



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SU ORTAMINDAKİ ANALJEZİKLERİN VE
ANTI-ENFLAMATUARLARIN MAGNETİK
NANOPARTİKÜLLER İLE GİDERİMİ

Ayşenur Rümeysa SELVİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayşenur Rümeysa SELVİ tarafından hazırlanan ‘‘Su Ortamındaki Analjeziklerin ve Anti-enflamatuarların Magnetik Nanopartiküller İle Giderimi’’ adlı tez çalışması 28/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü evre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri yeleri

Bařkan

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Danışman

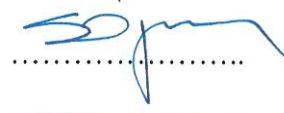
Prof. Dr. Senar AYDIN

ye

Doç. Dr. Fatma BEDÜK

İmza


.....


.....


.....

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

Prof. Dr. S. Savař DURDURAN
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza 

Ayşenur Rümeyza SELVİ

Tarih: 28.11.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SU ORTAMINDAKİ ANALJEZİKLERİN VE ANTI-ENFLAMATUARLARIN MAGNETİK NANOPARTİKÜLLER İLE GİDERİMİ

Ayşenur Rümeysa SELVİ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Senar AYDIN

2019, 73 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Senar AYDIN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Fatma BEDÜK

Çalışmanın amacı, su ve atıksularda sıklıkla tespit edilen analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin magnetik olarak ayrılabilen Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile gideriminin kesikli adsorpsiyon prosesleri ile araştırılmasıdır. Çalışmada adsorban olarak kullanımından sonra sudan ayrılması zor olan kırmızı çamur, magnetik nanopartiküller haline dönüştürülerek avantaj sağlanmıştır. Sularda yaygın olarak tespit edilen on farklı analjezik ve anti-enflamatuar bileşiğinin Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon kapasitesi inceledikten sonra deneysel çalışmalara model bileşik olarak acetaminophen ile devam edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon prosesinde optimum giderim şartlarının tespit edilebilmesi için magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin hazırlanmasında kullanılan kırmızı çamur miktarı, pH, temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkisi çalışılmıştır. Çalışma sonucunda acetaminophen bileşiğinin sudan etkin bir şekilde giderimi için magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan kırmızı çamur miktarı 1 g, çözelti pH değeri 6.5, temas süresi 120 dakika, nanopartikül dozu 3 g/L, sıcaklık 25 °C olarak tespit edilmiştir. Nanopartiküller rejenerasyondan sonra üç defa kullanılmış ve sorpsiyon kapasitesi ve magnetik ayrılabilirliğinin etkilenmediği görülmüştür. Kinetik çalışma sonuçları yalancı ikinci derece kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. Nanopartiküller ile acetaminophen bileşiği adsorplama kapasitesi 370 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini Langmuir izoterm modeline kıyasla daha iyi tanımladığını göstermiştir. Freundlich izoterm modeli n değeri 2.04, K_F değeri ise 244 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Hedef bileşiklerin (acetylsalicylic acid, phenylbutazone, mefenamic acid, acetaminophen, indomethacin, diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, codeine) Fe₃O₄ nanopartikülleri ile giderim veriminin %89 ile %100 arasında elde edilmiştir. Gerçek atıksu örnekleri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda giderim verimi üzerine önemli bir matriks etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Magnetik olarak ayrılabilen kırmızı çamur nanopartiküllerinin sudaki analjezik ve anti-enflamatuarların giderimi için verimli bir şekilde adsorbent olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. Kırmızı çamur bir proses atığı olup, ticari adsorbanlara alternatif bir nano adsorban olarak önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, analjezik, anti-enflamatuar, kırmızı çamur, su.

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL BY MAGNETIC NANOPARTICLES OF ANALGESICS AND ANTI-INFLAMMATORIES IN WATERS

Ayşenur Rümeysa SELVİ

**Necmettin Erbakan University
Environmental Engineering Department**

Advisor: Prof. Dr. Senar AYDIN

2019, 73 Pages

**Jury
Advisor Prof. Dr. Senar AYDIN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc. Prof. Dr. Fatma BEDÜK**

The aim of this study is to investigate the removal of analgesic and anti-inflammatory compounds frequently detected in water and wastewaters by using the magnetic Fe₃O₄-red mud nanoparticles with batch adsorption process. Red mud which is difficult to separate from water after use as adsorbent was turned into magnetic nanoparticles. After examining the adsorption capacity of ten different analgesic and anti-inflammatory compounds commonly detected in water with Fe₃O₄-red mud nanoparticles, experimental studies were continued with acetaminophen compound as a model compound. In order to determine optimum removal conditions in batch adsorption process, the effect of experimental parameters such as amount of red mud, pH, contact time, adsorbent dose and temperature used in the preparation of magnetic Fe₃O₄-red mud nanoparticles were studied. As a result of the study, the amount of red mud used in the synthesis of magnetic Fe₃O₄-red mud nanoparticles for effective removal of acetaminophen from water was determined as 1 g, solution pH 6.5, contact time 120 minutes, nanoparticle dose 3 g/L, temperature 25 °C. After the regenerated Fe₃O₄/red mud-NPs were used three times, the sorption capacity and the magnetic separability were observed to be unaffected. Kinetic study results showed that pseudo second-order kinetic model is the most suitable model. Adsorption capacity of acetaminophen compound with nanoparticles was determined as 370 mg/g. Adsorption isotherm models showed that Freundlich isotherm model describes adsorption process better than Langmuir isotherm model. Freundlich isotherm model n value was 2.04 and K_F value was 244 mg/g. Adsorption was controlled by film diffusion mechanism. Removal efficiency of target compounds (acetylsalicylic acid, phenylbutazone, mefenamic acid, acetaminophen, indomethacin, diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, codeine) with Fe₃O₄ nanoparticles was obtained between 89% and 100%. As a result of experimental studies with real wastewater samples, no significant matrix effect was detected for removal of compounds from wastewater sample. It has been found that magnetically separable red mud nanoparticles can be efficiently used as adsorbents for the removal of analgesics and anti-inflammatory agents in water. Red mud is a process waste and can be proposed as an alternative nano adsorbent to commercial adsorbents.

Keywords: Adsorption, analgesic, anti-inflammatory, red mud, water.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın istisnasız her aşamasında bilgisi, tecrübesi ve desteğini esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Danışmanım Prof. Dr. Senar AYDIN'a ve her zaman hoşgörü ve güler yüzüyle yanımda olan değerli hocalarıma çok teşekkür ederim.

Her koşulda maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayşenur Rümeysa Selvi
KONYA-2019



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	2
1.2. Çalışmanın Önemi.....	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Farmasötikler Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1. Farmasötiklerin Tüketim Miktarları	5
2.1.2. Farmasötiklerin Çevredeki Akıbeti.....	7
2.1.3. Çevrede Yaygın Olarak Bulunan Farmasötik Maddeler.....	9
2.2. Analjezik ve Anti-enflamatuarlar Hakkında Genel Bilgiler	10
2.2.1. Analjezikler ve Anti-enflamatuarların Sınıflandırılması	11
2.2.2. Analjezikler, Anti-enflamatuarların Endikasyonları.....	11
2.2.3. Analjeziklerin ve Anti-enflamatuarların Tespiti.....	12
2.2.4. Analjezik ve Anti-enflamatuarların Çevredeki Düzeyi.....	13
2.3. Farmasötiklerin Atıksulardan Giderilme Yöntemleri	15
2.3.1. Fizikokimyasal Arıtım	16
2.3.2. Biyolojik Arıtım.....	17

2.3.3. İleri Arıtım	19
2.4. Farmasötiklerin Adsorpsiyon İle Giderimleri.....	23
2.4.1. Adsorpsiyon İzotermi	24
2.4.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	27
2.4.3. Sulardan Farmasötik Bileşiklerin Giderimine İlişkin Yapılmış Bazı Çalışmalar	29
2.5. Kırmızı çamur	34
2.5.1. Kırmızı Çamurun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	35
2.5.2. Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Kimyasallar ve Cihazlar.....	39
3.2. Kırmızı Çamurun Hazırlanması.....	41
3.3. Magnetik Fe ₃ O ₄ -Kırmızı Çamur Nanopartikül Sentez ve Karakterizasyonu	41
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
3.5 Atıksu Örnekleri	44
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Analjezik ve Anti-enflamatuarların İçin Tespit Edilen Analitik Parametreler	45
4.2. Fe ₃ O ₄ -Kırmızı Çamur Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	50
4.3. Fe ₃ O ₄ -Kırmızı Çamur Nanopartiküllerinin Belirlenen Analjezik ve Anti-enflamatuarlar İçin Adsorsiyonu	50
4.4. Fe ₃ O ₄ Nanopartikülü, Kırmızı Çamur ve Fe ₃ O ₄ /Kırmızı Çamur Nanopartikülleri İle Acetaminophen Adsorpsiyonu	51
4.5 Sentezlenen Fe ₃ O ₄ /Kırmızı Çamur Nanopartikülündeki Kırmızı Çamur Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.....	53
4.6. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	54
4.7. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	55
4.8. Nanopartikül Dozunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	55

4.9. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	56
4.10. Gerçek Atıksulara Uygulanabilirlik.....	57
4.11. Rejenerasyon Çalışmaları	58
4.12. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	59
4.13. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	61
5. SONUÇLAR.....	65
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	73



ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 2.1.** Türkiye’de en fazla kullanılan ilaç türleri
- Çizelge 2.2.** Sucul ortamda bulunan farmasötikler
- Çizelge 2.3.** Analjezik ve anti-enflamatuarların sınıflandırılması
- Çizelge 2.4.** Analjezikler ve anti-enflamatuarların endikasyonları
- Çizelge 2.5.** Anti-enflamatuar, analjezik ve antipiretik ilaçların çevrede bulunduğu miktarlar ve yerler
- Çizelge 2.6.** Dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri
- Çizelge 2.7.** En çok yararlanılan adsorpsiyon izotermi
- Çizelge 3.1.** Bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri
- Çizelge 3.2.** Kırmızı çamurun fiziksel analizleri
- Çizelge 3.3.** Adsorpsiyon sırasında kullanılan atıksu numuneleri fiziko-kimyasal özellikleri
- Çizelge 4.1** Analjezik ve anti-enflamatuar bileşikleri için analitik parametreler
- Çizelge 4.2.** Langmuir and Freundlich izoterm parametreleri
- Çizelge 4.3.** Pseudo-first order ve pseudo-second order kinetic modelleri için sabitler
- Çizelge 4.4** Farklı analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin farklı adsorbentlerle giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1.** Dünya’da ilaç gruplarına göre tüketim verileri
Şekil 2.2. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri
Şekil 2.3. Farmasötiklerin çevreye giriş ve dağılım yolları
Şekil 2.4. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları
Şekil 2.5. Farmasötik arıtımında kullanılan ileri arıtım prosesleri dağılımı
Şekil 2.6. İçme suyu arıtımında kullanılan farklı proseslerde farmasötik bileşiklerin gideriminin karşılaştırılması
Şekil 2.7. Bayer prosesi genel akım şeması
Şekil 2.8. Seydişehir ETİ Alüminyum fabrikası kırmızı çamur barajı
Şekil 3.1. Sıvı kromatografi kütle spektrometre dedektörü (Agilent)
Şekil 3.2. Magnetik nanopartikül sentez düzeneği
Şekil 4.1 Optimum HPLC-MS şartlarında bileşikleri standart kromatogramı
Şekil 4.2 Optimum HPLC-MS şartlarında bileşikleri standart kromatogramı
Şekil 4.3 Optimum HPLC-MS şartlarında bileşikleri standart kromatogramı
Şekil 4.4 Optimum HPLC-MS şartlarında bileşikleri standart kromatogramı
Şekil 4.5. Analjezik ve anti-enflamatuarların Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile giderimi
Şekil 4.6. Fe₃O₄ nanopartikülleri, kırmızı çamur ve Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ile Acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyonu
Şekil 4.7. Sentezlenen Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülündeki kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisi
Şekil 4.8. pH’ın adsorpsiyon üzerine etkisi
Şekil 4.9. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi
Şekil 4.10. Nanopartikül dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi
Şekil 4.11. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi
Şekil 4.12. Atıksu örnekleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonuçları
Şekil 4.13. Rejenerasyon çalışması sonuçları
Şekil 4.14. Langmuir izoterm eğrisi
Şekil 4.15. Freundlich izoterm eğrisi
Şekil 4.16 Yalancı 1. dereceden kinetik modeli
Şekil 4.17. Yalancı 2. dereceden kinetik modeli
Şekil 4.18. Magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülü üzerine acetaminophen bileşiğinin partikül içi difüzyon kinetik eğrisi

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

µg: Mikrogram
µL: Mikrolitre
cc: Santimetreküp
g: Gram
K_d: Denge sabiti
kg: Kilogram
L: Litre
m³: Metreküp
mg: Miligram
mL: Mililitre
ng: Nanogram

Kısaltmalar

AAT: Atıksu Arıtma Tesisi
AKM: Askıda Katı Madde
AOX: Adsorbable Organo Xenobiotics (adsorplanabilir organo ksenobiyotikler)
BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
Cl: Klor
CIPRO: Ciprofloksacin
CLAR: Clarithromycin
DCF: Diclofenac
DBP: Dezenfeksiyon Yan Ürün
ERY: Erythromycin
EAAT: Evsel Atıksu Arıtma Tesisi
GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometer
HCl: Hidroklorik asit
HCO₃: Bikarbonat
H₂O₂: Hidrojen peroksit
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
IBP: İbuprofen
İOP: İleri Oksidasyon Prosesleri
IMS: Intercontinental Marketing Services
KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KTP: Ketoprofen
LC-MS/MS: Sıvı kromatografi tandem kütle spektrometresi
MIP: Moleküler İmprint Polimer
MBR: Membran Biyoreaktör
Na: Sodyum
NF: Nano filtrasyon
NO₃: Nitrat
NP: Nanopartikül
NPX: Naproksen
NSAİİ: Non-Streoid Anti-enflamatuar İlaçlar
NSAİD: Non Steroidal Anti İnflamatuar Drug
O₃: Ozon

PPCP: Pharmaceutical and Personal Care Product

RO: Ters ozmos

SEM: Scan Elektron Mikroskop

SKKY: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliđi

SMX: Sulfamethoxazole

SMZ: Sulfamethazine

SPE: Solid Phase Extraction

SPME: Solid Phase Mikro Extraction

TGA: Termogravimetrik analizleri

TOK: Toplam Organik Karbon

UF: Ultra Filtrasyon

UV: Ultraviyole

.



1. GİRİŞ

Farmasötik kullanımı sebebiyle oluşan mikrokirleticilerin çevredeki varlıkları ve akıbeti üzerine yapılan çalışmalar geçtiğimiz 20 yılda oldukça artmıştır. Çevrede önceden öngörülemeyen, tanınmayan, herhangi bir şüphe uyandırmayan kimyasal kirleticilerin sebep olduğu tehlikeler, uzun süredir birçok bilim dalından bilim adamının ilgisini çekmektedir. Farmasötik ilaçların tüketimi bazı ülkelerde 100 tonu aşmaktadır (Dökmeci, 2009). Dahası yüzlerce ton reçetesiz satılan non-steroid anti-enflamatuvar ilaç (NSAİİ) kullanılmaktadır. İlaçlar, insanlarda ve hayvanlarda oluşan veya oluşabilecek hastalıkların önlenmesinde, teşhis ve tedavisinde kullanılan kimyasal maddelerdir. İlaç aktif maddeler atıksulara, insan dışkılarının yanı sıra hastane atıksuları ile de ulaşabilmektedir. Bu ilaç aktif maddelerin büyük bir kısmı arıtma tesislerinde uzaklaştırılmayıp sulara, oradan da yeraltı sularına ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalar su kaynaklarına ve besin zincirine karışan bu maddelerin ve metabolitlerinin insan sağlığı ve ekosistem için gerçek bir tehlike oluşturduğunu göstermektedir (Dökmeci, 2009). Dünyada pek çok yerde farmasötiklerin varlığıyla karşılaşmıştır. Yüzey sularında, atıksu arıtma tesislerinde toprakta ve dahası balıklarda farmasötikler ve onların metabolitlerinin varlığı tespit edilmiştir (Savcı, 2010).

Farmasötiklerin sucul ekosistemde ve çevrenin farklı katmanlarında bulunuyor olmaları günümüzde konvansiyel arıtım teknolojilerinin farmasötiklerin sudan ve atıksudan giderilmesinde yetersiz kaldığının bir göstergesidir. Bu yüzden alternatif arıtım teknolojilerinin geliştirilerek uygulanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Sudan antibiyotiklerin giderimi amacıyla çeşitli teknolojilerin uygulandığı bilinmektedir (Karaalp, 2010). Ozonlama, klorlama, ultra viyole (UV) radyasyonu, nanofiltrasyon ve ters ozmos ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri arıtım prosesleri ikincil çıkış suyundan farmasötiklerin giderimleri için uygulanmaktadır. Su ve arıtılmış atıksudan ozonlama ile antibiyotiklerin giderimi etkilidir ancak antibiyotiklerin aktif ve dirençli ürünlere dönüşmesi endişe vericidir. Benzer şekilde, klorlama ile arıtılan farmasötikler için önemli bir endişe ana ürünlerden daha toksik olan klorlu yan ürünlerin oluşumudur. Tipik dezenfeksiyon dozundan 20-100 kat fazla olan yüksek UV radyasyon dozu atıksu çıkış suyundaki antibiyotiklerin etkili parçalanması için gereklidir. Nanofiltrasyon ve ters osmoz (NF/RO) filtrasyonda çökelen kimyasallar ve mikrobiyal biyokütlenin oluşumuyla kirlenme ve kalıntı klora maruziyet sebebiyle membran bozulması bazı

antibiyotiklerin giderimlerini etkilemektedir. Adsorpsiyon sulardaki kirleticilerin giderimleri için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir (Aydın ve ark., 2017).

1.1. Çalışmanın Amacı

Sularda ve atıksularda sıklıkla tespit edilen analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin kesikli adsorpsiyon prosesi ile sulardan gideriminin araştırılması çalışmanın başlıca amacıdır. Çalışmada, adsorpsiyon prosesini etkileyen adsorban dozu, sıcaklık, pH, temas süresi gibi parametrelerin etkisi belirlenecek ve optimum giderim şartları tespit edilmiştir. Adsorpsiyon hızı ve verimi ile ilgili bilgilere ulaşabilmek için adsorpsiyon kinetik çalışmaları, adsorbat ve adsorben arasındaki adsorpsiyonu yöneten fenomen hakkında bilgi edinmek için ise adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

1.2. Çalışmanın Önemi

Farmasötik kirliliği dünya çapında ortaya çıkan önemli bir çevre problemidir. Atıksu arıtma tesisleri su ortamlarında bulunan farmasötik kalıntılarının en önemli kaynaklarından birisi olarak kabul edilmektedir. Günümüzdeki atıksu arıtma tesisleri biyolojik ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinden oluşmaktadır. Genellikle askıda katı madde, organik madde, azot, fosfor gibi konvansiyonel kirleticileri gidermek için dizayn edilmiş olup, farmasötik gibi kirleticilerin giderimini sağlamamaktadır. Farmasötik bileşiklerinin düşük biyolojik parçalanabilirliği sebebiyle biyolojik arıtım proseslerin de çok az giderimlerinin olduğu, fiziko-kimyasal arıtma proseslerinde ise farmasötiklerin giderimi üzerine çalışmaların ozonlama, klorlama ve kum filtresi gibi bazı prosesler ile sınırlı olduğu tespit edilmiştir (Aydın, 2017). Çalışma kapsamında, su ve atıksulardaki analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin belirlenen hedef bileşik kullanılarak magnetik nanopartiküller ile giderimi araştırılmıştır. Doğal ve ucuz adsorbanın kullanılabilirliğinin tespit edilmesi projenin önemli çıktıları arasındadır. Ayrıca sonuçların sulardan analjezik ve anti-enflamatuar giderimi için gerçek boyutta kullanılabilirliği projenin önemli çıktısı olmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Farmasötikler Hakkında Genel Bilgi

Bir hastalığın tanısı, tedavisi veya belirtilerinin azaltılması hastalıkların önlenmesi için hastalara uygulanan doğal ya da sentetik etken maddelere farmasötik maddeler denir. Farmasötikler ana kaynağı hastaneler olan mikro kirleticilerdir. Hastane atıksuları, polikliniklerden, laboratuvarlardan ve ameliyathaneler gibi pek çok kaynaktan gelen ve yüksek konsantrasyonlarda bulunan makro ve mikro kirleticileri birlikte barındırmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde azot ve fosfor bileşikleri yanında BO_5 , KO_1 , gibi makro kirleticilerden daha küçük miktarda mikro kirleticiler, uçuculuk, adsorplanabilirlik, çözünürlük, biyoparçalanabilirlik, stabilite, polarite gibi özellikleri etkileyen geniş bir aralıkta bileşikler içermektedirler (Verlicchi ve ark., 2010). Farmasötik bileşiklerin çevrede ilk defa tespit edilmeleri 1970'li yıllarda gerçekleşmiş, doksanlı yılların başından itibaren ise endokrin sistemi ilaçları ve lipid düşürücü ilaçlar gündeme gelmeye başlamıştır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda farmasötik maddelerin yüzey ve yeraltı sularında geniş bir dağılım gösterdiği görülmüştür (Petrovic ve ark., 2010). Yüzeysel sularda, yeraltı sularında ve içme sularında 150'den fazla farmasötik madde belirlenmiştir (Benotti ve ark., 2009). İçme sularında, yüzey sularında ve yeraltı sularında gitgide artan şekilde tespit edilen farmasötik etken maddeleri, konvansiyonel arıtma tesislerinde tamamen giderilemediklerinden atıksu arıtma tesisi çıkış sularında da tespit edilmektedir (Pauwels ve Verstraete, 2006, Escher ve ark., 2011). Bu maddelerin çıkış sularında belirlenen konsantrasyonları ng/L ile $\mu\text{g/L}$ arasında değişim göstermektedir. (Verlicchi ve ark., 2010). İlaç atıklarının yalnızca atıksularda değil arıtma çamurlarında ve sedimentlerde de biriktiği yapılan bazı çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır.

Aydın (2017) yaptığı çalışmada, Konya'da faaliyet gösteren farklı büyüklerdeki hastanelerin çıkışından, hastane atıksularının deşarj edildiği ve birlikte arıtıldığı arıtma tesisi girişinden ve çıkışından, kentsel atıksu arıtma tesisi ileri arıtım ünitesi çıkışından ve arıtma çamurundan alınan örneklerde farklı tedavi sınıflarında yaygın olarak kullanılan farmasötiklerin (antibiyotik, analjezik, anti-enflamatuvar, beta-bloker, kolesterol düşürücü, psikiyatri ve kanser ilaçları) yaz ve kış döneminde konsantrasyon ve dağılımları araştırılmıştır. Atıksu arıtma tesisinin giriş ve çıkışında tespit edilen farmasötik konsantrasyonları ile hastanelerden kaynaklanan miktarlar karşılaştırılarak hastanelerin kentsel atıksuya olan farmasötik katkısı tespit edilmiştir. Ayrıca atıksu ve

arıtma çamurlarının ekotoksikolojik etkisi test organizması olarak *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* ve *Lepidium sativum*'un kullanıldığı toksisite testleri ile değerlendirilmiştir. Atıksu arıtma tesisi çıkış sularında tespit edilen farmasötik konsantrasyon değerleri ile tahmin edilen hiçbir etkisi olmayan konsantrasyon değerleri arasındaki oran kullanılarak alıcı ortam için potansiyel çevresel risk değerlendirilmiştir. Hastanelerde en yüksek tespit edilen bileşik grubu yaz döneminde analjezikler (193 µg/L), kış döneminde antibiyotikler (323 µg/L), en düşük tespit edilen bileşik grubu ise yaz ve kış döneminde kanser ilaçları (0.21 ve 4.64 ng/L) olmuştur. Giriş, çıkış ve ileri arıtım ünitesi çıkışında analjezik ve anti-enflamatuar bileşikler baskın olarak tespit edilmiştir. Arıtma çamuru örneklerinde baskın olarak bileşik grubu analjezik ve antibiyotikler olmuştur. Kentsel atıksu arıtma tesisine hastanelerden kaynaklanan toplam farmasötik katkısı yaz ve kış döneminde %11 ve %10 olarak tespit edilmiş geriye kalan yaklaşık %90'lık kısmın ise evsel farmasötik kullanımı sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir. Konvansiyonel atıksu arıtma prosesi ile toplam farmasötik giderimi yaklaşık %91 olarak belirlenmiş olup, en yüksek giderim oranı hem yaz hem kış dönemi için analjezik ve anti enflamatuar bileşik gruplarında tespit edilmiştir.

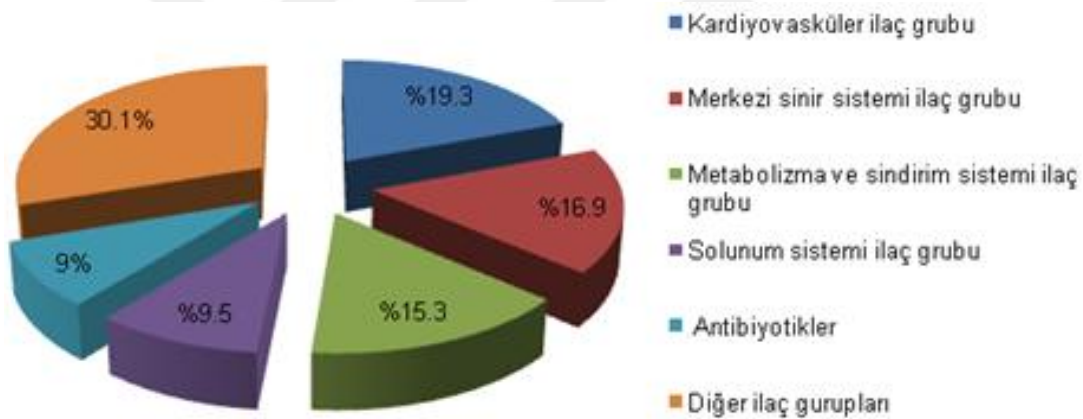
Eryiğit (2018) kentsel arıtma çamurunda farmasötiklerin varlığını araştırmış ve antibiyotik, analjezik, anti-enflamatuar, beta-bloker, kolesterol ilaçları, kanser ilaçları ve psikiyatri ilaçları grubunda yer alan 18 farmasötik bileşiğin varlığını belirlemiştir. 12 ay boyunca alınan stabilize arıtma çamuru örneklerinin analizi yapılmış, en düşük farmasötik konsantrasyonu 191 ng/g.km değeri ile Haziran ayında en yüksek farmasötik konsantrasyonu ise 4304 ng/g.km değeri ile Ocak ayında tespit edilmiştir. Sonuçlar kentsel atıksuda farmasötik bileşiklerin bulunduğunu, konvansiyonel aktif çamur prosesi ve çamur stabilizasyon işlemleri sonucunda bu bileşiklerin giderilmediğini, çamurda mevcut olduğunu göstermiştir. Stabilize arıtma çamurlarının toprakta kullanımı ile ilgili yönetmelikte farmasötikler ile ilgili tanımlanan limit değerler bulunmamaktadır. Araziye uygulanan farmasötik içeren arıtma çamurlarının yağışlar sebebiyle oluşan yüzeysel akış ile yüzeysel sulara, sonrasında ise farklı su ortamlarına ayrıca sedimente taşınması, yeraltı suyuna taşınması ve hatta uygulanan toprakta yetiştirilen bitkiye geçmesi muhtemeldir.

Bu bileşikler ile ilgili endişenin son zamanlarda artmasının asıl nedeni farmasötik maddelerin bioaktif maddeler olmaları, yapıları gereği sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek ve en önemlisi doğada çok uzun süre bozulmadan kalabilmeleridir (Güzel, 2015). Ayrıca canlılar üzerine olumsuz potansiyel etkilerinin

olması, kullanımlarının sürekli olması ve dünya çapında her geçen gün artması, birden fazla farmasötik maddenin alıcı ortamda birlikte bulunması halinde nasıl etkileşeceklerinin belirsizliği, farmasötik maddelere düşük dozlarda uzun süre, maruziyet sonrası ne çeşit etkiler göstereceğinin bilinmemesi ve toksik etkilerinin çok düşük konsantrasyonlarda bile görülebildiğinin ortaya çıkmasıdır (Ginebreda ve ark., 2009; Halling-Sorensen ve ark., 1998; Vergili ve ark., 2005).

2.1.1. Farmasötiklerin Tüketim Miktarları

Antibiyotikler, anti-enflamatuvar ilaçlar/analjezikleri, kolesterol düşürücü ilaçlar, beta-blokerlar (tansiyon düşürücü), steroidler ayrıca steroid türü hormonlar, kanser ilaçları, antiepileptikler, antidepresanlar, sakinleştiriciler çevre ortamlarında yaygın olarak bulunan farmasötik grupları olarak sıralanabilir. Şekil 2.1’de ilaç gruplarına göre Dünya’daki tüketim verileri görülmektedir (Aydın, 2017).



Şekil 2.1. Dünya'da ilaç gruplarına göre tüketim verileri

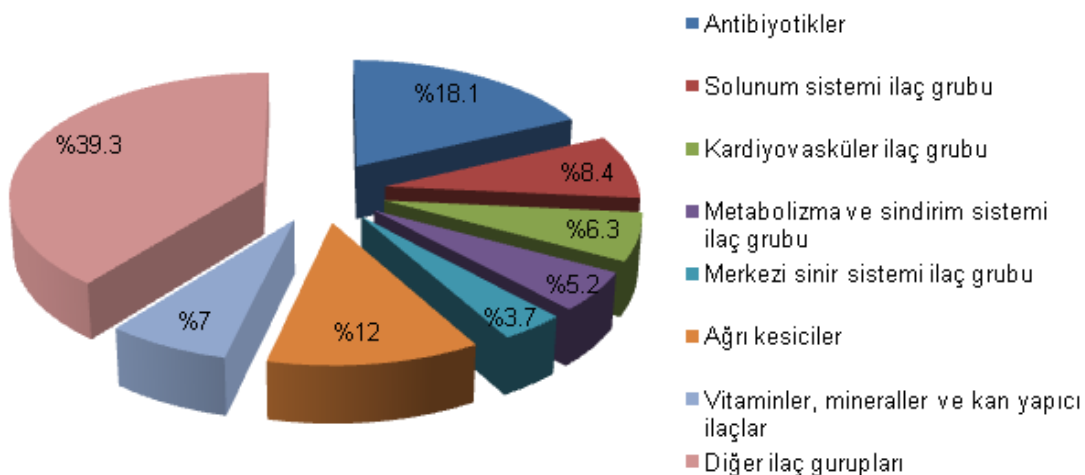
Avrupa Birliği ülkelerinde yaklaşık 3000 farklı ilaç; antibiyotikler, anti-enflamatuvar ilaçlar, gebelik önleyici ilaçlar, beta-blokerler, nöroaktif bileşikler ve başka birçok ilaç kullanılmaktadır. Yine çok sayıda ilaç, veteriner tıbbında da kullanılmaktadır. Almanya, İngiltere ve Avustralya’da en sık kullanılan ilaçlar yılda yüzlerce ton seviyesindedir (Jones, 2002; Khan, 2004). Değişik ülkeler için ilaçların tüketimi birbirinden farklıdır bir ilacın yıllık tüketim miktarını belirlemek çok zordur genelde tahminler üzerinden belirlenmeye çalışılır (Thaker, 2005).

Analjezik olan parasetamol’un tüketimi dünya genelinde artış göstermiştir. İskandinav ülkelerinde 1978 ile 1988 yılları arasında parasetamol miktarının kullanımında beş kat artış görülmüştür. İngiltere’de 2000 yılında tüketilen parasetamol

3.5 milyar olarak kayıtlara geçmiştir. 2006 yılında Galler’de kullanılan parasetamol miktarı ise 140 tonu bulmuş ve kullanım miktarı, kişi başına yıllık 45 gramdan fazla olarak tespit edilmiştir. İtalya’da yıllık kişi başına düşen parasetamol 9 gram olarak belirlenmiştir yıllık tüketim ise 500 ton olarak tespit edilmiştir (Aydın, 2017).

Her gün 30 milyondan fazla insan anti-enflamatuar ilaçları kullanmaktadır. ABD, İngiltere, Fransa, Japonya, İtalya ve İspanya’daki kullanımı her yıl %11.9 oranında artış göstermiştir ve 1998 yılında 3.8 milyar dolar olan piyasa, 2008’de 11.6 milyar dolara kadar yükselmiştir. Tüketilen farmasötik miktarı ülkelere göre değişim gösterebilmektedir. Almanya’da 2001 yılında 500 tondan fazla aspirin, 180 ton ibuprofen ve 78 ton diclofenac kullanılmıştır. Fransa’da 2004 yılında 400 ton aspirin, 240 ton ibuprofen, 37 ton naproxen, 22 ton ketoprofen ve 10 ton diclofenac tüketilirken, İngiltere’de 2002 yılında, 78 ton aspirin 345 ton ibuprofen ve 86 ton diclofenac tüketilmiştir. 2003 yılında Kore’de üretilen parasetamol miktarı 1069 tondur (Feng ve ark., 2013). Avrupa ülkelerinde uyuşturucu olarak kullanılan eroine alternatif olarak bazı morfin türevleri ve codeine gibi bileşiklerin kullanımı artmıştır. Codeine doğal olarak haşhaş bitkisinde bulunan analjezik bir ajandır. Morfin ile benzer özellik gösterir (Lubomir ve ark., 2011).

Şekil 2.2’de 2001 verilerine göre Türkiye’de ilaç gruplarına göre % tüketim verileri gösterilmiştir. Ülkemizde %18.1 oranı ile antibiyotikler birinci sırada yer almış devamında solunum sistemi ilaçları, kalp-damar sistemi ilaçları, metabolizma ve sindirim ilaçları ve merkezi sinir sistemi ilaçları antibiyotikleri izlemiştir. Yine 2003-2006 yılları arası ülkemizdeki ilaç kullanımına ait verilere bakıldığında, ilk sırada antibiyotiklerin olduğu görülmüştür (Karabay, 2008).



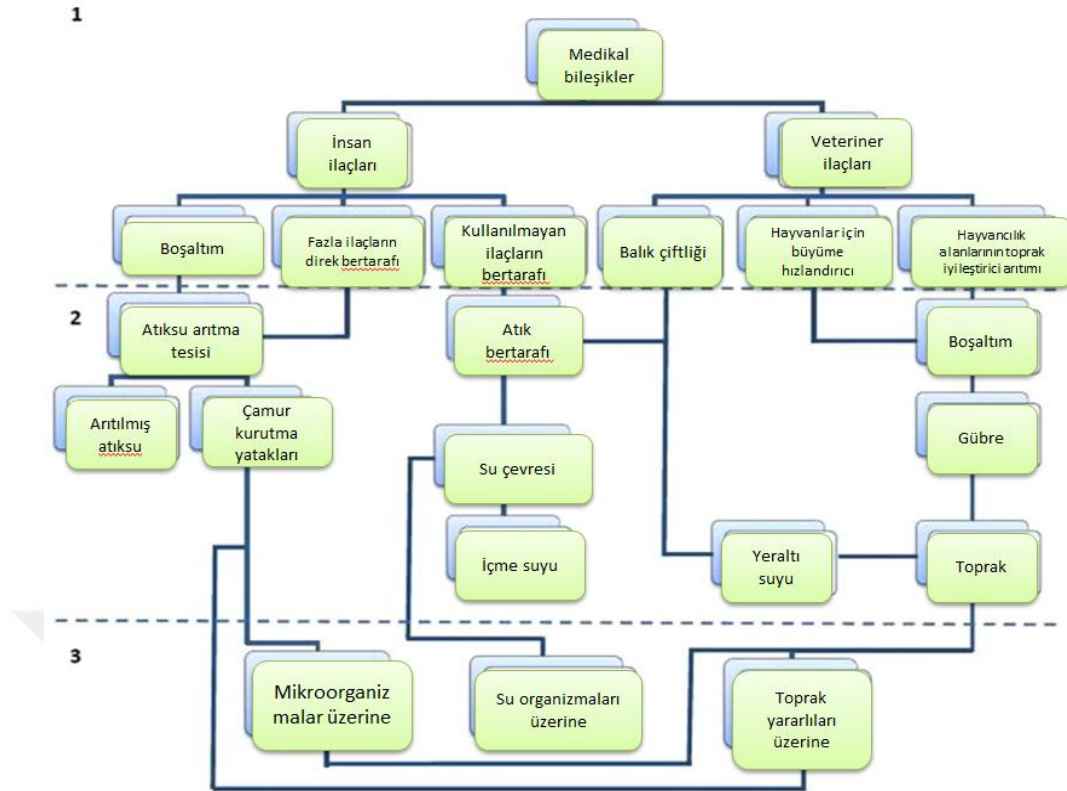
Şekil 2.2. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri

Çizelge 2.1. Türkiye’de en fazla kullanılan ilaç türleri (Aydın, 2017)

Tedavi sınıfı	12 aylık satış rakamı (milyon dolar)	Büyüme (%)
Antibiyotikler	544	9
Antiülserözler	384	-5
Steroidal olmayan antiromatizmalar	350	-10
Geniş spektrumlu penisilinler	298	-15
Anjiyotensin-II antagonistler, kombinasyonları	291	15
Antidepresanlar ve duygudurumu dengeleyiciler	290	-2
Kolestrol düzenleyiciler	287	-3
Diğer antineoplastikler	269	1
Antipsikotikler	224	-5
B2 uyarıcılar ve kortikoid kombinasyonları	221	1
Florokinolonlar	203	-10
İnsülinler ve analoglar	182	5
Anti-epileptikler	166	2
Antiviraller	149	-12
ACE inhibitörleri	136	-16
Diğer toplam	6.022	-5
Türkiye toplamı	10.015	-4

2.1.2. Farmasötiklerin Çevredeki Akıbeti

Farmasötiklerin ve metabolitlerinin sucul ortamlara ulaşması için farklı yollar sayılabilir. Hastane ve evsel atıksuların içerdiği ilaç etken maddelerin yanı sıra kullanılmayan ilaçların bertarafında bu yollardandır. Farmasötik maddeleri barındıran çok sayıda toksik organik bileşik atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilmemekte ve arıtılmış atıksularla birlikte nehirlerle, göllere denizlere, yer altı sularına ve içme sularına boşaltım yoluyla girmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan ve ilaç etken madde içeren atık çamurlar, tarımsal arazilerde doğrudan kullanılmaktadır. Yine veterinerlikte kullanılan farmasötik maddeler de sucul ortama tarımsal uygulamalar yoluyla girmektedir. (Savcı, 2010). Şekil 2.3’de farmasötik bileşiklerinin çevredeki kaynakları verilmiştir.

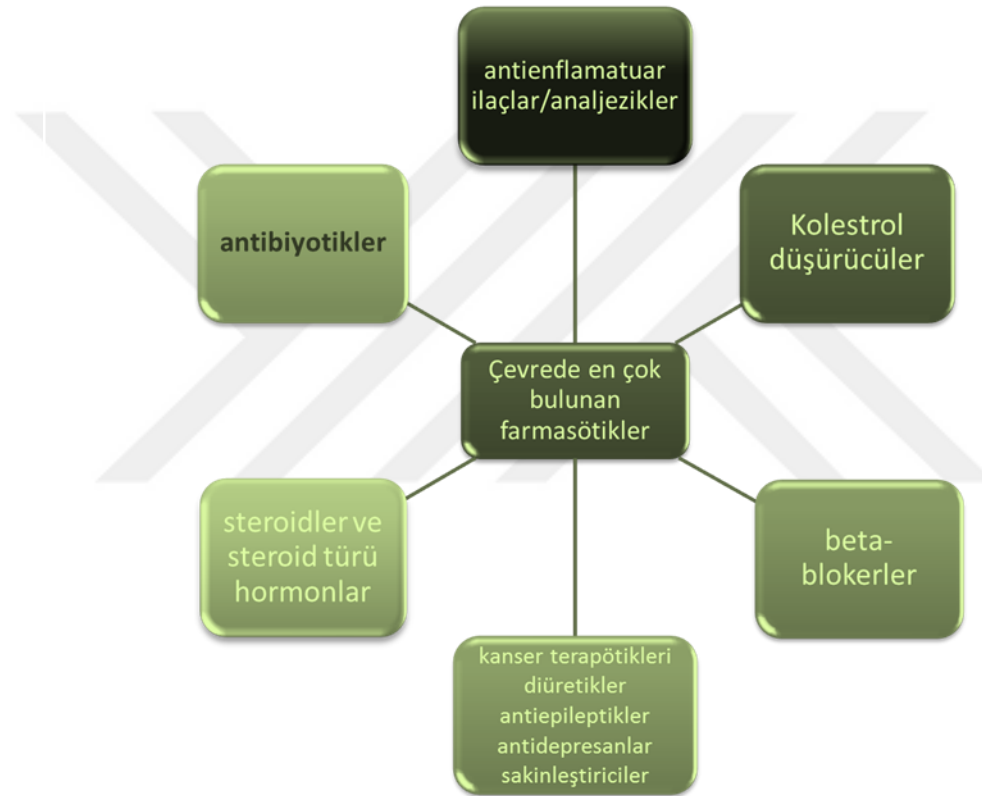


Şekil 2.3. Farmasötiklerin çevreye giriş ve dağılım yolları (1:maruziyet 2:akıbeti 3:etkileri)

Farmasötiklerin olumsuz etkilerinden biri de alglerde fotosentezi engelleyip bunun yanında fitoplankton ve su bitkileri üzerinde toksik etkiler yarattığı görülmüştür (Escher ve ark., 2011). Avrupa’da yılda 5000 ton da tıbbi amaçlı antibiyotik tüketiminin yanında 5000 ton veteriner ilacı kullanılmaktadır. Veteriner ilaçlarının büyük kısmı hayvan çiftliklerinde tedavi amaçlı kullanılmaktadır (Kümmerer, 2001; Sim ve ark., 2011). Bu ilaçlar ve metabolitleri çiftçilerin arıtma çamurlarını ve gübreleri toprak iyileştirici olarak kullanmasıyla toprak ortamına ulaşmaktadır. Farmasötik içeren arıtma çamuru ve gübreler kuvvetli yağışlar sonucu yüzeysel akış ile yüzeysel sulara ardından ise farklı su ortamlarına ve sedimente taşınmaktadır. Yapılan bir araştırmada kullanılmayan ve süresi dolmuş farmasötiklerin, bertarafını araştırmak için 400 tane hane ile görüşülmüş ve farmasötiklerin insanlar tarafından lavabo döküldüğü ya da tuvalet ile kanalizasyona bırakıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bir diğer muhtemel kaynak ise katı atık deponi sahalarıdır. Farmasötiklerin evsel atıklarla birlikte çöpe karıştırılması sonucu, katı atık depo sahalarında bu bileşiklere rastlanmıştır (Kümmerer, 2008).

2.1.3. Çevrede Yaygın Olarak Bulunan Farmasötik Maddeler

Çevrede en yaygın kullanılan farmasötikler analjezikler, anti-enflamatuarlar, antibiyotikler, beta-blokerlar ve kolesterol düşürücülerin yanı sıra psikiyatri ilaçları, kanser ilaçları sayılabilir. Çevre ortamlarında moleküller; nötral, katyonik, anyonik veya zwitterionik olabilirler. Bu durum, farmasötiklerin çevresel davranışlarını daha da karmaşık hale getirir. Bu bileşikler biyoyumlu ve biyoaktif olmak için lipofilik oldukları kadar kısmen suda çözünür özelliktedirler. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları Şekil 2.4’de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları (Karaalp, 2010)

Tıbbi maddelerin insanlarda belli ölçülerde transformasyona uğradığı fikrinden hareketle tıbbi maddelerin, genellikle çevrede kolayca biyo-bozunur olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, ilaçların sucul çevreye etkilerini araştırmak üzere yapılan çalışmalar son yıllarda arttırılmış ve tıbbi maddelerin farklı su ortamlarındaki konsantrasyonları hakkında bulgular elde edilmeye çalışılmıştır (Kümmerer 2001). Çizelge 2.2’de sucul ortamda bulunan farmasötiklerin bazıları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sucul ortamda bulunan farmasötikler

İlaç grubu	Bileşik
Analjezik/steroidal olmayan anti-enflamatuar (NSAİİ)	Acetaminophen (parasetamol), acetylsalicylic acid (aspirin), diclofenac, dimethylamino-phenazone (aminopyrine), fenoprofen, ibuprofen, ibuprofen, ketoprofen, meclofenamic acid, naproxen
Analjezik/anti-epileptik	Carbamazepine
Analjezik	Phenazone (antipyrine), codeine, hydrocodone, antipyrine
Beta-bloker	Betaxolol, bisoprolol, carazolol, metoprolol, nadolol, propranolol, timolol, diltiazem
Kan lipit düzenleyici	Bezafibrate, clofibrate, etofibrate, fenofibrate, gemfibrozil
Kardiyak ilaç	Verapamil
Kan lipit düzenleyicilerin polar, aktif metaboliti	Clofibric acid
Antineoplastik	Cyclophosphamide (cyclophosphane), ifosfamide
X-Ray kontrast araçları	Diatrizoate (Na), iohexol, iopamidol, iopromide, iotrolan
Psikiyatrik ilaçlar	Diazepam
Antibiyotik/antimikrobiyal	Fluoroquinolone carboxylic acids, sulfonamides, trimetoprim, chlortetracycline, erythromycin, lincomycin, oxytetracycline, tylosin, tetracycline, sulfadimethoxine, sulfamethazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, sulfathiazole, sulfisoxazole, amoxicillin
Antidepresant (SSRI)	Fluoxetine, Fluvoxamine, Paroxetine, Citalopram
Gebelik önleyici	7 α -Ethinylestradiol
Östrojen/steroid ve hormonlar	Estrone (doğal), 17 β - estradiol (doğal), 17 α -estradiol (doğal), estriol (doğal), 17 α -ethinylestradiol (sentetik), mestranol (sentetik), diethylstilbestrol (sentetik)

2.2. Analjezik ve Anti-enflamatuarlar Hakkında Genel Bilgiler

Ağrıyı dindirmek için kullanılan ilaçlara ağrı kesici veya analjezik adı verilir. Analjeziklerin parasetamol, morfin gibi uyuşturucu ilaçlar, tramadol gibi uyuşturucu etki gösteren sentetik ilaçlar, non-steroidal anti-enflamatuar ilaçlar (NSAİİ) gibi birçok değişik çeşidi vardır. (Güzel, 2015). Antibiyotiklerden sonra en çok reçete edilen ilaçlar Analjezik ve steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlardır. Anti-enflamatuar ilaçlar iltihabi reaksiyonu engelleyen madde veya ilaç anlamı taşır.

Analjeziklerin büyük bir kısmını oluşturan anti-enflamatuar ilaçlar, ağrıya müdahale eden ve iltihaplanmayı azaltan ilaçlardır. Analjezik ilaçların aşağı yukarı yarısını oluştururlar. Anti-enflamatuarların büyük bir kısmı organik asit yapısındadır ve yapısal olarak çoğunlukla heterojendirler fakat benzer terapötik etki ve yan etki gösterirler. Aspirin de bu ilaç grubunun prototipidir ve non-steroid anti-enflamatuar ilaçlar (NSAİİ) olarak ifade edilirler. NSAİİ'lerin tarihçesine bakılırsa; ilk Aspirin tablet 1897'de Felix Hoffman tarafından sentezlenmiştir. Semptomatik iyileşme

sağlayan bu ilaçlar halen Dünyada antibiyotiklerden sonra en çok reçete edilen ilaçların başında gelmektedir (Ardoın ve ark., 2006).

2.2.1. Analjezikler ve Anti-enflamatuarların Sınıflandırılması

Analjezik ve anti-enflamatuarlar kimyasal yapılarına göre, yarı ömürlerine göre COX inhibisyonuna göre ve COX enzimine ilgisine göre dört grupta sınıflandırılır. Sınıflandırma Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Analjezik ve anti-enflamatuarların sınıflandırılması (Altuğ, 2013)

Kimyasal yapılarına göre	Yarı ömürlerine göre	COX inhibisyonuna göre	COX enzimine ilgisine göre
<ul style="list-style-type: none"> • Karboksilik asitler, • Asetik asitler • propronik asitler, • Fenomik asitler, • Enolik asitler, • Nonasidik ajanlar 	<ul style="list-style-type: none"> • Uzun yarı ömürlü ilaçlar (10 - 12 saat) • Kısa yarı ömürlü ilaçlar (6 saatten az) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kompetitif, zamana bağlı, irreversibl inhibitörler (asprin), • Kompetitif, zamana bağlı, reversibl inhibitörler, • Kompetitif, basit, reversibl inhibitörler 	<ul style="list-style-type: none"> • COX1 spesifik ajanlar, • COX nonspesifik ajanlar, • COX-2 selektif ajanlar, • COX-2 spesifik ajanlar

2.2.2. Analjezikler, Anti-enflamatuarların Endikasyonları

Çizelge 2.4’de çalışma kapsamında incelenen analjezik ve anti-enflamatuarların endikasyonları ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2.4. Analjezikler ve anti-enflamatuarların endikasyonları (Aydın, 2017)

Bileşik	Endikasyonları
Acetaminophen	Baş ağrısı, migren, adet sancıları, diş ağrısı, eklem ve kas ağrıları, yaralanmalardan kaynaklı ağrılar, sinüzit ve orta kulak ağrıları, cerrahi operasyonlara veya nevrâlji, nevrıt, sıyatık, lumbago, soğuk algınlığı ve gripal enfeksiyonlara bağlı ağrı,
Acetylsalicylic acid	Baş ağrısı ve migrenin semptomatik tedavisinde kullanılır. diş ağrısı, adet sancıları, nevrâlji ve sıyatık, romatizma ve lumbagoda enflamasyonu azaltmada, boğaz ağrısının tedavisinde, grip ve soğuk algınlığında, ateşli hastalıkların tedavisinde,
Codeine	Öksürüğü ve ishali tedavi eder, yatıştırıcı ve ağrı dindirici etkiye sahiptir, bağırsak hareketlerini düzenleyicidir.
Indomethacin	Çocukta kapanmamış PDA tedavisinde ve şişme durumunda, Kas ve iskelet sistemiyle ilgili hastalıklarda, bel ağrısı, ortopedik girişimlerden sonra ortaya çıkan ağrı, akut gut artriti,

Çizelge 2.4 (devamı). Analjezikler ve anti-enflamatuarların endikasyonları (Aydın, 2017)

Bileşik	Endikasyonları
Phenylbutazone	Kemiklerin ve yumuşak dokuların tedavisinde kullanılır.
Diclofenac	Romatizmanın dejeneratif ve enflamatuvar şekilleri;, ankirozan spondilit, romatoid artrit , osteoartrit ve spondilartrit, enflamasyon ve şişlik, jinekolojik ağrılı veya enflamatuvar hallerde, vertebral kolonun ağrılı sendromları, travma sonrası ve postoperatif ağrı, eklem-dışı romatizma.
Ibuprofen	STILL'S tedavisinde, romatoid artrit, , ankirozan spondilit, osteoartrit ve diğer non-romatoid artropatilerin tedavisinde, eklem dışı romatizmalarda, , bursit, tendinit, kapsülit, tenosinovit ve periartiküler şikayetlerin görüldüğü durumlarda, fibrozit, kronik sırt ağrıları ve bel ağrılarında.
Naproxen	Hafif ve orta seviyeye kadar olan ateş ve ağrı, romatoid artrit, psoriyatik artrit, gut, enflamasyon ve osteoartrit, yaralanma, adet krampları ve tendinit gibi durumlardan kaynaklanan sertliklerin tedavisinde,
Ketoprofen	Osteoartrit, ankirozan spondilit, Romatoid artrit, bursit, tendinit, akut gut artrit, travmatik sinovit vb hastalıkların akut ve uzun süreli tedavisi ve ağrıların giderilmesinde.
Mefenamic acid	Eklem iltihabının sebep olduğu ağrı veya iltihaplanmanın tedavisinde kullanılır.

2.2.3. Analjeziklerin ve Anti-enflamatuarların Tespiti

Son zamanlarda, akuatik çevrede NSAID'lerin belirlenmesi üzerine daha fazla çalışma bildirilmiştir. NSAID'lerin nicelendirilmesi, genellikle uygun bir numune hazırlama yöntemi ile sulu matrislerden çıkarıldıktan sonra kromatografik teknikler ile gerçekleştirilir. Gaz kromatografisi analizi, NSAID'lerin uçucu formlara dönüştürülmesi için türevlendirme prosedürlerini uygular (Guo ve ark., 2012). Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) kromatografik ayrıştırılmadan önce örnek temizleme adımları olarak yaygın olarak kullanılan kurulan tekniklerdir. Her iki teknik de bileşiklerin ambalaj malzemelerine adsorbe edilmesine dayanır. SPE ve SPME tekniklerinde kullanılan adsorbentler hedef bileşiklere yönelik sınırlı seçicilik sağlamaktadır. Adsorpsiyon olarak moleküler imprint polimer (MIP) kullanıldığında SPE'de seçicilik gelişir. MIP, bir hedef molekül için bir afiniteye sahip yüksek oranda spesifik alanlar içeren stabil bir sentetik polimerdir (Yoon ve ark., 2013). Yıllar boyunca, MIP'er bir hedef molekülün varlığında sentezlenmiştir. Çevresel numunelerde farklı farmasötik sınıflar tespit edildiğinden, bu tür kirleticilerin uzaklaştırılması veya izolasyonu ve ön konsantrasyonu için MIP'ler tasarlanmaktadır. Bu açıdan son zamanlarda yapılan çalışmalar, sulu ortamda antiviral ve antidiyabetik ilaçların seçici olarak çıkarılması için MIP'lerin geliştirilmesini içerir. Yapılan çalışmalar, belirli ilaç gruplarının kaldırılmasında MIP'lerin potansiyelini de göstermektedir. MIP'ler, sudaki asidik farmasötik maddeler için yararlı adsorbentlerdir. Termal kararlılık gibi karakterizasyonları, doğru kullanımı için son derece gereklidir.

2012 yılında yapılan bir çalışmada çok şablonlu MIP'leri kullanarak göl suyundan asitli ilaçların uzaklaştırılması rapor etmişlerdir, ancak bu tür polimerlerin atık su girişi ve atıksu gibi daha karmaşık numune matrisindeki performansı tam olarak değerlendirilememiştir.

2.2.4. Analjezik ve Antienflamatuarların Çevredeki Düzeyi

Çevredeki farmasötiklerin ve metabolitlerinin gelecekteki davranışları ve etkileri hakkında yeterli bilgi yoktur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, farmasötikler ve metabolitlerinin doğal sularda bulunduğu kanıtlanmıştır. Su ortamında analjezikler gibi ksenebiyotiklerin uzun süreli varlığı insanların endokrin sistemine potansiyel tehdidi artırmaktadır (Song ve ark., 2007). En sık kullanılan non-steroid anti-enflamatuvar ilaçlar genellikle kanalizasyonda ve yüzey sularında gözlemlenmektedir. İbuprofen (IBP), suda 24.6 mg/L konsantrasyonda bulunan NSAİD ailesinin bir üyesidir ve dolayısıyla insan sağlığı için tehlikeli kirleticidir (Guedidi ve ark., 2013). Naproxen (NPX), NSAİD'lerin aril asetik asit grubuna aittir. Ayrıca, ekosisteme önemli toksik etki gösteren konsantrasyonda suda bulunmaktadır. Naproxen yaygın olarak ağrı, ateş ve iltihaplanmanın azaltılması için kullanılmaktadır (Stancova ve ark., 2015). Yine veteriner hekimliğinde, biyolojik tahlil testleri ile gösterilen akut toksisitesinden daha yüksek bir kronik toksisite ile yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ek olarak, fotodedgradasyon ürünleri Naproxen'in kendisinden daha zehirlidir.

Genelde ayakta tedavide kullanılan diclofenac (DCF), en yüksek akut toksisiteye sahip antienflamatuarın başında gelmektedir (Lonappan ve ark., 2016). Yüksek düzeyde tüketim ve biyolojik bozunmaya karşı direnç nedeniyle atıksuda tespit edilmiştir (Bhadra ve ark., 2016). Öte yandan, ketoprofen (KTP), prostaglandin üretimini inhibe ederek etkisini gösteren analjezik ve antipiretik etkilere sahip NSAİİ'lerin propiyonik asit sınıflarından biridir (Cuerda-Correa ve ark., 2010).

Ternes, yaptığı çalışmada ABD de şehir atıksularında bu ilaçların 1 µg/L yi geçecek seviyelerde geleneksel evsel atıksu arıtma tesisi (EAAT) atıklarında ise 0.1 µg/L'yi yaklaşan hatta geçen seviyelerde tespit etmiştir. Acetylsalicylic acid in daha aktif formu olan salicylic acide şehir atıksularında 59.6 µg/L yi bulan seviyelerde rastlanmıştır (Dökmeci, 2009). Acetylsalicylic acide benzer olarak acetaminophen nin ise EAAT'den daha iyi arıtılabilir olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ABD de derelerden alınan örneklerin %24'ünde acetaminophen 10 µg/L ye kadar (ortalama 0.11 µg/L) bulunmuştur (Kolpin, 2002). Ağrı kesici codeine, alınan örneklerin %7'sinde ortalama

olarak 0.01 µg/L seviyelerinde bulunmuştur. Bir çok ülkede diclofenac atıksularda µg/L oranlarında tespit edilirken yüzeysularında daha düşük seviyelerde de olsa sıkça tespit edilmiştir. İbuprofen de yine 24.6 µg/L veya 85 µg/L gibi oldukça yüksek seviyelerde EAAT çıkış suyunda tespit edilmiştir (Dökmeci, 2009).

Norveç'te yapılan bir çalışmada atıksu örneklerinde ve deniz suyunda, ibuprofen ve metabolitlerinin toplamı 0.1-20 µg/L aralığında tespit edilmiştir (Thomas, 2004). Yine ibuprofen İngiltere'de yapılan bir araştırmada nehirler de maksimum 0.93 µg/L iken ortalama 0.05 µg/L konsantrasyonunda tespit edilmiştir. İbuprofen, atıksuların arıtımında büyük ölçüde giderilirken, hidroksi-ibuprofen gibi metabolitleri EAAT çıkış suyunda gözlemlenebilmektedir.

Garcia-Lor ve ark., (2011) yüzeysel su ve atıksudan aldıkları numunelerde anti-enflamatuarlardan diclofenac, ketoprofen, ibuprofen, naproxen bileşiklerini belirlemişlerdir. Diclofenac bileşiği yüzeysel suda 358 ng/L, atıksuda 690 ng/L olarak tespit edilmiştir. Ketoprofen bileşiği yüzeysel suda 70 ng/L tespit edilirken atıksuda 583 ng/L, ibuprofen bileşiği ise yüzeysel suda 2850 ng/L atıksuda 15100 ng/L, son olarak naproxen bileşiği yüzeysel suda 285 ng/L atıksuda 710 ng/L olarak tespit edilmiştir.

López-Serna ve ark., (2010) nehirden, içme suyundan, atıksu arıtma tesisi çıkış suyundan aldıkları numunelerde anti-enflamatuarlardan diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, naproxen ve mefenamic acid bileşiklerinin varlığını araştırmışlardır. Ketoprofen bileşiği, nehir suyunda <dl-3.2 ng/L, AAT çıkış suyunda 57.7 ng/L tespit edilirken, içme suyunda tespit edilmemiştir. Naproxen bileşiği, nehir suyunda 67-81 ng/L, AAT çıkış suyunda 72 ng/L tespit edilmiş, fakat içme suyunda tespit edilmemiştir. İbuprofen bileşiği, nehir suyunda 134-186 ng/L, AAT çıkış suyunda 72 ng/L, içme suyunda ise 3.7 ng/L tespit edilmiştir. Diclofenac bileşiği, nehir suyunda 89-176 ng/L, AAT çıkış suyunda 422 ng/L tespit edilirken, yine içme suyunda tespit edilmemiştir. Mefenamic acid bileşiği, nehir suyunda <dl-6.7 ng/L, AAT çıkış suyunda 17.4 ng/L, içme suyunda 12.8 ng/L olarak belirlenmiştir.

Bunların dışında birçok ağrı kesici yine atıksularda, yüzey sularında, yer altı sularında ve hatta içme suyu numunelerinde tespit edilmiştir.

Çizelge 2.5. Antienflamatuvar, analjezik ve antipiretik ilaçların çevrede bulunduğu miktarlar ve yerler (Dökmeci, 2009)

MADDE	MİKTAR	BULUNDUĞU YER
Acetylsalicylic acid	0.22 µg/L	Kanalizasyon çıkışı
	Max. 1.5 µg/L	Aritma tesisi çıkış suyu
	Max. 0.34 µg/L	Yüzeysel su
Diclofenac	Ort 3.02 µg/L	EAAT çıkış suyu
	Ort 2.51 µg/L	EAAT çıkış suyu
	0.81 µg/L	Aritma tesisi çıkış suyu
	0.15 µg/L	Nehir suyu
	Max. 380 ng/L	Yer altı suyu
	Max 7.1 µg/L	EAAT giriş
	Max. 4.7 µg/L	EAAT çıkış suyu
Ibuprofen	0.87-85 µg/L	Kanalizasyon çıkışı
	2.7 µg/L	Yüzeysel su
	Max. 3.4 µg/L	Çıkış suyu
	Max. 0.53 µg/L	Yüzeysel su
	Max.12 µg/L	Çöktürme tankı çıkışı
	< 5-41 ng/L	Farklı nehirler
	17-139 ng/L	Yer altı suyu
	Max. 200 ng/L	EAAT çıkış
	0.1 µg/L	Nehir suyu
	90.6-92.4 ng/L	Nehir suyu
Naproxen	Max.0.52 µg/L	Çıkış suyu
	Max. 0.39 µg/L	Yüzeysel su
	0.44 µg/L	EAAT giriş
	0.08 µg/L	EAAT çıkış
Salicylic acid (ASA metaboliti)	54 µg/L	Kanalizasyon girişi
	Max. 54 µg/L	Aritma tesisi çıkış suyu

2.3. Farmasötiklerin Atıksulardan Giderilme Yöntemleri

Hastane atıksularının arıtımı genellikle evsel atıksularla konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde yapılmaktadır. Farmasötiklerin birçoğu ise bu arıtma proseslerine karşı oldukça dirençli yapıdadır. Hastane atıksularının mikro kirletici miktarı ve spesifik kirletici yükü kentsel atıksulara göre oldukça fazladır. Hastane atıksularının karakterizasyonunu belirlemek için kapsamlı çalışmalar gerekmektedir (Boillot ve ark., 2008). Yapılan çalışmalarda hastane atıksularının tamamının olmasada büyük kısmının arıtımının farklı arıtma teknolojileriyle mümkün olduğu tespit edilmiştir (Verlicchi ve ark., 2010). Hastane atıksularının kentsel atıksulara karıştırılmadan ayrı arıtılmaları önerilmektedir. İçerdiği organik kirliliğin giderimi için biyolojik arıtım yapmak şarttır. Mikro kirleticilerden kaynaklanan kirliliğin giderimi için membran teknolojileri, ileri oksidasyon prosesleri ve ozonlama gibi ileri arıtım teknolojilerinin kullanılması gerekmektedir (Yaşar ve ark., 2013). Yapılan çalışmalar göstermiştir ki ilaç etken maddelerin giderimi % 0-99 gibi geniş bir aralığı kapsamaktadır (Dökmeci, 2009).

2.3.1. Fizikokimyasal Arıtım

Ön arıtım proselerinin başlıcaları koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon fizikokimyasal arıtma prosesleri olarak adlandırılır. Bu proseslerin uygulama alanlarına, endüstriyel atıksuların ön arıtımı, kentsel atıksuların ön arıtımı ve üçüncül arıtımı, ayrıca içme suyu arıtma tesisleri sayılabilir. Carballa ve ark. (2003), iki fiziko-kimyasal prosesi kullanarak (koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon) farmasötiklerin ve kişisel bakım ürünlerinin giderimini amaçlandıkları çalışmada ibuprofen, naproxen, diclofenac, carbamazepine, diazepam, galaxolide ve tonalide hedef bileşikler olarak seçilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon prosesi %50-75 giderim verimiyle sadece iki ürün (galaxolide ve tonalide) ve diclofenac üzerinde etkili olmuştur. Diğer taraftan bütün farmasötik ve kişisel bakım ürünleri kısmi şekilde sıcaklığa bağlı olarak flotasyon ünitesinde %20-75 arasında giderilmiştir.

Carballa ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada geleneksel atıksu arıtım tesisinin ön arıtım, birincil arıtım, ikincil arıtım (aerobik arıtım) ünitelerinde farmasötiklerin giderimini araştırmışlardır. Ortaya çıkan sonuçlar şu şekildedir; kişisel bakım ürünlerinin %30-50 si ve hormonların %20 si birincil arıtımda giderilmiştir. Bütün bileşiklerin %35-75 aralığında aerobik arıtımda giderildiği, çıkış suyu incelendiğinde ise personel bakım ürünlerinin %70-90 oranında anti-enflamatuarların %40-65 oranında hormonların %60 oranında giderildiğini belirlemiştir.

Carballa ve ark. (2005) koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon şeklinde iki fizikokimyasal proses yardımıyla kanalizasyon atıksuyu içinde ki kişisel bakım ürünleri ve bazı tıbbi ilaçların giderimini incelemiştir. Bu bileşikler, lipofilik bileşikler (sentetik miskler galaxolide ve tonalide), asidik bileşikler (ibuprofen, naproxen ve diclofenac) ve nötral bileşiklerdir (diazepam ve carbamazepine). Diclofenac, tonalide ve galaxolide'nin koagülasyon-flokülasyon analizleri sonucu %70 oranında giderildiği, ibuprofen, naproxen, diazepam ve carbamazepine, %25'den daha az giderildiği tespit edilmiştir. Flotasyon analizleri farklı iki sıcaklık için (12 ve 25 °C) ve atık suyun farklı iki yağ içeriğinde (60 mg/L ve 150 mg/L) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Galaxolide ve tonalide %35-60, diazepam %40-50 carbamazepine %20-35, diclofenac %20-45, naproxen %10-30 ve ibuprofen %10-25 oranında giderildiği belirlenmiştir. En iyi sonuçlar 25 °C'de ve yüksek yağ oranında gözlenmiştir.

2.3.2. Biyolojik Arıtım

Birincil biyolojik arıtım yeterli olmasada biyolojik arıtımın rolü hastane atıksularının arıtımında oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar mikro kirleticilerin gideriminde ikincil biyolojik arıtmanın gerekliliğini ortaya koymaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma prosesleri ile farmasötik bileşikler farklı derecelerde arıtılmaktadır. İbuprofen, parasetamol gibi bazı bileşikler etkili bir şekilde bu prosesler ile uzaklaştırılırken, carbamazepine, diclofenac gibi bileşikler ise çok az etkilenmektedir (Cruz-Morató ve ark., 2014; Reungoat ve ark., 2011). Farmasötiklerin atıksudan giderimi açısından sabit biyoreaktör ve batık biyofiltrelere göre azot arıtımı yapan biyolojik sistemler, daha iyi giderim verimi gerçekleştirmektedir. Nitrifikasyon bakterileri bu konuda önemli yer tutar. Yapılan araştırmalar, yeni tanımlanan mikro kirleticilerin konvansiyonel aktif çamur prosesleri ile gideriminde nitrifikasyon bakterilerinin rolü ve çamur alıkonma süresi üzerinde durmaktadır. Biyolojik arıtmada uzun çamur alıkonma süreleri nitrifikasyon bakterilerinin yerleşimine sebep olur ve inatçı bileşikleri de etkileyen metabolik prosesleri artırarak daha iyi mineralizasyon sağlar (Yaşar ve ark., 2013). Herhangi bir ilacın çözünmüş fazda bulunması halinde biyodegradasyon (biyolojik bozunma), atıksu arıtımında en önemli giderme prosesi olarak gösterilmektedir. Çoğunlukla ilaçları da kapsayan mikrokirleticilerin aktif çamur arıtımındaki biyodegradasyonu, çamur yaşının artması ve hidrolik alıkonma zamanıyla doğru orantılıdır. Buna örnek diclofenac'ın büyük ölçüde biyodegradasyona uğraması, çamurda tutulma zamanının en az 8 gün olmasıyla gerçekleşmiştir (Kreuzinger ve ark., 2004).

Suárez ve ark. (2005), aktif çamur sisteminde, dokuz farklı farmasötik bileşiğin nitrifikasyon-denitrifikasyon, boyunca davranışlarını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada ağrı kesiciler, hormonlar, epilepsi ve depresyon ilaçlarını hedef bileşik olarak seçmişlerdir. Carbamazepine, diazepam ve diclofenac az miktarda giderilmiş, naproxen (% 68) ve ibuprofen'in (% 82) gideriminin diğerlerine oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Kore'de yapılan bir çalışmada atıksu arıtma tesislerinde acetaminophen, caffeine, acetilsalisilik acid, ibuprofen ve gemfibrozil gibi farmasotik maddelerin, öncelikle aktif çamur prosesi (anoksik/anaerobik/oksik) ve kesikli reaktör gibi biyolojik arıtım yöntemlerinin ardından UV ve klorlama gibi sistemlerle %99'un üzerinde giderildiği tespit edilmiştir. Farmasotiklerin taşıdığı özelliklere göre biyolojik proseslerde giderim oranları değişkenlik göstermektedir. Atıksu arıtma tesisin de

analjeziklerden acetaminophen, hormonlardan estriol, estradiol ayrıca caffeine %99 giderilirken, antibiyotik sulfametazin, antihipertansif metoprolol ve antiepileptik, carbamazepine giderim verimi %30'un altında kalmıştır. Bazı farmasötikler önemli ölçüde giderilirken özellikle antibiyotiklerin giderimi, biyolojik proseslerin işletimi ve dizaynını daha ayrıntılı araştırmayı gerektirmektedir (Behera ve ark., 2011).

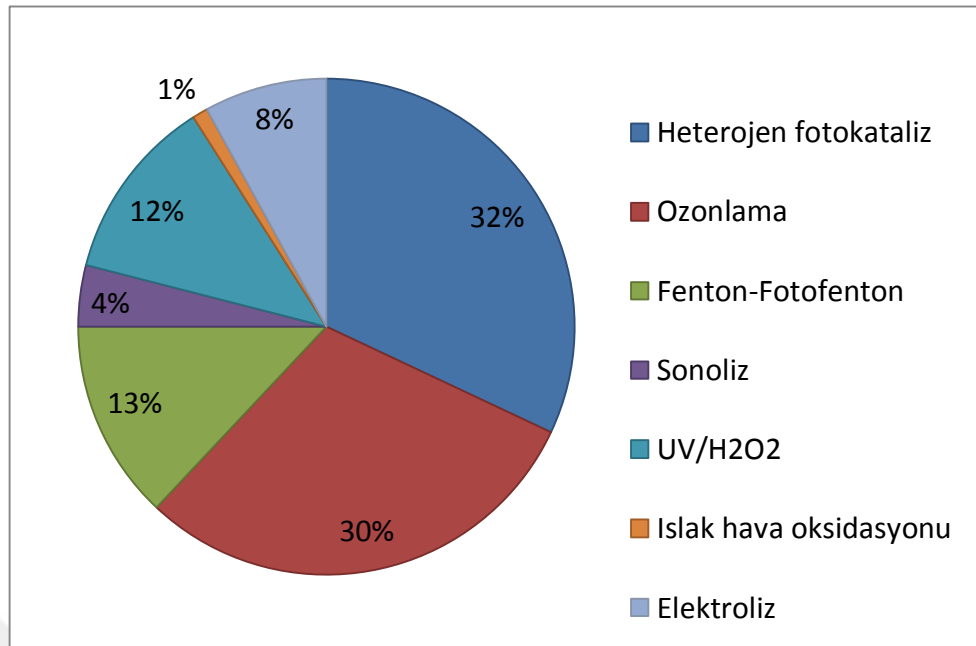
Nakada ve ark. (2006), Tokyo'da beş atıksu arıtma tesisinde aktif çamur arıtımı süresince aspirin ve ibuprofenin giderimini incelemişlerdir. Atıksularda ortalama aspirin konsantrasyonunu 7300 ng/L olarak belirlemişlerdir. Aspirin ve ibuprofenin birincil ve ikincil arıtım süresinde kayda değer şekilde (>%90) giderildiğini tespit etmişlerdir.

Gómez ve ark. (2007), bir yıl süren çalışmada, İspanya'da bulunan atıksu arıtım tesislerinde farmasötiklerin ve onların metabolitlerinin oluşumunu, kararlılığını ve giderimi incelemişlerdir. Çalışma sonucunda atıksu giriş suyunda bulunan bileşikler; parasetamol (acetaminophen), ibuprofen, dipyrone, diclofenac, codein, pestisitler (klorfenvinfos, ve permethrin), carbamazepine, caffeine, triklosan, bisfenol A ve bu bileşiklerin metabolitleridir. Aktif çamur arıtma tesisinde arıtılan bu maddelerin giderimi; parasetamol, ibuprofen, bisfenol A, %90 ile %99 aralığında, permethrininin caffeine ve klorfenvinfos'nin %80 nin üstünde, dipyrone %74, triklosan %61, codein %46, carbamazepine %20 oranında giderilmiştir. Buna rağmen çıkış suyunda bu maddelerin halen bulunduğunu ve arıtımın yetersiz olduğu tespit edilmiştir.

Zorita ve ark. (2009), İsveç'te bir atıksu arıtma tesisinde farmasötiklerin varlığı ve giderimi üzerinde araştırmalar yapmıştır. Çalışmada ibuprofen, diclofenac, fluoxetine, naproxen, ciprofloxacin ofloxacin, norfloxacin gibi farmasötik maddelerin yanı sıra norfluoxetine ve clofibric asit metabolitleri ve 4-isobutylacetophenone parçalanma ürünü ayrıca 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol ve estrone hormonları, aktif çamur arıtma tesisinin değişik arıtma basamaklarında ve üçüncül arıtma giriş, çıkışında incelenmiştir. Bütün arıtma basamaklarının hidrolik alıkonma zamanları ve giderim oranlarının hesaplanması göz önüne alınmıştır. Sonuçlar diclofenac, clofibric asit, estrone ve ofloxacin dışında giderimin %90'ın üzerinde olduğunu göstermiştir. Bu da atıksu arıtma tesisinde üçüncül arıtma, araştırmaya tabi tutulan tıbbi ilaçların büyük ölçüde giderimleri için yeterli olduğunu kanıtlamıştır.

2.3.3. İleri Arıtım

Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda ileri oksidasyon, ozonlama, UV, prosesleri ($O_3 + UV$, $O_3/UV + H_2O_2$), membran ve aktif karbon sistemleri son yıllarda sıklıkla başvurulan ileri arıtım teknikleridir (Toor ve ark., 2006). İleri oksidasyon prosesleri, atıksulardan farmasotik gideriminde %90'dan daha fazla giderim sağlamaktadır. İleri oksidasyon prosesleri ile giderim verimini etkileyen unsurlara; oksidasyon dozu, farmasotik bileşiklerin konsantrasyonu ve bozunma derecesi, atıksuyun kalite parametreleri ve işletme şartları sayılabilir. Hastane atıksularındaki kalıcı maddelerin giderimi için sadece ozonlamaya kıyasla ozon tabanlı gelişmiş oksidasyon prosesleri (O_3/H_2O_2 , O_3/UV), ve fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ayrıca fenton tipi prosesler daha etkilidir (Yaşar ve ark., 2013). Yapılan araştırmalar gösteriyor ki UV/ H_2O_2 , fenton ve UV/fenton gibi ileri oksidasyon prosesleri farmasötik maddelerin kalıntılarının giderimin de oldukça yüksek verim elde edilmesini sağlar. İleri arıtım teknolojileri, kullanılan kimyasallar nedeni ile daha pahalı yöntemler olsada diğer klasik yöntemlerle kıyaslandığında giderim açısından büyük avantaj sunduğu açıktır (Sönmez ve Işık, 2013). Ozonlama ön arıtım işlemi olarak uygulandığında farmasötiklerin biyolojik parçalanabilirliğini kolaylaştırmaktadır (Coelho ve ark., 2009). Yeraltı suları düşük derişimde ilaç içerdiği için ozonlama işlemi oldukça etkilidir, fakat atıksu arıtma tesisi çıkış sularının içerdiği organik madde ile OH radikalinin reaktivitesi sonucu etkisi azalmaktadır. 2003 yılında yapılan bir çalışmada 1 L atıksuya 5 mg oranında verilen ozon ile 0.62 mg/L konsantrasyonundaki sülfametaksazolü tamamen giderilmiştir (Ternes ve ark., 2003). Organik toplam karbonun, ozonlama işlemi sonucunda %90 oranından giderildiği görülmüştür, ancak ozonlama sonrasında oluşan 18 metabolitinin temel kirleticiden daha fazla toksisitesinin olduğu ortaya konulmuştur. Toksisitenin azaltılmasında ve mineralizasyon işleminde ozonlama etkin bir işlem değildir. H_2O_2 varlığında ozonlama sonrası toplam organik madde giderimi gerçekleşmekte ancak toksisite azalımı gerçekleşmemektedir (Andreozzi ve ark., 2003).



Şekil 2.5. Farmasötik arıtımında kullanılan ileri arıtım prosesleri dağılımı

Sentetik olarak hazırlanan ve antibiyotik içeren ve atıksularda, O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri uygulanmış ve biyoparçalanabilirliğin arttığı görülmüştür ayrıca yüksek oranda KOİ giderildiği görülmüştür (Balcıoğlu ve Ötke, 2003). Ozonlama ucuz bir teknik olmasının yanında, oluşan yan ürünler yeteri kadar karakterize edilemezler (Pauwels ve Verstraete, 2006).

Huber ve ark. (2005), makrolid ve sülfonamid grubundan antibiyotik içeren atıksu ile yaptıkları çalışmada pH 7’de 0,5-5 mg/L O_3 uyguladıkları prosesler ile O_3 değerinin 2 mg/L’den yüksek olduğunda %90-99 arasında degradasyon gerçekleştirildiğini ifade edilmişlerdir. pH 7’de azitromisin içeren atıksuya ozon uygulandığında ise azitromisinin tamamen dönüşümü gerçekleşmiştir. Başlangıç derişimi 200 mg/L olan sülfamethazol içeren sentetik atıksuya pH 3-11’de ozonlama prosesi uygulandığında 60 dakikada ilaç degradasyonunu takiben düşük minerilazyon gerçekleşmiş, atıksuyun pH değeri artkça performansın artığı gözlemlenmiştir (Dantas, 2008).

41 çeşit farmasötik içeren gerçek atıksuyun UV bazlı proseslere tabi tutulduğu ve UV and UV/H_2O_2 proseslerinin etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada, birkaç farmasötiğin UV prosesi ile iyi bir giderim elde edilmiştir. UV dozu 2768 mJ/cm^2 olmasına rağmen Özellikle makrolide antibiyotiklerden klaritromisin, eritromisin ve azitromisin UV prosesi için giderici etkileri düşük bulunmuştur UV/H_2O_2 prosesinde

UV dozu 923 mJ/cm^2 olduğunda 39 farmasötikte %90 giderim sağlanmıştır bu durum göstermektedir ki UV prosesinin enerji gereksinimi H_2O_2 ile düşürülmüştür.

Martínez ve ark. (2009) tarafından başlangıç derişimi 200 mg/L sulfamethazol olan sentetik atıksuya 6 saatten fazla UV/ H_2O_2 prosesi (254 nm lamba) uygulandığında %62 KOİ ve %79 TOK giderimi sağlandığı ifade edilmiştir. Guo ve ark. (2015) bir çalışmada, 1000 mg/L konsantrasyonundaki amoksisilin, demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) katalizörü ile fenton prosesi ile giderilmeye çalışılmıştır. Yapılan deney esnasında pH 4 ve reaksiyon süresi 70 dakikadır. Bu şartlarla yapılan deney sonucunda amoksisilinin %80 oranında giderildiği ve bu prosesin aktif çamur sistemi için bir ön işlem olarak uygulanabileceği görülmüştür. Jung ve ark. (2012), yaptığı çalışmada önemli bir farmasötik olan amoksisilin UV ve UV+ H_2O_2 kullanılarak giderilmiştir. Çalışmada elde edilen verilere göre 60 dakika boyunca sadece UV uygulandığında %20 giderim sağlanmıştır. Yine 60 dakikalık deney süresinde UV ve hidrojen peroksit uygulandığında ise %99 giderim olduğu görülmüştür

Fenton prosesi ile farmasötik gideriminin uygulandığı bir başka çalışmada 50 mg/L konsantrasyonundaki parasetamol için, potasyum ferrioksalat ve demir sülfat katalizörleri ile pH 2.5 ve 2.8 aralığında $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 5 saatlik reaksiyon süresince fenton prosesi çalışılmıştır. %100 parasetamol giderimi FeSO_4 ile 2 saat sonra sağlanırken FeSO_x ile 3 saat sonra sağlanmıştır (Trovo ve ark., 2012; Amir Mirzaei ve ark., 2017).

Kajitvichyanukul ve ark. (2006), yapılan çalışmada hastane atıksuyunun oksidasyon derecesini ve biyoparçalanabilirliğini değerlendirmek için, hastane atıksuyuna ön arıtım amaçlı foto-fenton prosesi uygulanmıştır. BOI_5/KOI oranı olarak verilen biyoparçalanabilirlik, 0,3'den 0,52'ye yükselmiştir. Ve foto-fenton prosesinin kirleticilerin toksisitesini azaltan bunun yanında hastane atıksularının biyoparçalanabilirliğini iyileştiren bir ön arıtım prosesi olduğunu göstermiştir. Andreozzi ve ark. (2004), gerçekleştirdikleri ileri oksidasyon ile giderim çalışmasında pH 2-7 de 5×10^{-4} başlangıç konsantrasyonunda amoksisilin içerikli atık suya $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ O_3 uygulandıktan 4 dakika sonrasında %90 ilaç giderimi, %18 minerilazyon gerçekleştirildiği raporlanmıştır.

Karaalp (2010), çalışmasında laboratuvar koşullarında hazırlanan oxytetracycline içeren sentetik atıksu ileri oksidasyon proseslerinden UV, US, O_3 , H_2O_2 , US/ O_3 , US/ H_2O_2 , US/UV, işlemlerine tabi tutulmuştur, yapılan çalışmalarla oxytetracycline nin sulu ortamda giderim verimi incelenmiştir. Ek olarak bu proseslerin verimliliğini etkilemesi beklenen sıcaklık, pH, H_2O_2 konsantrasyonu, hacim, antibiyotik

konsantrasyonu ve proses uygulama süresi gibi parametrelerin etkisi ve her proses için optimum koşullar belirlenmiştir. 7 ayrı ileri oksidasyon prosesinin optimum şartlarda çalıştırılması ile %55-97 arasında giderim verimi elde edilmiştir

Membran teknolojileri, patolojik mikroorganizmaların gideriminde oldukça etkili yöntemlerin başında gelmektedir (Liu ve ark., 2010). Membranların en büyük faydalarından biri atık çamurların bekleme zamanlarının diğer giderim metotlarından sağlananın üstüne çıkarılmasıdır. Bu konuda yapılmış çalışma ve araştırmaların genelinde MBR'lerin karmaşık yapılı birçok bileşiği yüksek seviyelerde giderdiği görülmüştür (Kim ve ark., 2014; Kim ve ark., 2018). Atıksularda giderim mekanizmalarında ultrafiltrasyon MBR'ler sıklıkla kullanılmaktadır (Kim ve ark., 2018).

Clara ve ark. (2005), Avusturya'nın güneybatısında yer alan ve yaklaşık 7000 nüfusu karşılayan üç farklı atıksu arıtma tesisinde iki polisiklik misk, sekiz farmasötik, ve dokuz endokrin sistemini bozan kimyasalı (EDC) incelemiştir. Atıksu arıtma tesislerinden biriyle ultrafiltrasyon membran biyoreaktörü birleştirilmiş ve farklı katı alıkoyma sürelerinde sistem işletilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda diclofenac ve carbamazepine hiçbir arıtma tesisinde giderilemiş, öte yandan, ibuprofen, bisphenol-A ve bezafibratein ise yaklaşık olarak %90 giderildiği belirlenmiştir. Çalışma sonucu atıksu arıtma tesisleri ile membran biyoreaktörünün giderim verimi arasında çok fazla farklılık olmadığını ayrıca giderim veriminin yüksek bekletme zamanında daha yüksek olduğunu göstermiştir.

MBR yüksek miktarda mikroorganizma giderimi de sağladığı için hastane atıksularının arıtımında önemli bir role sahiptir (Pauwels ve Verstraete, 2006; Liu ve ark., 2010). Quintana ve ark. (2005), membran biyoreaktör ile arıtılmış atıksuda seçilen asidik farmasötiklerin (ibuprofen, diclofenac, ketoprofen, naproxen, ve bezafibrate) mikrobiyal parçalanması sonucu oluşan metabolitlerini araştıran bir çalışma yapılmıştır. Yapılan deneylerde oluşan parçalanma ara ürünleri sıvı kromatografi kütle spektrometre sistemi (LC-MS) tarafından tanımlanmıştır. Çalışmada diclofenac'ın transformasyona uğramadığı, naproxen ve ibuprofenin tamamıyla mineralize olabileceği, bunun yanında ketoprofen ve bezafibratein mikrobiyal biyotransformasyonunda daha kararlı metabolitler oluşturduğunu bu nedenle daha fazla dikkat etmek gerektiğini göstermiştir.

Yapılan bir çalışmada, endokrin sistemini bozan kimyasalların (östrojenler ve alkil fenoller) giderimiyle ilgili birçok arıtma işlemi incelemiştir. Kimyasal, biyolojik ve fiziksel arıtma işlemlerinin yanı sıra, ileri arıtma yöntemleri de

araştırmışlardır. Birincil arıtım sonunda östrojenlerin giderimlerinin çok az olduğunu, aktif çamur prosesini içeren ikincil arıtım sonrasında östrojen konsantrasyonunun önemli bir şekilde azaldığını belirlemişlerdir. İleri arıtım süreciyle ise inatçı bileşiklerin giderildiğini rapor etmişlerdir. Membran biyoreaktörlerin adsorpsiyon ve biyolojik parçalanma işlemleriyle birleşimi sonucu ise endokrin sistemini bozan kimyasallar ve bunlara ek, azot karbon ve fosforun da giderildiğini tespit etmişlerdir.

2.4. Farmasötiklerin Adsorpsiyon İle Giderimleri

Adsorpsiyon sulardaki kirleticilerin giderimleri için kullanılan oldukça etkili yöntemlerden biridir. Sıvı-katı, gaz-sıvı, sıvı-sıvı, gaz-katı olmak üzere iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde bileşenlerin tutunduğu prosesler olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işleminde, adsorban adı verilen adsorplayıcı faz iken adsorbat, adsorplanan fazdır (Noll ve ark., 1992). Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, hem gaz hem de sıvı ortamlardaki kirleticileri gidermesi bakımından oldukça önemlidir.

Adsorpsiyonun, atıksu arıtımında uygulanma sebebi arıtılmış atıksuların daha iyi kalitede arıtılabilmesidir. Koku, askıda katı madde, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde oldukça etkili bir yöntemdir. Yüksek hacimdeki atıksularda, düşük konsantrasyonda kirleticilerin arıtımında düşük maliyetli bir yöntem olması da adsorpsiyonu tercih sebebi yapmaktadır. Adsorpsiyon işleminin bir diğer avantajı ise, geleneksel atıksu arıtma tesislerinde oluşan fazla çamurun burada görülmemesidir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde adsorban olarak en çok toz veya granül aktif karbonun tercih edildiği görülmektedir. Fakat aktif karbon arıtma maliyetini fazlasıyla artırmaktadır. Maliyeti azaltmak adına başka adsorban arayışına girilmiş ve çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyonda doğal ve sentetik çeşitli adsorbanlar kullanılabilir. Adsorpsiyon ile su arıtımında en çok kullanılan doğal adsorbanlar, aktif karbon, alumina, fuller toprağı, iyon değiştirici reçineler, bazik makropöröz, silikajel ve aktif silikadır. Bunların yanında, ağaç kabuğu, mısır koçanı, pirina, çam kozalağı, sönmemiş kireç, ayçiçeği kabukları, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, mangal kömürü, aktifleştirilmiş kil gibi daha ucuz hammaddelerden üretilen doğal adsorbanlar da kullanılmaktadır. Bu doğal adsorbanların yanısıra magnetik nanopartiküller de yapay olarak üretilmiş adsorplama kapasitesi yüksek malzemelerdir. Magnetik nanoparçacıklar uygulama alanlarının geniş olması nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük bir ilgi görmektedir. Magnetik nanopartiküllerin arıtım amaçlı kullanımıyla ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında ise genellikle ağır metaller,

pestisitler, yüzey aktif maddeler, fosfat, sülfatlar vb. gibi pek çok inorganik ve organik kirleticilerin gideriminde çalışıldığı görülmektedir (Aydın ve ark., 2017).

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin başında ortamın pH'sı gelir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplanırlar ve diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilinin pH'sından etkilenirler. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesinde adsorpsiyonu etkileyen bir diğer unsurdur. Adsorpsiyon işlemleri genelde ekzotermiktir ve sıcaklık azaldığında adsorpsiyon kapasitesi artar. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı miktarı yoğunlaşma ya da kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısı ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu kabul edilmektedir. Adsorpsiyonun büyüklüğü, özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması istenir. Adsorbat ve çözücü özellikleride adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden sayılır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşürür. Genelde suda az çözünebilir (hidrofobik) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki gözlemlenir. İnorganik bileşikler suda çözünebilir (hidrofilik) yapılarından dolayı daha az adsorplanır. Polarite de adsorpsiyonu etkileyen bir diğer unsurdur, adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan kural; polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbantı tercih etmesidir. Sonuç olarak polar olmayan çözücüye kıyasla polar maddeler daha fazla adsorplanacaktır (Özer, 1994).

Adsorplanan madde miktarı, ortamın sıcaklığına ve adsorbatın derişimine bağlıdır. Genellikle derişimin fonksiyonu belirlenirken sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı gözönüne alınır. Denge durumunda, sabit sıcaklıkta çözeltilde adsorplanmayan çözünenin derişimine karşılık gelen birim adsorban kütlelerinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe aktarılarak adsorpsiyon izotermi denilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Lin ve Liu, 2000). En yaygın kullanılan izoterm modelleri Freundlich ve Langmuir izotermidir. Bunlara ilave Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamasının yanında Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış halidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

2.4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon yönteminde giderimi yapılmak istenen kirletici madde ve giderime ait verim, adsorbent konsantrasyonu ile sürecin sıcaklığı gibi değişkenlerden etkilenmektedir. Sıcaklığın stabil olduğu durumlarda giderilen kirletici seviyesi, çözeltilinin fonksiyonel özelliği olarak seçilir. Adsorpsiyon sonrasında tutunamayan

kirletici bileşiklerin konsantrasyonuna göre kullanılan adsorbent miktarında çözünenin tutunan miktarı grafik haline getirilerek adsorpsiyon izotermi sağlanmış olur (Lin ve Liu, 2000). İzotermi adsorbanın maddeleri ne kadar tutabileceğine dair fikir oluşturması için önemlidir (Samsunlu, 2011). En sık kullanılan izotermi: Freundlich izotermi, Langmuir izotermi ve Brunauer'dir. Ayrıca Emmet ve Teller'in BET izotermi de çok tabakalı adsorplama işlemlerinde kullanılmaktadır (Lin ve Juang, 2009).

2.4.1.1.Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonlarda kullanılan en sade modeldir. Bu izotermde katıların yüzeyinde adsorplama seviyeleri eşittir bu durum ise yüzeydeki enerjinin homojen olduğu gösterir. Adsorpsiyon sonrasında tutulan maddelerin, molekülleri aralarında bağlantı bulunmamaktadır. Bu sebeple yüzeyde tutulan maddelerin, adsorpsiyonun gerçekleşme hızına bir etkisi bulunmamaktadır. Yapılan diğer bir varsayıma göre adsorpsiyon tek katman halinde meydana gelir. En yüksek adsorpsiyon verimi ise adsorbent üzerine tutunan moleküllerin yeterince yoğun bir katman olduğu zaman sağlanır. Ve adsorplanan maddelerin koparılması yani desorpsiyon seviyesi, yalnız yüzey kısmında tutunmuş molekül miktarlarına bağlı olarak değişir. Bu bilgiler ışığında aşağıda verilen eşitlik 2.1 ile bu izotermi açıklanması mümkün olacaktır (Aksu ve Yener, 2001; Sawyer ve ark., 2003; Lin ve Juang, 2009).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{Eşitlik (2.1)}$$

C_e : Denge sabiti, mg/L

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

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

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

Birçok farklı maddenin bir arada bulunduğu durumlarda Langmuir İzotermi, dengenin sağlandığı koşulları tam anlamıyla belirtebilir. Adsorpsiyon verimliliğini tespit etmek için dağılım sabit sayısı hesaplanır (Eşitlik 2.2) ve bulunan değerlerin sıfır ve

bir aralığında olması, adsorpsiyonun gerçekleşebileceği anlamına gelir (Sawyer ve ark., 2003). Çizelge 2.6'da dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri gösterilmiştir (Lin ve Juang, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Eşitlik (2.2)}$$

Çizelge 2.6. Dağılım sabiti (R_L) için izoterm türleri	
Dağılım Sabit Sayısı (R_L)	İzoterm Türü
$R_L > 1$	İstemsiz
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.4.1.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, heterojen sistemlerde yüksek enerjili, çok tabakalı yüzeylerde meydana gelen, ideal olmayan tersinir ve ampirik bir denklemdir. Adsorplanmakta olan materyal öncelikle basınç ya da konsantrasyon ile hızlı bir artış gösterir daha sonra yüzeyin doygunluk seviyesine gelmesiyle daha yavaş bir artış gerçekleştirir. Kısıtlı konsantrasyonda verilerin değerlendirilmesinde etkilidir (Mukoko ve ark., 2015). Denklem Eşitlik 2.3'de verilmiştir.

$$\log_{q_e} = \log K_F + (1/n)\log C_e \quad \text{Eşitlik (2.3)}$$

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

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

C_e : Denge sabiti, mg/L

Bu denklemde n ve K_F değerleri başta sıcaklık olmak üzere adsorplanacak ve adsorplayıcı maddelere göre değişmektedir. Burada n değeri her zaman birden büyüktür ($n > 1$). Bu doğrultuda adsorplamanın gerçekleşebileceği görülmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003; Sawyer vd., 2003).

2.4.1.3. Brunauer/Emmett/Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Sıklıkla birden fazla adsorpsiyon katmanının bulunduğu ve bu katmanların aynı düzeyde adsorpsiyon enerjilerini içerdiği kabullerini yapan izotermdir (Sawyer ve ark., 2003; Lin ve Juang, 2009).

$$Q_e = \frac{BC_e Q_{max}}{(C_s - C_e) + (B+1) \frac{C_e}{C_s}} \quad \text{Eşitlik (2.4)}$$

C_s : Çözünen madde içerisindeki derişim, mg/L

B : Yüzeydeki etkileşim enerji düzeyini belirten sabit sayı

C_e : Sıvı çözelti içerisindeki adsorpsiyona uğramayan madde toplamı, mg/L

Q_e : Adsorbent üzerinde tutunan madde toplamı, mg/g

Q_{max} : Adsorbentın tutma kapasitesi, mg/g

Langmuir izoterminin her tabaka için uygulanmış halidir. Langmuir izotermiyle karşılaştırıldığı zaman daha işlevlidir.

Çizelge 2.7. En çok yararlanılan adsorpsiyon izotermi

İzoterm	Avantaj	Dezavantaj
Langmuir	Rahat yorumlanan parametre	Tek katmanlı adsorpsiyonlarda
Frendlich	İfadesel anlamda rahatlık sağlaması	Konsantrasyon aralığının fazla olduğu durumlarda sabitlerde farklılık çıkması
Freundlich+Langmuir	Langmuir ve Freundlich Modellerinin Bileşimi	Karmaşık ifade
BET (Brauner–Emmet-Teller)	Birden fazla katmanlı adsorpsiyonlarda geçerli	Karmaşık ifade

2.4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin aşamalarını belirleyen ve kirletici parametrelerin adsorbent üzerinde tutulmasını açıklayan farklı kinetikler bulunmaktadır. Bahsi geçen bu kinetik yapılar; Pseudo-first order kinetik model (1. derece yalancı kinetik), pseudo second order kinetik model (2. derece yalancı kinetik) ve Intra-particle diffusion model (parçacık içi difüzyon modeli) olarak 3 grupta değerlendirilmektedir (Harputlugil, 2018).

2.4.2.1. Yalancı 1. Derece Kinetik Model

Bu modele Lagergren modeli de denilmektedir. Bu denklem, adsorpsiyona ait oran ve kapasiteye bağlı olarak değerlendirilen 1. dereceden bir denklemdir. (Sawyer ve ark., 2003; Lin ve Juang, 2009; Ho, 2013).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eşitlik (2.5)}$$

q_e : Birim adsorbentte tutulmuş madde miktarı, mg/g

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

k_1 : Birinci mertebeye hız sabiti, dk⁻¹

t : Temas süresi, dk

$\ln(q_e - q_t)$ ye karşı t grafiğinden k_1 elde edilirken bu grafikteki kesişim noktasından ise q_e değerine ulaşılır.

2.4.2.2. Yalancı 2. Derece Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebeye hız ifadesi Ho eşitliği olarak bilinmektedir (Ho, 2016). Eşitlik 2.6 da verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e t} \quad \text{Eşitlik (2.6)}$$

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

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

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

$h = k_2 q_e^2$ Adsorpsiyonun başlangıcındaki hız

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

2.4.2.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Bu modeli Morris ve Weber geliştirmiştir aşağıda Eşitlik 2.7 de gösterildiği şekilde formülize edilmiştir (Lin ve Juang, 2009; Doğan ve Alkan, 2003)

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Eşitlik (2.7)}$$

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

2.4.3. Sulardan Farmasötik Bileşiklerin Giderimine İlişkin Yapılmış Bazı Çalışmalar

Otera ve ark. (2004) yapılan çalışmada, salicylic acidin polimer adsorbanlar ve aktif karbon ile adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Aktif karbon ilaç etken maddesi içeren atıksuların arıtımında en çok kullanılan adsorbandır. Aktif karbon İki ayrı polimer adsorban ile karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi, tüm adsorbanlar için tespit edilmiş ve optimum sıcaklığın 293K olduğu belirlenmiştir. Sistemin her bir adsorban ve sıcaklık için Langmuir ve Nitta izoterm modellerine uyum sağladığı Q_e değerinin 351 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Aksu ve Tunç (2005), en çok kullanılan antibiyotiklerden olan penicillin G'nin Rhizopus arrhizus, aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamurla sorpsiyonunu incelemişlerdir. pH=6.0'da maksimum sorpsiyon 25 °C'de ve gözlenmiştir. Temas süresi 30 dakika, Pennicillin G'nin giderim kapasitesi Rhizopus arrhizus için 459 mg/g aktif çamur için 330 mg/g, aktif çamur için ise 375 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bütün sıcaklıklarda sistemlerin tamamı için Langmuir izoterm modelinin en uygun model olduğu gözlemlenmiştir.

Ötker ve Balcıoğlu (2005), bir veteriner antibiyotiği olan enrofloxacin bileşiğinin doğal zeolitle adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesinde pH, sıcaklık ve amonyum iyonlarının varlığı gibi çeşitli parametrelerde optimum şartları kesikli adsorpsiyon çalışmasıyla belirlemişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon kinetik ve izoterm modellerini belirtmişlerdir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında 75 mL enrofloxacin çözeltisine 0.75 g adsorban ilave ederek 100 mL'ye tamamlamışlar ve 28-50 °C'de çalkalayıcıda 24 saat boyunca çalkalamışlardır. Santrifüjlenen numunelerde antibiyotik konsantrasyonunu UV-Vis spektrofotometrede tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisini belirlemek için pH 5-7 ve 10 değerlerinde çalışmalarını gerçekleştirmişler, pH 5 değerinde izotermi oluşturamamışlar, pH 7 ve 10 değerlerinde izotermi oluşturmuşlar ve pH 7'de sorpsiyon kapasitesini maksimum değerde tespit etmişlerdir. Sıcaklık etkisini belirlemek için 28-37-45-50°C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmasını gerçekleştirmişler ve maksimum sorpsiyon kapasitesini 50

°C’de elde etmişlerdir. Enrofloxacin bileşiğinin zeolit üzerine adsorplanma veriminde amonyum iyonlarının etkisini belirlemek için amonyum konsantrasyonu 50 ve 200 mg/L NH₄-N olarak ayarlanmış ve amonyum iyonlarının varlığının sorsiyon kapasitesini artırdığı sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir izoterm modelinin daha iyi bir korelasyon verdiğini belirlemişlerdir.

Ayrancı ve ark. (2006), aromatik organik asitlerin, aktif karbonla adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada adsorbat olarak kullanılanlar, benzoik asit, p-aminobenzoik asit, salisilik asit, ve nikotidik asittir. Sistemin hem Langmuir hem Freundlich izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri için yalancı 1. derece kinetik modelin uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

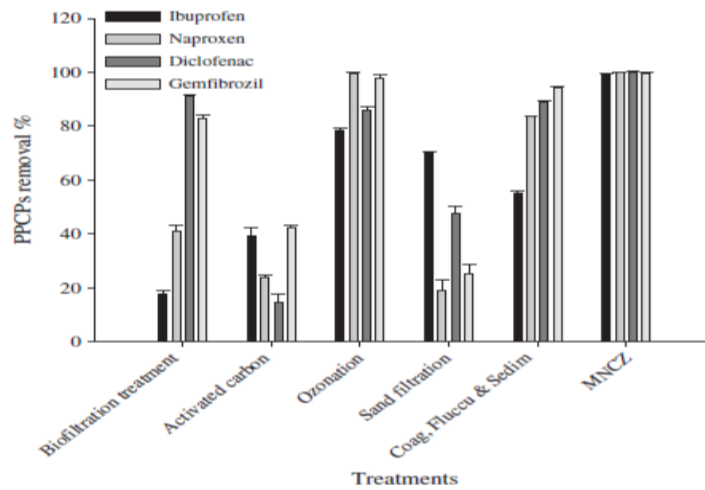
Seedher ve Sidhu (2007), cefotaxime sodium (CS), parasetamol, caffeine, chlorpromazine ve metronidazole'nin adsorpsiyonunu çay yapraklarını adsorban olarak kullanarak ve farklı deneysel şartlarda incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini, chlorpromazine hydrochloride ve cefotaxime sodiumun ardından parasetamolün ve caffeine nin takip ettiğini tespit etmişlerdir. Minimum adsorpsiyon kapasitesini ise metronidazole göstermiştir. Adsorpsiyon verilerinin hem Freundlich hem de Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. İlaçların tümünün adsorpsiyon kapasitesi pH'nın artmasıyla artış göstermiştir.

Kabak (2008), canlı aktif çamur tarafından ağır kesici grubundan olan diclofenac, ibuprofen, parasetamol, ve naproxenin kesikli sistemde adsorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. İlaç aktif maddelerin hemen hepsinin canlı aktif çamur ile belirli oranlarda adsorplandığı görülmüştür. Giderim veriminin ilaç türüne bağlı olarak ortalama %40-79 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Yapılan denge deneylerinde elde edilen sonuçlar da ilaçların herbirinin aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorplanma kinetiklerinin yalancı 2. derece kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Wieren ve ark. (2012), antibiyotiklerden ofloxacin bileşiğinin titanyum oksitle adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 1.5 mL hacimde antibiyotik içeren su numunesine, 25 mg TiO₂ ilave etmişler ve pH 4-6-9 için adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişler ve optimum pH'ı 6 olarak belirlemişlerdir. Antibiyotik konsantrasyonunu HPLC-UV'de belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 1. derece kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir. Ofloxacin bileşiğinin TiO₂ nanopartikülü ile adsorpsiyonunun yüksek giderim verimiyle gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Wu ve ark. (2013), yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında, doğal kil minerallerinden montmorillonit ve kaolin ile antibiyotiklerden Ciprofloxacın bileşiminin giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğini ve izotermelerini belirlemişler ve adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak kinetik çalışmalarında adsorpsiyonun yalancı 2. derece kinetik modeline uyduğunu, Freundlich izoterminin daha iyi sonuç verdiğini ve düşük pH değerlerinde (pH= 3-5.5) ciprofloxacın bileşiminin adsorpsiyon veriminin daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

Farmasötiklerin magnetik nanopartiküllerle gideriminin yapıldığı bir çalışmada anti-enflamatuarlardan ibuprofen, naproxen, diclofenac ve kolestrol düşürücülerden gemfibrozil bileşiklerinin zeolitle kaplanmış magnetik nanopartiküllerle adsorpsiyonunu incelemişlerdir (Attia ve ark., 2013). Analizlerde katı faz ekstraksiyon metodu (SPE) kullanmışlar (kartuş: Oasis HLB) ve ölçümleri LC-MS/MS'te gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri zeolitle kaplanmış magnetik nanopartiküllerle kesikli reaktör ve kolon uygulamaları gerçekleştirmişlerdir. Kesikli reaktör uygulamalarında arıtma için optimum şartları (pH, başlangıç farmasötik konsantrasyonu, temas süresi) zeolit ve demir bileşiklerini birleştirerek sentezledikleri malzemeyle belirlemişlerdir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında numunelerin pH'ını 2-11 arasında ayarlamışlar ve asidik şartlarda giderim verimlerinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. pH 2 değerinde naproxen, diclofenac, gemfibrozil bileşiklerinin giderim verimlerini sırasıyla %98.75, %99.79, %99.58 ve %99.13 olarak tespit ederken bazik şartta (pH=11) %90.79, %90.69, %93.99 ve %84.51 olarak tespit etmişlerdir. Başlangıç farmasötik konsantrasyonunun etkisini belirlemek için 10-500 µg/L aralığında çalışmışlar ve 10-20 µg/L aralığında giderim verimlerinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca optimum temas süresini belirlemek için 10-600 dakika aralığında çalışmışlar ve optimum temas süresini 300 dakika olarak tespit etmişlerdir. Kolon uygulamasında içme suyu arıtma tesisinden aldıkları örnekleri sentezledikleri malzeme ile hazırlanmış kolondan geçirerek farmasötik bileşiklerin giderim verimlerini diğer içme suyu arıtımında kullanılan diğer proseslerle kıyaslamışlar ve %99'un üzerinde giderim verimleri elde etmişlerdir. Proseslerin mukayesesi Şekil 2.6'da belirtilmiştir.



Şekil 2.6 İçme suyu arıtımında kullanılan farklı proseslerde farmasötik bileşiklerin gideriminin karşılaştırılması (Attia ve ark., 2013)

Blasioli ve ark. (2014), adsorpsiyon çalışmalarında antibiyotiklerden sulfamethoxazole bileşiğinin su ortamından yüksek silika zeolitle adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarında adsorpsiyon kinetiğini, izotermini belirlemişler ayrıca adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla oda sıcaklığında ve 65 °C sıcaklıkta olmak üzere iki farklı sıcaklıkta çalışmışlar ve 65 °C sıcaklığın adsorpsiyonda daha etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Ahmed ve Theydan (2014), antibiyotiklerden ciprofloxacin ve norfloxacin bileşiklerinin mikrodalga pirolizi ile lignoselülozik biyokütleden mikro-gözenekli aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarında optimum pH, adsorban dozu, temas süresi, % giderim gibi parametreler araştırılmıştır. pH 2-11 arası çalışılmış pH 9 ve 5 değerlerinde her iki antibiyotik için de maksimum giderim verimlerine ulaşılmıştır. Adsorban dozu 0.25-1.25 g/L arasında çalışılmış ve 0.75 g/L ile 0.5 g/L dozlarının antibiyotik adsorpsiyonunda en yüksek giderim verimine sahip olduğu, optimum temas süresinin 60 ve 90 dk, optimum sıcaklığın ise 303 K (29.85 °C) olduğu tespit edilmiştir. Maksimum giderim ciprofloxacin için %96.12 ve norfloxacin için %98.13, maksimum sorpsiyon kapasitesi ciprofloxacin için 131.14 mg/g norfloxacin için 166.99 mg/g olarak tespit edilmiştir. İki bileşik için de adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. derece kinetik modeline uyduğunu ve Langmuir izoterminin korelasyonunun daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Termodinamik çalışmalarında ciprofloxacin adsorpsiyonunun endotermik norfloxacin adsorpsiyonunun ise ekzotermik olduğunu belirlemişlerdir.

Bhadra ve ark. (2016), diclofenac sodyumun okside edilmiş aktif karbon ile adsorpsiyonunu çalışılmıştır. Kesikli adsorpsiyon prosesinde optimum giderim

şartlarının belirlenmesi için deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Maksimum giderim için temas süresi 24 saat optimum sıcaklık 25 °C ve pH ise 4.2 olarak tespit edilmiştir. Maksimum sorpsiyon kapasitesi 490 (mg/g) olarak belirlenmiş adsorpsiyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Aydın ve ark. (2017), sudan antibiyotik bileşiklerinin giderimi için magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin kullanılabilirliğini araştırmıştır. Kesikli adsorpsiyon prosesinde optimum giderim şartlarının tespit edilebilmesi için çeşitli deneysel parametrelerin etkisi çalışmıştır. Hazırlanan Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri TGA, SEM, XRD, VSM kullanılarak karakterize edilmiş ve BET yüzey alanı tespit edilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi için başarılı bir şekilde kullanılabilirdiğini ve magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin sudan mknatis yardımı ile ayrılabilmesi için yeterli magnetik özelliğe sahip olduğunu gösterilmiş, sentezlenen nanopartiküller sudan ciprofloxacın antibiyotiğinin giderimi için başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir. Sudan ciprofloxacın antibiyotiğinin maksimum giderimi için magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan kırmızı çamur miktarı 1.5 g, çözelti pH değeri 6, temas süresi 3 sa, nanopartikül dozu 3 g/L, sıcaklık 25 °C olarak tespit edilmiştir. Kinetik çalışma sonuçları yalancı 2. derece kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. Nanopartiküller ile ciprofloxacın bileşiği adsorplama kapasitesi 111.11 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini Langmuir izoterm modelinden daha iyi tanımladığını ortaya koymuştur. Freundlich izoterm modeli n değeri 4.32, KF değeri ise 110.15 mg/g olarak tespit edilmiştir. ciprofloxacın bileşiğinin giderimi başarılı bir şekilde %94-99 aralığında sağlanabilmiştir. Magnetik olarak ayrılabilen kırmızı çamur nanopartikülleri sudaki antibiyotiklerin giderimi için uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceğini belirlemiştir.

Franco ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada farmasötiklerden amoksisilin granüler aktif karbon ile adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon prosesinde optimum giderim şartlarının belirlenmesi için çeşitli deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Maksimum giderim için temas süresi 40 dakika optimum sıcaklık 25 °C ve pH ise 5.5 olarak kaydedilmiştir. Maksimum sorpsiyon kapasitesi 4.4 (mg/g) olarak tespit edilmiştir.

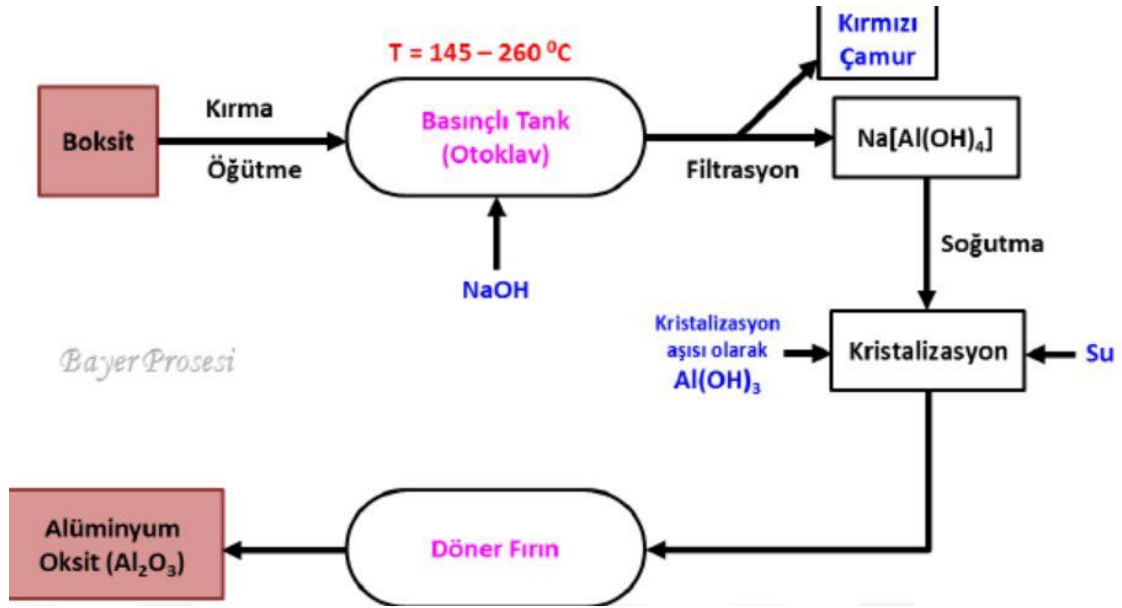
Sellaoui ve ark. (2017), adsorpsiyon çalışmasında amoksisilin ve Parasetamol un Demir benzoat ve kobalt (MAC-1) ve demir oksalat ve kobalt (MAC-2) ile giderimini

araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon prosesinde optimum giderim koşullarının saptanması için çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır. Maksimum giderimin sağlandığı pH 7, optimum sıcaklık 50 °C ve temas süresi 40 dakika olarak belirlenmiştir. Maksimum sorpsiyon kapasitesi $Q_e(\text{MAC-1})$ için 245 (mg/g) $Q_e(\text{MAC-2})$, için 414 (mg/g) olarak bulunmuştur.

Harputlugil (2018), Badem kabuğu, kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu karışımından hazırlanmış olan yeni bir aktif karbon kullanarak sulu ortamlardan bir antibiyotik türü olan amoksisilin ve tetrasiklin bir ağrı kesici türü olan parasetamol ve naproksenin tekli ve dördü sistemlerdeki giderimi araştırılmıştır. Sonuçlar, başlangıç konsantrasyonu 500 ppb olan tekli amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin, 20 °C sıcaklığında 0.66 g/L dozunda aktif karbon varlığında 60 dk'lık temas süresi sonunda %98-99 oranında giderilebildiği belirlenmiştir. Aktif karbon yüzeyine amoksisilin, tetrasiklin, parasetamol ve naproksen adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Aktif karbonla amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksen adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve herbir molekül için aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 100, 50, 50 ve 100 mg/g olduğu bulunmuştur. 20 °C'deki değerler dikkate alındığında aktif karbonun başlangıç konsantrasyonu 20.000 ppb olan amoksisilin, parasetamol, tetrasiklin ve naproksenin sırasıyla %93.75, %94.95, %90.15 ve %83.05 oranında giderdiği belirlenmiştir.

2.5. Kırmızı çamur

Kırmızı çamur literatüre red mud olarak geçmiştir. Boksitten alümina eldesi sırasında işe yaramayan %35-50'lik kısmı Bayer prosesinden kırmızı çamur olarak çıkar ve barajlarda depolanır (Arslan, 2016) Çoğunlukla boksitten alümina elde edilirken Bayer prosesi kullanılır. Şekil 2.7 de Bayer prosesinin genel akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.7. Bayer Prosesi genel akım şeması (Arslan, 2016)

2.5.1. Kırmızı Çamurun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kırmızı çamurun kimyasal ve mineralojik bileşimi bazı şartlarda değişiklik gösterebilir bunlar; boksitlerin tipleri ve farklı çözündürme şartlarından kaynaklanır. Bayer Prosesi çıkışında sodyum alüminattan ayrılan ve çözünmeyen sodyum alüminyum silikatlara ek titanoksit ve demir ve içerir. Kırmızı çamur içeriğinde % 30-60 Fe_2O_3 , %1-20 SiO_2 , %0.1-10 TiO_2 , %5-20 Al_2O_3 %2-8 CaO , %1-10 Na_2O , bileşiklerini de içerir. Atık kırmızı çamur aynı zamanda, V, P, Ce, Ga, Cr, Pb, Cu, Cd, Se, Sc Ni, Ba, Sr, Mn, Zn, Zr, Nb, K, gibi elementleri de bulundurur (Agatzini-Leonardou ve ark., 2008). Üretilen yarım ton alüminyum metaline veya bir ton alümina ile yaklaşık bir ton kırmızı çamur oluşmaktadır (Evans, 2015).

2.5.2. Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri

Kırmızı çamurun faydasız bir atık olarak görülmesinin sebebi, işlenmesi konusunda çeşitli metotlar bulunsa bile ekonomik bakımdan etkili bir çözüm geliştirilememiş olmasının yanında depolama sırasında çevresel sorunlara sebep olma ihtimalidir. Kırmızı çamurlar her Alümina fabrikasında farklılık gösterse de genelde göl tipi alanlarda biriktirilmektedir. Bu barajlarda depolanan atık kırmızı çamur, çeşitli çevre faktörleriyle doğaya taşınır. İçerdiğinde bulunan alkali ve mikron boyutlu partiküller (1 μm -2 mm) sebebiyle çevre konusunda endişe uyandırır. (Akıncı, 2004).



Şekil 2.8. Seydişehir ETİ alüminyum fabrikası kırmızı çamur barajı

1973 yılından beri faaliyet gösteren Seydişehir ETİ Alüminyum'da atık olarak yaklaşık 32 ton/h kırmızı çamur baraja depolanmak üzere gönderilmektedir (Arslan ve ark., 2015). Atık kırmızı çamurun depolanmasının, çevresel olarak problem haline gelmesinin sebebi yüksek pH dan (kostik soda) kaynaklı toksiklik ve atığın hacminin çok büyük olmasıdır. Kırmızı çamurun değerlendirilebilmesi için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Kırmızı çamurun değerlendirilerek çevre kirliliği bir nebze önlenecek, depolama sorunu çözülmüş olacak, alüminyum üretim maliyeti düşürülmüş olacaktır (Aksu, 2001).

Bazı alümina fabrikalarında kırmızı çamur, kurallara uygun şekilde deniz altında depo edilmektedir. Deniz diplerine depolama sorunu ekonomik bazda değil dipteki depolama sahasının belirli bir süre sonunda biyolojik dengeyi de olumsuz yönde etkileyip etkilemediği konusudur (Yeğen ve Yalçın, 2002). Kırmızı çamurun kullanımı için çeşitli araştırmalar yapılsada bunlar ticari olarak kullanım için ümit vermemektedir (Akıncı, 2004). Çözüm yollarından bazıları, çamur içeriğindeki birden fazla bileşenin geri kazanımı, çamur içeriğindeki tek bileşenin geri kazanımı, kırmızı çamurun değişik sektörlerde değerlendirilmesi, kırmızı çamurun susuzlandırılarak çevreye zararlarının azaltılması sayılabilir (Mishra ve ark., 2001). Böylece çamur miktarı azalacak ve kirlenme üzerindeki etkisi de zayıflayacaktır (Borges ve ark., 2011).

Tor ve ark. (2006) kesikli adsorpsiyon tekniği ile nötralize edilmiş kırmızı çamur kullanarak su ortamından fenolün uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. başlangıç fenol konsantrasyonunun, temas süresinin, pH'nın, kırmızı çamur miktarının giderime

olan etkisi incelenmiştir. Maksimum fenol gideriminin geniş bir pH aralığında sağlandığı ayrıca dengeye ulaşmak için 10 saat'lik bir süre gerektiği belirlenmiştir. Freundlich izoterm modelinin verileri daha iyi temsil ettiği belirtilmiştir.

Çengelöglü ve ark. (2007) kesikli adsorpsiyon tekniği ile nötralize edilmiş kırmızı çamur kullanılarak borun giderimini çalışmışlardır. Adsorben miktarı, pH, başlangıç bor konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, bor gideriminin pH 2-7 aralığında çok az değiştiğini ve adsorpsiyon dengesine ulaşılmasının 20 dakika sürdüğü belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir izotermine göre incelenmiş ve Freundlich izoterminin verileri daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Zhu ve ark. (2007) kırmızı çamuru granül hale getirerek yeni bir adsorben madde elde etmişler ve bu elde edilen adsorbene sudan kadmiyum gideriminde kullanmışlardır. Kesikli sistemde adsorpsiyon olayı incelenmiş, elde edilen veriler Freundlich izotermine göre yorumlanmıştır. Çalışmada, adsorpsiyon kinetiği detaylı bir şekilde incelendikten sonra adsorben madde kolon denemelerinde kullanılmıştır. Kolon denemeleri sonucunda, adsorpsiyon olayının tersinir olduğu ve 0.1 M HCl ile desorpsiyon işleminin yapılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Danaoğlu (2019) yaptıkları çalışmada granül hale getirilen kırmızı çamur ile sudaki florürün giderimi incelenmiştir. Granül kırmızı çamur adsorben olarak hem kesikli sistemde hem de kolon sisteminde kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon tekniğinde, süre, çözelti pH'ı ve florür konsantrasyonunun giderim üzerine etkisi incelenmiş, kırmızı çamur ile maksimum florür gideriminin pH 4.7'de olduğu tespit edilmiştir. Gerekli temas süresi 6 saat olarak belirlenmiş ve adsorpsiyonun 2. dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. Kesikli sistemde granül kırmızı çamur ile florür gideriminde Freundlich izoterm modeli Langmuir modeline kıyasla adsorpsiyon verilerini daha iyi temsil ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Kolon deneyleri sabit adsorben miktarı ve florür konsantrasyonunda farklı akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sonuçlara göre maksimum kolon kapasitesinin azalması, akış hızının artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Aydın, (2016), yaptığı adsorpsiyon çalışmasında manyetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanoparçacıklarının (NP'ler) organofosforlu pestisitlerin sudan giderimini araştırmıştır. Fe₃O₄/kırmızı çamur NP'lerdeki kırmızı çamur miktarı, pH, temas süresi, başlangıçtaki pestisit konsantrasyonları ve adsorban dozları gibi çeşitli deneysel parametrelerin giderime etkisi incelenmiştir. Fe₃O₄/kırmızı çamur-NP'ler, TGA, SEM, XRD, VSM

kullanılarak ve BET yüzey alanının belirlenmesiyle karakterize edilmiş, Fe₃O₄/kırmızı çamur-NP'ler üç kez kullanıldıktan sonra, sorpsiyon kapasitesi ve manyetik ayrılmanın etkilenmediği görülmüştür. Manyetik kırmızı çamur-NP'ler OPP bileşiklerinin maksimum giderimini, manyetik Fe₃O₄/kırmızı çamur miktarı 1.0 g olarak belirlenmiştir; pH diazinon için 7.0 malathion, parathion ve chlorpyrifos için 3.0 olduğu gözlemlenmiştir. Temas süresi 60 dak konsantrasyon 5 g/L olarak tespit edilmiştir. Freundlich modeli izoterm adsorpsiyonu daha iyi tarif etmiş ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uyumlu kinetik model olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen Fe₃O₄/kırmızı çamur-NP'ler, OPP bileşiklerinin gerçek su numunelerinden yüzde 89 ila 98 oranında giderim sağladığı belirlenmiştir.

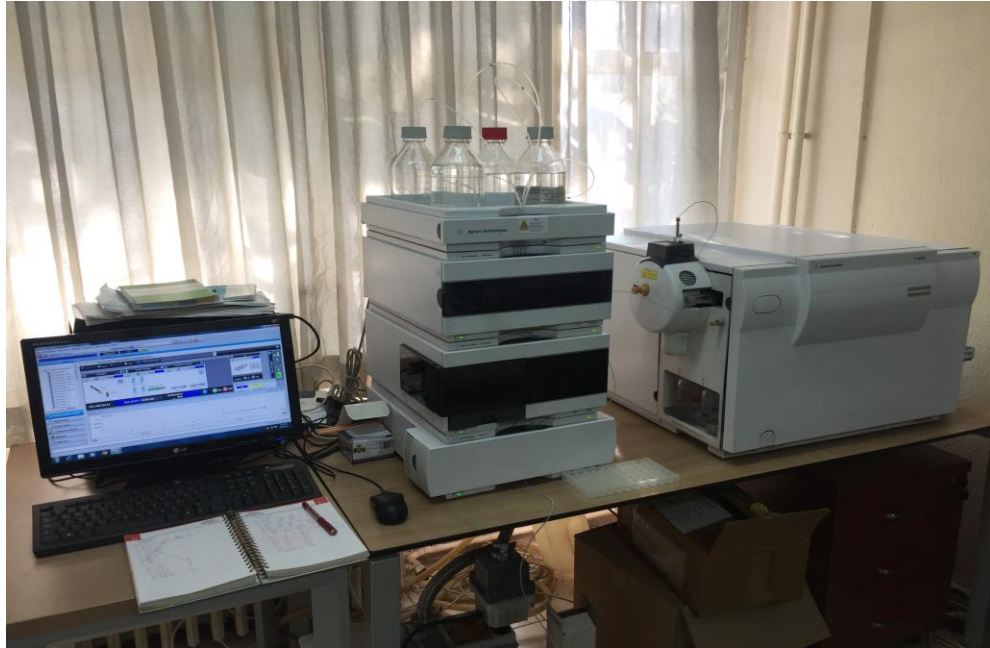
Aydın ve ark. (2019) çalışmalarında, manyetik olarak ayrılabilir Fe₃O₄-kırmızı çamur nanoparçacıklarının antibiyotiklerin atıksudan uzaklaştırılması için kullanımını araştırmışlardır. Su ortamından zor ayrılma, topaklanma gibi dezavantajları kırmızı çamur ve Fe₃O₄ birleştirilmesiyle aşılmıştır. Çalışılan tüm antibiyotik bileşikler için manyetik Fe₃O₄-RM-NP'lerin adsorpsiyonu inceledikten sonra deneyler, model bileşik olarak seçilen Ciprofloksasin (CIPRO) kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen Fe₃O₄-RM-NP'lerin kırmızı çamur içeriğinin, pH, temas süresi ve sıcaklığının etkisini belirlemek için deneyleri yapılmış, CIPRO'nun sulu ortamdan verimli bir şekilde giderimi için, optimum şartların Fe₃O₄-RM-NP'lerin, pH 6.0, temas süresi 60 dakika, 25 °C'de 3 g/L Fe₃O₄-RM-NP'lerin dozu için 1.5 g kırmızı çamur olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu, Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği bulunmuştur. n değeri 4.32, Freundlich izotermi için KF değeri 110.15 mg/g olarak tespit edilmiştir. CIPRO adsorpsiyon kapasitesi 111.11 mg/g olarak belirlenmiştir CIPRO'nun atık su numunesinden uzaklaştırılması için önemli bir matris etkisi tespit edilmemiştir. Manyetik olarak ayrılabilir Fe₃O₄-RM-NP'lerin, atık su kaynaklarından antibiyotiklerin gideriminde etkili adsorban olarak kullanılması önerilmiştir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar ve Cihazlar

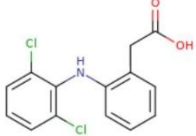
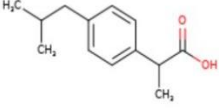
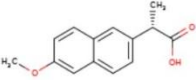
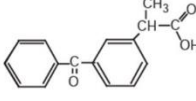
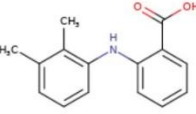
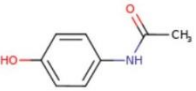
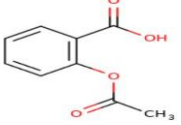
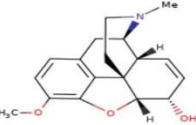
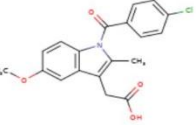
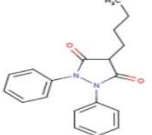
Çalışmada kullanılan kimyasallar $FeCl_3$, $FeCl_2$, NH_3 , HNO_3 , NH_4OH , $NaOH$, HCl , formik asit, metanol Merk firmasından alınmıştır. Tamamı analitik saflıktadır. 1.2 μm gözenek çapına sahip glass fiber filtre Whatman'dan, 0.45 μm nylon membran filtre Sartorius'dan alınmıştır. Deiyonize su Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazı ile sağlanmıştır. Yüksek saflıkta azot gazı nitrojen jeneratörü ile elde edilmiştir (Peak Scientific). Acetylsalicylic acid, phenylbutazone, mefenamic acid bileşikleri Sigma'dan, acetaminophen, indomethacin, diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen bileşikleri Fluka'dan, codeine Cerilliant'dan temin edilmiştir. Bütün bileşikler yüksek saflıktadır. Bileşiklere ait fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

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



Şekil 3.1. Sıvı kromatografi kütle spektrometre dedektörü (Agilent)

Çizelge 3.1. Bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri (Toxnet, 2019)

Bileşik Adı	Yapısı	Molekül ağırlığı (g/mol)	Çözünürlük (25 °C, su) (mg/L)	pKA
Diclofenac		296.15	2.37	4.15
Ibuprofen		206.28	21	4.91
Naproxen		230.96	15.9	4.15
Ketoprofen		254.29	51	4.
Mefenamic acid		241.28	41	4.2
Acetaminophen		151.163	14000	9.38
Acetylsalicylic acid		180.16	46 00	3.49
Codeine		299.37	9000	10.60
Indomethacin		357.788	0.937	4.50
Phenylbutazone		308.37	34	4.50

3.2. Kırmızı Çamurun Hazırlanması

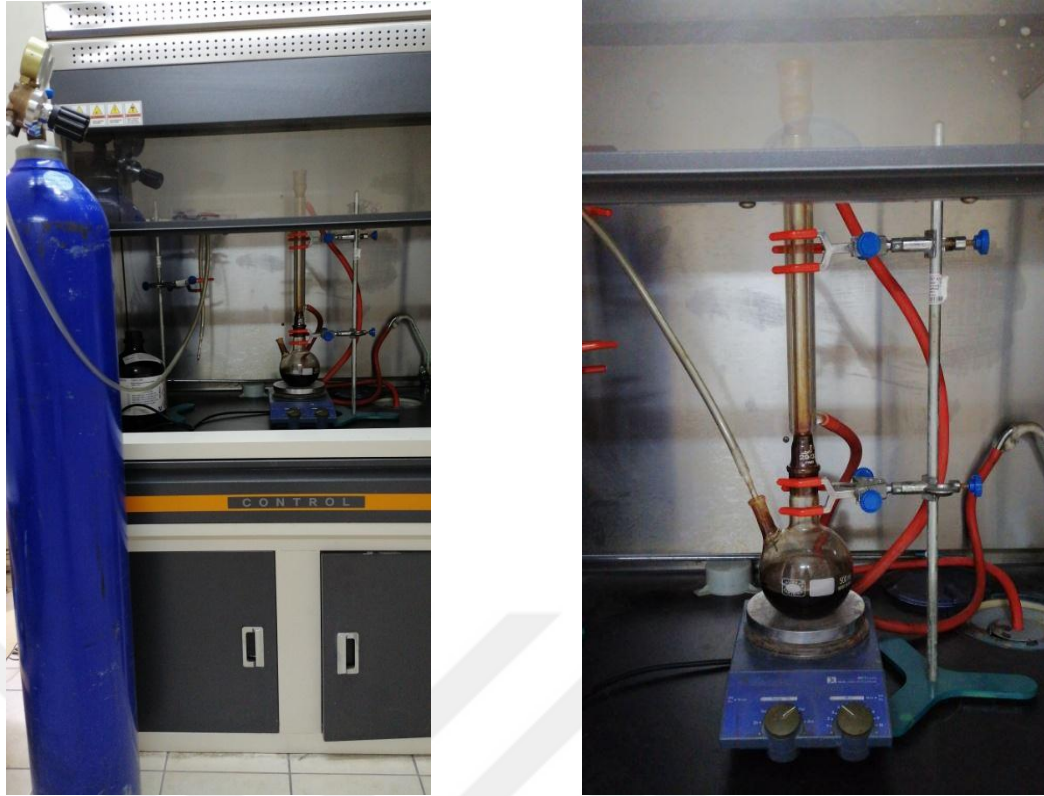
Kırmızı çamur Konya'daki Seydişehir Alüminyum fabrikasından alınmıştır. Ham kırmızı çamur kuvvetli alkali karakterdedir ve pH değeri 12-13 civarındadır. Bu nedenle öncelikle çamurun nötralizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Alkali kırmızı çamur saf su ile 2/1 sıvı/katı oranında süspansiyon haline getirilmiştir sonrasında 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Bileşiminde %39.7 Fe₂O₃ , %18.71 Al₂O₃, %14.52 SiO₂ %8.82 Na₂O, %4.9 TiO₂ , %4.47 CaO, bulunmaktadır ve yanma kaybı %8.15'dir (Çengelöglü ve diğ., 2006). Yüzey alanı 14.2 m²/g'dır (Apak ve ark., 1998). ETİ Alüminyum A.Ş'nin kırmızı çamuruna ait bazı fiziksel analizlerin sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kırmızı çamurun fiziksel analizleri (Arslan, 2016)

Kırmızı çamur tonajı (kuru baz)	28-35 t/h
Renk	Kırmızı
pH	12-14
Elektriksel iletkenlik (çamur)	17.55 µS/cm
Sıvı/katı oranı	2-2.5
Pulp katı miktarı	360-380 g/L (%25-30)
Pulp sıcaklığı	90 °C
Çamur katı yoğunluğu	3.03 g/cm ³
Pulp spesifik yoğunluğu (90 °C)	1.2 g/cm ³
Çözelti viskozitesi (25 °C)	0.31 cP

3.3. Magnetik Fe₃O₄-Kırmızı Çamur Nanopartikül Sentez ve Karakterizasyonu

Magnetik nanopartiküllerin sentezi işlemi, 200 mL deiyonize su içerisinde 1.98 g FeCl₂.4H₂O, 4.73 g FeCl₃.6H₂O ve farklı miktarda kırmızı çamurun (0.5-2 g) çözülmesinin ardından çözelti 80 °C sıcaklık altında azot gazı verilerek magnetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından 25 mL NH₄OH (%25) ilave edilerek karıştırma işlemine 1 saat süreyle devam edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığına ulaştıktan sonra mıknatıs yardımı ile ayrılmış ardından beş kez sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra partiküller 70 °C de 24 saat kurutularak cam şişeler içerisinde adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmak üzere depolanmıştır. Şekil 3.2'de sentez aşamasında çekilen fotoğrafa yer verilmiştir.



Şekil 3.2. Magnetik nanopartikül sentez düzeneği

Hazırlanan nanopartiküllerin termogravimetrik analizleri (TGA) Perkin Elmer marka TGA analizör ile gerçekleştirilmiştir. Morfolojisi ve yapısı Zeiss marka Scan Elektron Mikroskop (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. X-ray difraksiyon analizleri Rigaku Ultima-IV XRD marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin magnetik özelliği VSM (vibrating sample magnetometer) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı Autosorb 6iSA yüzey alan analizörü kullanılarak azot adsorpsiyonu ile ölçülmüştür (Aydın ve ark., 2019).

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartiküllerinin analitik ve anti-enflamatuar bileşiklerini adsorpsiyon davranışı kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Bileşiklerinin adsorplanan miktarı hesaplanırken aşağıda verilen Eşitlik (3.1) kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{Eşitlik (3.1)}$$

Burada:

q_e = denge durumunda antibiyotik bileşiklerinin adsorplanan miktarı, mg/g

C_0 = antibiyotik bileşiklerinin başlangıç konsantrasyonu, mg/L

C_e = antibiyotik bileşiklerinin denge durumundaki konsantrasyonları, mg/L

m = kullanılan adsorban miktarı, g

V = çözelti hacmi, L

Bileşiğinin % giderim değerleri hesaplanırken Eşitlik (3.2) kullanılmıştır.

$$\%giderim = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Eşitlik (3.2)}$$

Analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin arasından 10 adet bileşiği (acetylsalicylic acid, phenylbutazone, mefenamic acid acetaminophen, indomethacin, diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, codeine) kırmızı çamur, magnetik Fe_3O_4 nanopartikülleri ve magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine olan adsorpsiyonu incelenmiştir. Her bir bileşikten 1 mg/L konsantrasyonunda eklenen, 50 mL deiyonize su içerisine 5 g/L adsorbent eklendikten sonra 25 °C'de 1 sa 221 rpm hızla mekanik çalkalayıcı da çalkalanmıştır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra Fe_3O_4 nanopartikülleri ve magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri mıknatıs yardımıyla su ortamından ayrılmıştır. Kırmızı çamur 5 dak 4000 rpm de santrifüj edilmesinin ardından 0.45 µm gözenek çapına sahip polyamid filtreden süzülerek ayrılmıştır. Kalan analjezik ve anti-enflamatuar konsantrasyonları katı faz ekstraksiyondan sonra LC-MS sistemi kullanılarak belirlenmiştir.

Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri içerisindeki kırmızı çamur kapasitesinin optimize edilmesi için nanopartiküller 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 g kırmızı çamur kullanılarak sentezlenmiş ve adsorpsiyon işlemi için hazırlanmıştır. Optimum pH değerinin belirlenmesi için (1.5-11 aralığında), optimum temas süresi için (5-240 dak aralığında), optimum giderimin gerçekleştiği nanopartikül dozunun belirlenmesi için (0.1-20 g/L aralığında) ve optimum sıcaklık değerini belirlemek için (15, 25, 35 °C) parametrelerin etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri halinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH ayarlaması 0.1 M NaOH ve HCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada

adsorpsiyon deneylerinin tamamı 2 tekrar olarak gerçekleştirilmiş, sonuçlar ortalama olarak sunulmuştur. Analjezik ve anti-enflamatuar içermeyen deiyonize su ile gerçekleştirilen kontrol deneyleri adsorpsiyon deneylerine paralel olarak yapılmıştır.

3.5 Atıksu Örnekleri

Sentezlenen magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin uygulanabilirliği atıksu numunelerinden analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin giderimi için araştırılmıştır. Atıksuların temini Konya kentsel atıksu arıtma tesisi çıkışından yapılmıştır. Konya atıksu arıtma tesisi evsel ve endüstriyel atıksuların geldiği aktif çamur prosesinin kullanıldığı konvansiyonel atıksu arıtma tesisidir. Konvansiyonel arıtmadan sonra atıksuyun bir kısmı yeşil alan sulamasında kullanılmak üzere ileri arıtıma tabi tutulmaktadır. İleri arıtım ünitesi ön klorlama, kum filtresi, son klorlama, UV dezenfeksiyon proseslerinden oluşmaktadır. Tesiste farmasötiklerin giderimi incelendiğinde analjezik bileşiklerinde konvansiyonel arıtmada acetaminophen, acetylsalicylic acid, codeine %60-100 aralığında, indomethacin %15-25 oranında giderilmiştir, ileri arıtmada giderim sağlanmamıştır. Anti-enflamatuar bileşiklerinin tamamı konvansiyonel arıtmada %13-99 aralığında, ibuprofen ileri arıtmada %0.42 oranında giderilmiştir. Farmasötik bileşikler biyolojik parçalanmaya karşı dirençli tasarlandıklarından dolayı konvansiyonel arıtma tesislerinde giderilmeleri beklenmemektedir. Çalışmada farmasötik bileşiklerin çoğunlukla konvansiyonel arıtmada düşük giderimler gösterdiği, tesiste mevcut olan ileri arıtım üniteleri ile genellikle giderilmediği görülmüştür (Aydın, 2017). Adsorpsiyon çalışması yapılan atıksu numuneleri fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Adsorpsiyon sırasında kullanılan atıksu numuneleri fiziko-kimyasal özellikleri

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

4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

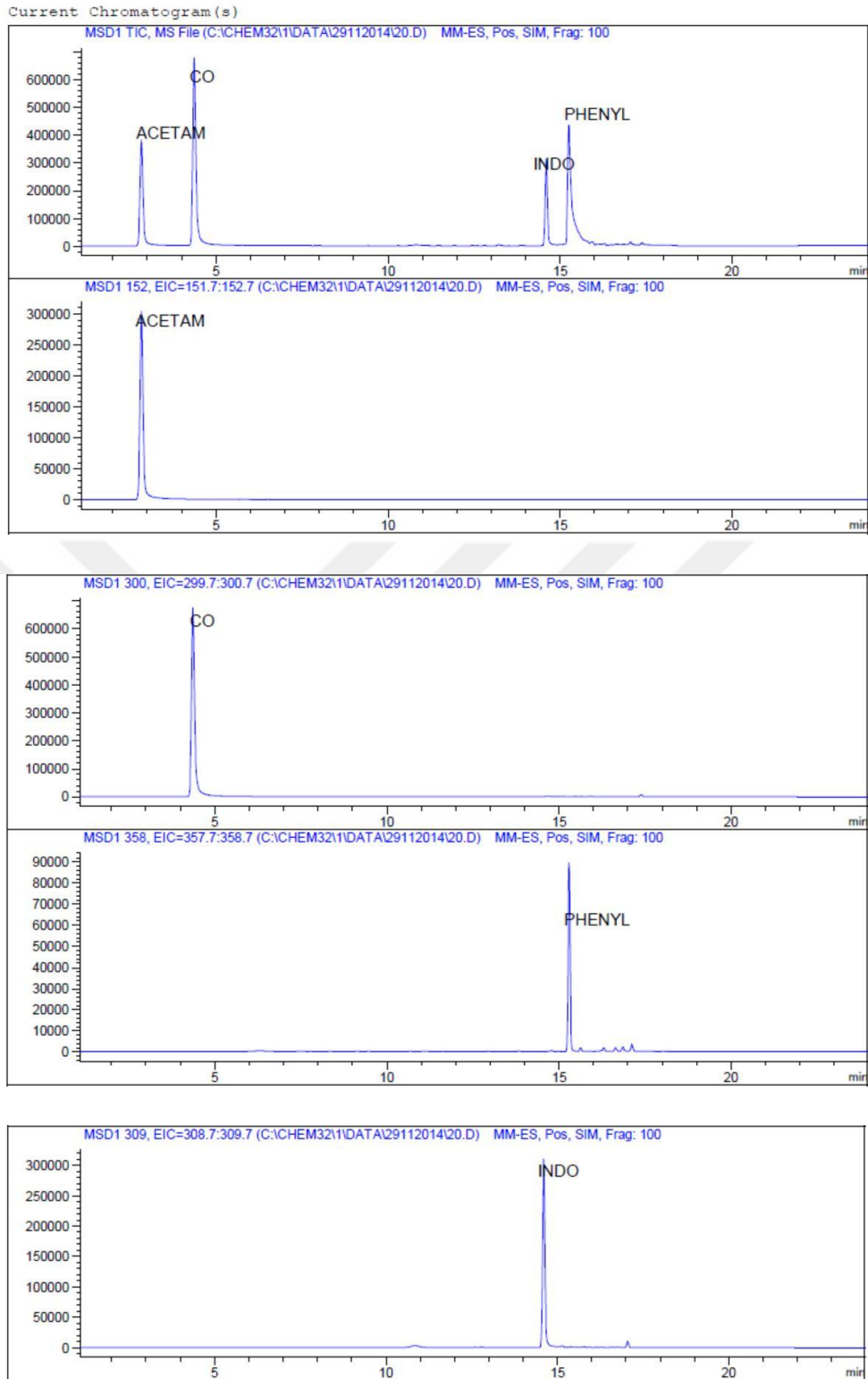
4.1. Analjezik ve Anti-enflamatuarların İçin Tespit Edilen Analitik Parametreler

Analjezik ve anti-enflamatuar grubunda incelenen bileşiklerden pozitif modda çalışılan bileşikler en uygun taşıyıcı faz A: %0.1 formik asit ve 5 mM amonyum format içeren su, B: metanol olarak negatif modda çalışılan bileşikler en uygun taşıyıcı faz A: 10 mM amonyum asetat içeren su, B: metanol kullanımı ile elde edilmiştir. En uygun taşıyıcı faz akış hızı 0.6 mL/dak olarak tespit edilmiştir. Başlangıç taşıyıcı faz oranı %90 (A): %10 (B) olup 1 dak boyunca bu oranda tutulmuştur. Sonra taşıyıcı faz B lineer olarak 3 dak içinde %30'a, 8 dak içinde %70'e, 2 dak içinde %95'e çıkartılmış ve 2 dak bu oranda tutulmuştur. Başlangıç taşıyıcı faz şartlarına tekrar dönülerek, gelecek enjeksiyondan önce 4 dak bu şartlarda çalışma gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 35 °C ve enjeksiyon hacmi 2 µL'dir. 10 ng/µL konsantrasyonunda hazırlanan her bileşiğe ait standart HPLC-MS sistemine scan modda enjekte edilerek protonlanmış ürün iyonu $[M+H]^+$ veya proton kopartılmış ürün iyonu $[M-H]^-$ tespit edilmiştir.

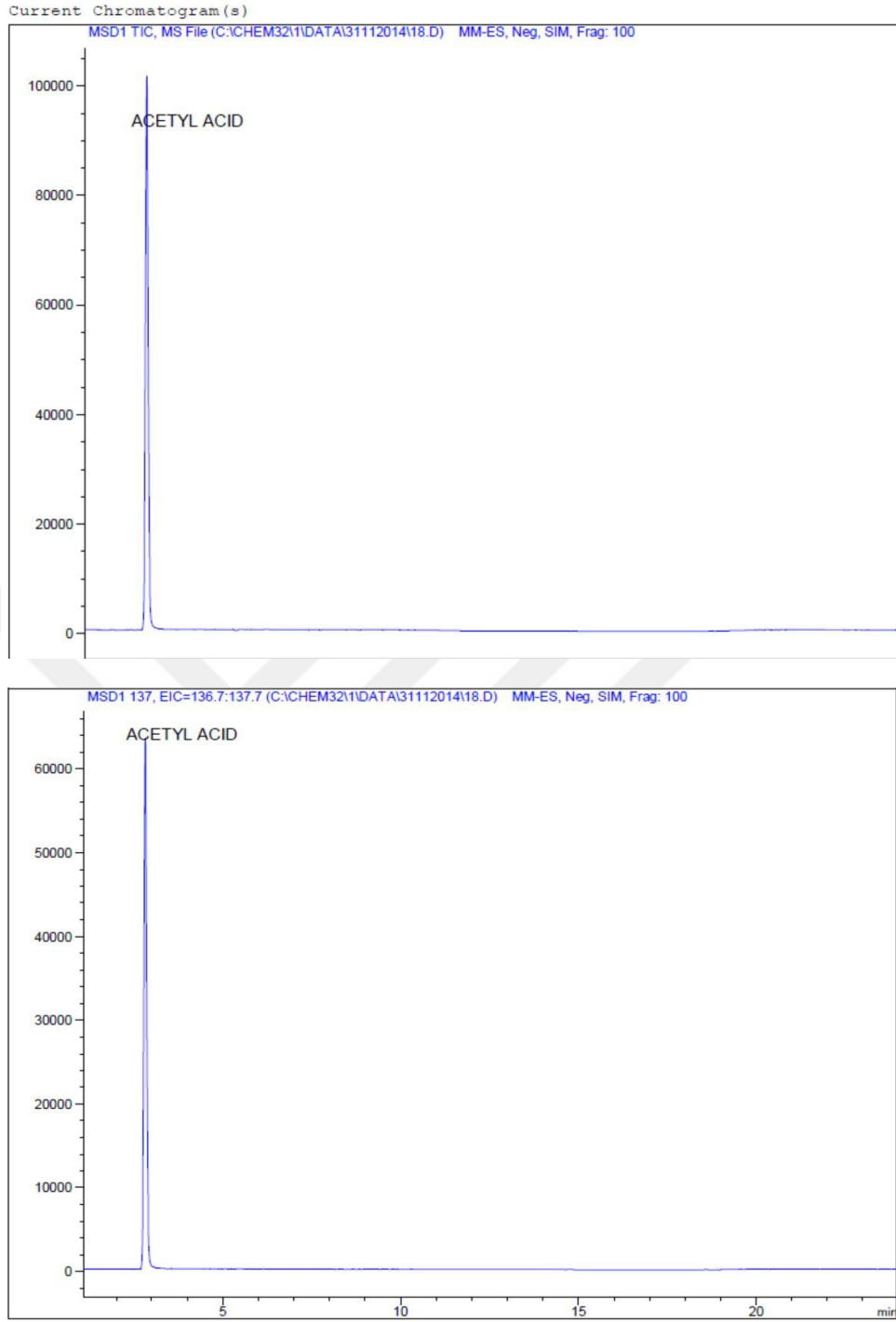
Çizelge 4.1'de analjezik ve anti-enflamatuar bileşikleri için tespit edilen analitik parametreler görülmektedir. Şekil 4.2'de ise optimum HPLC-MS şartlarında analjezik ve anti-enflamatuar bileşikleri için standart kromatogramları yer almaktadır. Analjezik bileşikleri için LOD değerlerinin 0.006 ng/L ile 0.225 ng/L aralığında, LOQ değerlerinin ise 0.021 ng/L ile 0.751 ng/L aralığında elde edilmiştir. R^2 değerleri 0.991 ile 1.000 aralığında tespit edilmiştir. Tekrarlanabilirlik (RSD) değerleri %1.13 ve %4.47 (n=6) arasında değişmektedir. Doğrusal cevap aralığı 2-500 µg/L arasındadır.

Çizelge 4.1 Analjezik ve anti-enflamatuar bileşikleri için analitik parametreler

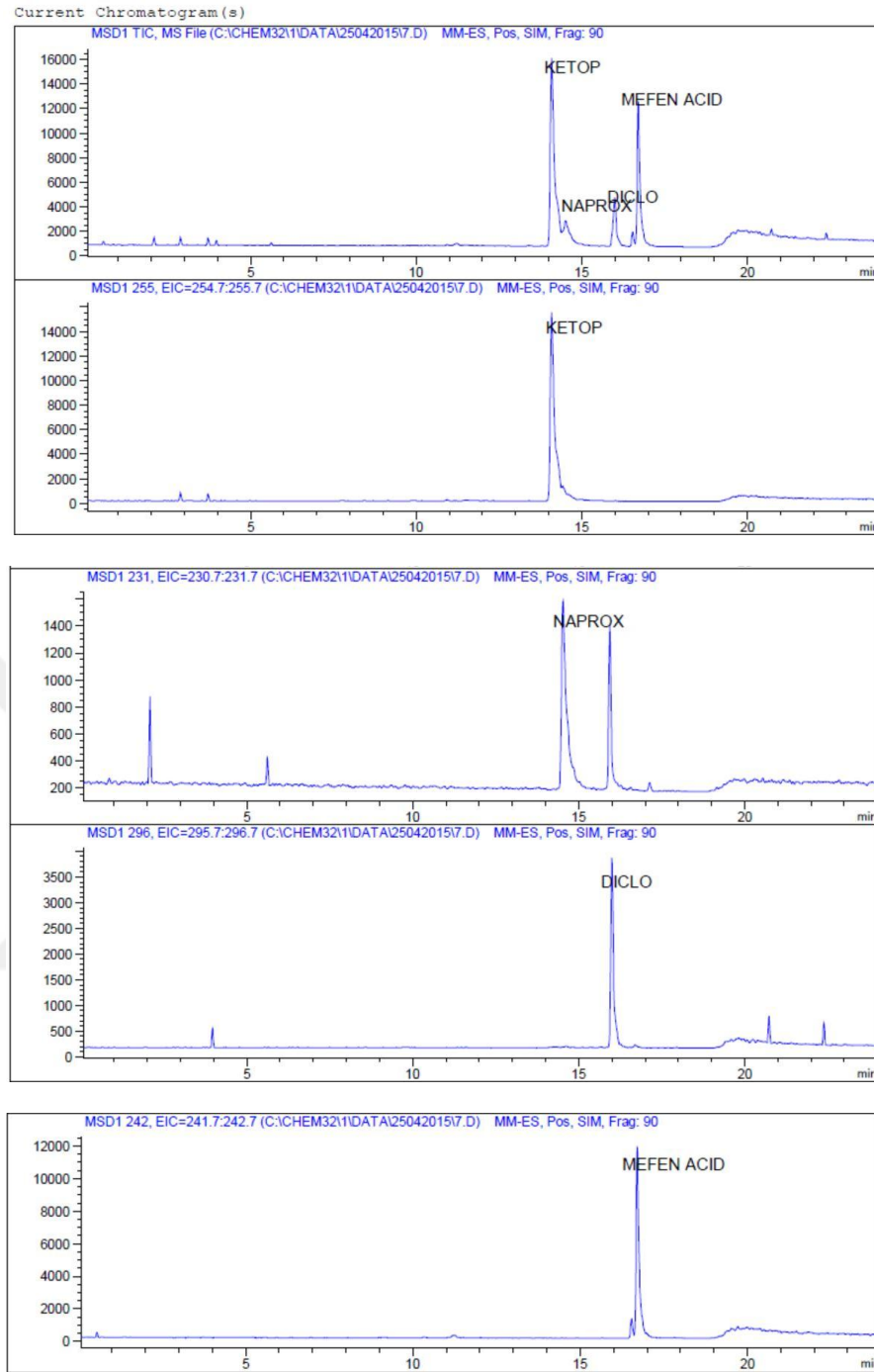
Bileşik adı	m/z	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Lineer aralık (µg/L)	R^2	RSD (%) (n=5)
Diclofenac	296, 214 $[M-H]^+$	0.026	0.089	2-500	1.000	1.95
Ibuprofen	205, 161 $[M-H]^-$	0.078	0.261	2-500	1.000	3.50
Naproxen	185, 230 $[M-H]^+$	0.225	0.751	2-500	0.993	2.94
Ketoprofen	255, 209 $[M-H]^+$	0.044	0.147	2-500	0.999	4.12
Mefenamic acid	242, 228 $[M-H]^+$	0.227	0.757	2-500	0.991	1.77
Acetaminophen	152, 110 $[M+H]^+$	0.039	0.131	2-500	0.994	4.47
Acetylsalicylic acid	179, 137 $[M-H]^-$	0.006	0.021	2-500	0.994	1.82
Codeine	300, 165 $[M+H]^+$	0.028	0.093	2-500	0.995	1.13
Indomethacin	358, 230 $[M+H]^+$	0.036	0.120	2-500	0.997	3.03
Phenylbutazone	309, 143 $[M+H]^+$	0.003	0.011	2-500	0.998	3.97



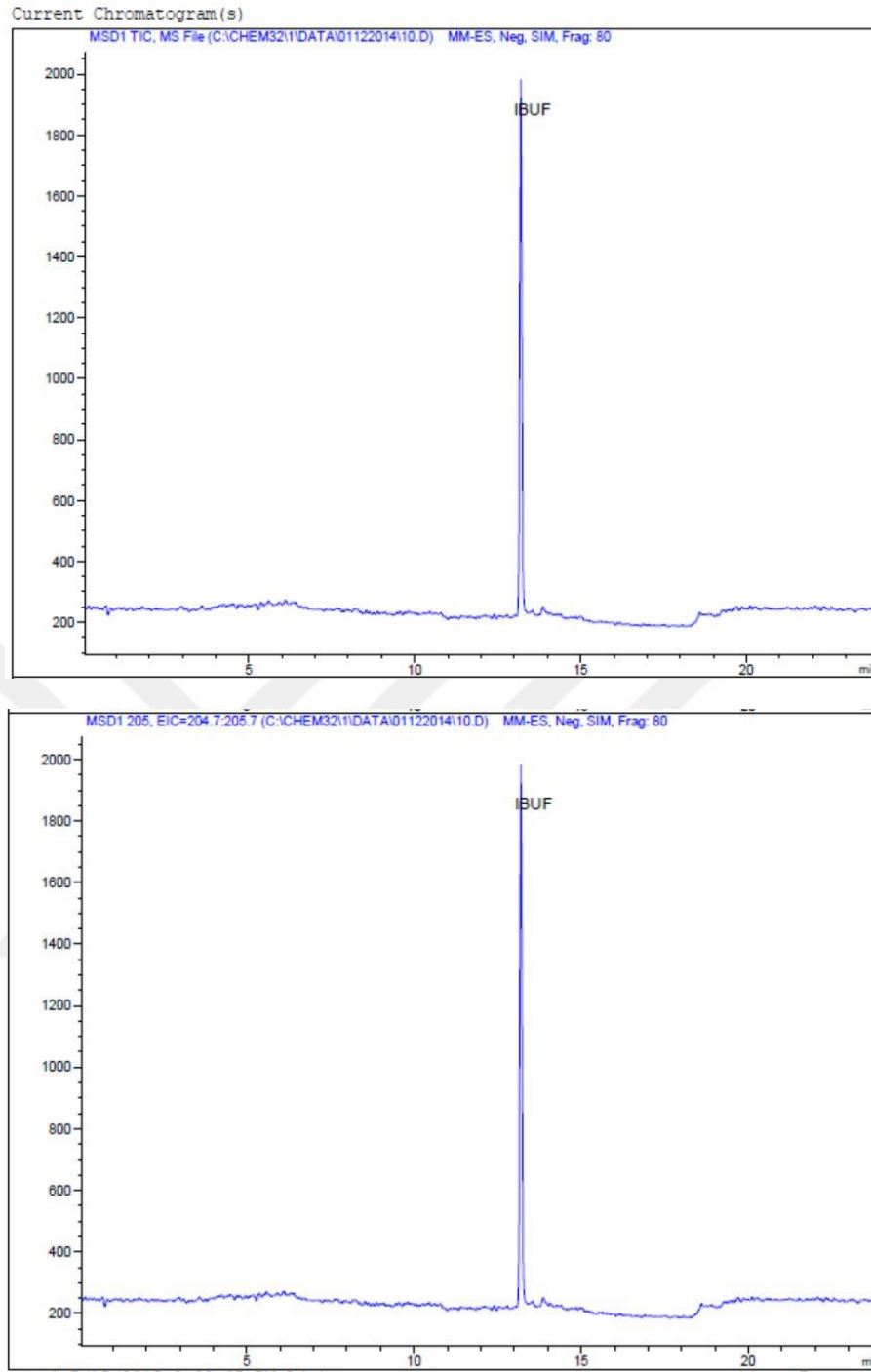
Şekil 4.1. Optimum HPLC-MS şartlarında bileşiklerin standart kromatogramı



Şekil 4.2. Optimum HPLC-MS şartlarında bileşiklerin standart kromatogramı



Şekil 4.3. Optimum HPLC-MS şartlarında bileşiklerin standart kromatogramı



Şekil 4.4. Optimum HPLC-MS şartlarında bileşiklerin standart kromatogramı

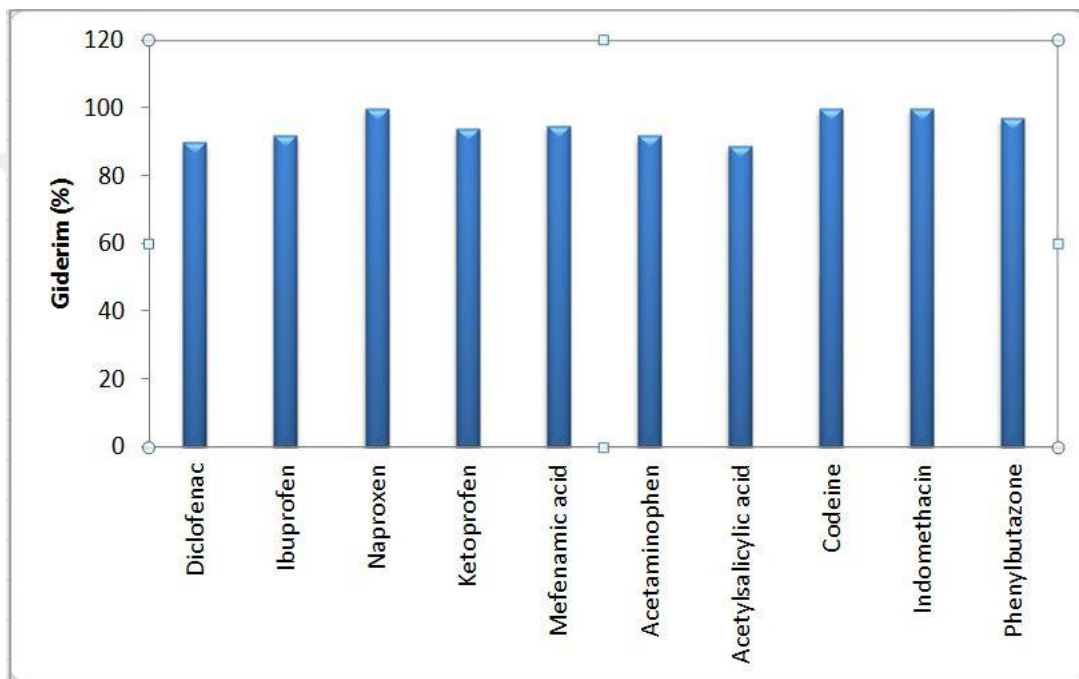
4.2. Fe₃O₄-Kırmızı Çamur Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

Aydın (2016) tarafından sentezlenen Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüsünden nanopartiküllerin yuvarlak şekilli ve amorf formda olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı çalışma da sentezlenen Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin magnetik özelliği oda sıcaklığında VSM ile ölçülmüş ve doygunluk magnetizasyonu 12.2 emu/g olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen nanopartiküller yeterli bir magnetik özelliğe sahip olup konvansiyonel bir mıknatıs kullanılarak kolaylıkla su ortamından uzaklaştırılabilirler. Sentezlenen Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin termal stabilitesi TGA ile değerlendirildiğinde nanopartiküllerinin TG ve DTG profillerine göre, toplam ağırlık kaybı %16.7 olarak tespit edilmiştir. İlk ağırlık kaybı 20-100 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %13 olarak tespit edilmiştir. Bunun kırmızı çamur üzerine fiziksel olarak adsorplanan suyun buharlaşması sebebiyle olduğu düşünülmektedir. İkinci ağırlık kaybı 200-300 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen endotermik pike karşılık yaklaşık %3.7 olarak tespit edilmiştir. Bunun bağlı bulunan su kaybı nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Nanopartiküllerin XRD modeli Rigaku Ultima-IV XRD kullanılarak 2θ derecesinde ve 10°-70° aralığında CuKα radyasyonu ile elde edilmiştir. 2θ derecesinde elde edilen pek çok pik 27.21, 33.15, 35.66, 57.37 ve 62.72°'dir. Kırmızı çamur alüminyum endüstrisi atığı olarak pek çok metal oksit atığı içermektedir. Bunlar %39.7 Fe₂O₃, %18.71 Al₂O₃, %14.52 SiO₂, %8.82 Na₂O , %4.90 TiO₂ ve %4.47 CaO'dir. Nanopartiküllerin XRD pikleri Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) ile karşılaştırıldığında Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ ve Fe₃O₄ metal oksitlerine karşılık geldiği görülmüştür.

4.3. Fe₃O₄-Kırmızı Çamur Nanopartiküllerinin Belirlenen Analjezik ve Anti-enflamatuarlar İçin Adsorsiyonu

Çalışmanın ilk aşamasında en çok kullanılan ve atıksularda diğerlerine oranla daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin arasından belirlenen 10 adet bileşiğin (acetylsalicylic acid, phenylbutazone, mefenamic acid acetaminophen, indomethacin, diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, codeine) kırmızı çamur, magnetik Fe₃O₄ nanopartikülleri ve magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine olan adsorpsiyonu incelenmiştir. 50 mL deiyonize su içerisine her bir bileşikten sırasıyla 1 mg/L konsantrasyonunda spike yapılmıştır. 5 g/L adsorbent (0.5 g kırmızı çamur ile

hazırlanan Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri) ilave edildikten sonra $25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 sa 221 rpm hızla mekanik çalkalayıcı da 60 dakika süresince çalkalanmıştır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri mıknatis yardımıyla su ortamından ayrılmıştır. Kalan analjezik ve anti-enflamatuar konsantrasyonları LC-MS sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde hedef bileşiklerin Fe_3O_4 nanopartikülleri ile giderim veriminin %89 (acetylsalicylic acid) ile %100 (indomethacin, naproxen, codeine) arasında değiştiği görülmektedir.

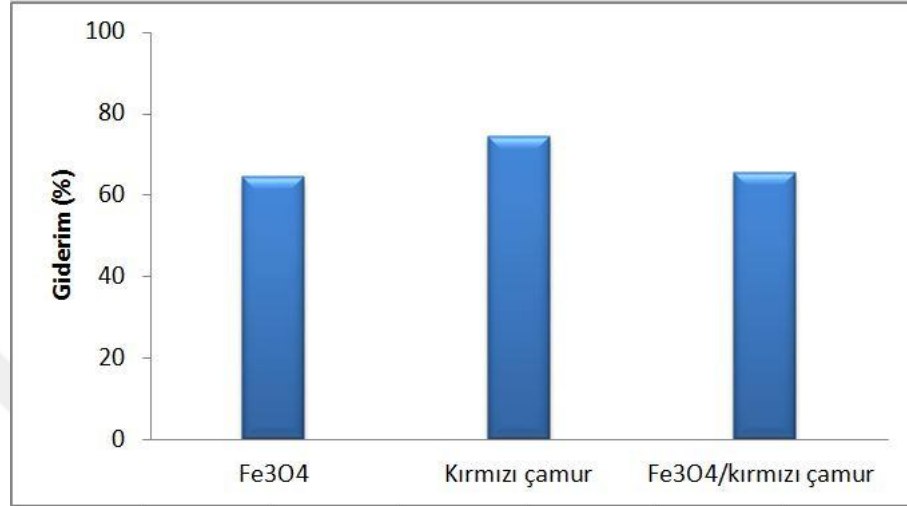


Şekil 4.5. Analjezik ve antienflamatuarların Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülleri ile giderimi

4.4. Fe_3O_4 Nanopartikülü, Kırmızı Çamur ve Fe_3O_4 /Kırmızı Çamur Nanopartikülleri İle Acetaminophen Adsorpsiyonu

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin etkisini tespit etmek için hedef bileşikler içerisinde acetaminophen hedef bileşik olarak seçilmiştir. Acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyonu için sırasıyla Fe_3O_4 nanopartikülleri, kırmızı çamur ve 0.5 g kırmızı çamur ile hazırlanan Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemi için çözelti 100 mL deiyonize su içerisine 4 mg/L konsantrasyonunda acetaminophen bileşiği spike yapılarak hazırlanmıştır. Bu aşamada suyun pH değeri 6.11 olup pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamıştır. İçerisine 1 g/L adsorban konularak $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 221 rpm hızla 60 dakika boyunca çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonunda kırmızı çamurun sudan

ayrılması için çözelti 0.45 µm gözenek çapına sahip naylon membrandan süzülmüştür. Fe₃O₄ nanopartikülleri ve Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ise mıknatıs yardımı ile ayrılmıştır. Sonrasında ise adsorpsiyon sonrası suda kalan acetaminophen konsantrasyonunun tespiti için HPLC-MS ile analizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.

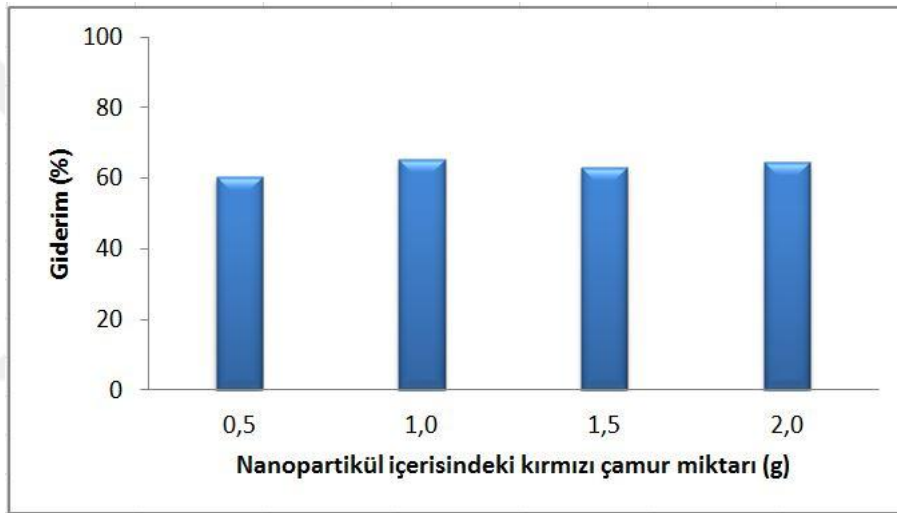


Şekil 4.6. Fe₃O₄ nanopartikülleri, kırmızı çamur ve Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ile acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyonu

Şekil 4.6 da görüldüğü gibi, acetaminophen bileşiğinin Fe₃O₄ nanopartikülleri ile %64.5, kırmızı çamur ile %74.5 ve 0.5 g kırmızı çamur ile hazırlanan Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartikülleri ile %65.5 oranında giderildiği görülmektedir. Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartiküllerinin yalnızca kırmızı çamur ile gerçekleştirilen çalışmaya göre daha düşük adsorpsiyon gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Ancak kırmızı çamur ile yapılan adsorpsiyon çalışması sonucunda kırmızı çamurun sudan ayrılması için santrifüjleme ve filtrasyon işlemlerinin yapılması zorunluğu yatırım ve işletme açısından ilave bir maliyet getirmektedir (Aydın., 2019). Fe₃O₄ nanopartikülleri ve kırmızı çamur ile hazırlanan Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartiküllerinin adsorpsiyon sonrası faz ayrımı sırasında sadece erlenin dışına tutulan bir mıknatıs ile nanopartiküller su içerisinde ayrılabilir. Bunun için, magnetik Fe₃O₄ /kırmızı çamur nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için çalışmalara devam edilmiştir.

4.5 Sentezlenen Fe₃O₄/Kırmızı Çamur Nanopartikülündeki Kırmızı Çamur Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartiküllerinin sentezlenmesi sırasında kullanılan kırmızı çamur miktarının acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyonu üzerine olan etkisini belirlemek için farklı miktarlarda 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 g kırmızı çamur ile hazırlanan nanopartiküller ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada suyun pH değeri 6.11 olup pH ayarlaması yapılmamıştır. Acetaminophen bileşiğinin konsantrasyonu 4 mg/L, adsorban miktarı 1 g/L, sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 221 rpm ve karıştırma süresi 60 dakika olarak ayarlanmıştır. Kantifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

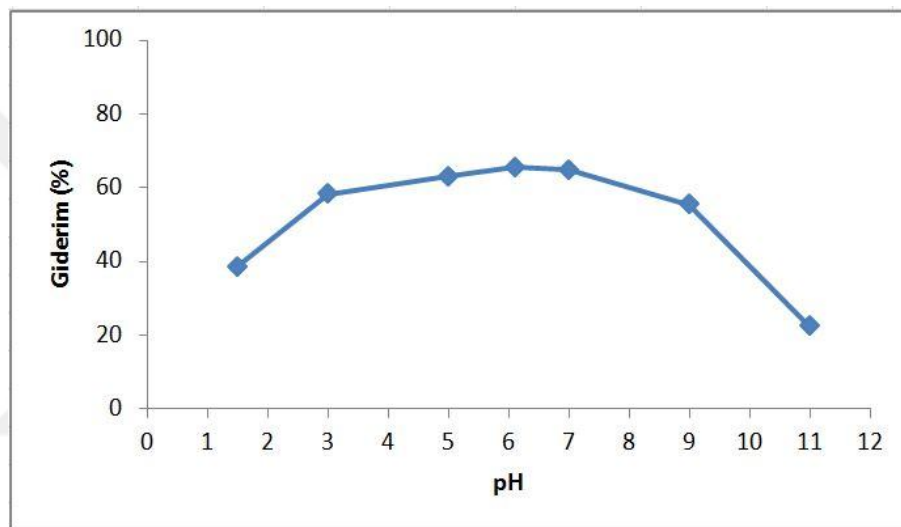


Şekil 4.7. Sentezlenen Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülündeki kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisi

Sonuçlara göre nanopartiküllerinin sentezlenmesinde kullanılan kırmızı çamur miktarına bağlı giderim verimi 0.5 g adsorban için yaklaşık %60, 1 g adsorban için %66, 1.5 g adsorban için %63, 2 g adsorban içinse %65 olarak tespit edilmiştir. 2 g kırmızı çamur kullanılarak hazırlanan nanopartiküllerin magnetik özelliğinin azaldığı ayrıca su içerisine konulduğu zaman çözünmesi sebebiyle magnetik etki yardımıyla ayırlamadığı gözlenmiştir. Bu nedenlerle magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartiküllerinin sentezi için uygun kırmızı çamur miktarı 1 g olarak belirlenmiştir ve çalışmanın bundan sonraki aşamasında kullanılan nanopartiküller 1 g kırmızı çamur kullanılarak hazırlanmıştır.

4.6. pH'nin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

pH kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ve yüzey yükünü ve adsorblanan maddenin çözünürlüğünü etkilediği için adsorpsiyon işlemi sırasında çözeltideki pH değeri çok önemlidir (Aydın, 2019). Bu etkiyi görmek için HCl ve NaOH çözeltileri yardımı ile pH değeri 1.5, 3, 5, 7, 9 ve 11'e ayarlanan su örnekleri ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada acetaminophen bileşiğinin konsantrasyonu 4 mg/L, sıcaklık 25 °C, adsorban miktarı 1 g/L, karıştırma hızı 221 rpm ve karıştırma süresi 60 dakika olarak alınmıştır. Kantifikasyon işlemleri soucunda elde edilen veriler Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



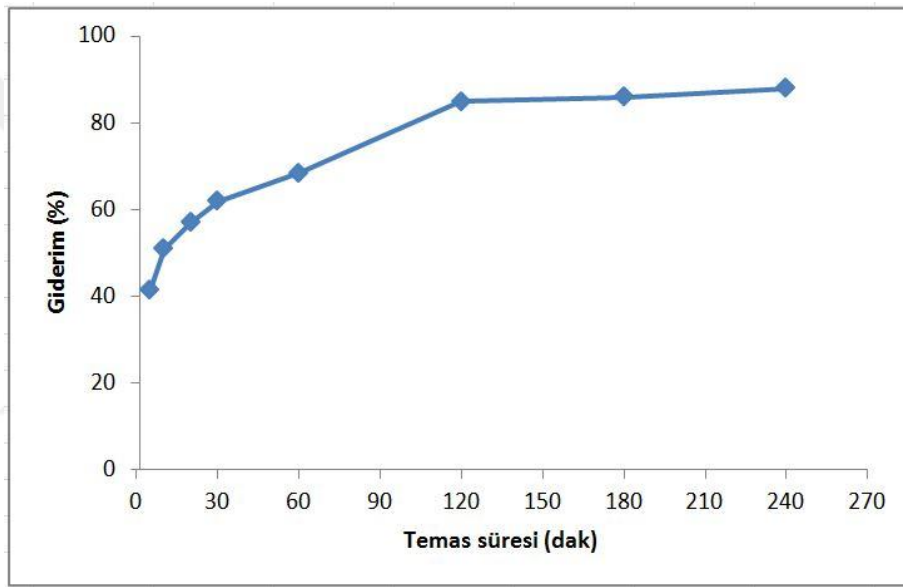
Şekil 4.8. pH'nin adsorpsiyon üzerine etkisi

Su ortamının pH'ı bileşiğin pKa değerinden yüksek olduğunda, bileşik iyon formuna dönüştürülür ve çözelti içinde daha fazla negatif yük oluşur. Kullanılan kırmızı çamurun pH_{pzc} değeri 8.3 olup bu değer altındaki solusyon pH'larında kırmızı çamurun yüzeyi pozitif yüklüdür (Çengelolu ve ark. 2002). Kırmızı çamur ayrıca metal oksit karışımı içerir ve su ortamında hidrosilasyon olan yüzey pozitif yük edinir (Aydın, 2017). Farklı pH lar için gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonucunda pH değeri 1.5'dan 6'ya arttığında giderim veriminin %39'dan %65'lere yükseldiğini, pH'nın 7'den 11'e yükselmesi durumunda ise acetaminophen bileşiğinin giderim veriminin %22'e kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elektrostatik interaksiyona bağlı gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışma sonuçları ve literatur çalışmaları incelendiğinde pH adsorpsiyonu etkileyen ve kontrol edilmesi gereken önemli bir parametredir. pH çalışması sonucunda acetaminophen için optimum

solusyon pH değeri en yüksek giderim oranının tespit edildiği pH 6.5 olarak belirlenmiştir.

4.7. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Temas süresinin adsorpsiyon işlemine etkisini incelemek için pH'ı 6.5 olan ve 4 mg/L konsantrasyonunda acetaminophen bileşiği içeren çözeltiye 1 g/L konsantrasyonunda magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri konularak, 25 °C sıcaklıkta 221 rpm hızla farklı sürelerde (5, 10, 20, 30, 60, 120, 180 ve 240 dakika) karıştırılmıştır. Kantifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da sunulmuştur.



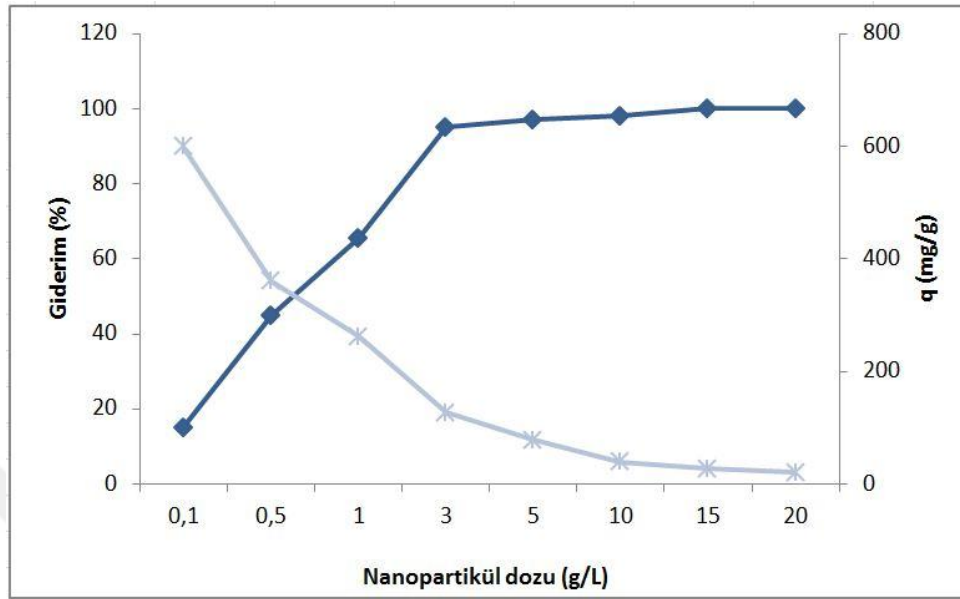
Şekil 4.9. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 4.9 incelendiğinde temas süresi arttığında acetaminophen bileşiğinin giderim veriminin arttığı görülmektedir. Acetaminophen bileşiğinin 5 dakika temas süresi sonunda giderim verimi %42 iken giderim veriminin 120 dakika temas süresi sonunda %85'e arttığı ve adsorpsiyon dengesinin sağlandığı görülmüştür. 120 dakika temas süresinin optimum acetaminophen giderimi için yeterli olduğu tespit edilmiştir.

4.8. Nanopartikül Dozunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon işlemi için uygun nanopartikül dozunun belirlenmesi işlemi pH'ı 6.5 olan ve 4 mg/L konsantrasyonunda acetaminophen bileşiği içeren çözelti içerisinde 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 g/L konsantrasyonunda magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur

nanopartikülleri konulmuş 25 °C sıcaklıkta 221 rpm hızla 120 dak karıştırılmıştır. Kantifikasyon işlemleri soucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.10’da verilmiştir.

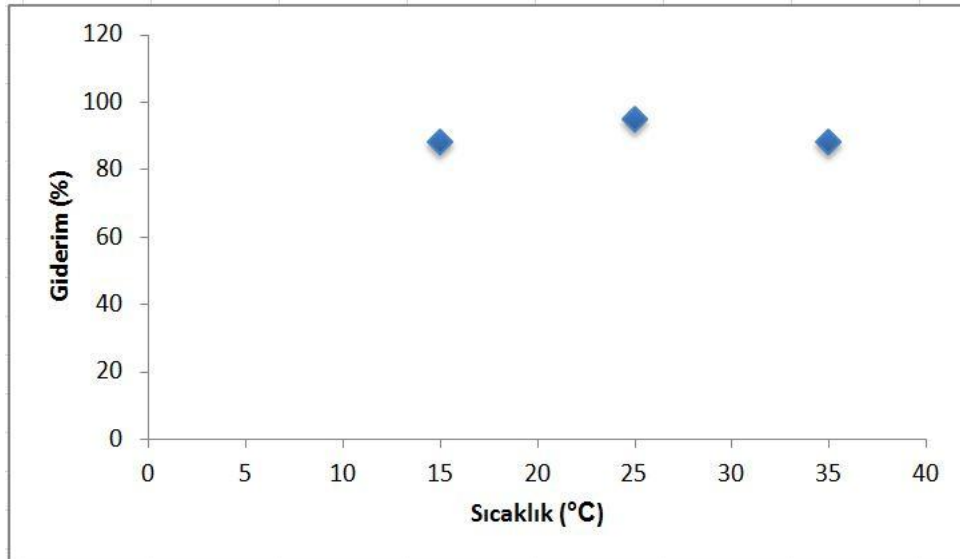


Şekil 4.10. Nanopartikül dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorban dozunun artmasına bağlı olarak artan yüzey alanı ile birlikte acetaminophen bileşiğinin giderim veriminin arttığı, 3 g/L adsorban dozunda %95 giderim verimine ulaşıldığı görülmektedir. Bununla birlikte adsorban dozunun artması ile birlikte adsorbanın Acetaminophen bileşiğini adsorplama kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarında uygun adsorban dozu 3 g/L olarak tespit edilmiştir.

4.9. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

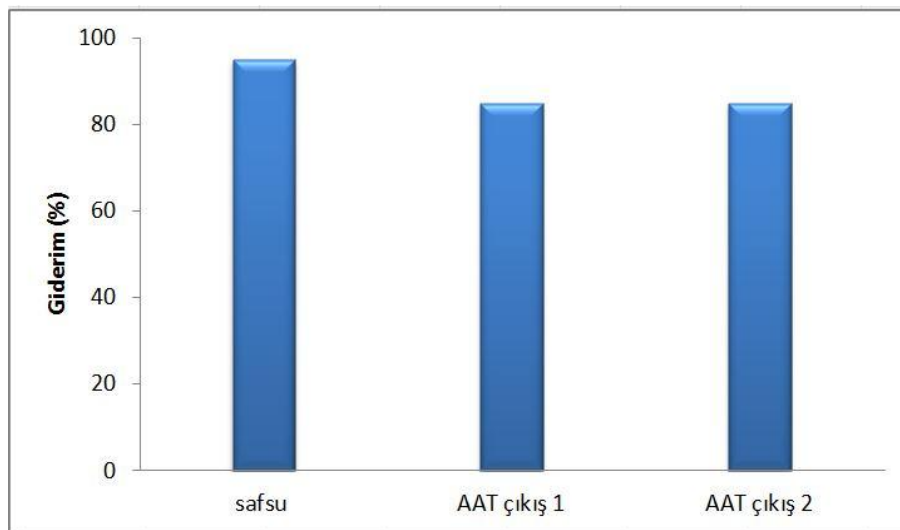
Sıcaklığın acetaminophen bileşiğinin, nanopartikül üzerine adsorpsiyon etkisini belirleyebilmek için pH'ı 6.5 olan ve 3 mg/L konsantrasyonunda acetaminophen bileşiği içeren çözelti içerisine 1 g/L konsantrasyonunda magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri konulmuş 15, 25, 35 °C sıcaklıkta 221 rpm hızla 120 dakika süresince karıştırılmıştır. Kantifikasyon işlemleri soucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de verilmiştir. Sıcaklığın Adsorpsiyon üzerine etkisinin çok etkin olmadığı 25 °C de 15 °C ve 35 °C ye oranla daha fazla giderim gerçekleştiği görülmektedir. Bazı çalışmalarda sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini artırdığı bazı çalışmalarda ise azalttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise solusyon sıcaklık değişimi ile adsorbent karakteristiğindeki değişim ile açıklanabilmiştir (Aydin, 2019).



Şekil 4.11. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

4.10. Gerçek Atıksulara Uygulanabilirlik

Adsorpsiyonun gerçek su örneklerine uygulanabilirliğini ölçmek için farklı zamanlarda alınmış iki ayrı atıksu örneğine acetaminophen bileşiği spike yapılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca su örneklerinin blank analizleri gerçekleştirilmiş ve analizler sonucunda acetaminophen bileşiği tespit edilmemiştir. Gerçek su örneklerinin pH değeri 6.5'a ayarlandıktan sonra 4 mg/L konsantrasyonunda acetaminophen bileşiği spike yapılan çözelti içerisinde 1 g/L konsantrasyonunda magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülleri konulmuş 25 °C sıcaklıkta 221 rpm hızla 120 dakika karıştırılmıştır. Nanopartiküller mıknatıs yardımı ile sudan uzaklaştırıldıktan sonra kantifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir.

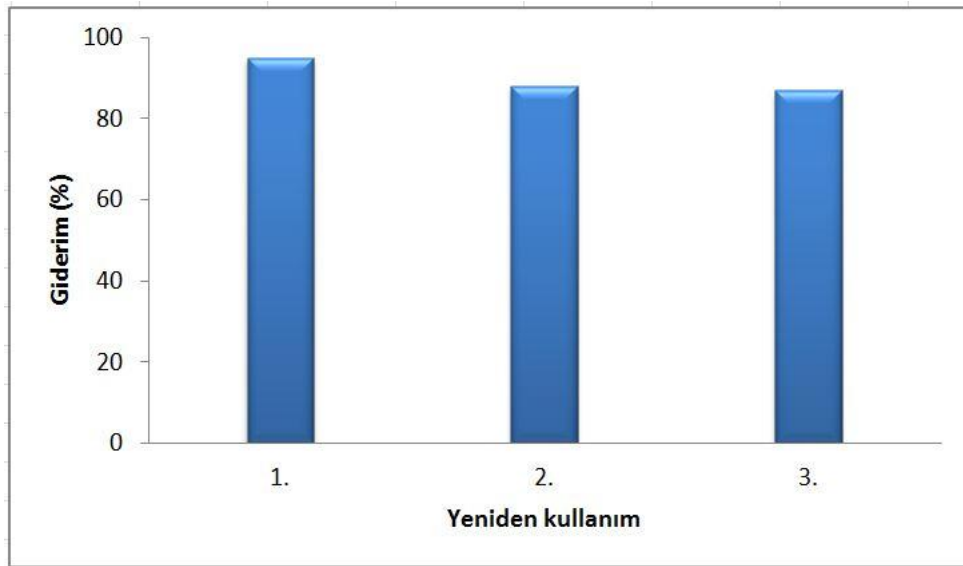


Şekil 4.12. Atıksu örnekleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonuçları

Deiyonize su ile gerçekleştirilen giderim çalışması ile mukayese edildiğinde AAT çıkışından alınan atıksularda saf su ile yapılan çalışmalara oranla yaklaşık %10 daha düşük giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartiküllerinin matris etkisi olmaksızın gerçek su örneklerinden acetaminophen bileşiğinin giderimi için kullanılabilceğini göstermektedir.

4.11. Rejenerasyon Çalışmaları

Rejenerasyon çalışması kullanılan magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartiküllerinin yeniden kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. pH 6.5 olan ve 4 mg/L konsantrasyonunda acetaminophen bileşiği içeren çözeltiliye 3 g/L konsantrasyonunda magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülleri konularak, 25 °C sıcaklıkta 221 rpm hızla 120 dakika karıştırılmıştır. Adsorbanın rejenerasyonu 0.01 M HNO_3 ile yapılmıştır. 5 mL 0.01 M HNO_3 3 defa, ardından 5 mL distile su ile 3 defa yıkanmıştır. Nanopartiküller mıknatis yardımı ile sudan uzaklaştırıldıktan sonra kantifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.13’de verilmiştir. Nanopartiküllerin üç defa kullanımdan sonar, sorpsiyon kapasitesinin ve magnetik olarak ayrılabilirliğinin çok etkilenmediği gözlenmiştir.



Şekil 4.13. Rejenerasyon çalışması sonuçları

4.12. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri su ortamındaki adsorban ve adsorbent arasındaki adsorpsiyonu yöneten olay ile ilgili bilgi verir. Elde edilen deneysel çalışma sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analizlendi. Langmuir izoterm modeli Eşitlik (4.1)'de, Freundlich izoterm modeli Eşitlik (4.2)'de verilmiştir (Langmuir, 1916; Freundlich, 1906).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Eşitlik (4.1)

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

Eşitlik (4.2)

Burada:

C_e : Denge durumunda acetaminophen konsantrasyonu, mg/L

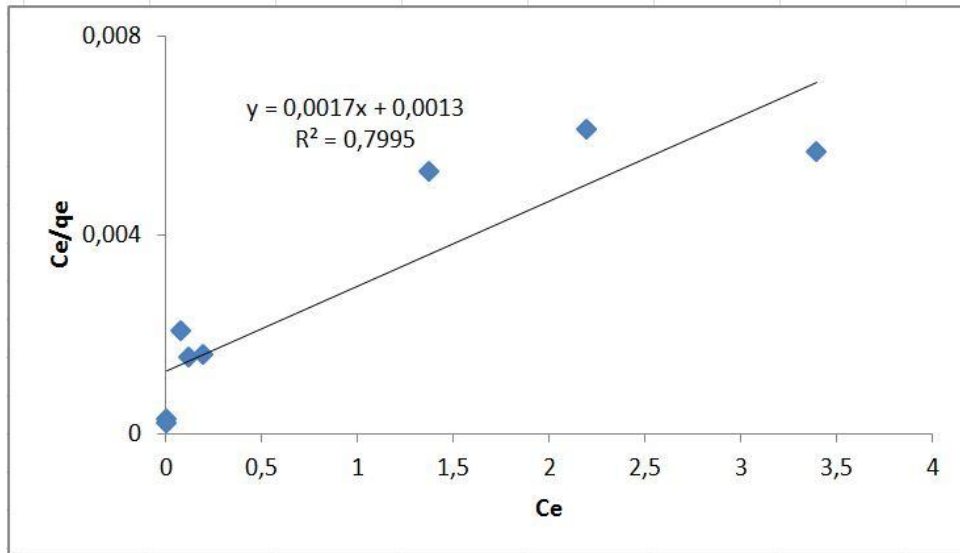
q_{max} : Adsorbentin tek katman kapasitesi, mg/g

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

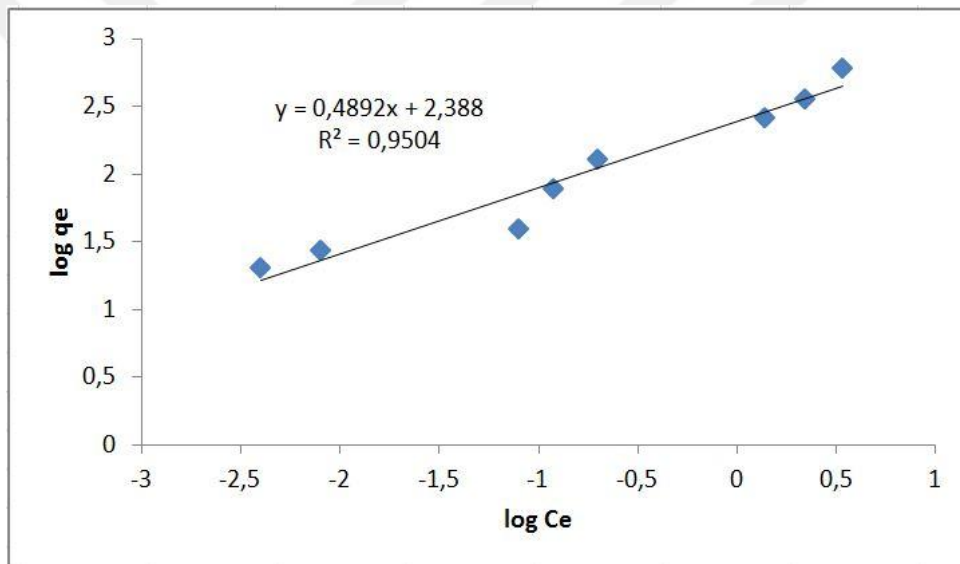
K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Sorpsiyon kapasitesi, mg/g

q_{max} ve K_L değerleri (C_e/q_e) karşı C_e lineer eğrisinden (Şekil 4.14), K_F and n değerleri ise $\log q_e$ karşı $\log C_e$ lineer eğrisinden (Şekil 4.15) tespit edilmiştir. Langmuir (q_{max} and K_L) ve Freundlich (K_F and n) izoterm sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Langmuir izoterm eğrisi



Şekil 4.15. Freundlich izoterm eğrisi

Çizelge 4.2. Langmuir and Freundlich izoterm parametreleri

Langmuir	q_{\max} (mg/g)	K_L	R^2
	588,23	1.31	0.7975
Freundlich	K_F (mg/g)	n	R^2
	244,34	2.04	0.9504

Çizelge 4.2’de belirtildiği gibi Langmuir izoterm modeli için hesaplanan R^2 değerinin Freundlich izoterm modeli için hesaplanan R^2 değerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Freundlich izoterm modelinin R^2 değerinin daha yüksek olması daha uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon prosesinin tek katmanlı sorpsiyon ile homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Freundlich izoterm modeli ise adsorpsiyon prosesinin çok katmanlı sorpsiyon ile heterojen bir

yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Sentezlenen magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri minerallerin karışımından oluşan heterojen bir yüzey göstermektedir. K_F değeri adsorpsiyon kapasitesinin 244.34 mg/g olduğunu göstermektedir. Çalışmada n değeri 2.044 olarak belirlenmiş olup aralık değerdedir.

4.13. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon prosesinin değerlendirilmesi için hız önemli bir parametredir. Kinetik çalışma sonuçları adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon verimi ile ilgili bilgi edinmemizi sağlar. Bu nedenle yalancı 1. dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetik modeller temas süresinin fonksiyonu olarak acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon datasına uygulanmıştır. Böylece adsorpsiyon prosesinin hızı tahmin edilmeye çalışılmıştır. Eşitlik (4.3) ve Eşitlik (4.4) de yalancı 1. dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetik modellerin eşitlikleri verilmiştir.

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

Eşitlik (4.3)

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$$

Eşitlik (4.4)

Burada:

q_e : Acetaminophen bileşiğinin dengedeki adsorplanan miktarı, µg/g

q_t : Acetaminophen bileşiğinin t anındaki adsorplanan miktarı, µg/g

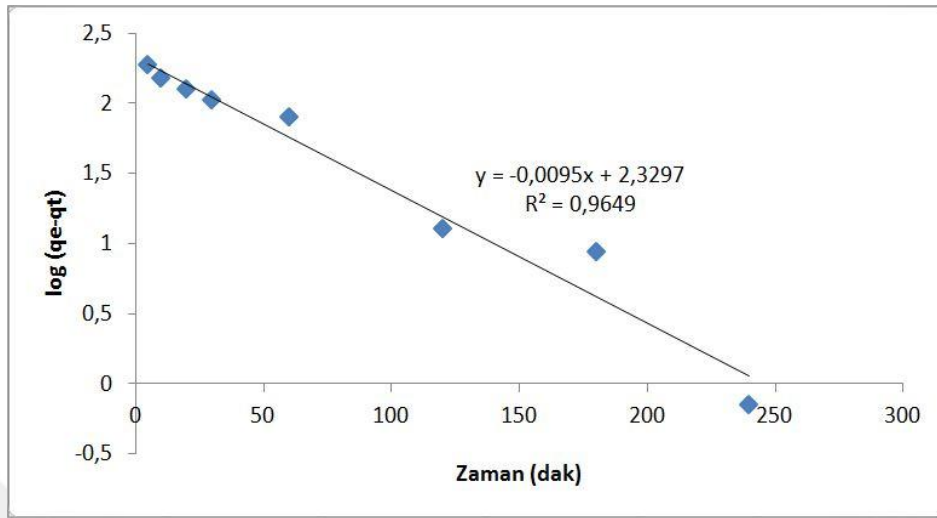
k_1 : yalancı 1.dereceden kinetik hız sabiti, 1/dak

k_2 : yalancı 2.dereceden kinetik hız sabiti, 1/dak

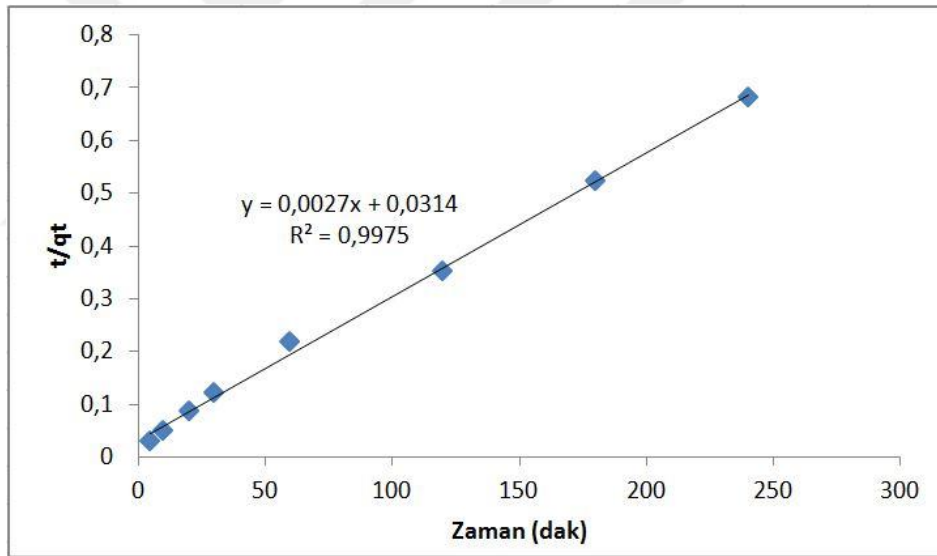
t : temas süresi, dak

Sentezlenen magnetik Fe₃O₄/kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine Acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyonu için yalancı 1. dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetik modelleri Şekil 4.16'de ve Şekil 4.17'da verilmiştir. Yalancı 1. dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetik modellerin lineer eğrisinden elde edilen hız

sabitleri (k_1 ve k_2), korelasyon katsayısı (R^2) ve denge durumunda Acetaminophen bileşiğinin adsorplanan miktarı (q_e) Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.16 Yalancı 1. dereceden kinetik modeli



Şekil 4.17. Yalancı 2. dereceden kinetik modeli

Çizelge 4.3. Yalancı 1.dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetik modelleri için sabitler

		Yalancı 1. derece kinetik model			
		$q_{deneyse}$ (mg/g)	k_1 (1/dak)	q_e (mg/g)	R^2
Acetaminophen	333.2175		0.0095	213.6	0.9649
		Yalancı 2. derece kinetik model			
		k_2 (1/dak)	q_e (mg/g)	R^2	
		0.000232	370.4	0.9975	

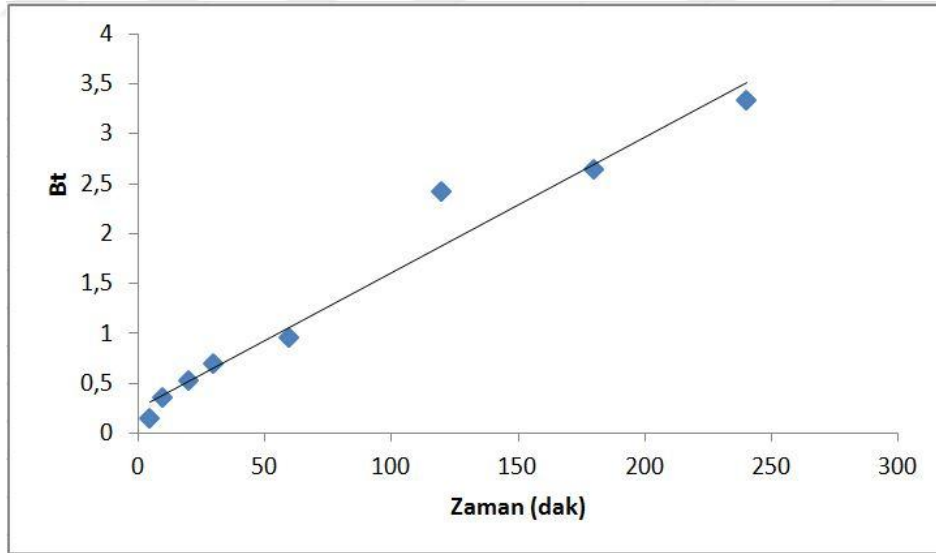
Çizelge 4.3’de yer alan kinetik parametreler incelendiğinde hesaplanan korelasyon katsayısı değerlerinin yalancı 2. dereceden kinetik model için yalancı

1.derece kinetik modelden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç yalnızca 2.dereceden kinetik modelin adsorpsiyon prosesine daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize nanopartiküller üzerine Acetaminophen bileşiğinin hızını kontrol eden farklı adsorpsiyon mekanizmaları (fiziksel ve kimyasal) olduğunu ancak burada fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon difüzyon modelleri film difüzyon yada partikül içi difüzyon proseslerini tanımlamak için gerçekleştirilmektedir. Magnetik Fe_3O_4 /kırmızı çamur nanopartikülleri üzerine acetaminophen bileşiğinin adsorpsiyon prosesini kontrol eden etkiyi anlamak için Eşitlik (4.5) ve Eşitlik (4.6)'da verilen denkleme göre sorpsiyon dinamikleri incelenmiştir (Zhu ve ark., 2007). Her bir F değeri için hesaplanan B_t değeri zamana karşı doğrusal olarak çizilmiş ve oluşan Şekil 4.18'de verilmiştir. Oluşan eğride B_t -t eğrisi eğer ki lineer ve orijinden geçiyorsa adsorpsiyon hızını yöneten baskın difüzyon prosesi partikül içi difüzyondur. Tersi durumda ise baskın difüzyon film difüzyon mekanizmasıdır.

$$B_t = -\ln(1 - F) - 0.4799 \quad \text{Eşitlik (4.5)}$$

$$F = q_t/q_e \quad \text{Eşitlik (4.6)}$$



Şekil 4.18. Magnetik Fe_3O_4 -kırmızı çamur nanopartikülü üzerine acetaminophen bileşiğinin partikül içi difüzyon kinetik eğrisi

Şekil 4.18'de verilen B_t -t eğrisi incelendiğinde adsorpsiyon hızını kontrol eden difüzyon prosesinin difüzyon film difüzyon mekanizması olduğu söylenebilir.

Literatür çalışmalarında analjezik ve anti-enflamatuarların aktif karbon ve başka adsorbentler ile giderimleri incelenmiştir. Fakat sudan magnetik naopartikül kullanılarak giderimleri ile ilgili çalışmaya rastlanmamıştır. Kullanılan adsorbentler ile giderilen bileşiklerin sorpsiyon kapasitesinin mukayesesi çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Farklı analjezik ve anti-enflamatuar bileşiklerinin farklı adsorbentlerle giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri

Bileşik	Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Kaynak
Parasetamol ve amoksisilin	Demir benzoat ve kobalt (MAC-1), demir oksalat ve kobalt (MAC-2)	Qe(MAC-1) = 245 Qe(MAC-2) = 414	Sellaoui ve ark., 2017
Sodyum diklofenak ve nimesulid	Kakao kabuğundan elde edilmiş aktif karbon	Qe Sodyum diklofenak= 63.47 Qe Nimesulid= 74.81	Saucier ve ark., 2015
Diklofenak sodyum	Okside edilmiş aktif karbon	Qe = 490	Bhadra ve ark., 2016
Naproxen Diklofenak Ibuprofen	Aktifleştirilmiş biyokömür (N-/O-)	N-biochar ve O-biyokömür için DCF, NPX ve IBP maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 372, 290, 311 mg/g ve 214, 228, 286 mg/g dir.	Jung ve ark., 2015
Ibuprofen ve amoksisilin	Zeytin çekirdeklerinden elde edilmiş aktif karbon	Qe İbuprofen = 57 QeAmoksisilin= 46	Mansouri ve ark., 2015
Kafein ve diklofenak	Granüler aktif karbon	Qe Kafein= 190.9 Qe Diclofenac= 233.9	Sotelo ve ark.,2014
Ibuprofen	CAC ve CPAC Aktif Karbonları (Mantardan Sağlanmış)	Qe = 430.4	Mestre ve ark., 2009
Salisilik asid	Aktif karbon	Qe = 351	Otera ve ark., 2004

Kullanılan doğal adsorbanlar ve aktif karbon ile karşılaştırıldığında magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlara yakın olduğu görülmektedir. Diğer adsorbanlar ile mukayese edildiğinde kullanılan nanopartiküllerin avantajlarından en önemlisi magnetik etki altında sudan kolaylıkla ayrılabilmesidir. Ayrıca kırmızı çamurun bir atık olarak değerlendirilebilmeside bir diğer en önemli avantajdır. Aktif karbonun maliyeti düşünüldüğü zaman avantajlarından bir tanesi de maliyeti düşürmesidir

5. SONUÇLAR

Yapılan laboratuvar çalışmasında adsorban olarak kullanımından sonra sudan ayrılması zor olan kırmızı çamur, magnetik nanopartiküller haline dönüştürülerek sudan bileşik giderimi için başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir. Magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin sudan mıknaıtis yardımı ile ayrılabilmesi için yeterli magnetik özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada sularda yaygın olarak tespit edilen on farklı analjezik ve anti-enflamatuar bileşiğinin (acetylsalicylic acid, phenylbutazone, mefenamic acid, acetaminophen, indomethacin, diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, codeine) Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartikülleri ile adsorpsiyon kapasitesi inceledikten sonra deneysel çalışmalara model bileşik olarak acetaminophen bileşiği ile devam edilmiştir. Acetaminophen analjezik bileşiğinin maksimum giderimi için magnetik Fe₃O₄-kırmızı çamur nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan kırmızı çamur miktarı 1 g, çözelti pH değeri 6.5, temas süresi 120 dakika, nanopartikül dozu 3 g/L, sıcaklık 25 °C olarak tespit edilmiştir. Kinetik çalışma sonuçları yalancı 2. dereceden kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. Nanopartiküller ile acetaminophen bileşiği adsorplama kapasitesi 370 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini Langmuir izoterm modeline kıyasla daha iyi tanımladığını göstermiştir. Freundlich izoterm modeli n değeri 2.04, K_F değeri ise 244 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller ile atıksu örneklerinden bileşiklerin Fe₃O₄ nanopartikülleri ile giderim verimleri %89 ile %100 arasında değişim göstermiştir. Gerçek atıksu örnekleri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda atıksu numunesinden bileşiklerin uzaklaştırılması için önemli bir matriks etkisi tespit edilmemiştir. Magnetik olarak ayrılabilen kırmızı çamur nanopartiküllerinin sudaki analjezik ve anti-enflamatuarların giderimi için verimli bir şekilde adsorbent olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

Kırmızı çamur bir proses atığıdır ve ticari adsorbanlara alternatif bir nano adsorban olarak önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P. and Markopoulos, C., 2008, Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure, *Journal of hazardous materials*, 157 (2), 579-586.
- Ahmed, M., Theydan, S.K., 2014, Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 219–226.
- Akıncı, A., 2004, Polimer matrisli kompozitlerde katkı malzemelerinin yapı ve özelliklere etkisi, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.
- Aksu, S., 2001, Kırmızı çamur bileşenlerinin hidroklorik asit çözeltisindeki çözünürlükleri, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Aksu, Z., Tunç, Ö., 2005, Application of biosorption for penicillin removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry* 40: 831–847. phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21: 695-702.
- Altuğ, Ö., 2013, Nonsteroid antiinflamatuvar ilaçların ağrı kesici olarak etkinlikleri, Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi, İzmir.
- Amir, M.Z.C., Fariborz, H. and Laleh, Y., 2017, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes, *Chemosphere*, 174:665-688.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., and Nicklas, P., 2003, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photo-degradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 50, 1319-1330.
- Andreozzi, R., Caprio V., Ciniglia, C., Champdorea, M. D., Giudice, R. L., Marotta, R., Zuccato E., 2004, Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin, *Environ. Sci. Technol.*, 38:6832-6838.
- Apak, R., Tutem, E., Hugul, M., Hizal, J., 1998, Heavy metal cation retention by unconditional sorbents (red muds and fly ashes) *Water research*, 32,430-440.
- Ardoin, SP., Sundry, JS., 2006, Update on nonsteroidal anti-inflammatory drugs, *Curr Opin Rheumatol* ;18:221-26.
- Arslan, S., Uçbeyiay, H., Çelikel, B., Baygöl, M., Avcu, S. and Demir, G. K., 2015, ETI Aluminium red mud characteristics and evaluation of dewatering performance, Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, Leuven, Belgium, 71-80.
- Arslan, S., 2016, Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamurunun susuzlandırma performansının artırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Attia, T.M.S., Hu, X.L., Qiang, Y.D., 2013, Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, *Chemosphere*, 93, 2076–2085.
- Aydın, S., 2016, Removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by magnetic Fe₃O₄/red mud- nanoparticles, *Water Environment Research*, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya.
- Aydın, M., 2017, Sulardaki antibiyotiklerin nanopartiküller ile giderimi, bilimsel araştırma projeleri, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Konya.
- Aydın, S., 2017, Hastane atıksularında ve atıksu arıtma tesisinde farmasötik bileşiklerin araştırılması ve ekotoksikolojik risk değerlendirmesi, TÜBA, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya.
- Aydın, S., Aydın, M.E., Beduk, F., Ulvi, A., 2019, Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe₃O₄/ red mud-nanoparticles, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya.

- Ayrancı, E., Duman, O., 2006, Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, *Journal of Hazardous Materials B136*: 542–552.
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J-E., Park, H.S., 2011, Occurrence and removal antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Science of the Total Environment* 409, 4351-4360.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford B.J., Holady, J.C., Standford, B.D., Snyder, S.A., 2009, PhACs and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science Technolgy*, 43: 597–603.
- Bhadra, B.W., Seo, P.W., Jhung, S.H., 2016, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, *Chem. Eng. J.* 301, 27e34..
- Boillot, C., Bazin, C., Tissot-Guerraz, F., Droguet, J., Perraud, M., Cetre, J.C., Trep, D., Perrodin, Y., 2008, Daily physicochemical microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities, *Science of the Total Environment*, 403, 113-129.
- Borges, A. J. P., Hauser-Davis, R. A., Oliveira, T. F., 2011, Cleaner red mud residue production at an alumina plant by applying experimental design techniques in the filtration stage, *Journal of Cleaner Production*, 19 (15), 1763-1769.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. 2003. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from municipal wastewaters by physico-chemical processes. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 2(2): 1-5.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Lmompert, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez,M., Ternes, T., 2004 Behavior of pharmaceuticals, cosmetic and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research*, 38: 2918-2926.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Liompart, M., Garcia, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T., 2005, Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain, *Water Science & Technology* 52: 8: 29-35.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. 2005, Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment, *Water Research*, 39: 4790-4796.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., 2005, Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39: 4797-4807.
- Coelho, A.D., Sans, C., Aguera, A., Gomez, M.J., Esplugas, S., Dezotti, M., 2009, Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment, *Science of Total Environment*, 407, 3572-3578.
- Cruz-Morató, C., Lucas, D., Llorca, M., Rodriguez-Mozaz, S., Gorga, M., Petrovic, M., Barceló, D., Vicent, T., Sarrà, M., Marco-Urrea, E., 2014, Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds, *Science of the Total Environment* 493, 365–376.
- Cuerda-Correa, E.M., Domínguez-Vargas, J.R., Olivares-Marín, F.J., de Heredia, J.B., 2010, On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water, *J. Hazard, Mater.* 177, 1046e1053.
- Çengeloğlu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersöz, M., and Gezgin, S., 2007, Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *J. Hazard, Mater.*, 142, 412-417.

- Çengelöglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G., 2006, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology*, 51 (3), 374-378.
- Danaoğlu, N., 2009, Kırmızı çamurun granülesterilmesinde ve sudaki florürün gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C. and Esplugas, S., 2008, Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 790-794 pp.
- Doğan, M. ve Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, 50(4):517-28.
- Dökmeçi, A., 2009, Bazı farmasötik ilaç kalıntılarının sulardaki toksik etkileri, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Toksikoloji Bilim Dalı, Edirne.
- Eryiğit, E., 2018, Kentsel arıtma çamurunda farmasötiklerin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Escher, B.I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J., Mc Ardell, C.S., 2011, Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, *Water Research*, 45, 75-92.
- Evans, K., 2015, Successes and challenges in the management and use of bauxite residue, *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference 2015*, Leuven, Belgium, 113-127.
- Feng, L., Van Hullebuscha, E.D., Rodrigo, M.A., Giovanni Esposito, Oturan, M.A., 2013, Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Volume 228*, 944–964.
- Franco, M.A.E., Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., Pelegri, Soares, R., Feeris, L.A., 2017. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production*, 161:947e956.
- Ginebreda, A., Munoz, I., Lopez De, Alda M., Brix, R., Lopezdoval, J., Barcelo, D., 2009, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environmental International*, In press.
- Gomez, M.J., Martinez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R., Aguera, A. 2007, Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the mediterranean coast. *Chemosphere*, 66: 993-1002.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Hernández, F., 2011, Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218, 2264–2275.
- Guedidi, H., Reinert, L., Levque, J.M., Soneda, Y., Bellakhal, N., Duclaux, L., 2013, The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *Carbon* 54, 432e443.
- Guo, L., Lee, H.K., 2012, One step solvent bar microextraction and derivatization followed by gas chromatography–mass spectrometry for the determination of pharmaceutically active compounds in drain water samples, *J. Chromatogr. A* 1235 26–33.
- Guo, R., Xie, X. ve Chen, J., 2015, The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system, *Environ. Technol.*, 36, 844e851.

- Güzel, E., 2015, Aşağı Ceyhan havzasında bazı farmasötik maddelerin bulunurluğu ve mevsimsel değişimi, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Luthøft, H. C., & Jørgensen, S. E., 1998, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- Harputlugil, L., 2018, Tarımsal atık karışımlarından hazırlanan aktif karbonla sulu ortamlardan bazı farmasötiklerin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ,
- Ho, Y.S., 2013, Using of "pseudo-second-order model" in adsorption, *Environ Sci Res Int.*, 21(11):7234-5.
- Ho, Y.S., 2016, Comments on using of "pseudo-first-order model" in adsorption, *Int J Biol Macromol*, 88: 505-6.17.
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. and Von Gunten, U., 2005, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipalwastewater effluents: A pilot study, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4290.
- Jones, O.A., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002, Aquatic environment talassessmentofthetop25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res.* 36 (20), 5013–5022.
- Jung, Y.J., Kim, W.G., Yoon, Y., Kang, J.W., Hong, Y.M. ve Kim, H.W., 2012. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes, *Sci. Total Environ.*, 420, 160–167.
- Jung, C., Boateng, L.K., Flora, J.R.V., Oh, J., Braswell, M.C., Son, A., Yoon, Y., 2015. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study, *Chemical Engineering Journal*, 264:1–9.
- Kabak, H., 2008, Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kajitvichyanukul, P., Suntronvipart, N., 2006, Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo- Fenton process as the pretreatment method, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 384-391.
- Karaalp, D., 2010, İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Karabay, O., 2008, Türkiye’de antibiyotik kullanımı ve direnç nereye gidiyor, *ANKEM Derg* 2009;23(Ek 2):116-120.
- Khan, S.J., Ongerth, J.E., 2004, Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere* 54 (3), 355–367.
- Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H., 2009, Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments, *Chemosphere*, 77, 518–52 pp.
- Kim, M., Guerra, P., Shah, A., Parsa, M., Alaei, M. ve Smyth, S.A., 2014, Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant, *Water Sci Technol.*, 69(11):2221-9.
- Kim, S., Chu, K.H., Al-Hamadani, Y.A.J., Park, C.M., Jang, M., Kim, D.H., Yu, M., Heo, J. ve Yoon, Y., 2018, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 335, 896-914.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater

- contaminants in U.S. streams 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36 (6), 1202–1211.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Kroiss H., 2004, Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater, *Water Sci. Technol.* 50 (5), 149–156.
- 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., Längin A., Hädrich C., Schuster A., 2008, Flows of active pharmaceutical ingredients due to health care-on a local, regional, and nationwide level in Germany – is hospital effluent treatment an effective approach for risk reduction? Submitted.
- Kümmerer, K., 2009, Pharmaceuticals in the environment; sources, fate, effects and risks, Freiburg, Germany.
- Li, B. ve Zhang, T., 2011, Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 83(9):1284-9.
- Lin, C.C., Liu, H.S., 2000, Adsorption in a centrifugal field: basic dye adsorption by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(1):161-167.
- Lin, S.H. ve Juang, R.S., 2009, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents, *J Environ Manage*, 90(3):1336-49.
- Liu, Q., Zhou, Y., Chen, L., Zheng, X., 2010, Application of MBR for hospital wastewater treatment in China, *Desalination*, 250, 605-608.
- López-Serna, R., Pérez, S., Ginebreda, A., Petrović, M., Barceló, D., 2010, Fully automated determination of 74 pharmaceuticals in environmental and waste waters by online solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry, *Talanta* 83, 410–424.
- Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2016, Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity - a review. *Environ. Int.* 96, 127e138.
- Mansouri, H., Carmona, R.J, Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A. Ve Ania, C.O., 2015. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixture from aqueous solution on activated carbons, *J Colloid Interface Sci.*, 449:252-60.
- Martínez, C.E., González, B.C., Scharf, S. and Gans, O., 2007, Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria, *Environmental Pollution*, 148, 570-579 pp.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P., 2007, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon*, 45: 1979-1988..
- Metcalf ve Eddy, Inc., 2003, *Wastewater Engineering; Treatment and Reuse*, George Tchobanoglous Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel, pp. 1-53, McGraw-Hill Pub., New York.
- Mishra, B., Staley, A. ve Kirkpatrick, D., 2001, Recovery and utilization of iron from red mud, *Light Metals*, 149-156.
- Mukoko, T. Mupa, P., Guyo, U., and Dziike, F., 2015, Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent, *Environmental & Analytical Toxicology*, 7.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006, Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research* 40:3297 – 3303.

- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- Otera, M., Grande, C. A., Rodrigues, A.E., 2004, Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. *Reactive & Functional Polymers* 60:203-213.
- Ötker, H., Balcıoğlu, I., 2005, Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 122, 251–258
- Özer, A., 1994, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının rhizopus arrhizus ve schizomeris leibleinii kütle adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s.
- Pauwels, B., Verstraete, W., 2006, The treatment of hospital wastewater: an appraisal, *Journal of Water and Health*, 04.4, 405-476.
- Petrovic, M., Postigo, C., De Aldamir Ginebreda, A., Grosman Radjenovic, J., 2010, Water scarcity in the Mediterranean: perspectives under global change. *Handbook of Environmental Chemistry*; 8:197–228.
- Quintana, J.B., Weiss, S., Reemtsma, T., 2005, Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, *Water Research*, 39: 2654-2664.
- Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Keller, J., 2011, Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity, *Water research* 45, 2751-2762.
- Samsunlu, A., 2011, Atık Suların Arıtılması, Birsen Kitap Evi, İstanbul.
- Saucier C., Adebayo M.A., Lima E.C., Cataluña R., Thue P.S., Prola L.D.T., Puchana-Rosero M.J., Machado F.M., Pavan F.A. ve Dotto G.L., 2015. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *J Hazard Mater.*, 30;289:18-27.
- Savcı, S., 2010, Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Sawyer, C.N., McCarty, P. L., 1978, *Chemistry for environmental engineering* mcgraw hill inc., Singapore, 519s.
- Sawyer, C., McCarty, P. ve Parkin, G., 2003, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw Hill Inc., 5th International Edition, America.
- Seedher, N., Sidhu, K., 2007, Studies on the use of tea leaves as pharmaceutical adsorbent. *International Journal Of Biological Chemistry*, 1 (3):162-167.
- Sellaoui, L., Lima EC., Dotto, G.L., Lamine, A.B., 2017. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies, *Journal of Molecular Liquids*, 234:375–381.
- Sim, W-J., Lee, J-W., Oh, J-E., 2010, Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea, *Environmental Pollution*, 158, 1938-1947.
- Sim, W-J., Lee, J-W., Lee, E.S., Shin, S-K., Hwang, S-R., Oh, J-E., 2011, Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures, *Chemosphere*, 82, 179-186.
- Song, M., Hang, T., Zhang, Z., Chen, H., 2007, Effects of the coexisting diterpenoid tanshinones on the pharmacokinetics of cryptotanshinone and tanshinone IIA in rat, *European journal of pharmaceutical sciences* 32, 247–253.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J., 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 240:443–453.

- Sönmez, G., Işık, M., 2013, Sulardaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (1): 68-73, ISSN: 1308-0040, E-ISSN: 2146-0132.
- Stancova, V., Zikova, A., Svobodova, Z., Kloas, W., 2015, Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) naproxen on gene expression of antioxidant enzymes in zebrafish (*Danio rerio*), *Environ Toxicol Pharmacol*, 40, 343e348.
- Suarez, S., Ramil, M., Omil, F., And Lema, J. M., 2005, Removal of pharmaceutically active compounds innitrifying–denitrifying plants, *Water Science & Technology*, 52:8:9–14.
- Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater, *Water Res.*, 37(8):1976-82.
- Thaker, 2005, Pharmaceutical data elude researchers, *Environ. Sci., Technol*, 139 (9), 193A–194A.
- Thomas, K.V., Hilton, M.J., 2004, The occurrence of selected human pharmaceutical compounds inUKestuaries, *Mar. Pollut. Bull*, 49 (5/6), 436–444.
- Toor, R., and Mohseni, M., 2007, UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water, *Chemosphere*, 66, 2087-2095 pp.
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., Ersoz, M., 2006, Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 498-503.
- Trovo, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. and Malato, S., 2012, Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species, *Water Res.*, 46, 5374e5380.
- Vergili, İ., Kaya, Y., Gönder, Z.B., Barlas, H., 2005, İlaç aktif maddelerinin sucul çevrede bulunuşları, davranışları ve etkileri, *Ulusal Su Günleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon*, 284-291.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barcelo, D., 2010, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydrology*, 389, 416-428.
- Wieren, E.M.V., Seymour, M.D., Peterson, J.W., 2012, Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown, *Science of the Total Environment*, 441, 1–9.
- Wu, Q., Li, Z., Hong, H., 2013, Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite, *Applied Clay Science*, 74, 66–73
- Yaşar, A., Doğan, E., Arslan, A., 2013, Hastane atıksularında makro ve mikro kirleticiler ve arıtma seçenekleri, *Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli*.
- Yeğen, A. ve Yalçın, N., 2002, Sulardaki fosfatın kimyasal atık maddeler kullanılarak adsorpsiyonu, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6 (2), 10-13.
- Yoon, S., Byun, H., 2013, Molecularly imprinted polymers for selective separation of acetaminophen and aspirin by using supercritical fluid technology, *Chem. Eng. J.*, 226 171–180
- Zhu, C., Luan, Z., Wang, Y. Shan, X., 2007, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM), *Sep. Purif. Technol.*, 57, 161-169.
- Zoritaa, S., Martenssonb, L., Mathiassona, L., 2009, Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of sweden, *Science Of The Total Environment* 407: 2760-2770.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşenur Rümeysa SELVİ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Beyşehir/Konya 15.01.1992
Telefon : 05353970831
e-mail : aysenurisbitirici@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özel Enderun Lisesi, Karatay, Konya	2010
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2015
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2020

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR: