



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İLAÇ ENDÜSTRİSİ PROSES ATIKSULARININ
ARITIMININ ARAŞTIRILMASI**

**Çevre Müh. Sezin GENÇDAL
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Yard. Doç. Dr. İlda VERGİLİ**

Aralık, 2012

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İLAÇ ENDÜSTRİSİ PROSES ATIKSULARININ
ARITIMININ ARAŞTIRILMASI**

**Çevre Müh. Sezin GENÇDAL
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Yard. Doç. Dr. İlda VERGİLİ**

Aralık, 2012

İSTANBUL

Bu çalışma 16/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Yrd.Doç.Dr. İlda VERGİLİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof.Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof.Dr. ř. İsmail KIRBAşLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç.Dr. Vedat UYAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç.Dr. Selva ÇAVUş
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin
20408 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği sabır, her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam ve tez danışmanım Yard. Doç. Dr. İlda VERGİLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yakın ilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili hocam Yard. Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya, Yard. Doç. Dr. Beril GÖNDER'e, Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Sabri YILMAZ'a teşekkür ederim. Çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Bugüne kadar bana maddi, manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme, tez çalışmam boyunca gösterdikleri sabır ve anlayış için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık , 2012

Sezin Gençdal

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖNSÖZ..... | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | vii |
| TABLO LİSTESİ..... | x |
| SEMBOL LİSTESİ..... | xi |
| KISALTMALAR LİSTESİ..... | xiii |
| ÖZET..... | xiv |
| SUMMARY | xv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR..... | 3 |
| 2.1 İLAÇ AKTİF MADDELERİ | 3 |
| 2.1.1 İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Yayılması..... | 4 |
| 2.1.2 İlaç Aktif Maddelerinin Atıksularda, Yüzeysel Sularda, Yeraltısularında ve İçme Sularında Bulunuşu..... | 6 |
| 2.1.2.1 Ağrı Kesiciler ve Ateş Düşürücü İlaçlar | 7 |
| 2.1.2.2 Antibiyotikler / Antibakteriyel İlaçlar | 7 |
| 2.1.2.3 Diğer | 9 |
| 2.1.3 İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Etkileri..... | 11 |
| 2.2 İLAÇ ENDÜSTRİSİ GENEL ÖZELLİKLERİ VE PROSELERİ | 13 |
| 2.2.1 Fermantasyon Yöntemi | 14 |
| 2.2.2 Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon Yöntemi..... | 14 |
| 2.2.3 Kimyasal Sentez | 14 |
| 2.2.4 Formülasyon | 15 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3 İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (İOP) | 15 |
| 2.3.1 Fenton Prosesi | 16 |
| 2.3.1.1 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler | 19 |
| 2.3.2 Ozon Prosesi | 20 |
| 2.3.2.1 pH Etkisi | 21 |
| 2.3.2.2 H₂O₂ Etkisi | 21 |
| 2.3.3 UV Prosesi | 22 |
| 2.4 MEMBRAN PROSESLER | 24 |
| 2.5 ADSORPSİYON PROSESİ | 28 |
| 2.5.1 Aktif Karbon Adsorpsiyonu | 30 |
| 2.5.1.1 Adsorpsiyon İzotermi | 30 |
| b) Langmuir İzotermi | 32 |
| 2.5.1.2 Adsorpsiyon Kinetiği | 33 |
| b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 34 |
| c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 34 |
| d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 35 |
| e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 35 |
| f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece Kinetik | 35 |
| a) Partikül dışı difüzyon | 35 |
| b) Weber-Morris Partikül İçi Difüzyon | 36 |
| c) Por ve yüzey kütle difüzyonu | 36 |
| 2.6 İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMASI KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR | 36 |
| 2.6.1 İlaç Endüstrisi Atıksuyunun İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar | 37 |
| 2.6.2 İlaç Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesleri İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar | 39 |
| 2.6.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Adsorpsiyon Prosesleri İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar | 41 |

| | |
|--|----|
| 2.6.4 İlaç Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar | 41 |
| 3. MALZEME YÖNTEM | 44 |
| 3.1 ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUYUN ÖZELLİKLERİ | 44 |
| 3.2 ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUDA BULUNAN İLAÇ AKTİF MADDESİ ETODOLAK'IN ÖZELLİKLERİ | 45 |
| 3.3 ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR..... | 46 |
| 3.4 ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR..... | 46 |
| 3.5 DENEYSEL ÇALIŞMA..... | 47 |
| 3.5.1 Fenton Deneyleri | 47 |
| 3.5.2 Ozon Deneyleri | 48 |
| 3.5.3 Ozon + H ₂ O ₂ Deneyleri..... | 50 |
| 3.5.4 UV Deneyleri..... | 51 |
| 3.5.5 UV + H ₂ O ₂ Deneyleri | 51 |
| 3.5.6 Adsorpsiyon Deneyleri..... | 51 |
| 3.5.6.1 <i>Optimum Temas Süresinin Bulunması</i> | 52 |
| 3.5.6.2 <i>Optimum Adsorban Miktarının Bulunması</i> | 52 |
| 3.5.6.3 <i>Adsorpsiyon İzotermi</i> | 52 |
| 3.5.6.4 <i>Adsorpsiyon Kinetiği</i> | 52 |
| 3.5.7 Membran Deneyleri | 53 |
| 3.6 ÇALIŞMADA KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ..... | 55 |
| 3.6.1 pH ve Sıcaklık..... | 55 |
| 3.6.2 Klorür..... | 55 |
| 3.6.3 Sülfat | 55 |
| 3.6.4 İletkenlik | 55 |
| 3.6.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)..... | 55 |
| 3.6.6 Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)..... | 55 |
| 3.6.7 Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK ₂₅₄)..... | 55 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.6.8 | Renklilik Sayısı (RES ₄₃₆) Ölçümü..... | 56 |
| 3.6.9 | AKM..... | 56 |
| 3.6.10 | Etodolak Analizi..... | 56 |
| 3.6.11 | H ₂ O ₂ Tayini..... | 56 |
| 3.6.12 | FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizi..... | 57 |
| 3.6.12.1 | <i>Aktif Karbon FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizi.....</i> | <i>58</i> |
| 3.6.12.2 | <i>Membran FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizi.....</i> | <i>58</i> |
| 4. | BULGULAR..... | 59 |
| 4.1 | FENTON PROSESİ..... | 59 |
| 4.1.1 | Optimum FeSO ₄ Miktarının Belirlenmesi..... | 59 |
| 4.1.2 | Optimum H ₂ O ₂ Miktarının Belirlenmesi..... | 60 |
| 4.1.3 | Etodolak Giderimi..... | 63 |
| 4.2 | OZON, OZON+H ₂ O ₂ , OZON+TAK PROSESLERİ..... | 63 |
| 4.2.1 | Ozon..... | 63 |
| 4.2.1.1 | <i>Etodolak Giderimi.....</i> | <i>64</i> |
| 4.2.2 | O ₃ + H ₂ O ₂ | 64 |
| 4.2.2.1 | <i>Etodolak Giderimi.....</i> | <i>65</i> |
| 4.2.3 | O ₃ + TAK Deneyi..... | 65 |
| 4.2.4 | Ozon Sarfiyatının Hesaplanması..... | 65 |
| 4.3 | UV PROSESİ..... | 66 |
| 4.3.1 | 254 nm..... | 66 |
| 4.3.1.1 | <i>Etodolak Giderimi.....</i> | <i>68</i> |
| 4.3.2 | 370 nm..... | 68 |
| 4.3.2.1 | <i>Etodolak Giderimi.....</i> | <i>69</i> |
| 4.3.3 | UV ₂₅₄ +H ₂ O ₂ | 69 |
| 4.3.3.1 | <i>Etodolak Giderimi.....</i> | <i>70</i> |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.3.4 | UV ₃₇₀ +H ₂ O ₂ | 70 |
| 4.3.4.1 | <i>Etodolak Giderimi</i> | 71 |
| 4.4 | ADSORPSİYON PROSESİ..... | 71 |
| 4.4.1 | Optimum Temas Süresinin Bulunması..... | 71 |
| 4.4.2 | Optimum Adsorban Miktarının Bulunması..... | 73 |
| 4.4.3 | İzoterm Çalışmaları..... | 74 |
| 4.4.4 | Kinetik Çalışmalar..... | 80 |
| 4.4.5 | Etodolak giderimi..... | 91 |
| 4.5 | MEMBRAN PROSESİ..... | 92 |
| 4.5.1 | Nanofiltrasyon Membranının Saf Su Akılarının Belirlenmesi..... | 92 |
| 4.5.2 | Akı-Zaman Grafikleri..... | 93 |
| 4.6 | FTIR SPEKTRUMLARI..... | 95 |
| 4.6.1 | Aktif Karbon FTIR Spektrumları..... | 95 |
| 4.6.2 | Membran FTIR Spektrumları..... | 96 |
| | TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 102 |
| | KAYNAKLAR..... | 111 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 122 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1 İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan ilaçların çevredeki beklenen yayılma davranışları | 5 |
| Şekil 2.2 İlaç hammadde genel üretim akım şeması | 13 |
| Şekil 2.3 Atıksu arıtımında kullanılan İOP tipleri..... | 16 |
| Şekil 2.4 Membranlarda ayırma mekanizması | 24 |
| Şekil 3.1 Etodolak'ın kimyasal yapısı..... | 45 |
| Şekil 3.2 Ozon Sistemi (a) Reaktör (b) Ozon jeneratörü..... | 48 |
| Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli membran sisteminin şematik gösterimi..... | 54 |
| Şekil 4.1 Fenton Oksidasyonu ile KOİ Gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($\text{pH} = 3, 2 \text{ M H}_2\text{O}_2, 25^\circ\text{C}$) | 60 |
| Şekil 4.2 Fenton Oksidasyonu ile KOİ Gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($\text{pH} = 3, 0,05 \text{ M FeSO}_4, 25^\circ\text{C}$) | 61 |
| Şekil 4.3 Ozon prosesinde KOİ/KOİ ₀ değerinin farklı pH'lara göre değişimi..... | 63 |
| Şekil 4.4 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ deneylerinde KOİ/KOİ ₀ değerinin farklı dozlarda H_2O_2 ilavesiyle değişimi | 64 |
| Şekil 4.5 UV deneylerinde (254 nm) KOİ/KOİ ₀ değerinin pH'a göre değişimi..... | 67 |
| Şekil 4.6 UV deneylerinde (254 nm) SAK ₂₅₄ /SAK ₂₅₄₀ değerinin pH'a göre değişimi | 67 |
| Şekil 4.7 UV deneylerinde (370 nm) SAK ₂₅₄ /SAK ₂₅₄₀ değerinin pH'a göre değişimi | 68 |
| Şekil 4.8 UV+ H_2O_2 deneyinde 254 nm'de SAK ₂₅₄ /SAK ₂₅₄₀ değişimi ($\text{pH} = 3$)..... | 70 |
| Şekil 4.9 UV+ H_2O_2 deneyinde 370 nm'de SAK ₂₅₄ /SAK ₂₅₄₀ değişimi ($\text{pH} = 7$)..... | 71 |
| Şekil 4.10 Hamsu numunesinin SAK ₂₅₄ gideriminin farklı TAK miktarlarına göre zamanla değişimi | 72 |
| Şekil 4.11 Fenton oksidasyonu sonrası numunesinin SAK ₂₅₄ gideriminin farklı TAK miktarlarına göre zamanla değişimi..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.12 Değişik adsorban miktarlarında hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu için giderim yüzdeleri..... | 73 |
| Şekil 4.13 Hamsu numunesinde birim adsorban başına tutulan aktif madde miktarının (qe) değişimi | 74 |
| Şekil 4.14 Fenton oksidasyonu sonrası atıksuda birim adsorban başına tutulan aktif madde miktarının (qe) değişimi..... | 75 |
| Şekil 4.15 Hamsu için elde edilen Langmuir Tip 1 izotermi | 75 |
| Şekil 4.16 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Langmuir Tip 1 izotermi..... | 76 |
| Şekil 4.17 Hamsu için elde edilen Langmuir Tip 2 izotermi | 76 |
| Şekil 4.18 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Langmuir Tip 2 izotermi..... | 77 |
| Şekil 4.19 Hamsu için elde edilen Freundlich izotermi..... | 77 |
| Şekil 4.20 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Freundlich izotermi..... | 78 |
| Şekil 4.21 Hamsu için elde edilen Tempkin izotermi..... | 78 |
| Şekil 4.22 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Tempkin izotermi .. | 79 |
| Şekil 4.23 Lagergren Yalancı Birinci Derece kinetik..... | 80 |
| Şekil 4.24 Hamsu için Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 81 |
| Şekil 4.25 Hamsu için Tip 2 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 81 |
| Şekil 4.26 Hamsu için Tip 3 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 82 |
| Şekil 4.27 Hamsu için elde edilen Tip 4 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 82 |
| Şekil 4.28 Hamsu için elde edilen Tip 5 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 83 |
| Şekil 4.29 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 83 |
| Şekil 4.30 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 2 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 84 |
| Şekil 4.31 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 3 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 84 |
| Şekil 4.32 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Tip 4 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 85 |
| Şekil 4.33 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Tip 5 Yalancı İkinci Derece kinetik..... | 85 |
| Şekil 4.34 Hamsu için Partikül İçi Difüzyon..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.35 Hamsu için Partikül Dışı Difüzyon | 88 |
| Şekil 4.36 Hamsu için Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu..... | 89 |
| Şekil 4.37 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Partikül İçi Difüzyon | 89 |
| Şekil 4.38 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Partikül Dışı Difüzyon..... | 90 |
| Şekil 4.39 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu | 90 |
| Şekil 4.40 Hamsuyun TAK ile adsorpsiyonunda etodolak giderimi | 91 |
| Şekil 4.41 Fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun TAK ile adsorpsiyonunda etodolak giderimi..... | 92 |
| Şekil 4.42 FM NP010 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi | 93 |
| Şekil 4.43 Hamsu için akının zamanla değişimi | 94 |
| Şekil 4.44 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için akının zamanla değişimi..... | 94 |
| Şekil 4.45 İşlem görmemiş TAK numunesine ve farklı miktarlarda TAK ile gerçekleştirilen hamsu adsorpsiyon denemelerine ait sonraki TAK numunelerinin FTIR spektrumları (TAK ₁ : 0,045 g; TAK ₂ : 0,09 g; TAK ₃ : 0,225 g; TAK ₄ : 0,45 g) | 99 |
| Şekil 4.46 İşlem görmemiş TAK numunesine ve farklı miktarlarda TAK ile gerçekleştirilen fenton oksidasyonu sonrası adsorpsiyon denemelerine ait sonraki TAK numunelerinin FTIR spektrumları (TAK ₁ : 0,045 g; TAK ₂ : 0,09 g; TAK ₃ : 0,225 g; TAK ₄ : 0,45 g)..... | 100 |
| Şekil 4.47 Temiz membran numunesine ve hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem görmüş membran numunelerine ait FTIR spektrumları..... | 101 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1 Ağrı Kesicilerin / Ateş Düşürücülerin Çevrede Bulunuşları..... | 8 |
| Tablo 2.2 Antibiyotiklerin Çevrede Bulunuşları..... | 10 |
| Tablo 2.3 Fotokimyasal spektral sınırlar | 23 |
| Tablo 2.4 Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması | 25 |
| Tablo 2.5 R_L değerleri..... | 33 |
| Tablo 2.6 İlaç endüstrisi atıksularının aerobik ve anaerobik prosesler ile arıtıldığı çalışmalar | 42 |
| Tablo 3.1 Deneylerde Kullanılacak Atıksu Karakterizasyonu | 44 |
| Tablo 3.2 Etodolak'ın fizikokimyasal özellikleri..... | 45 |
| Tablo 3.3 Çalışmada Kullanılan TAK'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri..... | 52 |
| Tablo 4.1 KOİ değerinin ve KOİ giderim veriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($pH = 3, 2 M H_2O_2, 25 ^\circ C$) | 59 |
| Tablo 4.2 KOİ değerinin ve KOİ giderim veriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($pH= 3, 0,05 M FeSO_4, 25 ^\circ C$) | 61 |
| Tablo 4.3 Fenton oksidasyonu sonunda atıksuda kalan H_2O_2 konsantrasyonunun atıksuya eklenen $FeSO_4$ dozu ile değişimi..... | 62 |
| Tablo 4.4 Fenton oksidasyonu sonunda atıksuda kalan H_2O_2 konsantrasyonunun atıksuya eklenen H_2O_2 dozu ile değişimi..... | 62 |
| Tablo 4.5 O_3+TAK deneyi sonuçları | 65 |
| Tablo 4.6 Ozon sarfiyatının pH değerine ve eklenen H_2O_2 miktarına göre değişimi | 66 |
| Tablo 4.7 UV deneylerinde farklı iki dalga boyunda (254 nm ve 370 nm) farklı iki pH'ta ($pH=3$ ve $pH=7$) SAK_{254} giderim verimlerindeki değişim | 69 |
| Tablo 4.8 İki parametrelili izotermlere ait sonuçlar | 79 |
| Tablo 4.9 Reaksiyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler..... | 87 |
| Tablo 4.10 Difüzyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler | 87 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|------------------------|--|
| A | : Absorbans |
| A₂₅₄ | : 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı |
| B_N | : Biot sayısı |
| C_b | : Besleme suyu konsantrasyonu |
| C_e | : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu |
| C_m | : Membran yüzeyindeki konsantrasyon |
| C_s | : Süzüntü akımı konsantrasyonu |
| d | : Küvet kalınlığı |
| E_λ | : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda) |
| f | : Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK ₂₅₄ ü m ⁻¹ olarak ifade etmek için kullanılan birim dönüşüm faktörü |
| J | : Deney sonunda elde edilen atıksu akısı |
| J₂₅ | : 25°C'deki süzüntü akısı |
| J_T | : Temizlenmiş membranın saf su akısı |
| k_f | : Başlangıç partikül dışı kütle transfer katsayısı |
| K_f | : Freundlich sabiti |
| K_L | : Langmuir sabiti |
| n | : Freundlich üssü |
| q_e | : Dengede birim adsorbana adsorplanan adsorbat miktarı |
| Q⁰ | : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı |
| Q_b | : Besleme suyu debisi |
| Q_k | : Konsantre kısmın debisi |
| Q_s | : Süzüntü kısmın debisi |
| R | : kirletici maddelerin giderim verimi |
| R_g | : Jel tabaka direnci |
| R_m | : Membrandaki hidrolik direnç |
| R² | : regresyon katsayısı |
| t | : Zaman |
| T | : Mutlak Sıcaklık, Kelvin |
| V | : Toplam çözültü hacmi, Litre |
| ΔC | : Konsantrasyon farkı |
| ΔE | : Elektriksel potansiyel farkı |
| ΔP | : Basınç farkı |
| ΔT | : Sıcaklık farkı |
| μ | : Akışkanın dinamik vizkozitesi |
| α | : Spektral absorpsiyon değeri |

δ : Konsantrasyon polarizasyonu sınır tabakası kalınlığı
 ϵ : Absorptivite

KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|--------------------------|---|
| AKM | : Askıda katı madde |
| ASA | : Asetil Salisilik Asit |
| AOX | : Adsorplanabilir organik halojenler |
| B.E.T. | : Brunauer - Emmett - Teller adsorpsiyon modeli |
| BOİ | : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı |
| den | : Deneysel |
| dk | : Dakika |
| EAAT | : Evsel Atıksu Arıtma Tesisi |
| EC₅₀ | : Effective Concentration 50 - Bir organizma populasyonunun %50'sinde etkiler oluşturan konsantrasyon |
| FTIR | : Fourier Transform Infrared Spektrometre |
| IUPAC | : International Union of Pure and Applied Chemistry - Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| İOP | : İleri Oksidasyon Prosesleri |
| hes | : Hesaplanmış |
| KOİ | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| ppm | : Milyonda bir parça birimi (Parts per million) |
| RES₄₃₆ | : Renklilik katsayısı – 436 nm |
| sa | :Saat |
| SAK₂₅₄ | :Spektrale Absorptionskoeffizient - Spektral Absorpsiyon Katsayısı- 254 nm |
| TAK | :Toz aktif karbon |
| TAKM | : Toplam Askıda Katı Madde |
| TÇKM | : Toplam Çözünmüş Katı |
| UV | : Ultraviyole |
| TOK | : Toplam Organik Karbon |

ÖZET

İLAÇ ENDÜSTRİSİ PROSES ATIKSULARININ ARITIMININ ARAŞTIRILMASI

Günümüzde ilaç ve kozmetik ürünlerinin üretimi dünya çapında büyük miktarlara ulaşmıştır. İlaç endüstrisinden kaynaklanabilecek kirleticilerin, çevreye büyük zararlar vermeden erken tanımlanması ve araştırılması ekoloji ve insan sağlığı açısından son derece önem taşımaktadır. Klasik arıtma yöntemleri ile de deşarj standartlarının sağlanması veya ilaç aktif maddelerin giderimi tam mümkün olamamaktadır. Ayrıca çoğu ilaç aktif maddesinin biyolojik arıtmada toksik etki göstermesi de söz konusu olmaktadır. Bu nedenlerle biyolojik arıtmaya alternatif olarak ve/veya ön arıtım amacıyla ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) uygulanması gerekli olmaktadır. Bu çalışmada Tuzla'da bulunan bir ilaç fabrikasında ilaç aktif madde üretimi (etodolak) sonucunda ortaya çıkan proses atıksularının İOP, membran prosesi ve aktif karbon adsorpsiyonu ile arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada SAK₂₅₄, KOİ ve etodolak giderimleri izlenmiştir. Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) çalışmasında maksimum KOİ gideriminin elde edildiği (%84) Fe²⁺:H₂O₂ = 1:40 oranı en iyi sonucu vermiştir. Tek başına ozon uygulanan çalışmalarda pH=7 de %59 KOİ giderimi elde edilebilmiştir. pH=7'de ozon prosesine H₂O₂ ve aktif karbon ilavesi katkı sağlamamıştır. UV oksidasyonu çalışmasında 254 nm ve 370 nm dalga boyunda çalışılmış ve pH=3'de %65 KOİ giderimi ile 254 nm en iyi sonucu vermiştir. H₂O₂ ilavesi UV oksidasyonuna katkı sağlamamıştır. İOP tek başına yeterli sonuç vermediği için en iyi sonucu veren fenton prosesini takiben membran ve adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Her iki proses de yalnızca %1–3 oranında ilave giderim sağlamıştır.

Sonuç olarak, KOİ değeri deşarj standartlarına indirilememesine rağmen ilaç aktif maddesi etodolak'ın tüm İOP proseslerinde %100'e yakın giderimi sağlanmıştır. Çalışmanın amacı olan ilaç aktif madde giderimine ulaşılmıştır. İOP olarak fenton kullanımı ile organik madde yükü azaltılmıştır (%84). Organik maddenin deşarj standartlarına kadar giderimi için İOP+biyolojik arıtma önerilmektedir.

SUMMARY

INVESTIGATION OF TREATMENT OF PROCESS WASTEWATER OF PHARMACEUTICAL INDUSTRY

Pharmaceuticals and cosmetics, supplements and other personal care products are used in large amounts throughout the world. Early identification and research of pollutants resulting from the pharmaceutical industry is extremely important because of potential damage to the environment and human health. Completely treatment of pharmaceutical active substances or ensure of discharge standards could not be possible by classical treatment methods. Additionally, most of pharmaceutical active substances have toxic effects on the biological treatment process. Therefore, advanced oxidation processes (AOPs) should be applied as alternative or pre-treatment method to biological treatment. In this study, treatment of a process wastewater of a pharmaceutical factory in Tuzla -resulting from the production of active pharmaceutical ingredient (etodolac) - with AOPs, membrane and adsorption have been investigated. SAC₂₅₄, COD and etodolac removal was investigated. In Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) study, the best removal efficiency of 84% COD removal was obtained with Fe²⁺:H₂O₂ = 1:40 ratio. Single ozone studies resulted with 59% COD removal at pH=7. Addition of H₂O₂ and activated carbon did not increase the COD removal with ozone process in pH=7. UV oxidation processes were carried at 254 nm and 370 nm wavelength. The best result was obtained with 254 nm wavelength (65% COD removal) at pH=3. Addition of H₂O₂ did not increase the COD removal. In consequence of insufficient COD results obtained by AOPs membrane and adsorption tests were carried with wastewater treated with Fenton process. Both processes just provided additional removal of COD of 1-3%.

As a result, although COD could not be reduced to discharge standards, the pharmaceutical active substance etodolac is fixed close to 100% in all AOPs processes. The purpose of the study, the removal of the active pharmaceutical active substance has been reached. As an AOP the use of Fenton has reduced organic matter load (%84).

AOPs + biological treatment is recommended in the case of the removal of organic matter to provide the discharge standards.

1. GİRİŞ

İlaç endüstrisi dünyada ve ülkemizde sağlık ve çevre açısından önemli bir yer teşkil etmektedir. İlaç endüstrisinden kaynaklanan ürün ve yan ürünlerin doğal ortamdaki etkileri, bu endüstri kolunun canlı yaşamı ve çevresel kirlenme açısından taşıdığı önemi de artırmıştır. İlaç üretiminde optimizasyon, madde çeşitliliğinde azalma, parçalanmayan maddelerin yasaklanması veya kısıtlanması, atık miktarlarının azaltılması ve optimum depolama, alınması gereken önlemlerdir. Kaynakta alınabilecek bu önlemleri takiben atıksu arıtımı da iyileştirilmeli ve mevcut sistemlerden daha ileri arıtma sistemleri ile çalışılmalıdır (Vergili ve diğ., 2005)

İlaç endüstrisinde genel olarak atıksu oluşturan işlemler üçe ayrılır: (1) proses atıksuları (2) yardımcı tesis atıksuları (3) evsel nitelikli atıksular. Bu proseslerde kullanılan alet ve teçhizatların yıkanmasından kaynaklanan atıksular proses atıksularını oluşturmaktadır. İlaç endüstrisinde, proses boyunca oldukça farklı kimyasal hammadde ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Üretim sonrası atık olarak suya karışan bu kimyasal maddeler ya özelliğini koruyarak ya da atıksuda bulunan diğer kimyasal maddelerle reaksiyona girerek arıtılması daha da güç atıksular meydana getirir. Bu atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi çevresel açıdan önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tip suların arıtılmasında, atıksuyun içerisindeki kompleks yapıları organik maddelerin biyolojik ya da kimyasal olarak tamamen parçalanmaması, birden fazla arıtım aşamasına ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. (Değirmentaş ve diğ., 2004)

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar oldukça sınırlı olmakla birlikte büyük bir kısmını biyolojik arıtma yöntemleri oluşturmaktadır (Lapara ve diğ., 2001, İnce ve diğ., 2002, Enright ve diğ., 2005, Chelliapan ve diğ., 2006). İleri oksidasyon prosesleri (İOP) (O_3 , O_3/H_2O_2 ve UV_3O_3/UV), fenton ve adsorpsiyon yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Çeçen ve Aktaş 2003, Balcıoğlu ve Ötker, 2003, Tekin ve diğ., 2006, Sirtori ve diğ., 2008). Ancak gerçek atıksudan ilaç aktif maddesi gideriminin İOP ile incelendiği çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasının konusu, bir ilaç fabrikasının ilaç aktif madde üretimi (etodolak) sonucunda ortaya çıkan proses atıksuyunun İOP ile arıtılarak ilaç aktif madde ve organik madde gideriminin izlenmesi ve en uygun İOP'nin tek başına veya ön arıtım basamağı olarak önerilmesidir.

Çalışmanın birinci kısmı: Üç adet ileri oksidasyon tekniği ile çalışılmıştır. Fenton denemeleri pH=3 ve 25⁰C de gerçekleştirilmiştir. Optimum H₂O₂ konsantrasyonu ve optimum Fe⁺² konsantrasyonu belirlenmiştir. Ozon denemeleri üç farklı pH'da (pH=3, pH=7, pH=10) ve 25⁰C de gerçekleştirilmiştir. Ozon+H₂O₂ denemeleri ise 5 farklı H₂O₂ dozu (0,1-2 M) kullanılarak 25⁰C ve pH=7 de gerçekleştirilmiştir. UV denemeleri iki değişik dalga boyunda (254 nm ve 354 nm) ve iki değişik pH da (pH=3 ve 7) gerçekleştirilmiştir. UV+H₂O₂ denemeleri ise 2 farklı dalga boyunda (254 nm ve 370 nm), 2 farklı pH (pH=3 ve 7) da 0,1 M H₂O₂ dozunda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmı: İlaç aktif madde (etodolak) analizleri yapılan atıksuda büyük oranda etodolak giderimi olduğu gözlenmiş fakat İOP ile elde edilen KOİ gideriminin deşarj limitlerini sağlayamaması nedeniyle çalışmanın ikinci kısmında en iyi KOİ gideriminin bulunduğu Fenton prosesine ilave olarak membran ve adsorpsiyon prosesleri denenmiştir. Denemeler ham su ve fenton oksidasyonu sonrası elde edilen atıksu ile yürütülmüştür. Membran deneyleri 12 bar basınçta pH=7 de ve 25⁰C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. FM NP010 membranından geçirilerek elde edilen süzütünün kalitesi ve meydana gelen akı kayıpları değerlendirilmiştir Adsorpsiyon denemeleri hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile 25⁰C sıcaklıkta toz aktif karbon (TAK) kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, temas süresi ve adsorban miktarlarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının farklı koşullarda işleyişi izoterm ve kinetik modeller ile araştırılmıştır.

Çalışmanın üçüncü kısmı: Adsorpsiyonun aktif karbon yüzeyindeki ve membran prosesinin membran yüzeyindeki kimyasal bağlarda oluşturdukları değişimi izlemek üzere FTIR spektrumları alınmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Bu kısımda çalışmanın konu edildiği ilaç endüstrisi, ilaç aktif maddeleri, ilaç endüstrisi atıksularının özellikleri ve kullanılan arıtım metotları ile ilgili bilgi verilmiştir.

2.1 İLAÇ AKTİF MADDELERİ

Çevrede önceden bilinmeyen, tanınmayan, öngörülmeven veya şüpheli olmayan kimyasal kirleticilerden kaynaklanabilecek tehlikeler uzun süredir çevre bilimcilerin büyük ilgisini çekmektedir. Potansiyel çevre kirleticilerin daha fazla zarar vermeden erken tanımlanması ve araştırılması konusu çevreyi ve insan sağlığını korumada kritik önem taşımaktadır. İlaçlar (tedavi amaçlı ve yasadışı üretim dahil) ve kozmetik, yiyecek katkı maddeleri ve diğer kişisel bakım ürünleri, bunların metabolitleri ve dönüşüm ürünleri dünya çapında büyük miktarda kullanılırlar. Çoğunun miktarı pestisitler ile eşittir. Piyasaya sürekli yeni ilaçların girişi mevcut geniş kimyasal sınıfını sürekli artarak büyötmektedir. Doksanlı yılların başından itibaren endokrin sistem ilaçları ve lipit düşürücü ilaçlar gündeme gelmiştir (Daughton ve Ternes, 1999). Bu tarihten sonra hormonlar ve diğer ilaç aktif maddeleri için Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'da pek çok çalışma yapılmıştır.

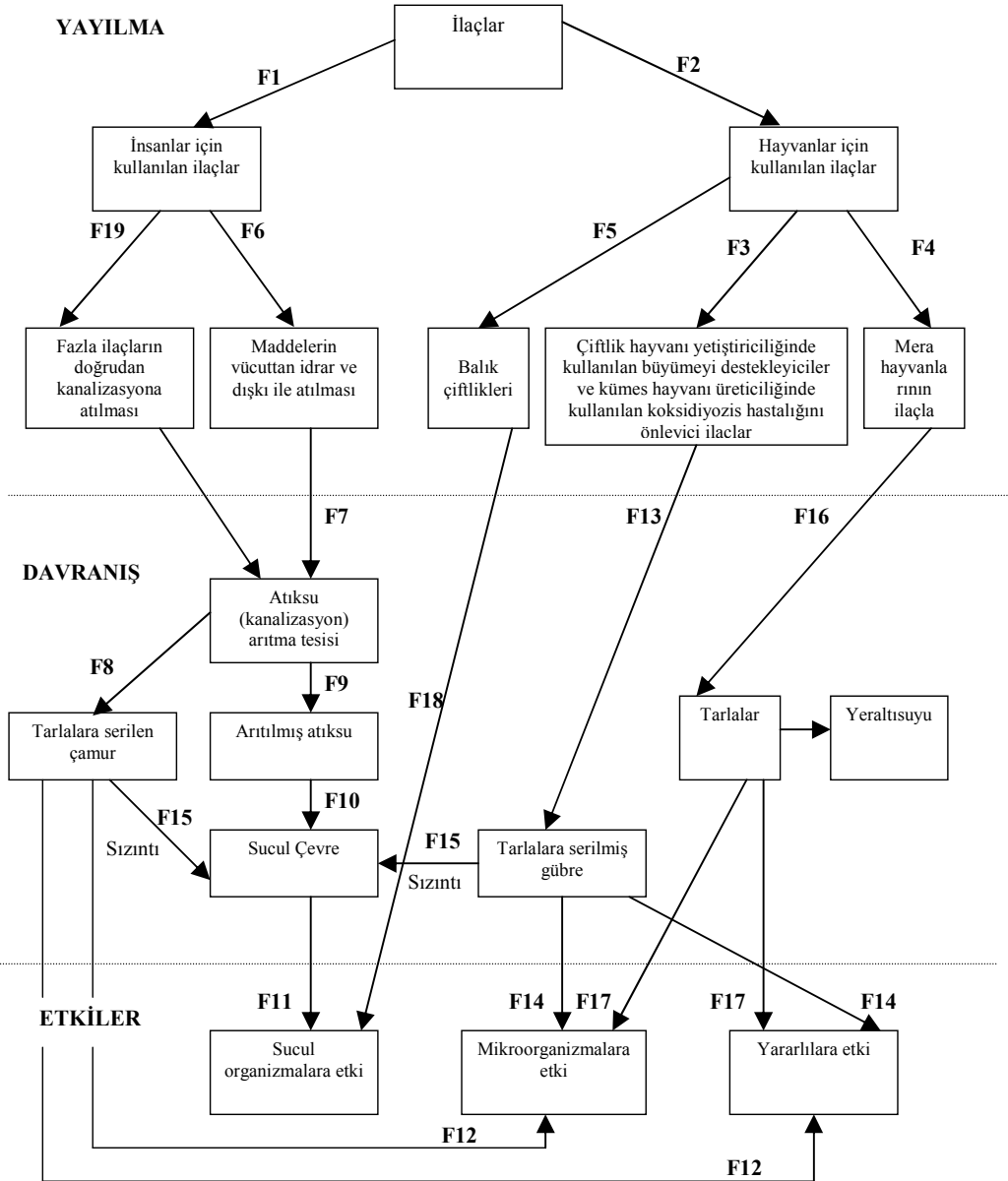
Tıbbi maddeler ile bu kadar ilgilenilmesinin önemli bir nedeni biyolojik bir etki yaratmak için üretilmiş olmalarıdır. İlaçlar, uzun süre depolanabilmeleri ve kolayca yutulabilmeleri için mümkün olduğunca stabil üretilirler. Membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etkime noktalarına ulaşabilmeleri için -özellikle ağızdan alınanların- ilaçların enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmamaları şarttır. Dayanıklı olmaları ve sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması gereklidir (wasser-wissen.de, Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Ternes, 1998). Bu özellikleri nedeniyle insan ve hayvan hastalıkları için kullanılan ilaç aktif maddeleri/dönüşüm ürünleri biyoakümüle olabilirler ve sucul veya karasal

ekosistemlerde etkilere sebep olabilirler (Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Ternes, 1998).

2.1.1 İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Yayılması

İlaç aktif maddelerinin çevreye ulaşması çeşitli yollarla olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde ilaç aktif maddeleri atıksulara, toprağa, yeraltısularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşırlar (Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Ternes, 1998, Daughton ve Ternes, 1999, Jones ve diğ., 2005). Hayvanlar ve insanlar için kullanılan ilaçların sucul çevreye giriş yolları ayrıntılı olarak Şekil 2.1'de verilmiştir. İlaçlar kabaca ikiye ayrılabilir: İnsanlar tarafından kullanılan ilaçlar (F1) ve veteriner ilaçları (F2). Veteriner ilaçları çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde ve kümes hayvanı üreticiliğinde kullanılırlar (F3). Bunlara ilave olarak, meralardaki çiftlik hayvanlarının tedavisi için kullanılan ilaçlar (F4) ve balık çiftliklerinde kullanılan yem katkıları (F5) veterinerlik amaçlı kullanım yoluyla doğaya karışırlar. İnsanlar tarafından kullanılan ilaçlar idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona (F6) ve oradan da atıksu arıtma tesisine (F7) ulaşırlar. Ksenobiyotiklerin, yani doğaya yabancı maddelerin, 3 türlü davranış olasılığı vardır: 1) Madde tamamen su ve CO₂'e mineralize olur (örn. Aspirin) 2) Madde lipofiliktir ve kolayca parçalanmaz. Böylece maddenin bir kısmı çamurda tutulur. 3) Madde lipofilik halinden daha hidrofobik bir forma metabolize olur, ancak dayanıklı hale gelir. Bu şekilde arıtma tesisinde giderilemez ve atıksu ile atılarak (F9) alıcı sulara karışır (F10). Metabolitlerin biyolojik olarak hala aktif olmaları durumunda da ortamdaki sucul organizmaları etkiler (F11). Çamurda tutulma olasılığı olan maddeler; çamurun tarlalara serilmesi durumunda mikroorganizmaları ve yararlıları etkileyebilir (F12). Ahırlardaki hayvanlar için büyümeyi destekleyici olarak kullanılan ilaçlar çoğunlukla gübreye kadar ulaşır (F13). Bu maddeler toprak organizmalarını etkileyebilir (F14). Araziye yayılmış olan arıtma çamurlarındaki ve gübredeki hidrofilik maddeler yağmurlar sonucunda sızma ile sucul çevreye ulaşırlar (F15). Arazideki hayvanlar için kullanılan ilaçlar idrar ve dışkı yoluyla doğrudan araziye atılır (F16). Yüksek lokal konsantrasyon toprak organizmalarını etkiler (F17). Araziye yayılmış ilaçların toprakta mineralize olmaları veya yeraltısularına ulaşmaları da olasıdır. Balık çiftliklerinde kullanılan ilaçlar doğrudan alıcı sulara karışır, çünkü antibiyotik ve diğer ilaçlarla balıkları tedavi etmenin en iyi yolu yem katkılarını kullanmaktır. Verilen yem katkılarının büyük bir kısmı balıklar

tarafından yenmediği için kafeslerin içinden düşerek deniz yatağında birikir. Bu maddeler sucul organizmaları etkileyebilir (F18). İnsanların kullanımı için satılan ilaçların bilinmeyen bir kısmı insanlar tarafından atık olarak tuvaletlere atılırlar ve kanalizasyon sistemine karışarak arıtma tesisine ulaşırlar (F19) (Halling - Sorensen ve diğ., 1998).



Şekil 2.1 İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan ilaçların çevredeki beklenen yayılma davranışları (Halling Sorensen ve diğ., 1998 den alınmıştır)

İnsan kaynaklı ilaçların çevreye girişi kullanılan ilaçların dozu ve miktarına, vücuttan atılma sıklığına, ilacın katılara tutulma eğilimine ve atıksu arıtma tesisindeki / depo alanındaki mikroorganizmaların metabolik dönüştürme yeteneklerine bağlıdır (Daughton ve Ternes, 1999). İlaçların topraktaki hareketliliği ve yeraltısularını kirletme potansiyeli ilacın miktarına, yağış sıklığına ve toprak tipine bağlıdır (Drillia, ve diğ., 2005). İlaçların çoğu, insan vücudundan sadece çok az dönüştürülmüş veya hiç değişmeden atılır. Bu maddeler atıksu arıtımı esnasında uzaklaştırılamazlar ve böylece bazı ilaç aktif maddeleri hemen hemen hiç değişmeden atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortamlara deşarj edilirler (Heberer, 2002, Reddersen ve diğ., 2002, Dietrich ve diğ., 2002, Mersmann, 2003). Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve kaliteli su kaynaklarının gittikçe azalması gelecekte su sıkıntısının yaşanacağını göstermektedir. Gelecekte su sıkıntısının yaşandığı bölgelerde arıtılmış evsel atıksuyun içme suyu ihtiyacını karşılamak için yeniden kullanımı söz konusu olacaktır. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinde tam olarak ilaç aktif maddeleri giderilememiş çıkış sularının alıcı ortamlara -göller, nehirler- deşarj edilmesi ve filtrasyonla yeraltısularına karışması nedeniyle gelecekte güvenilir su kaynaklarına sahip olmak için bu sistemlerdeki ilaç aktif maddelerinin bulunuşları, hareketleri ve davranışları incelenmelidir.

2.1.2 İlaç Aktif Maddelerinin Atıksularda, Yüzeysel Sularda, Yeraltısularında ve İçme Sularında Bulunuşu

İlaç aktif maddelerinin atıksularda, sucul çevrede ve içme sularında bulunmaları ile ilgili pek çok çalışma Avusturya, Brezilya, Kanada, Hırvatistan, İngiltere, Almanya, Yunanistan, İtalya, İspanya, İsviçre, Hollanda ve Amerika Birleşik Devletleri gibi birçok ülkede yapılmıştır. Seksenden fazla farklı ilaç aktif maddesi atıksu, yüzeysel su ve yeraltısularında saptanmıştır (Heberer ve diğ., 1997, Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Heberer ve diğ., 1998, Stumpf ve diğ., 1998, Ternes, 1998, Daughton ve Ternes, 1999, Hirsch ve diğ., 1999, Jorgensen ve Halling-Sorensen, 2000, Scheytt ve diğ., 2000, Zuccato ve diğ., 2000, Farre ve diğ., 2001, Kümmerer, 2001, Heberer, 2002, Jones ve diğ., 2002, Kolpin ve diğ., 2002, Kümmerer, 2002, Reddersen ve diğ., 2002, Stackelberg ve diğ., 2004). Antibiyotikler / antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, anti epileptik ilaçlar, sitostatik ilaçlar, beta - blokerler, kandaki yağlı düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan

ilaçlardır. Yaygın kullanımları nedeniyle ağrı kesiciler/ateş düşürücülerin ve antibiyotiklerin çevrede bulunuşları burada ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.1.2.1 Ağrı Kesiciler ve Ateş Düşürücü İlaçlar

Bu ilaçlar çoğunlukla ağrı kesici olarak insan sağlığı için kullanılmaktadırlar ve reçetesiz satışı serbesttir. En yaygın kullanılan ilaçlardır. Asetaminofen (Parasetamol) ve asetil salisilik asit (ASA) en çok satılan ilaçlardır. Almanya'da bir yılda satılan toplam ASA miktarı 500 tonu geçmektedir. Bunun yanında diklofenak 75 ton ve ibuprofen 180 ton yıllık satışa ulaşmaktadır. Çeşitli araştırmacılar tarafından atıksular, yüzeysel sular ve yeraltısuyunda ağrı kesicilerin / ateş düşürücülerin bulunuşları Tablo 2.9'da verilmiştir. Heberer ve diğ. (2002) yaptıkları çalışmada Almanya'daki birkaç içme suyu numunesinde de eser miktarda diklofenak, ibuprofen ve fenazon bulmuşlardır. Ternes (1998) Almanya'daki farklı nehir ve atıksu arıtma tesislerinde yaptığı araştırmada atıksu arıtma tesisi giriş suyunda en yüksek konsantrasyonda bulunan farmasotiğin salisilik asit olduğunu saptamıştır.

2.1.2.2 Antibiyotikler / Antibakteriyel İlaçlar

Dünya çapında antibiyotik tüketiminin yıllık 100.000–200.000 ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. 1996 yılında Avrupa Birliği'nde yaklaşık 10.200 ton antibiyotik tüketilmiştir. Bu miktarın yaklaşık %50'si veteriner ilaçlarında ve büyümeyi destekleyici maddelerde kullanılmıştır. Kümmerer (2002), Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu, FEDESA'nın verilerini esas alarak Avrupa Birliği ülkelerinde ve İsviçre'de 1999 yılında 13.288 ton antibiyotik kullanıldığını belirtmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde 2000 yılında üretilen yaklaşık 16200 ton antibiyotiğin %70'i çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde kullanılmıştır. Bu miktar insan tıbbında kullanılanın 8 katıdır (Kümmerer, 2003). Antibiyotiklerin %30–90'ı idrar ile insan vücudundan atılır. Antibiyotiklerin bakterileri etkileme gücü arıtma tesislerindeki biyolojik proseslerle değişir. Polar antibiyotikler büyük olasılıkla giderilemezler, çünkü giderim için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimlerle yürür (Hirsch ve diğ., 1999). Bunun sonucu olarak alıcı sular ve diğer çevre ortamları kirlenebilir. Bu şekilde doğaya ulaşan antibiyotiklerin bir kısmı yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle uzun yıllar doğada bulunabilir.

Tablo 2.1 Ağrı Kesicilerin / Ateş Düşürücülerin Çevrede Bulunuşları

| Madde | Miktar | Bulunduğu Yer | Referans |
|---------------------------------|---|--|---|
| Aminofenazon | 0,2 µg/L 0,1 µg/L | EAAT* giriş EAAT çıkış | Heberer, 2002a |
| Asetaminofen | -10 µg/L 6 µg/L | EAAT çıkış EAAT çıkış | Kolpin ve diğ., 2002 Daughton ve Ternes, 1999 |
| Asetil Salisilik Asit (ASA) | 0,22 µg/L max. 1,5 µg/L max. 0,34 µg/L | Kanalizasyon çıkışı Arıtma tesisi çıkışı Yüzeysel su | Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999 |
| Diklofenak | ort. 3,02 µg/L ort. 2,51 µg/L 0,81 µg/L 0,15 µg/L max. 380 ng/L max. 7,1 µg/L max. 4,7 µg/L | EAAT giriş EAAT çıkış Arıtma çıkışı Nehir Yeraltısuyu EAAT giriş EAAT çıkışı | Heberer ve diğ., 2001 Ternes, 1998 Scheytt ve diğ., 2000 Heberer, 2002a |
| Dimetilaminofenazon | max. 1 µg/L max. 0,34 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su | Daughton ve Ternes, 1999 |
| Fenazon | 0,41 µg/L 0,95 µg/L < 10-1250 ng/L 0,92 µg/L 0,52 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su Yeraltısuyu EAAT giriş EAAT çıkışı | Daughton ve Ternes, 1999 Heberer ve diğ., 1997 Heberer, 2002a |
| Gentisik asit (ASA metaboliti) | 4,6 µg/L 0,59 µg/L 1,2 µg/L | Kanalizasyon giriş Çıkış suyu Yüzeysel su | Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999 |
| İbuprofen | 0,87-85 µg/L 2,7 µg/L max. 3,4 µg/L max. 0,53 µg/L max. 12 µg/L < 5-41 ng/L 17-139 ng/L max. 200 ng/L 0,1 µg/L 90,6-92,4 ng/L 1-4 ng/L -220 ng/kg medyan 121,2 ng/L medyan 20 ng/L medyan 13 ng/L | Kanalizasyon çıkışı Yüzeysel su Arıtma tesisi çıkışı Yüzeysel su Çöktürme tankı çıkışı Farklı nehirler Yeraltısuyu EAAT çıkış Nehir suyu Nehir suyu Nehir sedimenti EAAT çıkışı Lambro Nehri Po Nehri | Farre ve diğ., 2001 Daughton ve Ternes, 1999 Hallig-Sorensen ve diğ., 1998 Scheytt ve diğ., 2000 Heberer, 2002a Zuccato ve diğ., 2000 Zuccato ve diğ., 2005 |
| Indometasin | max. 0,6 µg/L max. 0,2 µg/L < 5-26 ng/L 17-121 ng/L 0,8 µg/L 0,8 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su Ren Nehri Farklı nehirler EAAT giriş EAAT çıkışı | Daughton ve Ternes, 1999 Hallig-Sorensen ve diğ., 1998 Heberer, 2002a |
| Naproksen | max. 0,52 µg/L max. 0,39 µg/L 0,44 µg/L 0,08 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su EAAT giriş EAAT çıkışı | Daughton ve Ternes, 1999 Heberer, 2002a |
| Propifenazon | 1,08 µg/L 0,39 µg/L 1990 ng/L 170 ng/L 1465 ng/L 200-9500 ng/L | EAAT giriş EAAT çıkış Yüzeysel su Yüzeysel su Yeraltısuyu Yeraltısuyu | Heberer, 2002a Heberer ve diğ., 1998 Heberer ve diğ., 2002 Scheytt ve diğ., 2001 |
| Salisilik asit (ASA metaboliti) | 54 µg/L max. 54 µg/L 4,1 µg/L | Kanalizasyon giriş Arıtma tesisi çıkışı Yüzeysel su | Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999 |

Antibiyotiklerin kullanımındaki artış mikroflorada ilaçlara karşı direncin artışına yol açar. Bu direnç düşük antibiyotik konsantrasyonları ile artar (Jorgensen, 2000). Antibiyotiklerin çevrede bulunuşu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Antibiyotikler yüzeysel sularda, yeraltısularında ve atıksularda genellikle $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bulunmuştur. Tablo 2.1’de çeşitli antibiyotiklerin çevrede bulunuşları verilmiştir.

2.1.2.3 Diğer

Antiepileptik ilaçlar, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar, endokrin sistemi ilaçları, hormon ilaçları, kemoterapide kullanılan sitostatik ilaçlar ve X-ışını karşılaştırma maddeleri çevrede rastlanabilen diğer ilaçlardır. X-ışını karşılaştırma maddeleri hastane atıksularında $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bulunurken, yüzeysel sularda ng/L konsantrasyonlarında bulunmuştur (Heberer, 2002). Sitostatik ilaçlar, hastane atıksularında ng/L seviyelerinde bulunmuştur (Ternes,1998, Kümmerer ve diğ.,1997). Ternes (1998), 16 atıksu arıtma tesisi çıkışından aldığı numunelerde maksimum 20 ng/L siklofosfamid saptamıştır. Yüzeysel sularda ise sitostatik ilaçlara rastlanmamıştır. Antiepileptik ilaç aktif maddesi karbamazepin, Almanya’da reçete ile yılda yaklaşık 80 ton satılmaktadır. İngiltere’de 40 t/sene’den daha fazla miktarlarda karbamazepin tüketilmektedir (Jones ve diğ., 2002). Farklı evsel atıksu arıtma tesisleri giriş ve çıkış numunelerinde yapılan araştırmalar, arıtma esnasında karbamazepinin yeterince arıtılmadığını (%10’dan az) göstermiştir (Ternes, 1998, Heberer, 2002a, Clara ve diğ., 2004). Karbamazepin birçok araştırmacı tarafından $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde saptanmıştır (Ternes, 1998, Daughton ve Ternes, 1999, Heberer, 2002a, Zuccato ve diğ., 2005). Başka bir antiepileptik ilaç primidon, Almanya’daki evsel atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış sularında ve yüzeysel sularda yapılan ölçümlerde maksimum 0,635 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonunda bulunmuştur (Heberer, 2002). Kandaki yağı düzenleyici ilaç aktif maddeleri; klofibrat, etofilin klofibrat ve etofibratin aktif metaboliti olan klofibrin asidi ilk olarak 1970’lerde Amerika Birleşik Devletleri’ndeki bir evsel atıksu arıtma tesisinde saptanmıştır (Heberer, 2002). Almanya’da atıksu ile sulama yapılan alanların yakınındaki yeraltısuyu numunelerinde 4 $\mu\text{g/L}$ ’e varan konsantrasyonlar bulunmuştur (Heberer ve diğ., 1997). Sacher ve diğ. (1998) yeraltısuyunda 7,3 $\mu\text{g/L}$ klofibrin asidi konsantrasyonu saptamışlardır. Berlin içme suyu numunelerinde maksimum 270 ng/L klofibrin asidi konsantrasyonları bulunmuştur (Heberer ve diğ.,1997). Buser ve diğ. (1998),

Tablo 2.2 Antibiyotiklerin Çevrede Bulunuşları

| Madde | Miktar | Bulunduğu Yer | Referans |
|---------------------------------|---|---|--|
| Aminofenazon | 0,2 µg/L 0,1 µg/L | EAAT* giriş EAAT çıkış | Heberer, 2002a |
| Asetaminofen | -10 µg/L 6 µg/L | EAAT çıkış EAAT çıkış | Kolpin ve diğ., 2002 Daughton ve Ternes, 1999 |
| Asetil Salisilik Asit (ASA) | 0,22 µg/L max. 1,5 µg/L max. 0,34 µg/L | Kanalizasyon çıkışı Arıtma tesisi çıkışı Yüzeysel su | Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999 |
| Diklofenak | ort. 3,02 µg/L ort. 2,51 µg/L 0,81 µg/L 0,15 µg/L max. 380 ng/L max. 7,1 µg/L max. 4,7 µg/L | EAAT giriş EAAT çıkış Arıtma çıkışı Nehir Yeraltısuyu EAAT giriş EAAT çıkış | Heberer ve diğ., 2001 Ternes, 1998 Scheytt ve diğ., 2000 Heberer, 2002a |
| Dimetilaminofenazon | max. 1 µg/L max. 0,34 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su | Daughton ve Ternes, 1999 |
| Fenazon | 0,41 µg/L 0,95 µg/L < 10-1250 ng/L 0,92 µg/L 0,52 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su Yeraltısuyu EAAT giriş EAAT çıkış | Daughton ve Ternes, 1999 Heberer ve diğ., 1997 Heberer, 2002a |
| Gentisik asit (ASA metaboliti) | 4,6 µg/L 0,59 µg/L 1,2 µg/L | Kanalizasyon giriş Çıkış suyu Yüzeysel su | Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999 |
| İbuprofen | 0,87-85 µg/L 2,7 µg/L max. 3,4 µg/L max. 0,53 µg/L max. 12 µg/L < 5-41 ng/L 17-139 ng/L max. 200 ng/L 0,1 µg/L 90,6-92,4 ng/L 1-4 ng/L -220 ng/kg medyan 121,2 ng/L medyan 20 ng/L medyan 13 ng/L | Kanalizasyon çıkışı Yüzeysel su Arıtma tesisi çıkışı Yüzeysel su Çöktürme tankı çıkışı Farklı nehirler Yeraltısuyu EAAT çıkış Nehir suyu Nehir suyu Nehir sedimenti EAAT çıkış Lambro Nehri Po Nehri | Farre ve diğ., 2001 Daughton ve Ternes, 1999 Halling-Sorensen ve diğ., 1998 Scheytt ve diğ., 2000 Heberer, 2002a Zuccato ve diğ., 2000 Zuccato ve diğ., 2005 |
| Indometasin | max. 0,6 µg/L max. 0,2 µg/L < 5-26 ng/L 17-121 ng/L 0,8 µg/L 0,8 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su Ren Nehri Farklı nehirler EAAT giriş EAAT çıkış | Daughton ve Ternes, 1999 Hallig-Sorensen ve diğ., 1998 Heberer, 2002a |
| Naproksen | max. 0,52 µg/L max. 0,39 µg/L 0,44 µg/L 0,08 µg/L | Çıkış suyu Yüzeysel su EAAT giriş EAAT çıkış | Daughton ve Ternes, 1999 Heberer, 2002a |
| Propifenazon | 1,08 µg/L 0,39 µg/L 1990 ng/L 170 ng/L 1465 ng/L 200-9500 ng/L | EAAT giriş EAAT çıkış Yüzeysel su Yüzeysel su Yeraltısuyu Yeraltısuyu | Heberer, 2002a Heberer ve diğ., 1998 Heberer ve diğ., 2002 Scheytt ve diğ., 2001 |
| Salisilik asit (ASA metaboliti) | 54 µg/L max. 54 µg/L 4,1 µg/L | Kanalizasyon giriş Arıtma tesisi çıkışı Yüzeysel su | Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999 |

Atıksu giriş ve çıkış numuneleri ile yapılan pek çok çalışma sonucunda klofibrin asidi refrakter kirletici olarak tanımlanmıştır. Klofibrin asidi çok dayanıklıdır ve atıksu arıtımına karşı dirençlidir. Genellikle sadece % 15-51'i giderilir (Ternes, 1998, Stumpf ve diğ., 1999). Klofibrin asidi 21 yıl dayanıklıdır. Kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen İtalya'da göl ve nehirlerde klofibrin asidi saptanmıştır (Zuccato ve diğ., 2000). Klofibrin asidi dışında ayrıca bezafibrat, gemfibrozil ve fenofibrin asidi de kanalizasyon çıkışlarında ve yüzeysel su numunelerinde $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde saptanmıştır (Ternes, 1998, Stumpf ve diğ., 1999, Farre ve diğ., 2001). Yeraltısuyu numunelerinde bezafibrat maksimum 190 ng/L, gemfibrozil ise maksimum 340 ng/L olarak bulunmuştur (Heberer, 2002).

2.1.3 İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Etkileri

İlaç kalıntılarının çevreye, insanlara ve diğer organizmalara yaptığı etkiler şu ana kadar net bir şekilde cevaplanamamıştır. Ancak bazı özel gruplara özellikle dikkat edilmelidir:

- Sitostatik ilaçlar ve bağışıklık sistemi ilaçları –kanserojen, mutajen ve genotoksik etkileri nedeniyle
- Antibiyotikler ve dezenfektanlar –güçlü bakteriyel toksisiteleri ve direnç artırma özellikleri nedeniyle
- Klor veren reaktifler ve iyotlu organik röntgen kontrast maddeleri -parçalanmamaları ve AOX oluşturma potansiyelleri nedeniyle.
- Ağır metal içeren maddeler; cıva içeren dezenfektan ve koruyucu maddeler, platin içeren sitostatik ilaçlar, gadolinyum içeren röntgen kontrast maddeleri parçalanmazlar ve yükseltgenmiş hallerinde toksiktirler (Kümmerer, 2001, Jorgensen ve Sorensen, 2000, Kolpin ve diğ., 2002).

İlaç aktif maddeleri toprakta birkaç yüz $\mu\text{g/kg}$, sucul çevrede daha düşük $\mu\text{g/L}$ ve ng/L konsantrasyonlarında bulunurlar. Ancak ilaçlar, biyomembranlardan kolayca geçebilecek özellikte ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı üretilirler. Bu şekilde lipofilik özellik kazandırılan ilaçlar besin zincirinde ve tatlısu / deniz sedimentlerinde birikir. Bu da istenmeyen bir durumdur. İlaç kalıntılarının düşük konsantrasyonlarda veya “ilaç kokteyli” olarak uzun vadede oluşturabileceği negatif etkiler göz ardı edilmemelidir (Mersmann, 2003, Jorgensen ve Sorensen, 2000, Daughton ve Ternes, 1999). Hedef organizması bakteriler olan antibiyotikler düşük konsantrasyonlarında,

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

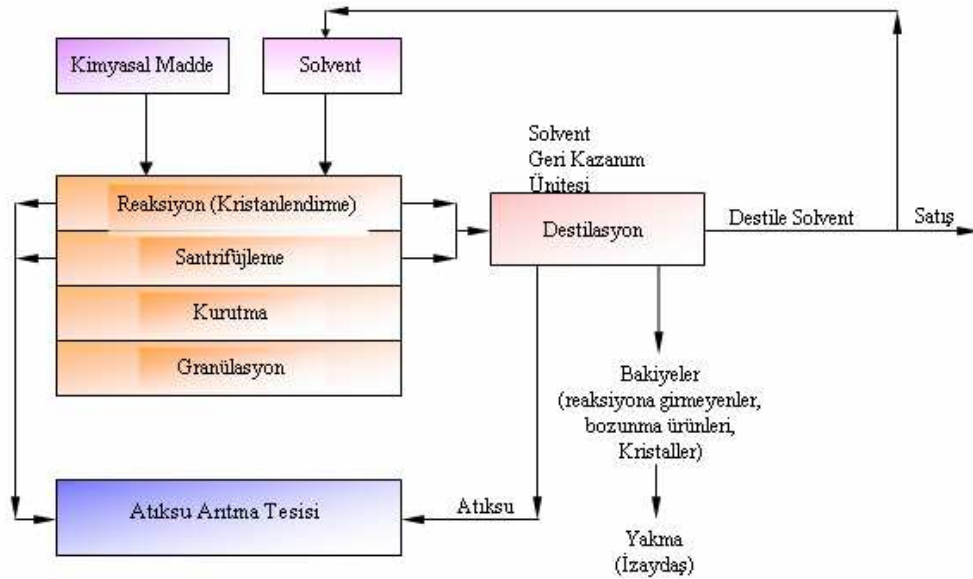
Çevresel dayanıklılık çevre kirliliğinde önemli bir faktör olmasına rağmen sürekli ve sabit bir kaynaktan yayılma söz konusu olduğunda sucul ortama sürekli giriş olması dayanıklı olmayan maddeleri de önemli kılar. Özellikle evsel atıksu arıtma tesislerinden sürekli giren kirleticiler ile sucul organizmalar kendi kalıcı çevrelerinde devamlı ilaç aktif maddelerine maruz kalırlar. Her ne kadar akut veriler bilinmiyorsa da esas sorun bu süreç ile zaman içinde meydana gelebilecek etkilerdir. İlaç aktif maddelerinin hedef olmayan mikroorganizmalara etkisi çoğunlukla bilinmemektedir. Sürekli maruz kalma ile meydana gelebilecek sayı, tür veya davranış değişiklikleri normal adaptasyon veya gelişme zannedilebilir. Burada esas sorun tek tek organizmaların gördüğü zarar değil tüm popülasyonun maruz kaldığı negatif etkidir.

Çeşitli tıbbi ilaç aktif maddelerinin değişik seviyelerdeki canlılara etkisini araştıran çalışmalar vardır. Laboratuvar çalışmaları trilyonda bir konsantrasyonunda östrojen bileşiklerinin erkek balığın dolaşım sistemi, gözler ve idrar torbası gelişimini engellediğini göstermiştir (Potera, 2000). Wollenberger ve diğ. (2000) veterinerlikte kullanılan oksolinik asit ve tiamulin antibiyotiklerinin tatlı su kabuklusu *Daphnia magna* üzerinde toksik etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca metronidazol, striptomisin ve tylosin antibiyotikleri üretkenliği etkilememelerine rağmen uzun süreli maruz kalmalarda (3-4 hafta) ölümlere yol açmıştır. Çiftçilikte ve tedavide kullanılan benzilpenisilin, klortetrasiklin, spiramisin, streptomisin, tetrasiklin, tiamulin ve tylosin antibiyotikleri çok düşük konsantrasyonlarda ($EC_{50} = 0,003-0,09$ mg/L) tatlısu siyanobakteri *microcystis aeruginosa* için toksiktir (Halling-Sorensen, 2000). Macri ve diğ. (1988) çalışmalarında balık yemlerinde ilaç katkısı olarak kullanılan furazolidon maddesinin sivrisinek larvası *Culex pipiens* için toksik olduğunu belirlemişlerdir.

İlaç aktif maddelerinin insanlar tarafından içme suyu ile alınmasındaki ters etkiler önemsiz gibi gözükmemektedir. 70 kiloluk bir insanın günde 2 litre içme suyu tüketimi olduğu kabul edilirse alacağı maksimum ilaç miktarı tedavide kullanılan dozların çok altındadır (Kümmerer, 2002). Ancak suda tek ilacın bulunması ile birkaç ilacın bir arada bulunmasından kaynaklanabilecek riskler farklıdır. Kimyasal karışımlar ile toksisiteler artabilir. Dayanıklı bileşikler uzun vadeli riskleri artırır. Ekosisteme değişik ilaçların girişi sürdükçe kirlenmenin değişik türlerinin ortaya çıkması olasılığı artacaktır. Hijyen açısından içme suyunda ilaç kalıntılarının bulunması istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle kalıntıların uzaklaştırılması ve azaltılması için strateji ve teknolojiler geliştirilmelidir (Kümmerer, 2002, Jones ve diğ., 2005).

2.2 İLAÇ ENDÜSTRİSİ GENEL ÖZELLİKLERİ VE PROSESLERİ

İlaç endüstrisi, insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde kullanılan ilaçların hammaddelerinin ve katkı maddelerinin üretimini kapsamaktadır. İlaç endüstriden kaynaklanan atıksular, üretim çeşitliliğine ve prosesine, miktarına, tesis içi geri kazanım uygulamalarına göre çeşitlilik kazanır. İlaç üretimi sürekli, yarı kesikli ve kesikli sistemlerde gerçekleşmektedir. Üretimin %87'si kesikli sistemlerden elde edilmektedir (USEPA, 1982).



Şekil 2.2 İlaç hammadde genel üretim akım şeması

2.2.1 Fermantasyon Yöntemi

Fermantasyon genel olarak streoidler ve antibiyotiklerin üretiminde kullanılan bir metottur. Proses üç adımdan meydana gelmektedir: aşı mikroorganizmanın hazırlanması, fermantasyon ve ürün eldesi. Atıksuların büyük bir kısmı fermantasyon ve ürün eldesi adımlarından kaynaklanmaktadır. Fermantasyon prosesinde aseton, metanol, isopropil alkol, etil alkol ve amil alkol kullanılmaktadır. Fermantasyon sonucunda metilen klorür, toluen ve fenol başlıca kirleticiler olarak karşımıza çıkmaktadır. Fermantasyon prosesinden kaynaklanan atıksular yüksek BOİ, KOİ ve AKM içeriğine sahiptir. Fermantasyon prosesindeki atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir:

- a. Yer ve ekipman temizleme suları
- b. Ekstraksiyon işlemleri sonucunda çıkan kullanılmış solventler
- c. Soğutma suları

Fermantasyon prosesindeki ekipmanların sterilizasyonu çoğunlukla buhar zaman zaman da fenol gibi kimyasal dezenfektanlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kimyasal dezenfektan kullanımı kirlilik yükünü önemli ölçüde arttırmaktadır (Duman, 2006, Sert 2006).

2.2.2 Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon Yöntemi

Ekstraksiyon işlemi diğer işlemlere nazaran oldukça pahalıdır. Hammadde kullanımı fazla, ürün eldesi ise küçük miktarlardadır. Atıksuyun ana kaynağı biyolojik ve doğal ekstraksiyon adımlarında kullanılan ham maddeler (bitki ya da hayvan dokusu), zeminin ve ekipmanların yıkanması ile ortaya çıkan atıksular, saflaştırma ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan solventlerden (metilen klorür, toluen, kloroform, 1,2 dikloretan, etanol, metanol, n-amil asetat, isopropanol ve aseton) oluşmaktadır. Bu atıksular genellikle düşük BOİ, KOİ ve AKM içeriğine sahiptir.

2.2.3 Kimyasal Sentez

İlaçların çoğu kimyasal sentez ile üretilmektedir. Kimyasal sentez prosesi kesikli reaktörlerden oluşturmaktadır. Bu reaktörler solvent ekstraksiyonu ve kristalizasyon işlemleri amacıyla kullanıldığı gibi çözeltilerin karıştırılması, kaynatılması ve soğutulması amacıyla da kullanılır. Kimyasal sentez atıksuları, kompleks yapıda ve arıtımı son derece zor olan atıksulardır. Kimyasal sentez yöntemi, pek çok farklı proses

ve kimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Kimyasal sentez işleminden oluşan atıksu kaynaklar aşağıda verilmektedir:

- a. Atık solventler, filtre atıkları
- b. Yer ve ekipman temizleme suları
- c. Dökülmeler, pompa sızıntı suları

Kimyasal sentez atıksuları, yüksek BOİ, KOİ ve AKM değerleri ile karakterize edilebilir. Atıklar kompleks bir yapıya sahip oldukları için biyolojik arıtma sistemlerinde inhibitör etkisi gösterebilir.

2.2.4 Formülasyon

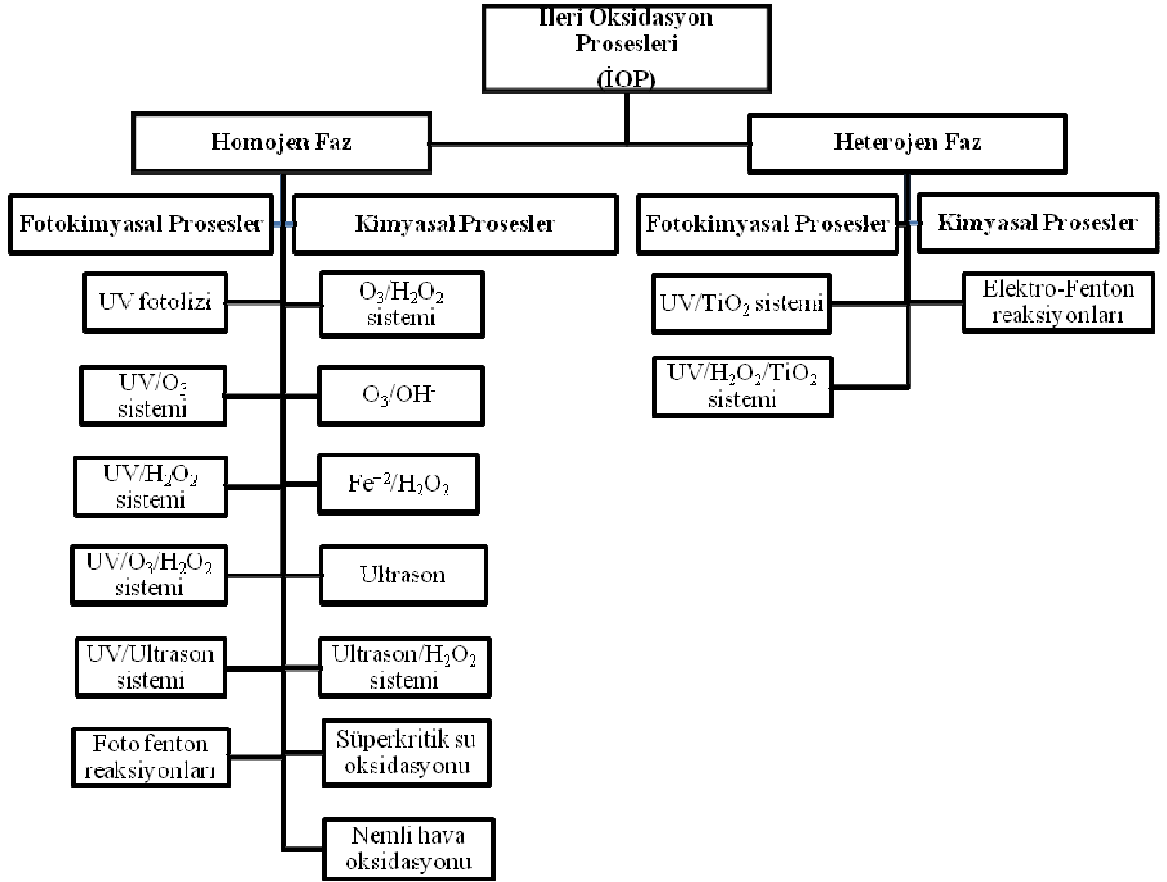
İlaçların -aktif bileşikleri kimyasal sentez ile üretildikten sonra- kullanıcıya sunulmak üzere uygun dozajlarda kapsül, tablet, sıvı veya merhem şeklinde formüle edilmesi işlemidir. Formülasyon alt kategorisinden kaynaklanan atıksular aşağıda verilmektedir:

- a. Ekipman ve yer yıkama suları
- b. Dökülmeler
- c. Laboratuvar atıkları
- d. Araştırma-Geliştirme

Bu alt kategori, yeni ilacın üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmaları içermektedir (Duman, 2006, Sert 2006).

2.3 İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (İOP)

İlaç aktif madde üretiminin yapıldığı ilaç endüstrisi kimyasal sentez atıksuları, yüksek BOİ, KOİ ve AKM değerlerine sahip oldukları gibi içerdikleri dayanıklı kimyasal bileşikler nedeniyle biyolojik bozunurlukları düşük atıksulardır ve aktif çamurda bulunan mikroorganizmalara inhibisyon etkileri vardır. Bu noktada İOP öne çıkmaktadır. İOP; biyolojik olarak ayrışmayan, toksik ve organik madde içeriği yüksek atıksuların arıtımında önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Şekil 2.3'te İOP'nin en çok kullanılan tiplerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3 Atıksu arıtımında kullanılan İOP tipleri

2.3.1 Fenton Prosesi

Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008)



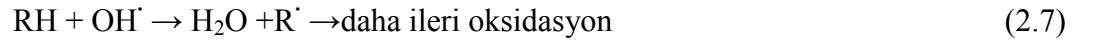
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



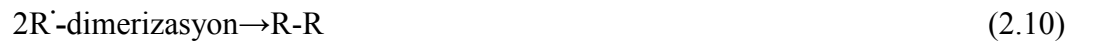
Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



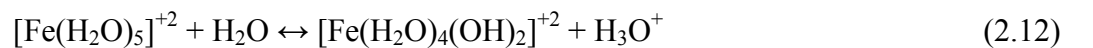
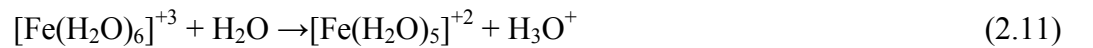
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



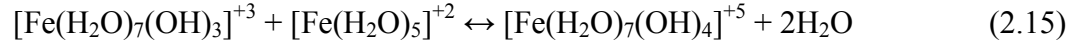
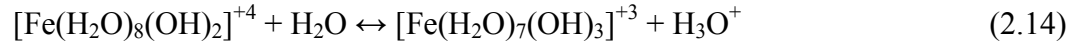
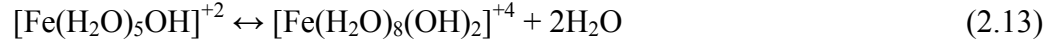
Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir:



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Neyens and Baeyens, 2003). Fenton proses, genel olarak dört asamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürme (Bidga, 1995).

Fenton proses $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{+2} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

Fenton prosesin başlıca avantajları şunlardır:

- Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir (Kang ve Hwang, 2000):

1. Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2-5 arasındadır.
2. Önce Fe^{2+} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{2+} bu esnada Fe^{3+} 'e yükseltgenir.
3. Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe^{3+} floklarının en uygun çökebilme aralığı olan $\text{pH}= 7-8$ 'e getirilir.

4. Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe^{3+} floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır.

2.3.1.1 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

a) pH Etkisi: pH 3,5 değerinden daha düşük olduğunda giderim verimleri yeterli olabilmektedir. Çünkü redoks sistemi asidik şartlar altında daha iyi gerçekleşir. Bu pH'ta Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 daha karardır. Buna karşılık Fe^{2+} iyonları pH 4'ten daha yüksek olduğunda kararlı değildir ve bu iyonlar, kolayca demir hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan Fe^{3+} iyonlarına dönüşür. Bu kompleks, pH 9'dan daha yüksek olduğunda $[Fe(OH)_4]^-$ şeklinde görülür. Bunun yanında H_2O_2 bazik ortamda kararsızdır. Ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir. Bu yüzden H_2O_2 ve demir iyonlarının etkili bir redoks sistemi oluşturması zor olur ve giderimde daha az etkili olurlar (Kuo,1992).

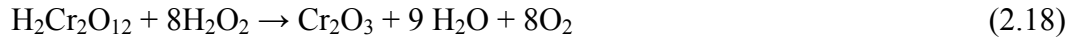
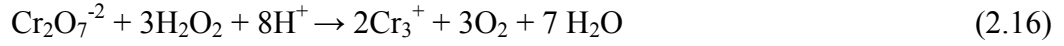
b) Sıcaklık Etkisi: Fenton prosesi reaksiyonunun hızı sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Sıcaklık $200\text{ }^{\circ}C$ 'den düşük olduğunda giderim veriminde belirgin bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık $40\text{--}50\text{ }^{\circ}C$ 'nin üstüne çıktığında hidrojen peroksitten yararlanma en aza inmektedir. Bunun sebebi hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanma hızının artmasıdır. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı $20\text{--}40\text{ }^{\circ}C$ 'dir. Bu sonuçlar sıcaklığın artmasıyla redoks reaksiyonunun hızlandığını işaret etmektedir (Bishop, 1968).

c) Demir Konsantrasyonunun Etkisi: Demir sülfatın dozajı da KOİ giderimini etkiler. Dozajın artması KOİ giderimini de arttırır. Demir sülfat dozajı arttıkça hem redoks reaksiyonu tamamlanacak hem de koagülasyon olayı gerçekleşecektir (Kuo, 1992). Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözülmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır (Kang ve Hwang, 2000).

d) Farklı Demir İyonlarının Etkisi: Birçok uygulamada, eğer ortamda H_2O_2 ve organik maddeler varsa, katalitik döngünün çok çabuk gerçekleştiği ve bu yüzden Fe^{2+} ya da Fe^{3+} tuzlarından hangisinin, reaksiyonun katalizinde kullanıldığının önemi olmadığı vurgulanmıştır. Bununla birlikte çok düşük dozlar kullanıldığında, bazı araştırmalar

Fe^{2+} iyonlarının tercih edildiğini göstermektedir (Bishop,1968). Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır (Gernjak, 2006).

e) Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi: H_2O_2 gerektiğinden daha az kullanıldığında KOİ giderim verimi düşmektedir. Fakat denge miktarından fazla kullanıldığında da KOİ değerinde artma gözlenmektedir. Bunun sebebi artırılmış suda kalan hidrojen peroksit miktarıdır. Eğer hidrojen peroksit denge miktarına ek olarak atıksuya eklenirse KOİ değeri de artacaktır. Bu durum aşağıdaki denklemde gösterilmektedir (Kang ve Hwang, 2000).



2.3.2 Ozon Prosesi

Ozon (O_3), oksijenin allotropudur. Kendine has bir kokuya ve mavimsi renge sahiptir. Normal şartlarda gaz halindedir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı; sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girer ve ozon meydana gelir (Aydın, 2002)



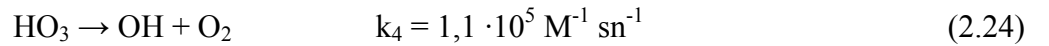
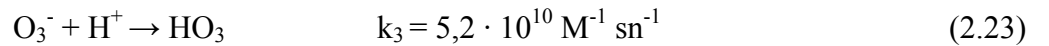
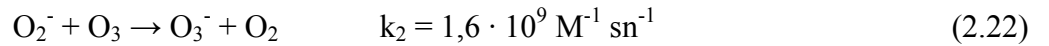
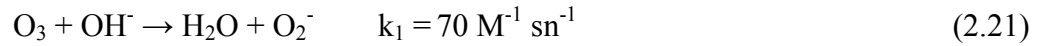
Ozon, yüksek aktiviteye ve oksitleme gücüne sahip olduğundan, içme suyu dezenfeksiyonunda ve organik madde kontrolünde kullanılmaktadır. Renk gideriminde de kuvvetli oksidant olan ozon ve ozonla birlikte ultraviyole ışığı kullanılarak yüksek verim elde edilebilmektedir.

Ozonlama prosesinin verimi ve maliyeti; ozon konsantrasyonu, tesir süresi, maruz kalan organik yük ve atıksuyun fizikokimyasal özellikleri tarafından belirlenmektedir. Ozonla oksidasyon, pH ve uygulanan atıksuyun bileşimine göre “moleküler ozon oksidasyonu”

veya “serbest radikaller yoluyla ile oksidasyon” olmak üzere iki değişik mekanizma ile gerçekleşmektedir. Moleküler ozon ile doğrudan oksidasyon, pH değerinin düşük (< 3) olduğu durumlarda gerçekleşen bir reaksiyondur ve bu tür reaksiyonlarda ozon çok seçici bir karakter göstererek sadece belli kimyasal yapılarla reaksiyona girer. Daha yüksek pH değerlerinde ise moleküler ozon bozunarak OH, H₂O gibi serbest radikaller oluşturmasıyla daha az seçici ve hızlı olan tepkimelere girer. Hidroksil radikali, oksidasyon potansiyeli moleküler ozondan daha yüksek olan ve neredeyse tüm organik maddelerle aynı hızla tepkimeye girebilen çok reaktif bir oksidandır.

2.3.2.1 pH Etkisi

Ozon, asidik pH değerlerinde daha kararlı iken, bazik OH⁻ anyonlarının varlığında (yüksek pH) katalitik bozunmaya maruz kalmaktadır. Düşük pH değerlerindeki KOİ giderim verimi, yüksek pH değerlerindeki KOİ giderim verimine göre daha yüksektir. Ozonun, suyun pH değerine bağlı olarak serbest radikallere bozunmasının temel adımları ve bu adımların hız sabitleri aşağıda verilmiştir:

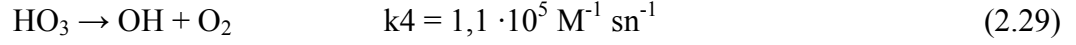
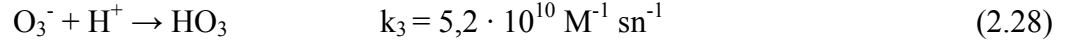
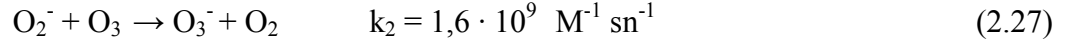
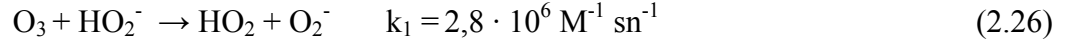


Yukarıda başlama adımları verilen radikal zincir reaksiyonları sırasında ortamdaki organik bileşikler de yapılarına ve ortamdaki diğer bileşenlerin türüne göre tamamen veya kısmen parçalanırlar. Ozonun OH ile bozunmasının net denklemi aşağıdaki gibidir (Alaton, 2004):



2.3.2.2 H₂O₂ Etkisi

H₂O₂ nin suda kısmen çözünmesi ile meydana gelen hidroperoksit anyonu (HO₂⁻) ozonun bozunmasını tetikleyen bir iyondur. Dolayısıyla H₂O₂ dozajının artması KOİ giderim veriminin düşmesine yani KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır. HO₂⁻ in ozon ile tepkimesi ile başlayan zincirleme reaksiyonların ilk adımları ve bunlara ait bimoleküler hız sabitleri aşağıda gösterilmiştir (Glaze, 1987):



Ozonun H_2O_2 etkisinde bozunması ile OH oluşumunun net denklemi aşağıda verilmiştir:



Denklem (2.21)'de görüldüğü üzere OH^- ile oldukça yavaş reaksiyona giren ozon molekülleri, HO_2^- ile oldukça hızlı bir şekilde reaksiyon verirler (Denklem 2.26). OH radikallerinin öncüleri sayılan O_3^- radikallerinin oluşmasına daha az adımda neden olurlar (Denklem 2.21).

Yukarıda ifade edilen denklemler ve net OH üretim reaksiyonları (Denklem 2.26 ve 2.30) karşılaştırıldığında, ortama H_2O_2 ilave edilmesi durumunda elde edilen OH üretim hızı ve miktarı, pH değerinin (özellikle $\text{pH} > 11$ e) yükseltilmesi ile elde edilen OH üretim hızından ve miktarından daha fazladır (Hoigne ve Bader, 1981, Glaze ve Kang, 1989).

2.3.3 UV Prosesi

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık değeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100–1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Tablo 2.3'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton, 2001).

Tablo 2.3 Fotokimyasal spektral sınırlar
(Bolton, 2001)

| Sınır Adı | Dalga Boyu Sınırı | Dalga Sayısı Aralığı | Enerji Aralığı |
|----------------|-------------------|----------------------|----------------|
| Yakın infrared | 700-1000 | 10000-14286 | 120-171 |
| Görünür ışık | 400-700 | 14286-25000 | 171-299 |
| Ultraviyole | | | |
| UV-A | 315-400 | 25000-31746 | 299-380 |
| UV-B | 280-315 | 31746-35714 | 380-427 |
| UV-C | 200-280 | 35714-50000 | 427-598 |
| Vakum-UV (VUV) | 100-200 | 50000-100000 | 598-1196 |

UV oksidasyonu, belirli nm değerlerinde ışınlar ile moleküllerin oksitlenmesi esasına dayanır. UV yöntemi ile organikler oldukça verimli oksitlenebilir fakat UV tek başına kullanıldığında klorlanmış inert bileşiklerin oluştuğu gözlemlenebilir. Bu nedenle UV yöntemi genellikle H₂O₂ ile birlikte kullanılır. Değişik pH değerlerinde peroksitin UV absorblama özelliği artırılabilir. Yüksek KOİ değerine sahip atıksular için genellikle 254 nm dalga boyunda çalışılmaktadır.

UV ışınlanması altında, H₂O₂'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (Crittenden ve diğ., 1999).

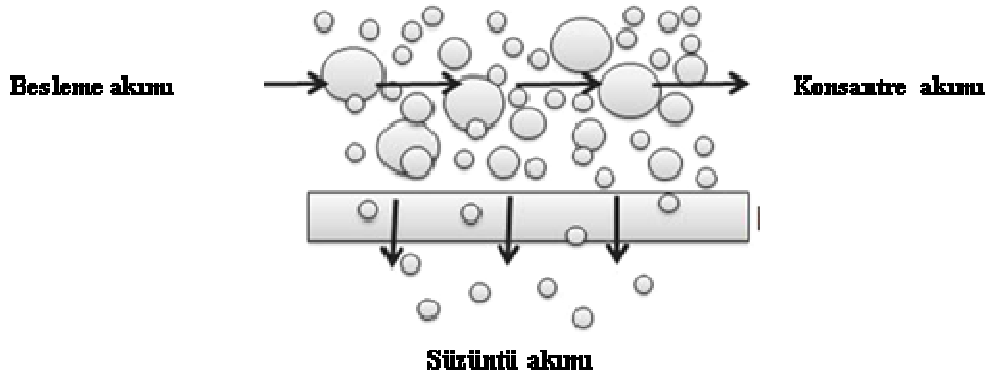


H₂O₂'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü Benitez ve diğ. (1996)'nin belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H₂O₂ konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H₂O₂, hidroksil radikalleri için işe yarayıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H₂O₂ dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H₂O₂, hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur. Ozondan

farklı olarak H_2O_2 , 200–300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H_2O_2 ile reaksiyona girebilirse, H_2O_2 /UV prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir (Zhou ve diğ., 2002).

2.4 MEMBRAN PROSESLER

Membran proseslerde ayırma mekanizması; basınç (ΔP), sıcaklık (ΔT), konsantrasyon (ΔC) ve elektriksel potansiyel (ΔE) farkına dayanan sürücü kuvvetlerin etkisi ile gerçekleşmektedir. Bu sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım “süzüntü (permeat)”, geçemeyen akım ise “konsantre (konsentrat)” olarak adlandırılır. Membranın gözenek çapından daha küçük olan maddeler membrandan geçerek süzüntüye karışmakta, bu sırada daha büyük moleküller veya çözünmüş maddeler tutularak konsantre akımında kalmaktadırlar. (Mulder, 1996, Taşyıcı, 2009). Şekil 2.4'te bu akımların şematik gösterimi verilmiştir. Membran proseslerin sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması ise Tablo 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Membranlarda ayırma mekanizması

Tablo 2.4 Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması
(Mulder, 1996)

| Membran prosesler | Faz 1 | Faz 2 | Sürücü Kuvvet |
|----------------------|-------|-------|-----------------------|
| Mikrofiltrasyon | S | S | ΔP |
| Ultrafiltrasyon | S | S | ΔP |
| Nanofiltrasyon | S | S | ΔP |
| Ters Ozmoz | S | S | ΔP |
| Gaz ayırma | G | G | ΔP |
| Diyaliz | S | S | ΔC |
| Ozmoz | S | S | ΔC |
| Pervaporasyon | S | G | ΔP |
| Elektrodiyaliz (ED) | S | S | ΔE |
| Termo-ozmoz | S | S | $\Delta T / \Delta P$ |
| Membran distilasyonu | S | S | $\Delta T / \Delta P$ |

S: Sıvı G: Gaz

Membranların performansı; akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ birimleriyle ifade edilir. Alıkoyma, membran tarafından tutulan kısmın ölçüsüdür. Seçicilik ise membrandan geçen kısmın ölçüsüdür. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı istenir (Koyuncu 1997).

Membrandan geçen akım miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları vb. bir çok değişkene bağlıdır. Akı miktarı, Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır ;

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (2.34)$$

J : Akı

A : Etkili membran alanı

- dV/dt : Süzüntü akış hızı
 ΔP : Membrandaki basınç farkı
 μ : Akışkanın dinamik viskozitesi
 R_m : Membranın hidrolik direnci

Akı ve basınç arasında doğrusal bir ilişki vardır. Membrana sabit bir basınç uygulandığında, kararlı hal meydana geldikten sonra sabit bir akım söz konusu olmaktadır. Bu ilişki;

$$Akı (J) = \text{Geçirimsizlik katsayısı } (L_p) \times \text{Basınç} \quad (2.35)$$

eşitliği ile ifade edilir. Geçirimsizlik katsayısı (L_p), besleme çözeltisindeki bileşenlerin membrandan hangi hız ile transfer edileceğini belirler. L_p , membran sisteminin fizikokimyasal yapısına bağlı olarak, sıcaklık, basınç ve çözeltinin konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mulder, 1996).

Giderme verimi, membran tarafından alıkoyulan kısmın ölçüsüdür. Membranın giderme verimi “R” ile ifade edilmektedir. R birimsiz bir büyüklüktür ve 0-1 arasında değişir. “0” değeri, bütün çözülmüş maddelerin membrandan geçtiğini, “1” değeri ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini gösterir. Membran sisteminde, gözlenen giderme verimi (R_o) ve gerçek giderme verimi (R_g) olmak üzere iki çeşit giderme verimi vardır (Koyuncu, 2001). Gözlenen giderme verimi, süzüntü akımı konsantrasyonunun besleme akımı konsantrasyonuna oranını ifade eder (Denklem 2.36). Gerçek giderme verimi ise süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir (Denklem 2.37).

$$R_o (\%) = \frac{C_b - C_s}{C_b} = 1 - \frac{C_s}{C_b} \quad (2.36)$$

$$R_g (\%) = \frac{C_m - C_s}{C_m} = 1 - \frac{C_s}{C_m} \quad (2.37)$$

C_s : Süzüntü akımı konsantrasyonu

C_b : Besleme suyu konsantrasyonu
 C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon

Membranda geri kazanım (y), süzüntü akımının, besleme akımına oranıdır. Geri kazanım değeri aşağıdaki ifade ile gösterilir:

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \quad (2.38)$$

Q_b : Besleme suyu debisi
 Q_k : Konsantre kısmın debisi
 Q_s : Süzüntü kısmın debisi

Membranların performansı, membran yapısına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca, basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve çapraz akış hızının da membran performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

Basınç ve akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Basıncın artması ile süzüntü suyunun konsantrasyonu da azalmaktadır. Besleme suyu konsantrasyonunun da membran performansı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basınç artacağından dolayı membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucunda giderme verimi düşmektedir. Sıcaklık, su akımını ve ozmotik basıncı etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1°C'lik artış, akı değerini % 3 civarında arttırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak akıdaki düzeltme,

$$J_t = J_{25} \cdot (1.03)^{(t-25)} \quad (2.39)$$

ifadesi ile yapılmaktadır. Çapraz akış hızı da membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığı hızın artırılmasıyla azalabilmektedir (Kaya, 2007, Özçelep, 2009).

Membran yüksek KOİ li atıksuların arıtılmasında sıklıkla kullanılan bir teknolojidir. Basınç altında membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması esasına dayanır. Ancak yüksek KOİ ye sahip atıksular için renk gideriminde verim sağladığı halde KOİ giderimi için tek başına yeterli olmamaktadır. Bu nedenle ilaç atıksuyu arıtımında fenton gibi bir ön arıtmadan sonra membran prosesinin uygulanması daha uygundur.

2.5 ADSORPSİYON PROSESİ

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantrasyonun olması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılan bir işlemdir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözünmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi göstermektedir. Ayrıca molekülün boyutu da adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörlerdendir.

Üç adsorpsiyon tipi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorbat ile adsorban arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2–5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı, bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta kimyasal

adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir (Kabak, 2008).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith,1981). Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır. (Kabak, 2008).

Adsorpsiyon; atık sulardan toksik atıkların uzaklaştırılmasında çokça kullanılan bir yöntemdir. Verimli çalışan adsorpsiyon proseslerinde adsorpsiyon denge verileri gerekli kinetik ve kütle transfer metotları kullanılarak elde edilir. Bu modeller bize kontak halindeki adsorpsiyon proseslerinin belirli işletme koşulları aralığında nasıl davranacağı hakkında bilgi vermektedir. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Bir diğer önemli faktör ise sıcaklıktır (Sawyer ve McCarty, 1978).

2.5.1 Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Pahalı olmasına rağmen endüstriyel kirliliğin kontrolünde aktif karbon oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Çünkü yüksek maliyetine karşın adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre oldukça yüksektir.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür ve hindistan cevizi kabuğundan, zeytin çekirdeğinden çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Aktif karbonun hazırlanmasında buhar aktivasyon prosesi veya kimyasal aktivasyon prosesi uygulanır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) şeklinde ifade edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların iç yüzey alanı $500-1000 m^2/g$ 'dir. Genellikle karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenir. Adsorpsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Porlar yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilirler

Makro porlar : $r=100$ nm'nin üstü

Mezo porlar : $r=25-100$ nm

Mikro porlar : $r=1-25$ nm

Mezoporlar ve mikroporlar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil eder. Makroporlar adsorpsiyon için göreceli olarak önemli değildirler. Ancak mikroporlara doğru hızlı bir difüzyon için iletici olarak gereklidirler (Vergili, 2006)

2.5.1.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.).

Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile

değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. (Kabak, 2008)

Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbat) değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izoterm Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Ng ve diğ., 2003, Wong ve diğ., 2004, Aksu ve Yener, 2001, Aksu ve diğ., 1999).

a) Freundlich İzotermi

Freundlich Modeli, sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. İki parametrelili bir model olan Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygundur. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2.40)$$

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

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

K_f = Freundlich sabiti

n = Freundlich sabiti.

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir. Grafiğin y eksenini kesim noktası K_f 'i, eğimi n 'i verir. n , sorpsiyon şiddetini gösteren sorpsiyon derecesi olup K_f , sıcaklığa, adsorbana ve sorplanan bileşiğe bağlı olarak sorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sorpsiyon sabitidir. n , sıfıra ne kadar yakın bir değer olursa yüzey o kadar heterojen bir yapıya sahiptir.

b) Langmuir İzotermi

İki parametrelili Langmuir Modeli'ne göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif sorpsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve sorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Bu izotermde,

- 1) Sorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
- 2) Sorblanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
- 3) Sorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.41)$$

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

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

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla iki denklem elde edilebilir. Eşitlik 2.42 ile Langmuir Tip 1 modeli ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (2.42)$$

Elde edilen (2.42) eşitliği aracılığıyla C_e/q_e e karşı C_e grafiği çizilerek Langmuir Tip 1 izotermi elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi $1/Q^0$ 'ı verir. Özellikle tek tabakalı sorpsiyonun meydana geldiği heterojen sorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.43)$$

Tablo 2.5 R_L değerleri

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.44)$$

Elde edilen (2.44) eşitliği aracılığıyla $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ grafiği çizilerek Langmuir Tip 2 izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$, eğimi $1/K_L Q^0$ ı verir.

c) Tempkin izotermi

Tempkin modeli iki parametrelili olup aşırı seyreltik ve yksek konsantrasyonlar için uygun değildir. Tabakadaki tkm molekollerin sorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu olarak) kaplanmayla lineer olarak azaldığını kabul eder. Bu modelin geçerli olduğu sistemlerde sorpsiyon ısısındaki dūřuř logaritmik değil lineerdir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(AC_e) \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (2.45)$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln A + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (\text{Lineer form}) \quad (2.46)$$

Burada A, Tempkin izoterm sabiti ve b_T , sıcaklığa bağlı sabit olup q_e ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından bulunur.

2.5.1.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, reaksiyon esaslı ve difzyon esaslı kinetik modeller olmak üzere ikiye ayrılır.

Reaksiyon esaslı kinetik modeller;

a) Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik:

Birinci derece reaksiyon hızını temel alarak Lagergren tarafından geliştirilen kinetik modelidir. $\log(q_e - q_t)$ değerinin, zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla k_1 ve q_e değerlerini vermektedir.

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.47)$$

k_1 : Hız sabiti (1/dk)

q_e : dengedeki sorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir t zamanındaki sorplanmış madde miktarı (mg/g)

t : zaman (dk)

b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece Kinetik

t/q_t değerinin, zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (2.48)$$

İkinci derece hız sabiti, k_2 (1/dk), başlangıç sorpsiyon hız sabitini, h (mg/g dk), elde etmek için kullanılır:

$$h = k^2 \cdot q_e \quad (2.49)$$

c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece Kinetik

$1/q_t$ değerinin, $1/t$ e karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k_2 ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) \left(\frac{1}{t} \right) \quad (2.50)$$

d)Tip 3 Yalancı İkinci Derece Kinetik

1/t değerinin, 1/q_t e karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k₂ ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{1}{t} = \frac{k_2 q_e^2}{q_t} - \frac{k_2 q_e^2}{q_e} \quad (2.51)$$

e)Tip 4 Yalancı İkinci Derece Kinetik

q_t /t değerinin, q_t e karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k₂ ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - \frac{k_2 q_e^2}{q_e} (q_t) \quad (2.52)$$

f)Tip 5 Yalancı İkinci Derece Kinetik

1/(q_e-q_t) değerinin, zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k₂ ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 (t) \quad (2.53)$$

Difüzyon esaslı kinetik modeller;

a)Partikül dışı difüzyon

Partikül dışı difüzyon katsayısı k_f, lnC_t/C₀ değerinin zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilmektedir.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f \frac{A}{V} (t) \quad (2.54)$$

$$\frac{A}{V} = 3 \frac{m}{\delta l} \quad (2.55)$$

C_t= t zamanında çözeltildeki madde konsantrasyonu

k_f= başlangıç partikül dışı kütle transfer katsayısı

A= toplam tanecik alanı (cm²)

V= toplam çözelti hacmi (L)

d= iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (cm)

δ= iyon değiştiricinin yoğunluğu (g/cm³)

b) Weber-Morris Partikül İçi Difüzyon

Partikül içi difüzyon modelinin hız sabitleri Weber ve Morris (1963) tarafından verilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenebilmektedir. Weber – Morris modeline göre; partikül içi difüzyon gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu durumda partikül içi difüzyon, hız belirleyici basamaktır.

$$q_t = k_t (t)^{1/2} \quad (2.56)$$

k_t , partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0,5}).

c) Por ve yüzey kütle difüzyonu

Por ve yüzey kütle difüzyonu, t zamanındaki ve denge zamanındaki tutulan birim kurşun miktarını esas alır. Eşitlik 2.56 kullanılarak $-\log(1-(q_t/q_e)^2)$ değerinin zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle por ve yüzey difüzyonunun toplamı (D) belirlenecektir. Por ve yüzey kütle difüzyonunda iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (d) etkin rol oynamaktadır (Dizge ve diğ., 2009, Ayar, 2009, Ho ve McKay, 1998, Fu ve Viraraghavan, 2000, Kumar ve diğ., 2006, Kumar ve Sivanesan, 2006)

$$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} (t) \quad (2.57)$$

2.6 İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMASI KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

İlaç atıksuyu arıtma yöntemlerini genel olarak ön arıtma, kimyasal arıtma (Buxton ve diğ., 1988, Cokay ve diğ., 2006, Henry ve diğ., 1995), İOP (Benatti ve diğ., 2006, Legrini ve diğ., 1993, Masten ve diğ., 2003), fizikokimyasal yöntemler (Karim ve diğ.,

2002, Saleem 2007) ve biyolojik arıtma yöntemleri (Değirmentaş ve diğ., 2004, Quesnel ve diğ., 2004, Henry ve diğ., 1995) şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Literatürde ilaç endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılabilirliğinin incelenmesi için pek çok çalışma yapılmıştır.

2.6.1 İlaç Endüstrisi Atıksuyunun İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar

Tekin ve diğ. (2006), ilaç sanayi atıksuların biyolojik parçalanabilirliğinin artırılması için fenton oksidasyonunun kullanımı incelenmiştir. $H_2O_2/Fe^{2+} = 155$ (0.3 M H_2O_2 ve 0.002 M Fe^{2+}) ile % 45-65 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu arıtılabilirlik çalışmaları sonrası kurulacak olan fenton oksidasyonu ve aerobik giderim ardışık kesikli reaktörleri ile toplam % 98 KOİ giderimi sağlanarak, atık yönetmeliği limitlerine ulaşılmıştır.

Aydın ve diğ. (2002), tarafından yapılan deneysel çalışmalarda 20°C de optimum değerler pH= 4 ve Fe^{+2}/ H_2O_2 oranı 1 bulunmuştur. Bu şartlarda % 90 KOİ ve % 98 renk giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonuçları Fenton prosesi ile deşarj limitlerinin rahatlıkla sağlanabileceğini göstermektedir.

Martinez ve diğ. (2003), yüksek KOİ yüküne sahip ilaç atıksuyuna fenton ile oksidasyon uygulamışlardır. Çalışmada KOİ giderim verimi %56,2 olarak bulunmuştur. Bu tip atıksuların biyolojik arıtmaya verilmeden önce bir ön arıtmaya tabi tutulması gerektiğini belirtmişlerdir.

Sert (2006), tez çalışmasında ilaç sanayi atıksularında fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimini araştırmıştır. KOİ'de % 71 giderim verimi elde ederken renk için % 94'lük bir verim elde etmiştir.

Zwiener ve Frimmel (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, yüzeysel sularda evsel atıksuların üretiminden, tarım alanlarından, insan ve hayvanların metabolik atıklarından kaynaklanan ilaç kirleticileri tespit edilmiştir. Bu çalışmada sularda en fazla bulunan ibuprofen, diklofenak (ağrı kesici) ve klofibrinik asit (lipit düşürücü) ilaç aktif maddelerinin oksidasyona duyarlılığı incelenmiştir. Deneysel oksidasyon mekanizması olarak O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın

sonunda tek başına ozon kullanımı ile sadece diklofenak ilaç aktif maddesinin yüksek verimde giderimi sağlanmıştır. O_3/H_2O_2 prosesinin uygulanması ise her üç bileşik için yüksek giderim verimi ile sonuçlanmıştır. $O_3:H_2O_2$ dozunun 1 mg/L:0,4 mg/L oranında uygulanması sonucu klofibrinik asit ve ibuprofen için yaklaşık olarak %50 giderim sağlandığı, diklofenakin ise tamamen ayrıştığı görülmüştür. $O_3:H_2O_2$ dozunun 3,7 mg/L:1,4 mg/L oranında uygulanması sonucu klofibrinik asit ve ibuprofen konsantrasyonlarında % 90 giderim sağlanmıştır.

Ternes ve diğ. (2002), çalışmalarında 5 mg/L ozon konsantrasyonu ile %90ın üzerinde karbamazepin ve diklofenak giderimi elde etmişlerdir. 1,5 mg/L ozon konsantrasyonunda ise %50 bezafibrat giderimi sağlanmıştır. 3 mg/L ozon konsantrasyonunda klofibrinik asit hariç tüm çalışılan ilaçların, ozonlama prosesinden sonra uygulanan granüler aktif karbon filtrasyonu ile su fazından tamamen giderimleri sağlanmıştır.

Duman ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada ilaç endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğini araştırmış ve KOİ için %60 dolaylarında arıtım sağlandığını belirtmişlerdir.

Arslan-Alaton ve diğ. (2004), penisilin formülasyonu atıksuyunun ön arıtımı için yaptıkları ileri oksidasyon çalışmasında UV/H_2O_2 prosesi için pH=7 de iki farklı H_2O_2 dozu (30 ve 40 Mm) denemişlerdir. Yapılan çalışmada pH=7 de 30 Mm (% 35) H_2O_2 ilavesiyle KOİ gideriminde % 22 lik artış gözlenmiştir. Yine pH=7 de 40 Mm (% 47) H_2O_2 ilavesiyle inhibisyon gözlenmiş ve KOİ değerinin % 11 arttığı gözlemlenmiştir.

Balcıoğlu ve diğ. (2002), antibiyotik içeren ilaç atıksularının O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleriyle arıtılmasıyla ilgili yaptıkları çalışmada KOİ, BOİ ve pH parametrelerini incelemiştir. Çalışmada üç antibiyotiğin değişik pH'larda (3, 7 ve 11) tek başına O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri ile giderimleri incelenmiştir. H_2O_2 eklenmeksizin yapılan O_3 deneyinde pH 3 te %24–53 KOİ giderimi ve %75–82 UV_{254} giderimi elde edilmiştir. pH 7 de ise sırasıyla % 68–88 KOİ giderimi ve %29–96 UV_{254} giderimi görülmüştür. pH 11 de %71–82 KOİ giderimi ve %25–95 UV_{254} giderimi sağlanmıştır. H_2O_2 ilavesiyle yapılan O_3 deneyinde pH 7 de 20 Mm H_2O_2 dozu ile %85–95 KOİ giderimi ve % 90–99

UV₂₅₄ giderimi elde edilmiştir. 100 Mm H₂O₂ dozunda ise % 61–83 KOİ giderimi ve %50–96 UV₂₅₄ giderimi elde etmişlerdir.

Kulik ve diğ. (2007), merhem üretimi prosesinden kaynaklanan üç farklı KOİ (sırasıyla 1650, 24200 ve 13700 mg/L) değerine sahip ilaç atıksuyunun kombine kimyasal arıtımını çalışmışlardır. Farklı H₂O₂/Fe⁺² dozlarını araştırdıkları deneylerde atıksu 1 için %63-75; atıksu 2 için %65-85 ve atıksu 3 için % 81-90 KOİ giderimi elde etmişlerdir.

2.6.2 İlaç Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesleri İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar

Atıksuların ileri arıtılması amacıyla membran teknolojileri diğer arıtma proseslerine tercih edilmektedir. Ancak basınç sürücülü RO/NF membran prosesleri ile ilaç atıksularının arıtılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır ve genellikle atıksu geri kazanımında dördüncü arıtım basamağı olarak kullanılmaktadırlar (Nghiem ve diğ., 2005; Yoon ve diğ., 2006; Snyder ve diğ., 2007). Birkaç çalışma örneği aşağıda verilmiştir.

Wang ve Chun, (2005), yaptıkları çalışmada NF membranlarının ilaç ayırımında kullanımlarını araştırmışlardır. İlaç sentezi sırasında solvent ya da çözeltide farklı moleküler ağırlıkta organik bileşikler ve organik tuzlar içeren ara reaksiyon ürünleri oluşmaktadır. Bu reaksiyon ürünlerinden istenilen ürünün veya organik solventlerin ayrılması ürünün kalitesini ve verimini artırır. İlaçların birçoğunun MWCO'u 300-1000 Da arasında olduğundan NF'in ilaç sentezi prosesinde solvent değişimi amacıyla kullanılabilmesini belirtmişlerdir. Çalışmada iki adet tabaka tipli kompozit NF membranının (N30F ve NFPE10) sefaleksin giderimini araştırmışlardır. Çözeltinin pH'ını ayarlayarak, N30F membranında % 98, NFPE10 membranında % 88 verim elde etmişlerdir. Basınç artışı permeat akısını arttırarak verimi de arttırmıştır. Por boyutu daha küçük ve yük yoğunluğu fazla olan N30F membranı ile NFPE10'a göre sefaleksin için daha yüksek giderim verimi elde etmişlerdir.

Zhu ve diğ. (2003), klindamisin ayırması ve klindamisin fermantasyonu atıksularından geri kazanım için NF membranlarıyla deneyler yapmışlardır. Klindamisin atıksuları yüksek konsantrasyonda renk, tuz ve antibiyotik içermektedir. Atıksudaki KOİ değerleri

10000-80000 mg/L arasında değişirken, pH ve sıcaklık değerleri de salınım göstermektedir. Bu tip atıksulardaki antibiyotik, biyolojik arıtmadaki bakterilerin gelişimini engellediğinden, atıksuyu konvensiyonel yöntemlerle arıtmak çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Bu sebeple klindamisin atıksudan ayırmak için 4 farklı tabaka tipi NF membranıyla farklı dinamik işletme şartlarında testler yapmışlardır. İşletme basıncı ve çözelti konsantrasyonunun membran performansı üzerine oldukça büyük etkisi olduğunu ancak akı değerlerinin membran performansı üzerinde daha az etkisi olduğunu belirtmişlerdir. 60 saatlik işletmenin ardından klindamisin atıksuyu 266 L'den 66 L'ye, klindamisin 220 mg/L'den 1940 mg/L'ye konsantre edilmiştir. Bu değer yeniden kullanım için gerekli olan ihtiyacı karşılamaktadır. KOİ değerlerinde ise %60'ın üzerinde giderim sağlanmışır. Bu çalışmada besleme konsantrasyondaki artış bütün membranların akılarını, KOİ ve klindamisin tutma oranlarını düşürmüştür.

Li ve diğ. (2004), RO ve UF sistemlerini kullanarak, oksitetrasiklin (OTC) atıksuyunun arıtımını araştırmışlardır. RO sonrasında süzüntüdeki KOİ 10000 mg/L'den 200 mg/L'ye düşürülmüştür. Aynı zamanda OTC konsantrasyonu 1000 mg/L'den 80 mg/L'nin altına indirilmiştir. Konsantredeki OTC konsantrasyonu 3000-4000 mg/L ulaşmıştır. Yüksek konsantrasyonlu büyük polimerlerin OTC molekülleriyle etkileşiminden dolayı, OTC, RO'nun konsantresinden konvensiyonel kristalizasyon işlemleriyle başarılı şekilde geri kazanılamamıştır. UF membranlarıyla yapılan ek arıtma işlemlerinden sonra OTC kristalizasyonu ve RO'nun konsantresinden geri kazanımı % 60'dan daha yüksek oranda gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar OTC atıksuyundaki büyük moleküllu biyopolimerlerin polisakkaritler olduğunu göstermiştir. Polisakkaritler, OTC kristallerinin büyümesini engellemekte ya da OTC molekülleri ile birlikte çökmektedir. Büyük polimerlerin UF ile ayrılmasıyla OTC kristalizasyonu için gerekli şartların iyileştirilmesi sağlanmışır. Bu sebeple RO-UF membran kombinasyonu, antibiyotik atıksularının arıtılması ve antibiyotiklerin geri kazanımı için alternatif bir yol olduğunu belirtmişlerdir.

Wei ve diğ. (2010), kompleks bir ilaç endüstrisi atıksuyunun ileri arıtımında DESAL 5DK nanofiltrasyon membranı ile çalışmışlardır.

2.6.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Adsorpsiyon Prosesleri İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar

Adsorpsiyon, özellikle de aktif karbon adsorpsiyonu sentetik ve doğal organik maddelerin su ve atıksulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel bir metottur.

Snyder ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada hem TAK'IN hem granüler aktif karbonun (GAK) östrojenlerin %90'nı giderdiği sonucuna varmışlardır.

Dutta ve diğ., (1997), 6-aminopenisillanik asitin (6-APA) sulu çözeltiden aktif karbonla adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu araştırmışlardır. %93'lük desorpsiyon oranı elde ettikleri denemeler sonucunda adsorpsiyonun yüksek oranda tersinir olduğu sonucuna varmışlardır.

Saleem ve diğ. (2007), ilaç sanayi atıksu arıtımı için fizikokimyasal bir çalışma yapmıştır. Koagülasyon, flokulasyon, çöktürme ve kum filtrasyonunu takiben aktif karbon adsorpsiyonu incelenmiştir. Test edilen koagulantların (alüminyum sülfat, demir, klorür ve demir sülfat) çok etkin olmadıkları ve TÇK, BOİ, KOİ ve bulanıklık giderimi için yüksek dozaja ihtiyaç duyulduğu bulunmuştur. Alüminyum sülfat, test edilen koagulantlar arasında en etkili olarak bulunmuş ve TÇK, BOİ, KOİ ve bulanıklık için sırasıyla % 79.6, % 34.8, % 48.6 ve % 69.2 oranında giderim sağlamıştır. Aktif karbon adsorpsiyonda daha sonra fenol, TÇKM, TAKM, BOİ ve KOİ'yi sırayla % 99.9, % 99.1, % 21.4, % 81.3 ve % 71.1 oranında giderimin gerçekleştiği görülmüştür.

Vergili ve Barlas (2009), üç farklı ilaç aktif maddesinin (karbamazepin, propifenazon, sülfametoksazol) sentetik bir adsorban reçine ile giderimini araştırmışlardır. Çalışmada adsorban reçinenin ilaç aktif maddelere ilgisi şu şekilde bulunmuştur: karbamazepin > sülfametoksazol > propifenazon.

2.6.4 İlaç Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler İle Arıtılması Konusunda Yapılan Çalışmalar

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar kısıtlı olup, büyük bir kısmını biyolojik arıtma yöntemleri ile organik madde giderimi

oluşturmaktadır. Biyolojik arıtmanın araştırıldığı çalışmalarda anaerobik veya aerobik prosesler kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6 İlaç endüstrisi atıksularının aerobik ve anaerobik prosesler ile arıtıldığı çalışmalar

| Proses tipi | Atıksu Özellikleri | İşletme süresi (gün) | Hidrolik bekleme süresi (HRT) (saat) | Organik madde yükleme hızı (ORT) kgKOl/m ³ gün | Giderim verimi (%) | Kaynak |
|--|--|----------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------|
| Anerobik arıtma (Yukarı akışlı filtre) | KOİ:39000-60000 mg/L TKN: 1010-1575 mg/L Orto Fosfat: 3-6 mg/L AKM: 800-1000 mg/L pH:7-8 | 275 | 55.2-96 | 1-7.5 | KOİ:%70 | İnce v.d., 2002 |
| Anerobik arıtma (Granüler çamur yataklı reaktör) | Sentetik atıksu KOİ: 5000 mg/L T:15°C | 450 | 6-48 | 5-20 | KOİ: 60-70 | Enright v.d., 2005 |
| Anerobik arıtma (Yukarı akışlı reaktör) | KOİç:6200-7800 mg/L BOİ ₅ ç:3000-4000 mg/L TKN: 314-414 mg/L pH:5.2-6.8 | 279 | 48-96 | 0.43;1.86; 3.73 | KOİç: 70-75 | Chelliapan v.d., 2006 |
| Anerobik arıtma (Tam karışımli asidojenik reaktör) | KOİ:40000-60000 mg/L TKN: 800-900 mg/L Orto Fosfat: 3-6 mg/L Alkalinite:900-1000 mg/L pH:7-8 | 285 | 8-24 | 1-14 | KOİ:%25 | Oktem v.d., 2006 |
| Aerobik arıtma (Kesikli reaktör) | KOİç: 9850-6450 mg/L BOİ ₅ ç:2900-4700 mg/L T:30-60°C | - | - | - | KOİ: 62 (T:30°C) KOİ: 38 (T:60°C) | Lapara v.d., 2001 |

Urase ve Kikuta, (2005), Japonyada yaptıkları çalışmada 3 estrojen (örneğin 17 β-estradiol), 2 endokrin/üreme sistemini bozan kimyasal (EDC) (örneğin bisphenol A) ve ibuprofen gibi olmak üzere toplam 10 adet ilaç bileşiğinin aktif çamur sistemi tarafından giderimini deneysel olarak incelemişlerdir. Deneysel çalışmada kullanılan aktif çamur reaktör hacmi 4 L olup 20 °C ve 2500 mg/L MLSS konsantrasyonunda işletilmiştir. Tüm giderim verimi üzerinde adsorpsiyonun ve biyolojik giderimin katkısı ayrı ayrı ve başarılı bir şekilde hesaplanmıştır. Nötr pH şartlarında seçilen tıbbi ilaçların aktif çamura adsorpsiyon eğilimlerinin düşük, diğer taraftan düşük pH şartlarında ise adsorpsiyon eğilimlerinin daha fazla olduğu bildirilmiştir. Nötr pH değerlerin altındaki

değerlerde (pH=5,6) Log K_d ile Log K_o arasında lineer bir ilişkinin olduğu bildirilmiştir. Asidik ilaçların gideriminde asidik işletme şartlarının tercih edilmesi gerektiği bildirilmiştir.

Joss ve diğ., (2005), atıksu arıtma tesislerinde 7 ilaç ve 2 kozmetik bakım ürününün giderimini araştırmışlardır. Yapılan araştırmada ilaçların gideriminin büyük ihtimalle biyolojik ayrışma sonucu gerçekleştiği ve giderim oranlarının ilaçtan ilaca değiştiği ve ilaçların yapısı ile giderim verimleri arasında kanıtsal bir ilişkinin bulunamadığı bildirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ilaçlardan ibuprofenin %90 oranında, naproksenin %50-80 arasında, diklofenak'ın ise %20-40 arasında bekletme sürelerine bağlı olarak giderildiği bildirilmiştir.

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında membran biyoreaktör MBR (aerobik ve anaerobik) proseslerinin kullanıldığı çalışmalar literatürde sınırlı sayıda olup çalışmaların çoğu sentetik atıksu ile yürütülmüştür. Kaya ve diğ., (2010) ve Kaya ve diğ., (2011) MBR prosesleri ile gerçek ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması üzerine yapılan projeleri yürütmektedirler.

3. MALZEME YÖNTEM

3.1 ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUYUN ÖZELLİKLERİ

Deneylerde kullanılan atıksu, Tuzla yakınlarında üretim yapan bir ilaç fabrikasından alınan etodolak ilaç aktif maddesi üretimi proses atıksuyudur. Atıksuyun karakterizasyonu Tablo 3.1’de verilmiştir

Tablo 3.1 Deneylerde Kullanılacak Atıksu Karakterizasyonu

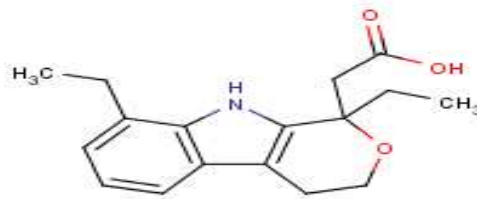
| Parametre | Değer |
|---------------------------------------|-------|
| pH | 8,2 |
| Klorür (mg/L) | 27900 |
| Sülfat (mg/L) | 3540 |
| İletkenlik (mS/cm) | 70,6 |
| KOİ (mg/L) | 17000 |
| BOİ ₅ (mg/L) | 8200 |
| SAK ₂₅₄ (m ⁻¹) | 1566 |
| RES ₄₃₆ (m ⁻¹) | 19,5 |
| Etodolak (mg/L) | 511 |

3.2 ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUDA BULUNAN İLAÇ AKTİF MADDESİ ETODOLAK'IN ÖZELLİKLERİ

Çalışmada kullanılan atıksuda bulunan etodolak ilaç aktif maddesi indol türevi bir non-steroid olup antiinflamatuvar ilaç hammaddesidir. Bu madde, orta şiddette ağrı, iltihap ve ateş tedavisinde kullanılır. Ağrı, ateş ve iltihaplanmalara neden olan kimyasalların prostaglandin seviyesini düşürerek çalışır. Etodolak, ortamdaki prostaglandin üreten enzimleri parçalar, sonuçta daha düşük konsantrasyonlarda prostaglandin kalır. Bunun sonucunda iltihap, ateş ve ağrılarda azalma görülür. Kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiş olup fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.2'dedir.

Tablo 3.2 Etodolak'ın fizikokimyasal özellikleri

| | |
|-----------------------------|--|
| Kullanım Amacı | İltihap giderici |
| Sistemik adı (IUPAC) | (<i>RS</i>)-1,8-diethyl-1,3,4,9-tetrahydropyrano-[3,4-b]indole-1-acetic acid |
| Kimyasal Formül | C ₁₇ H ₂₁ NO ₃ |
| Molekül Ağırlığı | 287,35 g/mol |
| Çözünürlük | 0,0392 mg/mL (20 °C) |



Şekil 3.1 Etodolak'ın kimyasal yapısı

3.3 ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

KI(Merck)

Fe₂SO₄.7H₂O (Merck)

NaOH (Aldrich)

HCl (Merck)

H₂SO₄ (Merck)

H₂O₂ (Merck)

Na₂S₂O₃ (Merck)

KHP (Aldrich)

(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O (Aldrich)

Nişasta

3.4 ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR

Thermo Electron Corporation Orion 3Star pH ölçüm cihazı

Vakum filtre

PG Instruments T60 UV-VIS Spektrofotometre

Milipore Süzme Seti

WTW (iletkenlik ölçer cihazı)

pH metre (Thermo Electron Corporation Orion 3Star)

VELP Scientifica Isıtıcı-Manyetik Karıştırıcı

Merck termoreaktör ve fotometre (KOİ analizi)

Gec Avery Hassas Terazı

1/2 HP Motor, 85 W, Model 2-B Ozon Cihazı

220 Volt, KAİM UV Cihazı (254 nm)

220 Volt, Luz Chem-5 UV Cihazı (370 nm)

Çalkalayıcı İnkübatör (Zhicheng ZHWY-211B)

3.5 DENEYSEL ÇALIŞMA

3.5.1 Fenton Deneyleri

İlaç endüstrisinden temin edilen atıksu için ön arıtım aşaması olarak düşünülmüş olan Fenton oksidasyonu ileri arıtım yönteminin optimizasyonunu sağlamak amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Fenton prosesi aşağıdaki sıra izlenerek gerçekleştirilmiştir:

- Atıksu numunesinden bir behere 300 mL atıksu alınarak pH'ı 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N NaOH ile istenilen değere (pH=3) ayarlanır.
- Değişik konsantrasyonlarda FeSO₄·7H₂O ve H₂O₂ eklenir.
- 300 rpm hızında 30 dakika karıştırılır. Karıştırma sırasında sıcaklık sabit tutulmalıdır (oda sıcaklığı).
- Karıştırma sonunda numune, 90 dakika boyunca çökmeye bırakılır. Daha sonra pH 8 değerine ayarlanır ve çökmenin tamamlanması için 2-4 saat beklenir.
- Beherin üst kısmından alınan arıtılmış atıksu numunesi 0.45 µm membran filtreden geçirilir.
- Atıksuyun fenton metodu ile arıtım verimi KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak analizleri ile izlenmiştir.

3.5.2 Ozon Deneyleri

Ozonun atıksu ile temas ettiği paslanmaz çelik reaktör 5 L' lik hacimde tasarlanmış olup efektif su hacmi seviyesinden pompa basıncı ile yukarıdan emilip aşağıdan reaktöre sirküle edilen borulama sistemine sahiptir. Reaktör üzerinde, atıksuda tüketilmeyen ozon gazının reaktörü terk etmesini sağlayan tahliye vanası ve sızdırmazlığı sağlayan kapalı klepsler mevcuttur. Atıksu ve ozon gazının yüksek verimde temasını sağlamak için ozon jeneratöründe üretilen gaz, teflon boru ile sirkülasyon halindeki atıksuya enjekte edilmektedir. Bu nedenle kullanılan düzenek, ozon enjeksiyonlu reaktör olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.2). Borulama düzeninde sudan örnek almak için örnekleme musluğu ve gerek yıkama gerekse tahliye için boşaltım musluğu bulunmaktadır.

Potasyum İyodür (KI) Tuzaklarının Hazırlanması: 2 adet 250 mL ve 2 adet 100 mL hacminde gaz yıkama şişelerinden ibaret olup, hazırlanan 40 g/L konsantrasyonda potasyum iyodür çözeltisiyle doldurulur. Bu düzeneğin bağlantısı, reaktörü terk eden ozon gazını KI tuzaklarına yönlendirecek şekilde teflon borulama ile sağlanmıştır. Yıkama şişelerinden kaçması olası gazlar için dış ortam havasına borulama ile çıkış yapılmıştır.



(a)

(b)

Şekil 3.2 Ozon Sistemi (a) Reaktör (b) Ozon jeneratörü

Ozon Dozunun Hesabı:

Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir. Giriş akımındaki O₃ gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O₃ akım hızının geçirildiği yıkama şişelerinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır (Öngen, 2002):

1. Giriş O₃ gazı miktarı: $0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ mL} / 0.417 = \text{mg O}_3$ (1 mL 0.1N Na₂S₂O₃ 2,4 mg O₃ a eşdeğerdir)

2. Giriş gaz akımındaki O₃ konsantrasyonu = giriş O₃ gazı miktarı mg / \sum gaz hacmi, (L)

3. Uygulanan \sum O₃ miktarı, mg O₃ miktarı = \sum O₃ konsantrasyonu, (mg O₃/L) x \sum gaz hacmi, (L)

4. Harcanan O₃ için verim hesabı:

a) kalan \sum O₃, mg = yıkama şişesi 1, (mg) + yıkama şişesi 2, (mg) + yıkama şişesi 3, (mg) + yıkama şişesi 4, (mg)

b) uygulanan \sum O₃, mg = 3. adımda hesaplanan

c) Harcanan O₃ verimi :

Harcanan O₃ yüzdesi = (Uygulanan \sum O₃ – kalan \sum O₃) / Uygulanan \sum O₃

5. Atıksuya kullanılan O₃ konsantrasyonu:

a) Kullanılan O₃ miktarı, (mg) = uygulanan \sum O₃ - kalan \sum O₃

Giriş gaz akımında bulunan ozon gazının belirlenmesi:

Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi, besleme gazının Kuru Hava -60 Dewpoint olması durumunda 4000 mg/sa' tir. Bu değere göre dakikada üretilen ozonun yaklaşık 67 mg olması beklenmektedir. Ancak, deneyler süresince besleme gazı olarak hava kullanılmıştır. Bu nedenle, laboratuvar ortamında ozon jeneratörünün gerçek performansını tespit edebilmek amacıyla KI çözeltili (40 g/L) ile iki adet ozon tuzağı hazırlanmış ve 120 dakika süresince jeneratörden üretilen ozon gazı doğrudan KI tuzaklarına yönlendirilmiştir. Bu süreci takiben, KI çözeltilerinin titrasyonu yapılarak tutulan ozon miktarı hesaplanmıştır. 120 dakikalık sürede 7 ayrı örnekleme ile yapılacak iyodometrik ozon testleri sonuçları değerlendirilmiş ve tüm deneylerde bu akıyla hesaplama yapılmıştır.

Giriş gaz akımında bulunan ozon konsantrasyonu:

Performans denemeleri sonucunda, ozon jeneratörünün 10 L/dk gaz debisiyle, yaklaşık 40 mg/dk ozon üretebildiği tespit edilmiştir. Bu verilerin ışığında;

Gaz akımında ozon gazı konsantrasyonu $40 \text{ mg/dk} / 10 \text{ L/dk} = 4 \text{ mg/L}$ dir.

Musluk suyuna uygulanan ozon miktarı

Bir saatlik uygulamada :

$$\text{mg O}_3 = 4 \text{ mg/L} \times 60 \text{ dk} \times 10 \text{ L/dk} = 2400 \text{ mg}$$

Atıksuya kullanılan O₃ konsantrasyonu :

a) Kullanılan O₃ miktarı, mg = uygulanan O₃ dozu - kalan O₃ dozu

b) Toplam atıksu hacmi, 5 L

c) Kullanılan O₃ konsantrasyonu, mg/L = kullanılan O₃, mg / 4 L

Harcanan ozonun verimi :

$$\text{Harcanan O}_3 \text{ yüzdesi} = (\text{Uygulanan O}_3 \text{ dozu} - \text{kalan O}_3 \text{ dozu}) / \text{Uygulanan O}_3 \text{ dozu}$$

Bu hesaplamalar ile giriş akımındaki ozon miktarının kontrolü yapılarak üretilen ozon miktarı hesaplanmıştır. Ozonlama deneyleri süresince, ozon gazı kütle dengesinin kurulmasında tespit edilen bu değerler kullanılmıştır.

Ozon deneylerinde ilk olarak 25 °C de, 3 L atıksu ile farklı pH larda (pH =3, pH =7, pH =10) çalışılarak, optimum pH bulunmuştur. 120 dk lık deneyler süresince farklı zaman dilimlerinde (15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 dk) reaktörden numuneler alınarak KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak parametreleri takip edilmiştir. Deney bittiğinde, kaparlardan alınan numune (sarfiyat) yardımı ile ozon hesaplamaları yapılmıştır.

3.5.3 Ozon + H₂O₂ Deneyleri

Ozon+H₂O₂ deneyleri; 25°C de, pH =7 de, 3 L atıksuya farklı dozlarda (0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, 1 M ve 2 M) H₂O₂ ile yürütülmüştür. 120 dk lık deneyler süresince farklı zaman dilimlerinde (15, 30, 45, 60, 75, 90 ve 120 dk) reaktörden numuneler alınarak KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak parametreleri takip edilmiştir. Deney bittiğinde, kaparlardan alınan numune (sarfiyat) yardımı ile ozon hesaplamaları yapılmıştır.

3.5.4 UV Deneyleri

UV oksidasyonu deneyleri, 254 nm (UV-C) ve 370 nm (UV-A) olmak üzere iki ayrı dalga boyunda ve iki farklı pH da ($\text{pH} = 3$ ve $\text{pH} = 7$), 25°C 'de 1,5 L atıksu kullanılarak yürütülmüştür.

254 nm dalga boyunda yapılan UV deneyinde, kesikli çalışan 1,5 L kapasiteli bir fotoreaktör kullanılmıştır . Fotoreaktör, 254 nm de ışık yayan ve kuartz bir kılıf içinde bulunan 40 W'lık düşük basınçlı cıva lambası (uzunluk= 45 cm, çap= 1,9 cm) içermektedir. Lambanın UV dozajı $30000 \mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ dir. Atıksu, bir peristaltik pompa (220 Volt, KAİM) yardımıyla reaktöre verilmektedir. 120 dk lık deneylerde belli zaman aralıklarında (5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) numuneler alınarak, KOİ, SAK_{254} ve etodolak parametreleri takip edilmiştir.

370 nm dalga boyunda yapılan UV deneyinde, yan ışınlamalı, 8 lambalı, $30 \times 30 \times 22$ cm boyutlarında bir fotoreaktör kullanılmıştır (220 Volt, Luzchem). Alüminyum lambaların UV dozajı $32000 \mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ dir. 120 dk lık deneylerde belli zaman aralıklarında (5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) numuneler alınarak, KOİ, SAK_{254} ve etodolak parametreleri takip edilmiştir.

3.5.5 UV + H₂O₂ Deneyleri

Her iki dalgaboyu için de optimum pH saptandıktan sonra, aynı deney 0,1 M H₂O₂ varlığında yürütülmüştür. 120 dk lık deneylerde belli zaman aralıklarında (5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) numuneler alınarak, KOİ, SAK_{254} ve etodolak parametreleri takip edilmiştir.

3.5.6 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, optimum temas süresinin belirlenmesi, optimum Toz Aktif Karbon (TAK) miktarının belirlenmesi, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmeye çalışıldığı izoterm ve kinetik çalışmalarından oluşmaktadır. Deneyler kesikli yürütülmüş olup çalkalama işlemi Zhiheng Orbital Incubator cihazı kullanılarak $T = 25^{\circ}\text{C}$ ve 150 rpm devir hızı ile yapılmıştır. Tepkime kabı olarak 100 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Kullanılan erlenlerin ağızları, adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek

amacıyla sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Kesikli çalışmalarda, ham atıksu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu kullanılmıştır.

Deneyleerde kullanılan TAK, Eurocarb'dan temin edilmiştir. TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Çalışmada Kullanılan TAK'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri
(Eurocarb, 2009)

| | | |
|--------------------------|-------------------|-------------|
| Ticari ismi | | WACi600M200 |
| Tanecik Büyüklüğü | mm | 0,075 |
| Kütle Yoğunluğu | kg/m ³ | 550 |
| İyot Sayısı | min | 600 |
| Kül İçeriği | max, % | 18 |
| pH | | 8-11 |

3.5.6.1 Optimum Temas Süresinin Bulunması

45 mL hacmindeki numuneler değişik temas sürelerinde (15 dk, 30 dk, 1 sa, 3 sa, 8 sa, 16 sa, 24 sa, 48 sa, 72 sa, 96 sa), 25° C sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerin KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak değerleri ölçülmüştür.

3.5.6.2 Optimum Adsorban Miktarının Bulunması

45 mL hacmindeki numuneler farklı adsorban miktarlarında (0,045 g, 0,09 g, 0,225 g, 0,45 g, 0,9 g) 25° C sıcaklık ve 150 rpm devir hızında çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerin KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak değerleri ölçülmüştür.

3.5.6.3 Adsorpsiyon İzotermi

Ham atıksu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun kullanıldığı 45 mL'lik numunelerle optimum süresinde 4 farklı adsorban dozuyla (0,045 g, 0,09 g, 0,225 g, 0,45 g) da çalışılmıştır. Adsorpsiyonun Freundlich, Langmuir ve Tempkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

3.5.6.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun mekanizmasını ve hız belirleyen basamağını belirlemek üzere reaksiyon esaslı (Lagergren Yalancı Birinci Derece kinetik, Tip 1–5 Yalancı İkinci Derece kinetik)

ve difüzyon esaslı kinetik modeller (Partikül içi, partikül dışı, por ve yüzey kütle difüzyonu) modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ham atıksu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun kullanıldığı 45 mL'lik numunelerle optimum adsorban dozuyla farklı temas sürelerinde çalışılmıştır.

3.5.7 Membran Deneyleri

Çalışmada kullanılan deney düzeneği, OSMO firmasından temin edilmiş olup mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz proseslerinin ayrı ayrı uygulanabildiği laboratuvar ölçekli bir membran sistemidir. Şekil 3.4'te membran sisteminin şematik çizimi verilmektedir.

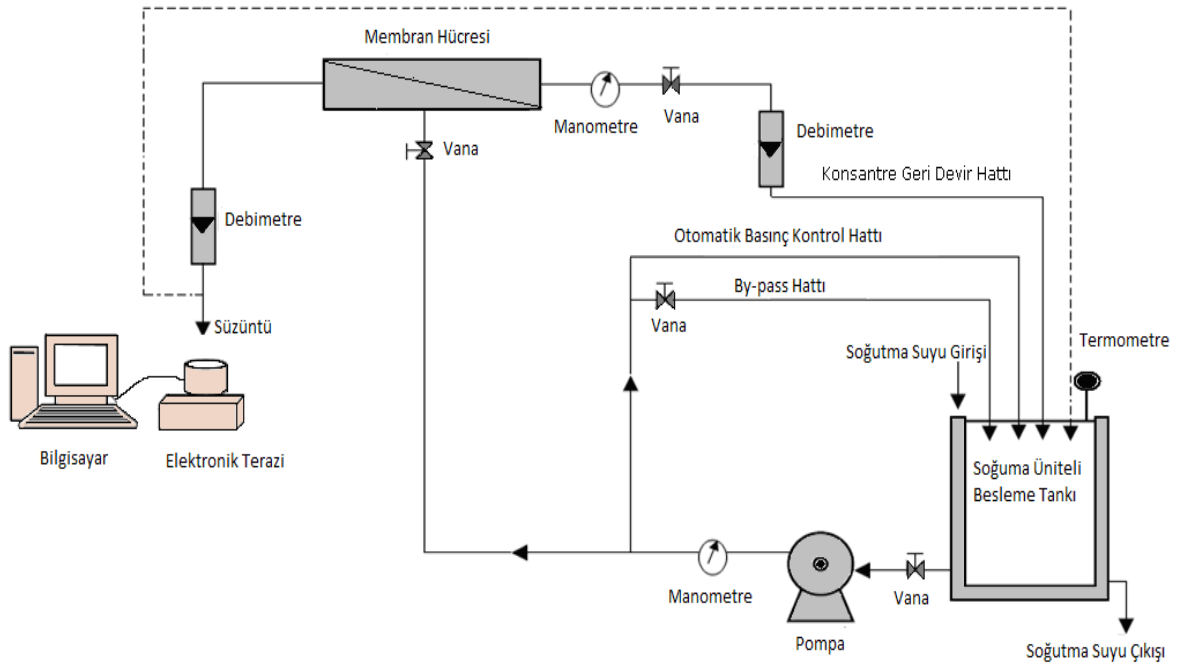
Sistem, yüksek basınç pompası, membran hücresi, membrana girişte ve çıkışta olmak üzere iki adet manometre, süzüntü (permeat) ve konsantre miktarının ölçüldüğü iki adet debimetre, hidroakümülatör, soğutma sistemi ve besleme tankı ünitelerinden meydana gelmektedir. Sistem, 64 bara kadar basınç altında çalışabilmektedir. Membran hücresinin üst ve alt kapağının uzunluk, genişlik ve yüksekliği sırasıyla, 250x98x24 mm ve 224x98x18 mm'dir. Membranın konulduğu kısmın boyutları ise 224x59,8x20 mm'dir. Sistemde kullanılan plaka tipi membranların uzunluğu 200 mm, genişliği 40 mm olup, etkili membran alanı 80 cm²'dir.

Besleme suyu tankı 7 Litre hacminde ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme tankı soğutma ceketli olup, soğutma suyu olarak musluk suyu kullanılmış ve besleme çözeltisinin sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır. Besleme tankının kapağına monte edilmiş termometre yardımı ile sıcaklık sürekli olarak izlenebilmiştir. Sistemde konsantre girişinde bulunan debimetrenin salınımlarını düzenlemek için bir adet hidroakümülatör bulunmaktadır. Sistem el ile kontrol edilebilmektedir. Konsantre hattında bulunan basınç ayar vanası, sistem ilk çalıştırıldığında açık durumda bırakılarak basıncın sıfır olması sağlanmaktadır. Daha sonra vana kısılarak membrana uygulanan basınç artırılmakta ve basınç istenen değere geldiğinde vana o konumda bırakılmaktadır. Uygulanan basınca bağlı olarak membran hücresinden sıvı geçişi sağlanmaktadır. Membrandan geçen sıvı miktarı bilgisayara bağlı bir terazi ile kaydedilmektedir.

Deney süresi sona erdiğinde basınç ayar vanaları açık duruma getirilerek pompa kapatılıp çalışma sona erdirilmektedir. Bir sonraki deneye geçilmeden önce deney düzeneği membran hücresindeki membran çıkarılmadan, saf su ile temizlenmektedir. Bunun için besleme tankı saf su ile doldurularak basınç ayar vanaları açık durumdayken sistem çalıştırılmaktadır. Böylece besleme tankının ve sistemdeki boruların temizliği sağlanmaktadır. Bu işlem, tanktan alınan saf su örneklerinde iletkenlik değeri $2.0 \mu\text{s/cm}$ olana kadar sürdürülmüştür.

Deneyler çapraz akış düzeninde ve konsantrasyon modunda gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon modunda çalışan sistemde, süzüntü ayrı bir kapta toplanırken, konsantre besleme tankına geri devir ettirilmiştir.

Membran deneyleri ham atıksu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 25°C de, 3 L atıksu ile 12 bar basınçta, $\text{pH}=7$ 'de 180 dk boyunca yürütülmüştür. Proses performansının değerlendirilmesi için KOI , SAK_{254} ve etodolak giderim verimleri takip edilmiştir.



Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli membran sisteminin şemantik gösterimi

3.6 ÇALIŞMADA KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.6.1 pH ve Sıcaklık

Numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri Thermo Electron Corporation Orion 3Star marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

3.6.2 Klorür

Klorür analizi, 4500-Cl-B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

3.6.3 Sülfat

Sülfat ölçümü, 4500-SO₄²⁻-E (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

3.6.4 İletkenlik

İletkenlik ölçümleri, 2510 B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre WTW InoLab Level 3 marka iletkenlik ölçer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.6.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ analizi, Merck marka kitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm aralığı 25-1500 mg/L olan kitlere numune eklendikten sonra termoreaktörde 120 dakika boyunca kaynatma yapılmıştır. Kitler soğuduktan sonra 605 nm’de fotometre ile numunenin KOİ değeri belirlenmiştir.

3.6.6 Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ₅)

BOİ₅ analizi, EN1899-1:1998 standartına göre Çevre Endüstriyel Analiz Laboratuvarı’na yaptırılmıştır.

3.6.7 Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK₂₅₄)

Spektral Absorpsiyon Katsayısı parametresi SAK₂₅₄, organik madde tayini için kullanılan bir parametredir (Johannsen ve Worch, 1994, Vergili ve Barlas, 2009). Klasik ölçüm yöntemlerinin çoğunda numunelere ön işlem uygulanır. Gerek yüzeysel suların kontrolünde, gerekse arıtma tesislerinin işletilmesinde yani günlük analitik çalışmalarda

her zaman hızlı ve güvenilir sonuçlara ihtiyaç duyulur. Klasik parametrelere alternatif olarak UV absorbansının ölçümüne dayanan bir toplam parametre olan SAK_{254} bu amaçla kullanılabilir. SAK_{254} analizleri, DIN 38404–C3 Normu'na göre yapılmıştır. Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK_{254} şu eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$SAK_{254} = \frac{A_{254}}{d} f \quad (3.1)$$

Burada;

A_{254} :254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı.

D :küvetin kalınlığı, mm.

F :birim dönüştürme faktörü, spektral absorpsiyon katsayısını m^{-1} olarak ifade etmek için, burada $f = 1000$.

3.6.8 Renklilik Sayısı (RES_{436}) Ölçümü

Renk ölçümleri, RES (Renklilik Sayısı) parametresi ile yapılmıştır (Avrupa Normu EN ISO 7887).

3.6.9 AKM

AKM analizi SM 2540 D standartına göre yapılmıştır.

3.6.10 Etodolak Analizi

Etodolak analizleri, İspanya'da bulunan Laboratorios Ecosur S.A. laboratuvarında yaptırılmıştır. Analizler, LC/MS/MS metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm alt limiti 0.01 mg/L'dir.

3.6.11 H_2O_2 Tayini

Ortamda kalan H_2O_2 'in KOİ ölçümüne girişim yapıp yapmadığını tespit etmek için tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılacak işlemler aşağıda verilmektedir.

5 g Potasyum hidrojen ftalat 250 mL destile suda çözülür (çözelti 1). 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,05 g amonyum molibdat tetra hidrat 250 mL destile suda çözülür (çözelti 2).

Fenton uygulanan numunenin içindeki H_2O_2 'i konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak şekilde seyreltilir.

2,5 mL çözelti 1 ve 2,5 mL çözelti 2 balon jöjeye konulup karıştırılır ve üzerine 1 mL numune eklenir. Hazırlanan numune 10 mL'ye destile su ile tamamlanır ve çözelti 351 nm'de ölçülür.

Adsorbansın değerinin 1'den büyük olması durumunda, numunenin içindeki H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak şekilde seyreltilir ve yukarıdaki işlemler tekrarlanır.

Şahit olarak 2,5 mL çözelti 1 ve 2,5 mL çözelti 2 alınıp 10 mL' ye destile su ile tamamlanır ve 351 nm'de adsorbans değeri okunur (Talınlı ve Anderson, 1992).

H₂O₂ miktarının hesabı aşağıdaki gibi yapılır:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [A_{\text{numune}} - A_{\text{şahit}}] \cdot \text{Seyreltme faktörü} / 0,7776 \text{ (mg/L)} \quad (3.4)$$

KOİ değerinde düzeltme yapılması:

Talınlı ve Anderson (1992), KOİ deneylerinde H₂O₂ girişimi olması durumunda, bu girişimi elimine etmek için aşağıdaki bağlantıyı önermişlerdir:

$$\text{KOİ (mg/L)} = \text{KOİ}_{\text{ölçülen}} - a.b \quad (3.5)$$

a: Numunede kalan H₂O₂ konsantrasyonu (mg/L)

b: Düzeltme faktörü = 0,25 (20–1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu için)

3.6.12 FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizi

FTIR karakterizasyonu, membranın ve aktif karbonun atıksu ile etkileşimlerini incelemek ve membran ve aktif karbon yüzeyindeki kimyasal bağların değişimlerini belirlemek için yapılmıştır. Analizler temiz membran ve aktif karbon örneklerinde ve atıksu ile membran/aktif karbon denemeleri gerçekleştirildikten sonraki örneklerde yapılmıştır.

3.6.12.1 Aktif Karbon FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizi

Aktif karbon, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. KBr pellet metodu kullanılmıştır. Agat havanda KBr ile öğütülen numune 200 bar basınçla preslenip tablet haline getirilmiştir. KBr görünür bölge dışında kaldığından alınan spektrum sadece numuneye aittir. Analiz sonucu, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000–600 cm^{-1} aralığında verilmiştir.

3.6.12.2 Membran FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Analizi

Membranlar, üzerindeki kirlilikler uzaklaştırılmak üzere iki kere saf suyla yıkanmış, daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. ATR (attenuated total reflectance) metodu kullanılmıştır. Analiz sonucu, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000–600 cm^{-1} aralığında verilmiştir.

4. BULGULAR

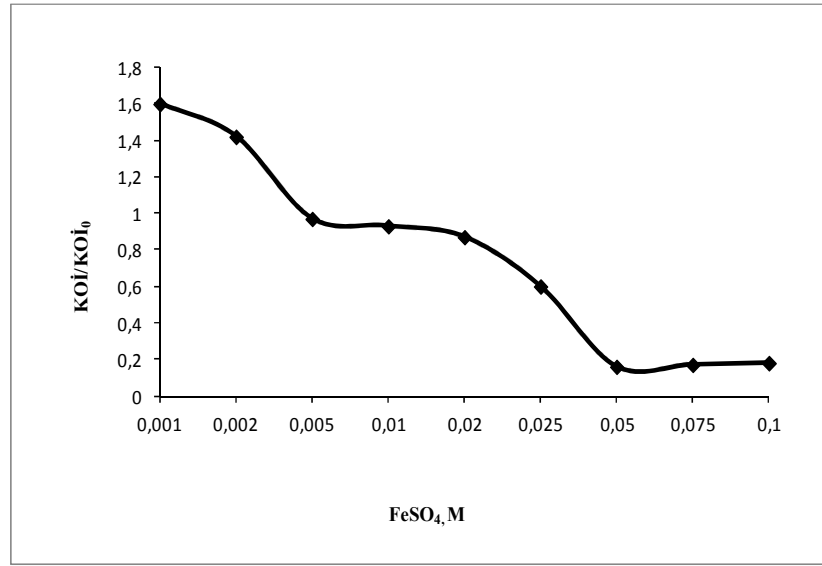
4.1 FENTON PROSESİ

4.1.1 Optimum FeSO₄ Miktarının Belirlenmesi

Optimum FeSO₄ miktarının belirlenmesi için değişen miktarlarda FeSO₄ ilave edilirken H₂O₂ sabit konsantrasyonda tutulmuş ve optimum miktar belirlenmiştir. 2 M H₂O₂ dozunda atıksuya 0,001 M–0,1 M dozlarında FeSO₄ eklenmiştir. Fenton prosesi sonrasındaki KOİ değerleri ve giderim verimleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Artan FeSO₄ miktarına bağlı olarak elde edilen KOİ/KOİ₀ değerleri grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 KOİ değerinin ve KOİ giderim veriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH = 3, 2 M H₂O₂, 25 °C)

| FeSO ₄ miktarı M | KOİ mg/L | Giderim Verimi % |
|--------------------------------|-------------|---------------------|
| 0,001 | 17000 | 0 |
| 0,002 | 17000 | 0 |
| 0,005 | 16600 | 2 |
| 0,01 | 15800 | 7 |
| 0,02 | 14800 | 13 |
| 0,025 | 10200 | 40 |
| 0,05 | 2800 | 84 |
| 0,075 | 2900 | 84 |
| 0,1 | 3000 | 82 |



Şekil 4.1 Fenton Oksidasyonu ile KOİ Gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH = 3, 2 M H₂O₂, 25 °C)

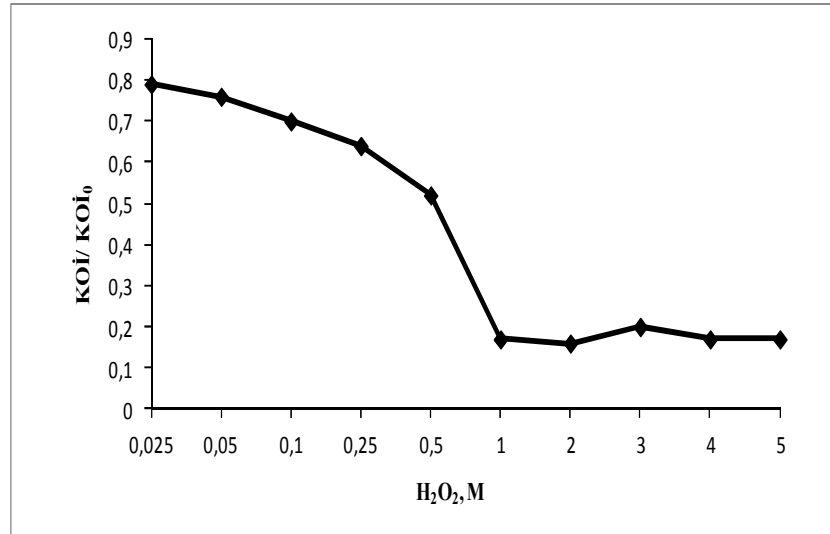
Şekil 4.1 de görüldüğü gibi artan FeSO₄ miktarları ile KOİ giderimi artmaktadır. 0,001 – 0,01 M FeSO₄ ilavesi ile hiç veya çok az giderim elde edilebilmiştir. 0,05 M FeSO₄ ilavesi ile %84 giderim (KOİ/KOI₀=0,16) bulunmuştur. 0,05 M dan daha yüksek FeSO₄ ilavelerinde KOİ/KOI₀ değerinin aynı olduğu veya çok az da olsa arttığı gözlenmektedir. Bu nedenle 0,05 M optimum FeSO₄ miktarı olarak belirlenmiştir.

4.1.2 Optimum H₂O₂ Miktarının Belirlenmesi

Optimize edilmiş FeSO₄ miktarı sabit tutulmak kaydıyla (0,05 M) artan konsantrasyonlarda H₂O₂ ilave edilmiştir. Atıksuya 0,025 M'dan 5 M'a artan dozlarda H₂O₂ eklenerek optimum H₂O₂ miktarı belirlenmiştir. Fenton prosesi sonrasındaki KOİ değerleri ve giderim verimleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Artan H₂O₂ miktarına bağlı olarak elde edilen KOİ/KOI₀ değerleri grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 KOİ değerinin ve KOİ giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH= 3, 0,05 M FeSO₄, 25 °C)

| H ₂ O ₂ Miktarı M | KOİ mg/L | Giderim Verimi % |
|--|-------------|---------------------|
| 0,025 | 13500 | 21 |
| 0,05 | 13000 | 24 |
| 0,1 | 12000 | 30 |
| 0,25 | 11000 | 35 |
| 0,5 | 9000 | 47 |
| 1 | 3000 | 82 |
| 2 | 2800 | 84 |
| 3 | 3400 | 80 |
| 4 | 3000 | 82 |
| 5 | 3000 | 82 |



Şekil 4.2 Fenton Oksidasyonu ile KOİ Gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH= 3, 0,05 M FeSO₄, 25 °C)

Şekil 4.2 de görüldüğü gibi H₂O₂ miktarı arttıkça 2 M H₂O₂ değerine kadar KOİ/KOİ₀ değerinde sürekli düşmüş yani KOİ giderim verimi artmıştır. Ancak 2 M dan daha yüksek değerlerde KOİ/KOİ₀ değeri (0,16)'nin aynı kaldığı veya tekrar arttığı gözlenmektedir. Bu nedenle 2 M optimum H₂O₂ miktarı olarak belirlenmiştir. Böylece

optimum $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ oranı olarak 1:40 belirlenmiştir. Bu oranda SAK_{254} giderimi ise %95,2 oranındadır.

Fenton prosesinde, arıtım sonunda atıksuda kalan H_2O_2 genellikle KOİ analizinde girişime yol açmaktadır. Bu nedenle proseste uygulanan FeSO_4 ve H_2O_2 dozlarının her biri için atıksuda kalan H_2O_2 miktarı tayin edilerek sonuçlar Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de verilmektedir.

Tablo 4.3 Fenton oksidasyonu sonunda atıksuda kalan H_2O_2 konsantrasyonunun atıksuya eklenen FeSO_4 dozu ile değişimi

| FeSO_4 miktarı M | H_2O_2 miktarı M | Kalan H_2O_2 miktarı mg/L |
|------------------------------|-------------------------------------|--|
| 0,025 | 0,025 | 0,13 |
| 0,025 | 0,05 | 0,27 |
| 0,025 | 0,1 | 0,39 |
| 0,025 | 0,25 | 1,02 |
| 0,025 | 0,5 | 1,2 |
| 0,025 | 1 | 1,4 |
| 0,025 | 2 | 1,64 |
| 0,025 | 3 | 3,63 |
| 0,025 | 4 | 4,9 |
| 0,025 | 5 | 5,4 |

Tablo 4.4 Fenton oksidasyonu sonunda atıksuda kalan H_2O_2 konsantrasyonunun atıksuya eklenen H_2O_2 dozu ile değişimi

| H_2O_2 miktarı M | FeSO_4 miktarı M | Kalan H_2O_2 miktarı mg/L |
|-------------------------------------|------------------------------|--|
| 2 | 0,01 | 5,42 |
| 2 | 0,025 | 1,64 |
| 2 | 0,05 | 0,64 |

Talınlı ve Anderson (1992), yaptıkları çalışmada 20 mg/L’nin altındaki H_2O_2 konsantrasyonlarında girişimin ihmal edilebileceğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada da

atıksuda kalan H_2O_2 miktarı 20 mg/L'den az olduğundan H_2O_2 'in KOİ değeri üzerindeki girişim etkisi ihmal edilmiştir.

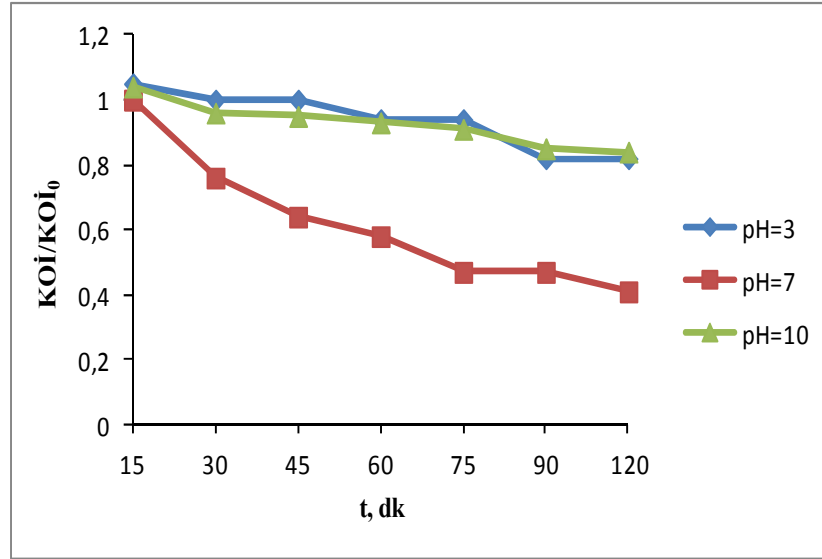
4.1.3 Etodolak Giderimi

Optimum $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozunda ($Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:40$) elde edilen %84 KOİ giderimine karşılık etodolağın neredeyse tamamı giderilmiştir (%99,86). Atıksudaki etodolak konsantrasyonu 511 mg/L'den 0,7 mg/L'e düşmüştür.

4.2 OZON, OZON+ H_2O_2 , OZON+TAK PROSESLERİ

4.2.1 Ozon

Ozon denemelerinde öncelikle üç farklı pH'ta tek başına ozonlama gerçekleştirilmiştir. (pH=3, pH=7, pH=10). Ozon deneylerinde belirli zaman aralıklarında, 120 dakika boyunca numuneler alınarak KOİ ve etodolak giderimleri izlenmiş ve optimum pH değeri belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Ozon prosesinde KOİ/KOİ₀ değerinin farklı pH'lara göre değişimi

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi her farklı pH değeri için belirli zaman aralıklarında KOİ/KOİ₀ değerleri izlenmiştir. pH =3'te KOİ/KOİ₀ değeri 0,82'ye, pH =7'de 0,41'e,

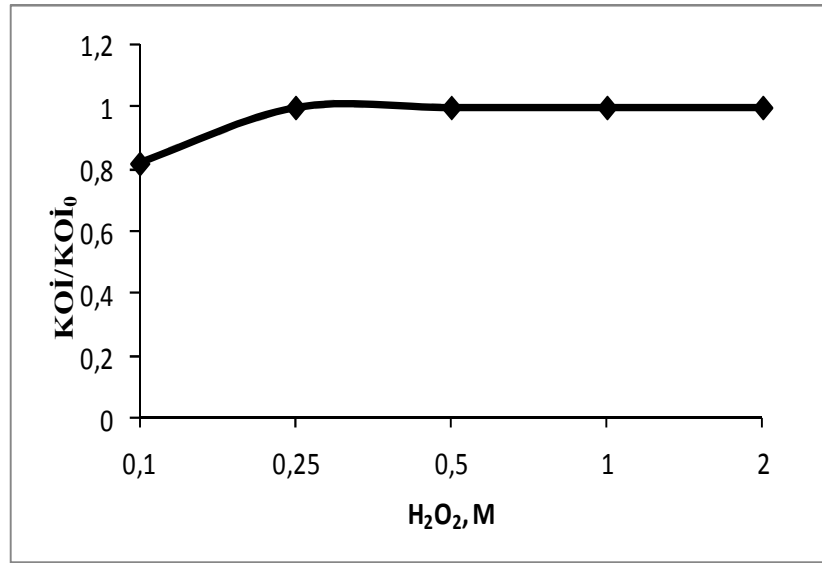
pH =10'da ise 0,84'e düşmüştür. Optimum pH değeri %59 KOİ giderimi ile pH =7 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucunda SAK₂₅₄ ise %97 oranında azalmıştır.

4.2.1.1 Etodolak Giderimi

pH=3'te yapılan ozon denemesinde 120 dk sonunda etodolak 511 mg/L'den 0,39 mg/L'e düşmüştür (%99,92 giderim). Optimum pH=7'de ise ilk 15 dk'da etodolakin tamamı giderilmiştir (%100).

4.2.2 O₃+ H₂O₂

Ozon deneylerinde H₂O₂'nin etkisini gözlemlemek için pH=7'de atıksuda farklı dozlarda (0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, 1 M, 2 M) H₂O₂ olacak şekilde ozon deneyleri 120 dk'da gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'te yapılan deneylerde 120 dk'lık numuneler için eklenen H₂O₂ dozu ile KOİ/KOİ₀ değerlerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 4.4 O₃+H₂O₂ deneylerinde KOİ/KOİ₀ değerinin farklı dozlarda H₂O₂ ilavesiyle değişimi

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi 0,1 M H₂O₂ ilavesiyle KOİ değeri 14000 mg/L'ye düşmüş (% 18 KOİ giderimi), 0,25 M H₂O₂ ilavesiyle tekrar 17000 mg/L'ye yükselmiştir. Artan dozlarda KOİ giderimi gözlenememiş hatta KOİ değerleri H₂O₂ nedeniyle artmıştır. Bu sonuç, ozon sarfiyatlarının verildiği Tablo 4.6 ile de uyusmaktadır. Artan H₂O₂ dozları ile harcanan ozon miktarı da azalmaktadır. SAK₂₅₄ giderimi 0,1 M H₂O₂ dozunda %28,5 olarak bulunmuştur.

4.2.2.1 Etodolak Giderimi

pH=7’de iki farklı H₂O₂ dozuyla (0,25 ve 0,1 M) gerçekleştirilen O₃+H₂O₂ deneylerinde 120 dk’nın sonunda etodolakin tamamının giderildiği görülmüştür (% 100).

4.2.3 O₃+ TAK Deneyi

Ozon prosesine aktif karbon etkisini araştırmak üzere 4 L atıksuya 20 g TAK ilave edilerek ozon deneyi gerçekleştirilmiştir. 120. dakikada alınan numunede KOİ giderimine bakılmıştır.

Tablo 4.5 O₃+TAK deneyi sonuçları

| TAK g | V L | T °C | pH | KOİ mg/L |
|----------|--------|---------|----|-------------|
| 20 | 4 | 25 | 10 | 7000 |

Tablo 4.5’te görüldüğü gibi 120 dk sonunda KOİ 7000 mg/L olarak ölçülmüş, KOİ giderim verimi %59’dur. İkili kombinasyonda KOİ gideriminde değişiklik olmadığı için etodolak ölçümleri yapılmamıştır. SAK₂₅₄ giderimi aynı (%97) bulunmuştur.

4.2.4 Ozon Sarfiyatının Hesaplanması

Ozon deneylerinin sonunda tuzaklardan alınan belli miktardaki (200 mL) KI çözeltilerinin titrasyonu yapılmış (Na₂S₂O₃ ile titre edilir) ozon sarfiyatları ölçülmüştür. Ozon sarfiyatı ile giriş ozon miktarı, uygulanan ozon, çıkış ozon miktarı, tüketilen ozon ve % ozon tüketimi hesaplanmıştır. 2400 mg/L giriş ozon değeri 2 sa reaksiyon süresi için 4800 mg/L’dir. 3 L atıksu hacmi dikkate alındığında deneylerde kullanılan ozon miktarı 2 sa için 1600 mg/L’dir. Çıkış ozon miktarı ve tüketilen ozon miktarı da yine 2 sa için hesaplanmıştır. (Tablo 4.6)

Tablo 4.6 Ozon sarfiyatının pH değerine ve eklenen H₂O₂ miktarına göre değişimi

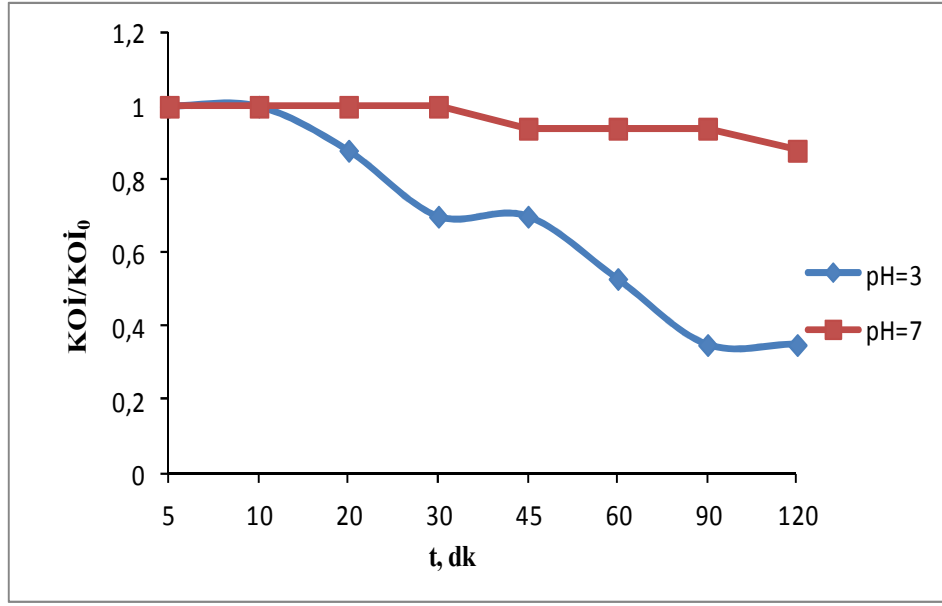
| | Sarfiyat (mL) | Giriş Ozon (mg/Lh) | Uygulanan Ozon (mg/L) | Çıkış Ozon (mg/Lh) | Tüketilen Ozon (mg/Lh) | % Ozon Tüketimi |
|---|--------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------|
| pH =3 | 3 | 4800 | 1600 | 716 | 884 | % 55 |
| pH =7 | 2,5 | 4800 | 1600 | 596 | 1004 | % 63 |
| pH =10 | 5,3 | 4800 | 1600 | 1264 | 336 | % 21 |
| pH =7 (0,1 M H ₂ O ₂) | 6,2 | 4800 | 1600 | 1479 | 121 | % 8 |

4.3 UV PROSESİ

UV prosesi 254 nm ve 370 nm olmak üzere iki farklı dalga boyunda test edilmiş ve uygun dalga boyu seçilmiştir. Bunun yanı sıra uygun dalgaboyunda prosenin H₂O₂ ilavesi ile iyileştirilip iyileştirilemeyeceği araştırılmıştır.

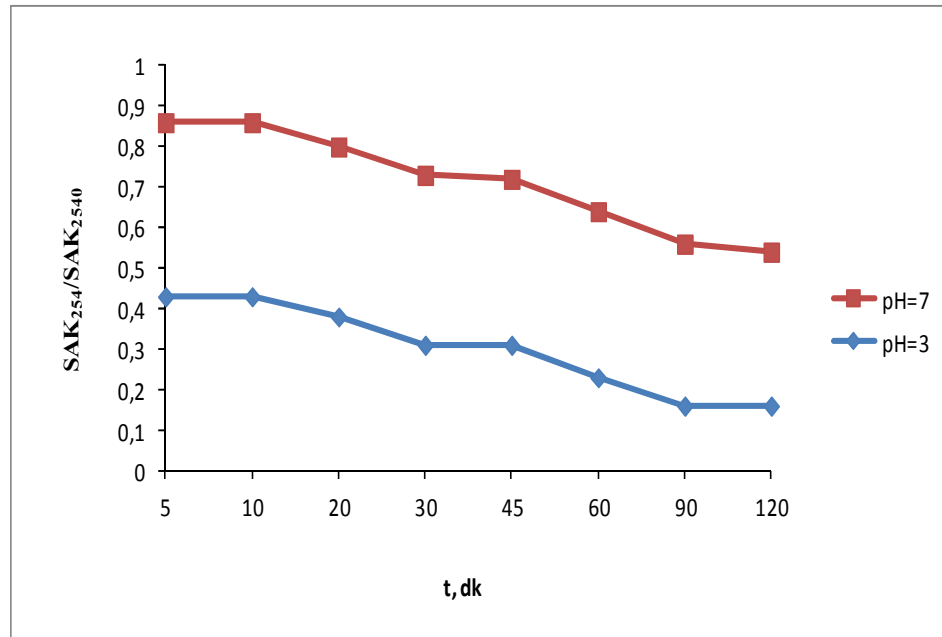
4.3.1 254 nm

254 nm'deki UV deneyleri iki farklı pH'ta (pH=3 ve pH=7), 1,5 L atıksu ile gerçekleştirilmiştir. 120 dakika süren denemeler boyunca belirli aralıklarla numune alınmış ve KOİ ve SAK₂₅₄ parametreleri takip edilmiştir.



Şekil 4.5 UV deneylerinde (254 nm) KOI/KOI₀ değerinin pH'a göre değişimi

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi pH=7'te KOİ giderimi oldukça düşük olup deney süresince en fazla %12lik bir giderim verimi ($KOI/KOI_0 = 0,88$) elde edilebilmiştir. pH=3'te ise temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür. 120 dk sonunda $KOI/KOI_0 = 0,35$ elde edilmiş, %65'lik giderim verimi bulunmuştur.



Şekil 4.6 UV deneylerinde (254 nm) SAK₂₅₄/SAK₂₅₄₀ değerinin pH'a göre değişimi

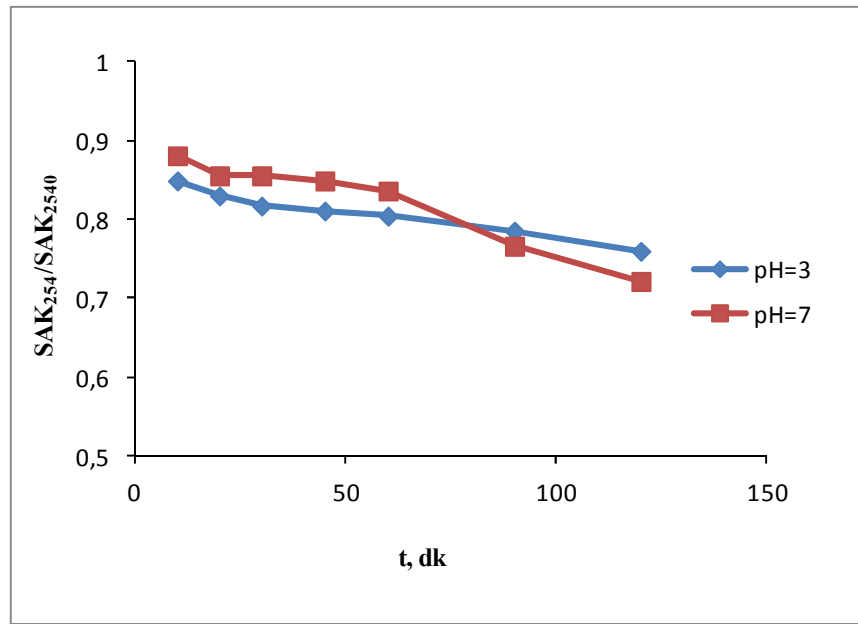
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi farklı iki pH'ta yapılan deneylerde pH=3'te SAK₂₅₄ giderimi pH =7'den fazladır. pH=3'te 120 dk sonunda %84 SAK₂₅₄ giderimi elde edilirken pH=7 de %62 giderim elde edilmiştir. SAK₂₅₄ giderimlerinin KOİ giderimlerinden yüksek çıkmasının sebebi UV oksidasyon prosesi ile aromatik bileşiklerin daha iyi oksitlenmesidir.

4.3.1.1 Etodolak Giderimi

pH=3'te yapılan denemede 5 dk sonunda etodolakın tamamının giderildiği gözlenmiştir (% 100). pH=7'de ise 10 dk sonunda % 97 etodolak giderimi gerçekleşirken, 100 dk sonunda etodolakın tamamen giderildiği gözlenmiştir.

4.3.2 370 nm

370 nm'deki UV deneyleri iki farklı pH ta (pH=3 ve pH=7), 1,5 L atıksu ile gerçekleştirilmiştir. 120 dakika süren denemeler boyunca belirli aralıklarla numune alınmış ve SAK₂₅₄ parametreleri takip edilmiştir.



Şekil 4.7 UV deneylerinde (370 nm) SAK₂₅₄/SAK₂₅₄₀ değerinin pH'a göre değişimi

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi farklı iki pH'ta yapılan deneylerde SAK₂₅₄ giderimleri birbirlerine çok yakındır. pH=3'te % 24'lük SAK₂₅₄ giderimi sağlanırken, pH=7'de % 28'lik giderim sağlanmıştır.

4.3.2.1 Etodolak Giderimi

pH=3'te yapılan denemede 120 dk sonunda % 97 etodolak giderimi gerçekleşmiş, etodolak 511 mg/L'den 16,23 mg/L'e düşmüştür. pH=7'de 60 dk sonunda % 96 etodolak giderimi gerçekleşirken, 120 dk sonunda %97 etodolak giderimi gözlenmiştir. Etodolak, pH=3'te 511 mg/L'den 16,23 mg/L'e, pH=7'de ise 16,63 mg/L'e düşmüştür.

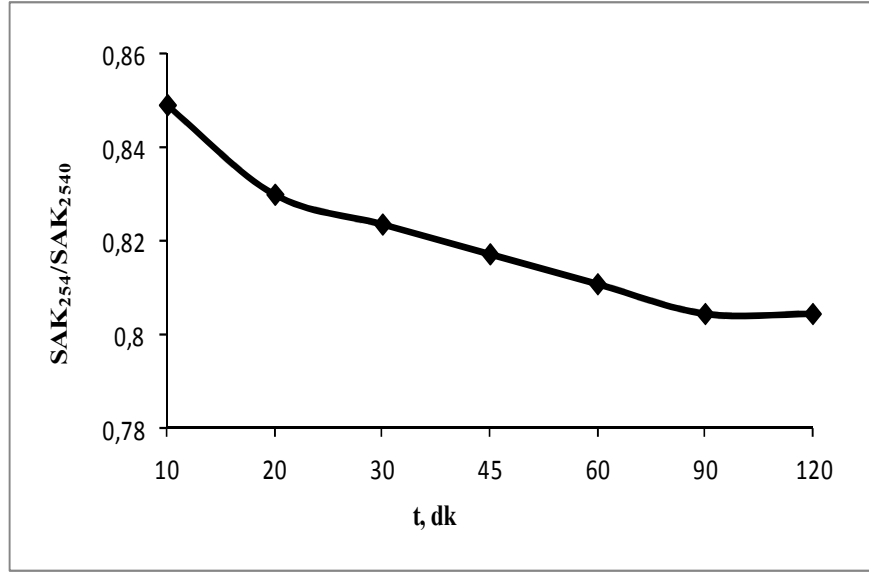
Tablo 4.7 UV deneylerinde farklı iki dalga boyunda (254 nm ve 370 nm) farklı iki pH'ta (pH=3 ve pH=7) SAK₂₅₄ giderim verimlerindeki değişim

| t (dk) | % SAK ₂₅₄ Giderimi | | | |
|----------|-------------------------------|------|-------------------|------|
| | UV ₂₅₄ | | UV ₃₇₀ | |
| | pH=3 | pH=7 | pH=3 | pH=7 |
| 10 | 56 | 56 | 15 | 12 |
| 20 | 61 | 56 | 17 | 14 |
| 30 | 69 | 57 | 18 | 14 |
| 45 | 69 | 59 | 19 | 15 |
| 60 | 76 | 59 | 20 | 16 |
| 90 | 84 | 59 | 21 | 23 |
| 120 | 84 | 62 | 24 | 28 |

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi 254 nm dalga boyunda en iyi SAK₂₅₄ giderimi (% 84) pH=3'te gerçekleşirken, 370 nm dalgaboyunda en iyi SAK₂₅₄ giderimi (%28) pH=7'de gerçekleşmiştir.

4.3.3 UV₂₅₄+H₂O₂

Bu deneyde 254 nm için en uygun pH'da çalışılmış (pH=3) ve 0,1 M H₂O₂ ilavesinin SAK₂₅₄ ve etodolak giderimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir.



Şekil 4.8 UV+H₂O₂ deneyinde 254 nm’de SAK₂₅₄/SAK₂₅₄₀ değişimi (pH =3)

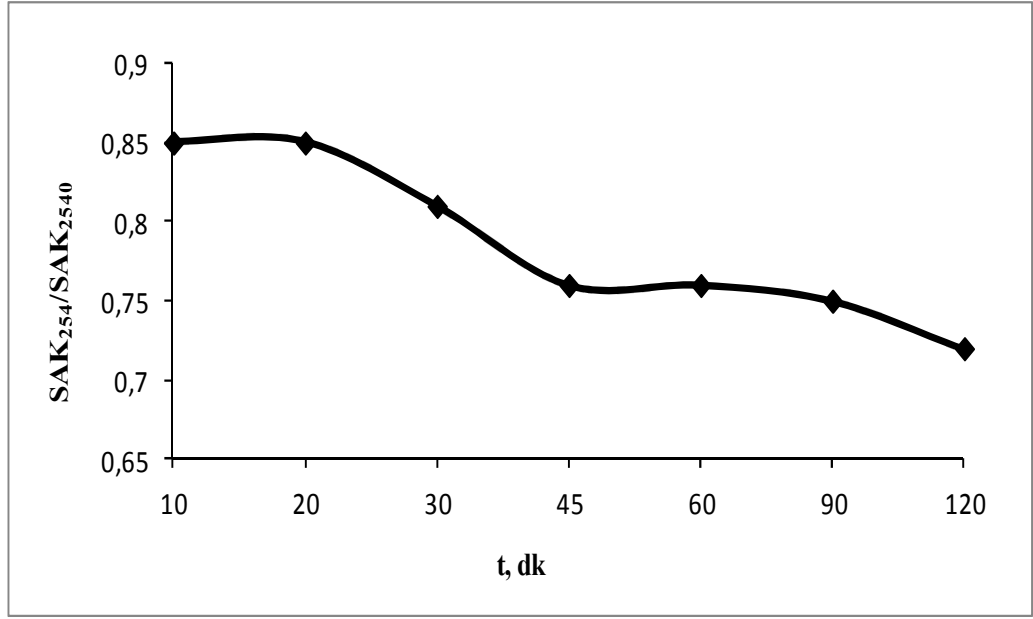
Şekil 4.8’de görüldüğü gibi H₂O₂, SAK₂₅₄ gideriminde yeterince etkili değildir. 10 dakikada %17 giderim elde edilirken SAK₂₅₄ değeri 120 dakika sonunda 1566 m⁻¹’den 1260 m⁻¹’ye düşmüştür ve % 20 giderim gerçekleşmiştir. Bu değerler H₂O₂ ilavesinin katkı sağlamaktan ziyade organik madde içeriğini arttırdığını göstermektedir.

4.3.3.1 Etodolak Giderimi

pH=3’te yapılan denemede 10 dk sonunda % 100 etodolak giderimi gerçekleşmiştir.

4.3.4 UV₃₇₀+H₂O₂

Bu deneyde 370 nm için en uygun pH’da çalışılmış (pH=7) ve 0,1 M H₂O₂ ilavesinin SAK₂₅₄ ve etodolak giderimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi H₂O₂, SAK₂₅₄ gideriminde etkili değildir. SAK₂₅₄ değeri 1566 m⁻¹’den 1136 m⁻¹’ye düşmüştür ve % 27 giderim gerçekleşmiştir. Tek başına UV oksidasyonu ile aynı oranda giderim elde edilmiştir.



Şekil 4.9 UV+H₂O₂ deneyinde 370 nm’de SAK₂₅₄/SAK₂₅₄₀ değişimi (pH =7)

4.3.4.1 Etodolak Giderimi

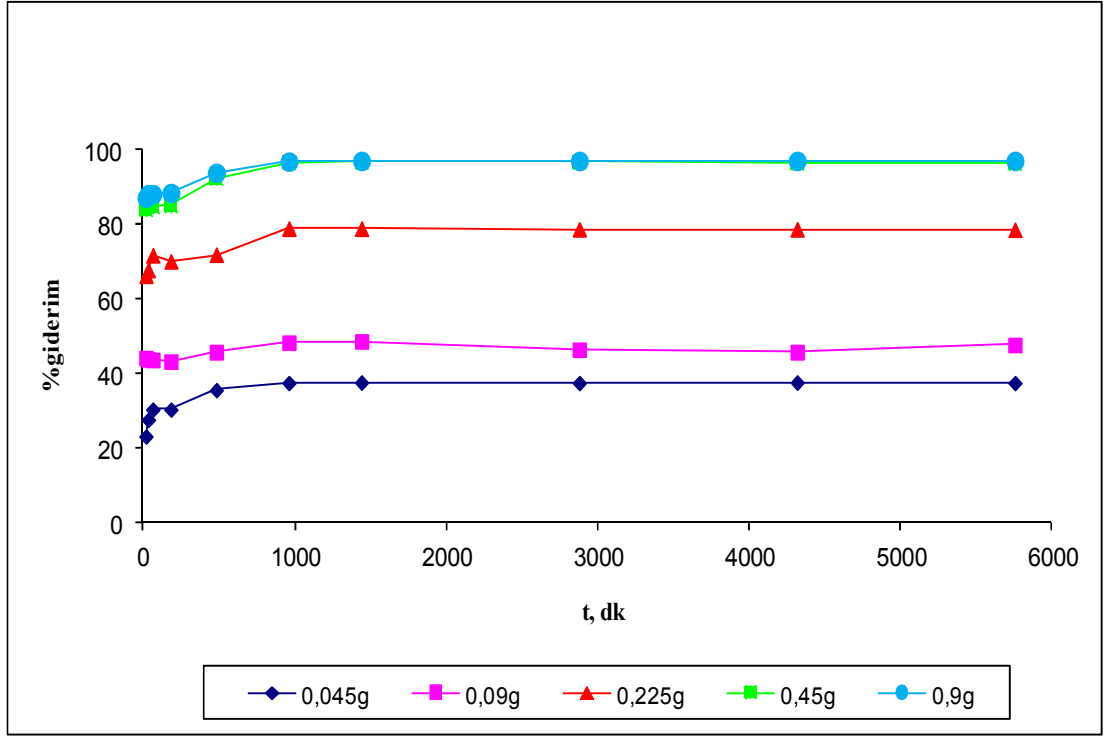
pH=7’de yapılan denemede 10 dk sonunda % 100 etodolak giderimi gerçekleştirilmiştir.

4.4 ADSORPSİYON PROSESİ

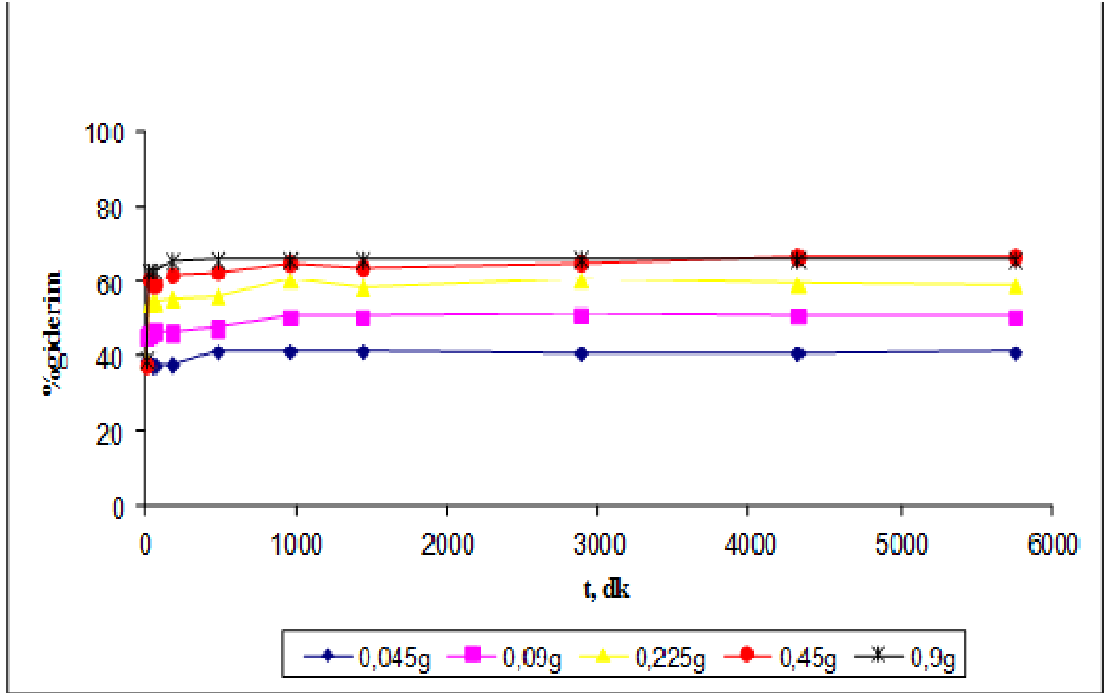
Adsorpsiyon deneyleri hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. 25⁰C ve 150 rpm’de 45 mL’lik numunelerle çalışılarak belirli zaman aralıklarında, dört farklı TAK miktarı (0,045 g, 0,09 g, 0,225 g, 0,45 g) denenmiştir.

4.4.1 Optimum Temas Süresinin Bulunması

45 mL’lik (pH=7) hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu, 4 farklı TAK miktarı (0,045–0,09–0,225–0,45–0,9 g) ile değişik temas sürelerinde çalkalayıcıda 150 rpm hızla T = 25⁰C de çalkalanmıştır. Organik madde (SAK₂₅₄) miktarının zamanla giderim yüzdeleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10 Hamsu numunesinin SAK₂₅₄ gideriminin farklı TAK miktarlarına göre zamanla değişimi



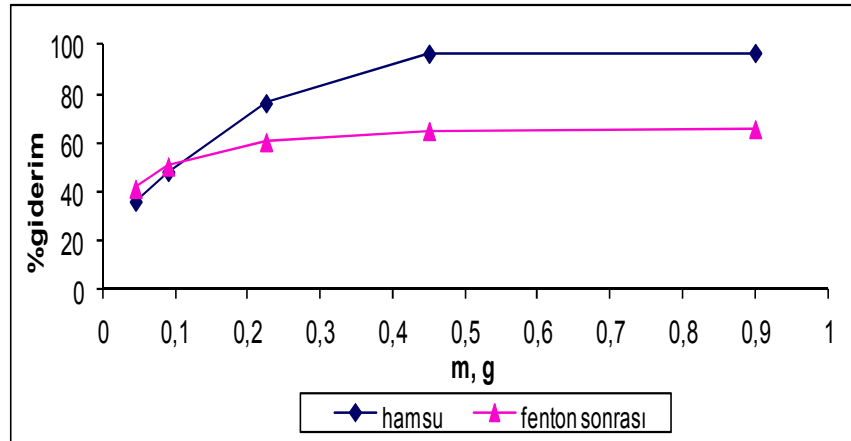
Şekil 4.11 Fenton oksidasyonu sonrası numunesinin SAK₂₅₄ gideriminin farklı TAK miktarlarına göre zamanla değişimi

Hamsu söz konusu olduğunda adsorban miktarı arttıkça giderimin arttığı gözükmektedir. Ancak 0,45 ve 0,9 g TAK ilavesi ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. 0,45 g TAK miktarında ilk 15 dakikada %84 giderime ulaşılmıştır. 180 dakikanın sonuna kadar hemen hemen aynı kalan giderim, 480. dakikada %93'e çıkmıştır. Tüm TAK miktarlarında 960 dakikadan sonra giderim verimlerinde değişiklik olmadığı görülmüş ve optimum temas süresi %97 giderimin elde edildiği 960 dk olarak belirlenmiştir.

Fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile çalışıldığında adsorban miktarı arttıkça giderimin arttığı gözükmektedir. Ancak 0,45 ve 0,9 g TAK ilavesi ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. 0,45 g TAK miktarında ilk 15 dakikada %38 giderim görülürken 30. dakikada hızla %61'e çıkmıştır. Tüm TAK miktarlarında 960 dakikadan sonra giderim verimlerinde değişiklik olmadığı görülmüş ve optimum temas süresi %64 giderimin (toplam giderim hamsuya göre: %98,3) elde edildiği 960 dk olarak belirlenmiştir.

4.4.2 Optimum Adsorban Miktarının Bulunması

Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu, 0,045–0,09–0,225–0,45–0,9 g TAK miktarları ile çalkalayıcıda 150 rpm hızla $T = 25^{\circ}\text{C}$ 'de çalkalanmıştır. Giderim verimi (%) ve adsorban (aktif karbon) miktarı arasında çizilen grafik Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Şekil 4.12' de görüldüğü gibi 0.45 g adsorban miktarından sonra giderimlerde belirgin bir değişiklik olmadığı için optimum adsorban miktarı 0.45 g olarak alınmıştır.

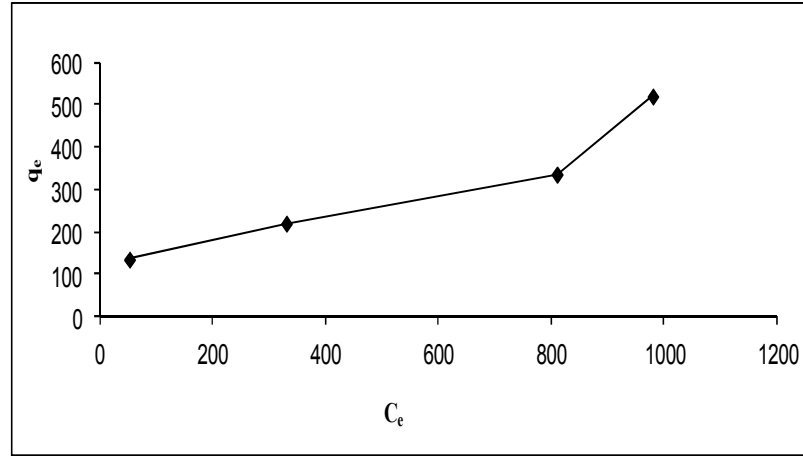


Şekil 4.12 Değişik adsorban miktarlarında hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu için giderim yüzdeleri

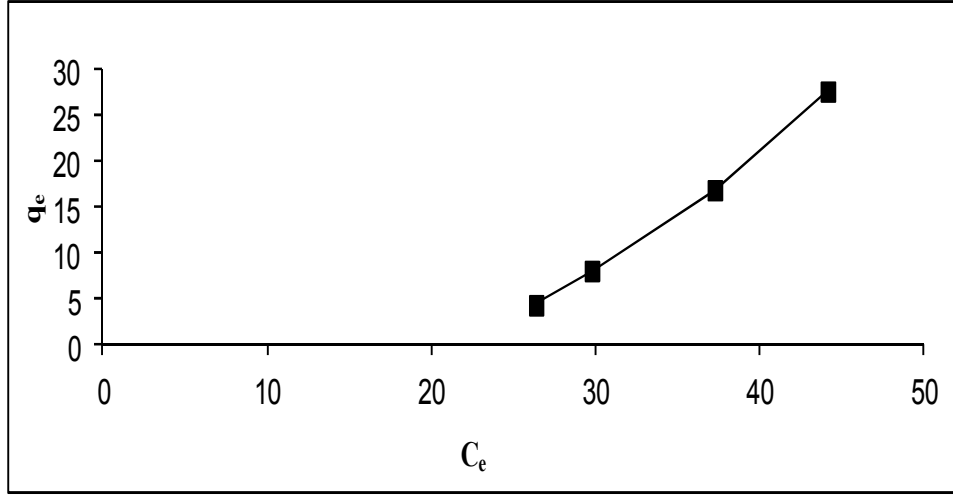
4.4.3 İzoterm Çalışmaları

Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu, farklı TAK miktarları ile (0,045–0,09–0,225–0,45 g) optimum temas süresinde çalkalanmıştır.

Dengedeki organik madde konsantrasyonuna (SAK_{254}) karşılık (C_e) birim adsorban başına tutulan organik madde (SAK_{254}) miktarının (q_e) yerleştirilmesi ile elde edilen grafikteki izoterm Şekil 4.13 (hamsu) ve Şekil 4.14'te (fenton oksidasyonu sonrası atıksu) verilmiştir. Her iki izoterm de Giles sınıflamasına göre S tipidir. S tipi izoterm, katı çözültisi içindeki maddenin konsantrasyonuyla artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. Bu izoterm; çözücünün kuvvetle adsorbe edildiği, adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekimin kuvvetli olduğu ve adsorbatın monofonksiyonel olduğu durumlarda görülür. Düşük katı yüklemeleri durumunda görülür. Çözücü (su) ve adsorban molekülleri arasında adsorpsiyon aktif noktaları için kuvvetli rekabet olduğunu gösterir. Adsorbanla adsorbat arasında ise orta şiddette bir etkileşim vardır (Vergili, 2006).

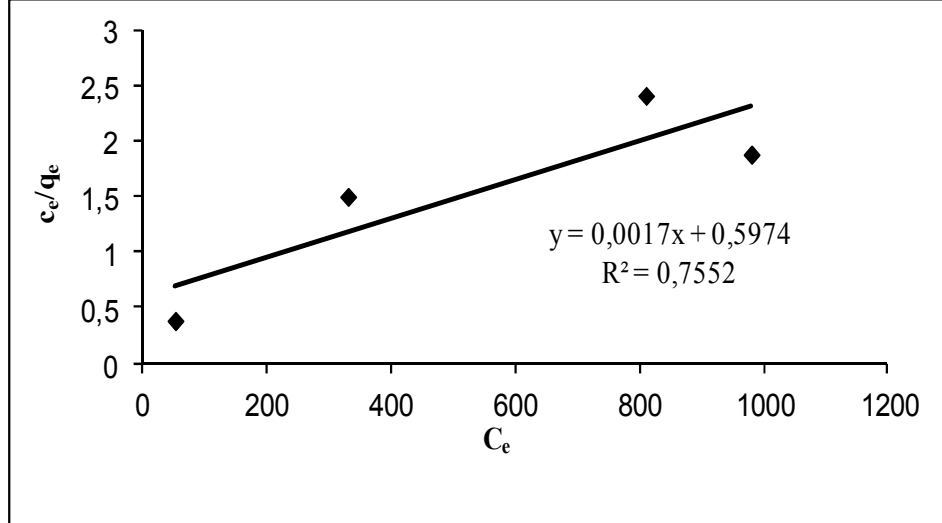


Şekil 4.13 Hamsu numunesinde birim adsorban başına tutulan aktif madde miktarının (q_e) değişimi

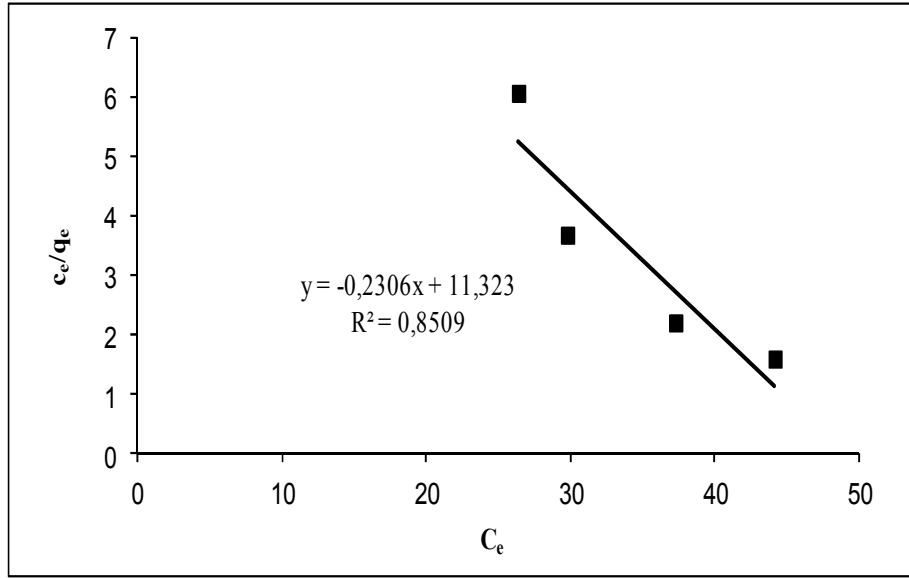


Şekil 4.14 Fenton oksidasyonu sonrası atıksuda birim adsorban başına tutulan aktif madde miktarının (q_e) değişimi

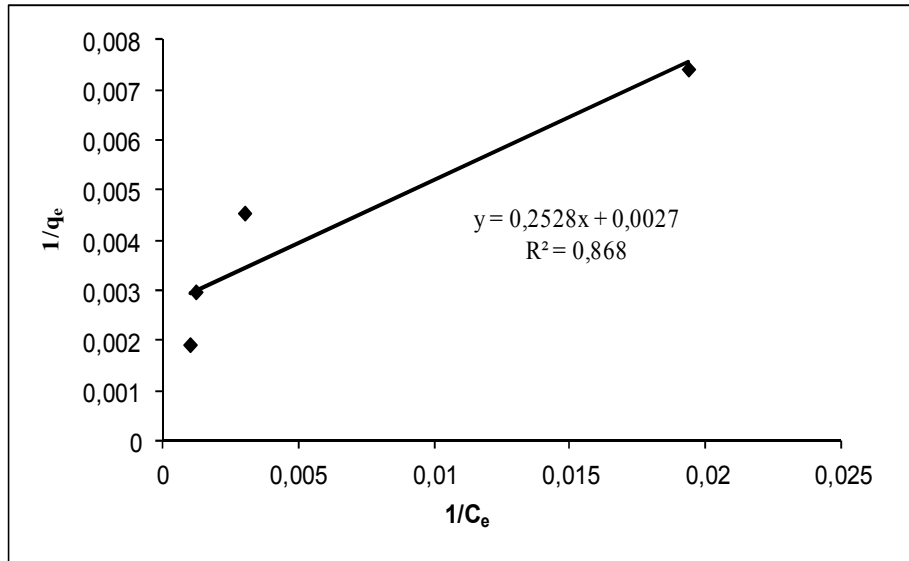
Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modellerine ait grafik ve parametreler Şekil 4.15- Şekil 4.22 ve Tablo 4.8’de verilmiştir.



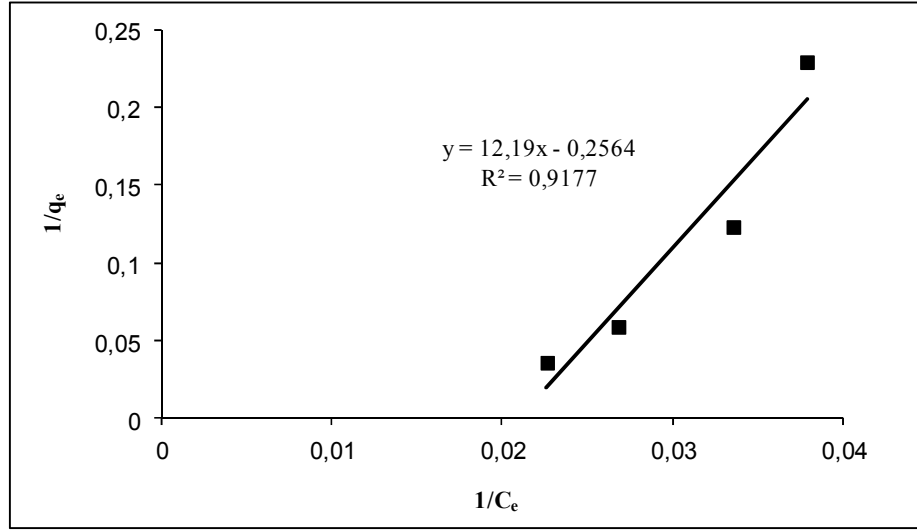
Şekil 4.15 Hamsu için elde edilen Langmuir Tip 1 izotermi



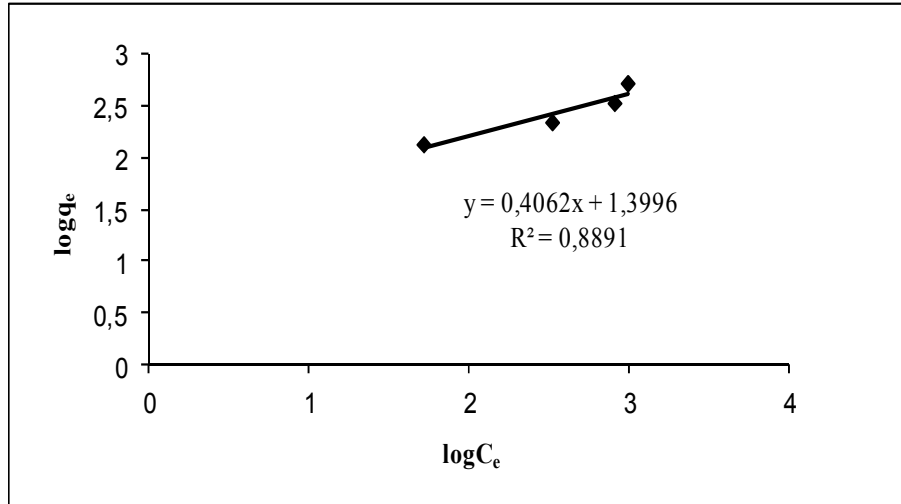
Şekil 4.16 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Langmuir Tip 1 izotermi



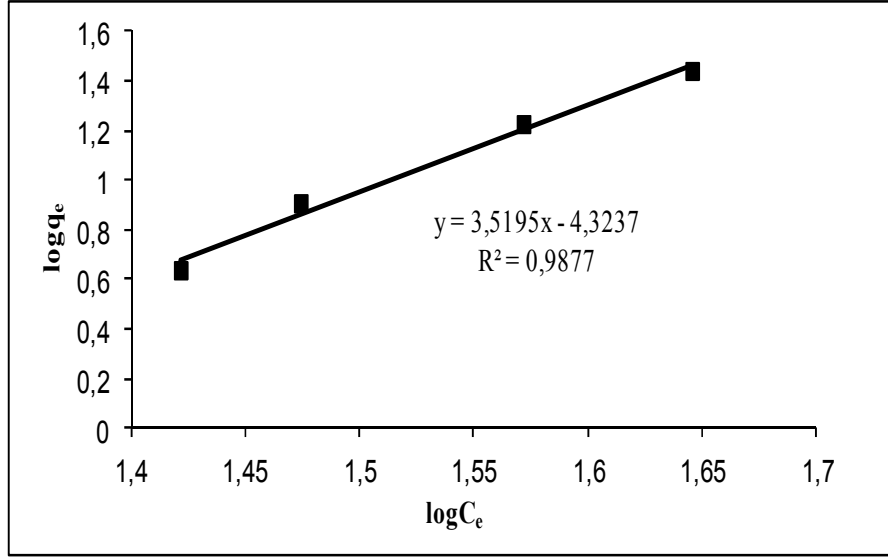
Şekil 4.17 Hamsu için elde edilen Langmuir Tip 2 izotermi



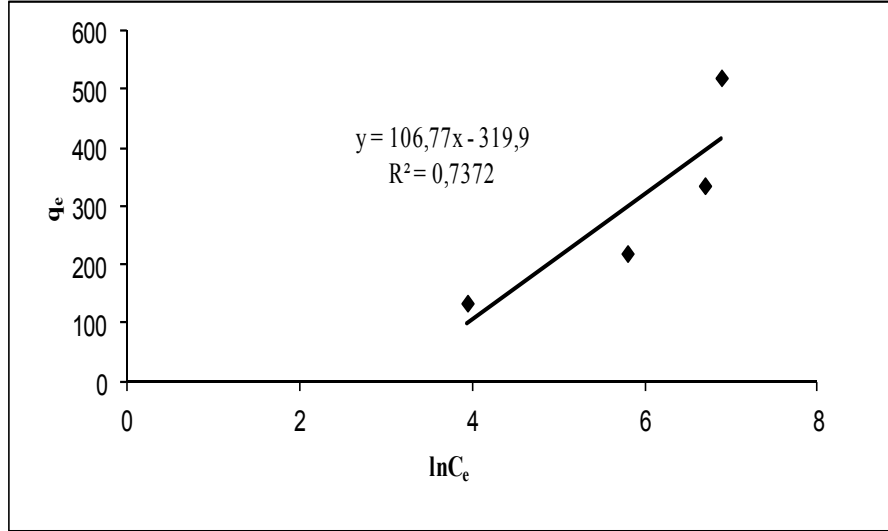
Şekil 4.18 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Langmuir Tip 2 izotermi



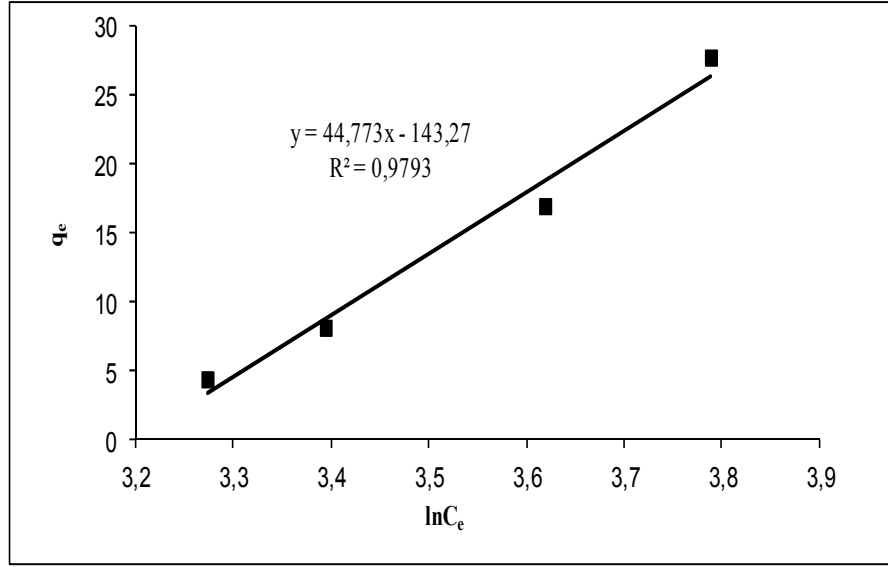
Şekil 4.19 Hamsu için elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.20 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.21 Hamsu için elde edilen Temkin izotermi



Şekil 4.22 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Tempkin izotermi

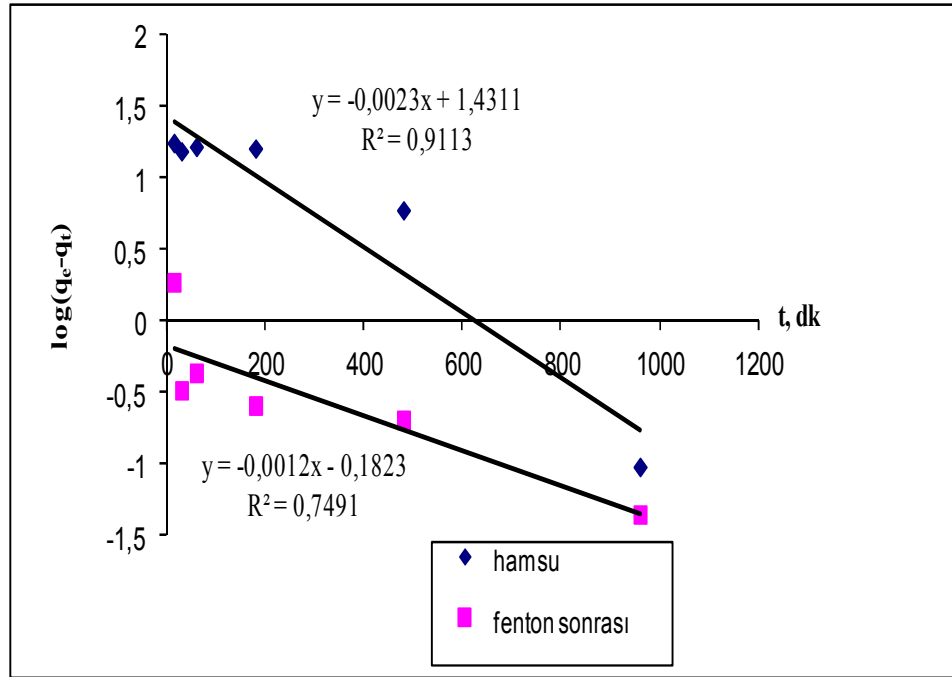
Tablo 4.8 İki parametrelili izotermlere ait sonuçlar

| İzoterm | Parametreler | 298 K | |
|----------------|--------------|--------|-----------------------------------|
| | | Hamsu | Fenton Oksidasyonu Sonrası Atıksu |
| Freundlich | K_f | 25,1 | $4,75 \cdot 10^{-5}$ |
| | n | 2,46 | 0,284 |
| | R^2 | 0,8891 | 0,9877 |
| Langmuir Tip 1 | Q^0 | 588,24 | -4,34 |
| | K_L | 0,0029 | -0,02 |
| | R_L | 0,18 | -0,033 |
| | R^2 | 0,7552 | 0,8509 |
| Langmuir Tip 2 | Q^0 | 370,4 | -3,9 |
| | K_L | 0,011 | -0,021 |
| | R^2 | 0,868 | 0,9177 |
| Tempkin | b_t | 21,65 | 51,62 |
| | A | 0,05 | 0,04 |
| | R^2 | 0,7372 | 0,9793 |

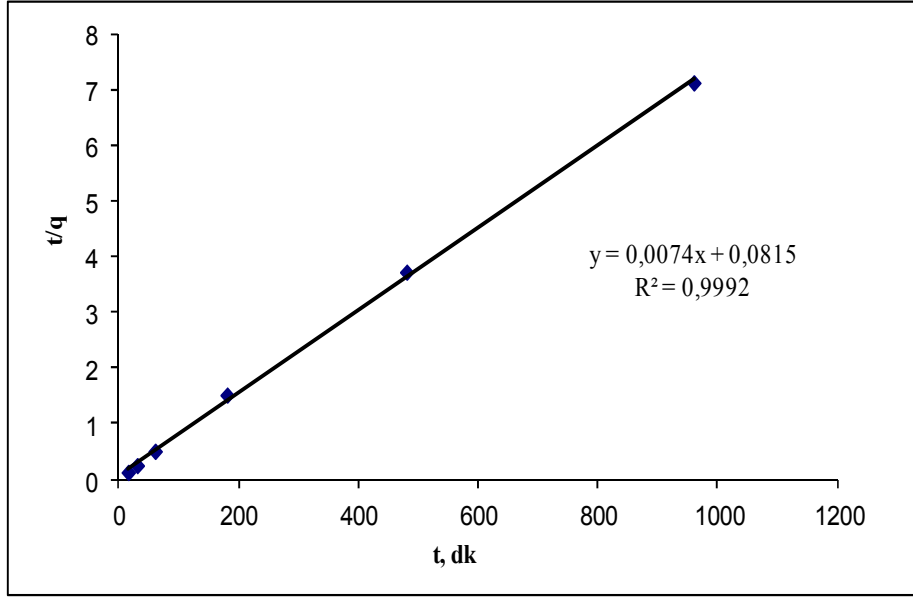
Hangi izoterm modelinin prosesi tanımlamak için uygun olduğunu belirlemede regresyon katsayısı (R^2) dikkate alınmıştır. En uygun model Freundlich izoterm modelidir. Adsorpsiyonun Freundlich modeline uygunluk göstermesi, ilaç aktif maddesinin (etodolak) adsorpsiyonunda yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin görev aldığını göstermektedir. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu - TAK adsorpsiyonu $n < 1$ değeriyle kemisorpsiyon özelliğindedir. Hamsu – TAK adsorpsiyonu ise $n > 1$ değeriyle hem fiziksel hem de kimyasal sorpsiyondur.

4.4.4 Kinetik Çalışmalar

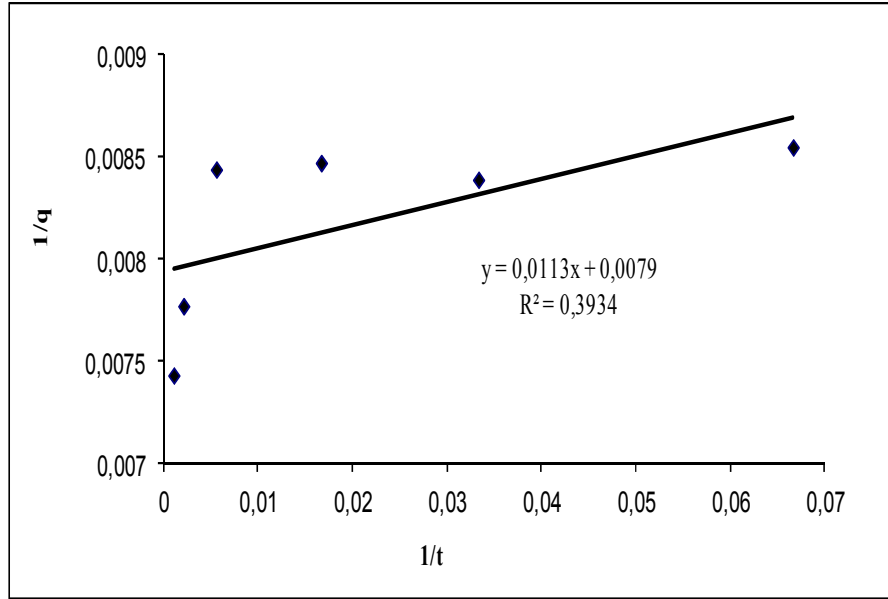
Adsorpsiyon kinetiği için kullanılan reaksiyon esaslı kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.23 - 4.33'te verilmiştir. Modellere ait katsayılar, q_{den} , q_{hes} ve R^2 değerleri ise Tablo 4.9'da verilmiştir.



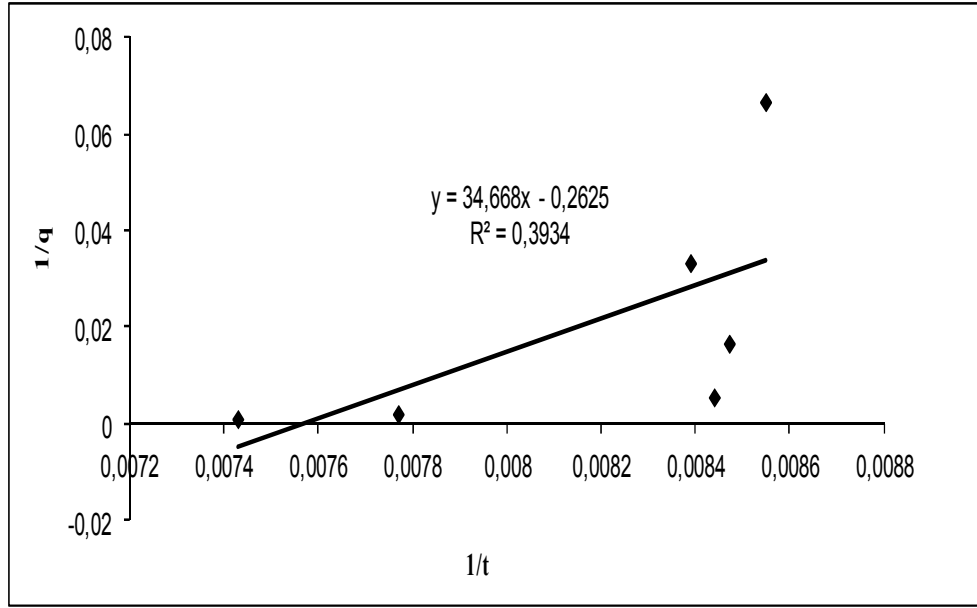
Şekil 4.23 Lagergren Yalancı Birinci Derece kinetik



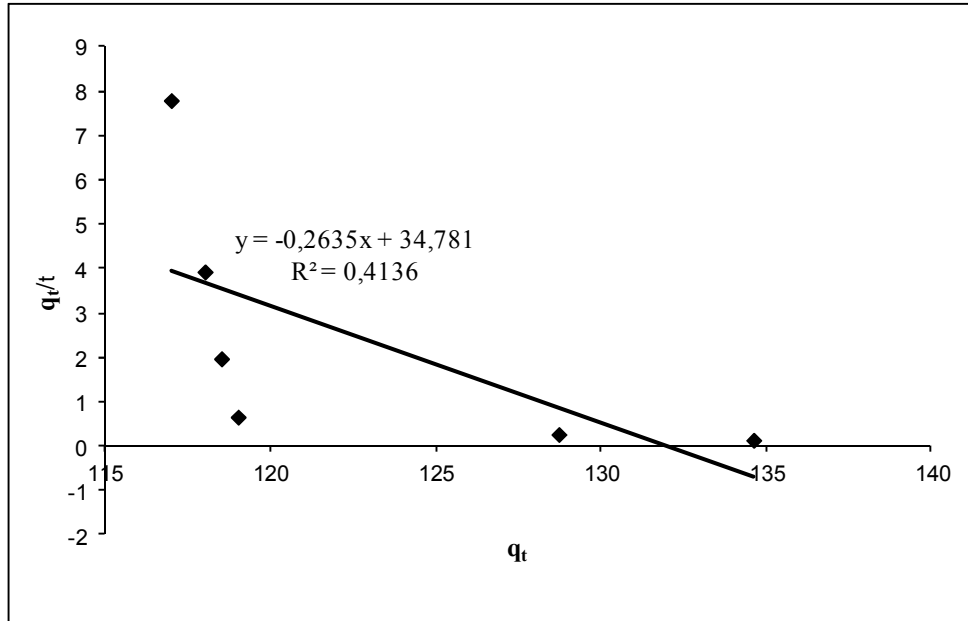
Şekil 4.24 Hamsu için Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetik



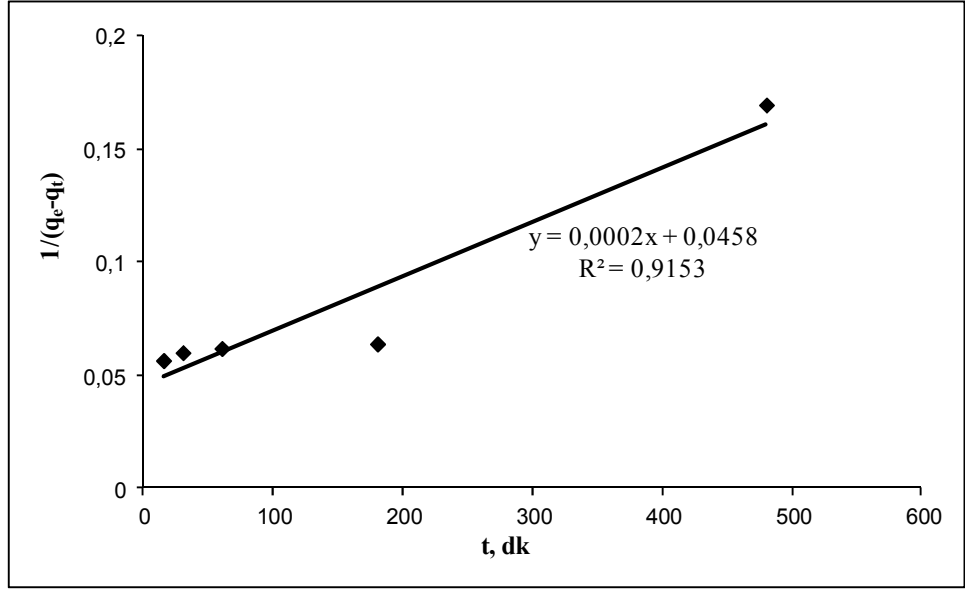
Şekil 4.25 Hamsu için Tip 2 Yalancı İkinci Derece kinetik



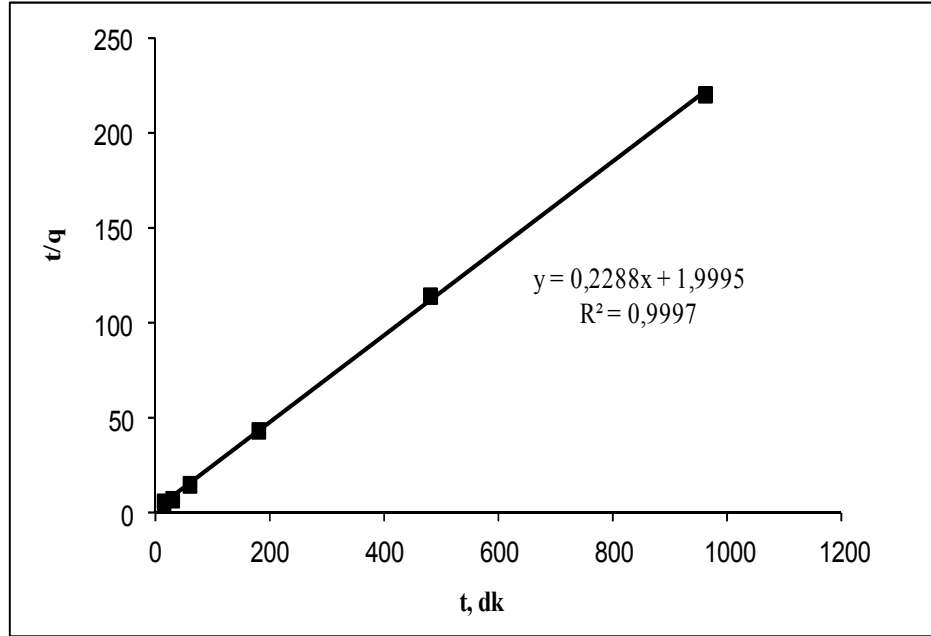
Şekil 4.26 Hamsu için Tip 3 Yalancı İkinci Derece kinetik



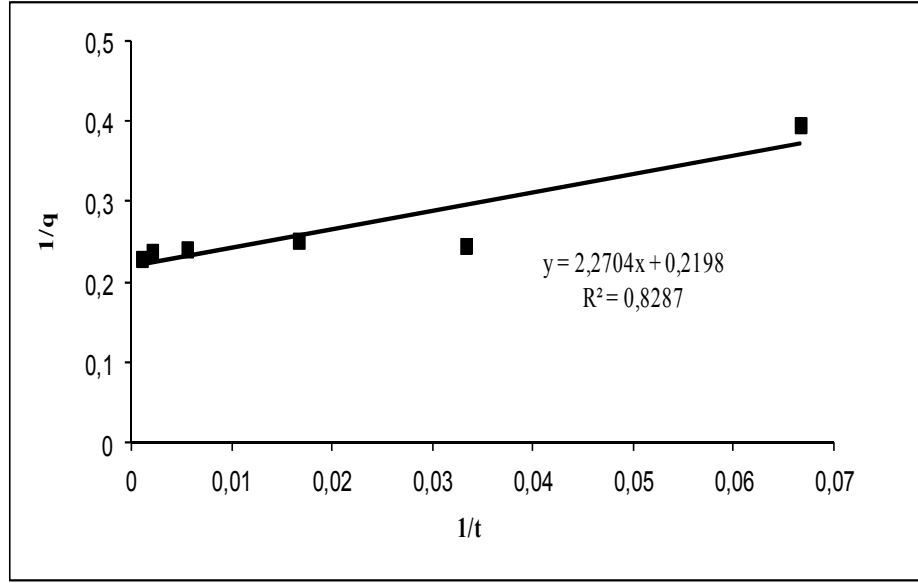
Şekil 4.27 Hamsu için elde edilen Tip 4 Yalancı İkinci Derece kinetik



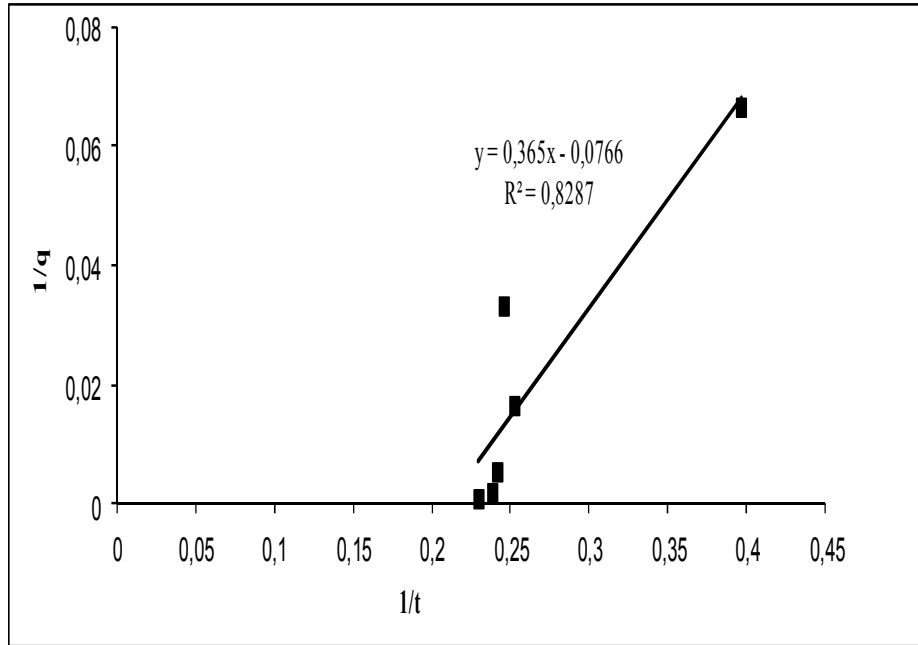
Şekil 4.28 Hamsu için elde edilen Tip 5 Yalancı İkinci Derece kinetik



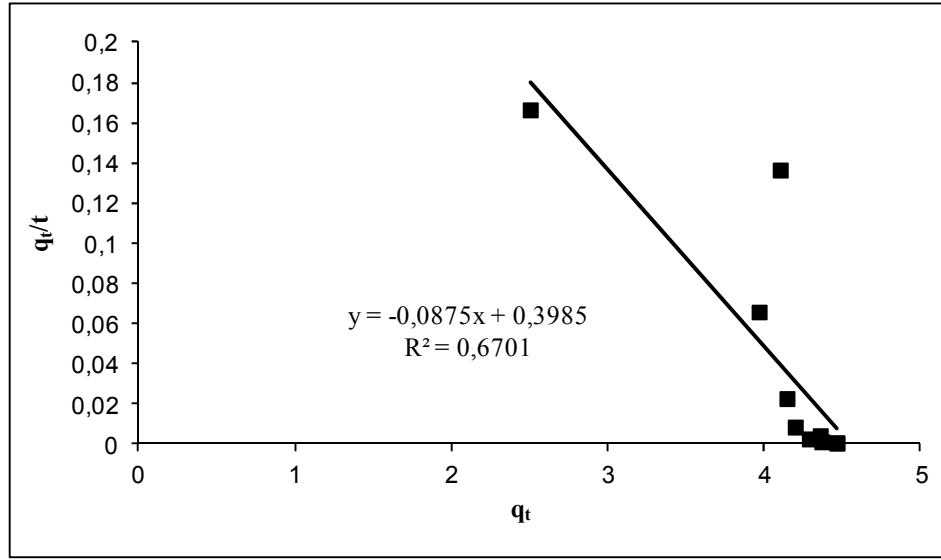
Şekil 4.29 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetik



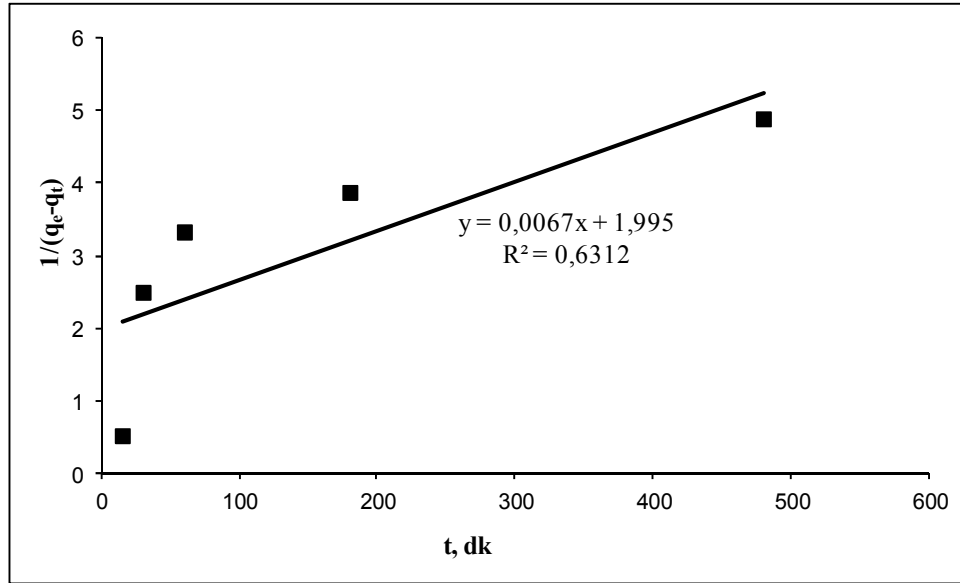
Şekil 4.30 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 2 Yalancı İkinci Derece kinetik



Şekil 4.31 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 3 Yalancı İkinci Derece kinetik



Şekil 4.32 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Tip 4 Yalancı İkinci Derece kinetik



Şekil 4.33 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen Tip 5 Yalancı İkinci Derece kinetik

Yüksek R^2 (0,9992 ve 0,9997) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri hem hamsu hem de fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetiğinin reaksiyon esaslı kinetik modeller arasında en uygun model olduğunu göstermektedir. Yalancı İkinci Derece reaksiyonlar, adsorbanın yüzeyindeki adsorbat miktarı ve

dengede adsorplanan adsorbat miktarından büyük ölçüde etkilenirler. Reaksiyonun hızı aktif yüzey noktası sayısı ile doğru orantılıdır (Ho ve diğ., 1999). Hız sabiti k_2 , fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile yapılan adsorpsiyon denemesi için hamsu denemesine göre oldukça yüksektir (Tablo 4.9). Başka bir ifadeyle, organik madde konsantrasyonunun yüksek olduğu hamsu için (KOİ : 17000>2800 mg/L) hız sabiti k_2 daha küçüktür. Bu sonuç sorpsiyon prosesinin kemisorpsiyonla kontrol edildiğini göstermektedir (Vadivelan ve Kumar, 2005; Rengaraj vd., 2007). Başlangıç sorpsiyon hızı h ise başlangıç konsantrasyonunun daha yüksek olduğu hamsuda büyüktür. Bu durum, artan konsantrasyonla kütle transferinin reaksiyonda daha etkin olduğu şeklinde yorumlanabilir. Böylece daha fazla organik madde daha kısa sürede reçinenin yüzeyine ulaşmaktadır (Rengaraj vd., 2007).

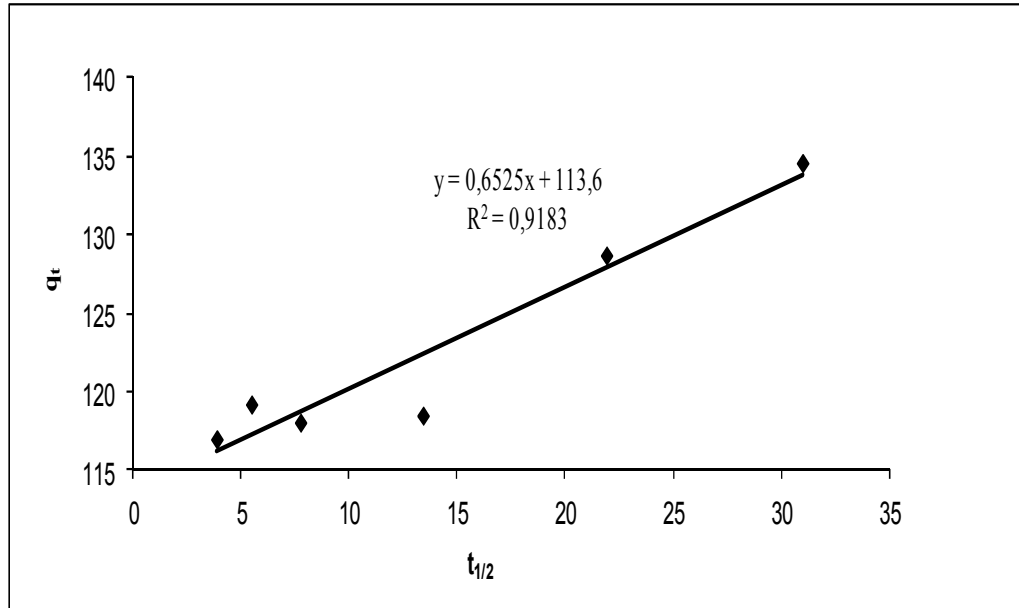
Difüzyon esaslı modellere ait grafikler Şekil 4.34–38, katsayılar ve R^2 değerleri Tablo 4.10'dadır. R^2 değeri hamsu için (0,9775) partikül dışı difüzyonu işaret etmektedir. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu – TAK adsorpsiyonunda için por ve yüzey kütle difüzyonu geçerlidir ($R^2=0,9374$). Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı ($D= 2,95 \cdot 10^{-9}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için öngörülen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chazapoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç, Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir.

Tablo 4.9 Reaksiyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler

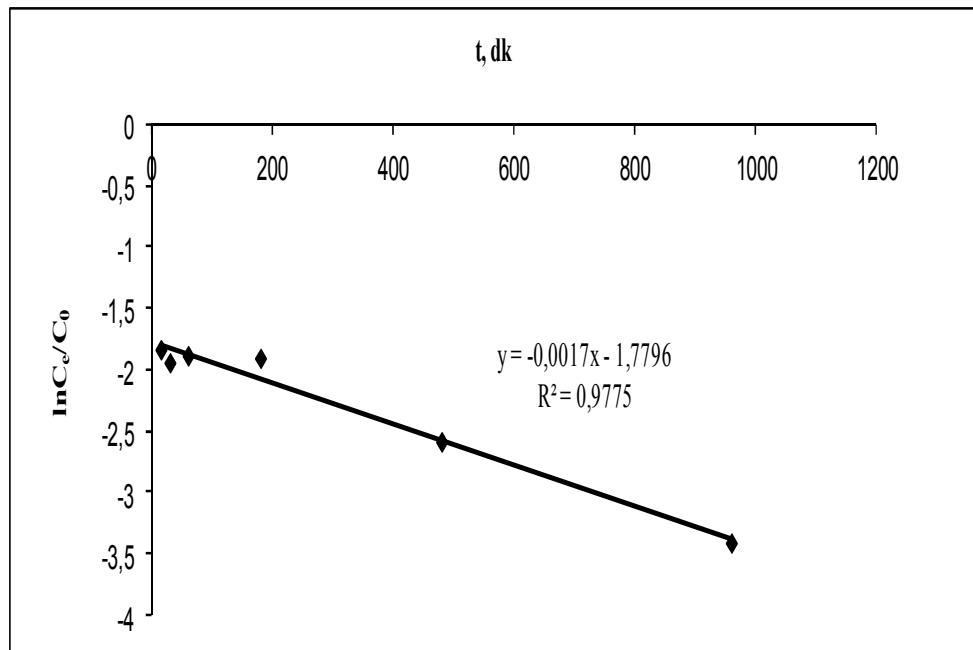
| Reaksiyon esaslı kinetik modeller | Parametreler | Hamsu | Fenton Oksidasyonu Sonrası Atıksu |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Lagergren Yalancı Birinci Derece | Q_{den} Q_{hes} k_1 R^2 | 134,7 26,98 $5,3 \cdot 10^{-3}$ 0,9113 | 4,4 0,66 $2,76 \cdot 10^{-3}$ 0,7491 |
| Tip 1 Yalancı İkinci Derece | Q_{den} Q_{hes} k_2 h R^2 | 134,7 135,14 $6,72 \cdot 10^{-4}$ $6,1 \cdot 10^{-5}$ 0,9992 | 4,4 4,37 0,0262 $0,34 \cdot 10^{-5}$ 0,9997 |
| Tip 2 Yalancı İkinci Derece | Q_{den} Q_{hes} k_2 h R^2 | 134,7 126,58 0,0055 0,0038 0,3934 | 4,4 4,55 0,0213 0,0021 0,8287 |
| Tip 3 Yalancı İkinci Derece | Q_{den} Q_{hes} k_2 h R^2 | 134,7 132,07 $1,99 \cdot 10^{-3}$ $5,23 \cdot 10^{-4}$ 0,3934 | 4,4 4,77 0,0161 $1,24 \cdot 10^{-3}$ 0,8287 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | Q_{den} Q_{hes} k_2 h R^2 | 134,7 132 0,002 $5,28 \cdot 10^{-4}$ 0,4136 | 4,4 4,55 0,019 $1,68 \cdot 10^{-3}$ 0,6701 |
| Tip 5 Yalancı İkinci Derece | Q_{den} Q_{hes} k_2 h R^2 | 134,7 21,83 0,0002 $8,7 \cdot 10^{-7}$ 0,9153 | 4,4 0,51 0,0067 $2,3 \cdot 10^{-3}$ 0,6312 |

Tablo 4.10 Difüzyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler

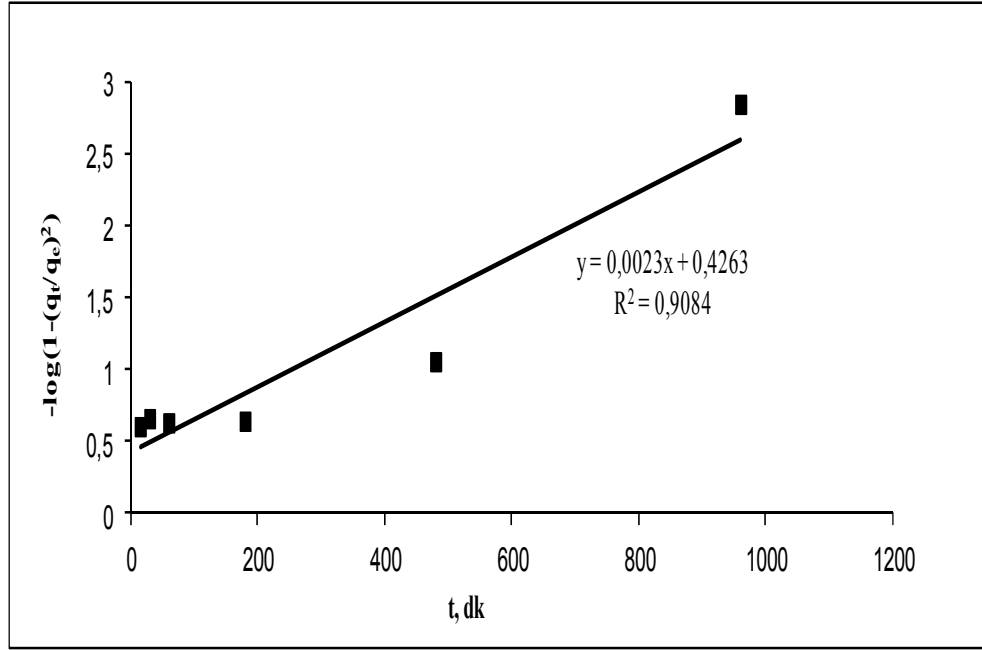
| Difüzyon esaslı kinetik modeller | Parametreler | Hamsu | Fenton oksidasyonu sonrası atıksu |
|----------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Partikül dışı difüzyon | k_f R^2 | 0,052 0,9775 | $3,06 \cdot 10^{-3}$ 0,8859 |
| Partikül içi difüzyon | k_t R^2 | 0,6525 0,9183 | 0,0129 0,8684 |
| Por ve yüzey kütle difüzyonu | D R^2 | $7,55 \cdot 10^{-9}$ 0,9084 | $2,95 \cdot 10^{-9}$ 0,9374 |



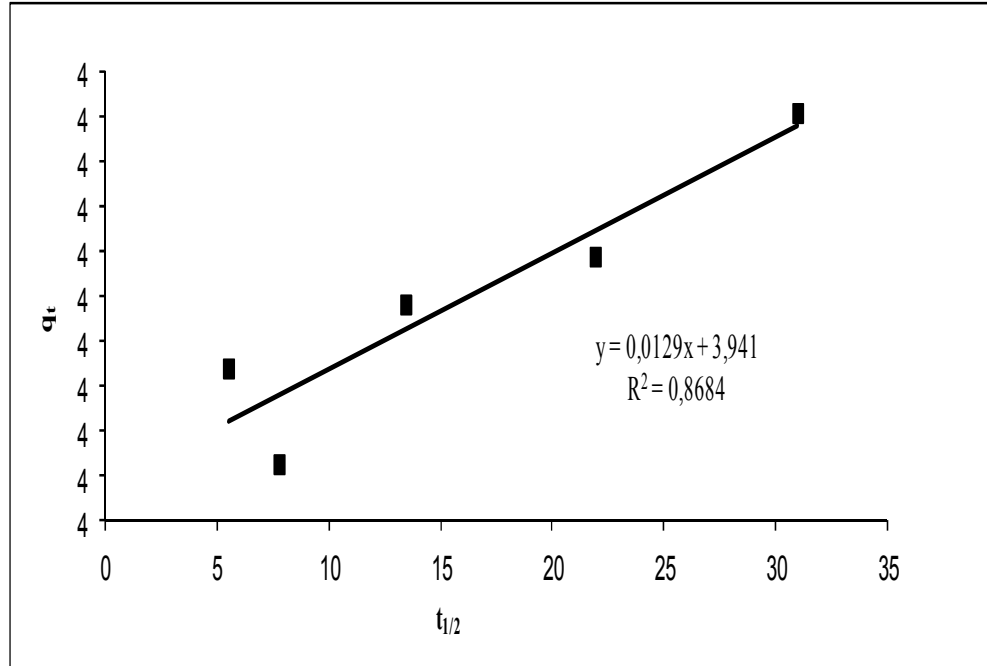
Şekil 4.34 Hamsu için Partikül İçi Difüzyon



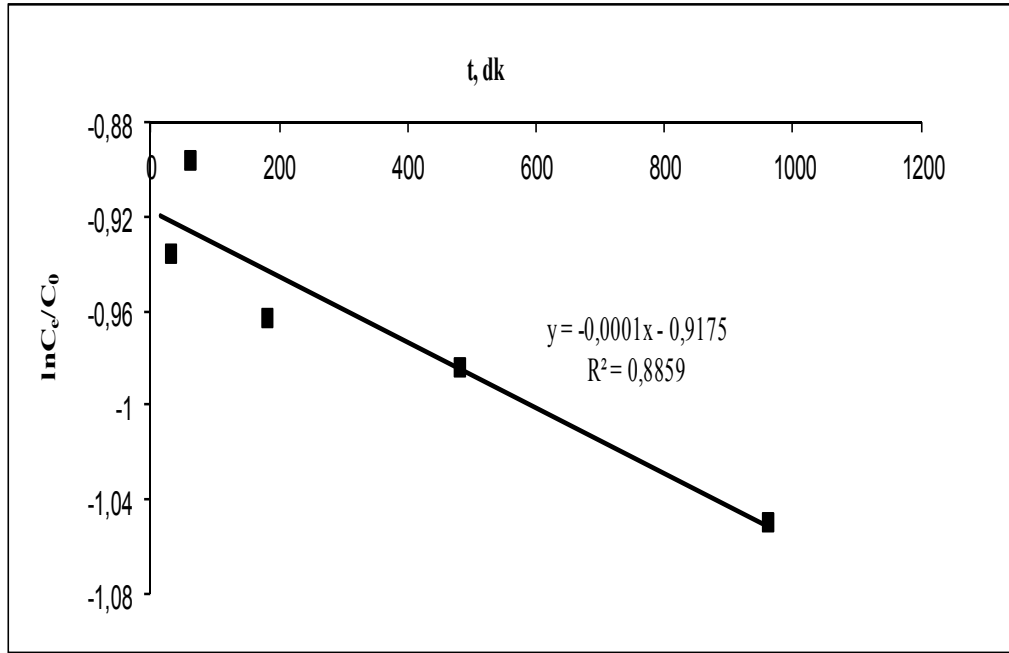
Şekil 4.35 Hamsu için Partikül Dışı Difüzyon



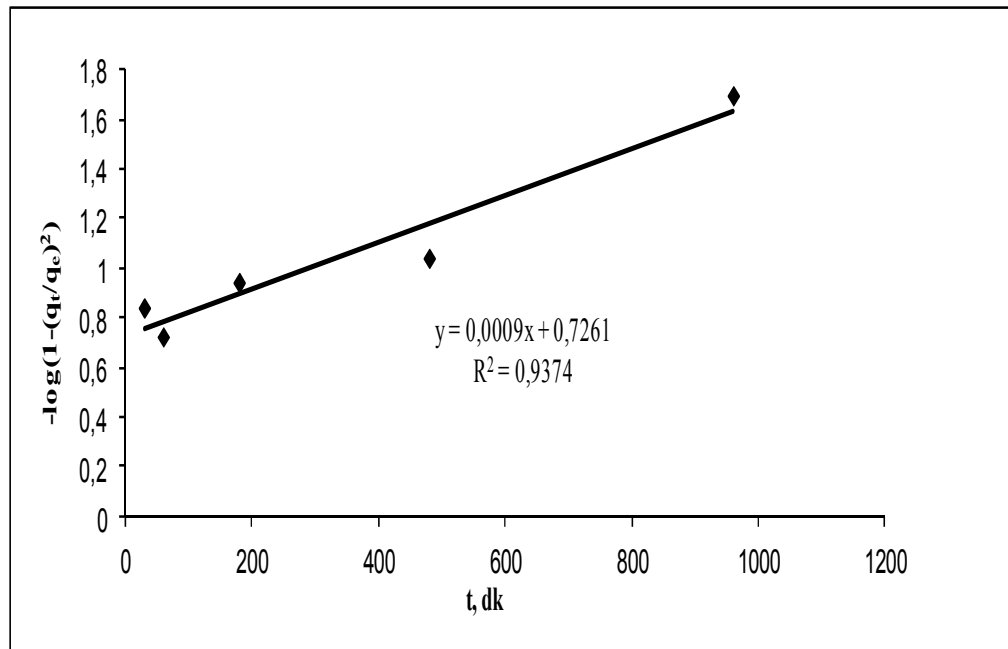
Şekil 4.36 Hamsu için Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu



Şekil 4.37 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Partikül İçi Difüzyon



Şekil 4.38 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Partikül Dışı Difüzyon

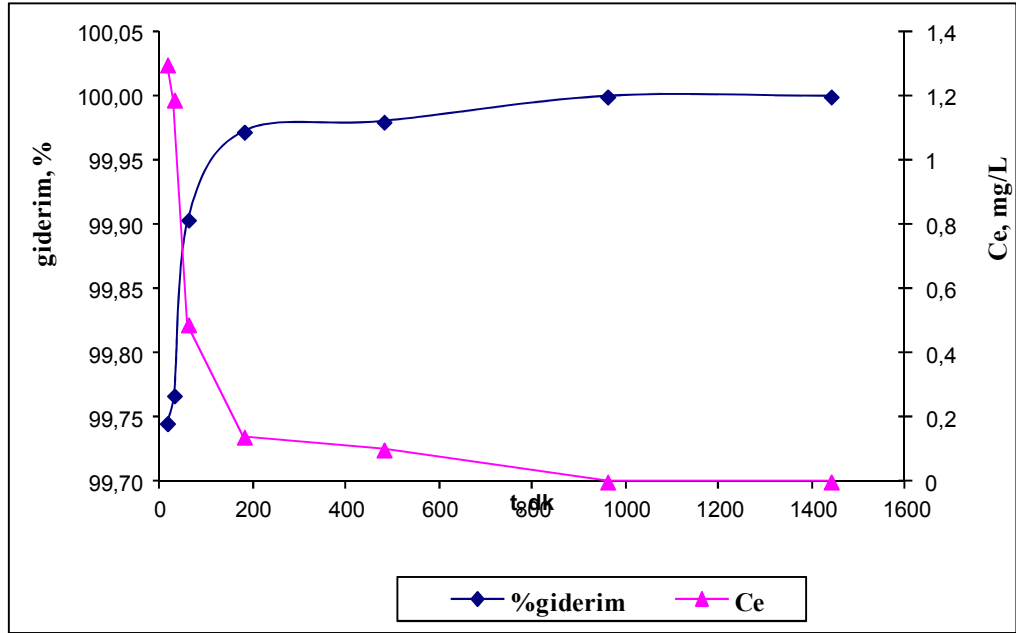


Şekil 4.39 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Por ve Yüzey Kütle Difüzyonu

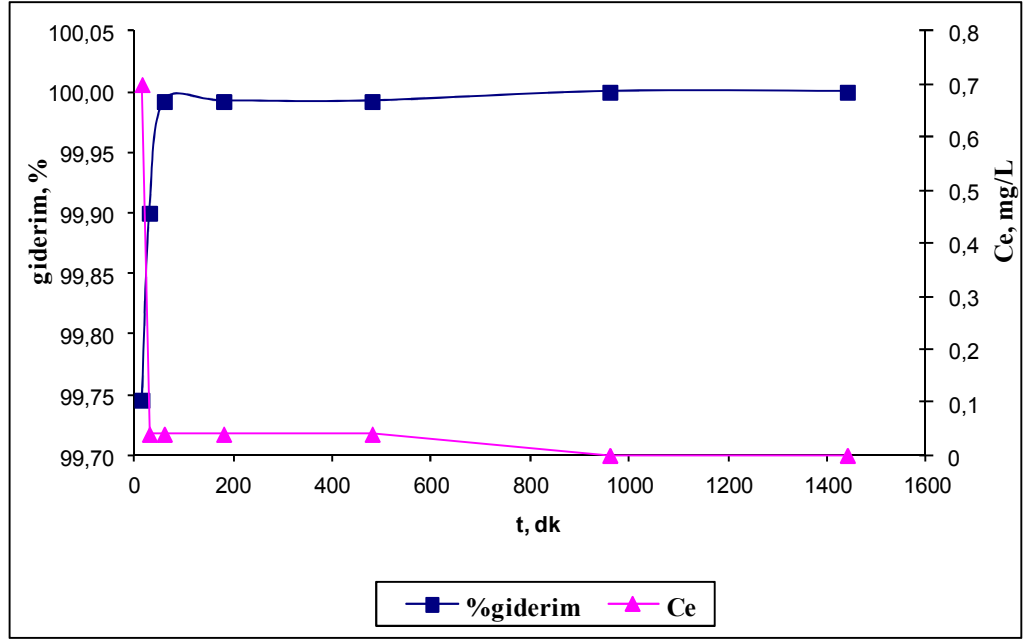
4.4.5 Etodolak giderimi

Adsorpsiyon deneyinde hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun etodolak giderimleri incelenmiştir. 0,45 g adsorban miktarı esas alınarak belirli zaman aralıklarında (15, 30, 60, 180, 480, 960, 1440 dk) etodolak analizleri yapılarak giderim verimleri saptanmıştır.

Şekil 4.40'da görüldüğü gibi adsorpsiyon sonrasında hamsuda 15 dk'nın sonunda etodolak konsantrasyonu 1,3 mg/L iken 960 dk sonunda % 100 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.40'da görüldüğü gibi adsorpsiyon sonrasında fenton oksidasyonu sonrası atıksuda 960 dk sonunda %100 giderim verimi (toplam giderim) elde edilmiştir.



Şekil 4.40 Hamsuyun TAK ile adsorpsiyonunun etodolak giderimi



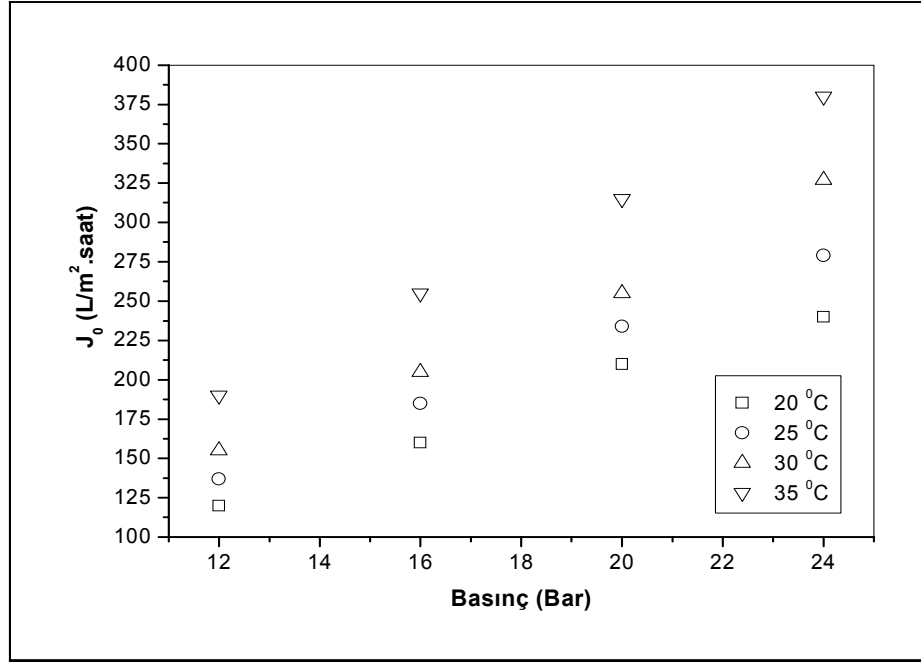
Şekil 4.41 Fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun TAK ile adsorpsiyonunda etodolak giderimi

4.5 MEMBRAN PROSESİ

Deneyler basınç: 12 bar, pH=7 ve T:25 °C filtrasyon koşullarında yürütülmüştür. 180 dk süren deneylerde toplam 3L atıksu kullanılmıştır. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu ve ham atıksu olmak üzere iki ayrı membran deneyi yapılmıştır. Proses performansının değerlendirilmesi için KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak giderim verimleri takip edilmiştir.

4.5.1 Nanofiltrasyon Membranının Saf Su Akılarının Belirlenmesi

Membranlar ile çalışmaya başlamadan önce, membranın gözeneklerini açmak, membranı kararlı hale getirmek ve normal işletme şartlarına hazırlamak için ürün bilgilerinde verilen maksimum basınç değerlerinde membranlardan saf su geçirilmiştir. Süzüntü akısının sabit hale gelmesi nanofiltrasyon membranı FM NP010 için yaklaşık 2 saat sürmüştür. Bu işlemden sonra membranların farklı basınç ve sıcaklık değerlerinde saf su akıları (J_0) belirlenmiştir.

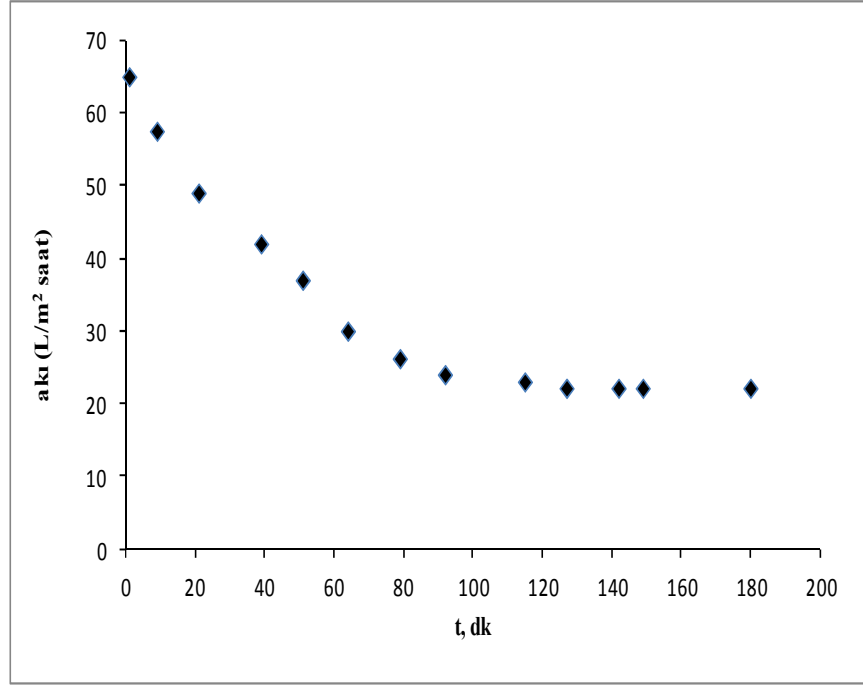


Şekil 4.42 FM NP010 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi

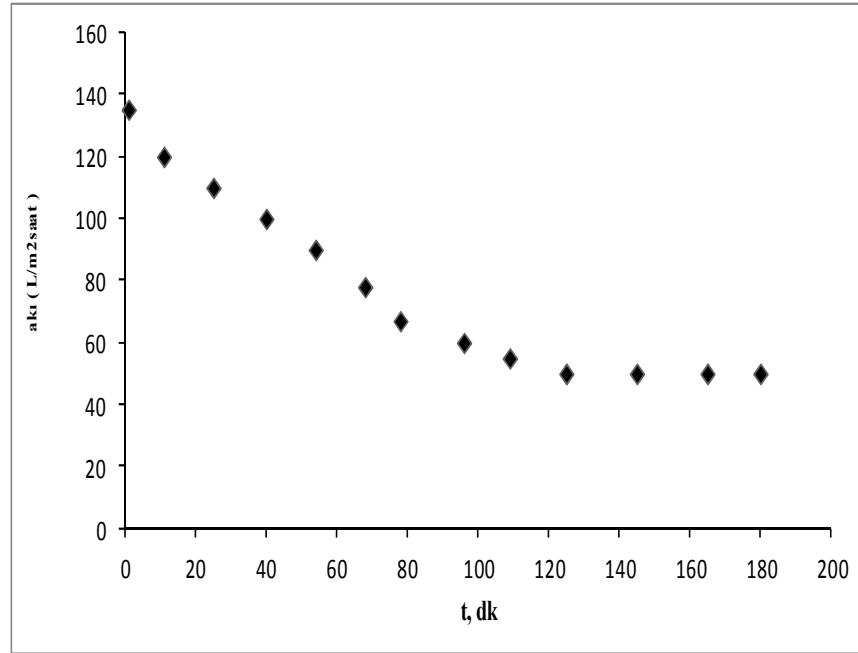
4.5.2 Akı-Zaman Grafikleri

Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun akı grafikleri Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de verilmiştir. Şekil 4.43'te görüldüğü gibi hamsu ile çalışılırken akı, 120. dk'ya kadar hızlı bir azalma göstermiş, daha sonra yavaş yavaş sabitlenmeye başlamıştır (22,1 L/m².saat). Deney 65 L/m².saat akıyla başlamış, 22,1 L/m².saat akıyla bitmiştir. Saf su akısına göre toplam akı kaybı yaklaşık %84 dür. Deney sonunda hamsuda % 5,9 KOİ giderimi, % 93 SAK₂₅₄ giderimi ve % 99,45 etodolak giderimi gözlenmiştir.

Şekil 4.44'de görüldüğü gibi fenton oksidasyonu sonrası atıksu için akı, 125. dk'ya kadar hızlı bir azalma göstermiş, daha sonra yavaş yavaş sabitlenmeye başlamıştır (50 L/m².saat). Deney 135,225 L/m².saat akıyla başlamış, 50 L/m².saat akıyla bitmiştir. Saf su akısına göre toplam akı kaybı % 63,5 olarak bulunmuştur. Akı kaybı hamsu ile yapılan nanofiltrasyon çalışmasına göre yaklaşık %20 daha azdır. Deney sonunda %33 KOİ giderimi ve %36 SAK₂₅₄ giderimi sağlanmıştır. Toplamda ise Fenton+membran prosesi ile % 87,6 KOİ giderimi, % 95,5 SAK₂₅₄ giderimi ve %100 etodolak giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.43 Hamsu için akının zamanla değişimi



Şekil 4.44 Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için akının zamanla değişimi

4.6 FTIR SPEKTRUMLARI

FTIR karakterizasyonu, membranın ve aktif karbonun atıksu ile etkileşimlerini incelemek ve membran ve aktif karbon yüzeyindeki kimyasal bağların değişimlerini belirlemek için yapılmıştır. Analizler temiz membran ve aktif karbon örneklerinde ve atıksu ile membran/aktif karbon denemeleri gerçekleştirildikten sonraki örneklerde yapılmıştır.

4.6.1 Aktif Karbon FTIR Spektrumları

Şekil 4.45 ve 4.46'da işlem görmemiş aktif karbonun FT-IR spektrumu ve hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile gerçekleştirilmiş olan aktif karbon adsorpsiyonundan sonra elde edilen FTIR spektrumları verilmiştir. İşlem görmemiş aktif karbonun FT-IR spektrumunda şu karakteristik bantlar görülmüştür: 3423 cm^{-1} , 1996 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1} .

3500 cm^{-1} civarında (3423 cm^{-1}) görülen geniş bant karboksilik ve fenolik grupların O-H gerilme modunu göstermektedir (Mahalakshmy ve diğ., 2009, Sricharoenchaikul ve diğ., 2007). $1590\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bantlar (1555 cm^{-1}) aktif karbon gibi karbonlu maddelerde genellikle bulunan büyük aromatik iskeletteki halka titreşimini göstermektedir. 1463 cm^{-1} deki bant ise piron ve aromatik grupların varlığına işaret etmektedir (Sun ve Tomkinson, 2001). 1087 cm^{-1} deki geniş bant; alkol, fenol ve karboksil grupların C-O gerilmesi ve O-H bükülme modlarına işaret eder. (Mahalakshmy ve diğ., 2009).

Hamsu ile gerçekleştirilen işlemde sonra 3780 cm^{-1} bandı ortaya çıkmıştır. $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında olan bu yeni bant aktif karbon yüzeyinde organik madde kaynaklı bir kirlenmenin söz konusu olabileceğini gösterir (Dean, 1999). Buna karşın daha düşük organik madde içeriği olan fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile gerçekleştirilen aktif karbon adsorpsiyonuna ait FTIR spektrumunda bu bant oluşmamıştır. Ancak işlem görmemiş aktif karbondaki 3423 cm^{-1} de görülen geniş bant fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem sonrası 3401 cm^{-1} 'e kaymıştır. Aynı şekilde 1555 cm^{-1} deki bant hamsu ile işlemde sonra 1566 cm^{-1} 'e kayarken fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlemde sonra kayma daha az olmuştur (1559 cm^{-1}). En belirgin değişiklik 1087 cm^{-1} deki geniş bantın hem hamsu hem de fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem sonrası 1100 cm^{-1}

civarına kayması ve şiddetinin artmasıdır. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem sonrası 610-615 cm^{-1} civarında yeni bir bant görülmüştür.

4.6.2 Membran FTIR Spektrumları

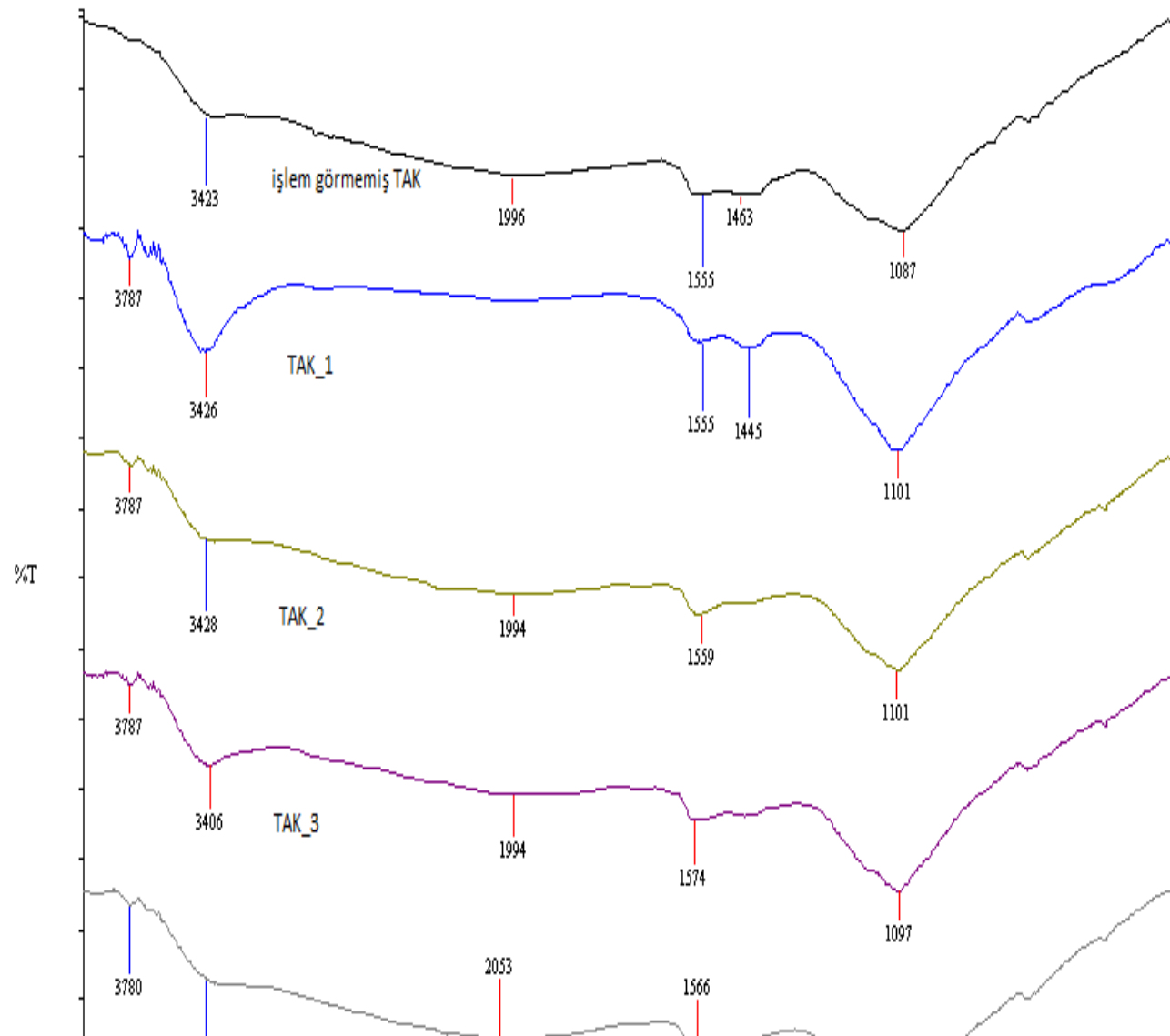
FM NP010, PES malzemeden yapılmış bir membran olup orijinal FTIR spektrumunda şu karakteristik bantlar görülmüştür: 3310 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 924 cm^{-1} , 871 cm^{-1} , 837 cm^{-1} , 717 cm^{-1} ve 699 cm^{-1} . (Şekil 4.47)

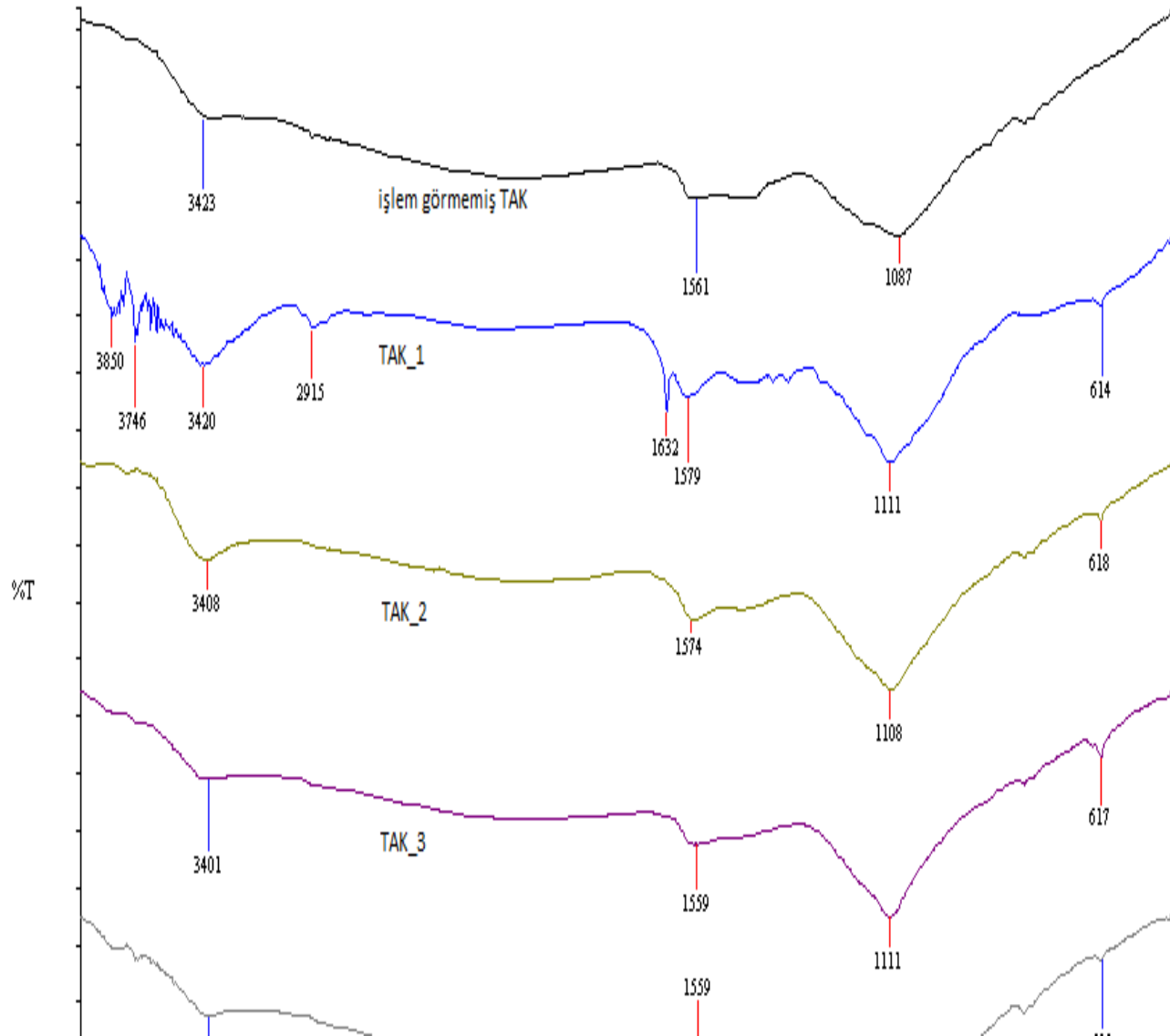
Temiz FM NP010 membranın FTIR spektrumunda 3000 - 3600 cm^{-1} aralığında 3310 cm^{-1} bandı görülmektedir. Bu bant hidroksil fonksiyonel grubunu temsil etmektedir. Bu bölgede O-H gerilme bandı S=O gruplarına bağlanmış hidrojen bağı olarak tanımlanabilir (Adham et al., 2006; Wei et al., 2010). 2935 cm^{-1} 'deki bant C-H gerilme titreşimine bağlanabilir. (Adham et al., 2006). 1655 ve 1577 cm^{-1} pikleri PES membranın aromatik özelliğini ifade eder (Belfer et al., 2000). 1485 cm^{-1} 'deki pik C-S gerilimini işaret eder. 1412 cm^{-1} piki de aromatik halkadaki C-C gerilmesidir (Song ve diğ.). 1239 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı SO^2 grubunun titreşimine bağlanabilir. 1150 cm^{-1} bandı ise C-O-C titreşimini ifade eder (Arkhangelsky et al., 2007). Temiz membran FTIR spektrumunda C-O-C bağ gerilmesi ayrıca 1104 cm^{-1} bandında görülebilir. 1037 cm^{-1} bant S=O grubu gerilmesine aittir. Aromatik C-H düzlem dışı bağlanmasından kaynaklanan bantlar ise 717 ve 871 cm^{-1} arasında görülebilir. Aromatik düzlem içi C-H bağı ise 924 cm^{-1} 'de görülmektedir (Dean, 1999).

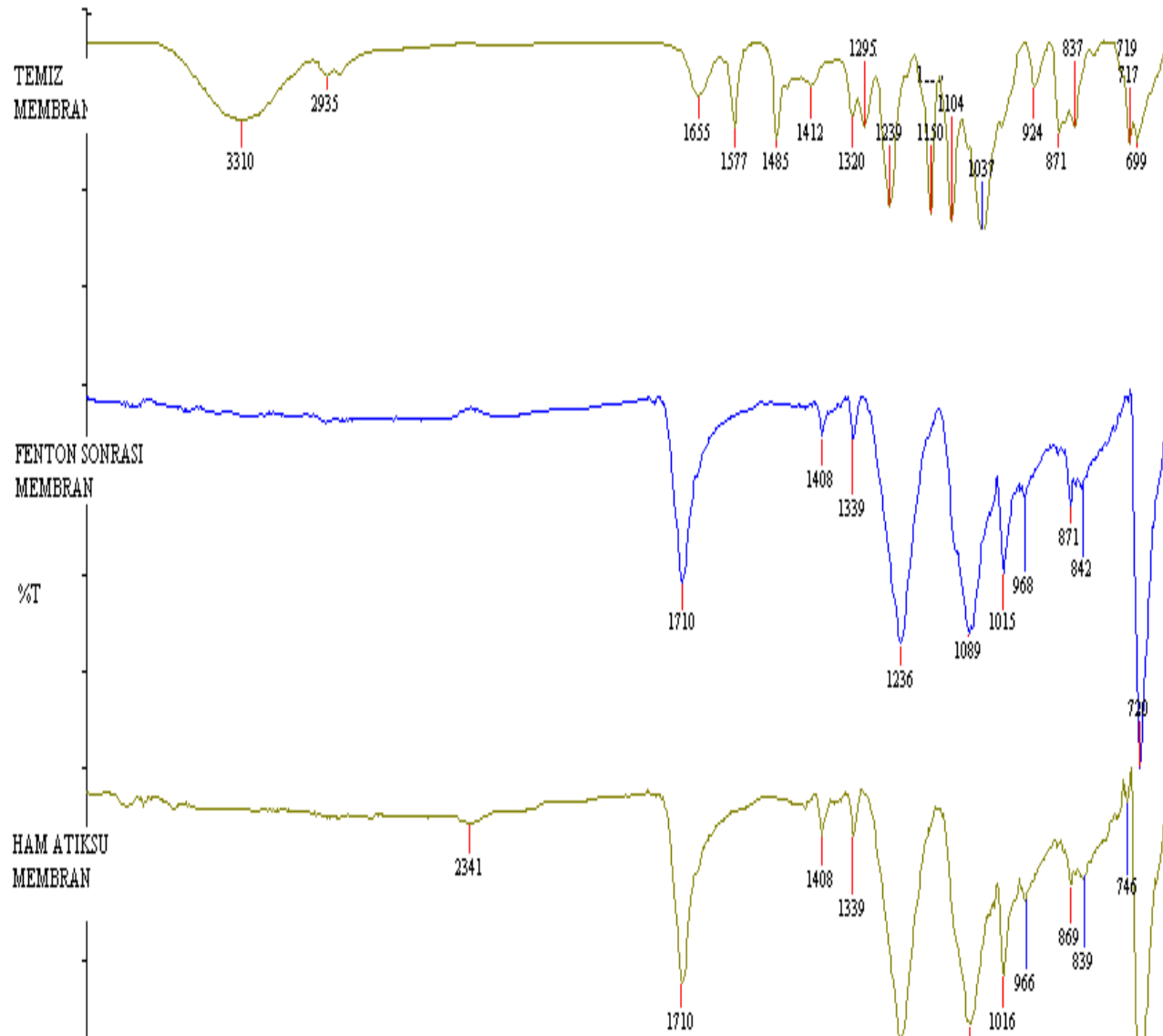
Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu geçirilmiş kirlenmiş membranlara ait FTIR spektrumlarında temiz membran spektrumuna göre büyük farklılıklar görülmektedir. Arıtım işleminden sonra kaybolan bantlar şu şekildedir: 3310 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 924 cm^{-1} ve 699 cm^{-1} . Aynı zamanda yeni bantlar ortaya çıkmıştır: 1710 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} , 968 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 746 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} . (Şekil 4.47).

2500–4000 cm^{-1} aralığında yeni bir belirgin bant olmaması membran yüzeyinde kirlenmenin inorganik olabileceği anlamına gelmektedir. Membran yüzeyinde organik

madde kaynaklı bir kirlenmenin söz konusu olabilmesi için bu bant aralığında belirgin pikler görülmesi gerekirdi (Dean, 1999). Her iki atıksu için yeni oluşan 1710 cm^{-1} bandı oldukça şiddetlidir. 1412 cm^{-1} bandı 1408 cm^{-1} e kaymış ve şiddeti artmıştır. Aynı şekilde 1320 cm^{-1} bandı 1339 cm^{-1} e kaymış ve ve şiddeti artmıştır. S=O gerilmesi bandı 1239 cm^{-1} her iki adsorpsiyon işlemi sonrasında çok az bir kayma göstermiştir ancak şiddeti artmıştır. $1015/1016\text{ cm}^{-1}$ bandı membran filtrasyonu sonrası her iki atıksu için de ortaya çıkmıştır. Membran filtrasyonundan sonra açığa çıkan bir başka bant ise $1087/1089\text{ cm}^{-1}$ bandıdır. Bu bant, $1040-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır ve SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonları için karakteristiktir (Wei ve diğ., 2010). Kalsiyum tuzları membran yüzeyindeki esas kirlenme olabirler (Dean, 1999). $966/968\text{ cm}^{-1}$ ve $720/718\text{ cm}^{-1}$ bantları da membran filtrasyonundan sonra ortaya çıkmıştır.







TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, bir ilaç fabrikasının ilaç aktif madde üretimi (etodolak) sonucunda ortaya çıkan proses atıksuyunun İOP ile arıtılarak, ilaç aktif madde ve organik madde gideriminin izlenmesi, en uygun arıtım yönteminin araştırılması esas alınmıştır. Deneysel çalışmalar KOİ, SAK₂₅₄ ve etodolak giderimi üzerinden yürütülmüş olup, en fazla organik madde gideriminin gerçekleştiği İOP olan fenton oksidasyonuna ek olarak, atıksuyun KOİ deşarj limitlerini sağlamaması nedeniyle adsorpsiyon ve membran denemeleri yapılmıştır.

Çalışmanın birinci kısmında, en uygun İOP tekniğini belirlemek üzere fenton (Fe²⁺/H₂O₂), ozon (O₃), ozon + hidrojenperoksit (O₃+H₂O₂), UV oksidasyonu ve UV + hidrojenperoksit (UV+H₂O₂) denemeleri yapılmıştır:

Fenton denemeleri pH=3 ve 25°C de gerçekleştirilmiştir. Optimum FeSO₄ ve H₂O₂ dozunda (Fe²⁺:H₂O₂ = 1:40) elde edilen %84 KOİ giderimine karşılık etodolakin neredeyse tamamı giderilirken (%99,86), SAK₂₅₄'de ise %95,2 giderim sağlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde KOİ gideriminde yaklaşık değerler görülmüştür (Aydın ve diğ., 2002, Tekin ve diğ., 2006). Martinez ve diğ. (2003) ise yüksek KOİ yüküne sahip ilaç atıksuyunda fenton ile oksidasyon sonucunda orta derecede KOİ giderim verimi (%56,2) elde etmişlerdir. Arslan Alaton ve Dogruel (2004), pH 3 değerinde Fe²⁺/H₂O₂ ile penisilini 40 dakikada tamamen giderebilmişler ancak KOİ de yalnızca %61 giderim sağlayabilmişlerdir.

Ozon denemeleri üç değişik pH da (pH=3, pH=7, pH=10) 25°C de gerçekleştirilmiştir. Tek başına ozon uygulanan çalışmalarda pH=7 de %59 KOİ giderimi elde edilebilmiştir. pH=3'te % 24 KOİ giderimi gözlenirken, pH =10'da %15 KOİ giderimi elde edilebilmiştir. pH =7 de etodolak ilk 15 dk'da tamamen giderilirken 120 dk sonunda SAK₂₅₄ ise %97 oranında azalmıştır. Literatürde de ilaç aktif maddesi içeren atıksularda KOİ giderimi düşük-orta düzeydedir. Önceki çalışmalar incelendiğinde

pH=7'de %68-88 arasında KOİ giderimlerin olduğu (Balcıoğlu ve diğ., 2002) görülmüştür. Balcıoğlu ve Ötcer (2005) tarafından penisilin içeren atıksu ile yapılan çalışmada da %69 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aynı araştırmacılar, Balcıoğlu ve Ötcer (2003), antibiyotikler ile yaptıkları ozon denemelerinde %71–82 KOİ giderimi elde ederken SAK₂₅₄ için farklı antibiyotikler için farklı sonuçlar elde etmişlerdir (%25–95). Arslan-Alaton ve Dogruel (2004) ise ozonlama ile penisilin formülasyon atıksuyunda %49 KOİ giderimi sağlamışlardır. Arslan-Alaton ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise ozonlama ile KOİ giderimi %30 olarak belirtilmiştir. Bin ve Sobera-Madej (2012), de antibiyotik ekstraksiyon ünitesi çıkış suyunda 56 g/L ozon dozunda oldukça düşük bir KOİ giderimi elde etmişlerdir (%26). Bazı ilaç aktif maddeleri için %50 civarında giderimler görülmesine rağmen (Ternes ve diğ., 2003) genel olarak çoğu çalışmada %90'dan fazla bulunmuştur (Deegan, 2011).

Ozon+H₂O₂ denemeleri ise 5 farklı H₂O₂ dozu (0,1–2 M) kullanılarak 25°C ve pH=7 de gerçekleştirilmiştir. 0,1 M H₂O₂ ilavesiyle KOİ değeri 14000 mg/L'ye düşmüş (% 18 KOİ giderimi), 0,25 M H₂O₂ ilavesiyle tekrar 17000 mg/L'ye yükselmiştir. Artan dozlarda KOİ giderimi gözlenememiş hatta KOİ değerleri H₂O₂ nedeniyle artmıştır. Ozon sarfiyatları incelendiğinde, artan H₂O₂ dozları ile harcanan ozon miktarının da azaldığı görülmüştür. 120 dk'lık deneyler sonunda etodolakın % 100 giderildiği görülürken, SAK₂₅₄ giderimi 0,1 M H₂O₂ dozunda %28,5 olarak bulunmuştur. H₂O₂ ilavesi ozon prosesine katkı sağlamamıştır. Penisilin formülasyonu atıksularının arıtımında Arslan-Alaton ve diğ. (2004) ozon prosesine H₂O₂ ilavesi ile KOİ gideriminin %30'dan %76'a yükselttiklerini belirtmişlerdir. Balcıoğlu ve Ötcer (2005) tarafından penisilin içeren atıksu ile yapılan çalışmada KOİ gideriminin %69'dan %90'a arttırıldığı ifade edilmiştir. Ancak Çokgör ve diğ. (2006) ve Bin ve Sobera-Madej tarafından antibiyotikler ile yapılan Ozon+H₂O₂ ile ozonlamaya ek olarak çok düşük KOİ giderimi artışları belirtilmiştir. Aynı şekilde Ternes ve diğ. (2003) de evsel atıksudan çeşitli ilaç aktif maddelerinin giderimini araştırdıkları çalışmalarında H₂O₂ ilavesinin etkisiz olduğunu göstermişlerdir.

Ozon prosesine aktif karbon etkisini araştırmak üzere 4 L atıksuya 20 g TAK ilave edilerek ozon deneyi gerçekleştirilmiştir. 120 dk sonunda KOİ giderim verimi %59 olarak bulunmuştur. SAK₂₅₄ gideriminde bir değişim elde edilememiştir (%97). Aktif

karbon ilavesi ozon prosesine katkı sağlamamıştır. İkili kombinasyonda KOİ gideriminde değişiklik olmadığı için etodolak ölçümleri yapılmamıştır. Ancak Beltran ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada ozon prosesine aktif karbon ilavesi ile ilaç aktif maddesi diklofenağın daha kısa sürede parçalandığını ortaya koymuşlardır.

UV denemeleri iki değişik dalga boyunda (254 nm ve 370 nm) ve iki değişik pH da (pH=3 ve 7) gerçekleştirilmiştir. KOİ ve SAK₂₅₄ parametreleri takip edilerek uygun dalga boyu seçilmiştir. 254 nm'de pH=7'te KOİ giderimi % 12 gibi düşük bir değerde kalırken, pH=3'te temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür ve % 65'lik bir KOİ giderimi elde edilmiştir. pH=3'te 120 dk sonunda %84 SAK₂₅₄ giderimi elde edilirken pH=7 de %65 giderim elde edilmiştir. SAK₂₅₄ giderimlerinin KOİ giderimlerinden yüksek çıkmasının sebebi UV oksidasyon prosesi ile aromatik bileşiklerin daha iyi oksitlenmesidir. KOİ ve SAK₂₅₄ giderimlerine göre 254 nm dalgaboyu için uygun pH=3'tür, etodolak gideriminin ise her iki pH'ta da % 100 olduğu görülmektedir.

370 nm'de her iki pH için de KOİ giderimi olmamıştır. pH=3'te 120 dk sonunda %24 SAK₂₅₄ giderimi elde edilirken pH=7 de %28 giderim elde edilmiştir. SAK₂₅₄ giderimlerine göre 370 nm dalgaboyu için uygun pH=7'dir. Ayrıca her iki pH'da da %97 etodolak giderimi olduğu görülmektedir. Yuan ve diğ. (2009), çeşitli ilaç aktif maddeleri için UV-A ve UV-C ışın kaynaklı lambalar ile çalışmalar yapmış ve %6-96 arasında ilaç aktif madde giderimleri elde etmiştir. Arslan-Alaton ve Dogruel (2004) tek başına 254 nm UV oksidasyonu ile penisilin formülasyonu atıksuyunda KOİ giderimi elde edememişlerdir. Bin ve Sobera-Madej (2012), pH 3, 6 ve 10'da yaptıkları 254 nm UV oksidasyonunda en iyi sonucu pH 3' de elde etmişlerdir. Bu çalışmada da bizim çalışmamıza benzer şekilde farklı KOİ, TOK ve SAK₂₅₄ giderimleri bulunmuştur (pH 3 için sırasıyla: %80, %80 ve %50).

UV+H₂O₂ denemelerinde 254 nm ve 370 nm olmak üzere iki farklı dalga boyunda ve her dalga boyu için UV prosesinin tek başına en iyi sonucu verdiği pH'ta (254 nm için pH=3 ve 370 nm için pH=7) deneyler yürütülmüştür. 0,1 M H₂O₂ ilavesinin SAK₂₅₄ ve etodolak giderimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. H₂O₂ ilavesi ile SAK₂₅₄ giderimi için yeterli sonuç alınamamıştır. 120 dk sonunda yalnızca % 20 giderim gerçekleşmiştir. Bu

değer H_2O_2 ilavesinin katkı sağlamaktan ziyade organik madde içeriğini arttırdığını göstermektedir. Bin ve Sobera-Madej (2012) de antibiyotik içeren bir atıksuda $UV_{254}+H_2O_2$ ile %100 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Buna karşın Arslan-Alaton ve Dogruel (2004) $UV_{254}+H_2O_2$ ile penisilin formülasyonu atıksuyunda yalnızca %22 KOİ giderimi sağlayabilmişlerdir. 370 nm için en uygun pH'da çalışılmış (pH=7) ve 0,1 M H_2O_2 ilavesinin SAK_{254} ve etodolak giderimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. H_2O_2 ilavesi ile SAK_{254} giderimi için yeterli sonuç alınamamıştır. 120 dk sonunda yalnızca %27 giderim gerçekleşmiştir. Etolak giderimi ise %97'den % 100'e çıkmıştır.

UV + H_2O_2 prosesi ile ilaç aktif madde giderimi çalışmalarında literatürde oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. Andreozzi ve diğ. (2003) asetaminofen ile yaptıkları çalışmada %40 giderim verimi etmiştir. Ancak Rosenfeldt ve Linden (2004) ve Benotti ve diğ. (2009) hormonların da dâhil olduğu pek çok ilaç aktif maddesi için %95–98'ten büyük giderim verimlerini rapor etmiştir.

H_2O_2 ilavesinin gerek ozon gerekse UV oksidasyonunda katkı sağlayamamasının nedeninin atıksuyun klorür içeriği olduğu düşünülmektedir. Penru ve diğ. (2012), 31 g/L NaCl ($\approx 19gCl^- /L$) varlığında klorürün -özellikle asidik pH değerlerinde- UV+ H_2O_2 prosesinde hidroksil radikallerini tükettiğini göstermişlerdir. Atıksuyumuzda mevcut 27,9 g/L klorür konsantrasyonunun da aynı etkiyi gösterdiği ortadadır.

İlaç aktif madde (etodolak) analizleri yapılan atıksuda büyük oranda etodolak giderimi olduğu gözlenmiş fakat İOP ile elde edilen KOİ gideriminin deşarj limitlerini sağlayamaması nedeniyle çalışmanın ikinci kısmında en iyi KOİ gideriminin bulunduğu fenton prosesine ilave olarak membran ve adsorpsiyon prosesleri denenmiştir.

Membran denemeleri ham su ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile yürütülmüştür. Deneyler FM NP010 nanofiltrasyon membranı kullanılarak 12 bar basınçta, pH=7 de, 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Hamsu ile çalışılırken akı, 120. dk'ya kadar hızlı bir azalma göstermiş, daha sonra yavaş yavaş sabitlenmeye başlamıştır. Deney 65 L/m².saat akıyla başlamış, 22,1 L/m².saat akıyla bitmiştir. Saf su akısına göre toplam akı kaybı yaklaşık %84 dür. Deney sonunda hamsuda % 5,9 KOİ giderimi, % 93 SAK_{254} giderimi ve % 99,45 etodolak giderimi gözlenmiştir. Zhu ve diğ., (2003), NF membranlarıyla KOİ de %60'ın üzerinde giderim elde ederken ilaç aktif maddesini 220 mg/L'den 194

mg/L'ye konsantre etmişlerdir. Tek başına NF ile Real ve diğ. (2012) amoksisilin, metoprolol ve naproksen ilaç aktif maddeleri için %90 civarında giderimler elde etmişlerdir.

Fenton oksidasyonu sonrası atıksu için akı, 125. dk'ya kadar hızlı bir azalma göstermiş, daha sonra yavaş yavaş sabitlenmeye başlamıştır. Deney 135,225 L/m².saat akıyla başlamış, 50 L/m².saat akıyla bitmiştir. Saf su akısına göre toplam akı kaybı % 63,5 olarak bulunmuştur. Akı kaybı hamsu ile yapılan nanfiltrasyon çalışmasına göre yaklaşık %20 daha azdır. Deney sonunda %33 KOİ giderimi ve %36 SAK₂₅₄ giderimi sağlanmıştır. Toplamda ise Fenton+membran prosesi ile % 87,6 KOİ giderimi ve % 95,5 SAK₂₅₄ giderimi elde edilmiştir. Membran prosesi KOİ gideriminde yalnızca %3 oranında ilave katkı sağlamıştır. SAK₂₅₄ ve etodolak içinse bu katkı çok daha küçüktür (yaklaşık %0,3).

Adsorpsiyon denemeleri hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile 25°C sıcaklıkta toz aktif karbon (TAK) kullanılarak yapılmıştır. Temas süresi ve adsorban miktarlarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu, 0,045–0,09–0,225–0,45–0,9 g TAK miktarları ile çalkalayıcıda 150 rpm hızla, 25°C'de 15–5760 dk boyunca çalkalanmıştır. 0,45 g adsorban miktarından sonra giderimlerde belirgin bir değişiklik olmadığı için her iki atıksu için de optimum adsorban miktarı 0,45 g olarak belirlenmiştir. 15–5760 dk zaman aralığında optimum temas süresinin belirlendiği denemelerde hamsu ile 0,45 g TAK miktarında ilk 15 dakikada %84 giderime ulaşılmıştır. Tüm TAK miktarlarında 960 dakikadan sonra giderim verimlerinde değişiklik olmadığı görülmüş ve optimum temas süresi %97 giderimin elde edildiği 960 dk olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile çalışıldığında adsorban miktarı arttıkça giderimin arttığı gözükmektedir. Ancak 0,45 ve 0,9 g TAK ilavesi ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. 0,45 g TAK miktarında ilk 15 dakikada %38 giderim görülürken 30. dakikada hızla %61'e çıkmıştır. Tüm TAK miktarlarında 960 dakikadan sonra giderim verimlerinde değişiklik olmadığı görülmüş ve optimum temas süresi %64 giderimin (toplam giderim hamsuya göre: %98,3) elde edildiği 960 dk olarak belirlenmiştir.

Aktif karbon adsorpsiyonu ile hamsuda sadece %7 KOİ giderimi görülmüştür. Esas olarak toz aktif karbonla adsorpsiyon, ön arıtılmış atıksular veya düşük organik yüklü atıksular için önerilmektedir (Deegan ve diğ., 2011). Fenton oksidasyonu sonrası atıksuda ise aktif karbon adsorpsiyonu KOİ gideriminde toplamda yalnızca %2 oranında ilave katkı sağlamıştır. SAK₂₅₄ içinse bu katkı biraz daha fazladır (%3). Etodolak ise hamsuyun aktif karbon adsorpsiyonunda tamamen giderilmiştir. İlaç aktif maddelerinin toz aktif karbon ile adsorpsiyonunun araştırıldığı pek çok çalışmada da %90'dan büyük giderimler ortaya konmuştur (Dutta ve diğ., 1997; Synder ve diğ., 2007, Beltran ve diğ., 2009).

Adsorpsiyon mekanizmasının farklı koşullarda işleyişi izoterm ve kinetik modeller ile araştırılmıştır. Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu için elde edilen izotermelerin Giles sınıflamasına göre S tipi olduğu belirlenmiştir. S tipi izoterm, çözücü (su) ve adsorban molekülleri arasında adsorpsiyon aktif noktaları için kuvvetli rekabet olduğunu gösterir. Adsorbanla adsorbat arasında ise orta şiddette bir etkileşim vardır (Vergili, 2006). Adsorpsiyon mekanizmasını en uygun ifade eden Freundlich izoterm modeli olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich modeline uygunluk göstermesi, ilaç aktif maddesinin (etodolak) adsorpsiyonunda yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin görev aldığını göstermektedir. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu - TAK adsorpsiyonu $n < 1$ değeriyle kemisorpsiyon özelliğindedir. Hamsu - TAK adsorpsiyonu ise $n > 1$ değeriyle hem fiziksel hem de kimyasal sorpsiyondur.

Yüksek R^2 (0,9992 ve 0.9997) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri hem hamsu hem de fenton oksidasyonu sonrası atıksu için Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetiğinin reaksiyon esaslı kinetik modeller arasında en uygun model olduğunu göstermektedir. Yalancı İkinci Derece reaksiyonlarda reaksiyonun hızı aktif yüzey noktası sayısı ile doğru orantılıdır (Ho ve diğ., 1999). Hız sabiti k_2 , fenton oksidasyonu sonrası atıksu-TAK adsorpsiyonu için hamsu - TAK adsorpsiyonuna göre oldukça yüksektir ($262 \cdot 10^{-4} > 6,72 \cdot 10^{-4}$). Başka bir ifadeyle, organik madde konsantrasyonunun yüksek olduğu hamsu için (KOİ : 17000 > 2800 mg/L) hız sabiti k_2 daha küçüktür. Bu sonuç sorpsiyon prosesinin kemisorpsiyonla kontrol edildiğini göstermektedir (Vadivelan ve Kumar, 2005; Rengaraj vd., 2007). Başlangıç sorpsiyon hızı h ise başlangıç konsantrasyonunun daha yüksek olduğu hamsuda büyüktür ($6,1 \cdot 10^{-5} > 0,34 \cdot 10^{-5}$). Bu

durum, artan konsantrasyonla kütle transferinin reaksiyonda daha etkin olduğu şeklinde yorumlanabilir. Böylece daha fazla organik madde daha kısa sürede reçinenin yüzeyine ulaşmaktadır (Rengaraj vd., 2007).

Difüzyon esaslı modeller ele alındığında R^2 değeri hamsu için (0,9775) partikül dışı difüzyonu işaret etmektedir. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu – TAK adsorpsiyonunda için por ve yüzey kütle difüzyonu geçerlidir ($R^2=0,9374$). Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı ($D= 2,95 \cdot 10^{-9}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için öngörülen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chazapoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç, Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir.

Çalışmanın üçüncü kısmında membranın ve aktif karbonun atıksu ile etkileşimlerini incelemek ve membran ve aktif karbon yüzeyindeki kimyasal bağların değişimlerini belirlemek için FTIR karakterizasyonu yapılmıştır.

Hamsu ile gerçekleştirilen TAK adsorpsiyonu sonrasında aktif karbon yüzeyinde çekilen FTIR spektrumunda belirgin değişiklikler görülmüştür. $2500-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan 3780 cm^{-1} bandı aktif karbon yüzeyinde organik madde kaynaklı bir kirlenmenin söz konusu olabileceğini gösterir (Dean, 1999). Buna karşın daha düşük organik madde içeriği olan fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile gerçekleştirilen aktif karbon adsorpsiyonuna ait FTIR spektrumunda bu bant oluşmamıştır. Ancak işlem görmemiş aktif karbondaki 3423 cm^{-1} de görülen geniş bant fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem sonrası 3401 cm^{-1} 'e kaymıştır. Aynı şekilde 1555 cm^{-1} deki bant hamsu ile işlemden sonra 1566 cm^{-1} 'e kayarken fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlemden sonra kayma daha az olmuştur (1559 cm^{-1}). Bu sonuçlar daha düşük organik madde içeriği olan fenton oksidasyonu sonrası atıksuyun aktif karbon yüzeyinde daha az değişikliğe yol açtığını göstermektedir. En belirgin değişiklik 1087 cm^{-1} deki geniş bandın hem hamsu hem de fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem sonrası 1100 cm^{-1} civarına kayması ve şiddetinin artmasıdır. Fenton oksidasyonu sonrası atıksu ile işlem sonrası $610-615 \text{ cm}^{-1}$ civarında yeni bir bant görülmüştür.

Hamsu ve fenton oksidasyonu sonrası atıksu geçirilmiş kirlenmiş membranlara ait FTIR spektrumlarında temiz membran spektrumuna göre büyük farklılıklar görülmektedir.

Arıtım işleminden sonra kaybolan bantlar şu şekildedir: 3310 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 924 cm^{-1} ve 699 cm^{-1} . Aynı zamanda yeni bantlar ortaya çıkmıştır: 1710 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} , 968 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 746 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} . 2500–4000 cm^{-1} aralığında yeni bir belirgin bant olmaması membran yüzeyinde kirlenmenin inorganik olabileceği anlamına gelmektedir. Membran yüzeyinde organik madde kaynaklı bir kirlenmenin söz konusu olabilmesi için bu bant aralığında belirgin pikler görülmesi gerekirdi (Dean, 1999). Her iki atıksu için yeni oluşan 1710 cm^{-1} bandı oldukça şiddetlidir. 1412 cm^{-1} bandı 1408 cm^{-1} e kaymış ve şiddeti artmıştır. Aynı şekilde 1320 cm^{-1} bandı 1339 cm^{-1} e kaymış ve ve şiddeti artmıştır. S=O gerilmesi bandı 1239 cm^{-1} her iki adsorpsiyon işlemi sonrasında çok az bir kayma göstermiştir ancak şiddeti artmıştır. 1015/1016 cm^{-1} bandı membran filtrasyonu sonrası her iki atıksu için de ortaya çıkmıştır. Membran filtrasyonundan sonra açığa çıkan bir başka bant ise 1087/1089 cm^{-1} bandıdır. Bu bant, 1040-1100 cm^{-1} aralığında yer almaktadır ve SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonları için karakteristiktir (Wei, 2010). Kalsiyum tuzları membran yüzeyindeki esas kirlenme ajanlarıdır (Dean, 1999).

Sonuç olarak, KOİ değeri deşarj standartlarına indirilememesine rağmen ilaç aktif maddesi etodolak tüm İOP proseslerinde %100'e yakın giderilmiştir. Çalışmanın amacı olan ilaç aktif madde giderimine ulaşılmıştır. İOP olarak fenton kullanımı ile organik madde yükü azaltılmıştır (%84). Deşarj limitlerini sağlamak üzere fenton oksidasyonunu takiben uygulanan aktif karbon ve membran prosesleri KOİ gideriminde yalnızca % 1–3 oranında ilave katkı sağlamıştır. Sentez ilaç atıksularının aerobik MBR ile arıtımının araştırıldığı Kaya ve diğ., 2010 tarafından yürütülen bir projede tek başına biyolojik arıtma ile %77–80 KOİ giderimi elde edilirken MBR ilavesi ile KOİ giderimi yaklaşık %6 iyileştirilmiştir. Atıksuyun biyolojik arıtmada oluşturduğu toksisitenin tolere edilebilmesi için sisteme aktif karbon ilavesi yapılarak KOİ ve etodolak gideriminde ciddi iyileşmeler elde edilmiştir. Ancak bu çalışmada önemli olan; tek başına veya MBR kullanımı ile ilaç aktif maddesi etodolakin aerobik arıtım ile en fazla %65–81 oranında giderilebilmesidir. Aerobik arıtma; organik madde yükü, toksisite ve ilaç aktif madde gideriminin yetersiz olması nedeniyle sentez ilaç atıksuları için tek başına uygun değildir. Bu nedenle çalışmamız sonucunda organik maddenin deşarj

standartlarına kadar giderimi ve ilaç aktif maddesinin tamamen uzaklaştırılabilmesi için İOP+biyolojik arıtma önerilmektedir.

Tezin başında da belirtildiği üzere ilaç endüstrisinden kaynaklanan ürün ve yan ürünlerin doğal ortamdaki etkileri, bu endüstri kolunun canlı yaşamı ve çevresel kirlenme açısından taşıdığı önemi de artırmıştır. İlaç endüstrisi atıksularının boru sonu teknoloji (end-of-pipe technology) prensibi ile arıtımının iyileştirilerek mevcut sistemlerden daha ileri arıtma sistemleri ile çalışılması atıksulardaki ilaç aktif madde problemini sadece hafifletebilir. Esas olarak çevrenin ilaç kalıntılarıyla kirlenmesinin önlenmesi için ilaç üretiminin ve tüketiminin kontrolü şarttır. İlaç üretiminde optimizasyon, madde çeşitliliğinde azalma, parçalanmayan maddelerin yasaklanması veya kısıtlanması, atık miktarlarının azaltılması ve optimum depolama, alınması gereken önlemlerdir. Üretim proseslerinde çevre dostu teknolojilerin kullanılması teşvik edilmelidir. Ayrıca ilaç kullanımının azaltılması yönünde çalışmalar da yapılmalıdır. Riski en aza indirebilmek için çevreye bırakılan ilaç miktarı azaltılmalıdır. Kaynakta ve tüketicide alınabilecek bu önlemleri takiben arıtma teknolojileri devreye girmelidir.

KAYNAKLAR

ADHAM, S., CHIU, K.P., LEHMAN, G., MYSORE, C., CLOUET, J., 2006, Optimization Of Membrane Treatment For Direct And Clarified Water Filtration, *American Water Works Association*, USA

AKKÜG, T., 1999, *Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

AKSU, Z., ÇALIK, A., DURSUN, A. Y., DEMIRCAN, Z., 1999, Biosorption Of Iron (III)-Cyanide Complex Anions To *Rhizopus arrhizus*: Application Of Adsorption Isotherm, *Process Biochem*, 34, 483-491

AKSU, Z., YENER, J., 2001, A Comparative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents, *Waste Management*, 21, 695-702.

ALATON İ. A., DOĞRUDEL, S., 2004, Pre-treatment Of Penicillin Formulation Effluent By Advanced Oxidation Processes, *J. Hazard. Mater.*, 112 (1-2), 105-113

ALATON, İ. A., 2004, *İleri Oksidasyon Proseslerinin İlaç Endüstrisi Atıksularında Organik Madde Giderim Hızına ve Zehirliliğe Etkisi*, Proje, İ.T.Ü.

ALATON, İ. A., DOĞRUDEL, S., BAYKAL, E., GERONE, G., 2004, Combined Chemical And Biological Oxidation Of Penicilin Formulation Effluent, *J. Environ. Manage.*, 73 (2), 155-163

ANDRZEJ, K., SOBERA-MADEJ, B.-Z., 2012, Comparison Of The Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) For The Removal Of Antibiotic Substances During Wastewater Treatment, *Ozone: Science & Engineering*, 34(2), 136-139

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., VOGNA, D., 2003, Paracetamol Oxidation From Aqueous Solutions By Means Of Ozonation And H₂O₂/UV System, *Water Res.*, 37 (5), 93-1004

ARKHANGELSKY, E., KUZMENKO, D., GITIS, V., 2007, Impact Of Chemical Cleaning On Properties And Functioning Of Polyethersulfone Membranes, *J. Membrane Sci.*, 305, 176-184

AYAR, E., 2009, *Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon İle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

- AYDIN, A.F., 2002, *Afyon Alkoloidleri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler ve Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı*, Doktora Tezi, İ.T.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü
- BALCIOĞLU, I.A., ÖTKER M., 2003, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere*, 50, 85-95
- BARLAS, H., 2002, *Suların Arıtımında İleri Teknolojiler Ders Notları*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul
- BELFER, S., FAINCHTAIN, R., PURINSON, Y., KEDEM, O., 2000, Surface Characterization By FTIR-ATR Spectroscopy Of Polyethersulfone Membranes-unmodified, Modified And Protein Fouled, *J. Membr. Sci.*, 172, 13–124
- BELTRAN, F. J., POCOSTALES, P., ALVAREZA, P., OROPESAB, A., 2009, Diclofenac Removal From Water With Ozone And Activated Carbon, *J. Hazard. Mater.*, 163, 768–776
- BENOTTI, M., STANFORD, B., WERT, E., SNYDER, A., 2009, Evaluation Of A Photocatalytic Reactor Membrane Pilot System For The Removal Of Pharmaceuticals And Endocrine Disrupting Compounds From Water, *Water Res.*, 43 (6), 1513–1522
- BIDGA, R. J., 1995, Consider Fenton's Chemistry For Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66
- BISHOP, D.F., 1968, Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation Of Refractory Organics In Municipal Wastewaters, *Ind. Eng. Chem, Process Design & Development*, 7, 1110-1170
- BOLTON, J. R., 2001, *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada
- BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P., 1988, Critical Review Of Rate Constants For Reactions Of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms And Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513-886
- BÜYÜKMURAT, S., 1991, *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimler Enstitüsü
- CHAZOPOULOS, D., VARMA, A., IRVINE R. L , 1993, Activated Carbon Adsorption And Desorption Of Toluene In The Aqueous Phase, *AIChE J.*, 39, 2027–2041
- CHELLIAPAN, S., WILBY, T., SALLIS, P. J., 2006, Performance Of An Up-Flow Anaerobic Stage Reactor (UASR) In The Treatment Of Pharmaceutical Wastewater Containing Macrolide Antibiotics, *Water Research*, 40, 507-516

CLARA, M., STRENN, B., KREUZINGER, N., 2004, Carbamazepine As A Possible Anthropogenic Marker In The Aquatic Environment: Investigations On The Behaviour Of Carbamazepine In Wastewater Treatment And During Groundwater Infiltration, *Water Research*, 38 (24), 947–954

CRITTENDEN, J. C., HU, S., HAND, D.W. and GREN, S. A., (1999), A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process In A Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328

ÇOKGÖR, E., KARAHAN, O., ARSLAN-ALATON, I., MERİÇ, S., SARUHAN, H. D., 2006, Effect Of Perozonation On Biodegradability And Toxicity Of A Penicillin Formulation Effluent, *J. Environ. Sci. Heal. A.*, 41 (9), 1887 – 1897

DAUGHTON, C. G. ve TERNES, T. A., 1999, Pharmaceuticals And Personal Care Products In The Environment: Agents Of Subtle Change, *Environmental Health Perspectives Supplements*, 107 (56), 907–938

DEAN, J.A., 1999, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed. McGraw-Hill, New York

DEEGAN, A. M., SHAIK, B., NOLAN, K., URELL, K., OELGEMOLLER, M., TOBIN, J., MORRISEY, A., 2011, Treatment Options For Wastewater Effluents From Pharmaceutical Companies, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (3), 649-666

DEĞİRMEN TAŞ I. and DEVECİ N., 2004, Anaerobic Treatment Of Antibiotic Production Wastewater And Kinetic Evaluations , *J. Biochem*, 136, 177-182

DEMİRCAN Z., 2001, *Adsorpsiyon Kolonlarında “Break-Through” Eğrilerinin Çözüm Teknikleri İle Tahmin Edilmesi. Manyetik Olarak Stabilize Edilmiş Akışkan Yataklardaki Uygulamalar ve Deneysel Veriler İle Karşılaştırılması: Ağır Metal İyonlarının Sorpsiyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

DIETRICH, D. R., WEBB, S. F., PETRY, T., 2002, Hot Spot Pollutants: Pharmaceuticals In The Environment, *Toxicology Letters*, 131, 1–3

DIZGE, N., KESKINLER, B., BARLAS, H., 2009, Sorption of Ni (II) İons From Aqueous Solution by Lewatit Cation-Exchange Resin, *J Hazard Maters*, 167, 915-926

DRİLLİA, P., STAMATELATOU, K., LYBERATOS, G., 2005, Fate And Mobility Of Pharmaceuticals In Solid Matrices, *Chemosphere*, 60, 1034 – 1044

DUTTA, M., BARUAH, R., DUTTA, N., 1997, Adsorption Of 6- Aminopenicillanic Acid On Activated Carbon, *Sep. Purif. Tech.*, 12 (2), 99-108

ENRIGHT, A. M., MCHUGH, S., COLLINS, G., O’FLAHERTY, V., 2005, Low-Temperature Anaerobic Biological Treatment Of Solventcontaining Pharmaceuticalwastewater, *Water Research*, 39, 4587-4596

FARRE, M., FERRER, I., GINEBREDÀ, A., FIGUERAS, M., OLIVELLA, L., TIRAPU, L., VILANOVA, M., BARCELO, D., 2001, Determination Of Drugs In

Surface Water And Wastewater Samples By Liquid Chromatography – Mass Spectrometry: Methods And Preliminary Results Including Toxicity Studies With *Vibrio Fischeri.*, *J. Chromatogr. A*, 938, 187 – 197

FU, Y. and VIRARAGHAVAN, T., 2000, Removal Of A Dye From An Aqueous Solution By The Fungus, *Water Quality Research Journal of Canada*, 35 (1), 95-111

GERNJAK, D. W., 2006, Solar Photo-Fenton Treatment Of EU Priority Substances–Process Parameters And Control Strategies, Doktora tezi, Universität Für Bodenkultur, Viyana

GLAZE, W. H., KANG, J. W. and Chapin, D. H., 1987, The Chemistry Of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide And Ultraviolet Radiation, *Oz. Sci. & Engrg.*, 9, 335-352

GLAZE, W. H. And KANG, J. W., 1989, Advanced Oxidation Process Description Of A Kinetic Model For The Oxidation Of Hazardous Materials In Aqueous Media With Ozone And Hydrogen Peroxide In A Semibatch Reactor, *Ind. Eng. Chem. Research*, 28, 1573-1580

GÖNDER, Z.B., 2004, *Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu İle Renkli Atıksuların Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

GUIBAL E., MILOT, C., TOBIN, J. M., 1998, Metal–Anion Sorption By Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1454–1463

GÜRTEKİN, E. ve ŞEKERDAĞ, N., 2008, Bir İleri Oksidasyon Prosesi:Fenton Proses, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 229-236

HALLING–SORENSEN, B., NORS NIELSEN, S., LANZKY, P.F., INGERSLEV, F., HOLTEN, H.C., JORGENSEN, S.E., 1998, Occurrence, Fate And Effects Of Pharmaceutical Substances In The Environment – A Review, *Chemosphere*, 36(29), 357 – 393

HEBERER, T., 2002, Occurrence, Fate And Removal Of Pharmaceutical Residues In The Aquatic Environment : A Review Of Recent Research Data, *Toxicology Letters*, 131, 5–17

HEBERER, T., 2002a, Tracking Persistent Pharmaceutical Residues From Municipal Sewage To Drinking Water, *Journal of Hydrology*, 266, 175 – 189

HEBERER, T., DÜNNBIER, U., REILICH, C. And STAN, H. J., 1997, Detection Of Drugs And Drug Metabolites In Groundwater Samples Of A Drinking Water Treatment Plant, *Fresenius Envir. Bull*, 6, 438 – 443

HEBERER, T., SCHMIDT-BAUMLER, K., STAN, H. J., 1998, Occurrence And Distribution Of Organic Contaminants In The Aquatic System In Berlin. Part I: Drug Residues And Other Polar Contaminants In Berlin Surface And Groundwater, *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 26(5), 272 – 278

- HIRSCH, R., TERNES, T., HABERER, K., KRATZ, K., 1999, Occurrence Of Antibiotics In The Aquatic Environment, *The Science Of The Total Environment*, 225, 109 -118
- HO, Y. S. and MCKAY, G., 1998, The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. Canadian, *Journal of Chemical Engineering*, 76, 822-826
- HO, Y. S. and MCKAY, G., 1999, Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, 451
- HOIGNE, J and BADER, H., 1976, The Role Of Hydroxyl Radical Reactions In Ozonation Process In Aqueous Solutions, *Water Res.*, 30, 377-386
- İNCE, K. B., SELÇUK, A., İNCE, O., 2002, Effect Of A Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater On Performance, Acetoclastic Methanogenic Activity And Microbial Population In An Upflow Anerobic Filtler, *Fournal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 711-719
- JOHANNSEN, K., WORCH, E., 1994, Eine Mathematische Methode Zur Durchführung Von Adsorptionsanalysen, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 22 (5), 225-230
- JONES, O.A., LESTER, J.N., VOULVOULIS, N., 2005, Pharmaceuticals:A Threat To Drinking Water, *Trends in Biotechnology*, 23 (4), 163-167
- JONES, O.A.H., VOULVOULIS, N., LESTER, J.N., 2002, Aquatic Environmental Assessment Of The Top 25 English Prescription Pharmaceuticals, *Water Research*, 36, 5013-5022
- JORGENSEN, S.E., ve HALLING-SORENSEN, B., 2000, Drugs In The Environment, *Chemosphere*, 40, 691 – 699
- JOSS, A., KELLER, E., ALDER, A.C., GOBEL, A., McARDELL, C.S., TERNES, T., SIEGRIST, H., 2005, Removal Of Pharmaceyticals and Fragrances In Biological Wastewater Treatment, *Water Research*, 39, 3139-3152
- KABAK H., 2008, *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- KALELİ, B., 2006, *Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- KANG, Y.W., HWANG, K.Y., 2000, Effect Of Reaction Conditions On The Oxidation Efficiency In The Fenton Process, *Water Research*, 34(10), 2786-2790
- KAYA, Y., 2007, *Nanofiltrasyon İle Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımın Araştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

KAYA, Y., YILMAZ, G., AYDINER, C., VERGİLİ İ., GÖNDER, Z. B., DİZGE, N., ERŞAN, G., 2010, *İlaç Endüstrisi Atıksularının Aerobik Membran Biyoreaktör (MBR) İle Arıtılması*, İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi

KAYA, Y., YILMAZ, G., VERGİLİ İ., GÖNDER, Z. B., 2011, *İlaç Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Membran Biyoreaktör (MBR) İle Arıtılması ve Membran Kirlenme Mekanizmalarının Araştırılması*, TÜBİTAK Çaydağ Projesi

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 U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science Technology*, 36, 1202 – 1211

KOYUNCU, İ., 1997, *Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli Ve Ters Ozmoz İle Amonyum İyonu Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü

KOYUNCU, İ., 2001, *Nanofiltrasyon Membranları İle Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü

KUMAR, P., KING, Y., PRASAD, P., V.S.R.K., 2006, Equilibrium And Kinetic Studies For The Biosorption System Of Copper(II) Ion From Aqueous Solution Using Tectona Grandis L. F. Leaves Powder. *J. Hazardous Materials*, 137, 1211-1217

KUMAR, V., SIVANESAN, S., 2006. Selection Of Optimum Sorption Kinetics: Comparison Of Linear And Non-Linear Method. *J Hazard Maters*, 134, 277-279

KUO, W.G., 1992, Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent, *Water Research*, 26, 881-886

KÜLÜNK, A., 2000, *Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü

KÜMMERER, K., 2001, Drugs In The Environment :Emission Of Drugs, Diagnostic Aids And Disinfectants Into Wastewater By Hospitals In Relation To Other Sources—A Review, *Chemosphere*, 45, 957 – 969

KÜMMERER, K., 2002, *Introduction: Pharmaceuticals In The Environment-Chapter 1; Pharmaceuticals And Personal Care Products (PPCPs) As Environmental Pollutants*, EPA [online], United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/esd/chemistry/pharma/kummer/intro.pdf> [Ziyaret Tarihi : 7 Kasım 2012]

KÜMMERER, K., 2003, Significance Of Antibiotics In The Environment, *Journal Of Antimicrobial Chemotherapy*, 52, 5-7

KÜMMERER, K., STEGER-HARTMANN, T., MEYER, M., 1997, Biodegradability Of The Anti-Tumor Agent Ifosfamide And Its Occurrence In Hospital Effluents And Communal Sewage, *Water Research*, 31(11), 2705 – 2710

LAPARA T. M., NAKATSU C. H., PANTEA L.M., ALLEMAN J. E., 2001, Aerobic Biological Treatment Of A Pharmaceutical Wastewater: Effect of Temperature On COD Removal And Bacterial Community Development, *Water Res.*, 35(18), 4417-25

LI, S., LI, X. ve WANG, D., 2004, Membrane (RO-UF) Filtration Of Antibiotic Wastewater Treatment And Recovery Of Antibiotics, *Separation And Purification Technology*, 34, 109-114

MACRI, A., STAZA, A.V., DOJMI DI DELUPIS, G., 1988, Acute Toxicity Of Furazolidone On *Artemia Salina*, *Daphnia Magna* And *Culex Pipiens Molestus* Larvae, *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 16, 90 -94

MAHALAKSHMY, R., INDRANEL, P., VISWANATHAN, B., 2009, Surface Functionalities Of Nitric Acid Treated Carbon A Density Functional Theory Based Vibrational Analysis, *Indian Journal Of Chemistry*, 48A, 352-356

MCKAY, G., 1996, *Use Of Adsorbents For The Removal Of Pollutants From Wastewaters*, CRC Pres, USA, 0-8493-6920-7

MERSMANN, P., 2003, *Transport Und Sorptionsverhalten Der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen Und Propyphenazon In Der Wassergesättigten Und-Ungesättigten Zone*, Doktora Tezi, Institut Für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin

MULDER, M., 1996, *Basic Principles Of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0-923-4248-8

NEYENS, E. and BAEYENS, J., 2003, A Review Of Classic Fenton's Peroxidation As An Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33-50

NG, CHEUNG, J.C.Y., MCKAY, W.H., G., 2003, Equilibrium Studies For The Sorption Of Lead From Effluents Using Chitosan, *Chemosphere*, 52, 1021- 1030

NGHIEM, L.D., SHAEFER, A. I., ELIMELECH, M., 2006, Role Of Electrostatic Interactions In The Retention Of Pharmaceutically Active Contaminants By A Loose Nanofiltration Membrane, *J. Membrane Sc.i*, 286, 52-59

ÖKTEM, Y. A., İNCE, O., DONNELLY, T., SALLIS, P., İNCE, B. K., 2002, Determination Of Optimum Operating Conditions Of An Acidification Reactor Treating A Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater, *Process Biochemistry*, 41, 2258-2263

ÖZÇELEP, Z. B., 2009, *Kağıt Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesleriyle İleri Arıtımı*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

PENRU, Y., RAAIJMAKER M. J. T., GUASTALLI A. R., ESPLUGAS, S. and BAIG, 2012, S., Influence of High Salinity on the Degradation of Humic Acid by UV254 and H₂O₂/UV₂₅₄, *Ozone: Science & Engineering*, 34(2), 101-108

POTERA, C., 2000, Drugged Drinking Water, *Environmental Health Perspectives*, 108(10), 446

REAL, J. F., BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., ROLDAN, G., 2012, Combined Chemical Oxidation And Membrane Filtration Techniques Applied To The Removal Of Some Selected Pharmaceuticals From Water Systems, *Journal Of Environmental Science And Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 47(4), 522-33

REDDERSEN, K., HEBERER, T., DÜNNBIER U., 2002, Identification And Significance Of Phenazone Drugs And Their Metabolites In Ground And Drinking Water, *Chemosphere*, 49, 539 – 544

RENGARAJ, S., YEON, J. W., KIMB, Y., JUNG, Y., HAA, Y-K., Kima, W-H., 2007, Adsorption Characteristics Of Cu(II) Onto Ion Exchange Resins 252H And 1500H: Kinetics, Isotherms And Error Analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 469-47

ROSENFELDT, E., LINDEN K., 2004, Degradation Of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol And Estradiol During UV Photolysis And Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Tech.*, 38 (20), 5476-5483

SACHER, F., LANGE, F.T., BRAUCH, H-J., BLANKENHORN, I., 2001, Pharmaceuticals In Groundwaters: Analytical Methods And Results Of A Monitoring Program In Baden-Württemberg, Germany, *Journal of Chromatography A*, 938(1-2), 199-210

SAWYER, C. N., McCARTY, P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*, McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.

SCHEYTT, T., HEBERER, T., STAN, H-J., 2000, Vorkommen Und Verhalten Von Arzneimittelwirkstoffen Im Grundwasser, *Schriftenreihe Wasserforschung*, 6, 13-22

SCHEYTT, T., MERSMANN, P., LINDSTADT, R., HEBERER, T., 2005, Determination Of Sorption Coefficients Of Pharmaceutically Active Substances Carbamazepine, Diclofenac, And Ibuprofen, In Sandy Sediments, *Chemosphere*, 60, 245-253

SERT, D., 2006, *İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi İle Renk Ve KOİ Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

SMITH, J.M., (1981), *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill International Book London

SNYDER S. A., ADHAM, S., REDDING, A. M., CANNON F. DECAROLIS S., OPPENHEIMER J., WERT E. C., YOON Y., 2007, Role Of Membranes And Activated

Carbon In The Removal Of Endocrine Disruptors And Pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 156-181

SRICHAROENCHAIKUL, V., PECHYEN, J., ATONG, D., 2007, *Waste, Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (Jatropha curcas L.)*, April 26–27, The International Conference On Bioenergy Outlook 2007, Singapore

STACKELBERG, P.E., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., ZAUGG, S.D., HENDERSON, A.K., REISSMAN, D.B., 2004, Persistence Of Pharmaceutical Compounds And Other Organic Wastewater Contaminants In A Conventional Drinking-Water-Treatment Plant, *Science of the Total Environment*, 329, 99-113

STAEHELIN, J. and HOIGNE, J., 1982, Decomposition Of Ozone In Water: Rate Of Initiation By Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681

STUMPF, M., TERNES, T.A., WILKEN, R.-D., RODRIGUEZ, S.V., BAUMANN, W., Polar Drug Residues In Sewage And Natural Waters In The State Of Rio de Janeiro, Brazil, *Science Total Environment*, 225, 135–141

SUN, R.C. ve TOMKINSON, J., 2001, Fractional Separation And Physicochemical Analysis Of Lignins From The Black Liquor Of Oil Palm Trunk Fiber Pulping. *Sep, Purif. Technol.*, 24, 529– 539

TALINLI, İ. ve ANDERSON, G.K., 1992, Interference Of Hydrogen Peroxide On The Standart COD Test, *Water research*, 26 (1), 107-110

TAŞIYICI, S., 2009, *Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığını Azaltmak İçin Farklı Yöntemlerin Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü

TERNES, T.A., 1998, Occurrence Of Drugs In German Sewage Treatment Plants And Rivers, *Water Research*, 32(11), 3245–3260

TERNES, T. A., MEISENHEIMER, M., McDOWEL, D., SACHER, F., BRAUCH, H. J., HAIST- GUIDE, B., PREUSS, G., WILME, U. And ZULEI-SEIBERT, N., 2002, Removal Of Pharmaceuticals During Drinking Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3855-3863

TERNES, T., STUBER, J., HERRMAN, 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 Res.*, 37(8), 1976-1982

TIEN C., 1994, *Adsorption Calculations and Modeling*, Betterworth-Heinemann, USA, 0-7506-9121-2

URASE, T., ve KIKUTA, T., 2005, Separate Estimation Of Adsorption And Degradation Of Pharmaceutical Substances And Estrogens In The Activated Sludge Process, *Water Research*, 39, 1289-1300

USEPA, (1982), Development Document For Effluent Limitations Guidelines And Standarts For Pharmaceutical Point Source Category, 440, 1-82

USEPA, (1983), Development Document For Effluent Limitations Guidelines And Standarts For Pharmaceutical Point Source Category, 440, 1-82

VADİVELAN, V., KUMAR, K. V., 2005, Equilibrium, Kinetics, Mechanism And Process Design For The Sorption Of Bethylene Blue Onto Rice Husk, *Colloid Interface Sci.*, 286, 90–100

VERGİLİ, İ., 2006, *Sularda Adsorpsiyonla Organik Madde Gideriminin Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK₂₅₄) Parametresiyle İzlenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

VERGİLİ İ., KAYA Y., GÖNDER B. Z, BARLAS H., 2005, İlaç Aktif Maddelerinin Sucul Çevrede Bulunuşları, Davranışları ve Etkileri, *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 4, 284–291

VERGİLİ İ., BARLAS H., Removal Of Selected Pharmaceutical Compounds From Water By An Organic Polymer Resin, *Journal of Scientific & Industrial Research (JSIR)*, 68, 417–425, 2009

WANG, K.Y. ve CHUNG, T.S., 2005, The Characterization Of Flat Composite Nanofiltration Membranes And Their Applications In The Separation Of Cheplexin, *Journal Of Membrane Science*, 247, 37-50

WEI, X., WANG, Z., FAN, F., WANG, J., WANG, S., 2010, Advanced Treatment Of A Complex Pharmaceutical Wastewater By Nanofiltration, *Membrane Foulant Identification And Cleaning. Desalination*, 251, 167–175

WOLLENBEGER, L., HALLING-SORENSEN, B., KUSK, K.O., 2000, Acute And Chronic Toxicity Of Veterinary Antibiotics To *Daphnia Magna*, *Chemosphere*, 40, 723 – 730

WONHO, S., VARADARAJAN, R., BRUCE, E., KOEL and MASSOUND, P., 2004, Nanofiltration Of Natural Organic Matter With H₂O₂/UV Pretreatment: Fouling Mitigation And Membrane Surface Characterization, *Journal Of Membrane Science*, 241 (1) 143-160

WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2004, Adsorption Of Acid Dyes On Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39, 693-702

XINYU W., ZHI W., FANGHUI F., JIXIAO W., SHICHANG W., 2010, Advanced Treatment Of A Complex Pharmaceutical Wastewater By Nanofiltration: Membrane Foulant Identification And Cleaning, *Desalination*, 251(1-3), 167-175

ZHOU, H. and SMITH, D. W. (2002) Advanced Technologies In Water And Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-264

ZHU, A., ZHU, W., WU, Z. ve JING, Y., 2003, Recovery Of Clindamycin From Fermentation Wastewater With Nanofiltration Membranes, *Water Research*, 37, 3718-3732

ZUCCATO, E., CALAMARI, D., NATANGELO, M., FANELLI, R., 2000, Presence Of Therapeutic Drugs In The Environment, *The Lancet*, 355, 1789 – 1790

ZWIENER, C. and FRIMMEL, F. H., 2000, Oxidative Treatment Of Pharmaceutical In Water, *Water Research*, 34, 1881-1885

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Ş.Urfa'da doğdu. Lise öğrenimini 2004 yılında Bahçelievler Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında lisans eğitimine başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına başladı ve halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir.