Farmasötiklerin yüzey sularını kirletmesi bazı etmenlere bağlıdır. Bunlar, atıksu arıtma tesisi teknolojisi, atıksu miktarı, suyun sıcaklık derecesi, güneşten gelen ışık yoğunluğu, su kaynağının akışı ve kaynak yatağının tipidir. Yüzeysel su kaynaklarında farmasötik konsantrasyonu atıksu arıtma tesislerine oranla daha azdır. Bunun sebebi yüzeysel su kaynaklarında seyrelme etkisidir. Farmasötik bileşiklerinin parçalanması doğrudan su kaynağı, abiyotik etmenler ve bu etmenlerin çeşitli kombinasyonundaki mikroorganizmalardan etkilenebilir. Yüzeysel su kaynaklarında bulunan mikroorganizmalar bazı farmasötik türlerini daha küçük molekül halinde parçalayabilir. Farmasötikler biyodegradasyona ek olarak yüzeysel su kaynaklarında doğrudan fotodegradasyona da uğrayabilirler.

Çevre ortamında bulunan bazı farmasötiklerin belirli konsantrasyonlarında sudaki organizmalar olumsuz yönde etkilenebilir. Contardo ve ark. (2011) yaptıkları bir çalışmada carbamazepine'nin zebra midyesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Kanalizasyonda bulunan carbamazepine konsantrasyonuna maruz kalan zebra midyesinin mRNA'sında değişiklikler gözlemlenmiştir. Yaygın olarak kullanılan anti-depresan ilaçların balıklar ve çeşitli su canlıları üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu farmasötik ilaçlar doğrudan canlı üzerinde toksik etki göstermese de yüzey sularındaki miktarları bu ortamda yaşayan canlıların beyin ve sinir sistemlerindeki nörotransmitter seviyelerini etkileyebileceği son zamanlarda yapılan çalışmalarda saptanmıştır. Schultz ve ark. (2011) çalışmalarında çeşitli anti-depresanların balıklar üzerinde üreme organı anatomisi ve fizyolojik fonksiyonlarının etkisini araştırmışlardır. Araştırma sonucu anti-depresanların ve özellikle serotonin, fluoksetin ve sertralin geri alım inhibitörlerinin balık üreme sistemi üzerinde olumsuz etkisinin olduğu sonucuna varmışlardır. Bu tür ilaçların üreme organı morfolojisini etkilediği ve üremenin azaldığı saptanmıştır.

Farmasötiklerin atıksu arıtma tesisinde giderilmemesi sonucu arıtma çamuruna nüfuz ederler. Arıtma çamurları bazı ülkelerde tarım arazilerinde doğrudan kullanılmaktadır. Avrupa birliği ülkelerinde çamurların yaklaşık %40'ı doğrudan tarım alanlarında ve %12'si dolaylı yoldan kompost olarak kullanılmaktadır (Mackul'ak ve

davranışlarda değişimlere ve bozulmalara sebep olabilir. Nörotransmitterler, sinir hücrelerinde bulunan ve bir sinir tarafından salınan ve diğer sinirler tarafından alınan veziküllerde bulunur. Diğer sinirler tarafından alınmayan nörotransmitterler, onları serbest bırakan aynı sinirler tarafından alınır. Bu sürece “geri alım” denir. Beyindeki depresyona özgü yaygın nörotransmitterler serotonin, dopamin ve norepinefrindir ve noradrenalin olarak da adlandırılır (URL- 1).

Genel olarak, anti-depresanlar, spesifik nörotransmitterlerin geri alımını inhibe ederek çalışır, bu nedenle, beyindeki serotonin geri alım inhibitörleri (SSRI’lar), beyindeki serotonin seviyelerini etkileyecek anti-depresanlar gibi, beyindeki sinirlerin etrafındaki seviyelerini yükseltir. Yani anti-depresanlar, beyindeki sinir ileticilerinin ruh halindeki ve davranıştaki değişikliklerden sorumlu olduğuna inanılan kimyasal dengesizliklerini düzeltmeyi hedefler (URL-1).

Anti-depresanlar birçok durumun tedavisinde kullanılmaktadır. Genel olarak kullanım alanları;

- Depresyon,
- Yaygın anksiyete bozukluğu,
- Ajitasyon,
- Obsesif kompulsif bozukluklar (OKB),
- Manik-depresif bozukluklar,
- Çocukluk dönemi enürezisi (yatak ıslatma),
- Majör depresif bozukluk,
- Diyabetik periferik nöropatik ağrı,
- Nöropatik ağrı,
- Sosyal anksiyete bozukluğu,
- Travma sonrası stres bozukluğu (PTSD) vb (URL-3).

2.5.1 Anti-depresan Türleri

Seçici serotonin geri alım inhibitörleri (SSRI’lar)

En yaygın reçete edilen anti-depresanlardır. Depresyon tedavisinde etkilidirler ve diğer anti-depresanlardan daha az yan etkileri vardır. SSRI’lar beyindeki serotoninin geri alımını veya emilimini engeller. Bu, beyin hücrelerinin mesaj almalarını ve göndermelerini kolaylaştırarak daha iyi ve daha kararlı ruh halleri sağlar. Seçici olarak adlandırılırlar, çünkü esas olarak diğer nörotransmitterleri değil, serotoninini etkilediği görülmektedir (URL-2). Örnek olarak fluoksetin ve paroksetin verilebilir.

Serotonin ve noradrenalin geri alım inhibitörleri (SNRI'ler)

Majör depresyon, duygudurum bozuklukları ve muhtemelen daha az dikkat çeken hiperaktivite bozukluğu (DEHB), obsesif-kompulsif bozukluk (OKB), anksiyete bozuklukları, menopoz semptomları, fibromiyalji ve kronik nöropatik bozukluğu tedavi etmek için kullanılır. SNRI'ler beyindeki iki nörotransmitter olan ruh halini stabilize etmede kilit rol oynayan serotonin ve norepinefrin düzeylerini yükseltir (URL-2). Örnek olarak duloksetin ve venlafaksin verilebilir.

Trisiklik anti-depresanlar (TCA'lar)

Depresyonda tedavi amaçlı kullanılan ilk kuşak antidepresanlardır. Noradrenalin ve serotonin hormonlarının geri alınımını seçici olmayarak engellerler. Trisiklik anti-depresanlar (TCA'lar), bu ilaçların kimyasal yapısında üç halka olduğu için adlandırılmıştır. Depresyon, fibromiyalji, bazı endişe türlerini tedavi etmek için kullanılırlar ve kronik ağrının kontrolüne yardımcı olabilirler (URL-2).

Monoamin oksidaz inhibitörleri (MAOI'ler)

Beyin enzimi olan monoamin oksidazın etkisini engeller. Monoamin oksidaz, serotonin gibi nörotransmitterlerin parçalanmasına yardımcı olur. Serotonin daha az bozulursa, dolaşımdaki serotonin daha fazla olacaktır. Teorik olarak, bu daha kararlı ruh hallerine ve daha az kaygıya yol açar. SSRI'lar işe yaramadıysa, doktorlar MAOI'leri kullanırlar. MAOI'ler genellikle diğer anti-depresanların çalışmadığı durumlar için saklanır, çünkü MAOI'ler diğer bazı ilaçlarla ve bazı yiyeceklerle etkileşime girer (URL-2).

Noradrenalin ve spesifik serotoninergik anti-depresanlar (NASSA'lar)

Bunlar anksiyete bozukluklarını, bazı kişilik bozukluklarını ve depresyonu tedavi etmek için kullanılır (URL-2).

2.6 Anti-depresanların Çevresel Ortamlardaki Konsantrasyonları

Anti-depresanların kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Anti-depresanların sucul ortama, karasal sisteme etkisi tam olarak kestirilememektedir. Carbamazepine en sık kullanılan anti-depresandır. Sık kullanımlar sonucu, tarihi geçmiş ilaçların tuvalete dökülmesi, üretim sırası kazalar ve sağlık kuruluşlarının atıksularının alıcı ortama verilmesiyle anti-depresanlar çevresel ortamlara yayılmaktadır. Yayıldıkları

ortamın balık ekosistemini, canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Etkilerin tam tespiti için çevresel ortamdaki konsantrasyonlarının bilinmesi gerekir. Son zamanlarda bu konu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Çeşitli çalışmalar sonucu anti-depresanların yüzeysel sulara bulunan konsantrasyonları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yüzeysel sulara tespit edilen psikiyatri ilaçları (ng/L)

Psikiyatri ilaçları	Konsantrasyon(ng/L)	Kaynak
Diazepam	33	Ternes ve ark., 2001 ; Wolf ve ark., 2004
	0-60.0	Moldovan,2006
	0-374.0	Guzel ve ark. 2018
	0.38(ortalama)	Yoon ve ark. 2010
	23.5	Zuccato ve ark., 2000
Carbamazepine	610	Drewes ve ark., 2002;
	<500.0	Bendz ve ark. 2005
	0-140	Wiegel ve ark. 2004
	15.0-88.0	Yoon ve ark.2010
	29-96	Chen ve ark. 2008
	80-3900	Ginebreda ve ark. 2010
	35.8-35.6	K’oreje ve ark. 2012
	40.3-56.2	Conley ve ark. 2008
	44-130	Alvarez ve ark. 2005
	60	Thacker ,2005;
19,8-506,9	Lindim ve ark., 2016	
Lorazepam	<dl-46.1	Silva ve ark., 2011;
	<dl	Lindim ve ark., 2016
Fluoxetine	12	Kolpin ve ark., 2002;
	0-21.0	Glassmeyer ve ark. 2005
	0-2.36	Guzel ve ark. 2018
	<dl-25	Lindim ve ark., 2016
Paroxetine	2.1-3.0	Schultz ve Furlong, 2008; Lajeunesse ve ark., 2012

<dl: dedeksiyon limitinin altında

Anti-depresanlara sadece yüzeysel sulara değil hastane çıkış suyu ve evsel atıksular sonucu da atıksu arıtma tesislerinde problem oluşturur. Atıksu içerisinde bulunan bu farmasötikler konvansiyonel sistemler ile arıtılmamaktadır. Çizelge 2.2’de

hastane ve atıksu tesisi giriş sularında tespit edilen psikiyatri ilaçları ile ilgili yapılan araştırmaların sonucu verilmektedir.

Çizelge 2.2. Hastane ve atıksu tesisi giriş sularında tespit edilen anti-depresan ilaçlar

İlaç	Konsantrasyon	Örnek	Kaynak
Diazepam	>0.01 µg/l; 0.66 µg/l	AAT suyu (Belçika)	Van der Ven ve ark., 2004
	120 ng/l	Kanalizasyon atıksuyu (Almanya)	Wolf ve ark., 2004
	2-10 ng/l	AAT giriş suyu (İtalya)	Verlicchi ve ark., 2012
	10 ng/l	Hastane atıksuyu (New York)	Oliveria ve ark. 2015
Oxazepam	0.25 µg/l	AAT suyu (Almanya)	Heberer, 2002b
	0.099 µg/l	AAT (Kanada)	Metcalfe ve ark., 2003
Fluoxetine	30 ng/l	Hastane atıksuyu (İsviçre)	Kovalova ve ark., 2012
	20 ng/l	AAT giriş suyu (Kanada)	Lajeunesse ve ark., 2012
	120,7 ng/l	AAT giriş suyu	Silva ve ark., 2014
Carbamazepine	210-240 ng/l	Hastane atıksuyu (New York)	Oliveria ve ark. 2015
	7,1-114 ng/l	AAT giriş (Yunanistan)	Papageorgiou ve ark., 2016
	160-570 ng/l	AAT giriş (New York)	Oliveria ve ark. 2015
	64-771 ng/l	Hastane atıksuyu (Portekiz)	Santos ve ark., 2013
	706 ng/l	AAT giriş (Kanada)	Lajeunesse ve ark., 2012
Lorazepam	460-700 ng/l	Hastane atıksuyu (İtalya)	Verlicchi ve ark., 2012
	170-250 ng/l	AAT giriş (İtalya)	Verlicchi ve ark., 2012
	140 ng/l	Hastane atıksuyu (New York)	Oliveria ve ark. 2015

Konya atıksu arıtma tesisinin giriş ve çıkışından alınan atıksu örneklerinde diazepam, lorazepam, carbamazepine, fluoxetine bileşiklerinin varlığı tespit edilmiştir. Carbamazepine giriş atıksuyunda 6.35-135.6 ng/L aralığında tespit edilirken, çıkış suyunda <dl-245.13 ng/L aralığında tespit edilmiştir. Fluoxetine giriş suyunda <dl-2.6 ng/L çıkış suyunda ise <dl-2.7 ng/L aralığındadır. Lorazepam giriş suyunda giriş suyunda <dl-4.8 ng/L iken çıkış suyunda <dl-2.2 ng/L aralığında belirlenmiştir. Diazepam giriş suyunda tespit edilmez iken çıkış suyunda <dl-0.21 ng/L aralığında belirlenmiştir (Aydın ve ark., 2017).

2.7 Farmasötiklerin Sulardan Giderim Metodları

Farmasötik atıklar sulara hastane atıksuları, tuvalete dökülen ilaçlar, evsel atıksular, sağlık kuruluşlarının atıksularından karışmaktadır. Bu sular ülkemizde ayrı bir kaynakta toplanmazlar. Evsel atıksularla birlikte toplanarak arıtılırlar.

Ülkemizde ve Dünya genelinde atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtma, filtrasyon ve çökeltim gibi farklı metotlar kullanılmaktadır. Sanayi tesislerindeki giderimlerde ise sıklıkla aktif çamur yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir (Adams ve ark., 2002; Kim ve ark., 2014). Hastane atıksularını anlamak için derinlemesine bir karakterizasyon çalışması gerekmektedir (Boillot ve ark., 2008). Bu atıksuların spesifik kirletici yükü ve mikro kirletici miktarı kentsel atıksulara göre daha yüksektir. Ayrıca bu atıksular bir dizi arıtma sistemi ile ayrı arıtılmalıdır. En etkin arıtma yöntemini belirlemek için daha ileri çalışmalar gerekmektedir (Verlicchi ve ark., 2010). Atıksu arıtma tesislerinde konvansiyonel arıtım sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler evsel atıksuların kirleticilerini arıtmak için yeterli olsa da farmasötik atıklar için yetersiz kalmaktadır. Pek çok farmasötik atık bu sistemlere karşı oldukça dirençlidir.

Atıksuların arıtımı süresince farklı davranışlarından dolayı hastane atıksularında bulunan mikro kirletici çeşitlerinin tümünün giderilebilmesi için spesifik bir arıtma yöntemi yoktur. Günümüzde hastane atıksuları genellikle konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde evsel atıksularla birlikte arıtılmaktadırlar. Ancak pek çok farmasötik bu tip arıtma proseslerine karşı oldukça dirençlidir. Hastane atıksularının arıtımı için literatürde farklı arıtma teknolojileri yer almaktadır. Genel olarak hastane atıksularının seyrelmeye neden olduğu için kentsel atıksulara karıştırılmadan arıtılmaları önerilmektedir. İçeriğindeki organik kirliliği gidermek için de biyolojik arıtma esastır. Mikro kirleticilerin oluşturduğu kirliliğin giderilmesi ancak membran teknolojileri, ozonlama, gelişmiş oksidasyon prosesleri gibi gelecek vaat eden ileri arıtım teknolojileri ile mümkün olabilmektedir (Yaşar ve ark., 2013).

Konvansiyonel AAT çıkış suyunda farmasötiklere rastlanmaktadır, çünkü bu bileşikler çamura düşük absorbe olma eğilimi gösterirler ve tesis hidrolik bekletme süresi (HRT) içerisinde de biyolojik parçalanmalarını tamamlayamazlar. Konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde farmasötiklerin giderimi tesisin hidrolik bekletme süresi ve çamur yaşı parametlerine, bileşiğin kinetik davranışlarına bağlıdır (Gros ve ark., 2010).

Çamur sistemlerinde aerobik ve anaerobik ortamda karbon bazlı yapıların parçalanması hedeflenmektedir. Bu sayede toksik açıdan zararlı olan kimyasal bileşiklerin alıcı ortamlara ulaşması engellenmeye çalışılır. Atıksu miktarlarının fazla

olduğu tesislerde genellikle bu yöntemler kullanılır (Adams ve ark., 2002). Anaerobik ortamda gerçekleştirilen bir arıtma çalışmasında tetrasiklinlerin % 75 ve yan ürünlerinin % 90 oranında giderildiği tespit edilmiştir (Zhang ve Li, 2011).

Arıtma tesislerinde yapılan bir çalışmada trimetrofil, sulfonamid ve matrolid bileşiklerinin yüzde yirmi oranında giderilebildiği tespit edilmiştir. Sisteme çökeltme, flokleştirme ve filtreleme işlemlerinin eklenmesiyle giderim verimlerinin yüzde otuzlara çıkarılabildiği görülmüştür. Giderim miktarlarının yeterli olmamasından dolayı farklı arıtma yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. (Li ve Zhang, 2011; Kim ve ark., 2014).

Biyolojik parçalanma ve sorpsiyon, farmasötiklerin konvansiyonel arıtımda giderimi için anahtar mekanizmalardır. Bu iki proseste sıcaklığa bağlıdır, düşük sıcaklıklarda biyolojik parçalanma azalırken, bazı bileşiklerin sorpsiyonu sıcaklığın düşmesi ile artabilir (Papageorgiou ve ark., 2016).

Farmasötikler konvansiyonel tesislerde üç tip davranış sergilerler.

- Tesis boyunca konsantrasyonlarında artış gösterebilirler. Bazı çalışmalarda bu durum rapor edilmiştir (Göbel ve ark., 2007; Vieno ve ark., 2007).
- Önemsiz ve orta seviyede giderim sağlanabilir.
- Yüksek giderim sağlanan farmasötiklerin davranışlarıdır. NSAID grubu bileşiklerin yüksek oranlarda giderildikleri tespit edilmiştir (Carballa ve ark. 2008).

Arıtma tesislerinde yapılan incelemelerde trimetrofil, sulfonamid ve matrolid moleküllerinin %20 oranında giderilebildiği tespit edilmiştir. Sisteme çökeltme, flokleştirme ve filtreleme işlemlerinin eklenmesiyle giderim verimlerinin %30'lara çıkarılabildiği görülmüştür. Giderim miktarlarının kâfi gelmemesinden dolayı farklı arıtma yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç hasıl olmuştur (Li ve Zhang, 2011; Kim ve ark., 2014).

Farmasötikler su ortamına, suda yaşayan canlılara ve genel olarak sağlığa verdiği zararlardan dolayı su ortamından giderilmesi gerekir.

2.7.1 Koagülasyon ve Flokülasyon

Fizikokimyasal arıtma proseslerinin başlıcalarından olan koagülasyon-flokülasyon ve flotasyonun uygulama alanları; kanalizasyon sistemlerine deşarj öncesi endüstriyel atıksuların ön arıtımı, kentsel atıksuların ön ve üçüncül arıtımı ve içme suyu

arıtma tesisleridir. Genel olarak koagülasyon-flokülasyon prosesinin çoğu mikro kirleticilerin giderimi için etkili değildir (Nas ve ark. 2017).

Hastane atıksuyundan 13 adet farmasötik ve kişisel bakım ürününün giderimine yönelik koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon proseslerinin uygulandığı bir çalışmada, koagülasyon ve flokülasyon denemeleri Jar-Test düzeneğinde ve pilot ölçekli sürekli bir tesiste gerçekleştirilmiş, ardından hastane ham atıksuyu ve koagülasyon tesisi çıkış suyu flotasyon hücresinde arıtılmıştır. Ön arıtım süresince %92 oranında toplam askıda katı madde giderimi sağlanırken, misk kokuları da kesikli koagülasyon-flokülasyon prosesi süresince yüksek derecede elimine edilmiştir. Diklofenak, naproxen ve ibuprofen gibi farmasötiklerin maksimum giderim verimleri sırasıyla %46, %42 ve %23 olup, diğer farmasötik ve kişisel bakım ürünlerin fizikokimyasal arıtmadan etkilenmediği görülmüştür. Koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon kombinasyonu ile ham atıksuyun arıtımı tüm prosesin verimliliğini geliştirmiştir. Çalışmanın sonucunda koagülasyon-flokülasyon prosesinin, hastane atıksuyu karakteristiklerini kentsel atıksuya benzetmek için uygun bir ön arıtma seçeneği olabileceği ifade edilmektedir (Suarez ve ark., 2009).

Çizelge 2.3’de koagülasyon flokülasyon prosesinde bazı mikro kirleticilerin giderim değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3.Bazı mikro kirleticilerin koagülasyon-flokülasyon prosesinde giderimi (Suarez ve ark., 2009)

Koagülant	Doz ve pH	Atıksudaki Bileşenler	Arıtma verimleri(%)
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	İbuprofen	12.0 ± 4.8
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	Diklofenak	21.6 ± 19.4
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	Naproxen	31.8 ± 10.2
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	Carbamazepine	6.3 ± 15.9
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	Sulfamethoxazole	6.0 ± 9.5
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	Tonalide	83.4 ± 14.3
FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃	25,50 ppm ve 7	Galaxolide	79.2 ± 9.9

Çizelge 2.3’e göre koagülasyon flokülasyon prosesinde en yüksek giderim verimi Tonalide için %80 ‘nin üzerindedir. En düşük giderim verimi Sulfamethoxazole içindir. Tonalide hariç diğer bileşikler için giderim düşüktür. Yapılan çalışmalar doğrultusunda koagülasyon flokülasyon işlemi bazı bileşikler dışında genel olarak farmasötik gideriminde düşük verimlilik gösterir.

Arıtma verimlerine bakıldığında, koagülasyon-flokülasyon prosesinin bazı mikro kirleticileri iyi giderirken diğerlerini neredeyse hiç uzaklaştımadığı görülür. Ayrıca yağ içeriği yüksek olan atıksu, hidrofobik bileşiklerin uzaklaştırma verimliliğini artırmasının yanı sıra çözülmüş humik asit, diklofenak, ibuprofen ve bezafibrat gibi farmasötik bileşiklerin uzaklaştırma oranlarını artırabilir. Fakat çözülmüş organik maddelerin atıksuda olması mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasını engelleyebilir. Bunların dışında, prosesin performansını; karıştırma, pH, alkalinite ve sıcaklık da etkiler (Nas ve ark. 2017).

2.7.2 Ozonlama

Diğer yöntemlere oranla pahalı ve enerji ihtiyacı fazla olan ozonlama, son zamanlarda geliştirilmiş bir giderim yöntemidir. Fayda-maliyet hesaplamaları yapıldığında ekonomik değildir ve bu sebeple az kullanılır. Normal bir atıksu arıtma tesisinin ozonlama ile işletme maliyetlerinin yaklaşık olarak iki katına çıkacağı bilinmektedir. Ozonlama metodunun en avantajlı yönü işlem sonucunda kanser yapıcı maddelerin oluşmamasıdır (Andreozzi ve ark., 2005).

Ozonlama ile birlikte toz aktif karbon ilavesi de pek çok farmasötüğün atıksudan gideriminde etkili olmasına rağmen iyotlu röntgen kontrast maddelerinin gideriminde iyi sonuç vermemektedir. Hastanelerde enfeksiyon etkeni olarak bilinen bazı bakterilerin ozon gazı ve/veya negatif iyona duyarlılıkları ve dezenfeksiyon yöntemlerinin kullanımının değerlendirilmesine ilişkin yapılan bir çalışmada, tüm bakteri türlerinin ozon gazına son derece duyarlı olduğu ve kısa maruziyet sürelerinde üremelerinin inhibe olduğu belirlenmiştir. Ozonlamada oluşan yan ürünler yeterli karakterize edilemez. Bundan dolayı ozonlanmış atıksu arıtma tesisi çıkış sularında yan ürünlerin hakimiyeti araştırılmalıdır (Yaşar ve ark., 2013).

Bir çalışmada, hastane atıksuyuna ön arıtım amaçlı foto-fenton prosesi uygulayarak hastane atıksuyunun biyoparçalanabilirliğini ve oksidasyon derecesini değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada, BO₅/KO₁ oranı olarak verilen biyoparçalanabilirlik, 0.3'ten 0.52'ye kadar yükselmiştir. Sonuçlar, foto-fenton prosesinin kirleticilerin toksisitesini azaltan ve hastane atıksularının biyoparçalanabilirliğini iyileştiren uygun bir ön arıtım prosesi olduğunu göstermektedir (Yaşar ve ark., 2013).

Çizelge 2.4. Ozonlama sırasında bazı mikro kirleticilerin uzaklaştırılması (Luo ve ark., 2014)

Arıtma (Doz)	Bileşikler	Giderme Verimliliği %
O ₃ (5 mg/L)	Carbamazepine	>90
O ₃ (5 mg/L)	Diclofenac	>90
O ₃ (5 mg/L)	Metoprolol	80-90
O ₃ (5 mg/L)	Bezafibrate	0-50
O ₃ (5 mg/L)	Trimethoprim	>90
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Ibuprofen	83
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Diclofenac	>99
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Carbamazepine	>99
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Sulfamethoxazole	98
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Triclosan	>99
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Bisphenol A	>78
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Estradiol	>83
O ₃ (5 mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	Estrone	>98

Carbamazepine, ozonlama ile yüksek giderime sahiptir. Ozon hidrojen peroksit ile kullanıldığında giderim verimi daha da yükselmiştir. Ozonlama işleminin giderim etkisi pH ve sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır. Ozonlama birçok farmasötik için etkili bir yöntemdir ancak kurulum, onarım ve işletme yönünden pahalı bir yöntemdir.

Antibiyotik içeren ve sentetik olarak hazırlanan atıksularda, O₃ ve O₃/H₂O₂ prosesleri uygulanarak biyoparçalanabilirliğin arttığı ve yüksek seviyede KOİ giderildiği görülmüştür (Akmehmet Balcıoğlu ve Ötker, 2003). Ozonlama nispeten ucuz bir tekniktir. Fakat oluşan yan ürünler yeterli karakterize edilemez. Bundan dolayı ozonlanmış atıksu arıtma tesisi çıkış sularında yan ürünlerin hakimiyeti araştırılmalıdır (Pauwels ve Verstraete, 2006).

Ozonlama ile makrolid, kinolon, sülfonamid ve tetrasiklin gibi bazı farmasötiklerin giderimi çalışılmıştır (Ternes ve ark., 2003; Qiang ve ark., 2004; Gómez-Pacheco ve ark., 2011; Li ve ark., 2015). Toplam organik karbon giderimi ve organik maddelerin %75'in üzerinde bozunduğu görülmüştür. Giderim verimlerini artırmak için UV veya çeşitli katalizörlerin kullanılması da önerilmiştir (Richardson ve Ternes, 2016).

2.7.3 Membran Filtrasyon

Membran filtrasyonu, partikül maddelerin, kolloidlerin, büyük moleküllerin, iyonların, askıda katı maddelerin ve çözünmüş maddelerin ayırımı amacıyla kullanılan

bir teknolojidir (Arı, 2009). Membran ile kirleticilerin uzaklaştırılması, büyük ölçüde membran işleminin tipine, membranın özelliklerine, membran gözeneklerinin tıkanmasına, çalışma koşullarına ve seçilen mikro kirleticilerin özelliklerine bağlıdır (Schäfer ve ark., 2011). Membranların en büyük faydalarından biri atık çamurların bekleme sürelerinin diğer giderim metotlarından sağlananın üstüne çıkarılmasıdır. Bu konuda yapılmış çalışma ve araştırmaların genelinde Membran Biyoreaktör Sisteminin karmaşık yapılı birçok bileşiği yüksek seviyelerde giderdiği görülmüştür (Kim ve ark., 2014; Kim ve ark., 2018).

Membran biyoreaktör sisteminin diğer bir ekolojik faydası ise canlı sağlığını tehdit eden çeşitli bileşiklerin arıtılarak su ortamından uzaklaştırılması ve su ortamlarının bu maddelerden korunmasıdır. Apolar organikler çökelti üzerine tutunurlar ve bu sayede tüm bakteri formları proses içerisinde kalmaktadır. Arıtılmak istenen maddeler ancak bakteri gruplarının sisteme entegrasyonu ile sağlanır. Atıksularda giderim mekanizmalarında ultrafiltrasyon Membran Biyoreaktörler sıklıkla kullanılmaktadır (Gou ve ark., 2018; Kim ve ark., 2018). Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon kirletici gideriminde tek başına çok etkili olmadığı için genellikle ters ozmos veya nanofiltrasyon ile birleştirilerek giderim verimi yüksek tutulur. Çizelge 2.5'e göre ters ozmos yapılan çalışmadaki tüm kirleticiler için yüksek giderime sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.5. Membran işlemleri sırasında bazı mikro kirleticilerin uzaklaştırılması (Jermann ve ark., 2009; Yangali-Quintanilla ve ark., 2011)

Membran	Su Tipi	Membran Tipi	Bileşikler	Giderme Verimliliği %
Ultrafiltration	Sentetik Su	PES flat-sheet	Ibuprofen	7
Ultrafiltration	Sentetik Su	RC4 flat-sheet	Ibuprofen	Önemsiz
Ultrafiltration	Sentetik Su	PES flat-sheet	Estradiol	80'e kadar
Ultrafiltration	Sentetik Su	RC4 flat-sheet	Estradiol	25'e kadar
ReverseOsmosis	İkincil Atık Su	Filmtec TW30	Ibuprofen	>99
ReverseOsmosis	İkincil Atık Su	Filmtec TW30	Sulfonamides	>93
ReverseOsmosis	İkincil Atık Su	Filmtec TW30	Diclofenac	95
ReverseOsmosis	İkincil Atık Su	Filmtec TW30	Macrolides	>99
ReverseOsmosis	İkincil Atık Su	Filmtec TW30	Bisphenol A	>99

Membran teknolojileri, diğer atıksu arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında patolojik mikroorganizmaların gideriminde daha etkili yöntemlerdir (Liu ve ark., 2010).

Batık membran olarak işletilen bir Membran Biyoreaktör sistemi pilot tesisinin performansını değerlendirmek için, farmasötik bileşiklerin giderimi, farklı çamur alıkonma sürelerinde incelenmiştir. Bütün bileşikler için 30 günlük çamur alıkonma süresi ile işletilen Membran biyoreaktörü ile elde edilen giderim verimleri, 15 günlük çamur alıkonma süresi ile işletilene göre daha yüksektir. Yüksek giderim verimi, yüksek çamur alıkonma sürelerinde elde edildiği için, biyoparçalanabilirlik önemli rol oynar. Bu nedenle Ultrafiltration kullanılarak Membran Biyoreaktör arıtımı kısmen başarılıdır. Bundan dolayı düşük konsantrasyonlarda kalıcı farmasötikler, antibiyotikler ve bunların dönüşüm ürünlerinin deşarjı Nanofiltration, Reverse Osmosis, ozon oksidasyonu, klorlama, UV radyasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, gibi ileri arıtım teknikleri ile azaltılabilmektedir (Le-Minh ve ark., 2010; Tambosi ve ark., 2010).

2009 yılında yapılan bir çalışmada hastane atıksularından farmasötik gideriminde membran kullanılmıştır. Giderilen farmasötikler ve giriş konsantrasyonları şu şekildedir: Aceclofenac (0.49 µg/L), carbamazepine (0.31 µg/L), diclofenac (0.7 µg/L), enalapril (1.4 µg/L) ve trimethoprim (0.09 µg/L). Deneyle sonuçunda; aceclofenac % 50, carbamazepine % 0, diclofenac % 80, enalapril > % 95, trimethoprim > % 95 oranlarında giderilmiştir (Celiz ve ark., 2009; Cecconet ve ark., 2017).

2.7.4 Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz

Hastane atıksularında yoğun olarak bulunan farmasötiklerin %90 oranında giderimini sağlayan bir diğeri filtrasyon prosesi nanofiltrasyon (NF)'dur. Nanofiltrasyon ile atıksu; adsorpsiyon, elekten geçirme ve elektrostatik itme aşamalarından geçmektedir (Oğuz ve Akkurt, 2018). Nanofiltrasyon ile giderim verimi atıksudaki mikro kirlenmelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, membran özellikleri ve membranların işletme şartlarıyla ilişkilidir. Nanofiltrasyon membranlar sıvı akımında küçük organik kirlenmeleri ve çok değerlikli iyonları kolaylıkla ayırabilir (Bodzek ve ark., 2006, Verlicchi ve ark., 2010). İkincil arıtma ile giderilemeyen ve çıkış sularında bulunan farmasötik ve kişisel bakım ürünü ile endokrin bozucu bileşiklerin gideriminde Reverse Osmosis etkisi oldukça fazladır. Yapılan çalışmalarda, doğal ve sentetik steroidler, organohaloidler, galaksolid ve diğeri pek çok bileşik Reverse Osmosis ile %90 oranında giderilirken, diklofenak için %55.2-60, ketoprofen için ise %64.3 oranında giderim verimleri elde edilmiştir (Verlicchi ve ark., 2010).

2.7.5 Adsorpsiyon

Tanım olarak adsorpsiyon bir akışkan ortam içerisinde bulunan atom, iyon ve moleküllerin katı bir yüzey üzerine tutunması olayıdır. Yüzeğe tutan katı maddeye adsorbent veya adsorplayıcı, tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Farmasötiklerin giderimi ve toksik seviyelerin azaltılmasında kullanılan en etkili metotlardanır. Adsorpsiyon, klasik yöntemler ile giderilmeyen veya çeşitli zor süreçlerin yaşandığı kirleticilerin giderilmesinde verimli sonuçlar verebilmektedir. Bu amaçla ticari aktif karbonlar başta olmak üzere tarımsal artıklar, bazı biyokütleler ve mikroorganizmalar, değişik yöntemlerle elde edilen aktif karbonlar, bazı endüstri yan ürünleri ve atıkları, killer, zeolitler, kalsit, hematit, ve apatit gibi bazı mineralleri içeren inorganik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanıldığı görülmektedir (Harputlugil, 2018).

Atıksu Arıtma Tesisleri biyolojik olarak bozunabilir organik maddelerin giderimi için tasarlanmıştır. Bunun için kurulan geleneksel arıtım sistemleri düşük konsantrasyonlarda, farmasötik gideriminde etkili değildir. Farmasötik giderimi için ters osmoz, diğer membran metodları, koagülasyon, kimyasal oksidasyon ve ultraviyole ışınlama gibi yöntemlerin kullanımı yaygın değildir. Çünkü bu teknolojiler sonucu yüksek atık üretimi olur ve işletimleri yüksek maliyet gerektirir. Bu metodlar arasında adsorpsiyon, yüksek etkinliği nedeniyle en sık kullanılanlardan biridir. Ayrıca, yan ürün oluşmadığı için çevre dostu bir teknolojidir (Cheng ve ark., 2018). En yaygın kullanılan adsorban aktif karbondur (AC). Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek özgül yüzey alanı (1000 ila 3000 m²/g arasında), büyük gözenekli yapısı, yüksek verimlilik ve diğer adsorbanlara kıyasla düşük maliyeti nedeniyle atık su arıtma işlemleri için daha çok tercih edilen ve en kullanışlı adsorbandır (Cao ve Yang, 2018; Hariani ve ark., 2018; Tong ve ark., 2018). Ek olarak, aktif karbon kimyasal özellikleri sebebiyle atıksularda bulunan hem gaz hem de sıvı fazlardaki bazı organik bileşikler için yüksek giderim sağlar (Rac ve ark., 2015). Her ne kadar diğer adsorbanlara oranla düşük maliyet gösterse de aktif karbon maliyetli bir işlemdir. Maliyeti azaltmak için başka adsorban arayışına girilmiş ve çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyonda doğal ve sentetik çeşitli adsorbanlar kullanılabilir. Adsorpsiyon ile su arıtımında en sık kullanılan doğal adsorbanlar, aktif karbon, alumina, fuller toprağı, iyon değiştirici reçineler, bazik makropöröz, silikajel ve aktif silikadır. Bunların yanında, ağaç kabuğu, mısır koçanı, pirina, çam kozalağı, sönmemiş kireç, ayçiçeği kabukları, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, mangal kömürü, aktifleştirilmiş kil gibi daha

ucuz hammaddelerden üretilen doğal adsorbanlar da kullanılmaktadır. Bu doğal adsorbanların yanısıra magnetik nanopartiküller de yapay olarak üretilmiş adsorplama kapasitesi yüksek malzemelerdir. Magnetik nanoparçacıklar uygulama alanlarının geniş olması nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük bir ilgi görmektedir. Magnetik nanopartiküllerin arıtım amaçlı kullanımıyla ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında ise genellikle ağır metaller, pestisitler, yüzey aktif maddeler, fosfat, sülfatlar vb. gibi pek çok inorganik ve organik kirleticilerin gideriminde çalışıldığı görülmektedir (Aydın ve ark., 2017).

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; pH, sıcaklık, adsorban özellikleri, adsorbat ve çözücü özellikleri, polarite ve adsorban maddelerdir. Ortamın pH'sı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplanırlar bu sebeple diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon genelde ekzotermik bir işlemdir. Ters orantılı olarak sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artar. Açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir. Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanabilir. Özgül yüzey alanı adsorpsiyon büyüklüğü ile orantılıdır. Bu sebeple genellikle adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

Genellikle suda az çözünebilen yani hidrofobik yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon ters orantılıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler suda çözünebilen yani hidrofilik yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır. Adsorpsiyon polarite yönünden açıklanacak olursa, polar çözünen daha polar bir adsorbani tercih eder. Yani polar maddeler daha çok adsorplanırlar.

Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı katı sistemde çözümlenenden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasındaki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar. Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaştırma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen yani aralarında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyona oranla daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C derecenin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır (Karakaya, 2008).

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılacak olursa, fiziksel adsorpsiyonda adsorban olarak bütün katılar geçerliyken kimyasal adsorpsiyonda belirli katılar geçerlidir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonun adsorpsiyon ısısı ve aktivasyon enerjisi düşüktür, kimyasal adsorpsiyonun ısısı yüksektir. Fiziksel adsorpsiyonun avantajı gözenek boyutlarının ve yüzey alanlarının tespit edilebilmesidir. Kimyasal adsorpsiyonun avantajı ise yüzey reaksiyonlarda kinetik durumların belirlenmesi ve aktif merkezlerde alanın ölçülmesidir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabilirken, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Noll, 1992; Weber, 1972).

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorbatın derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Denge durumunda sabit sıcaklıkta çözültide adsorplanmadan kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütlesinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Lin ve Liu, 2000). Çalışmalarda yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich İzotermidir. Bunun yanında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakla birlikte Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

Langmuir İzotermi

Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır. Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitlikleri denklem 1, 2 ve 3'de verilmiştir (Mckay, 1996).

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

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{Eşitlik (2)}$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{Eşitlik (3)}$$

Bu eşitliklerde;

q_e :Adsorbanın birim kütleğinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

C_e :Çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

a_L :Langmuir sabiti (L/mg),

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

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

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/K_L sabitinin değerini verirken kesim noktası da $1/K_L$ sabitinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz RL (dağılma) sabiti denklem 4'ten hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003). Çizelge 2.6'da RL değerleri için izoterm tipleri verilmiştir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Eşitlik (4)}$$

Çizelge 2.6. Dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri

Dağılım Sabit Sayısı (R_L)	İzoterm Türü
$R_L > 1$	İstemsiz
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Tersinmez

Freundlich İzotermi

Bu adsorpsiyon izoterminde, Langmuir izotermindeki aL ve qe 'nin bir fonksiyonu şeklinde değişikliğe uğradığı, homojen olmayan yüzeysel enerjiler için ifade edilmiş fonksiyonel bir durumdur. Bu eşitlikler aşağıda verilmektedir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eşitlik (5)}$$

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Sorpsiyon kapasitesi , mg/g

q_e : Adsorbent yüzeyine denge anında tutunan madde miktarı , mg/g

C_e : Denge sabiti, mg/L

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbant ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Mckay, G., 1996). Denklem 6; yukarıda verilen eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilmesiyle elde edilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eşitlik (6)}$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir (Chiou ve Li, 2002).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren

izotermi belirtir (Weber, 1972, Treybal, 1981, Smith,1970). BET İzotermi için eşitlik 7 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{BC_e Q_{\max}}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_e / C_s)} \quad \text{Eşitlik (7)}$$

C_s: Çözünen doygunluk derişimi (mg/L),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

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

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

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

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için çalışmalar sonucu elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanarak grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm hangisi ise o izoterm adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Yalnızca bir izotermin uygun olması gerekmez, bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi, Freundlich ve Langmuir izotermelerini bir eşitlikte birleştirmiştir. Düşük derişimlerde Henry Kanunu'na indirgenirken, yüksek derişimlerde Freundlich izotermine benzer davranım göstermektedir. Redlich-Peterson izotermi şu şekilde ifade edilmektedir (Redlich ve ark., 1959):

$$q_e = \frac{K_{PR} \cdot C_e}{1 + A_{PR} \cdot C_e^{b_R}} \quad \text{Eşitlik (8)}$$

Burada;

K_{PR}: Redlich-Peterson izoterm sabiti (l/g)

A_{PR}: Redlich-Peterson izoterm sabiti (l/g)

b_R: Redlich-Peterson izoterm sabitidir.

Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi şu şekilde ifade edilmektedir (Aharoni ve ark., 1991):

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$$

Eşitlik (9)

Burada;

A_T : Temkin izoterm sabiti (l/mmol)

b_T : Temkin izoterm sabiti

R: gaz sabiti (J/mol K)

T: mutlak sıcaklık (K)'dir.

Sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modellerinin mukayese edilmesi (Volesky, 2001)

İzoterm	Avantaj	Dezavantaj
Langmuir	Yorumlanabilir parametreler	Tek tabakalı adsorpsiyon için geçerli
Freundlich	Basit ifade	Geniş bir derişim aralığında sabitler için birden fazla değer bulunabilir
Freundlich+Langmuir	Langmuir ve Freundlich modellerinin bileşimi	Karmaşık ifade
Radke Prausnitz	Basit ifade	Amprık, üç parametre kullanıyor
Redlich-Peterson	Basit ifade geniş bir derişim aralığında kullanılabilir	Linearizasyonu zor
BET (Brauner-Emmet-Teller)	Birden fazla katmanlı adsorpsiyonlarda geçerlidir	Karmaşık ifade
Temkin	Isı (adsorpsiyon) ile alakalı yaklaşımlar	

Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir

adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltilerde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon) (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a,b; Keskinan ve ark., 2003).

Adsorpsiyon işleminin basamaklarını belirleyen ve kirletici parametrelerin adsorbent üzerinde tutulmasını açıklayan farklı kinetikler bulunmaktadır. Bu kinetik yapılar; 1. derece yalancı kinetik (Pseudo-first order kinetik model), 2. derece yalancı kinetik (pseudo second order kinetik model) ve parçacık içi difüzyon modeli (Intraparticle diffusion model) olmak üzere üç grupta değerlendirilmektedir.

Yalancı 1. Derece Kinetik Model

Bu modele Lagergren modeli de denilmektedir. Ayrıca bu denklem, adsorpsiyona ait oran ve kapasiteye bağlı olarak değerlendirilen 1. dereceden bir denklemdir. Matematiksel ifadesi Eşitlik 10 gibi ifade edilir (Sawyer ve ark., 2003; Lin ve Juang, 2009; Ho, 2013).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eşitlik (10)}$$

q_e : Birim adsorbentte tutulmuş madde miktarı, mg/g

q_t : Belirli bir sürede birim adsorbent üzerine tutunmuş miktar, mg/g

k_1 : Birinci derece hız sabiti, dk⁻¹

t : Temas süresi, dk

$\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinden k_1 elde edilirken bu grafikteki kesişim noktasından ise q_e değerine ulaşılır.

Yalancı 2. Derece Kinetik Model

Yalancı ikinci derece hız ifadesi Ho eşitliği olarak bilinmektedir (Ho, 2016). Eşitlik 11'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e t} \quad \text{Eşitlik (11)}$$

q_e : Dengenin sağlandığı durumda adsorbent üzerinde tutulan madde miktarı, mg/g

q_t : Belirli bir zaman diliminde adsorbent üzerinde tutulan madde miktarı, mg/g

k_2 : İkinci derece hız sabiti, g/mg.dk

$h = k_2 q_e^2$ Adsorpsiyonun başlangıcındaki hız

Hız sabiti olan k_2 ve q_e parametreleri $\frac{t}{q_t}$ nin t 'ye karşı grafiğindeki kesişim noktasından ve eğimden belirlenir.

Partikül İçi Difüzyon Modeli

Bu modeli Morris ve Weber geliştirmiştir, aşağıda eşitlik 12'de gösterildiği şekilde formülize edilmiştir (Lin ve Juang, 2009; Doğan ve Alkan, 2003)

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Eşitlik (12)}$$

Bu denklemden parçacık içindeki difüzyona ait hız sabitinin birimi (mg/g.dak²)'dir. C ise adsorbent ile tutunan madde arasındaki katmanın boyutlarını belirleyen sabit sayıdır. k_i , $q_t - t^{1/2}$ grafiğinden elde edilir, C sabiti ise kesişim noktalarından bulunur.

2.8 Sulardan Farmasötik Giderimine İlişkin Yapılmış Bazı Çalışmalar

Jiang ve ark.(2015), çevrede yaygın bulunan ve sık kullanılan, iki steroid olmayan antienflamatuar ibuprofen (IBU) ve diklofenak (DCF) ve yaygın olarak tüketilen bir antibiyotik olan sülfadiazin (SDZ)'nin iki manyetik iyon değişim reçinesi tarafından uzaklaştırılması araştırmışlardır. Kullanılan manyetik iyon değiştirme reçineleri MIER1 ve MIER2'dir. Reçineler karşılaştırıldığında aynı tip matris ve fonksiyonel gruplarının olduğu ancak yüzey değişim kapasiteleri ve BET yüzey alanlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. MIER2 daha yüksek yüzey değişim kapasitesine (SEC) sahiptir. MIER1 ise daha geniş bir BET yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına sahiptir. Çözücülerin adsorpsiyon miktarları reçinede artmıştır ve başlangıç konsantrasyonlarında da bir artış gözlemlenmiştir. 3 ilacın 2 reçinedeki adsorpsiyon farklılıkları başlangıç konsantrasyonlarının artmasıyla daha belirgin olmuştur. İlaçların düşük başlangıç konsantrasyonlarında iki reçinedeki adsorpsiyon miktarları yaklaşık olarak aynıdır. Daha yüksek başlangıç konsantrasyonları olan MIER2'de SDZ ve DCF'nin adsorpsiyon miktarları, MIER1'den daha büyüktür. Yani, yüksek başlangıç konsantrasyonu daha iyi adsorpsiyon miktarı verir. Reçinelerin özellikleri doğrultusunda ilaç giderimleri de değişmektedir. Bu çalışmada MIER1'in gözenek ebatının büyük olması ve spesifik yüzey alanı, IBU'nun daha büyük adsorpsiyon miktarını verirken, SDZ ve DCF MIER2'de daha iyi sonuç vermiştir. 3 ilaç içinde pH'lar reçineler üzerindeki adsorpsiyonlarını değiştirmiştir. SDZ her iki reçinede de asidikten nötr şartlara yükseltildiğinde adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. SDZ'nin pH 6'nın üzerine çıkarıldığında anyonik forma dönüşür ve reçinedeki klorür ile anyon alışverişini kolaylaştırır. IBU ise asidik şartlarda nötr şartlara oranla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Bu 3 farmasötik her iki reçinede de alkali şartlarda (pH=10.0-10.3) nötr şartlara (pH=7.0±0.5) oranla daha düşük adsorpsiyon özellik göstermişlerdir. Bunun sebebi hidroksil iyonlarının çözeltide içindeki farmasötik maddeler ile rekabetçi adsorpsiyonuna bağlanılabilir.

Kebede ve ark. (2019), Moringa tohumları proteini/PVA karışımından nanofiberler kullanarak steroidal olmayan antienflamatuar ilaçların (ketoprofen, fenoprofen, diklofenak ve ibuprofen) su ortamından uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Farmasötik maddelerin uzaklaştırılmasını etkileyebilecek adsorban dozajı, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen parametreler, bir atık su arıtma tesisinden toplanan gerçek atık su örneklerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon verileri, Freundlich izotermine,

çalışılan tüm farmasötik grupları için daha iyi bir şekilde tespit edilmiştir. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 31.25-333.33 mg/g arasında değişmektedir. Farmasötik ilaçların protein/PVA nanofiberleri kullanılarak adsorpsiyonu için optimum koşullar, 35 mg adsorban dozajı, başlangıç analit konsantrasyonu 0.25 mg/L, pH 5.5, 60 dakika temas süresi ve 27 °C sıcaklıktır. Farmasötik ilaçların optimum koşullar altında uzaklaştırılma yüzdesinin, standart karışım çözeltisi için %84.5-97.4 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar, seçilen ilaçlar ve nanofiberler arasındaki etkileşimin heterojen yüzeylerde çok katmanlı fizikokimyasal adsorpsiyonla yönetildiğini göstermektedir. Öte yandan, adsorpsiyon sonuçları psödo-ikinci derece modeli tarafından iyi tanımlanmıştır. Genel olarak, NSAID'lerin ve Carbamazepine protein/PVA nanofiberler tarafından uzaklaştırılması için geliştirilen yöntemin verimli, basit, uygun maliyetli ve çevre dostu olduğu sonucuna varmak mümkündür.

Zhang ve ark. (2018) farklı tasarımlar kullanarak küçük ölçekli sulak alanlar (CW) inşa ederek subtropikal bölgelerdeki atıksulardan asidik ilaçların (AP) giderimlerini araştırmışlardır. Sulak alanların performansını iyi anlamak ve tasarım kriterlerini optimumda tutmak için farklı akışkan türleri ve bitki varlığı yada yokluğu olan altı küçük ölçekli sulak alan kullanılmıştır. Çalışmada anti-enflamatuvar ilaçlar (ibuprofen, naproksen, ketoprofen ve diklofenak) ve lipit düzenleyici (gemfibrozil) içeren beş ilaç kullanılmıştır. Yeraltı akışkan tasarlanan sulak alanda ibuprofen, gemfibrozil ve naproksen iyi bir giderim gösterirken yüzey akışkan sulak alanlarda ketoprofen ve diklofenak iyi bir giderim göstermiştir. Makrofitlerin varlığı ibuprofen ve gemfibrozilin bozulmasını zayıflatmıştır. Tüm ilaçların giderim verimleri kışa oranla yaz ve sonbaharda daha yüksek gözlemlenmiştir. Yüzey akışlı sulak alanlarda aerobik bozulma ve fotoliz yardımıyla daha iyi giderimler gözlemlenebilir. Sulak alanlar, seçilen farmasötikler için % 80-90'a kadar giderim performansı göstermiştir.

Sbardella ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada antibiyotik, beta-bloker, psikiyatrik ilaç ve diğer terapötik grup ilaçlar seçilerek onların bir ultrafiltrasyon ünitesi ile birleştirilmiş biyolojik aktif karbon sisteminde giderimlerini araştırmışlardır. Bu alışmada BAC-UF tesisinin üçüncül arıtım olarak kullanımını incelenmiştir. Çalışma sonucunda antibiyotik, beta-bloker, psikiyatrik ilaç ve diğer terapötik grupların giderimleri sırasıyla %78, 89, 83 ve 79 oranında bulunmuştur. Çalışma sonucu giderimin zamana bağlılığı önem kazanmıştır. İlk 9200 yatak hacminde yüksek giderim elde edilmiştir ancak zamanla adsorpsiyon kapasitesinin doyması sebebiyle verim düşmüştür. Carbamazepine ve venlafaksin 9200 BV fazında giderimleri ortalama %86

ve %79'dur. Bu nedenle gerekli önlemler altında çalışılmalıdır. Bu ilaçlar biyolojik bozulmaya karşı dayanıklı olmalarına rağmen, GAC'ye adsorbe olma yönelimleri dolayısıyla, laboratuvar ölçeğinde BAC filtrelerinde yüksek giderim verimi göstermişlerdir.

Baghdadi ve ark. (2016), carbamazepine magnetik nanokompozit aktif karbonla adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorban SEM (taramalı elektron mikroskobu), XRD (X ışını), VSM (değer akışı haritalama), BET (yüzey alanı ölçüm cihazı) ve FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi) analizi ile tanımlanmıştır. Arıtılmış atıksu örnekleri, Tahran'da bulunan Ekbatan atıksu arıtma tesisinin ikincil sedimantasyon tankının atık suyundan alınmıştır. Çalışmada adsorbanın performansını araştırmak için atık sudaki Carbamazepine konsantrasyonu 2 mg/L'den daha yüksek tutulmuştur. Adsorban dozu ve temas süresi artırılarak giderim veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir. Carbamazepine konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma meydana gelmiştir. Sonuçlara göre Carbamazepine konsantrasyonu ve adsorban dozu giderimde temas süresinden daha etkilidir. Nanokompozitin manyetit içeriğinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. 1:2, 1:4, 1:8 kütle oranlarına sahip manyetitler kullanılmıştır. En verimli sonucu miknatısla da ayrılabilen iyi bir manyetik özelliğe sahip 1:8 kütle oranı vermiştir. Toplam çözünmüş katının artırılması adsorpsiyon performansını biraz düşürmüştür. Çalışma sonucunda elde edilen en iyi giderim verimi %93 çıkmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 182.9 mg/g olarak bulunmuştur.

Sekulic ve ark. (2019) araştırmalarında, fosforlanmış mikro gözenekli adsorbanlar (PPhA) geliştirilmiş bir "asit katalizör" aktivasyon yöntemi ile 6 adet farmasötik (sülfametoksazol (SMX), carbamazepine (CBZ), ketoprofen (KP), naproksen (NPX), diklofenak (DCF) ve ibuprofen (IBF) nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 10 dakikada maksimum noktaya ulaşmıştır. 60 dakika içinde de denge sağlanmıştır. pH'ın adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Carbamazepine'nin adsorpsiyon miktarı artan ph ile artmıştır. sülfametoksazol, ketoprofen, naproksen, diklofenak, ibuprofen de pH yaklaşık olarak 4'ten sonra adsorpsiyonda azalma görülmüş ya da çok az bir artış gözlenmiştir. İlaçların adsorpsiyonu pH 6-7, 0.1 g Fosforlanmış Mikro Gözenekli Adsorbanların dozu (2.0 g/L), 120 dakikalık temas süresi ve 22±1 °C sıcaklıkta araştırılmıştır. Her bir ilacın başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L'dir. Ibuprofen ve diklofenak diğer ilaçlardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sebebi diklofenak ve

ibuprofen'nin hidrofobik etkileşimlerinin rekabetçi adsorpsiyonda daha önce gelmesi olabilir. Aynı zamanda moleküler ebatlarda adsorpsiyonu etkiler. Büyük moleküller küçüklerden daha yavaş yayılır. Ibuprofen 6 bileşik içinde en küçük moleküle sahip bileşiktir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ibuprofende görülmüştür. Çalışmada farmasötiklerin konfigürasyonu/yapısı ayrıca Fosforlanmış Mikro Gözenekli Adsorbanlar ile etkileşimleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Düzlemsel molekülerde adsorpsiyon daha yüksek olacaktır. SEM ve BET analizi sonucu, Fosforlanmış Mikro Gözenekli Adsorbanların iyi gelişmiş gözenekli bir yapıya ve gözenek dolgu mekanizmasını destekleyecek yüksek geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Farmasötiklerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Langmuir modelinden), sırasıyla sülfametoksazol, carbamazepine, ketoprofen, naproksen, diklofenak ve ibuprofen için 17.193, 17.685, 19.265, 17.657, 21.116 ve 23.332 mg/g çıkmıştır. Çalışma sonucunda Fosforlanmış Mikro Gözenekli Adsorbanların su ortamlarından farmasötik gideriminde etkili ve düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

Calisto ve ark. (2017), yaygın olarak kullanılan 3 psikiyatrik ilacın (carbamazepine, paroxetine and oxazepam) ultra saf sudan giderimini çalışmıştır. 2 farklı adsorban kullanılmışlardır. Biri ticari aktif karbon PBFG4 diğeri aktif olmayan kağıt üretim çamurundaki karbondur (PS800-150-HCl). Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek ve denge izotermelerini kurmak için adsorbanlar tekli, ikili ve üçlü gruplar halinde çalışılmıştır. Kesikli deneyler yapılmıştır. Bileşiklerin ilk konsantrasyonu 20 µmol/L dir. Deneyler 25 °C'de 50 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Bileşikler 0.22 µm filtreden geçirilerek kullanılmıştır. 5-240 dakika arasında süre çalışılmıştır. İkili ve üçlü sistemlerde dengeye hızlı bir şekilde ulaşılmıştır. Atık bazlı ve ticari karbonlar için sırasıyla maksimum 15 ve 120 dakikada dengeye ulaşılmıştır. Her iki adsorbanda da giderim verimlerinin sıralaması carbamazepine > oxazepam > paroxetine şeklindedir. Her iki karbonda da ilaçların giderimleri çoklu sistemlerde tekli sistemlerine oranla azalmıştır ancak adsorpsiyon kapasitelerindeki bu azalma hiçbirinde % 50'den yüksek değildir.

Delgado ve ark. (2019) yaptıkları deneylerde, carbamazepine (CBZ) ve sildenafil sitratın (Sil) adsorpsiyonunun sudan gideriminde toz aktif karbonun etkisi ve kinetiğini çalışmışlardır. Buna ek olarak, adsorpsiyon verimi, granüler aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich ve Redlich Peterson izotermi uygulanmıştır. Yapılan analizler Langmuir izotermi, Sildenafil sitrat bileşiği

için iyi bir adsorpsiyon sağlarken, Redlich-Peterson izotermi, carbamazepine için iyi bir adsorpsiyonun göstermiştir. Deneyde damıtılmış su, atık su ve klorsuz su kullanılmıştır. Atıksu da çözülmüş sildenafil sitrat ve carbamazepine ile yapılan deneyler klorsuz ve damıtılmış su ile karşılaştırıldığında arada belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Her iki ilaç için de yüzey sularındaki ilk konsantrasyonlarına bakıldığında, %85'den daha yüksek giderim verimleri elde edilmiş. Bu nedenle, bu tür aktif karbonun kullanılması sildenafil sitrat ve carbamazepine gibi farmasötiklerin gideriminde etkili denilebilir. Carbamazepine ve sildenafil sitrat granüler ve toz aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu da çalışılmıştır. Sonuçlara göre bileşiklerin %90 nından fazlası toz aktif karbon ile daha iyi bir giderim göstermiştir. Yaklaşık 10 saat bir sürede bileşikler çözüldükten uzaklaşmıştır.

Nielsen ve ark. (2016), üç yaygın farmasötik madde içeren çözeltiler hazırlamışlardır. Adsorbanlar, eşit miktarlarda carbamazepine (CBZ), sülfametoksazol (SMX) ve trimetoprim (TMP) içeren çeşitli seyreltilere (1-100 mg/L) maruz bırakılmıştır. Adsorbanlar, değişen oranlarda kanalizasyon çamuru ve balık atıklarından oluşmaktadır. Farmasötiklerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Deneyler 1 saat temas süresi, pH 3 ve 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucu farmasötiklerin maksimum giderimleri carbamazepine için %77, sülfametoksazol için %83 ve trimetoprim için %55'dir.

Genellikle aktif karbon içme suyunda tat ve koku gideriminde kullanılır. Hem toz aktif karbon (PAC) hem de granüler aktif karbon (GAC) adsorpsiyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılmıştır. Bu işlemlerde, kirletici uzaklaştırma verimliliği, hem kullanılan adsorbatın hem de adsorbanın özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Koagülasyon-flokülasyon prosesi ile kıyaslandığında aktif karbon mikro kirletici gideriminde daha etkilidir. Toz aktif karbon rejenere edilememesi nedeniyle sürekli olarak yeniden temin edilmesi gerekir.

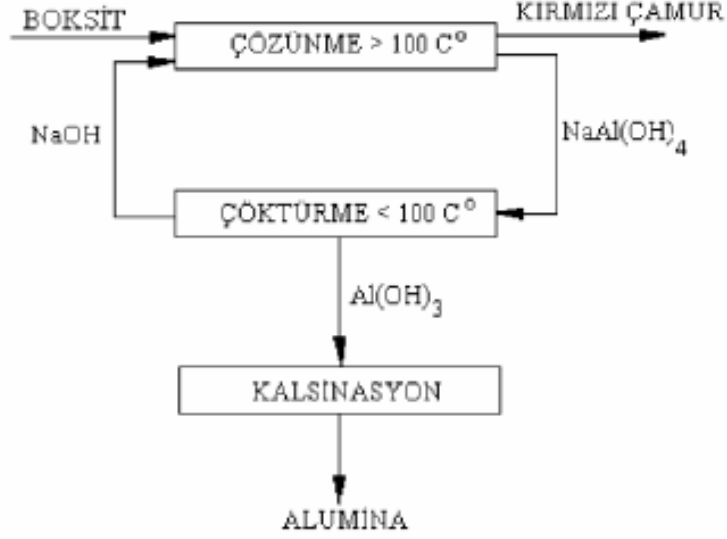
Çizelge 2.8. Adsorpsiyon işlemi sırasında bazı mikro kirleticilerin uzaklaştırılması (Kovalova ve ark., 2013; Grover ve ark., 2011)

Adsorban	Dozaj	Bileşik	Giderme verimliliği (%)
Toz Aktif Karbon	8,23,43 mg/l	Diclofenac	96, 98, 99
Toz Aktif Karbon	8,23,43 mg/l	Carbamazepine	98, 99, 100

Toz Aktif Karbon	8,23,43 mg/l	Propranolol	>91, >94, >94
Toz Aktif Karbon	8,23,43 mg/l	Sulfamethoxazole	2, 33, 62
Granüler Aktif Karbon	Tam ölçekli	Diclofenac	>98
Granüler Aktif Karbon	Tam ölçekli	Carbamazepine	23
Granüler Aktif Karbon	Tam ölçekli	Propranolol	17
Granüler Aktif Karbon	Tam ölçekli	Estrone	64
Granüler Aktif Karbon	Tam ölçekli	Estradiol	>43

2.9 Kırmızı Çamur ve Kullanım Alanları

Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile boksitten alüminyum üretildikten sonra sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan ve çözünemeyen sodyum alüminyum silikatlar yanında bünyesinde Fe(III), Al(III) ve Ti(IV) gibi birçok metali de içeren atık bir maddedir (Çengelöglü ve ark., 2001). Dünya alümina üretiminin %90'dan fazlası Bayer prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Bayer yönteminde boksit minerali önce yıkanarak kil ve benzeri kaba kirlere arındırılır ve sonra ince boyutlara öğütülerek büyük tanklara alınır. Öğütülüp, ham pulp haline getirilmiş boksitler, otoklavda 3,6 atm basınçla (138-140 °C) buhar altında sudkostik (NaOH) çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Böylelikle alümina (Al_2O_3) çözünerek, sodyum alüminat ($NaAlO_2$) çözeltisi ve demir, silis, titanyum vb. gibi safsızlıkları içeren sıvı faza alınır. Çözünürleştirme zamanı 40-50 dakikadır. Karışımın durulmasından sonra çözelti süzülerek, çökeltiden ayrılır. Çözünmeyen bileşenler ise tankın dibine çökerek, çok miktarda demir oksit içeren atıklar (kırmızı çamur) ayrılır (URL-5).



Şekil 2.10. Bayer Prosesi (Acar, 1997)

Proses artığı olan kırmızı çamurun, depolanması alüminyum üretiminde hassasiyet gösterilmesi gereken bir konudur. Kırmızı çamur koloidal yapısı nedeni ile bol miktarda su içermekte ve barajlarda depolanarak rüzgarın ve çeşitli doğa olaylarının etkisiyle, çevre kirliliği ve insan sağlığı konusunda risk arz etmektedir. Ayrıca içerdiği alkali ve mikron boyutlu partiküller, kurduğunda toz halinde havaya karışarak çevre kirliliği ve insan sağlığı konusunda tehdit oluşturmaktadır (Özgün, 2012). Tane büyüklüğü 1 mikronla 2 mm arasında değişir ve çoğu 100 mikronun altındadır. Yoğunluk ise 2.7-3.2 ton/m³ arasında değişmektedir. Üretim sürecine giren boksitin yaklaşık % 35-40'ı kırmızı çamur halinde atılmaktadır (Zambo ve ark., 1980). Kırmızı çamur, hem meydana getirdiği çevre problemlerinin ortadan kaldırılması hem de değerlendirilmesi bakımından adsorban ve inşaat malzemesi gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca bünyesindeki değerli bileşenlerin geri kazanılması yönünde de çalışmalar yapılmaktadır (Kır, 2002).

Çizelge 2.9. Kırmızı Çamurun Kimyasal İçeriği (Özgül, 2012).

Bileşikler	Miktar (%) kuru bazda
Fe ₂ O ₃	30 - 60
Al ₂ O ₃	5 - 20
SiO ₂	1 - 20
S	0.09 - 0.15
Na ₂ O	1 - 10
TiO ₂	Eser - 10
CaO	2 - 8
Mn	0.02 - 0.05
K ₂ O	0.43 - 0.6
MgO	0.35 - 0.5
CO ₂	2.27 - 4
Kızdırma kaybı	5 - 15

Kırmızı çamur, kırmızı-kahverenginde ve çok ince tane boyut dağılımına sahiptir. Kırmızı çamurun karakteristik ince taneleri, harçta ve betonda katkı olarak kullanılmasını desteklemektedir. Kırmızı çamurun mineralojik analizi, boksit kaynağına ve üretim prosesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Çamur, boksit kaynağından gelen (anataz, böhmit, kalsit, gıbsit, götit, hematit, kalsiyum ferrit ve kaolin) ve proseste üretilen bileşiklerden oluşmaktadır. Ana bileşenler: Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ ve Na₂O'dur (Chandra ve Waste, 1997).

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaları iki ana grupta incelemek mümkündür. Birincisi kırmızı çamurun tümünü veya bazı bileşenlerini hammadde olarak kullanıp kimyasal ürünler elde etme amacına dönük araştırmalar, ikincisi kırmızı çamurun inşaat sektöründe veya başka amaçlarla olduğu gibi iki ana grupta incelemek mümkündür (Yalçın, 1996; Kır, 2002).

Kırmızı çamur inşaat sektöründe: çimento üretimi, tuğla, kiremit, yüksek dayanımlı yapı malzemesi ve seramik malzemesi yapımında, kimya sektöründe, sıcak gazlardan H₂S absorplanmasında, kauçuk ve plastik endüstrisinde dolgu malzemesi olarak, renkli camlarda, puzolanik pigment üretiminde, su uygulamalarında flokülant olarak, toprak ve maden iyileştirilmesinde kullanım imkanı sağlamaktadır. Ayrıca kırmızı çamur içerisindeki metallerin geri kazanımında: demirin geri kazanılması, alkali kazanılması, TiO₂ ve düşük miktarlardaki diğer bileşenlerin geri kazanılması da kırmızı çamurun değerlendirilmesi açısından avantaj sağlar.

Çengelöglü (1991), Seydişehir kırmızı çamurunu H_2SO_4 'de çözmüş daha sonra çözeltideki Fe^{+3} 'ü metalik demirle Fe^{+2} 'ye indirgemiş, 60 °C'de konsantre edip -5 °C'de $FeSO_4.6H_2O$ elde etmiştir. pH 1,5 olan demiri ayrılmış çözeltinin kaynatılmasıyla titanın hidroliz olarak çökmesi sağlanmıştır. Çökelekten TiO_2 , çözelti kısmından ise alkol veya aseton ilavesiyle şap elde edilmiştir.

Gupto ve ark. (2004) atık sulardan kanserojenik ve yüksek oranda zehirli bileşikler olan klorofenol ve türevlerinin uzaklaştırılmasında kırmızı çamurun kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Bu geliştirilen proses ile oldukça ekonomik, hızlı ve yenilenebilir olarak fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Çengelöglü ve ark. (2007), sulardan borun gideriminde kırmızı çamurun etkisini araştırmışlardır. pH 2, 4 ve 7 çalışılmış ve en iyi verim nötr olarak 7 de elde edilmiştir. Çalışma verilerine en yakın sonucu Freundlich izotermi vermiştir. Bu çalışma sonucunda kırmızı çamur sulardan borun gideriminde etkili bir adsorban olarak kabul edilebilir.

Göral (1999) yaptıkları çalışma sonucunda kırmızı çamurun ziraata elverişli toprakların geliştirilmesinde kullanılabilirliğini, ancak böyle bir uygulamanın kırmızı çamurun taşıma masrafları nedeni ile uygun olmayacağı belirtilmişlerdir.

Alümina üretim fabrikaları, kırmızı çamuru baraj olarak isimlendiren göl tipi alanlarda depolamaktadırlar ve depolama şartları fabrikadan fabrikaya değişmekte ve bu depolama insan sağlığına ve çevreye zarar vermektedir. Kırmızı çamur, koloidal yapısı nedeni ile bol miktarda su içermektedir. Bu haliyle barajlarda depolanan atık, rüzgârın ve çeşitli doğa olaylarının etkisiyle, çevreye taşınmaktadır. İçerdiği alkali ve mikron boyutlu taneler (1 μm -2 mm) nedeniyle, çevre sağlığı konusunda endişe uyandırmaktadır (Akıncı, 2004). Kırmızı çamur kaynaklı çevresel sorunları azaltmanın çözüm yolu, çamurun değerlendirilerek ortadan kaldırılmasıdır (Yalçın, 1995).

Boksitin işlendiği alümina üretimindeki atık madde olan kırmızı çamurun, her yıl yaklaşık 90 milyon ton üretildiğini düşünecek olursak (Rath ve ark., 2013); kırmızı çamur, katı atık problemlerine iyi bir örnek olarak kabul edilebilir. Kırmızı çamurun adsorban malzeme olarak sulardan çeşitli iyonların uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar oldukça yaygındır (Sahu ve ark., 2010; Namli, 2014). Kırmızı çamur, adsorban özelliği sayesinde sulardan metal iyonlarının, boya ve fenollerin ve inorganik anyonların giderilmesinde kullanılmaktadır (Bhatnagar ve ark., 2011).

Zhu ve ark. (2007), kırmızı çamuru granül hale getirerek yeni bir adsorban madde elde ederek sudan kadmiyum uzaklaştırmasında kullanmışlardır. Öncelikle

kesikli sistemde adsorpsiyon olayı incelenmiş ve elde edilen veriler Freundlich izotermine göre yorumlanmıştır. Çalışmada ayrıca, adsorpsiyon kinetiği detaylı bir şekilde incelendikten sonra adsorben madde kolon denemelerinde kullanılmıştır. Kolon denemeleri sonucunda, adsorpsiyon olayının tersinir olduğu ve 0.1 M HCl ile desorpsiyon işleminin yapılabileceği belirtilmiştir.

Nadaroğlu ve ark. (2010) kirlenmiş nehir suyunun içindeki bakırın giderimini kırmızı çamur ile çalışmışlardır. Kullanılan kırmızı çamur Seydişehir Alüminyum Fabrikası'ndan getirilmiştir. 1 gr kırmızı çamur kullanılmıştır. 250 dakikaya kadar süre çalışılmış, ilk 30 dakikada maksimum giderim elde edilmiş, 60 dakikada giderim tamamlanarak sabitleşmiştir. pH 3-11 arası çalışılmıştır. pH arttıkça adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. pH 5.5'te bakır iyonlarının maksimum adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. pH 5.5 üstüne çıktığında OH⁻ konsantrasyonunun artmasıyla Cu²⁺ iyonları Cu (OH)₂ olarak çökmeye başlayabilir. Sıcaklık 10-90 °C'de çalışılmıştır. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarında artış olmuş ve maksimum adsorpsiyon miktarı 30 °C'de gözlemlenmiştir. Sonuç verilerine en yakın Langmuir izotermi çıkmıştır.

Aydın ve ark. (2019) çalışmalarında, atıksudan antibiyotik gideriminde manyetik olarak ayrılabilir Fe₃O₄-kırmızı çamur nanoparçacıklarının kullanımını araştırmışlardır. Su numuneleri pH 1.5, 3, 5, 7, 9 ve 11 için çalışılmış, max. giderim pH 6 için elde edilmiştir. Süre 240 dakikaya kadar çalışılmış ve adsorpsiyon dengesi 180 dk da elde edilmiştir ve giderim bu sürede %83'e çıkmıştır. Sonuç verilerine en uygun model Freundlich modeli, en uygun kinetik model pseudo second-order kinetik modelidir. Araştırma sonucu manyetik olarak ayrılabilir Fe₃O₄-kırmızı çamur nanoparçacıklar, antibiyotikleri sudan çıkarmak için etkili adsorban olarak bulunmuştur.

Huang ve ark. (2008), fosfatın sulu çözeltilerden kırmızı çamur ile giderimini çalışmışlardır. Ham çamuru arıtmak için asit ve ısıl işlemler uygulanmıştır ve en iyi giderim HCl işlemlili kırmızı çamurunda gözlemlenmiştir. HCl asit muamelesi ile hazırlanan kırmızı çamur, pH 5.5 ve 40 °C'de 0.58 mg P/g en yüksek adsorpsiyon miktarını verirken, ham kırmızı çamur aynı koşullarda 0.23 mg P/g miktarını vermiştir. Düşük çözelti pH'ı adsorpsiyon kapasitesini artırırken yüksek pH'ın kapasiteyi azalttığı gözlemlenmiştir. pH 2'de, HCl işlemlili kırmızı çamur, 0.8 mg P/g adsorpsiyon kapasitesi gösterirken, pH 10'da 0.05 mg P/g'ye düşmüştür. Yapılan kinetik çalışmalar sonucu Freundlich izotermi Langmuir modelinden daha iyi uyum göstermiştir.

Altundoğan ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada kırmızı çamuru sulu çözeltilerden arsenik gideriminde çalışmışlardır. Arseniğin sularda bulunan As (III) ve As(V) formları çalışılmıştır. pH 1-13 arası incelenmiştir. As(III) yaklaşık 9.5 pH'da iyi bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Bu pH değerinin altı ve üstünde adsorpsiyon azalmıştır. pH 9.5'da adsorbe edilen As(III) miktarı 4.31 $\mu\text{mol/g}$ 'dır. As (V) pH 1.1 \pm 3.2 aralığında ki adsorpsiyon miktarındaki değişiklikler çok azdır. As(V)'in adsorpsiyonu pH 3.2'nin üzerinde keskin bir şekilde azalma göstermiştir. pH 3.2'de As(V) için adsorpsiyon 5.07 $\mu\text{mol/g}$ 'dır. Yani; As(III) bazik ortamda, As(V) asidik ortamda daha iyi adsorbe edilirler. Çalışılan sürelerde As(III) için ideal adsorpsiyon süresi 45 dakika iken, As(V) için bu süre 90 dakikadır. Yapılan izoterm çalışmalarında Langmuir denkleminin deneysel verilere daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Toplu deneyler, kırmızı çamurun arsenik'i sulu çözeltilerden uzaklaştırabildiğini göstermektedir.

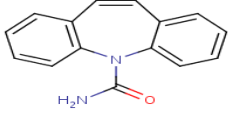
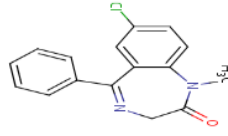
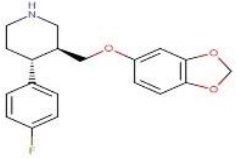
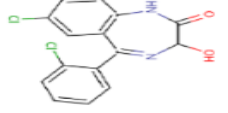
Aydın (2016), manyetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanoparçacıklarının (NP'ler) organofosforlu pestisitlerin su örneklerinden çıkarılmasındaki kullanılabilirliğini araştırmıştır. pH 1.0-11 arası çalışılmış ve kırmızı çamur miktarı 1.0 g kullanılmıştır. Bu miktardaki kırmızı çamur kullanıldığında pH=7'de diazinon, malathion, parathion; pH=3'te klorpirifos için maksimum giderim elde edilmiştir. Süre çalışılmış ve adsorpsiyon dengesi 60 dakikada bulunmuştur. Bu sürede elde edilen giderimler diazinon iin% 92, malatyon iin% 91, paration iin% 94 ve klorpirifos iin% 97'dir. En uygun model Freundlich modeli, verilere en uygun kinetik pseudo second-order kinetik modelidir. Bu modellere göre qe değerleri diazinon için 188.228 g/g, malathion için 183.806 g/g, paration için 187.300 g/g ve klorpirifos için 194.698 g/g dir. Gerçek su örneklerinde %89-%98 giderim verimi elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan kimyasallar Fe_2Cl_3 , $FeCl_2$, Fe_3O_4 , NH_3 , HNO_3 , NH_4OH , $NaOH$, HCl , formik asit Merk firmasından alınmıştır. 1.2 μm gözenek çapına sahip glass fiber filtre Whatman'dan, 0.45 μm nylon membran filtre Sartorius'dan temin edilmiştir. Deiyonize su Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazı ile elde edilmiştir. Yüksek saflıkta azot gazı nitrojen jeneratörü ile sağlanmıştır (Peak Scientific). Carbamazepine, paroxetine, lorazepam ve diazepam Fluka'dan temin edilmiştir. Bileşiklere ait fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri (Toxnet, 2019)

Bileşik Adı	Yapısı	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Çözünürlük(25°C,su) (mg/L)	pKa
Carbamazepine		236.27	18	13.9
Diazepam		284.74	66	3.4
Paroxetine		329.37	1.131	9.6
Lorazepam		321.2	80	11.5 1.3

Farmasötik bileşiklerinin kantitatif analizleri Agilent marka sıvı kromatografi kütle spektrometre dedektör (liquid chromatography/mass spectrometry, LS/MSD) (Şekil 3.1) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1.Sıvı kromatografi kütle spektrometre dedektörü (Agilent)

3.2 Kırmızı Çamur Hazırlanması

Kullanılacak olan kırmızı çamur Konya Seydişehir Eti Alüminyum fabrikasından alınmıştır. Ham kırmızı çamurun pH değeri oldukça yüksektir (pH=12≈13). Bu sebeple kullanımından önce nötralize edilmiştir. Ham kırmızı çamur 2/1 (çamur/su) oranında süspansiyon haline getirilmiş ve daha sonra kurutulmuştur. Kırmızı çamur kimyasal bileşim olarak kuru bazda % 30-60 Fe₂O₃, %5-20 Al₂O₃, %1-20 SiO₂, %0.09-0.15 S, %1-10 Na₂O, %eser-10 TiO₂, %2-8 CaO, %0.02-0.05 Mn, %0.43-0.6 K₂O, %0.35-0.5 MgO, %2.27-4 CO₂ ve %5-15 kızdırma kaybı içermektedir (Özgün,2012).

3.3 Magnetik Fe₃O₄-Kırmızı Çamur Nanopartikül Sentez ve Karakterizasyonu

4,7302 g Fe₂Cl₃.6H₂O ile 1,9835 g FeCl₂.6H₂O tartılarak 200 ml saf su içerisine konulmuştur. Farklı miktarda (0.5-2.0) kırmızı çamur eklenerek çözdürülmüştür. 80°C azot gazı altında (20 psi) 1 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 saatli süre sonunda 25 ml amonyak eklenerek karıştırma işlemine 1 saat daha devam edilmiştir. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına getirilerek mıknatıs ile ayrılmıştır. Sıcak deiyonize su ile 5 kez yıkanmıştır ve saf sudan geçirilmiştir. Süzme işlemi uygulandıktan sonra 70°C'de 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda çan şişelere alınarak kullanım için ayrılmıştır. Sentez düzeneği Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Magnetik nanopartikül sentez düzeneği

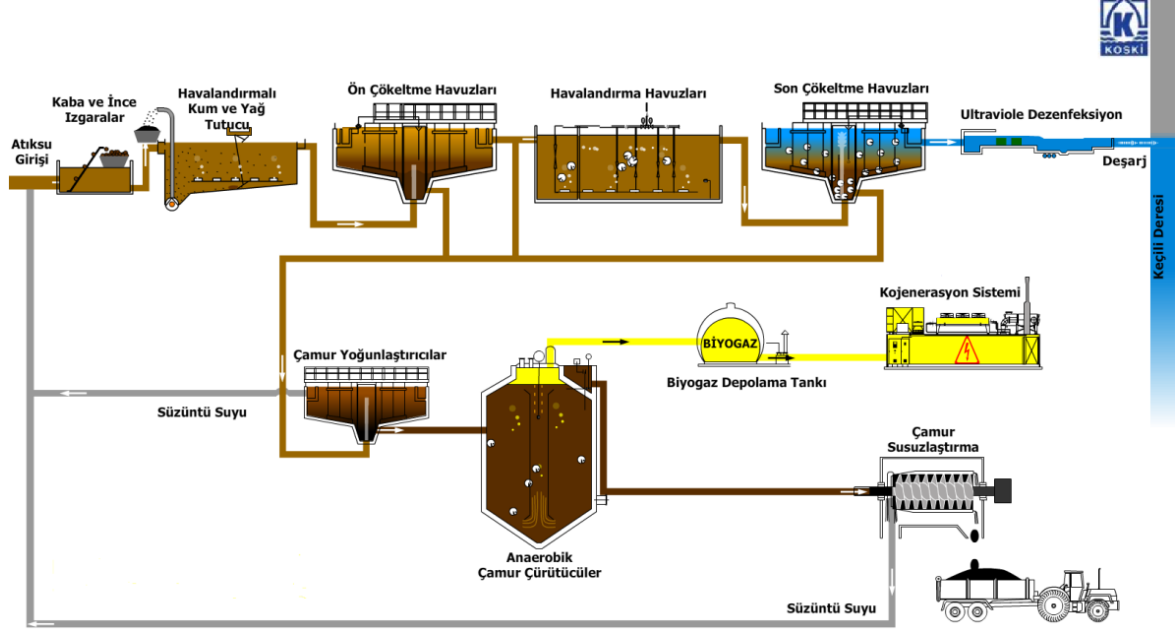
Aydın (2016) tarafından aynı yöntem ile sentezlenen Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanopartiküllerin termogravimetrik analizleri (TGA) Perkin Elmer marka TGA analizör ile gerçekleştirilmiştir. Morfolojisi ve yapısı Zeiss marka Scan Elektron Mikroskop (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. X-ray difraksiyon analizleri Rigaku Ultima-IV XRD marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin magnetik özelliği VSM (vibrating sample magnetometer) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı Autosorb 6iSA yüzey alan analizörü kullanılarak azot adsorpsiyonu ile ölçülmüştür. Karakterizasyon çalışması sonucunda SEM görüntüsünden nanopartiküllerin yuvarlak şekilli ve amorf formda olduğu tespit edilmiştir. Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin doygunluk magnetizasyonu 12.2 emu/g olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen nanopartiküller yeterli bir magnetik özelliğe sahip olup konvansiyonel bir mıknatıs kullanılarak kolaylıkla su ortamından uzaklaştırılabilmektedir. Sentezlenen Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin termal stabilitesi TGA ile değerlendirildiğinde nanopartiküllerinin TG ve DTG profillerine göre, toplam ağırlık kaybı %16.7 olarak tespit edilmiştir. İlk ağırlık kaybı 20-100 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %13 olarak tespit edilmiştir. Bunun kırmızı çamur üzerine fiziksel olarak adsorplanan suyun buharlaşması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

İkinci ağırlık kaybı 200-300 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen endotermik pike karşılık yaklaşık %3.7 olarak tespit edilmiştir. Bunun bağlı bulunan su kaybı nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Nanopartiküllerin XRD modeli Rigaku Ultima-IV XRD kullanılarak 2θ derecesinde ve 10°-70° aralığında CuKα radyasyonu ile elde edilmiştir. 2θ derecesinde elde edilen pek çok pik 27.21, 33.15, 35.66, 57.37 ve 62.72°'dir. Kırmızı çamur alüminyum endüstrisi atığı olarak pekçok metal oksit atığı içermektedir. Bunlar %39.7 Fe₂O₃, %18.71 Al₂O₃, %14.52 SiO₂, %8.82 Na₂O , %4.90 TiO₂ ve %4.47 CaO'dir. Nanopartiküllerin XRD pikleri Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) ile karşılaştırıldığında Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ ve Fe₃O₄ metal oksitlerine karşılık geldiği görülmüştür. Yine aynı çalışmada nanopartiküllerin büyüklükleri 13.84 nm olarak tespit edilmiştir. Adsorbent davranışını etkileyen Brunauer-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı hazırlanan nanopartiküller için 83.6 m²/g olarak tespit edilmiştir.

3.4 Kullanılan Atıksu Örnekleri

Sulardaki anti-depresanların sentezlenen magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur-nanopartikül ile giderimi araştırılmıştır. Sentezlenen magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin uygulanabilirliği gerçek su numunelerinden anti-depresan bileşiklerinin giderimi için araştırılmıştır. Bu kapsamda çalışma için KOSKİ Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları kullanılmıştır. Tesiste evsel ve endüstriyel suların arıtımı yapılmaktadır. Bu tesisin birinci kademesi 200.000 m³/gün debi ve 1.000.000 eşdeğer nüfusa göre tasarlanmıştır. Tesis; mekanik ön arıtma üniteleri (kaba ve ince ızgaralar, havalandırma kum ve yağ tutucu, ön çökeltim havuzları), biyolojik arıtma üniteleri (havalandırma havuzları, son çökeltim havuzları), çamur arıtma ve enerji kazanımı (çamur yoğunlaştırma, anaerobik çamur çürütme tankları, çamur susuzlaştırma tesisi) ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Tesis giriş parametreleri; BOİ₅ 320 mg/l, AKM 295 mg/l, KOİ 295 mg/l, p-H 6-9, Toplam Azot 50 mg/l, Toplam Fosfor 15 mg/l.

Tesis çıkış parametreleri; BOİ₅ < 20 mg/l, AKM < 20 mg/l, KOİ < 90 mg/l, p-H 6-9, Toplam Azot <10 mg/l, Toplam Fosfor <1 mg/l. Tesis akım şeması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3.Konya atıksu arıtma tesisi akım şeması (URL-6)

Adsorpsiyon çalışması yapılan atıksu numuneleri fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Adsorpsiyon sırasında kullanılan atıksu numuneleri fiziko-kimyasal özellikleri

	pH	EC (µS/cm)	AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)
AAT çıkış-1	7.86	1537	11	32
AAT çıkış-2	8.06	1990	47	86

3.5 Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin anti-depresan bileşiklerini adsorpsiyon davranışı kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Bileşiklerinin adsorplanan miktarı hesaplanırken aşağıda verilen Eşitlik (13) kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{Eşitlik (13)}$$

q_e = denge durumunda antibiyotik bileşiklerinin adsorplanan miktarı (mg/g)

C_o = antibiyotik bileşiklerinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = antibiyotik bileşiklerinin denge durumundaki konsantrasyonları (mg/L)

m = kullanılan adsorban miktarı (g)

V = çözelti hacmi (L)

Anti-depresan bileşiklerinin % giderim miktarları hesaplanırken Eşitlik (14) kullanılmıştır.

$$\%giderim = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad \text{Eşitlik (14)}$$

Anti-depresan bileşikler arasından 5 adet bileşiğin (carbamazepine, lorazepam, diazepam, paroxetine) kırmızı çamur, magnetik Fe_3O_4 nanopartikülleri ve magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine olan adsorpsiyonu incelenmiştir. Bileşiklerin her birinden 1 mg/L konsantrasyonunda eklenerek, 50 mL deiyonize su içerisine 5 g/L adsorbent eklendikten sonra 25 °C'de 1 sa 221 rpm hızla mekanik çalkalayıcı da çalkalanmıştır. Adsorpsiyon işlemi bittikten sonra Fe_3O_4 nanopartikülleri ve magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri mıknatıs yardımıyla su ortamından ayrılmıştır. Kırmızı çamur 5 dak 4000 rpm de santrifüj edilmesinin ardından 0.45 µm gözenek çapına sahip polyamid filtreden süzülerek ayrılmıştır. Kalan anti-depresan konsantrasyonları katı faz ekstraksiyondan sonra LC-MS sistemi kullanılarak belirlenmiştir.

Nanopartikül içerisindeki kırmızı çamur miktarının etkisinin belirlenmesi için nanopartiküller 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g kırmızı çamur kullanılarak hazırlanmış ve adsorpsiyon işlemi için kullanılmıştır. Parametrelerin etkisinin değerlendirilmesi için pH (1.5-11), temas süresi (5-240 dk), nanopartikül dozu (0.1-20 g/l), sıcaklık (15-35 °C) değerleri arasında kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlaması için 0.1 M NaOH ve HCl kullanılmıştır. Çalışmada adsorpsiyon deneylerinin tamamı 2 tekrar olarak gerçekleştirilmiş, sonuçlar ortalama olarak sunulmuştur. Anti-depresan içermeyen deiyonize su ile kontrol deneyleri gerçekleştirilmiş ve bu kontroller adsorpsiyon deneylerine paralel olarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Anti-Depresanlar İçin Tespit Edilen Analitik Parametreler

10 ng/µL konsantrasyonunda hazırlanan her bileşiğe ait standart HPLC-MS sistemine scan modda enjekte edilerek protonlanmış ürün iyonu $[M+H]^+$ veya proton kopartılmış ürün iyonu $[M-H]^-$ tespit edilmiştir.

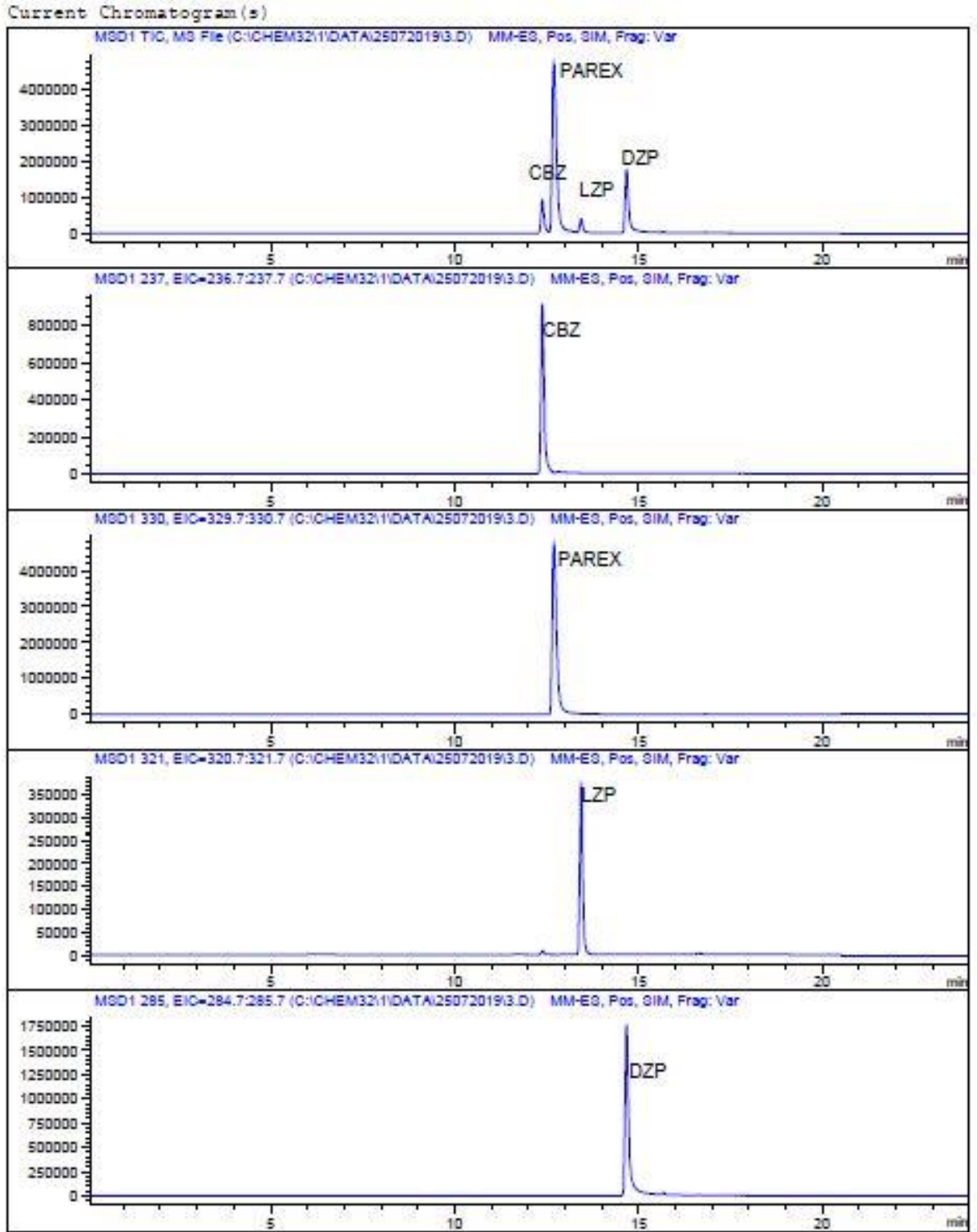
Çalışmada incelenen bileşiklerden pozitif modda çalışılan bileşikler en uygun taşıyıcı faz A: %0,1 formik asit ve 5 mM amonyum format içeren su, B: metanol, negatif modda çalışılan bileşikler en uygun taşıyıcı faz A: 10 mM amonyum asetat içeren su, B: metanol kullanımı ile elde edilmiştir. En uygun taşıyıcı faz akış hızı 0,6 mL/dk olarak tespit edilmiştir. Başlangıç taşıyıcı faz oranı %90 (A): %10 (B) olup 1 dk boyunca bu oranda tutulmuştur. Sonra taşıyıcı faz B lineer olarak 3 dk içinde %30'a, 8 dk içinde %70'e, 2 dk içinde %95'e çıkartılmış ve 2 dk bu oranda tutulmuştur. Başlangıç taşıyıcı faz şartlarına tekrar dönülerek, gelecek enjeksiyondan önce 4 dk bu

şartlarda çalışma gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 35 °C ve enjeksiyon hacmi 2 µL'dir.

Çizelge 4.1. Anti-depresan bileşikleri için analitik parametreler

Bileşik adı	m/z	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Lineer aralık (µg/L)	R2	RSD (%) (n =5)
Carbamazepine	237, 193 [M+H] ⁺	0,00017	0,00057	2-100	0,9933	7,60
Lorazepam	321, 290 [M+H] ⁺	0,00059	0,0019	2-100	0,9980	6,00
Diazepam	285, 154 [M+H] ⁺	0,00013	0,00044	2-100	0,9933	12,1
Paroxetine	330, 192 [M+H] ⁺	0,00003	0,000107	5-100	0,9954	7,42

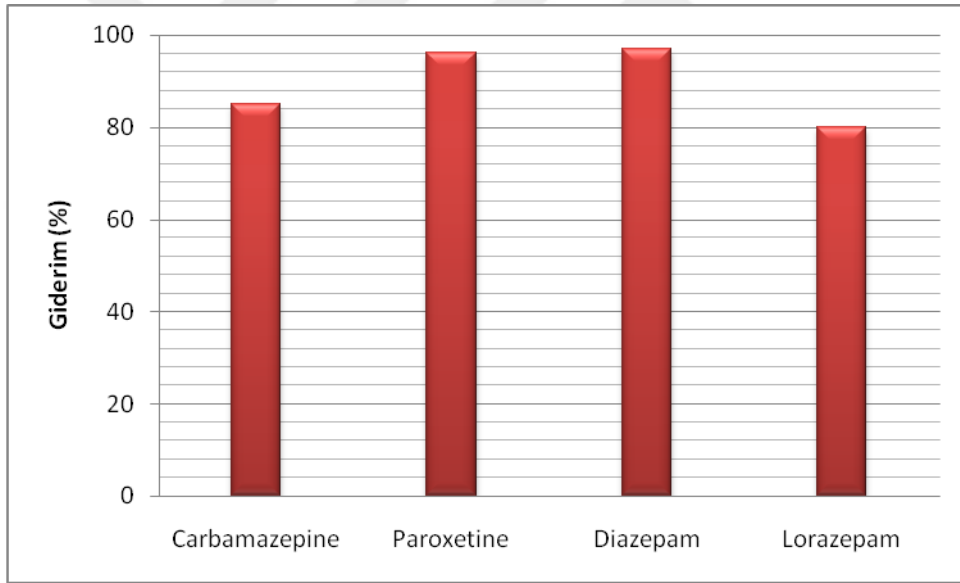
Şekil 4.1'de ise optimum HPLC-MS şartlarında anti-depresan bileşikleri için standart kromatogramları yer almaktadır.



Şekil 4.1.Optimum HPLC-MS şartlarında anti-depresan bileşikler standart kromatogram

4.2 Fe₃O₄-Kırmızı Çamur Nanopartiküllerinin Belirlenen Anti-Depresanlar İçin Adsorpsiyonu

Anti-depresan grunundan sulara en sık karşılaşılan ve kullanımı yaygın olan beş bileşik seçilmiştir. Bunlar; carbamazepine, lorazepam, paroxetine, diazepam bileşikleridir. Bu bileşiklerin kırmızı çamur, magnetik Fe₃O₄ nanopartikülleri ve magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır. 50 ml deiyonize su içerisine her bileşikten sırayla 0.1 mg/L konsantrasyonunda spike yapılmıştır. 1 g/L adsorban ilave edilerek 25 °C sıcaklıkta 221 rpm hız ile 30 dakika mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. İşlem sırasında pH 6.5 olup ayarlama yapılmamıştır. Adsorpsiyon işlemi tamamlanınca mıknatıs kullanılarak magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri sudan ayrılmıştır. Geriye kalan anti-depresan bileşiklerinin konsantrasyonları LC-MS kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir.



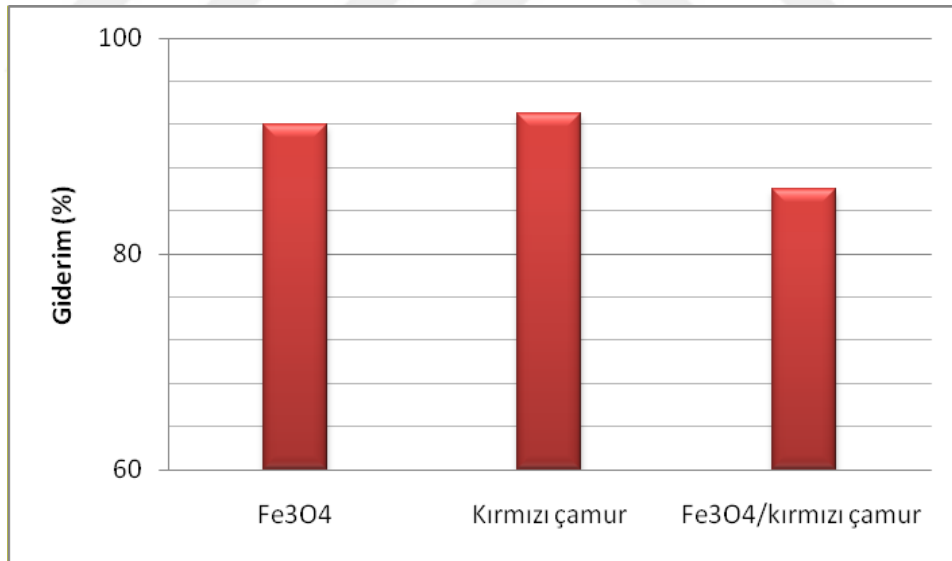
Şekil 4.2. Anti-depresan bileşiklerinin Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile giderimi

Şekil verileri incelendiğinde magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon işlemi sonucunda anti-depresanların %80 üzerinde giderildiği belirlenmiştir. Carbamazepine % 85 giderim gösterirken lorazepam, diazepam ve paroxetine bileşikleri %80-97 arasında giderim göstermişlerdir. Bu veriler bize anti-depresan gideriminde magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon işleminin etkili olduğunu gösterir.

4.3 Fe₃O₄ Nanopartikülü, Kırmızı Çamur ve Fe₃O₄/Kırmızı Çamur

Nanopartikülleri İle Carbamazepine Adsorpsiyonu

Her bir parametrenin adsorpsiyona etkisini belirlemek için bileşiklerden carbamazepine seçilmiştir. Carbamazepine en sık kullanılan anti-depresanlardandır bu sebeple alıcı ortamlarda daha sık rastlanılır. Carbamazepine bileşiğinin adsorpsiyonu için Fe₃O₄ nanopartikülleri, kırmızı çamur ve 0.5 g kırmızı çamur ile hazırlanan Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon için 50 ml deiyonize su içerisine 0.1mg/L konsantrasyonunda carbamazepine bileşiği spike yapılmıştır. Bu aşamada suyun pH değeri 6.5 olup pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamıştır. İçerisine 1 g/L adsorban konularak 25 °C'de 221 rpm hızla 60 dakika boyunca çalkalanmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonunda kırmızı çamurun sudan ayrılması için çözelti 0.45 µm gözenek çapına sahip naylon membran yardımıyla süzümüştür. Fe₃O₄ nanopartikülleri ve Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ise yapı itibariyle mıknatıs yardımı ile ayrılmıştır. Son işlem olarak adsorpsiyon sonrası suda kalan carbamazepine konsantrasyonunun tespiti için HPLC-MS ile analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir.



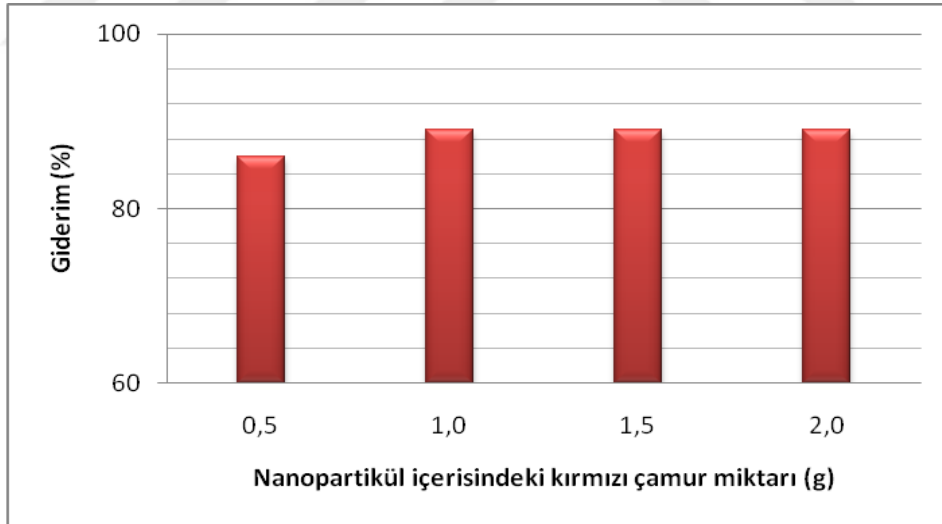
Şekil 4.3. Fe₃O₄ nanopartikülleri, kırmızı çamur ve Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri ile carbamazepine bileşiğinin adsorpsiyonu

Sonuçlara bakıldığında Fe₃O₄ nanopartikülleri ile yapılan adsorpsiyonda giderim % 92, kırmızı çamur ile adsorpsiyonda % 93 son olarak Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon işlemi % 86 olarak belirlenmiştir. En yüksek giderim verimi kırmızı çamur ve Fe₃O₄ nanopartikülleri ile elde edilmiştir. Fe₃O₄

/kırmızı çamur nanopartikülleri ile % 86 giderim elde edilmiş olsa da bu partiküllerin su ortamından uzaklaştırılması diğer iki metoda göre daha ekonomiktir. Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartiküllerinin yapısı nedeniyle filtreleme vb. işlemlere gerek duyulmadan sadece mıknatıs yardımıyla partiküller su ortamından uzaklaştırılır. Bu sebeple Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartiküllerinin kullanımı bir adım öne çıkmaktadır. Bu yöntem geliştirilerek kullanımı yaygınlaştırılabilir.

4.4 Sentezlenen Fe_3O_4 /Kırmızı Çamur Nanopartikülündeki Kırmızı Çamur Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Sulardan anti-depresan gideriminde sentezlenen magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülündeki kırmızı çamur miktarının adsorpsiyon işlemine etkisi araştırılmıştır. Carbamazepine bileşiğinin adsorpsiyonuna etkisin belirlemek için 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 g kırmızı çamur ile hazırlanan nanopartiküller kullanılmıştır. Suyun pH değeri 6,50 olup pH ayarlaması yapılmamıştır. Adsorban dozu 1 g/L, sıcaklık $25^{\circ}C$, karıştırma hızı 221 rpm ve karıştırma süresi 60 dakika olarak ayarlanmıştır. Kanfikasyon işlemleri sonucu elde edilen veriler Şekil 4.4'de verilmiştir.



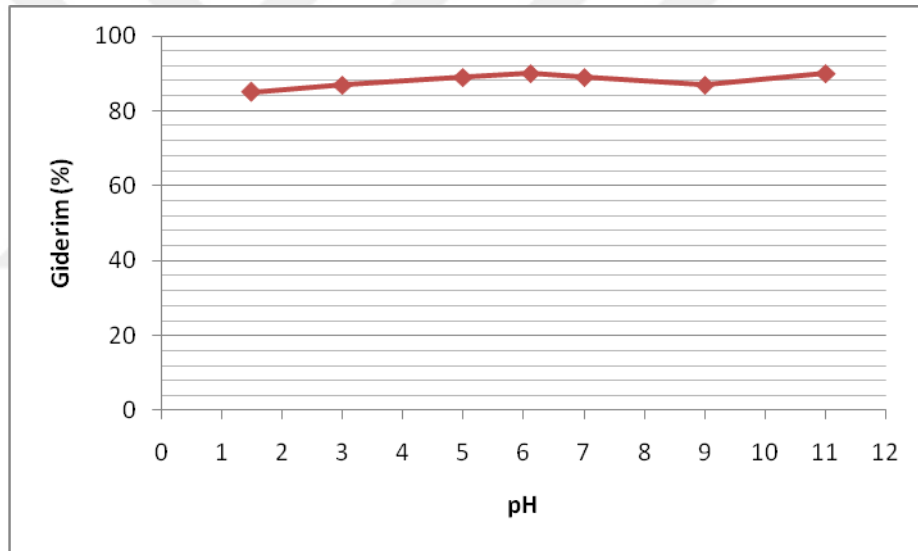
Şekil 4.4. Sentezlenen Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülündeki kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisi

Sonuçlara bakıldığında giderim oranları yaklaşık olarak, 0,5 g kırmızı çamur miktarında %86, 1,0 g kırmızı çamurda %89, 1,5 g kırmızı çamurda %89, 2,0 g kırmızı çamurda %89 olarak gözlemlenmiştir. 1,0 g kırmızı çamurda yüksek giderim verimi elde edilmiş ve daha sonraki kırmızı çamur miktarlarında bu oranın sabitlendiği

görülmüştür. 1.5 ve 2.0 g kırmızı çamur kullanımının gereksiz maliyet olması ve 2.0 g kırmızı çamurdan sonra nanopartikülün manyetik özelliğini kaybedip suda çözünmeye başlaması sebebiyle 1.0 g kırmızı çamur miktarı uygun miktar olarak belirlenmiştir. Daha sonraki hazırlanan nanopartiküller 1.0 g kırmızı çamur kullanılarak hazırlanmıştır.

4.5 pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyonun yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve çözünürlüğünü etkilediği için çözeltinin pH değeri önemlidir. pH değerinin önemini belirlemek için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak suların pH değerleri 1.5, 3, 5, 7, 9 ve 11'e ayarlanmış ve adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu sırada adsorban miktarı 1 g/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 221 rpm ve karıştırma süresi 60 dakikadır. Kanfikasyon işlemleri sonucu elde edilen veriler Şekil 4.5'de verilmiştir.



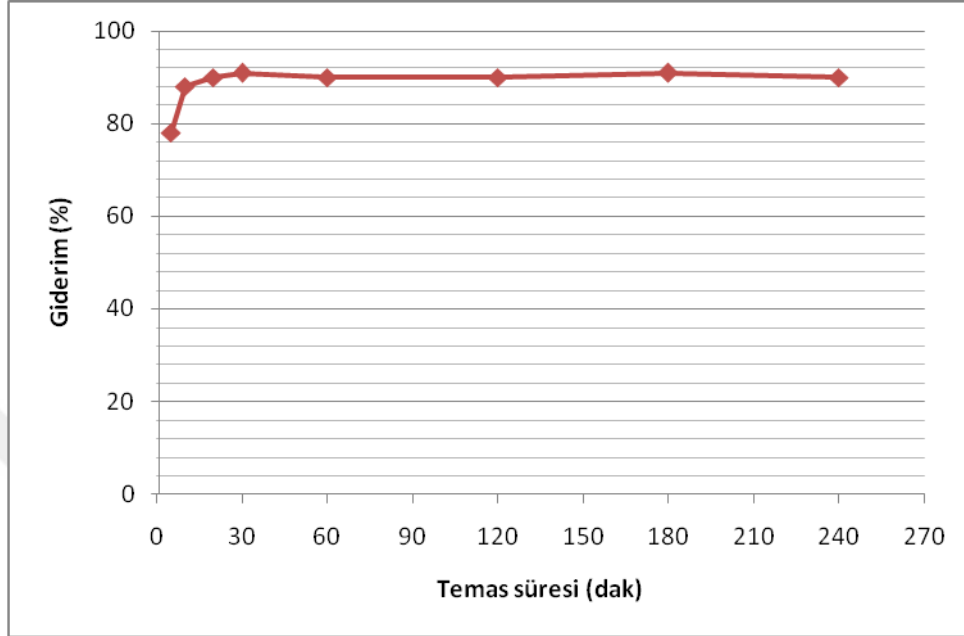
Şekil 4.5. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil incelendiğinde giderim yüzdeleri; pH 1.5 için %85, pH 3 için %87, pH 5 için %89, pH 7 için %87, pH 9 için %89, pH 11 için %90 olarak gözlemlenmiştir. pH 6.5 için giderim verimi % 90 olarak bulunmuştur. Bu değerden sonrası için önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Optimum giderim pH 6.5 olarak belirlenmiştir.

4.6 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Temas süresinin adsorpsiyona etkisini belirlemek için pH 6.5 olan ve 0.1 mg/L konsantrasyonunda Carbamazepine içeren çözeltilere 1 g/L konsantrasyonunda magnetik

Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri konularak, 25°C sıcaklıkta 221 rpm hız, farklı temas sürelerinde (5, 10, 20, 30, 60, 120, 180 ve 240 dk) karıştırılmıştır. İşlem sonucu elde edilen veriler Şekil 4.6’da verilmiştir.

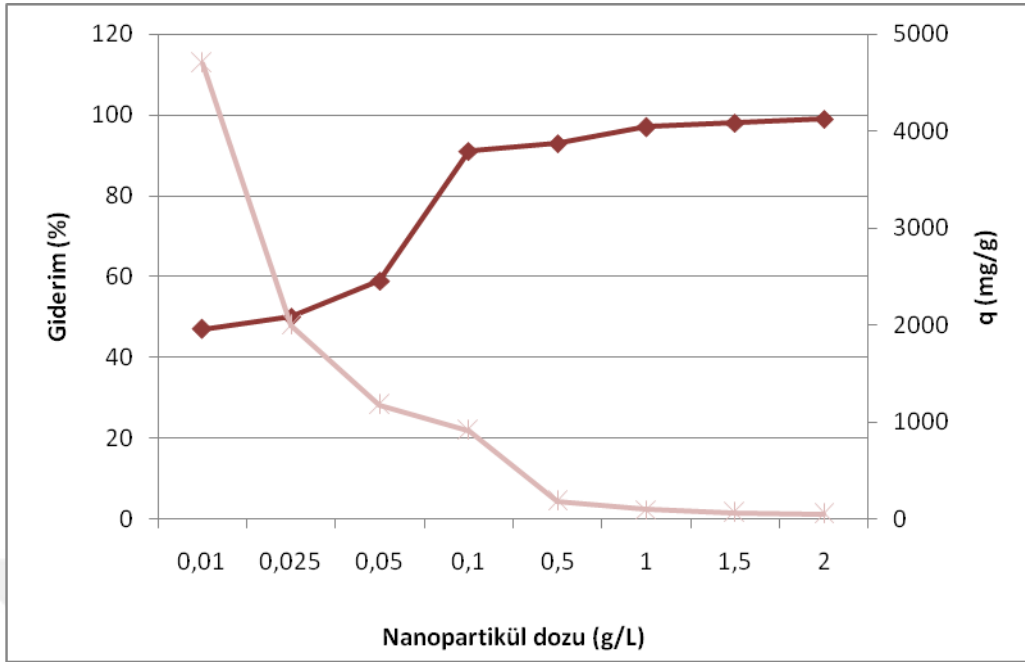


Şekil 4.6. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Sonuçlara bakıldığında giderim yüzdeleri temas süreleri için sırasıyla %78, %88, %90, %91, %90, %90, %91, %90 çıkmıştır. 30 dakika için en yüksek verim gözlenmiştir. Daha sonraki sürelerde büyük bir farklılık olmamış ve adsorpsiyon bu sürede denge sağlamıştır. Bu sebeple Carbamazepine gideriminde optimum temas süresi 30 dakika olarak bulunmuştur.

4.7 Nanopartikül Dozunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Nanopartikül dozunun adsorpsiyon işlemi üzerine etkisinin belirlenmesi ve adsorpsiyon için en uygun nanopartikül dozunun tespiti için çalışma yapılmıştır. Bunun için pH değeri 6.5 olan ve 0.1 mg/l Carbamazepine bileşiği içeren çözelti üzerine 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 konsantrasyonlarda magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri konularak 30 dakika 221 rpm hızla karıştırılmıştır. Kantifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de verilmiştir.

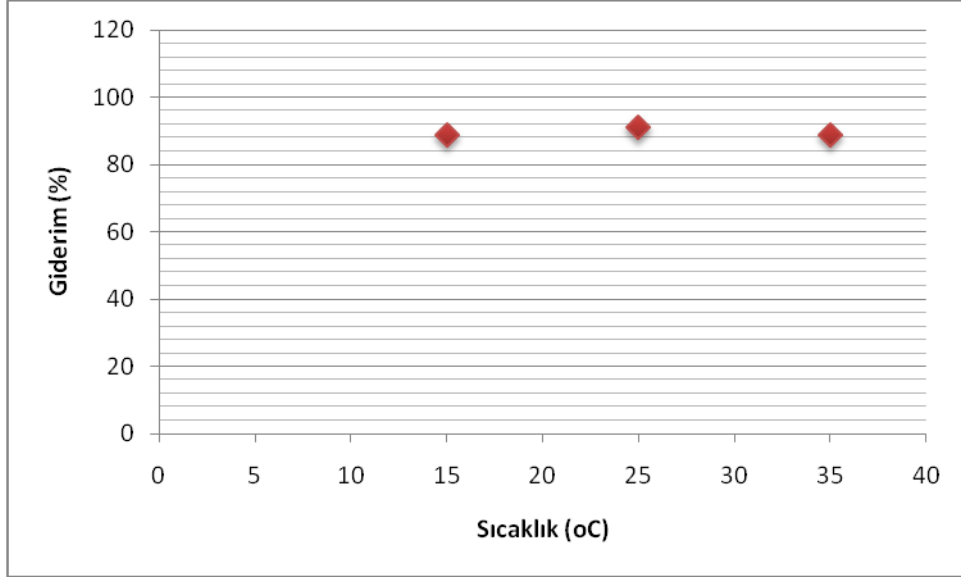


Şekil 4.7. Nanopartikül dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Sonuçlar değerlendirildiğinde 0.01 g/L nanopartikül dozunda giderim %47 iken nanopartikül dozu arttıkça giderim verimi yükselmiştir. Artan doz ile birlikte giderim verimi yükselirken adsorbanın Carbamazepine bileşimini adsorplama kapasitesi düşmektedir. Nanopartikül dozu 1 g/L olduğunda giderim % 97 değerindedir. Bu sebeple adsorpsiyon için optimum nanopartikül dozu 1 g/L olarak belirlenmiştir.

4.8 Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Farklı sıcaklık aralıklarında çalışılarak adsorpsiyona sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Bunun için pH değeri 6.5 olan ve 0.1 mg/L Carbamazepine içeren çözelti 15°C, 25 °C, 35 °C sıcaklıklarda 221 rpm hız ile 30 dakika karıştırılmıştır. İşlem sırasında adsorban dozu 1 g/L'dir. Elde edilen veriler Şekil 4.8'de verilmiştir.

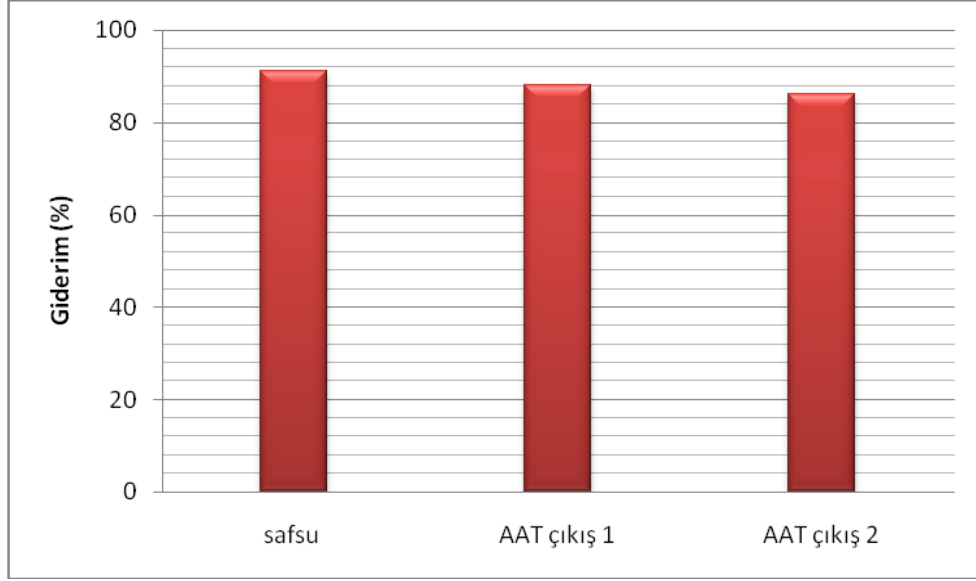


Şekil 4.8. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil incelendiğinde farklı sıcaklıklarda giderim veriminde önemli bir farklılık olmadığı gözlemlenmektedir. 15 °C sıcaklıkta giderim %89 iken 25 °C sıcaklıkta %91'dir. Daha sonra sıcaklık artırıldığında yani 35 °C sıcaklıkta giderim tekrar %89 değerine düşmektedir. Sonuçlar doğrultusunda sıcaklığın adsorpsiyon işlemine çok büyük bir etkisinin olmadığı söylenebilir. İşlem sonucu optimum sıcaklık 25 °C kabul edilmiştir.

4.9 Gerçek Sulara Uygulanabilirlik

Magnetik Fe₃O₄/Kırmızı Çamur-Nanopartikül ile adsorpsiyon işlemi sonucu anti-depresan ilaçlarının gideriminin gerçek sularda uygulanabilirliğini araştırmak için iki ayrı atıksu örneği kullanılmıştır. Atıksu örneklerine carbamazepine bileşiği spike yapılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Örneklerde carbamazepine bileşiğinin varlığını tespit etmek için blank analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu atıksu örneklerinde carbamazepine rastlanmamıştır. Atıksu örneklerinin pH değerleri 6.5'a ayarlanmıştır daha sonra içine 0.1 mg/L konsantrasyonunda carbamazepine bileşiği spike yapılmıştır. Çözelti üzerine 1 g/L konsantrasyonunda magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri konularak 25 °C sıcaklıkta 221 rpm hızla 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Nanopartiküller mıknatıs yardımı ile sudan uzaklaştırılmıştır. Kantifikasyon işlemleri sürecunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir.

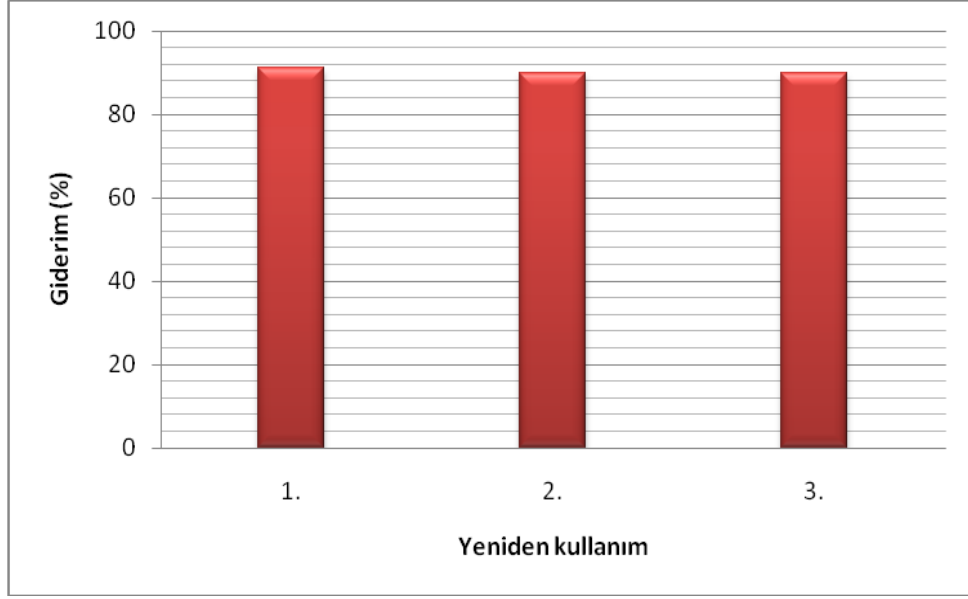


Şekil 4.9. Gerçek atıksu örnekleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonuçları

Çalışma sonucu değerlendirildiğinde saf su örneği ile yapılan adsorpsiyon işlemi sonucu giderim % 91 iken gerçek atıksu örnekleri ile yapılan çalışmalarda giderim % 88 ve %86 olarak bulunmuştur. Atıksu örnekleri ve saf su çalışmaları arasında büyük bir farklılık oluşmamıştır. Sonuçlar doğrultusunda magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon işleminin gerçek sularda anti-depresan gideriminde etkili olduğu görülmüştür.

4.10 Rejenerasyon ve Yeniden Kullanım

Magnetik Fe_2O_3 -kırmızı Çamur nanopartiküllerinin yeniden kullanım performansını değerlendirmek amaçlı rejenerasyon işlemi yapılmıştır. İşlem sırasında carbamazepine ilk konsantrasyonu 0.1 mg/L, adsorban konsantrasyonu 1 g/L, pH 6.5, sıcaklık 25°C ve çalkalama süresi 30 dakikadır. Rejenerasyon işlemi 3 döngü halinde yapılmıştır. Çözeltiler 5 ml 0.01 M HNO_3 ile 3 defa ardından 5 ml deiyonize su ile 3 kez rejenere edilmiştir. Magnetik Fe_2O_3 -kırmızı Çamur nanopartiküllerinin 3 döngü üzerinde rejenerasyon değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Magnetik Fe₂O₃-kırmızı Çamur nanopartiküllerinin rejenerasyonu

Sonuç verileri incelendiğinde 1. döngüde carbamazepine giderimi %91 iken 2. döngüde giderim %90 değerindedir. 3 döngüde giderim yüzdesi değişmemiş ve % 90 bulunmuştur. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde carbamazepine gideriminde magnetik Fe₂O₃-kırmızı Çamur nanopartiküllerinin birçok kez kullanımının bileşik gideriminde önemli bir düşüş yaşatmayacağını göstermektedir. Yani carbamazepine gideriminde, magnetik Fe₂O₃-kırmızı Çamur nanopartikülleri çoklu yeniden kullanım için iyi sonuçlar vermektedir.

4.11 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon verileri adsorpsiyon izotermi halinde sunulmuştur. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklık altında adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi ile ilişkisini verir. Bu çalışmada elde edilen deney verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analizlenmiştir. Langmuir izoterm modeli Eşitlik 15’de, Freundlich izoterm modeli Eşitlik 16’da verilmiştir (Langmuir, 1916; Freundlich, 1906).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Eşitlik (15)}$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n)\log C_e \quad \text{Eşitlik (16)}$$

C_e : Denge durumunda acetaminophen konsantrasyonu, mg/L

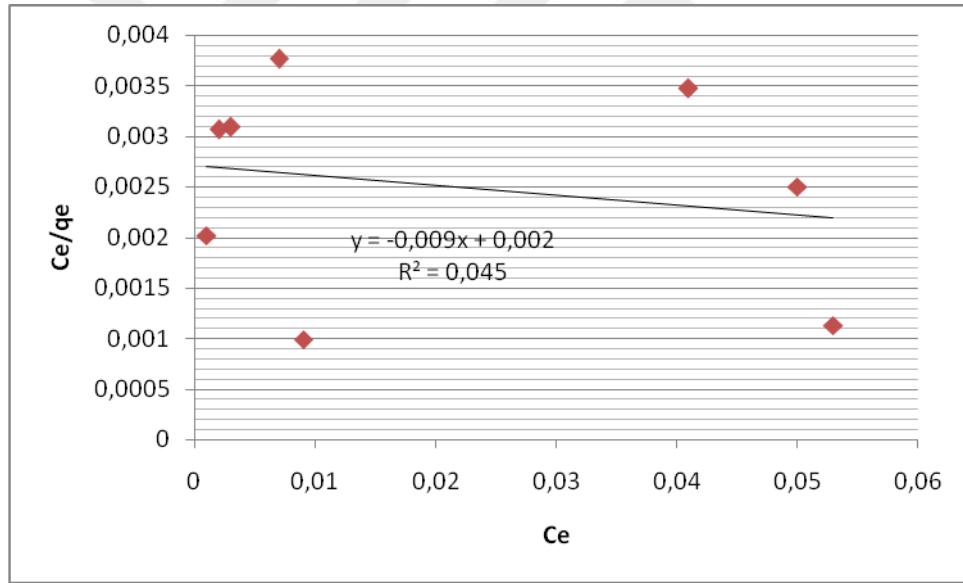
q_{max} : Adsorbentin tek katman kapasitesi, mg/g

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

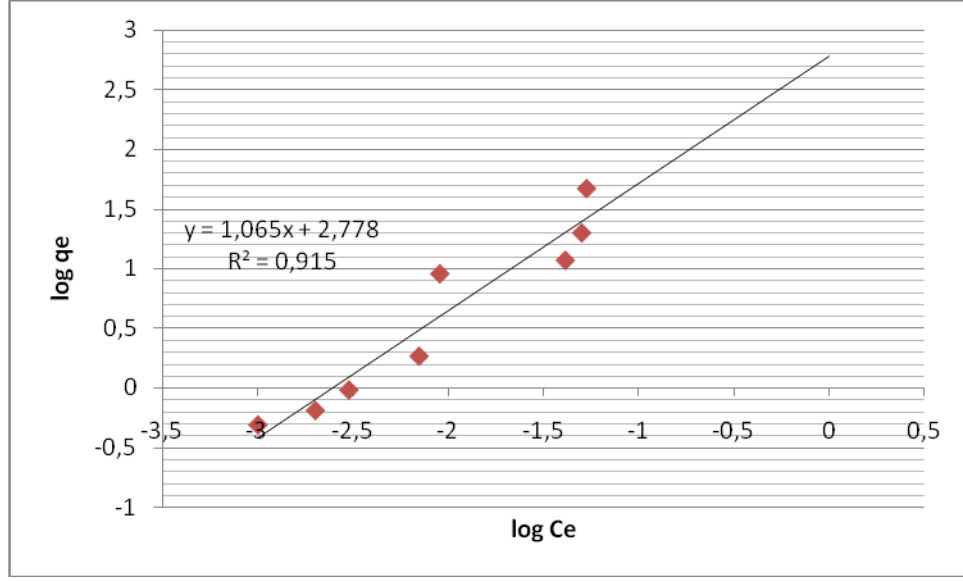
K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Sorpsiyon kapasitesi, mg/g

Eşitlikteki q_{max} ve K_L değerleri (C_e/q_e) karşı C_e lineer eğrisinden (Şekil 4.11), K_F and n değerleri ise $\log q_e$ karşı $\log C_e$ lineer eğrisinden (Şekil 4.12) çıkarılmıştır. Langmuir (q_{max} and K_L) ve Freundlich (K_F and n) izoterm sabitleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Langmuir izoterm eğrisi



Şekil 4.12. Freundlich izoterm eğrisi

Çizelge 4.2. Langmuir and Freundlich izoterm parametreleri

	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2
Langmuir	10.3	3.59	0.0455
	K_F (mg/g)	n	R^2
Freundlich	59.9	0.94	0.9155

Çizelge 4.2 verileri incelendiğinde R^2 değerleri Langmuir izotermi için 0.0455 iken Freundlich izotermi için 0.9155 çıkmıştır. Freundlich izoterminin R^2 değerinin yüksek olması daha uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon prosesinin tek katmanlı sorpsiyon ile homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Freundlich izoterm modeli ise adsorpsiyon prosesinin çok katmanlı sorpsiyon ile heterojen bir yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Sentezlenen magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri minerallerin karışımından oluşan heterojen bir yüzey göstermektedir. K_F değeri adsorpsiyon kapasitesinin 59.9 mg/g olduğunu göstermektedir.

4.12 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon prosesinin değerlendirilebilmesi için hız önemli bir parametredir. Kinetik çalışmalar neticesinde adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon hızına ulaşılır. Adsorpsiyon hızı ile ilgili verilere ulaşmak amaçlı kinetik modeller uygulanmıştır. Pseudo-first order ve pseudo-second order kinetic modeller temas süresinin fonksiyonu olarak Carbamazepine bileşiğinin adsorpsiyonu için elde edilen verilere uygulanmıştır.

Böylece adsorpsiyon prosesinin hızı tahmin edilmeye çalışılmıştır. Eşitlik (17) ve Eşitlik (18) de pseudo-first order ve pseudo-second order kinetik modellerin eşitlikleri verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad \text{Eşitlik (17)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eşitlik (18)}$$

q_e : Carbamazepine bileşiğinin dengedeki adsorplanan miktarı ($\mu\text{g/g}$)

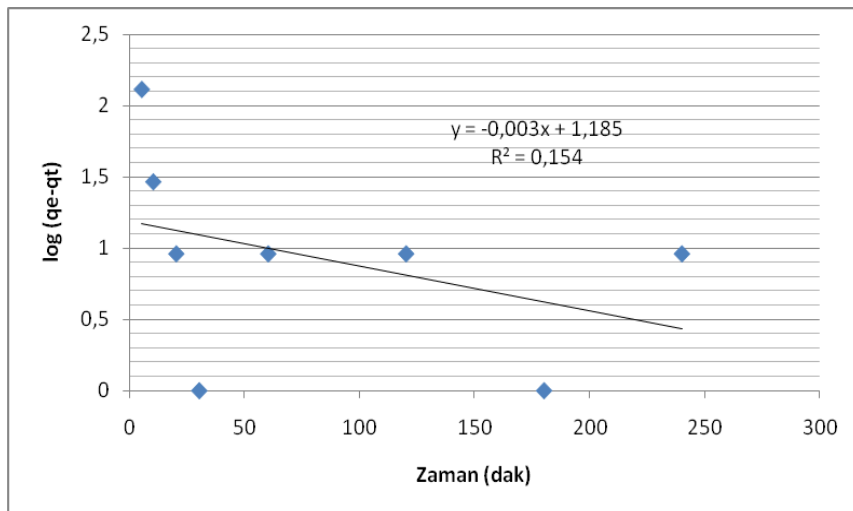
q_t : Carbamazepine bileşiğinin t anındaki adsorplanan miktarı ($\mu\text{g/g}$)

k_1 : pseudo-first order hız sabiti (1/dak)

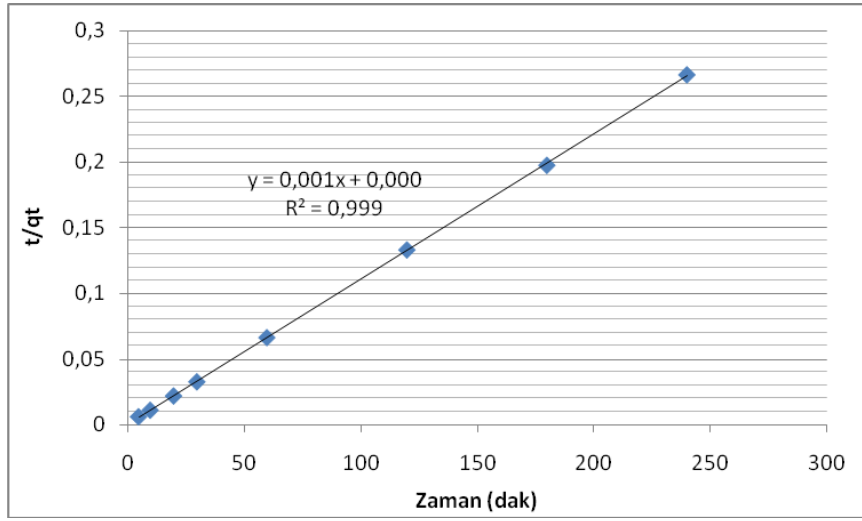
k_2 : pseudo-second order hız sabiti (1/dak)

t : temas süresi (dak)

Carbamazepine bileşiğinin sentezlenen magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu için pseudo-first order ve pseudo-second order kinetik modelleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. Kinetik modellerin lineer eğrisinden elde edilen pseudo-first order hız sabiti (k_1) ve pseudo-second order hız sabiti (k_2), korelasyon katsayısı (R^2) ve carbamazepine bileşiğinin dengedeki adsorplanan miktarı (q_e) Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.13. Pseudo-first order kinetik modeli



Şekil 4.14. Pseudo-second order kinetik modeli

Çizelge 4.3. Pseudo-first order ve pseudo-second order kinetic modelleri için sabitler

	q _{deneysel} (mg/g)	Pseudo-first order kinetik model		
		k ₁ (1/dak)	q _e (mg/g)	R ²
Carbamazepine	908.4118	0.0031	15.3	0.1543
		Pseudo- second order kinetik model		
		k ₂ (1/dak)	q _e (mg/g)	R ²
		0.00605	909.41	0.9999

Çizelge 4.3 incelendiğinde kinetik model çalışma sonucunda pseudo- second order kinetik modelinin korelasyon katsayısının (R²), pseudo-first order kinetik modelinin korelasyon katsayısından büyük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda pseudo-second order kinetik modelinin adsorpsiyon prosesine daha uygun olduğunu söyleriz. Kinetik model çalışması bize nanopartiküller üzerine Carbamazepine bileşiğinin hızını kontrol eden farklı adsorpsiyon mekanizmaları (fiziksel ve kimyasal) olduğunu ancak burada fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir.

Carbamazepine bileşiğinin magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine adsorpsiyon prosesini kontrol eden etkiyi anlamak için Eşitlik (19) ve Eşitlik (20)'de verilen denkleme göre sorpsiyon dinamikleri incelenmiştir (Zhu ve ark., 2007).

$$B_t = -\ln(1 - F) - 0.4799$$

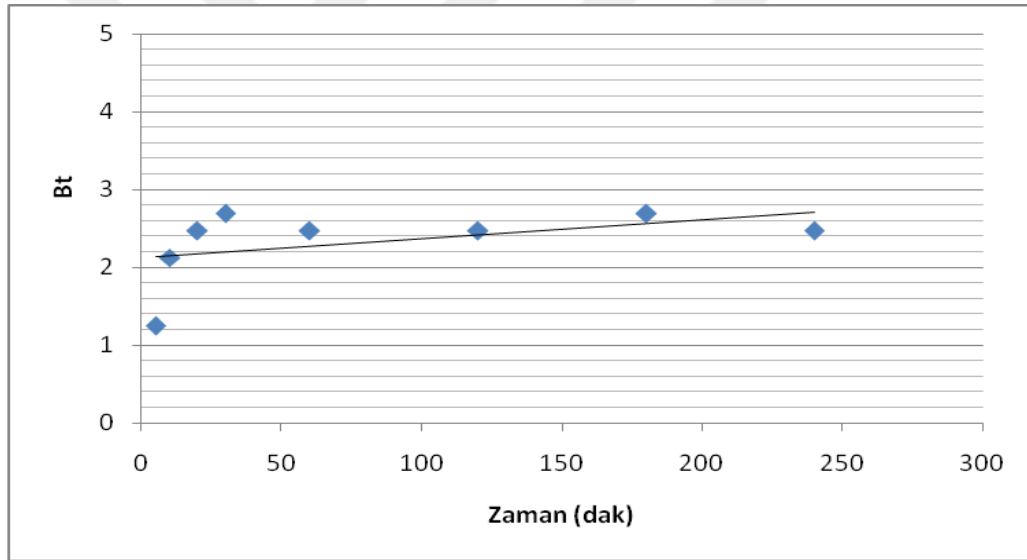
Eşitlik (19)

$$F = q_t/q_e$$

Eşitlik (20)

Eşitliklerde her bir F değeri için Bt değeri hesaplanmış, zamana karşı doğrusal olarak çizilmiş ve oluşan Şekil 4.15’de verilmiştir. Oluşan eğride Bt-t eğrisi eğer ki lineer ve orijinden geçiyorsa adsorpsiyon hızını yöneten baskın difüzyon prosesi partikül içi difüzyondur. Tersisi durumda ise baskın difüzyon film difüzyon mekanizmasıdır.

Oluşan eğride Bt-t eğrisi lineer değildir ve orijinden geçmediği görülmektedir. Bu şekil sonucunda adsorpsiyon hızını yöneten baskın difüzyon prosesinin difüzyon film difüzyon mekanizması olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15. Magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülü üzerine Carbamazepine bileşiğinin partikül içi difüzyon kinetik eğrisi

4.13 Elde Edilen Sonuçların Literatür İle Değerlendirilmesi

Yapılan literatür taramalarında anti-depresanların aktif karbon ve başka adsorbentler ile giderimleri incelenmiştir. Fakat su ortamından anti-depresan gideriminde magnetik naopartikül kullanımına ilişkin çalışmaya rastlanmamıştır. Kullanılan adsorbentler ile giderilen bileşiklerin sorpsiyon kapasitesinin mukayesesi Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı farmasötik bileşiklerin farklı adsorbentlerle giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri

Bileşik	Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Kaynak
Carbamazepine (CBZ)	Magnetik nanokompozit aktif karbon	$Q_e = 182.9$ mg/g	Baghdadi ve ark., 2016
Sülfametoksazol (SMX), Carbamazepine (CBZ), Ketoprofen (KP), Naproksen (NPX), Diklofenak (DCF), İbuprofen (IBF)	Fosforlanmış mikro gözenekli adsorbentler (PPhA)	Q_e SMX = 17.193 (mg/g) Q_e CBZ = 17.685 (mg/g) Q_e KP = 19.265 (mg/g) Q_e NPX = 17.657 (mg/g) Q_e DCF = 21.116 (mg/g) Q_e IBP = 23.332 (mg/g)	Sekulic ve ark., 2019
Carbamazepine, Paroxetine, Oxazepam	Ticari aktif karbon (PBF4), aktif olmayan kağıt üretim çamurundaki karbon (PS800-150-HCl).	PS800-150-HCl için; $Q_{eCBZ} = 60.8 \pm 0.7$ (mmol/g) $Q_{ePAR} = 72.8 \pm 0.3$ (mmol/g) $Q_{eOXZ} = 60.6 \pm 0.7$ (mmol/g) PBF4 için; $Q_{eCBZ} = 558 \pm 13$ (mmol/g) $Q_{ePAR} = 203 \pm 12$ (mmol/g) $Q_{eOXZ} = 346 \pm 16$ (mmol/g)	Calisto ve ark., 2017
Carbamazepine (CBZ) Sildenafil sitrat (Sil)	Toz aktif karbon	$Q_{eCBZ} = 242 \pm 11$ (mg/g) $Q_{eSIL} = 395 \pm 64$ (mg/g)	Delgado ve ark., 2019
Antibiyotik (TRIM, CIPX, OFLX, SMX), Beta-bloker (MTP, ATN, PROP), Psikiyatrik ilaç (CBZ, VNLX) ve Diğer terapötik grup ilaçlar (IRB, BZF)	Ultrafiltrasyon ünitesi ile birleştirilmiş biyolojik aktif karbon sistemi	Antibiyotik, beta-bloker, psikiyatrik ilaç ve diğer terapötik grupların giderimleri sırasıyla % 78, 89, 83 ve % 79 oranında bulunmuştur.	Sbardella ve ark., 2018
Carbamazepine (CBZ), Sülfametoksazol (SMX) ve Trimetoprim (TMP)	Kanalizasyon Çamuru	Farmasötiklerin maksimum giderimleri carbamazepine için % 77, sülfametoksazol için % 83 ve trimetoprim için % 55'dir	Nielsen ve ark., 2016

Kaynak araştırması sonucu bulunan çalışmalarda kullanılan doğal adsorbanlar ve aktif karbon ile karşılaştırma yapıldığında magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlara yakın olduğu görülmektedir. Çalışmalarda kullanılan diğer adsorbanlar ile mukayese edildiğinde kullanılan nanopartiküllerin en büyük avantajı magnetik etki altında su ortamından kolaylıkla ayrılabilmesidir. Ayrıca proses sonucu atık olarak oluşan kırmızı çamurun değerlendirilmesi de bir diğer en önemli avantajdır. Maliyet açısından aktif karbona oranla daha avantajlıdır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneyler sonucunda su ortamından anti-depresan gideriminde Fe_2O_3 , kırmızı çamur ve sentezlenen magnetik Fe_2O_3 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin etkili olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda kırmızı çamur ve Fe_2O_3 magnetik Fe_2O_3 -kırmızı çamur nanopartiküllerine oranla daha yüksek giderim verimi göstermişlerdir. Ancak magnetik Fe_2O_3 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin farklı bir ekipmana ihtiyaç duyulmadan çözülden mıknatıs ile ayrılması bir avantajdır ve giderim verimi de oldukça iyi bir sonuç vermiştir.

Adsorpsiyona farklı parametrelerin etkisi çalışılmış ve sonuçlar doğrultusunda optimum değerler belirlenmiştir. Mix. anti-depresan bileşikler (carbamazepine, paroxetine, diazepam, lorazepam) çalışılmıştır. En iyi giderim Diazepam bileşiğinde görülmüştür. Ancak yaygın kullanımı doğrultusunda su ortamında en sık karşılaşılan Carbamazepine bileşiği kullanılmıştır. Kırmızı çamur miktarı için yapılan deneyler sonucunda optimum kırmızı çamur miktarı 1 g bulunmuştur. Bu miktardan sonra önemli bir giderim görülmemiştir. pH çalışması sonucu en ideal pH değeri 6.5'dur. Bu pH değerinin altında ve üstünde giderim verimi düşmektedir. Farklı süreler çalışılmış ve en iyi giderim 30 dakika çalkalama süresinde elde edilmiştir. Max. giderim 30 dakikada gözlemlenmiş bu sürenin altında ve üstünde giderim veriminde çok büyük farklılıklar oluşmamıştır. Çalışılan adsorban dozajında giderim ve maliyet açısından optimum dozaj 1 g/L olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık aralıkları çalışılmış ve deneyler sonucunda adsorpsiyon için en uygun sıcaklık $25^{\circ}C$ bulunmuştur.

Kinetik çalışma sonuçları pseudo second-order kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. Nanopartiküller ile Carbamazepine bileşiğinin adsorplama kapasitesi 90.9 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon izoterm modelleri Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini Langmuir izoterm modeline göre daha iyi tanımladığını göstermiştir. Freundlich izoterm modeli n değeri 0.94 , K_F değeri ise 59.9 mg/g olarak elde edilmiştir.

Sentezlenen nanopartiküllerin gerçek sularda etkisi için alınan atık su örneklerinden Carbamazepine bileşiğinin gideriminin (%86-88) saf sudan giderimine (%91) oranla %5 daha az başarılı olduğu ancak yüksek oranda giderim sağladığı belirlenmiştir. Yapılan rejenerasyon işlemi doğrultusunda carbamazepien gideriminde magnetik Fe_2O_3 -kırmızı Çamur nanopartiküllerinin çoklu yeniden kullanım için iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Magnetik olarak ayrılabilen kırmızı çamur

nanopartiküllerinin su ortamından anti-depresanların giderimi için uygun bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir.



6. KAYNAKLAR

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*, 128(3), 253-260.
- Aharoni, C., & Sparks, D. L. (1991). Kinetics of soil chemical reactions—a theoretical treatment. *Rates of soil chemical processes*, 27, 1-18.
- Akıncı, A. (2004). Polimer Matriksli Kompozitlerde Katkı Malzemelerinin Yapı ve Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.
- Akmehmet Balcıoğlu I., Ötker M., 2003, Treatment Of Pharmaceuticals Wastewater Containing Antibiotics By O3 And O3/H2O2 Processes, *Chemosphere*, 50, 85-95,.
- Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste management*, 21(8), 695-702.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., & Bildik, M. (2000). Arsenic Removal From Aqueous Solutions By Adsorption On Red Mud. *Waste Management*, 20(8), 761-767.
- Alvarez, D. A., Stackelberg, P. E., Petty, J. D., Huckins, J. N., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., & Meyer, M. T. (2005). Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere*, 61(5), 610-622.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., & Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*, 122(3), 243-250.
- Arı, P. H. (2009). Türkiye’de İçme Suyu Amaçlı Büyük Kapasiteli Membran Sistemlerinin Maliyet Analizi (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Aus Der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(4), 823-835
- Aydın, M., 2017, Sulardaki antibiyotiklerin nanopartiküller ile giderimi, bilimsel araştırma projeleri, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Konya.

- Aydin, S. 2016. Removal Of Organophosphorus Pesticides From Aqueous Solution By Magnetic Fe₃O₄/Red Mud-Nanoparticles. *Water Environment Research*, 88(12), 2275-2284.
- Aydin, S., Aydin, M. E., Beduk, F., & Ulvi, A. (2019). Removal Of Antibiotics From Aqueous Solution By Using Magnetic Fe₃O₄/Red Mud-Nanoparticles. *Science Of The Total Environment*, 670, 539-546.
- Aydın, S., Aydın, M.E., Tekinay, A., Kılıç, H., 2017, Anti-depressants in urban wastewater treatment plant: occurrence, removal and risk assessment, *Global NEST Journal*, 19, 1, 100-106.
- Aydın N, Çetin M, Kurt E, Savaş H, Açikel C, Kılıç S, Başoğlu C, Türkçapar H, 2013, Psikofarmakoloji Derneği Türkiye’de Psikotrop İlaç Tüketimi ve Mevcut Uygulamaların Tıbbi, Etik ve Ekonomik Sonuçları Raporu, *Klinik Psikofarmakoloji Bülteni*, Cilt: 23, Sayı: 4.
- Baghdadi, M., Ghaffari, E., & Aminzadeh, B. (2016). Removal Of Carbamazepine From Municipal Wastewater Effluent Using Optimally Synthesized Magnetic Activated Carbon: Adsorption And Sedimentation Kinetic Studies. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3309-3321.
- Baker, D. R., Barron, L., & Kasprzyk-Hordern, B. (2014). Illicit and pharmaceutical drug consumption estimated via wastewater analysis. Part A: chemical analysis and drug use estimates. *Science of the total environment*, 487, 629-641.
- Basibuyuk, M., & Forster, C. F. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- Beausse J., 2004, Selected Drugs In Solid Matrices: A Review Of Environmental Occurrence, Determination And Properties Of Principal Substances. *Trends In Analytical Chemistry*, 23 (10–11): 753-761.
- Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of hazardous materials*, 122(3), 195-204.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Standford, B.D., Snyder, S.A., 2009. PhACs and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science Technolgy*, 43:597–603.
- Bhatnagar, A.;Vilar, V.J.P.; Botelho, C.M.S &Boaventura R.A.R. (2011). A Review Of Theuse Of Redmud As Adsorbentfortheremoval Of

- Toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, Vol.32, No.3, 2011, Pp. 231-249.
- Boillot C., Bazin C., Tissot-Guerraz F., Droguet J., Perraud M., Cetre J.C., Trep D., Perrodin Y., 2008, Daily Physicochemical, Microbiological And Ecotoxicological Fluctuations Of A Hospital Effluent According To Technical And Care Activities, *Science Of The Total Environment*, 403, 113-129.
- Calisto, V., & Esteves, V. I. (2009). Psychiatric Pharmaceuticals In The Environment. *Chemosphere*, 77(10), 1257-1274.
- Calisto, V., Jaria, G., Silva, C. P., Ferreira, C. I., Otero, M., & Esteves, V. I. (2017). Single And Multi-Component Adsorption Of Psychiatric Pharmaceuticals Onto Alternative And Commercial Carbons. *Journal Of Environmental Management*, 192, 15-24.
- Cao, W., & Yang, F. (2018). Supercapacitors from high fructose corn syrup-derived activated carbons. *Materials today energy*, 9, 406-415.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M. (2008). Comparison Of Predicted And Measured Concentrations Of Selected Pharmaceuticals, Fragrances And Hormones In Spanish Sewage. *Chemosphere* 72, 1118-1123
- Cecconet, D., Molognoni, D., Callegari, A., & Capodaglio, A. G. (2017). Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: a review and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3590-3603.
- Celiz, M. D., Pérez, S., Barceló, D., & Aga, D. S. (2009). Trace analysis of polar pharmaceuticals in wastewater by LC-MS-MS: Comparison of membrane bioreactor and activated sludge systems. *Journal of chromatographic science*, 47(1), 19-25.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M., & Gezgin, S. (2007). Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. *Journal of hazardous materials*, 142(1-2), 412-417.
- Chandra, S., *Waste Materials Used In Concrete Manufacturing*, New Jersey, (1997).
- Çengelöglu, Y., "Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi," Doktora Tezi S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü , 11-14, Konya, 1991.
- Chen, H. C., Wang, P. L., & Ding, W. H. (2008). Using liquid chromatography–ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters. *Chemosphere*, 72(6), 863-869.

- Cheng, S., Zhang, L., Ma, A., Xia, H., Peng, J., Li, C., & Shu, J. (2018). Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 92-102.
- Chiou, M.S., Ya-Li, H., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal of Hazardous Materials*, B93:233-248.
- Chu, H. C. And Chen, K. M., 2002. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. *Process Bio.*, 37:595-600.
- Conley, J. M., Symes, S. J., Kindelberger, S. A., & Richards, S. M. (2008). Rapid liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the determination of a broad mixture of pharmaceuticals in surface water. *Journal of Chromatography A*, 1185(2), 206-215.
- Contardo-Jara, V., Lorenz, C., Pflugmacher, S., Nützmann, G., Kloas, W., & Wiegand, C. (2011). Exposure to human pharmaceuticals Carbamazepine, Ibuprofen and Bezafibrate causes molecular effects in *Dreissena polymorpha*. *Aquatic toxicology*, 105(3-4), 428-437.
- Çengelöglu, Y., Kir, E., Ersöz, M., 2001. Recovery And Concentration Of Al(III), Fe(III), Ti(IV), And Na(I) From Red Mud. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 244, 342-346.
- Delgado, N., Capparelli, A., Navarro, A., & Marino, D. (2019). Pharmaceutical Emerging Pollutants Removal From Water Using Powdered Activated Carbon: Study Of Kinetics And Adsorption Equilibrium. *Journal Of Environmental Management*, 236, 301-308.
- Doğan, M. ve Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, 50(4):517-28.
- Drewes J.E., Heberer T., Reddersen K., 2002, Fate Of Pharmaceuticals During Indirect Potable Reuse, *Water Science And Technology* 46,3, 73-80.
- Dunbar, G. C., Perera, M. H., & Jenner, F. A. (1989). Patterns Of Benzodiazepine Use In Great Britain As Measured By A General Population Survey. *The British Journal Of Psychiatry*, 155(6), 836-841.
- Ginebreda, A., Munoz, I., Lopez De Alda, M., Brix, R., Lopezdoval, J., Barcelo, D., 2009. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environmental International*, In press.

- Ginebreda, A., Muñoz, I., de Alda, M. L., Brix, R., López-Doval, J., & Barceló, D. (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment international*, 36(2), 153-162.
- Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., ... & Kryak, D. D. (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental science & technology*, 39(14), 5157-5169.
- Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., & López-Peñalver, J. (2011). Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation. *Chemical engineering journal*, 178, 115-121.
- Gou, J., Farid, M. U., Lee, E. J., Yan, D. Y. S., Jeong, S., & An, A. K. (2018). Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 551, 12-19.
- Göbel A, Mcardell CS, Joss A, Siegrist H, Giger W. 2007, Fate Of Sulfonamides, Macrolides, And Trimethoprim In Different Wastewater Treatment Technologies. *Science Of The Total Environment*, 372,2–3, 361-371.
- Göral, M. (1999). S., “*Kırmızı Çamurdan Alümina'nın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması*” (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya).
- Greenham, R. T., Miller, K. Y., & Tong, A. (2019). Removal efficiencies of top-used pharmaceuticals at sewage treatment plants with various technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103294.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., & Barceló, D. (2010). Removal Of Pharmaceuticals During Wastewater Treatment And Environmental Risk Assessment Using Hazard Indexes. *Environment International*, 36(1), 15-26.
- Gupta, V. K., Ali, I., Sainit, V. K., Removal of Chlorophenols from Waset Water Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (14), 4012-4018, 2004.
- Guzel, E. Y., Cevik, F., & Daglioglu, N. (2019). Determination of pharmaceutical active compounds in Ceyhan River, Turkey: Seasonal, spatial variations and environmental risk assessment. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(8), 1980-1995.

- Halling-Sørensen, B. N. N. S., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- Hariani, P. L., Faizal, M., & Setiabudidaya, D. (2018). Removal of Procion Red MX-5B from songket's industrial wastewater in South Sumatra Indonesia using activated carbon-Fe₃O₄ composite. *Sustainable Environment Research*, 28(4), 158-164.
- Harputlugil, L. (2018). Tarımsak atık karışımlarından hazırlanan aktif karbonla sulu ortamlardan bazı farmasötik bileşiklerin giderimi/Removal of some pharmaceutical compounds from aqueous solution by using activated carbon prepared from agricultural waste mixtures.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), 5-17.
- Heberer, T. (2002). Tracking Persistent Pharmaceutical Residues From Municipal Sewage To Drinking Water. *Journal Of Hydrology*, 266(3-4), 175-189.
- Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption By Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70:115-124.
- Ho, YS., 2013. Using of "pseudo-second-order model" in adsorption, *Environ Sci Pollut Res Int.*, 21(11):7234-5.
- Ho, YS., 2016. Comments on using of "pseudo-first-order model" in adsorption, *Int J Biol Macromol*, 88: 505-6.
- <http://www.ieis.org.tr/ieis/tr/indicators/33/turkiye-ilac-pazari> [Ziyaret Tarihi:28 Ocak 2020]
- <http://www.inovasyon.org/pdf/mm.Ek2b.pdf> / [Ziyaret Tarihi: 27 Temmuz 2019] (URL-5)
- <https://www.medicalnewstoday.com/kc/antidepressants-work-248320> [Ziyaret Tarihi:16 Temmuz 2019] (URL-2)
- https://www.metalurji.org.tr/arsiv/05_sektorel_rapor/aluminyum_raporu.pdf [Ziyaret Tarihi: 27 Temmuz 2019] (URL-4)
- <https://www.nhs.uk/conditions/antidepressants/> [Ziyaret Tarihi: 16 Temmuz 2019] (URL-3)
- <https://www.rxlist.com/antidepressants/drugs-condition.htm> [Ziyaret Tarihi:16 Temmuz 2019] (URL 1)
- <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> [Ziyaret Tarihi: 19 Temmuz 2019]

<https://www.youtube.com/watch?v=16QCKpr4XA> [Ziyaret Tarihi: 20 Şubat 2020]

(URL-6)

- Huang, W., Wang, S., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V., & Haghseresht, F. (2008). Phosphate Removal From Wastewater Using Red Mud. *Journal Of Hazardous Materials*, 158(1), 35-42.
- Jermann, D., Pronk, W., Boller, M., & Schäfer, A. I. (2009). The Role Of NOM Fouling For The Retention Of Estradiol And İbuprofen During Ultrafiltration. *Journal Of Membrane Science*, 329(1-2), 75-84.
- Karaalp D., 2010, İleri Oksidasyon Prosesleri İle Bazı Farmasötiklerin Parçalanmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Karakaya, G., 2008. Removal of copper (II) and cobalt (III) ions by adsorption method from waste waters, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.
- Kebede, T. G., Dube, S., & Nindi, M. M. (2019). Biopolymer electrospun nanofibres for the adsorption of pharmaceuticals from water systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103330.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z.L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C.F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (Myriophyllum spicatum). *Process Biochem.*, 39 (2):179-183.
- Kır, E., Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması ve Değerlendirilme Yollarının Araştırılması, SEÜ, Fen Bilimleri Doktora Tezi, 4-6, Konya, 2002.
- Kim, M., Guerra, P., Shah, A., Parsa, M., Alae, M. ve Smyth, SA., 2014. Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant, *Water Sci Technol.*, 69(11):2221-9.
- Kim, S., Chu, K. H., Al-Hamadani, Y. A., Park, C. M., Jang, M., Kim, D. H., ... & Yoon, Y. (2018). Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 896-914.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., 2002, Pharmaceuticals, Hormones, And Other Organic Wastewater Contaminants In US Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.
- K'oreje, K. O., Demeestere, K., De Wispelaere, P., Vergeynst, L., Dewulf, J., & Van Langenhove, H. (2012). From multi-residue screening to target analysis of pharmaceuticals in water: development of a new approach based on magnetic sector

- mass spectrometry and application in the Nairobi River basin, Kenya. *Science of the Total Environment*, 437, 153-164.
- Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., Mcardell C.S., 2012, Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance And Efficiency For Organic Micropollutant Elimination, *Environmental Science And Technology*, 46:1536–45.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., ... & Mcardell, C. S. (2013). Elimination Of Micropollutants During Post-Treatment Of Hospital Wastewater With Powdered Activated Carbon, Ozone, And UV. *Environmental Science & Technology*, 47(14), 7899-7908.
- Küster, A., & Adler, N. (2014). Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656), 20130587.
- Lajeunesse A., Smyth S.A., Barclay K., Sauve S., Gagnon C., 2012, Distribution Of Antidepressant Residues In Wastewater And Biosolids Following Different Treatment Processes By Municipal Wastewater Treatment Plants In Canada, *Water Research* 46, 5600-5612.
- Le-Minh N., Khan S.J., Derewes J.E., Stuetz R.M., 2010, Fate Of Antibiotics During Municipal Water Recycling Treatment Processes, *Water Research*, 44, 4295-4323.
- Lin, C.C., Liu, H.S., 2000. "Adsorption In A Centrifugal Field: Basic Dye Adsorption By Activated Carbon", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(1):161-167.
- Li, B. ve Zhang, T.. 2011. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 83(9):1284-9.
- Li, X., Shi, H., Li, K., & Zhang, L. (2015). Combined process of biofiltration and ozone oxidation as an advanced treatment process for wastewater reuse. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9(6), 1076-1083.
- Lin, C. C., & Liu, H. S. (2000). Adsorption in a centrifugal field: basic dye adsorption by activated carbon. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(1), 161-167.
- Lin, S.H. ve Juang, R.S., 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents, *J Environ Manage*, 90(3):1336-49.
- Lindim C., van Gils J., Georgieva D., Mekenyan O., Cousins I.T., 2016, Evaluation of human pharmaceutical emissions and concentrations in Swedish river basins, *Science of The Total Environment*, 572, 508-519.

- Liu Q., Zhou Y., Chen L., Zheng X., 2010, Application Of MBR For Hospital Wastewater Treatment In China, *Desalination*, 250, 605-608.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C. (2014). A Review On The Occurrence Of Micropollutants In The Aquatic Environment And Their Fate And Removal During Wastewater Treatment. *Science Of The Total Environment*, 473, 619-641.
- Mackuľak, T., Āernanský, S., Fehér, M., Birošová, L., & Gál, M. (2019). Pharmaceuticals, drugs and resistant microorganisms-environmental impact on population health. *Current Opinion in Environmental Science & Health*.
- Mckay, G., 1996. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutions From Wastewater. CRC Press, New York, 186s.
- Metcalf, C. D., Miao, X. S., Koenig, B. G., & Struger, J. (2003). Distribution Of Acidic And Neutral Drugs In Surface Waters Near Sewage Treatment Plants In The Lower Great Lakes, Canada. *Environmental Toxicology And Chemistry: An International Journal*, 22(12), 2881-2889.
- Metcalf ve Eddy, Inc., 2003. Wastewater Engineering; Treatment and Reuse, George Tchobanoglous Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel, pp. 1-53, McGraw-Hill Pub., New York.
- Mompelat S., Le Bot B., Thomas O. (2009). Occurrence And Fate Of Pharmaceutical Products And By-Products, From Resource To Drinking Water. *Environment International* 35, 803-814.
- Moldovan, Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64(11), 1808-1817.
- Nadaroglu, H., Kalkan, E., & Demir, N. (2010). Removal Of Copper From Aqueous Solution Using Red Mud. *Desalination*, 251(1-3), 90-95.
- Namlı, S. (2014). KIRMIZI Āamur İle Sulardan Arseniğın Giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doctoral Dissertation, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul).
- Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M. E., Yel, E., 2017. Treatment Alternatives For Micropollutant Removal In Wastewater, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 5(2), 133-143.
- Nielsen, L., & Bandosz, T. J. (2016). Analysis of the competitive adsorption of pharmaceuticals on waste derived materials. *Chemical Engineering Journal*, 287, 139-147.

- Noll, K. E., Gounaris, V., & Hou, W. S. (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control Lewis. *Chelsea, MI*, 21-22.
- Ohayon, M. M., & Caulet, M. (1995). *Insomnia And Psychotropic Drug Consumption. Progress In Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry.*
- Oliveira, T. S., Mark Murphy, Nicholas Mendola , Virginia Wong, Doreen Carlson , Linda Waring, 2015, Characterization Of Pharmaceuticals And Personal Care Products In Hospital Effluent And Waste Water Influent/Effluent By Direct-Injection LC-MS-MS, *Science Of The Total Environment* 518-519, 459-478.
- Özgün M.A. (2012).*Kırmızı Çamur Üretimi Ve Değerlendirme Olanakları. (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi*
- Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D., 2016. Seasonal Occurrence, Removal, Mass Loading And Environmental Risk Assessment Of 55 Pharmaceuticals And Personal Care Products In A Municipal Wastewater Treatment Plant In Central Greece. *Science Of The Total Environment* 543, 547-569.
- Pauwels B., Verstraete W., 2006, The Treatment Of Hospital Wastewater: An Appraisal, *Journal Of Water And Health*, 04.4, 405-476.
- Petrović M., Gonzalez S., Barceló D. (2003). Analysis And Removal Of Emerging Contaminants In Wastewater And Drinking Water. *Trends Anal. Chem.* 22 (10), 685-96.
- Petrović, M., Postigo, C., De Aldamir Ginebreda, A., Grosman Radjenović, J., 2010. Water scarcity in the Mediterranean: perspectives under global change. *Handbook of Environmental Chemistry*; 8:197–228.
- Rac, V., Krmar, M., Otman, O., Auroux, A., 2015. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *J. Hazard.* 282, 141-149
- Rath, S.S., Panyi, A., Jayasankar, K., Mitra, A.K., Satish Kumar, C., Mukherjee, P.S., Mishra, B.K., (2013) *Statistical Modeling studies Of Iron recovery from red mud Using thermal plasma. Plasma science and technology, Vol.15, No.5,*
- Redlich, O. J. D. L., & Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63(6), 1024-1024.
- Richardson, SD. ve Ternes, TA., 2016. Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal Chem.*, 15;83(12):4614-48.

- Sahu, R.C., Patel, R., Ray, B.C., 2010. Utilization Of Activated CO₂-Neutralized Red Mud For Removal Of Arsenate From Aqueous Solutions. *Journal Of Hazardous Materials*, 179, 1007-1013.
- Samsunlu, A. Prof. Dr. Ahmet Samsunlu İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi 44. Hükümet İmar Ve İskân Bakanı Ana Menü.
- Santos L., Gros M., Rodriguez-Mozaz S., Delerue-Matos C., Pena A., Barceló D., Montenegro M.C., 2013, Contribution Of Hospital Effluents To The Load Of Pharmaceuticals İn Urban Wastewaters: Identification Of Ecologically Relevant Pharmaceuticals, *Science Of The Total Environment*, 461-462, 302-316.
- Savcı, S. (2010). Veteriner Ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi (Doctoral Dissertation, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Sawyer, C., McCarty, P. ve Parkin, G., 2003. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw Hill Inc., 5th International Edition, America.
- Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., & Weemaes, M. (2018). Advanced Biological Activated Carbon Filter For Removing Pharmaceutically Active Compounds From Treated Wastewater. *Science Of The Total Environment*, 636, 519-529.
- Schultz M.M., Furlong E.T., 2008, Trace Analysis Of Antidepressant Pharmaceuticals And Their Select Degradates İn Aquatic Matrixes By LC/ESI/MS/MS, *Analytical Chemistry*, 80, 1756-1762.
- Schultz, M. M., Painter, M. M., Bartell, S. E., Logue, A., Furlong, E. T., Werner, S. L., & Schoenfuss, H. L. (2011). Selective uptake and biological consequences of environmentally relevant antidepressant pharmaceutical exposures on male fathead minnows. *Aquatic Toxicology*, 104(1-2), 38-47.
- Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J.C., 2011, "Micropollutant Sorption To Membrane Polymers: A Review Of Mechanisms For Estrogens", *Advances İn Colloid And Interface Science*, Vol. 164, Pp. 100–117.
- Sekulic, M. T., Boskovic, N., Slavkovic, A., Garunovic, J., Kolakovic, S., & Pap, S. (2019). Surface Functionalised Adsorbent For Emerging Pharmaceutical Removal: Adsorption Performance And Mechanisms. *Process Safety And Environmental Protection*, 125, 50-63.

- Silva L.J.G., Pereira A.M.P.T., Meisel L.M., Lino C.M. And Pena A., 2014, A One-Year Follow-Up Analysis Of Antidepressants In Portuguese Wastewaters: Occurrence And Fate, Seasonal Influence And Risk Assessment, *Science Of The Total Environment*, 490, 279-287
- Smith, J.M., 1970, *Chemical Engineering Kinetics*, 2 nd ed., Kogakusha, Japonya, 541s.
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2009). Pre-Treatment Of Hospital Wastewater By Coagulation–Flocculation And Flotation. *Bioresource Technology*, 100(7), 2138-2146.
- Tambosi J.L., Felix De Sena R., Favier M., Gebhardt W., Jose H.J., Schröder H.F., Moreira R.P.M., 2010 Removal Of Pharmaceutical Compounds In Membrane Bioreactors (MBR) Applying Submerged Membranes, *Desalination*, 261, 148-156.
- Taş, D. (2017), Farmasötik Özellikteki Mikrokirleticiler. *Su ve Çevre Teknolojileri*. 112: 38-46.
- Ternes T.A., 2001, Analytical Methods For The Determination Of Pharmaceuticals In Aqueous Environmental Samples, *Trends In Analytical Chemistry*, 20, 419-434.
- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., & Teiser, B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?. *Water research*, 37(8), 1976-1982.
- Thacker P.D., 2005, Pharmaceutical Data Elude Researchers, *Environmental Science & Technology*, 1;39(9):193A-194A.
- Tong, D. S., Wu, C. W., Adebajo, M. O., Jin, G. C., Yu, W. H., Ji, S. F., & Zhou, C. H. (2018). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 161, 256-264.
- Treybal, R. E. (1981). *Mass transfer operations*. McGrawHill Book Co.
- Vazquez-Barquero, J. L., Manrique, J. D., Pena, C., Gonzalez, A. A., Cuesta, M. J., & Artal, J. A. (1989). Patterns Of Psychotropic Drug Use In A Spanish Rural Community. *The British Journal Of Psychiatry*, 155(5), 633-641.
- Van Der Ven, K., Van Dongen, W., Maes, B. U., Esmans, E. L., Blust, R., & De Coen, W. M. (2004). Determination Of Diazepam In Aquatic Samples By Capillary Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Chemosphere*, 57(8), 967-973.
- Vergili, İ., Kaya, Y., Gönder, Z. B., & Barlas, H. (2005). İlaç aktif maddelerinin sucul çevrede bulunuşları, davranışları ve etkileri. *Ulusal Su Günleri*, 284-291.

- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital Effluents As A Source Of Emerging Pollutants: An Overview Of Micropollutants And Sustainable Treatment Options. *Journal Of Hydrology*, 389(3-4), 416-428.
- Vieno N.M., Harkki H., Tuhkanen T., Kronberg L., 2007, Occurrence Of Pharmaceuticals In River Water And Their Elimination A Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, 41 (14), 5077-5084.
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Analysis Of Neutral And Basic Pharmaceuticals In Sewage Treatment Plants And In Recipient Rivers Using Solid Phase Extraction And Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Detection. *Journal Of Chromatography A*, 1134(1-2), 101-111.
- Volesky B., 2001. Biosorption: Application Aspects-Process Simulation Tools, *Process Biochemistry*, 42:31-39.
- Yalçın, N., (1995). Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Sakarya.
- Yalçın, N, Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, SAÜ, Fen Bilimleri Doktora Tezi, 7-15, Sakarya, 1996.
- Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S. K., Fujioka, T., Kennedy, M., Li, Z., & Amy, G. (2011). Nanofiltration Vs. Reverse Osmosis For The Removal Of Emerging Organic Contaminants In Water Reuse. *Desalination And Water Treatment*, 34(1-3), 50-56.
- Yasojima, M., Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y., & Tanaka, H. (2006). Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan. *Water science and technology*, 53(11), 227-233.
- Yaşar, A., Doğan, E. C., & Arslan, A. (2013). Hastane Atıksularında Makro Ve Mikro Kirlenimler Ve Arıtma Seçenekleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 29(2), 144-158.
- Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B. G., & Snyder, S. A. (2010). Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, 408(3), 636-643.
- Zambo, J., Orban, F., Sigmond, G., Csak, J., 1980. Study On The Disposal And Utilization Of Bauxite Residues. Final Report, Budapest.
- Zhang Y., Geißen S.U., Gal C. (2008). Carbamazepine And Diclofenac: Removal In Wastewater Treatment

- Zhang, T., & Li, B. (2011). Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants. *Critical reviews in environmental science and technology*, 41(11), 951-998.
- Zhang, X., Jing, R., Feng, X., Dai, Y., Tao, R., Vymazal, J., ... & Yang, Y. (2018). Removal of acidic pharmaceuticals by small-scale constructed wetlands using different design configurations. *Science of The Total Environment*, 639, 640-647.
- Zhu, C., Luan, Z., Wang, Y. Shan, X., 2007, "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM)", *Sep. Purif. Technol.* 57, 161-169.
- Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., 2000, Presence Of Therapeutic Drugs In The Environment, *Lancet*, 355, 1789-1790.
- Qiang, Z., Adams, C., & Surampalli, R. (2004). Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin. *Ozone: Science and Engineering*, 26(6), 525-537.
- Quadra, G. R., Silva, P. S., Paranaíba, J. R., Josué, I. I., Souza, H., Costa, R., ... & Roland, F. (2019). Investigation of medicines consumption and disposal in Brazil: A study case in a developing country. *Science of The Total Environment*, 671, 505-509.
- Weber, W. J. (1972). *Physiochemical processes for water quality control*.
- Weber F-A, Beek Tad, Bergmann A. 2014. Analytics of environmental samples from Nigeria with respect to relevant pharmaceutical substances. UFORDAT (UBA-FB 002027/E). Umweltbundesamt, Dessau, Germany.
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., ... & Wanke, A. (2004). Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere*, 57(2), 107-126.
- Whalen, K., Finkel, R., & Panavelil, T. A. (2015). *Pharmacology*. 6th edit.
- Wolf, L., Held, I., Eiswirth, M., & Hötzl, H. (2004). Impact Of Leaky Sewers On Groundwater Quality. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 32(4-5), 361-373.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sabriye Büşra GÜNEŞ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Selçuklu/01.09.1994
Telefon : 05318868127
Faks :
e-mail : sbusracar@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Cumhuriye Anadolu Lisesi, Selçuklu,Konya	2012
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2017
Yüksek Lisans :	Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2019-2020	Ak-Ko Medikal Mühendislik	Çevre Mühendisi

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR