

HPLC ile Tayin Edilebilen Bazı Yaygın Antibiyotiklerin Modifiye Biyokömür ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

Fatih Sayın

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2020

Removal of Some Common Antibiotics Detectable by HPLC from Aqueous Medium by
Modified Biochar

Fatih Sayın

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

March 2020

HPLC ile Tayin Edilebilen Bazı Yaygın Antibiyotiklerin Modifiye Biyokömür ile Sulu
Ortamdan Uzaklaştırılması

Fatih Sayın

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Sibel Akar

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından
201719A219 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mart 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzuna göre, Prof. Dr. Sibel Akar danışmanlığında hazırlamış olduğum “HPLC ile Tayin Edilebilen Bazı Yaygın Antibiyotiklerin Modifiye Biyokömür ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması” başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 04/03/2020

Fatih Sayın
İmza

ÖZET

Antibiyotik kalıntılarının su ortamından giderilmesi son yıllarda sıkça çalışılan bir konu olmuştur. Ancak, bu tür mikro kirleticilerin geleneksel arıtım yollarıyla sulu ortamdan giderimi genellikle yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, CIP, SDZ ve TC gibi yaygın olarak kullanılan antibiyotiklerin atıksulardan uygun maliyetli ve etkin şekilde arıtılması önemlidir. Adsorpsiyon, düşük derişimdeki mikro kirleticileri giderebilme yeteneği, düşük maliyetli oluşu ve kolay uygulanabilmesi gibi çeşitli avantajları ile geleneksel su arıtma yöntemlerine önemli bir alternatiftir. Biyokömürler son yıllarda birçok araştırmacı tarafından adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Genellikle geniş yüzey alanlarına sahip ve gözenekli oluşları, mükemmel adsorban olmalarını sağlar.

Bu çalışmada, vişne sapı H_3PO_4 ile modifiye edilip piroliz edildikten sonra CIP, SDZ ve TC giderimi için kullanılmıştır. Tüm antibiyotik türleri, zwitter iyonik formlarında en iyi adsorpsiyon performansını göstermiştir. CIP, TC ve SDZ için maksimum adsorpsiyon verimleri sırasıyla, %99,95; 99,89 ve 97,81, maksimum deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla, 410,06; 310,08 ve 189,68 mg/g olarak elde edilmiştir. Denge verilerinin Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Elovich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich modelleri en uygun kinetik modellerdir. Termodinamik veriler, CIP ve TC adsorpsiyon sürecinin endotermik, SDZ adsorpsiyon sürecinin ise ekzotermik doğada olduğunu göstermiştir. Tüm adsorbatların adsorpsiyonunun kendiliğinden ve enerjisel olarak heterojen yüzeyde kimyasal etkileşimlere dayanan bir mekanizma ile ilerlediği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Antibiyotik, Biyokömür, HPLC, İzoterm, Kinetik, Su arıtımı, Siprofloksasin, Sülfodiazin, Tetrasiklin, Vişne sapı.

SUMMARY

Removal of antibiotic residues from the water environment has been frequently studied in recent years. However, removing such micro-pollutants from the aqueous medium by conventional methods is usually insufficient. Therefore, it is important to treat wastewaters including commonly used antibiotics such as CIP, SDZ and TC an economical and effective way. Adsorption is a significant alternative to traditional water treatment methods with its various advantages such as ability to remove micro pollutants with low concentration, low cost and easy to application. Biochars have been used by many researchers for adsorption purposes in recent years. They generally have large surface areas and are porous which make them excellent adsorbents.

In this study, sour cherry stalk modified with H_3PO_4 , pyrolyzed and then it was used for CIP, SDZ and TC removal. All antibiotic types showed that the best adsorption performance in their zwitter ion forms. Maximum adsorption efficiencies were obtained as 99.95, 99.89 and 97.81% and maximum experimental adsorption capacities were 410.06, 310.08 and 189.68 mg/g for CIP, TC and SDZ, respectively. Equilibrium data were found to be compatible with Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Elovich and Temkin isotherm models. Also, the pseudo-second order and Elovich kinetic models were the most suitable models. Thermodynamic data showed that the adsorption processes for CIP and TC were endothermic and SDZ adsorption process is exothermic nature. It can be said that the adsorption of all adsorbates are spontaneous and proceeds with a mechanism based on energetically heterogeneous surface with chemical interactions.

Keywords: Adsorption, Antibiotic, Biochar, Ciprofloxacin, HPLC, Isotherms, Kinetics, Sulfadiazine, Sour cherry stem, Tetracycline, Water treatment.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenen, sağladığı imkânlar, bilgi ve tecrübe birikimi ile kişisel gelişimime katkı sağlayan, değerli önerileri ile çalışmalarına yön veren, bunları yaparken de yakın ilgisini, hoşgörüsünü ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, akademik kariyeriyle ve özel yaşantımdaki ilgisiyle her zaman örnek aldığım ve alacağım, değerli Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel Akar'a,

Birlikte çalıştığımız andan itibaren, bilgisini, yakın ilgisini, hoşgörüsünü, değerli fikirlerini ve katkılarını benden esirgemeyen, görüş ve düşünceleriyle çalışmalarına yön veren, maddi/manevi bütün desteklerinden dolayı, Sayın Prof. Dr. Tamer Akar'a,

Yapıcı eleştiri ve önerileri ile tez çalışmama destek veren, bilgi ve tecrübe birikimlerini esirgemeyen, çalışmada beni yönlendiren, Sayın Prof. Dr. Tufan Güray ve Sayın Doç. Dr. Orhan Murat Kalfa'ya,

“HPLC ile Tayin Edilebilen Bazı Kirleticilerin Giderimi İçin Sorban Geliştirilmesi” başlıklı, 201719A219 kodlu bilimsel araştırma projesi ile bu çalışmayı destekleyen, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Çalışmalarım boyunca, desteği ve önerisi ile her zaman yanımda olan, keyifli çalışma ortamımı kendisiyle paylaştığım değerli çalışma arkadaşım Dr. Sema Çelik'e,

Bu günlere gelmemi sağlayan değerli aileme,

Son olarak, çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan, sonsuz sevgisi, sabrı, anlayışı ve desteği için kıymetli eşim Eda Sayın'a,

En içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Fatih Sayın

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Siprofloksasin (CIP)	5
2.2. Sülfadiazin (SDZ)	11
2.3. Tetrasiklin (TC)	13
3. ANTİBİYOTİKLER VE ÇEVREYE ETKİLERİ	22
3.1. Tarihçe	22
3.2. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması	25
3.3. Sucul Ortamdaki Çevresel Etkileri	26
3.2.1. Siprofloksasin	27
3.2.2. Sülfadiazin	28
3.2.3. Tetrasiklin	28
4. BİYOKÖMÜR	30
4.1. Kimyasal Yapısı	30
4.2. Yüzey Alanı ve Gözenekliliği Etkileyen Faktörler	31
5. ATIKSULAR	33

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri.....	35
5.1.1. Kimyasal çöktürme.....	36
5.1.2. Koagülasyon ve flokülasyon	36
5.1.1. Sedimantasyon (Çöktürme)	37
5.1.4. Filtrasyon (Süzme)	37
5.1.5. Dezenfeksiyon	38
5.1.6. İyon değişimi	39
5.1.7. Havalandırma (Hava ile sıyırma)	39
5.1.8. Fotokatalitik bozunma	40
5.1.9. Flotasyon (Yüzdürme).....	40
5.1.10. Adsorpsiyon.....	41
5.2. Atıksu parametreleri	41
5.2.1. Fiziksel parametreler	41
5.2.2. Kimyasal parametreler.....	42
5.2.3. Biyolojik parametreler	44
6. ADSORPSİYON	45
6.1. Adsorpsiyonun Tarihçesi.....	45
6.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	45
6.2.1. Adsorpsiyona pH'ın etkisi	46
6.2.2. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi	47
6.2.3. Adsorpsiyona ortam sıcaklığının etkisi	47
6.2.4. Adsorpsiyona karıştırma süresinin ve hızının etkisi.....	47
6.2.5. Adsorpsiyona kirleticinin başlangıç derişiminin etkisi	48
6.2.6. Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi	48
6.2.7. Adsorpsiyona tanecik boyutunun etkisi.....	48
6.2.8. Adsorpsiyona yüzey alanının ve gözenek büyüklüğünün etkisi.....	49
6.3. Adsorpsiyon Mekanizması	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.4. Adsorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları.....	51
6.5. Adsorpsiyon Verimi	53
6.6. Adsorpsiyon Kapasitesi	53
6.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	53
6.7.1. Yalancı-birinci-dereceden reaksiyon kinetiği modeli.....	54
6.7.2. Yalancı-ikinci-dereceden reaksiyon kinetiği modeli	55
6.7.3. Elovich kinetik modeli	55
6.7.4. Film difüzyon modeli	56
6.7.5. Tanecik içi difüzyon modeli	57
6.8. Adsorpsiyon İzotermi	58
6.8.1. Langmuir izoterm modeli	58
6.8.2. Freundlich izoterm modeli	59
6.8.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli	60
6.8.4. Jovanovic izoterm modeli.....	61
6.8.5. Elovich izoterm modeli	62
6.8.6. Temkin izoterm modeli	62
6.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	63
7. MATERYAL VE YÖNTEM	65
7.1. Biyokömürün Hazırlanması.....	65
7.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler	65
7.3. Çalışma Şartları	66
7.4. Adsorpsiyon Ön Denemeleri	68
7.5. Adsorbanın İyileştirilme Çalışmaları.....	69
7.6. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	69
7.7. Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	70
7.8. Adsorpsiyon Mekanizması ve Adsorban Karakterizasyonu.....	71
8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	72

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8.1. Adsorpsiyon Ön Denemeleri ve Biyokömürün Seçilmesi.....	72
8.2. Adsorbanın İyileştirme Çalışmaları.....	73
8.2.1. Modifikasyon ajanının belirlenmesi	73
8.2.2. Modifikasyon oranının belirlenmesi.....	75
8.2.3. Piroлиз sıcaklığının belirlenmesi	76
8.3. Adsorban Karakterizasyonu	76
8.3.1. BET yüzey alanı	76
8.3.2. SEM analizi	78
8.3.3. EDS analizi	82
8.3.4. FT-IR Analizi	84
8.4. Kesikli Sistem Çalışmaları	87
8.4.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi	87
8.4.2. Biyokömür miktarının etkisi.....	95
8.4.3. Karıştırma süresinin etkisi	97
8.4.4. Adsorpsiyon kinetiği	100
8.4.5. Adsorpsiyon izotermi	106
8.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği	112
8.4.7. İyonik şiddetin etkisi	115
8.5. Sürekli Sistem Çalışmaları	116
8.5.1. Biyokömür miktarının etkisi.....	117
8.5.2. Akış hızının etkisi.....	118
8.5.3. Desorpsiyon çalışmaları	119
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	122
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	125
ÖZGEÇMİŞ	144

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (a) siprofloksasin, (b) sülfadiazin, (c) tetrasiklin.....	3
3.1. OECD'nin 2013 yılı verilerine göre her 1000 kişi için günlük antibiyotik kullanımı .	23
3.2. OECD'nin 2017 yılı verilerine göre her 1000 kişi için günlük antibiyotik kullanımı .	23
3.3. İlaç atıklarının ekolojik döngüye karışma profili.	26
4.1. Biyokömürün şematik gösterimi ve bileşenleri.....	31
4.2. Biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmaların yıllara göre dağılımı.....	32
5.1. Suyun hidrolik döngüsü (Fair'den, 1971)	33
5.2. Bakteri kaynaklı enfeksiyonların bulaşma yolları	35
5.3. Geleneksel su arıtım tesisinin akış diyagramı (Shammas ve Wang'dan, 2015)	38
5.4. Yeraltı sularının arıtılması için kullanılan bir iyon değişim tesisinin tipik işlemlerinin şematik gösterimi (Shammas ve Wang'dan, 2015).....	39
5.5. Fotokatalitik bir reaktörün şematik gösterimi.	40
6.1. Adsorpsiyon ile ilgili bilimsel yayınların yıllara göre dağılımı.	46
6.2. Ortam pH'ına göre İOB'ler ile muhtemel etkileşim türleri (Kah vd.'den, 2017).	51
6.3. Difüzyon modelleri (Dotto vd.'den, 2017)	57
7.1. Soldan sağa vişne sapı, süs elması, barbunya kabuğu, muz kabuğu, mandalina kabuğu, inci çalısı, zılbıt ve kırmızıbiber çekirdeği ile biyokömür formları	65
7.2. CIP'e ait kromatogram	66
7.3. SDZ'e ait kromatogram	67
7.4. TC'e ait kromatogram	68
7.5. Sürekli sistem çalışmalarının şematik gösterimi	70
8.1. Kaynak biyokütle türüne bağlı olarak antibiyotik giderim performanslarının karşılaştırılması.....	72
8.2. VSB, BK ve VS'nin antibiyotik adsorpsiyon performanslarının karşılaştırılması.....	73
8.3. Modifikasyon ajanı türüne bağlı olarak antibiyotik giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.4. H ₃ PO ₄ :biyokömür oranının CIP giderim verimine etkisi (C _o : 250 mg/L, pH:4, m:25 mg, V:25 mL, t: 60 dk., T:25°C).	75
8.5. Piroliz sıcaklığının CIP adsorpsiyon verimine etkisi (C _o : 250 mg/L, pH:4, m:25 mg, V:25 mL, t: 60 dk., T:25°C H ₃ PO ₄ :biyokütle oranı: 2:1).	76
8.6. (a) Doğal vişne sapı, (b) modifiye edilmemiş biyokömür, (c) H ₃ PO ₄ ile modifiye edilmiş biyokömür, (d) H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokömür, (e) K ₂ CO ₃ ile modifiye edilmiş biyokömür, (f) KOH ile modifiye edilmiş biyokömürlere ait SEM görüntüleri.	79
8.7. Farklı H ₃ PO ₄ :biyokömür oranlarına sahip modifiye biyokömürlerin SEM görüntüleri (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1 ve (d) 4:1.	80
8.8. (a) 300°C ve (b) 500°C’de pirolizlenmiş biyokömürlere ait SEM görüntüleri.	81
8.9. (a) VSB, (b) CIP adsorplanmış VSB, (c) SDZ adsorplanmış VSB ve (d) TC adsorplanmış VSB’ye ait 10000× büyütme oranındaki FE-SEM görüntüleri.	81
8.10. VSB’ye ait EDS spektrumu	82
8.11. CIP adsorplanmış VSB’ye ait EDS spektrumu	83
8.12. SDZ adsorplanmış VSB’ye ait EDS spektrumu	83
8.13. TC adsorplanmış VSB’ye ait EDS spektrumu	84
8.14. VSB, BK ve VS’ye ait IR spektrumları.....	86
8.15. VSB, VSB-CIP, VSB-SDZ ve VSB-TC’ye ait IR spektrumları	86
8.16. Ortam pH’ına bağlı olarak CIP adsorpsiyon kapasitesinin ve zeta potansiyelinin değişimi.	87
8.17. CIP adsorpsiyonuna elektrostatik kuvvetin etkisi	89
8.18. Ortam pH’ının artması ile suda ve CIP çözeltisindeki adsorbanın yüzey yüklerinin değişimi.	89
8.19. Ortam pH’ına bağlı olarak SDZ adsorpsiyon kapasitesinin ve zeta potansiyelinin değişimi.	90
8.20. SDZ adsorpsiyonuna elektrostatik kuvvetin etkisi	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.21. Ortam pH'ının artması ile suda ve SDZ çözeltilisindeki adsorbanın yüzey yüklerinin değişimi.	92
8.22. Ortam pH'ına bağlı olarak TC adsorpsiyon kapasitesinin ve zeta potansiyelinin değişimi.	93
8.23. TC adsorpsiyonuna elektrostatik kuvvetin etkisi.....	94
8.24. Ortam pH'ının artması ile suda ve TC çözeltilisindeki adsorbanın yüzey yüklerinin değişimi.	94
8.25. CIP adsorpsiyonuna biyokömür miktarının etkisi	96
8.26. SDZ adsorpsiyonuna biyokömür miktarının etkisi.....	96
8.27. TC adsorpsiyonuna biyokömür miktarının etkisi	97
8.28. CIP adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	98
8.29. SDZ adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.	99
8.30. TC adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	99
8.31. VSB ile CIP adsorpsiyonu için Y1D ve Y2D kinetik grafiği.....	101
8.32. VSB ile SDZ adsorpsiyonu için Y1D ve Y2D kinetik grafiği.	101
8.33. VSB ile TC adsorpsiyonu için Y1D ve Y2D kinetik grafiği.....	102
8.34. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Elovich kinetik grafiği.	102
8.35. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için film difüzyon modeli grafiği.....	104
8.36. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafiği....	105
8.37. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	106
8.38. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	109
8.39. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.	109
8.40. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği.....	110
8.41. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Jovanovic izoterm grafiği.	110
8.42. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Elovich izoterm grafiği.	111
8.43. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği.	111

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.44. VSB ile CIP adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	113
8.45. VSB ile SDZ adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	114
8.46. VSB ile TC adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	114
8.47. VSB ile TC adsorpsiyon verimine iyonik şiddetin etkisi.....	115
8.48. VSB ile sürekli sistemde antibiyotik giderim verimine biyokömür miktarının etkisi.	117
8.49. Sürekli sistemde VSB üzerine CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonuna akış hızının etkisi	118
8.50. Çeşitli kimyasal ajanların CIP desorpsiyonuna etkileri.....	119
8.51. VSB ile CIP adsorpsiyonu için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri.....	120
8.52. VSB ile SDZ adsorpsiyonu için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri.....	120
8.53. VSB ile TC adsorpsiyonu için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri.....	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Biyokömür ile CIP giderimi için yapılmış bazı çalışmalara ait deneysel parametreler	11
2.2. Biyokömür ile SDZ giderimi için yapılmış bazı çalışmalara ait deneysel parametreler	13
2.3. Biyokömür ile TC giderimi için yapılmış bazı çalışmalara ait deneysel parametreler	21
3.1. Etki spektrumuna göre antibiyotiklerin sınıflandırılması	25
6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.	51
8.1. Adsorbanların yüzey alanı, gözenek hacmi ve büyüklüğü bilgileri	77
8.2. CIP adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.....	103
8.3. CIP, SDZ ve TC için tanecik içi difüzyon ve film difüzyon modeli katsayıları	105
8.4. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.....	108
8.5. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	113

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişikliği (kJ/mol)
b_T	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)
C	Sınır tabakası katsayısı (mg/g)
C_0	Başlangıç kirletici derişimi (mg/L)
C_d	Dengedeki kirletici derişimi (mg/L)
D_p	Ortalama gözenek büyüklüğü (Å)
E	Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
h	Y2D başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk)
k_1	Birinci dereceden hız sabiti (1/dk)
k_2	İkinci dereceden hız sabiti (g/mg·dk)
K_a	Asitlik sabiti (mol/L)
K_D	Dağılım denge sabiti (birimsiz)
K_E	Elovich denge sabiti (L/mol)
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich izoterm sabiti ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$)
k_{FD}	Film difüzyon (dış kütle transferi) hız sabiti (1/dk)
K_J	Jovanovic izoterm sabiti (L/mol)
K_L	Adsorpsiyon serbest enerjisiyle ilgili Langmuir izoterm sabiti (L/mol)
K_T	Temkin denge bağlanma sabiti (L/g)
k_{TiD}	Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{dk}^2$)
m	Kütle (g)
n	Yüzey heterojenliği ile ilgili Freundlich sabiti (birimsiz)
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu aktif derişiminin eksi logaritması (birimsiz)
q	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/L)
q_d	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol/g, mg/g)
q_m	Maksimum teorik doğunluk kapasitesi (mol/g, mg/g)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
q_t	Belirli bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mol/g, mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (atm·L/mol·K)
R^2	Korelasyon katsayısının (birimsiz)
R_L	Ayrırma katsayısı (birimsiz)
S_{BET}	BET spesifik yüzey alanı (m ² /g)
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık (°C)
V	Çözelti hacmi (L)
v/v	Hacimce oran (birimsiz)
V_{mak}	Makro gözenek hacmi (cm ³ /g)
V_{mezo}	Mezo gözenek hacmi (cm ³ /g)
V_{mik}	Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)
V_T	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)
α	Elovich başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk)
β	Ortalama serbest enerjisi ile ilgili katsayı (mol ² /kJ ²)
ε	Polanyi potansiyeli (mol/kJ)
λ	Dalgaboyu (nm)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
Å	Angstrom
µm	Mikrometre
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AWWA	Amerikan Su İşleri Kurumu
BET	Bruanauer, Emmet ve Teller
BK	Biyokömür
BOİ	Biyolojik (biyokimyasal) oksijen ihtiyacı
CIP	Siprofloksasin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ÇO	Çözünmüş oksijen miktarı
DAD	Diyot Dizi Dedektörü
dk	Dakika
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDS	Enerji Dağılımı Spektroskopisi
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi
g	Gram
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IEP	İzoelektrik nokta
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İOB	İyonlaşabilir organik bileşenler
K	Kelvin
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
nm	Nanometre
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
PZC	Sıfır yük noktası
PZNPC	Sıfır net proton yükü
RNA	Ribo Nükleik Asit
SDZ	Sülfadiazin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TC	Tetrasiklin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TDS	Toplam çözünmüş katı madde miktarı
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
VS	Vişne sapı
VSB	Vişne sapı kökenli modifiye biyokömür
VSB-CIP	Siprofloksasin adsorplanmış vişne sapı kökenli modifiye biyokömür
VSB-SDZ	Sülfadiazin adsorplanmış vişne sapı kökenli modifiye biyokömür
VSB-TC	Tetrasiklin adsorplanmış vişne sapı kökenli modifiye biyokömür
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
Y1D	Yalancı-birinci-dereceden
Y2D	Yalancı-ikinci-dereceden

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde mikro kirleticilerin su kaynaklarına geçmesiyle oluşan kirlilik problemine yönelik çalışmalar, bu kirleticilerin gideriminde uygulanan klasik arıtım yöntemlerinin çoğu zaman yetersiz kalması nedeniyle dikkat çekici boyutlara ulaşmıştır. Bu kirleticilerden birisi olan antibiyotikler sulu ortamda büyük oranda değişmeden kalıntı bırakarak su kaynaklarını kirletmektedirler. 1940'lı yıllarda rutin olarak insan sağlığının düzeltilmesinde kullanılmaya başlanan antibiyotikler, aynı zamanda çiftlik hayvanlarının büyümelerini ve verimlerini arttırmak amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin doğadaki yüksek derişimleri, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkilere neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimleri ise bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına sebep olabildiğinden antibiyotik kirliliğinin kontrolünde etkili alternatif arıtım metotları gerekmektedir (Yalap vd., 2008).

Su kirliliği problemleri incelenirken bilimsel ve teknolojik unsurlarla birlikte sosyo-ekonomik faktörlerin de dikkate alınması gerekmektedir. Kirletici içeren atıksuların arıtım işlemleri membran filtrasyonu, iyon değişimi, yükseltgenme, ozonlama, kimyasal çöktürme ve flokülasyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir (Ciardelli vd., 2001; Koch, 2002; Malik ve Saha, 2003). Ancak, bu yöntemlerin uygulanmasında bazı teknik zorluklar ve fazla enerji gereksinimi gibi ekonomik yönü de olan kısıtlamalar söz konusudur. Bu nedenle siprofloksasin, sülfadiazin ve tetrasiklin gibi sık kullanılan antibiyotiklerin atıksulardan ekonomik ve etkili bir yolla giderimi önem arz etmektedir.

Bu bağlamda, kirletici gideriminde farklı mekanizmaları içerebilen adsorpsiyon yöntemi düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve düşük kirletici derişimlerinde dahi etkili olması gibi önemli özellikleriyle çağımızın en önemli çevre sorunlarından biri olan su kirliliğinin önüne geçilebilmesi ve atıksuların temizlenmesinde hızlı, çevre dostu ve potansiyel bir alternatif niteliğindedir (Akar ve Uysal, 2010).

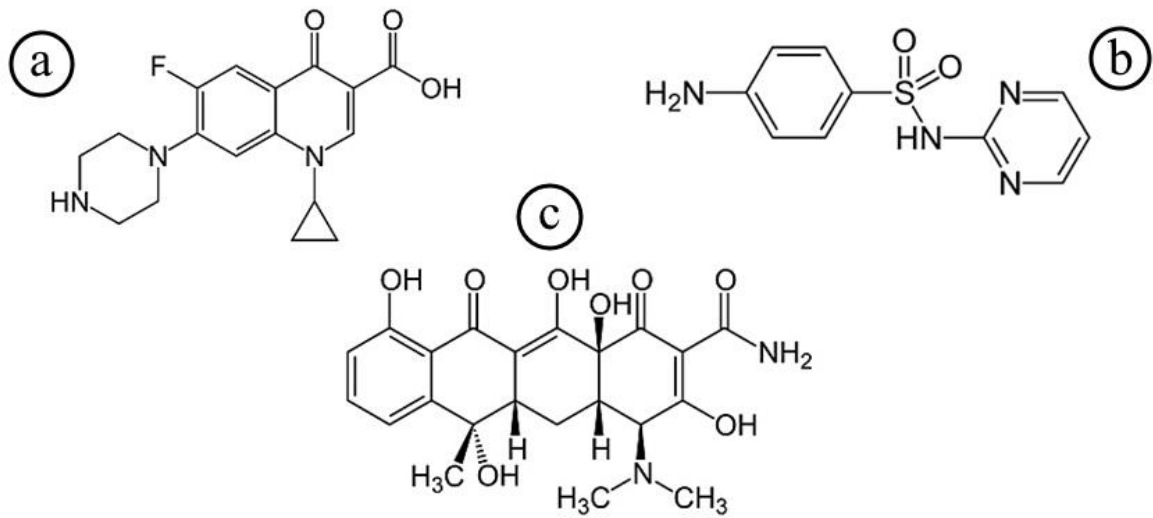
Bu yöntemin temeli, bir gaz veya bir sıvı karışımının içindeki kirleticilerin genellikle katı bir yüzey üzerinde tutunması esasına dayanır. Adsorpsiyon, London–van der Waals

kuvvetlerinin etkili olduğu molekül içi çekimlerle (fiziksel adsorpsiyon), elektrostatik etkileşimlerle (örn; iyon değişimi) veya kimyasal afiniteyle (kimyasal adsorpsiyon) gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve düşük seçiciliğe sahiptir. Düşük seviyelerde adsorpsiyon enerjisi içerir. Kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir ve daha seçicidir (Berk, 2013).

Bu alanda çeşitli biyolojik atıkların veya ekonomik değeri olmayan materyallerin atıksuların arıtılmasında kullanımına yönelik çalışmalar önemli bir ilgi odağıdır (Akar vd., 2016a). Bu amaca yönelik adsorban seçiminde materyalin düşük maliyetli olması, kolay elde edilmesi ve uygulanması ile yüksek verimle kirletici giderimine olanak sağlaması pratik uygulamalara geçişte belirleyici parametrelerdir (Akar vd., 2016b). Biyokömür de tüm bu avantajlara sahip bir sorban materyal olarak değerlendirilmektedir.

Biyokömür, biyolojik kökenli bir organik maddenin yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz (veya oldukça az oksijenli) ortamda orta veya yavaş piroliz edilmesiyle meydana gelen karbonlaştırılmış biyokütledir. Çeşitli amaçlarla biyokömür kullanımı son yıllarda ön planda olsa da, doğada biyokömür yüzyıllardır kendiliğinden oluşmaktadır. Biyokömürler yalnızca karbon içermez. O ve H gibi diğer bileşenlerin bir bütünüdür (Akgül, 2017). Biyokömürlerin genel olarak yüzey alanları büyük olup, gözenekli yapıdadırlar. Bu gözenekler, biyokömürleri mükemmel adsorbanlar haline getirmektedir. Bundan dolayı da biyokömürler son yıllarda dikkat çeken adsorban tasarım çalışmalarına konu olmaktadır.

Çalışmamızda sulu ortamdan yaygın antibiyotiklerin giderimine yönelik yeni biyokömürler hazırlanması ve bunların adsorpsiyon potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, vişne sapı, süs elması, barbunya kabuğu, muz kabuğu, mandalina kabuğu, inci çalısı, zılbıt ve kırmızıbiber çekirdeği biyokütleleri kullanılarak biyokömür esaslı sorban materyaller hazırlanmış ve bu materyallerin siprofloksasin, sülfadiazin ve tetrasiklin (Şekil 2 a-c) antibiyotiklerine yönelik sorpsiyon potansiyelleri incelenmiştir.



Şekil 1.1. (a) siprofloksasin, (b) sülfadiazin, (c) tetrasiklin.

Antibiyotiklerin tayini Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirilmiş olup, en yüksek giderim verimi vişne sapı kökenli biyokömür (VSB) ile elde edilmiştir. Bu biyokömürün sorpsiyon özelliklerinin daha da iyileştirilmesi amacıyla H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2CO_3 ile kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilmiş ve en etkili modifikasyon ajanı belirlenmiştir. Sonraki adımda VSB belirlenen kimyasal ajan ile farklı oranlarda (1:1, 2:1, 3:1, 4:1) modifiye edilmiş ve piroliz sıcaklığı değiştirilerek (300°C, 400°C ve 500°C) en iyi şartlar araştırılmıştır. Böylece en iyi şartlarda hazırlanan VSB söz konusu antibiyotiklerin sulu ortamdan giderimi amacıyla kesikli ve sürekli sistemde yeni bir sorban materyal olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyona başlangıç çözelti pH'ı, sorban miktarı, karıştırma süresi, sıcaklık, başlangıç antibiyotik derişimi, iyonik şiddet ve akış hızı parametreleri incelenmiş ve VSB'nin rejenerasyon potansiyeli araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilmiş verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm, Yalancı-birinci-derece ile Yalancı-ikinci derece kinetik ve Tanecik içi difüzyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. VSB'nin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında IR, SEM ve EDS spektrum analizleri ile adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Sonuç olarak çalışmamızdaki bulgular yaygın antibiyotiklerden CIP, SDZ ve TC'in sulu ortamdan uzaklaştırılması için kullanılabilecek yeni, etkili ve çevre dostu bir

biyokömürün potansiyelini ortaya koymuştur. Önerilen biyokömürün maliyetinin düşük olması, ülke ekonomisine katkı sağlanması açısından önemlidir. Ayrıca çalışmadan elde edilen verilerin benzer konular ile ilgilenecek olan araştırmacılara önemli bir kaynak oluşturacağı da düşünülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Su kirliliği kentsel dönüşümün sonucu olarak ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak da artış göstermiştir. Bu kirliliğin en önemli kaynaklarından biri olan antibiyotikler gibi organik kirleticilerin su kaynaklarına karışması, ülkemizin en önemli problemlerindendir. Atıksulara çeşitli yollarla karışan antibiyotikler bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına ve diğer canlılarda antibiyotik maruziyetine neden olmaktadır. Bu durum, çevre ve insan sağlığı açısından potansiyel risk doğurmaktadır. Bu tür organik kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılması amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon prosesi, maliyetinin düşük olması, işlemlerin basitliği, seçici giderime olanak sağlaması, sorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi ve daha az atık oluşturması gibi avantajlarıyla geleneksel su arıtım yöntemlerine iyi bir alternatiftir. Çalışmamızda da hedef mikro kirleticiler olarak seçilen CIP, SDZ ve TC antibiyotiklerinin çeşitli biyokömürler ve karbon materyaller ile sorpsiyonunu içeren literatür bilgileri aşağıda verilmiştir.

2.1. Siprofloksasin (CIP)

CIP giderimi amacıyla hazırlanan manyetik biyokömür tabanlı kompozit materyal ile yapılan bir çalışmada, kompozitin yüzey alanının $1556 \text{ cm}^2/\text{g}$ olduğu belirtilmiştir. Gözenekli yüzeye sahip ve termal kararlılığı yüksek materyalin maksimum CIP giderim kapasitesinin $283,44 \text{ mg/g}$ olduğu belirtilmiştir. Hidrofobik elektrostatik etkileşimleri ve π - π ile H bağlarının adsorpsiyonda rol alan mekanizmaları oluşturduğu ve kompozitin manyetik çekim gücünün $35,82 \text{ emu/g}$ olduğu belirtilmiştir. Söz konusu çalışmada, pH değişiminin kompozitin adsorpsiyon kapasitesini oldukça etkilediği gözlenmiş ve en iyi çalışma pH'ının 6 olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesinin 36 saatte kurulduğu ve yalancı-ikinci-dereceden modelin kinetik veriler ile uyumlu olduğu belirtilmiştir (Zhou vd., 2019).

Hu ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise adsorban olarak kâfur ağacı yapraklarından hazırlanan manyetik ZnO katkılı biyokömür

kullanılmıştır. $ZnCl_2$ /biyokömür kütle oranı 2 olan, $650^\circ C$ 'de kalsine edilmiş biyokömürün $915 \text{ m}^2/g$ yüzey alanına sahip olduğu bildirilmiştir. Biyokömür 3 tur adsorpsiyon/desorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla düşmediği bildirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 4'te elde edilmiştir. 240 dk. sonunda dengeye ulaşan adsorpsiyonda denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı-ikinci-derece kinetik modeli ile tanımlandığı bildirilmiştir. Çalışmada biyokömürün maksimum CIP giderim kapasitesi ise $449,40 \text{ mg/g}$ olarak belirtilmiştir (Hu vd., 2019).

Hümk asit kaplanmış, greyfurt kabuğundan hazırlanmış biyokömürün kitosan ile immobilizasyonu ile hazırlanan materyalin (HBCB) CIP adsorpsiyon potansiyeli pH 2-12 aralığında incelenmiş, en iyi adsorpsiyon performansı pH 8'de gerçekleştiği belirtilmiştir. İlk 30 dakikada çok hızlı olan adsorpsiyonun 12 saat sonunda dengeye ulaştığı bildirilmiştir. Çalışmaya ait belirlilik katsayıları incelendiğinde sürecin yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modelleri ile uyumlu olduğu bildirilmiştir. 250 mg/L başlangıç CIP derişimi ortamında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin $154,89 \text{ mg/g}$ olduğu ve dört rejenerasyon sonrası hemen hemen sabit kaldığı belirtilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon verimi NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ ve Na₃PO₄ varlığında sırasıyla %11,42; %6,66; %9,32 ve %23,92 düşmüştür (Afzal vd., 2019).

Kraliçe palmyesi meyvelerinden hazırlanan $ZnCl_2$ ile modifikasyonu sonrasında piroliz edilmesiyle oluşturulan sorban materyalin CIP giderimine yönelik kullanıldığı bir çalışmada adsorbanın yüzey alanı $1435 \text{ m}^2/g$ olarak bulunmuştur. Denge verileri Liu izoterm modeline uyum göstermiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi $40^\circ C$ 'de $335,8 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan termodinamik parametreler CIP adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca, serbest entalpi değişikliğinin düşük olması ($\Delta H^\circ = 3,34 \text{ kJ/mol}$) CIP ile adsorban arasında fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir (Carvalho vd., 2019).

CIP gideriminin atık çay yapraklarından elde edilen biyokömür (UTC) ile gerçekleştirildiği bir çalışmada, piroliz sıcaklığının artırılmasıyla adsorpsiyon performansın önce arttığı daha sonra azaldığı belirtilmiştir. $450^\circ C$ 'de piroliz edilen adsorbanın en iyi CIP

adsorpsiyon performansını pH 6'da ve 40°C'de gösterdiği bildirilmiştir. Denge süresinin 9 saat olduğu yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile tanımlanan adsorpsiyon sürecinde Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 238,10 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen materyal için ortalama gözenek boyutu, gözenek hacmi ve BET (Bruanauer, Emmet ve Teller) yüzey alanı sırasıyla; 4,44 nm, 0,012 cm³/g ve 8,06 m²/g olarak bulunmuştur (Li vd., 2018a).

Patates kökü ve yaprağından hazırlanmış biyokömürün KOH ile modifiye edildiği (APB) bir çalışmada APB'nin yüzey alanının doğal biyokömüre oranla daha az olmasına karşın, doğal biyokömüre oranla daha fazla mezo-gözeneği olması dolayısıyla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı belirtilmiştir. Bu materyal ile CIP adsorpsiyonu ilk 10 dakika içinde hızlı bir şekilde artmış, daha sonra 12 saat süresine kadar yavaşça dengeye ulaşmıştır. CIP giderimi için optimum pH değerinin 5 olduğu bildirilmiştir. APB için maksimum CIP adsorpsiyon kapasitesi ise 23,36 mg/g olarak bulunmuştur (Li vd., 2018b). Patates kökü ve yapraklarından elde edilen biyokömür (BC) ve manyetik biyokömür temelli mangan oksit kompozitinin (MMB) florokinolon antibiyotikleri giderimi amacıyla kullanıldığı diğer bir çalışmada, 500 °C'de oksijensiz ortamda elde edilen biyokömürlerden MMB'nin 252,0 m²/g yüzey alanı ile 99,4 m²/g yüzey alanına sahip BC'ye üstünlük sağladığı bildirilmiştir. Çalışmada MMB'nin adsorpsiyon kapasitesi çözelti pH'ının 3'den 10'a artması ile azaldığı belirtilmiştir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen çalışma sonunda MMB için maksimum CIP adsorpsiyon kapasitesi 8,37 mg/g olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu materyal ile CIP adsorpsiyonunun ise 24 saat sonunda dengeye ulaştığı bildirilmiştir. Termodinamik veriler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir (Li vd., 2018c).

Kitosan ile modifiye edilen manyetik adsorbanın CIP giderimi amacıyla kullanıldığı diğer bir çalışmada adsorbanın BET yüzey alanı 474,36 m²/g olarak ölçülmüştür. Adsorban dozajı 0,1 g/L, denge süresi 15 dk ve pH 5 optimum giderim koşulları olarak bulunmuş ve bu şartlarda (10 mg/L CIP) maksimum CIP giderim veriminin %93,5 olduğu belirtilmiştir. Kinetik ve izoterm çalışmaları, adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Langmuir izoterm modeli ile

hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin 188,68 mg/g olarak hesaplandığı çalışmada 3 tur adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda adsorpsiyon verimi %93,5'den %85'e düşmüştür (Malakootian vd., 2018).

En iyi sentez şartlarının deney tasarım yöntemi ile araştırıldığı fosforik asit ile muamele edilmiş *Salix psammophila*'nın piroliz edilmesiyle hazırlanan biyokömürün CIP gideriminde kullanıldığı bir başka çalışmada optimum sentez şartları %67,83 H₃PO₄ derişimi, 567,44 °C aktivasyon sıcaklığı ve 86,61 dk aktivasyon süresi olarak bildirilmiştir. Çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile (SEM, EDS, BET, FTIR) adsorpsiyon mekanizmasının araştırıldığı çalışmada denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyum gösterirken tanecik içi difüzyon modelinin de süreci etkilediği belirtilmiş, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye çıkması ile 251,9 mg/g'dan 308,2 mg/g'a yükseldiği belirtilmiştir. 0,1 mol/L HCl ile 5 tur adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda adsorpsiyon veriminin yaklaşık %30 azaldığı raporlanmıştır (Liu vd., 2018).

Peng vd. tarafından yapılan bir çalışmada amin grubu ile fonksiyonelleştirilmiş bambu tabanlı biyokütlenin pirolizi ile hazırlanan adsorban kullanılarak, kesikli ve sürekli sistemde CIP ve NOR giderimi araştırılmıştır. Çalışmada H₃PO₄ emdirme oranının BET yüzey alanına etkisi incelenmiş, H₃PO₄ oranının 1:1'den 2:1'e çıkarıldığında sorbanın yüzey alanının 815,6 m²/g'a arttığı, bu oranın 4:1'e çıkarıldığında ise 734,3 m²/g'e düştüğü belirlenmiştir. H₃PO₄:biyokütle oranı 2:1 olarak seçilmiştir. Çalışmada ayrıca aktivasyon sıcaklığı 650-850°C arasında değiştirilmiş ve en uygun sıcaklık 700°C olarak bulunmuştur. Böylece hazırlanan adsorbanın BET yüzey alanının 982,2 m²/g'e ulaştığı ifade edilmiştir. Adsorpsiyon için en uygun pH 6 olarak bulunmuş olup, iyonik şiddetin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesini bir miktar artırdığı, sıcaklığın da giderim verimini artırdığı bu çalışmada deneysel verilerin Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyum içinde olduğu bildirilmiştir. CIP için adsorpsiyon kapasitesi 246,6 mg/g olarak hesaplanırken, rejenerasyon çalışmalarında her iki antibiyotik için de beş tur sonunda desorpsiyon veriminin %80'in üzerinde kaldığı gözlenmiştir (Peng vd., 2018).

Tavşan gübresinin 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C'de pirolizlenmesi sonucu elde edilen biyokömürün kullanıldığı bir çalışmada, adsorban BET, Taramalı Elektron

Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FTIR) ve elementel analizler ile karakterize edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 5'te kaydedildiği çalışmada adsorpsiyonun yaklaşık 180 dk. da dengeye ulaştığı, kinetik verilerin yalancı-ikinci-dereceden model ile uyumlu olduğu, denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile açıklandığı bildirilmiştir. Langmuir izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesi 70,17 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada piroliz sıcaklığı olarak 700°C'nin uygun olduğu, bu sıcaklıkta hazırlanan biyokömürün BET yüzey alanı 91,52 m²/g olduğu tespit edilmiştir (Huang vd., 2018).

Astragalus membranaceus'dan elde edilen manyetik biyokömür (M-BC) üzerine adsorpsiyonun araştırıldığı bir diğer çalışmada, pH 6 en uygun adsorpsiyon pH'ı olarak bulunmuştur. Kinetik ve izoterm çalışmaları adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uyum sağladığını göstermiştir. Adsorpsiyonun ilk 2 saat boyunca hızlı bir şekilde artış gösterdiği ve 12 saat sonunda da dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin 47,62 mg/g olduğu ve adsorbanın BET yüzey alanının 203,7 m²/g olduğu kaydedilmiştir (Kong vd., 2017).

Enteromorpha prolifera biyokütlesine H₃PO₄ emdirilerek hazırlanan materyalin kullanıldığı bir diğer çalışmada, iyonik şiddet, pH ve sıcaklığın CIP adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada sodyum benzensülfonat kullanılan (AC-SBS) ve kullanılmayan (AC) olmak üzere 2 farklı adsorban hazırlanmıştır. AC-SBS'nin yüzey alanının (738 m²/g) AC'ye (1050 m²/g) oranla daha az olmasına karşın, bu materyalin CIP adsorpsiyon kapasitesinin (286 mg/g) AC'nin kapasitesinden (250 mg/g) daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada negatif ΔG ve pozitif ΔH değerleri, kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik doğada olduğunu göstermektedir (Wang vd., 2017).

CIP adsorpsiyonuna yönelik yapılmış bir diğer çalışmada ise adsorban materyal *Astragalus mongholicus* biyokütlesinin termal olarak piroliz edilmesiyle hazırlanmıştır. Adsorbanın karakterizasyonunda SEM, FTIR, XPS ve BET yüzey alanı analizleri kullanılmıştır. Kesikli sistemde yapılan çalışmada adsorban miktarı, karıştırma süresi,

başlangıç derişimi ve başlangıç pH'ı parametreleri sistematik olarak değiştirilerek CIP adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Sonuçlar, termal aktivasyon işleminin adsorbanın özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. 800°C'de hazırlanan biyokömürün en iyi adsorpsiyon performansına ve en yüksek yüzey alanına (176 m²/g) sahip olduğu belirtilmiştir. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile tanımlandığını göstermiştir. 12 saat sonunda dengeye ulaşan sürecin denge verilerinin Freundlich izoterm modeliyle uyumlu olduğu belirtilmiştir. pH 7'ye ayarlanmış çözeltideki maksimum CIP kapasitesi 42,9 mg/g olarak belirlenmiştir (Shang vd., 2016).

Kargı kamışı (Arundo donax Linn, ALAC) ve pomelo meyvesi (PPAC) kabuğu kullanılarak H₃PO₄ ile kimyasal olarak muamele edilmiş adsorbanın CIP adsorpsiyonu için kullanıldığı bir diğer çalışmada (Sun vd., 2016), PPAC'nin daha büyük yüzey alanına (1252 m²/g) ve daha çok mezo-gözeneğe sahip olduğu belirlenmiştir. Kesikli sistemdeki adsorpsiyon çalışmaları 0,1 g adsorbanın 100 mL CIP (100-800 mg/L) ile muamele edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Her iki sorban için de pH arttıkça adsorpsiyon verimi de artmıştır. Langmuir izoterm modeli ile uyum sağlayan süreçte maksimum adsorpsiyon kapasite değeri ALAC için 244 mg/g, PPAC için 400 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda tanecik içi difüzyon modelinin hız kontrol basamağı olmadığı belirlenmiştir.

Gözenekli ticari aktif karbon (OMC) ve bambudan elde edilmiş adsorbanın (BC) CIP giderim özelliklerinin kıyaslandığı bir çalışmada, çeşitli faktörlerin (pH, iyonik şiddet ve sıcaklık) adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon verimini olumlu etkilediği, adsorpsiyonun, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik doğada olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich modelleri ile değerlendirilmiş ve denge verilerinin Langmuir modeline daha iyi uyum sağladığı bildirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, OMC ve BC için sırasıyla 362,94 ve 233,37 mg/g olarak hesaplanmıştır. 60 dk. da adsorpsiyon dengesinin kurulduğu çalışmada kinetik veriler yalancı-ikinci-dereceden modelin sürece uygun model olduğunu göstermiştir. Çalışmada BET yüzey alanı OMC ve BC için sırasıyla 1746 ve 767 m²/g olarak bulunmuştur (Peng vd., 2015).

Sulu ortamdan CIP giderimi amacıyla yapılmış olan söz konusu çalışmalara ait bazı deneysel parametreler Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Biyokömür ile CIP giderimi için yapılmış bazı çalışmalara ait deneysel parametreler

Adsorban	pH	BET (m ² /g)	q _{max} (mg/g)	Denge süresi (dk)	Kaynak
Manyetik biyokömür	6	1556	283,4	2160	Zhou vd., 2019
Kâfur ağacı	4	915	449,4	240	Hu vd., 2019
Greyfurt kabuğu/kitosan	8	-	154,9	720	Afzal vd., 2019
Kraliçe palmyesi meyvesi	7	1435	335,8	286	Carvalho vd., 2019
Tibet sığırı gübresi	7	199	24,0	480	Wu vd., 2019a
Çay yaprağı	6	8,1	238,1	540	Li vd., 2018a
Patates kök/yaprak/KOH	5	38,8	23,4	720	Li vd., 2018b
Patates kök/yaprak/Fe ₃ O ₄ /MnO	3	252	8,4	1440	Li vd., 2018c
Manyetik kitosan	5	474	188,7	15	Malakootian vd., 2018
<i>Salix psammophila</i>	7,8	1328	251,9	1440	Liu vd., 2018
Bambu	6	982	246,6	-	Peng vd., 2018
Pirinç çeltiği	5	212	36,1	-	Zeng vd., 2018
Tavşan gübresi	5	91,5	70,2	180	Huang vd., 2018
<i>Astragalus membranaceus</i>	6	204	47,6	720	Kong vd., 2017
<i>Enteromorpha prolifera</i>	6	738	286	-	Wang vd., 2017
<i>Astragalus mongholicus</i>	7	176	42,9	720	Shang vd., 2016
Kargı kamışı	5	675	244	1440	Sun vd., 2016
Pomelo meyvesi	5	1252	400	1440	Sun vd., 2016
Ticari aktif karbon	6	1746	362,9	60	Peng vd., 2015
Bambu	6	767	233,4	60	Peng vd., 2015

Çizelge 2.1 incelendiğinde farklı biyokütlelerin kullanılmasıyla hazırlanan biyokömürlerin CIP gideriminde farklı performanslar sergiledikleri görülmektedir. Elbette bu karşılaştırma yapılırken söz konusu çalışmalara ait deneysel koşulların da farklılığı unutulmamalıdır.

2.2. Sülfadiazin (SDZ)

Prosopis juliflora bitkisel biyokütlesi kullanılarak hazırlanmış ve KOH ile modifiye edilmiş adsorbanın (KPAC) SDZ, TC ve MNZ giderimi amacıyla kullanıldığı bir çalışmada deneysel parametrelerin (adsorban dozajı, karıştırma süresi, pH, adsorbat derişimi) antibiyotik giderimine etkisi incelenmiştir. Sorpsiyon denge verileri en iyi yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilmiştir. Maksimum

sorpsiyon kapasitesi tek bileşenli sorpsiyon sisteminde SDZ, TC ve MNZ için sırasıyla, 18,48, 28,81 ve 25,06 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca tek bileşenli sorpsiyon sisteminde çoklu sisteme oranla daha iyi sorpsiyon performansın gözlemlendiği belirtilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları sonucunda SDZ, TC ve MNZ'nin maksimum desorpsiyon verimleri ilk turda sırasıyla; %11,7, %13,9 ve %22,5 olarak bulunmuş olup, bu verimler üçüncü tur sonunda %2,0, %2,2 ve %3,3'e düşmüştür. Desorpsiyondaki bu düşük verimler, her üç antibiyotik ile sorban materyal arasındaki kimyasal sorpsiyon ile açıklanmıştır (Manjunath vd., 2020).

SDZ adsorpsiyonu amaçlı yapılan diğer bir çalışmada kahve telvesi ilk olarak azot atmosferinde, 400°C, 600°C ve 800°C'de 1 saat hidroliz edilmiş ve sonrasında 700°C'de 1 saat KOH ile kimyasal aktivasyon sağlanmıştır. Sonrasında da amin ile işlevsellendirilmiş adsorban NH₃ ile çeşitli modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Kesikli sistem çalışmaları 10 mg/L antibiyotik derişimindeki 50 mL çözelti içerisinde 5 mg adsorban konularak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan materyallerden en yüksek BET yüzey alanının 2039 m²/g ile 600°C'de hidroliz edilen amin ile fonksiyonellendirilmiş biyokömüre ait olduğu bildirilmiştir. 720 dakika sonunda dengeye gelen sorpsiyon süreci yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyum sağlamış, Langmuir izoterm modelinden elde edilen verilere göre de 600°C'de hidroliz edilmiş gözenekli karbonun 124,6 mg/g sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Amin ile fonksiyonellendirilmiş 800 °C'deki gözenekli karbon materyalinin ise maksimum sorpsiyon kapasitesi daha düşük (90,7 mg/g) kalmıştır (Wang vd., 2019).

Li vd. tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada çam ağacı odunu 600–800°C'de hava/azot karışımı ortamında piroliz edilerek SDZ giderimi amaçlı biyokömür hazırlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 800°C'de hava/gaz karışımı 1/5 oranıyla hazırlanan biyokömür ile elde edilmiş ve piroliz atmosferine hava ilave edilmesinin biyokömürün gözenekliliğini arttırdığı belirtilmiştir. Çalışmada ortam pH'ı 3,5'e ayarlandığında en iyi adsorpsiyon performansı gözlenmiştir. Adsorban elementel analiz, SEM/EDS, XRD, FTIR ve BET ile karakterize edilmiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 261 mg/g olarak kaydedilmiştir (Li vd., 2019).

SDZ giderimi amacıyla yapılan bir başka çalışmada pamuk sapı 350 °C’de pirolizlenerek elde edilen biyokömür adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorbanın BET yüzey alanı 68,4 m²/g, izoelektrik noktası ise 7,4 olarak bulunmuştur. 120 saat karıştırma süresi sonunda dengeye ulaşan adsorpsiyon süreci Langmuir izoterm modeli ile iyi uyum göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 3,4 mg/g olarak bulunmuştur (Sun vd., 2018).

Sulu ortamdan SDZ giderimi amacıyla yapılmış olan bu çalışmalara ait söz konusu deneysel parametreler Çizelge 2.2’de sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde farklı sorban materyallerinin farklı koşullarda farklı adsorpsiyon performansları sergiledikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Biyokömür ile SDZ giderimi için yapılmış bazı çalışmalara ait deneysel parametreler

Adsorban	pH	BET (m ² /g)	q _{max} (mg/g)	Denge süresi (dk)	Kaynak
<i>Prosopis juliflora</i>	8	260	18,5	120	Manjunath vd., 2020
Kahve telvesi	3	2039	124,6	720	Wang vd., 2019
Çam ağacı odunu	3,5	738	261	2880	Li vd., 2019
Pamuk sapı	5	68	3,4	1200	Sun vd., 2018
Mısır samanı	7	1200	147,1	50	Liu vd., 2017

2.3. Tetrasiklin (TC)

Auricularia auricula biyokütlesinden biyokömür hazırlanan bir çalışmada hazırlanan materyalin TC adsorpsiyon performansı araştırılmıştır. 300°C, 500°C ve 700°C’de pirolizlenen biyokömürlerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 7,22 mg/g, 9,90 mg/g ve 11,90 mg/g olarak bulunmuştur. Yalancı-birinci-dereceden kinetik model ile Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modellerinin adsorpsiyon sonuçlarına iyi uyum gösterdiği belirtilmiştir. 700 °C’de pirolizlenen biyokömürün 46,56 m²/g ile en fazla yüzey alanına sahip olduğu çalışmada sıcaklık arttıkça ortalama gözenek boyutunun da düştüğü, en yüksek adsorpsiyon performansının en yüksek pH 7’de gerçekleştiği ve sürecin 1 saatte dengeye ulaştığı bildirilmiştir (Dai vd., 2020).

Çamur bazlı biyokömürün kitosan ve Fe/S ile modifikasyonu sonucu hazırlanan kompozit adsorbanın (BCFe/S) TC uzaklaştırılması amacıyla kullanıldığı bir çalışmada

veriler yine kinetik, izoterm ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Hem biyokömür hem de kompozit biyokömürün adsorpsiyon kapasitesinin pH 2'den 9'a kadar çıkarıldığında sürekli arttığı, bu noktadan sonra ise düştüğü rapor edilmiştir. %80'den daha fazla TC'nin 240 dakikada giderildiği çalışma yaklaşık 500 dakikada ise dengeye ulaşmıştır. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli her iki adsorban ile TC giderimi prosesini daha iyi açıklamaktadır. Çalışmada k_2 değerinin sıcaklık ile değişmesi sıcaklığın sürece etki ettiğinin göstergesidir. Aktivasyon enerjisi *Arrhenius* eşitliği ile hesaplanmış ve biyokömür ve BCFe/S'ye ait aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 3,60 kJ/mol ve 7,42 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler üzerinden yapılan değerlendirmede biyokömür ile sorpsiyonda fiziksel, BCFe/S ile sorpsiyonda ise kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarının etkili olduğu kanısına varılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Sips izotermelerinin uygulandığı modelleme çalışmalarında biyokömür ile sorpsiyonun Freundlich, BCFe/S ile sorpsiyonun ise Langmuir ile daha uyumlu olduğu saptanmıştır. Maksimum TC adsorpsiyon kapasitesi biyokömür için 51,78, BCFe/S için ise 183,01 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışmada sıcaklığın 298'den 318 K'e çıkartılması ile ΔG° 'nin azalması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterirken, pozitif ΔH° endotermik sorpsiyon sürecini işaret etmektedir. Biyokömür ve BCFe/S'nin BET yüzey alanı ise sırasıyla, 93,95 ve 54,78 m²/g olarak rapor edilmiştir. (Liu vd., 2019a)

TC ve doksisisiklin (DOX) uzaklaştırılması amacıyla arıtma çamuru bazlı demir yüklü biyokömür kullanılan bir başka çalışmada sentezlenen biyokömürün 82,78 m²/g yüzey alanına ve yaklaşık 10 nm tanecik büyüklüğüne sahip olduğu belirlenmiştir. Her iki kirleticiye yönelik en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 6'da gözlenmiştir. İzoterm ve kinetik modeller ile incelenen deneysel verilerin, yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modellerine en uyumlu oldukları belirtilmiştir. 3000 dk. da dengeye ulaşan süreçte tekli sistemde TC ve DOX için 293,15 K'deki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 104,86 ve 128,98 mg/g olarak bulunmuştur (Wei vd., 2019).

Zhang vd., TC giderimi için oksijensiz ortamda inek gübresinden elde edilen biyokömür kullanılmışlardır. Çalışmada, 3 farklı piroliz sıcaklığında (300°C, 500°C ve 700°C) hazırlanan biyokömürler arasında 700 °C'de hazırlanan biyokömürün (CMBC700) kül miktarının (%51,6) BET yüzey alanının (31,23 m²/g) ve toplam gözenek hacminin (0,02343 cm³/g) diğerlerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. pH değerinin 3'den 10'a

artırılması ile antibiyotik giderim veriminin düştüğü, adsorpsiyon dengesinin 24 saat sonunda kurulduğu ve deneysel verilerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Elovich modelleri ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Freundlich modelinin R^2 değerinin 1'e daha yakın olduğu ve buna göre adsorpsiyonun heterojen yüzeyde gerçekleştiğinin göstergesi olduğu bildirilmiştir. Langmuir modelinden elde edilen kapasite değerinin ise 22,55 mg/g olarak belirtildiği çalışmada ΔG° 'nin artan sıcaklıkla artması, adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklar için daha elverişli olduğunu göstermektedir. Mutlak entalpi değişimi değeri 38,86 kJ/mol olarak bulunmuş, bu da ekzotermik adsorpsiyon sürecine işaret etmektedir. Çalışmada pozitif ΔS° ise katı-sıvı ara yüzeyindeki gelişigüzel sorpsiyon ile artması anlamına gelmektedir (Zhang vd., 2019).

ZnCl₂ ile modifiye edilerek TC adsorpsiyon performansının ve mikro gözenekliliğinin artırılmasının amaçlandığı bir başka çalışmada adsorban karakterizasyonu SEM, BET, FTIR ve XRD ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon performansı üzerine pH, TC derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. pH'ın adsorpsiyon üzerinde çok fazla etkisi olmadığı belirtilen çalışmada, ZnCl₂ modifikasyonunun ortalama gözenek boyutunun 169'dan 25Å'a düşmesine ve BET yüzey alanının da 6,3'den 852,4 m²/g'a çıkmasına sebep olduğu belirtilmiştir. Çalışmada elde edilen maksimum kapasite 93,44 mg/g olarak bildirilmiş ve adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uyduğu belirtilmiştir. Termodinamik parametreler incelendiğinde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen endotermik bir proses olarak ilerlediği tespit edilmiştir (Yan vd., 2019).

Bambu ile silikanın karıştırıldıktan sonra 700 °C'de N₂ ortamında pirolizlenmesi ile elde edilen biyokömürün TC uzaklaştırılması için kullanıldığı bir çalışmada silika katkısının biyokömürün kararlılığını ve adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı belirtilmiştir. Söz konusu çalışmada, H/C ve O/C oranının silika eklenmesiyle %24,4 ve %53,3 düştüğü gözlenmiştir. Silika katkısı biyokömürün yüzey alanını 299,04'den 221,83 m²/g'a düşürmesine rağmen, toplam gözenek hacmi ve ortalama por büyüklüğünde artış sağladığı bildirilmiştir. Denge verilerinin Freundlich modeli ile tanımlandığı çalışmada maksimum deneysel kapasite yaklaşık olarak 20 mg/g olarak bulunmuştur (Zhao vd., 2019).

Kullanılmış kahve kalıntısının 3 gün 70 °C’de kurutulmasının ardından 300, 500, 700 ve 900 °C’de N₂ ortamında piroliz edilmesiyle hazırlanan biyokömürün TC adsorpsiyon koşullarının araştırıldığı bir çalışmada, 500 °C’de pirolizlenen biyokömürün en fazla TC giderimine sahip olduğu görülmüştür. 2 ile 9 arasında değiştirilen pH değerlerinde adsorbanın etkinliği incelenmiş ve en yüksek TC giderimi pH 7’de sağlanmıştır. Adsorpsiyon süresinin 24 saat olduğu çalışmada, tuz oranı 0’dan %100’e çıkarıldığında adsorpsiyon kapasitesinin 20,6’dan 8,4 mg/g’a düştüğü bildirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile incelenen deneysel verilerin her iki modele de iyi uyum gösterdiği görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 39,22 mg/g olarak hesaplanmıştır (Nguyen vd., 2019).

Tibet sığırı gübresinden hazırlanmış biyokömürün TC ve florokinon grubu antibiyotiklerin adsorpsiyonunda kullanıldığı bir çalışmada 700 °C’de pirolizlenen biyokömürün yüzey alanı 198,74 m²/g olarak bulunmuştur. Çalışmada biyokömür dozajı, pH, sıcaklık ve başlangıç antibiyotik derişimi gibi çeşitli adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. TC giderimi için pH’ın 4–10 arası değiştirilmesinin adsorpsiyon verimini çok fazla değiştirmediği ancak pH 2’de en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşıldığı bildirilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı rapor edilmiştir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Freundlich izoterm modelleri deneysel verilere daha iyi uyum göstermişlerdir. Yaklaşık 3 saatte adsorpsiyon dengesinin kurulduğu çalışmada maksimum deneysel kapasite TC için 32,01 mg/g, CIP için 23,97 mg/g olarak bulunmuştur (Wu vd., 2019a).

TC adsorpsiyonuna yönelik yapılan diğer bir çalışmada, çam talaşının manyetik ferromangan oksit ile modifikasyonu sonrası tüp fırında 500°C’de 2 saat azot atmosferinde pirolizlenmesi ile elde edilen biyokömür kullanılmıştır. Hazırlanan adsorbanın BET yüzey alanı ve 666,22 m²/g olarak bulunmuş, adsorpsiyon sonrası bu değer 466,66 m²/g’a düşmüştür. pH 4 adsorpsiyon için en uygun pH olarak belirlenmiştir. Ortamdaki NaCl derişiminin artışının adsorpsiyon kapasite değerini çok fazla etkilemediği, ancak CaCl₂ derişiminin artmasıyla bir miktar düştüğü belirtilmiştir. 15 saat sonunda dengeye ulaştığı belirtilen çalışmada veriler yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi açıklanmıştır. 25, 35 ve 45°C’de elde edilen maksimum adsorpsiyon

kapasiteleri ise sırasıyla, 126,44, 152,00 ve 169,51 mg/g olarak bildirilmiştir (Liang vd., 2019).

Çam ağacından elde edilen biyokütlenin 600-800 °C’de pirolizi ile elde edilen biyokömürün TC giderimi için kullanıldığı bir çalışmada N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları, piroliz atmosferine hava ilave edilmesinin mezoporlar başta olmak üzere biyokömürün gözenekliliğini arttırdığı bildirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 800 °C’deki piroliz sıcaklığında, hava/gaz karışımı 1/5 iken gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir modeline uyum sağlamış ve TC’in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 163 mg/g olarak rapor edilmiştir. Çalışmada hazırlanan biyokömürlerin çok büyük oranda (%96,3–%97,4) karbon içerdiği bildirilmiştir (Li vd., 2019).

Yonca samanının piroliz edilerek TC gideriminin amaçlandığı bir diğer çalışmada ise NaOH ile muamele edilmiş materyalin 796,50 m²/g yüzey alanı ve 0,087 cm³/g gözenek hacmiyle en etkili olduğu bulunmuştur. İzoelektrik noktası 6,82 olarak bildirilen modifiye sorban ile en iyi adsorpsiyon verimine çözelti pH’ı 5’e ayarlandığında ulaşılmıştır. Yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich modellerinin deneysel veriler ile uyumlu olduğu belirtilirken, denge verilerinin Langmuir, Temkin ve D-R izoterm modelleri ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum kapasite değeri ise 302,37 mg/g olarak rapor edilmiştir (Jang ve Kan, 2019).

Sarıçam kabuğu kullanılarak hazırlanan karbon/metal oksit adsorbanının kullanıldığı bir çalışmada ise TC ve kongo kırmızısı boyarmaddesinin giderimi amaçlanmıştır. Hazırlanan adsorbanın BET yüzey alanı 411,96 m²/g olarak bulunduğu bildirilen çalışmada Langmuir ve Liu izotermi denge verilerine uyumlu olarak değerlendirilmiştir. Teorik tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi TC ve kongo kırmızısı için sırasıyla, 148,25 ve 127,22 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışmanın termodinamik verileri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir (Omorogie vd., 2019).

Ceviz ve pirinç kabuğu karışımından manyetik, kalsine edilmiş gözenekli bir adsorbanın hazırlandığı bir çalışmada da TC ve sulfametoksazol (SMX) giderimi amaçlanmıştır. Söz konusu çalışmada çözelti pH’ı, adsorban dozajı, karıştırma süresi ve

başlangıç adsorbat derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Her iki antibiyotik için de en iyi çalışma pH'ının 6 olduğu belirlenmiştir. Kinetik veriler hem TC hem de SMX adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden modele uyum sağlamıştır. İzoterm çalışmaları ise sürecin Langmuir modeli ile tanımlanabileceğini göstermiştir. TC ve SMX için maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin pH 6'da ve 323 K'de 476,2 ve 495,8 mg/g olduğu bildirilmiştir. İncelenen sıcaklık aralığındaki termodinamik veriler adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir süreç olduğu göstermiştir. Çalışmada kalsinasyon işlemlerinin adsorbanın yüzey alanı 38,08'den 126,72 m²/g'a çıkardığı rapor edilmiştir (Popoola, 2019).

H₃PO₄ ile modifiye edilmiş pirinç sapından (RCA) ve domuz gübresinden (SCA) hazırlanan biyokömürlerin kullanıldığı bir çalışmada adsorbanlar daha önceden 700 °C'ye ısıtılmış kül fırında 2 saat pirolizlenerek elde edilmiştir. Modifikasyon işleminin adsorbanların yüzey alanlarında artışa neden olduğu ve RCA ve SCA için yüzey alanlarının sırasıyla 372,21 ve 319,04 m²/g olarak bulunduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon dengesinin yavaş bir şekilde 192 saatte kurulduğu çalışmada deneysel veriler en iyi yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyum göstermiştir. Hem Langmuir hem de Freundlich modelinin adsorpsiyona uygun modeller olduğu belirlenmiş, Langmuir modelinden elde edilen maksimum kapasite değeri pH 9'da RCA ve SCA için sırasıyla 167,5 ve 160,3 mg/g olarak kaydedilmiştir (Chen vd., 2018).

Pirinç çeltiğinden elde edilmiş biyokömürün TC ve CIP adsorpsiyonunda kullanıldığı bir başka çalışmada 300, 500 ve 700 °C'de hazırlanmış adsorbanlar arasında en iyi performansın 700 °C'de hazırlanan biyokömür (RH700) ile elde edildiği sonucuna varılmıştır. Adsorban karakterizasyonu yapılmış ve adsorpsiyon çalışmaları 40 mg/L antibiyotik çözeltileri kullanılarak değişen optimizasyon koşullarında (adsorban dozajı, çözelti pH'ı, karıştırma süresi ve başlangıç antibiyotik derişimi, sıcaklık) gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın BET yüzey alanının 211,76 m²/g ve mikro-gözenek ve mezo-gözenek ağırlıklı olduğu bulunmuştur. Langmuir izoterm modelinden elde edilen kapasite değerleri TC ve CIP için sırasıyla 80,9 ve 36,1 mg/g olarak bildirilmiştir (Zeng vd., 2018).

Bir diğer çalışmada zeolit, hidroksiapatit ve aktive edilmiş palm yağı kullanılarak hazırlanan kompozit adsorban TC giderimi amacıyla kullanılmıştır. Sentez sırasında aktive edilmiş palm yağı oranındaki artışın kompozitinin yüzey alanını 388,15 m²/g'den 732,27 m²/g'e, gözenek çapını ise 6,83 nm'den 9,39 nm'ye arttırdığı tespit edilmiştir. pH'ın 3'den 13'e çıkarılması adsorpsiyon performansının sürekli düşmesine neden olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada, Freundlich modeli denge verilerini en iyi açıklayan model olmuştur. Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesinin 30 °C, 40 °C ve 50 °C için sırasıyla; 186,09 mg/g, 212,56 mg/g, ve 244,63 mg/g olduğu belirtilmiştir (Khanday ve Hameed, 2018).

Mısır samanı biyokütlesinden hazırlanan granül karbonun kullanıldığı ve kesikli sistemde TC, SDZ, norfloksasin (NOR) ve metronidazol (MNZ) uzaklaştırılmasının incelendiği bir çalışmada, en uygun adsorpsiyon pH'ı 7 olarak bulunmuş olup, pH değişiminin adsorpsiyonuna önemli bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. BET yüzey alanı 1200 m²/g olarak bulunmuştur. Tüm antibiyotik türlerinin adsorpsiyonunda 50-80 dk. aralığında dengeye ulaşıldığı ve en uzun denge süresinin 80 dk. ile TC adsorpsiyonunda gözlemlendiği belirtilmiştir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinin tüm türlerin giderimi için en uygun model olduğu bildirilirken, en uygun adsorpsiyon izotermi ise Langmuir modeli olarak belirtilmiş olup, maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasite değerlerinin TC ve SDZ için sırasıyla, 85,29 ve 147,12 mg/g olarak kaydedildiği belirtilmiştir. Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyona önemli bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir (Liu vd., 2017).

Meşe kabuğuna ZnCl₂ emdirilerek hazırlanan adsorbanın TC adsorpsiyon özelliğinin araştırıldığı bir başka çalışmada hazırlanan adsorban, toz XRD, SEM ve CHNS-O analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorbanın BET izoterm modeli ile ölçülen yüzey alanı 224 m²/g olarak rapor edilmiştir. Karakteristik karbon pikleri XRD analizinde 24° ve 42° 2θ değerlerinde görülmektedir. Adsorpsiyona çözelti pH'ı, adsorban dozajı ve yabancı inorganik katyonlar ve anyonların etkisinin incelendiği çalışmada pH'ın 3-11 aralığında değiştirilmesinin TC adsorpsiyonuna önemli bir etkisinin gözlenmediği belirtilmiştir. Adsorpsiyonun 120 dk'da dengeye ulaştığı ve ortamdaki anyon ve katyonların adsorpsiyon veriminin düşürdüğü belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 282,06 mg/g olarak hesaplanmıştır (Takdastan vd., 2016).

TC giderimi için kayısı kabuğu kullanılarak elde edilen adsorbanın kullanıldığı bir diğer çalışmada modifikasyon ajanı olarak H_3PO_4 kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı $307,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanan adsorbanın mezo gözeneklere (%61,1) sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorban dozajı, karıştırma süresi, başlangıç TC derişimi, başlangıç pH'ı ve sıcaklık parametrelerinin her birinin TC adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Termodinamik analizler sonucu sürecin kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik doğada olduğu kanısına varılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri incelendiğinde Freundlich modelinin denge verilerine en uygun model olduğu görülmüş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi $308,33 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği ise yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile mükemmel olarak eşleşmiştir (Marzbali vd., 2016).

Sulu ortamdan TC giderimi amacıyla yapılmış olan bu çalışmalara ait bazı deneysel parametreler Çizelge 2.3'de sunulmuştur. Bölüm 2.3'de yer alan TC adsorpsiyonuna yönelik hazırlanmış çeşitli materyallere ait parametreler incelendiğinde farklı koşullarda farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahip materyallerin alternatif sorbanlar olarak önerildiği görülmektedir.

Çizelge 2.3. Biyokömür ile TC giderimi için yapılmış bazı çalışmalara ait deneysel parametreler

Adsorban	pH	BET (m ² /g)	q _{max} (mg/g)	Denge süresi (dk)	Kaynak
<i>Prosopis juliflora</i>	~7	260	18,5	120	Manjunath vd., 2020
<i>Auricularia auricula</i>	7	46,5	11,9	60	Dai vd., 2020
Çamur	9	93,9	51,8	500	Liu vd., 2019a
Çamur bazlı kitosan/Fe/S	9	54,8	183,0	500	Liu vd., 2019a
Arıtma çamuru/Fe	6	82,8	104,9	3000	Wei vd., 2019
İnek gübresi	3	31,2	22,6	1440	Zhang vd., 2019
ZnCl ₂ ile modifiye granül çamur	5	852	93,44	2880	Yan vd., 2019
Silika/banambu kompozit	-	222	~20	2880	Zhao vd., 2019
kahve	7	-	39,2	1440	Nguyen vd., 2019
Tibet sığırı gübresi	2	199	32,0	180	Wu vd., 2019a
Manyetik çam talaşı	4	666	126,4	900	Liang vd., 2019
Çam ağacı odunu	5	738	163	2880	Li vd., 2019
Yonca samanı	5	796	302,4	7200	Jang ve Kan, 2019
Sarıçam kabuğu	-	412	148,2	-	Omorogie vd., 2019
Ceviz/pirinç kabuğu kalsine	6	126	476,2	180	Popoola, 2019
Pirinç kabuğu / H ₃ PO ₄	9	372	167,5	11520	Chen vd., 2018
Domuz gübresi / H ₃ PO ₄	9	319	160,3	11520	Chen vd., 2018
Pirinç çeltiği (BK)	5	212	80,9	-	Zeng vd., 2018
Kompozit adsorban	3	732	186,1	~550	Khanday ve Hameed, 2018
Mısır samanı	7	1200	85,3	80	Liu vd., 2017
Meşe kabuğu	-	224	282,1	120	Takdastan vd., 2016
Kayısı kabuğu	6,5	308	308,3	-	Marzbali vd., 2016

3. ANTİBİYOTİKLER VE ÇEVREYE ETKİLERİ

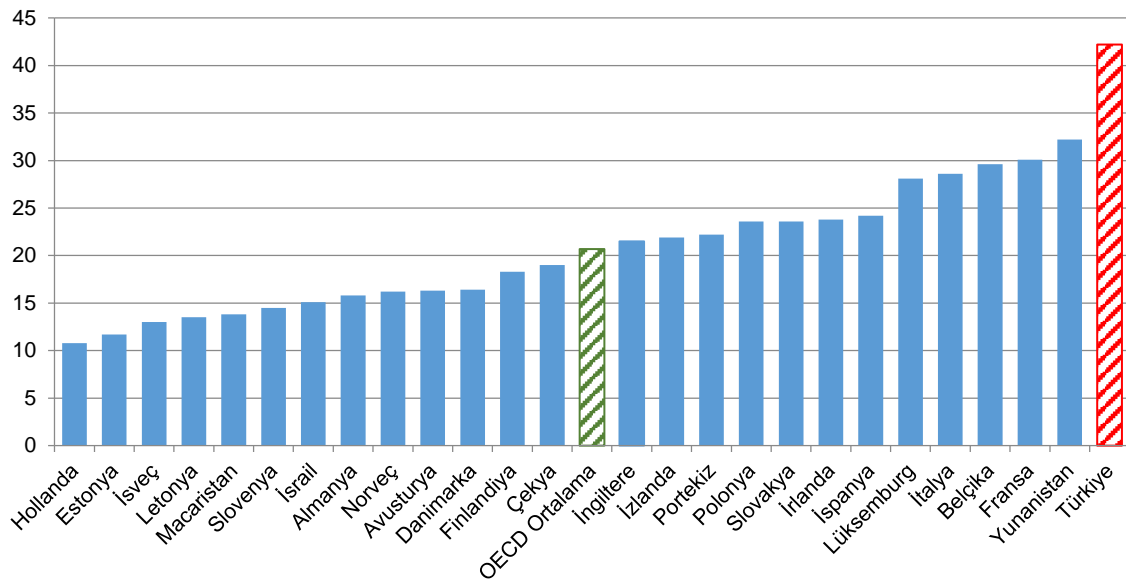
Antibiyotik, bir mikroorganizma tarafından (mantar ve bakteri gibi) biyosentez ile üretilen, bakteriyel enfeksiyonların önlenmesi amacıyla kullanılan ve başka mikroorganizmaları öldüren veya üremelerine mani olan doğal veya kimyasal maddelerdir. Ancak bu antibiyotiklerin uygun ve yasal olmayan kullanımları sonucu et, süt, bal ve yumurta içerisinde ve hayvanların yenilebilir diğer dokularında kalıntılar oluşmaktadır.

Yem katkısı altında son yıllarda bu tür ürünlerin sıkça kullanıldığı ülkemizde üreticinin denetimi tam olarak yapılamamaktadır. Buna ek olarak ülkemiz Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü'nün 2013 (OECD) verilerine göre (Şekil 3.1) günlük antibiyotik kullanımı açısından binde 42,2'lik oranla dünyada ilk sırada yer almaktadır (OECD, 2015). Buna göre Türkiye'de günde yaklaşık 3,3 milyon antibiyotik hapa tüketilmektedir. Reçetesiz alınan antibiyotikler ile de bu sayının daha da fazla artacağı düşünülmektedir. 2019 yılında yayımlanan 2017 verileri incelendiğinde ise (Şekil 3.2) Türkiye'deki antibiyotik kullanımı binde 16,6 ile OECD ortalamasının biraz altına düşmüştür (OECD, 2019). Ancak yine de bu durum antibiyotik kullanımının gereğinden fazla olduğu gerçeğini değiştirmemektedir. Bu kadar yaygın kullanılan antibiyotikler, kısmen veya tamamen suda çözünebilir türlerine dönüştükten sonra vücuttan dışarı atılmaktadır. Ancak orijinal hallerinin büyük kısmı değişmeden kalmaktadır. Suyu karışan bu antibiyotiklerin büyük bir kısmı uygun olmayan arıtma yöntemleri ile tutulamamakta ve çevreye salınmaktadır. Doğaya karışmış bu antibiyotik atıkları bakteri türlerinde direnç gelişimine neden olabilmekte, bu da insan sağlığını tehdit etmektedir (Hirsch vd., 1999; Çalışkan, 2007).

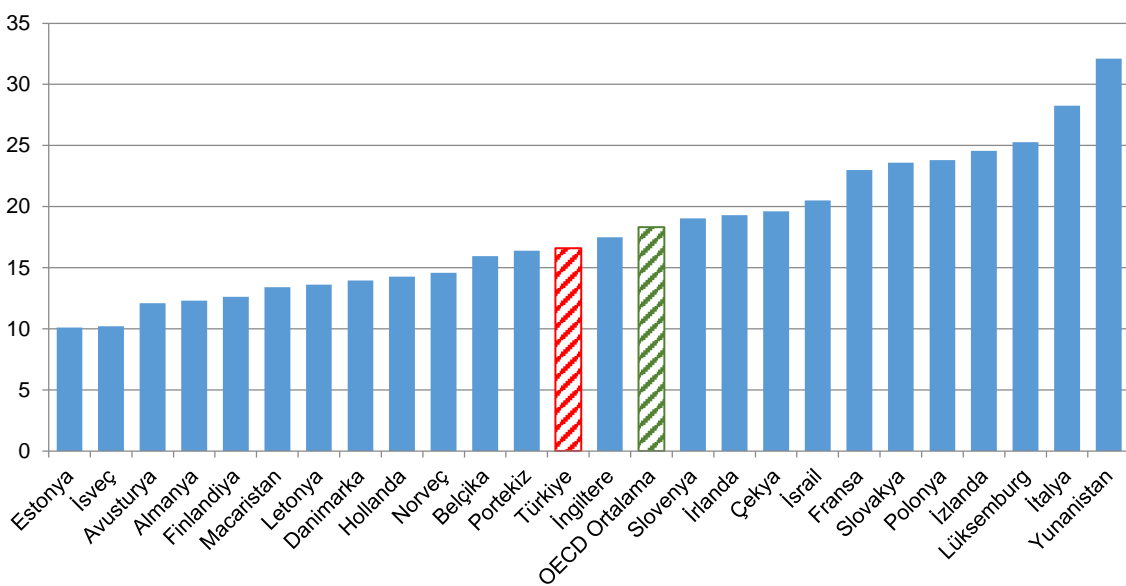
3.1. Tarihçe

Anti-enfektif etki gösteren maddeler ilk çağlardan beri kullanılmaktadır. Yaklaşık 2500 yıl önce antik Çinliler küflü soya fasulyelerini kullanarak sivilce ve çıban gibi enfeksiyonların tedavisinde kullanmışlardır. Antik Mısırlılar ve Yunanlılar dahil olmak üzere birçok eski uygarlık enfeksiyon tedavisi için küfleri ve bitkileri kullanmışlardır. Ancak

bu uygarlıklar antibiyotik etkisi gösteren bileşenler konusunda bilgi sahibi değillerdi. Güney Amerika yerlileri sıtmanın tedavisi amacıyla kinin içeren kınakına ağacı kabuğunu çiğnemişlerdir. Avrupa’da ise bilinen en eski kullanım 1400’lü yıllarda sifilis (frengi) tedavisi için yerfesleğenidir. 1877 yılında Louis Pasteur, toprak bakterisi (soil bacteria) özütünün hayvanlardaki şarbon (antraks) hastalığını iyileştirdiğini bulmuştur (Torok vd., 2017; Kourkouta vd., 2018).



Şekil 3.1. OECD’nin 2013 yılı verilerine göre her 1000 kişi için günlük antibiyotik kullanımı



Şekil 3.2. OECD’nin 2017 yılı verilerine göre her 1000 kişi için günlük antibiyotik kullanımı

1910'ların başında Nobel ödüllü bir bilim insanı olan Paul Ehrlich'in sifilis tedavisi için bulduğu arsenik içerikli Arsenamin (Salvarsan) ona kemoterapinin babası unvanını getirmiştir. Penisilin'in bulunmasına kadar kullanılan en etkili ilaç olup, sonraki yıllarda yerini toksik etkisi daha az olan diğer ilaçlara bırakmıştır (Nicolaou ve Rigol, 2018).

Doğada keşfedilen ilk antibiyotik mikofenolik asittir. İtalyan doktor ve mikrobiyolog Bartolomeo Gosio tarafından 1893'te bulunan bu antibiyotik *Penicillium glaucum*'dan izole edilmiştir. Ancak bu antibiyotik 1913'te Amerika Birleşik Devletleri'nde mikofenolik asit yeniden keşfedilene kadar fark edilemedi. 1952 yılına gelindiğinde de yapısı aydınlatılmıştır (Nicolaou ve Rigol, 2018).

Bakteriyel enfeksiyonların konakçıya zarar verilmeden tedavisi (özellikle *Staphylococcus* ve *Streptococci*) için kullanılan ilk antibiyotik olan Penisilin, 1929 yılında Alexander Fleming tarafından keşfedilmiştir (Fleming, 1929). Bu keşfi Ernest Duchesne Fleming'den 32 yıl önce yapsa da Duchesne'nin çalışması ölmeden önce fark edilemedi. Duchesne, Fleming'in Nobel Ödülü'nü almasından 5 yıl sonra, 1949'da onurlandırılmıştır. Penisilin 1940'lı yıllara kadar geniş çapta kullanılmamıştır (Torok vd., 2017). Antibiyotik direnci ilk olarak, 1940'larda Penisilin'in yoğun bir şekilde kullanılmasından kısa bir süre sonra ortaya çıkmaya başlamıştır (Abraham ve Chain, 1940). 1980'li yıllara gelindiğinde ise *Staphylococcus aureus*'ların %95'inden fazlası Penisilin'e dirençli hale gelmiştir (Lyon ve Skurray, 1987).

Piyasaya sürülen ilk ticari antibiyotik Sülfakrizoidin (Prontosil), 1932 yılında üretilmiştir olup ilk keşfedilen Sülfonamid grubu antibiyotığıdır. Gerhard Domagk bu buluşu sayesinde Nobel ödülü kazanmıştır. 1939 yılında ilk bulunan ticari antibiyotiklerden diğer biri olan Gramisidin ise René Dubos tarafından izole edilmiştir (Van Epps, 2006).

Streptomisin (1943), Tetrasiklin ve Kloramfenikol (1947) gibi geniş spektrumlu antibiyotiklerin bulunması ile kemoterapi başlamıştır. Ancak 1953 'te Japonya'daki Shigella salgınları sırasında Tetrasiklin, Kloramfenikol, Streptomisin ve Sülfanilamid'e direnç gösteren bir bakteri türü (*Dysentery bacillus*) gözlenmiştir (Cohen, 1992; Bisht vd., 2009; Torok vd., 2017).

1950’li yıllardan itibaren yeni antibiyotik türlerinin keşfi hız kazanmış, bakterilerin Penisilin direncine karşı yarı-sentetik Metisilin (Broxil) geliştirilmiştir (Dutfield, 2009). 1980’li yıllarda ise Metisilin’e karşı bakteriyel direnç, hastalıkların tedavisini zorlaştırmıştır (Cohen, 1992). 1964 yılında keşfedilen Vankomisin 1980’lere kadar bakteriyel enfeksiyon tedavisinde kullanılmasına rağmen 1989-1993 yılları arasında bakteriyel direncin 25 kattan fazla artış gösterdiği gözlenmiştir (Cetinkaya vd., 2000). Bunun üzerine son yıllarda, sırasıyla Siprofloksazin (1987), Azitromisin (1993), Klaritromisin (1993), Kinupristin/Dalfopristin (1999), Linezolid (2000), Daptomisin (2003), Telitromisin (2004), Tigesiklin (2005), Fidaksomisin (2012) ve Finaloflaksasin (2014) gibi antibiyotikler keşfedilmiştir. (Torok vd., 2017).

3.2. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Antibiyotikler, etki spektrumlarına göre dar, orta derecede geniş ve geniş spektrumlu olarak üç ayrı grupta değerlendirilmektedir (Çizelge 3.1). Bu çalışmada hedef sorbat olarak seçilen CIP, SDZ ve TC sırasıyla; florokinonlar, sülfonamidler ve tetrasiklinler grubunda yer almaktadır. Kinolonların büyük çoğunluğu flor içeren florokinolon grubuna girer. Florokinolonlar, Gram negatif ve Gram pozitif bakterilere karşı etkilidir (Torok vd., 2017). Sülfo grubu içeren sülfonamidler ise günümüzde, gelişmiş ülkelerde pek reçete edilmemekle birlikte, gelişmekte olan ülkelerde fiyatının düşüklüğü nedeniyle halen yaygın kullanılan antibiyotik grubudur (Finch vd., 2010). Tetrasiklinler, Gram pozitif, Gram negatif ve hücre içi organizmalara karşı geniş spektrumlu bir antibiyotik grubudur (Torok vd., 2017).

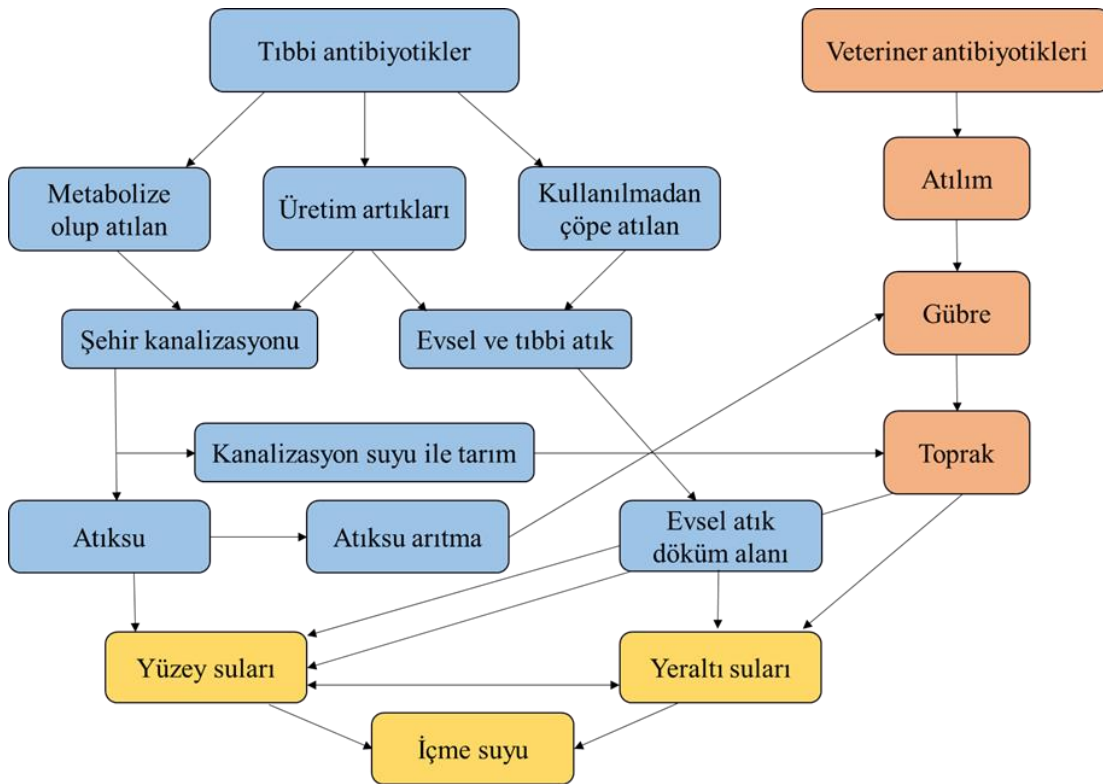
Çizelge 3.1. Etki spektrumuna göre antibiyotiklerin sınıflandırılması

Dar spektrumlu	Orta derecede geniş spektrumlu	Geniş spektrumlu
Makrolidler	Sulfonamidler	Tetrasiklinler
Polimiksin	Beta-laktamlar	Kloramfenikol
	Aminoglikozidler	Kinolonlar

3.3. Sucul Ortamdaki Çevresel Etkileri

Raf ömrü sona ermiş antibiyotiklerin çöp kutusu, tuvalet veya lavabolara dökülmesiyle, oral yolla alınan antibiyotiklerin ise büyük kısmının bağırsaklarda emilmeden doğrudan dışkı ile kanalizasyon yoluyla yeraltı ve yerüstü sularına karışması canlıların yaşam kalitesini tehdit etmektedir. Bunlara ek olarak günümüzde antibiyotikler, tavuk ve balık başta olmak üzere, hayvanların büyümelerinin hızlandırılmasında da kullanılmaktadır (Saygı vd., 2012).

Antibiyotik kalıntısı gibi mikro kirleticilerin klasik yöntemler ile tamamen arıtılması pek mümkün olamamaktadır. Ayrıca, bazı antibiyotiklerin yarılanma ömürlerinin uzun olması, doğada uzun süre bulunmalarına neden olmaktadır (Karafakı, 2018; Çavuşoğlu, 2019). Bu gibi durumlar da, antibiyotiklerin yan etkilerinin yanı sıra, antibiyotik direncine davetiye çıkarmaktadır. İlaç atıklarının ekolojik döngüye karışma profili Şekil 3.3'de sunulmuştur (Heberer, 2002; Saygı vd., 2012; Karafakı, 2018).



Şekil 3.3. İlaç atıklarının ekolojik döngüye karışma profili.

Louis Pasteur'un "Son sözü her zaman mikroplar söyler" (Davies, 2007) cümlesi günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır. Her antibiyotik, geliştirildikten bir süre sonra bakteriler mutlaka o antibiyotik türüne karşı direnç kazandığından, hastalıkların antibiyotikle tedavisi zorlaşmaktadır. Antibiyotiklere karşı direnç kazanılmasının önüne geçilmesi veya en azından yavaşlatılması için, atıksulardan antibiyotik kalıntılarının etkili ve verimli şekilde giderilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada, hedef sorbat olarak seçilen antibiyotiklerin özellikleri ve sucul ortamdaki etkileri başlıklar halinde aşağıda özetlenmiştir.

3.2.1. Siprofloksasin

Siprofloksasin (CIP), dünyada yaygın olarak kullanılan, bu nedenle de doğada en fazla bulunan, geniş spektrumlu antimikrobiyal aktiviteye sahip, florokinolon grubu sentetik antibiyotiklerden biridir (Heberer, 2002). CIP, hem toprakta hem de suda oldukça kararlı (doğada biyolojik olarak parçalanma oranı düşük) olması nedeniyle yüksek derecede doğal kontaminasyona sebep olur (Afzal vd., 2019). Bakteriyal enfeksiyonların tedavisi, veteriner ilaçları ve hayvan büyüme destekleyicisi olarak sıkça kullanılan CIP, uzun süre suda ve toprakta biriktikçe antibiyotik direnci oluşturur. Hindistan'da yeraltı sularındaki CIP derişimi 14 mg/L'a kadar çıkmaktadır (Gani ve Kazmi, 2017). Bu da, insan ve hayvan sağlığı başta olmak üzere canlı yaşamı için tehdit oluşturmaktadır (Wu vd., 2019b).

İnsan metabolizmasında tamamının kullanılmadan atılması veya ilaç üretici atıklarından çevreye bulaşabilen CIP'in varlığı çok düşük derişimde bile antibiyotiğe dirençli bakteri oluşumuna neden olarak doğal ekosisteme ve insan sağlığına ciddi zararlar verebilir (Johnson vd., 2015). Bu gibi nedenlerle, sulardan CIP giderimi büyük önem arz etmektedir.

Çalışmada sorbat olarak seçilen CIP'in moleköl ağırlığı 331,34 g/mol olup, ampirik formülü $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ 'dür (Bkz. Şekil 1.1a).

3.2.2. Sülfadiazin

Sülfonamidler, 1935 yılında Dogmagk tarafından sülfamidokrizoidin (Prontosil) keşfi ile kemoterapinin öncüsü olmuştur. Fiyatının nispeten daha uygun olması bu antibiyotik grubu ilaçların geliştirmekte olan ülkelerde çokça kullanılmasını sağlamıştır. Gram-negatif basil türü bakterilerin dirençli türleri günümüzde yaygınlaşmıştır. SDZ'nin yarılanma ömrü 10-15 saat sürmekte olup, sadece %20'lik kısmı metabolize olabilmektedir (Veyssier ve Bryskier, 2005).

Sülfonamidler, biyolojik bozulmaya dirençlidirler ve uzun süre doğada kalabilirler. Topraktaki emilimlerinin düşük olması sebebiyle de yeraltı sularına veya diğer kaynaklara hızlıca ulaşabilirler. Çevreye salındığında sudaki çözünürlüğünün yüksek olması sebebiyle de kolayca yüzey sularına ulaşabilirler (Septian vd., 2019). Bu grup, bakterilerde DNA ve RNA sentezlerini bozar. Mide-barsak kanalı ile absorbe edilip dokuya ve vücut sıvılarına geçerler. İnsan hücrelerinde etkileri kısıtlı olsa da, antibiyotik direncinin artması ile tedavi etkinliği azalmaktadır. Bu gruptan olan sülfodiazin ise daha çok bulantı, mide bozulması, iştah kaybı, baş dönmesi ve alerjik tepkilere neden olabilmektedir (WHO, 2015). Tüm bu nedenlerden dolayı, atık sulardan SDZ giderimi büyük önem arz etmektedir.

Çalışmada sorbat olarak seçilen SDZ'nin molekül ağırlığı 250,28 g/mol olup, ampirik formülü $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ 'dir (Bkz. Şekil 1.1b).

3.2.3. Tetrasiklin

Tetrasiklinler (TC) birçok bakteriyal enfeksiyonun tedavisi için önemli farmasötik antibiyotikler olup, hayvan hastalıklarını tedavi etmek ve hayvanların büyümelerini hızlandırmak için hayvansal gıdalara eklenebilmektedir. Hayvansal dışkıların bitkiler için gübre olarak kullanılması nedeniyle de toprağa veya su ortamına karışabilmekte, bu da antibiyotiğe dirençli bakterilere ve TC'den daha yüksek kirletici özelliğindeki yeni kirletici bileşikler oluşumuna neden olabilmektedir (Ahmed, 2017). Bu antibiyotikler, kalsiyum gibi kanyonlar ile kolayca çökebilir, kanalizasyon çamurunda birikebilir (Daughton ve Ternes, 1999). Kararsız bir molekül olup, emilimi ve sudaki çözünürlüğü düşüktür (Bryskier, 2005).

Antibakteriyal direncin ortaya çıkması sonucu, daha etkili ve seçici moleküllerin keşfi nedeniyle günümüzde TC kullanım oranı azalmıştır. Buna rağmen hastane ortamı dışında solunum yolu enfeksiyonlarının tedavisi amacıyla çokça kullanılmaktadır (Bryskier, 2005).

Bu çalışmada sorbat olarak seçilen TC'in moleköl ağırlığı 444,43 g/mol olup, ampirik formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot xH_2O$ 'dur (Bkz. Şekil 1.1c).

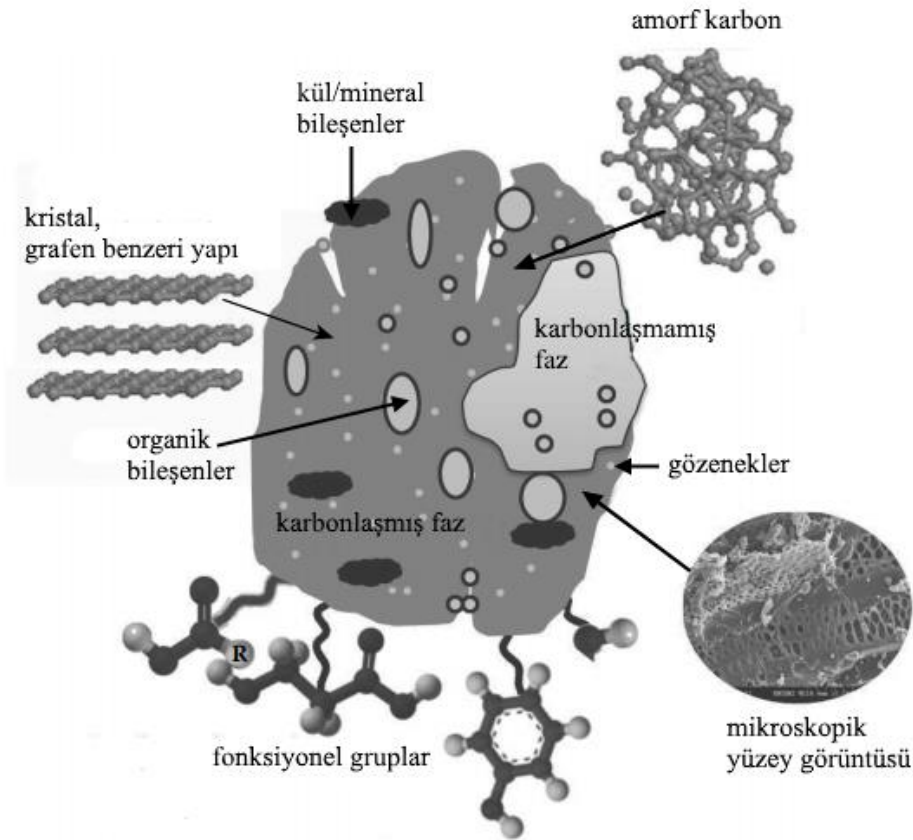
4. BİYOKÖMÜR

Biyokömür; tahta, sap, yaprak, gübre gibi biyokütlelerin kapalı bir sistemde, oksijensiz veya az oksijenli ortamda nispeten düşük sıcaklıklarda (<700°C) piroliz edilmesiyle elde edilen, karbonca zengin, maliyeti düşük ve doğa dostu bir üründür (Lehmann ve Joseph, 2009). Çeşitli biyokütleler, biyokömür eldesi için kaynak olarak kullanılabilir. Biyokütlelerin yapılarının farklı olması onların fiziksel ve kimyasal yapılarını etkilemekte, piroliz edilmesi sonucu da birbirinden yapıca farklı biyokömürler oluşmaktadır. Piroliz sırasında biyokütlenin kütle ve hacminde azalma meydana gelir

Yüksek yüzey alanı ve anyon/kasyon değiştirme kapasitesi biyokömürlerin organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde etkili olmasını sağlamaktadır (Beesley vd., 2011). Biyokömür (BK), genellikle heterojen yapıda karbon içerikli bir malzeme olup, atık su arıtımı, toprak kalitesinin artırımı ve enerji üretimi gibi çevresel iyileştirme alanlarında geniş uygulamalara sahiptir (Méndez-Díaz vd., 2010). Bununla birlikte, yapısındaki fonksiyonel grupların az olması nedeniyle ham halde genellikle kullanılmazlar. Birçok çalışmada biyokömürler, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , H_3PO_4 , H_2SO_4 ve ZnCl_2 gibi çeşitli kimyasal ajanlar ile modifiye (Chen vd., 2018; Li vd., 2018b) veya aktive (Guo vd., 2019; Liu vd., 2019b) edilerek, yüzey alanları ve adsorpsiyon performansları artırılmıştır.

4.1. Kimyasal Yapısı

Bütün biyokömürler birbirinden farklıdır ve yapıları karmaşık olduğundan kimyasal olarak aydınlatılması oldukça güçtür. Biyokömürün organik kısmının büyük çoğunluğunu karbon oluştururken (Şekil 4.1), inorganik kısmı kaynak biyokütleyle bağlı olarak Ca, Mg, K ve inorganik karbonatlar gibi minerallerden oluşur. Karbonik yapısı içerisinde çok yüksek miktarda olmamak ile birlikte O ve H gibi organik bileşenler de bulunur. Biyokömürler genellikle tamamen karbonize olmayıp, karbonlaşmamış kısım(lar) da bulundurulur (Ok vd., 2016).



Şekil 4.1. Biyokömürün şematik gösterimi ve bileşenleri (Ok vd.'den, 2016).

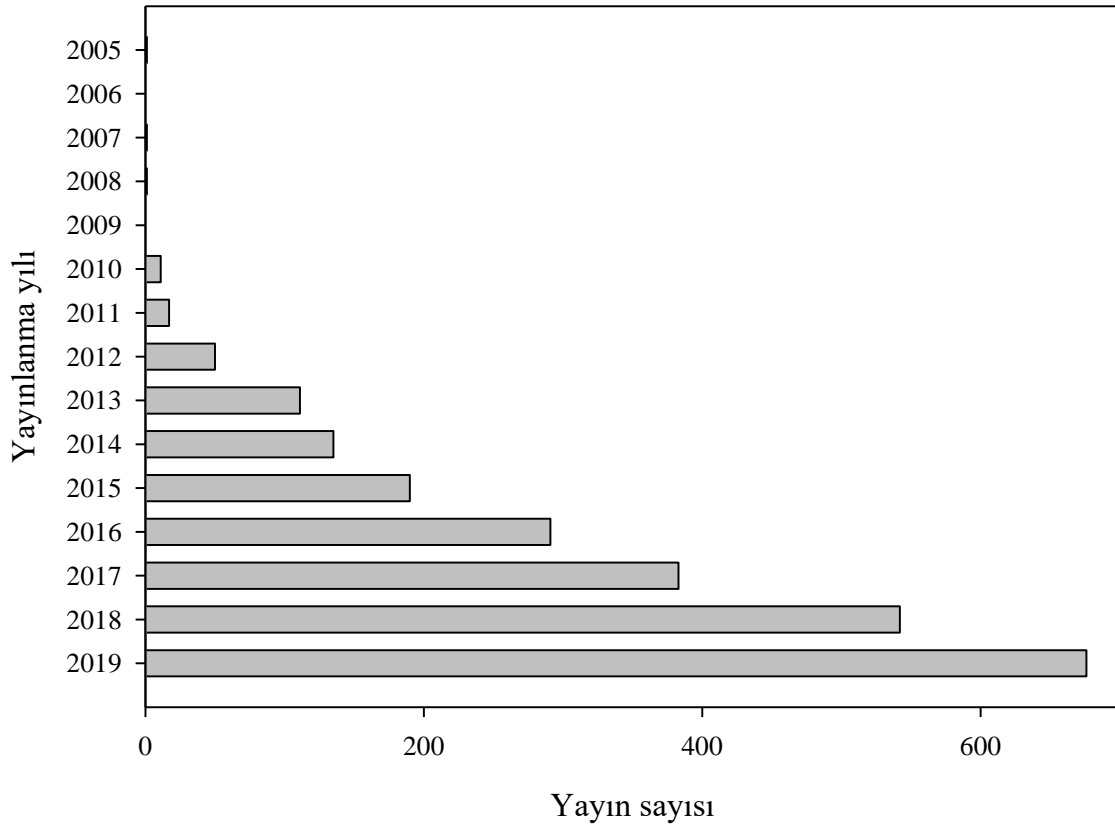
Stok biyokütlenin kimyasal bileşimi, üretilen biyokömürün fiziksel ve kimyasal yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. 120 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında yapı içeriğindeki nem uzaklaşırken organik bileşenlerin bazıları da termal ayrışmaya uğrarlar. Hemiselülozlar 200–260°C'de, selüloz 240–350°C'de, lignin de 280–500°C'de parçalanmaktadır (Sjostrom, 1993; Lehmann ve Joseph, 2009).

4.2. Yüzey Alanı ve Gözenekliliği Etkileyen Faktörler

Biyokömürün kimyasal yapısı ve gözenekliliği kaynak biyokütlenin çeşidine, yapılan ön işlem veya piroliz sonrası işleme (kurutma, öğütme, eleme, kimyasal aktivasyon vb.), modifikasyona (kimyasal ajan türü, muamele süresi, etkileşim yöntemi vb.), piroliz ortamına (azot, karbon dioksit, hava, buhar vb.) veya piroliz koşullarına (sıcaklık, ısıtma hızı, ısıtıcıda kalma süresi, reaktör türü vb.) bağlıdır (Lehmann ve Joseph, 2009). Lua vd. piroliz sırasında

sıcaklık, ısıtıcıda kalma süresi, N₂ akış hızı ve ısıtma hızının, BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve yüzdesi üzerine etkisini incelemiş ve piroliz sıcaklığının bu faktörler arasında en büyük etkiye sahip olduğunu belirlemiştir. Piroliz ısıtma hızının etkisinin de nispeten yüksek olarak belirlendiği bu çalışmada, N₂ akış hızı ve bekletme süresinin etkisinin daha az olduğu belirlenmiştir (Lua vd., 2004).

Çeşitli kaynaklardan hazırlanan biyokömürlerin adsorpsiyon potansiyelinin incelendiği çalışmalar, her yıl artış göstermektedir. Toplamda 2019 yılı sonuna kadar 2409 adet bilimsel makale Scopus veri tabanında listelenmiştir. 2012 yılından itibaren çalışmalarda artış olduğu, 2015 yılı itibari ise artış oranının oldukça arttığı görülmektedir (Şekil 4.2). Yalnızca 2019 yılında yapılan çalışma sayısı ise toplam yayın sayısının %28'ini oluşturmaktadır.

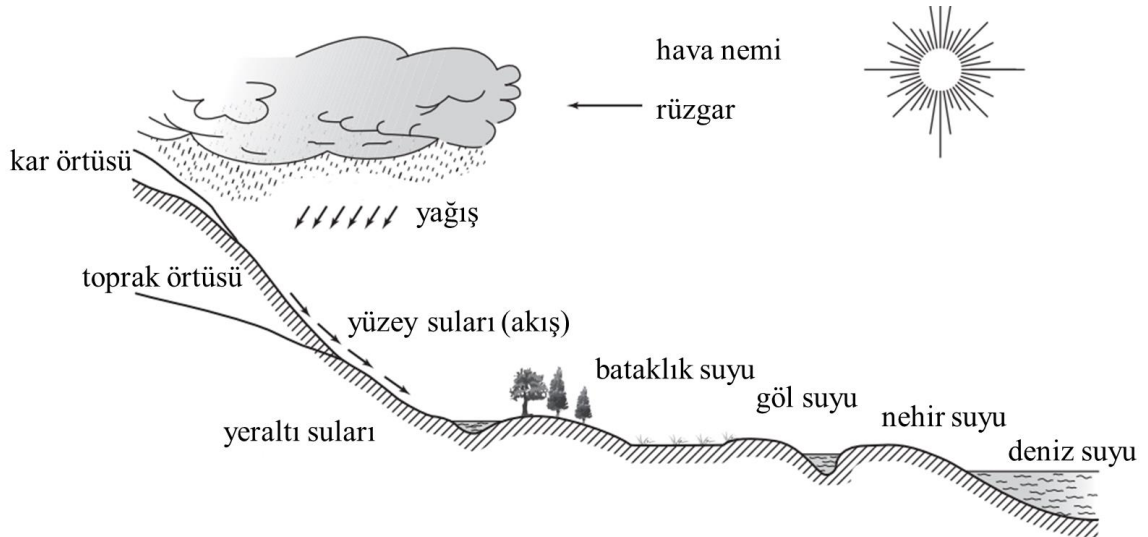


Şekil 4.2. Biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı çalışmaların yıllara göre dağılımı

5. ATIKSULAR

Canlı yaşamının sürdürülebilmesi için su, dünyanın en önemli kaynağıdır. Suyun olmadığı bir yaşam formu mümkün olmadığından, insanoğlu çeşitli gök cisimlerinde yaşam ihtimalinin varlığını su kaynağı bulunup bulunmaması ile bağdaştırmaktadır. Su, pek çok iyonik veya polar maddeyi çözebilen çok iyi bir çözücü olması nedeniyle, besin maddelerinin bitkilere ve hayvanlara taşınmasında etkili bir araçtır. Her yetişkin insan vücudunun %70'inden fazlasını, bitki ve hayvanların ise %50-90'ını su oluşturur. İnsanlarda beynin %95'i, kanın %82'si ve akciğerlerin %90'ı su içerir. Vücudumuzdaki su miktarında %2'lik bir düşüş bile dehidrasyon belirtilerini ortaya çıkarabilir. Susuz geçirilen birkaç gün sonunda ise insan yaşamı sona erer (Sharma vd., 2012).

Dünya'daki su kaynaklarının hidrolik döngü (Şekil 5.1) ile sürekli sabit bir düzeyde kaldığı tahmin edilmektedir. Kara ve denizlerdeki su, buharlaşarak atmosfere karışır ve bulutları oluşturur. Bu da yağmur, kar veya dolu olarak yeryüzüne geri döner. Sonrasında yer altı sularına, nehirlere, akarsulara ve denizlere ulaşır ve tekrar buharlaşarak hidrolik döngüyü oluşturur (Ganoulis, 2009; Sharma vd., 2012).

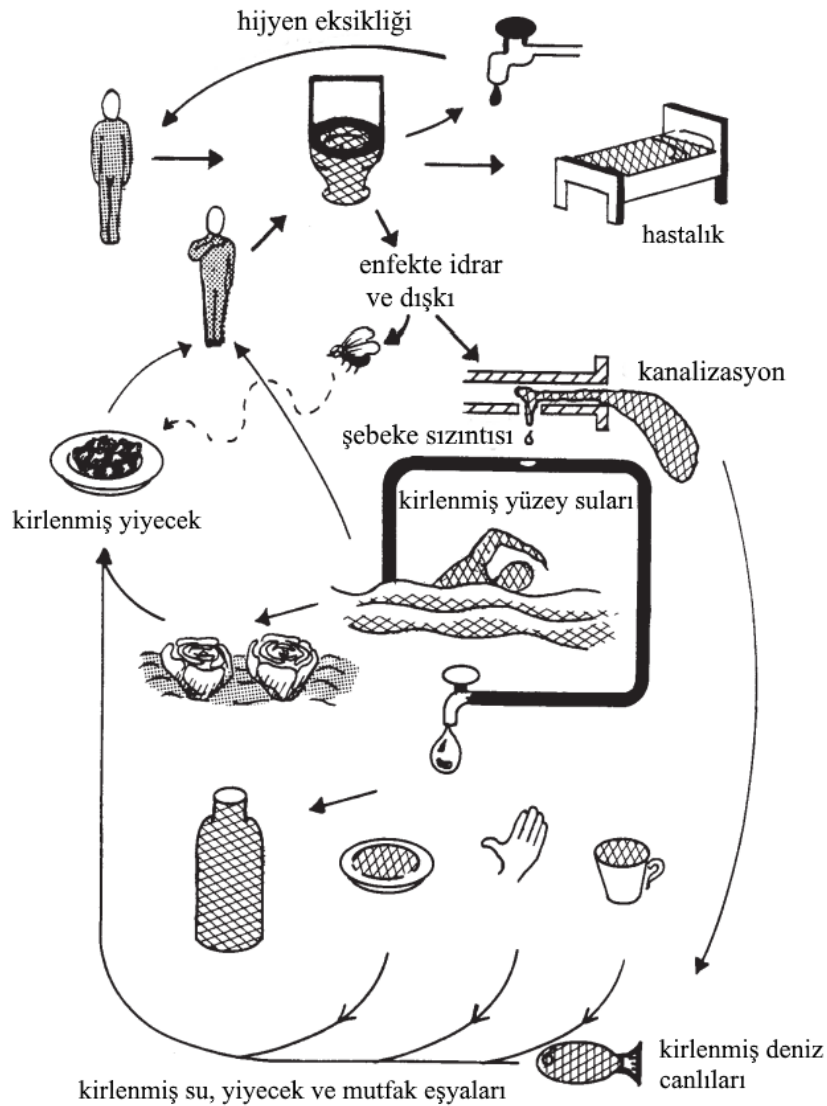


Şekil 5.1. Suyun hidrolik döngüsü (Fair'den, 1971)

Günümüzde su kirliliğinin dünya çapında ve özellikle Avrupa'da en önemli çevre sorunlarından biri olduğu kabul edilmektedir. Gezegenimizde bulunan su miktarı $1,36 \times 10^9$ km³ civarındadır. Bu suyun yaklaşık %97,4'ünü deniz suyu, %1,98'ini buzullar, %0,59'unu yer altı suları, %0,014'ünü tatlı su gölleri ve kalanını da diğer su kaynakları oluşturur (Speidel vd., 1988). Yeryüzünde bu denli bol su bulunmasına rağmen, bu kaynakların yalnızca %1'i insanlar için uygundur. Kullanılabilir suların da üçte birinden fazlası evsel, tarımsal veya endüstriyel kullanım ile harcanmaktadır (Schwarzenbach vd., 2006).

Çevresel/biyolojik kirleticilerin ve dünyadaki insan nüfusunun özellikle 19. ve 20. yüzyıl sonrası artışı ile birlikte, zaten az olan içilebilir su kaynaklarına ulaşım daha da zorlaşmakta ve içme suyu daha da azalmaktadır. Küresel ısınma ile buzullar eriyerek denizlerdeki su seviyelerini yükseltmekte, bu da özellikle kıyı kesimde oturanların evsel kullanım sularına tuzlu su karışmasına ve içilebilir suya ulaşmalarının zorlaşmasına sebep olmaktadır (AWWA, 2010). Evsel atıksular veya fabrika atıksularının tamamen arıtılmadan kanalizasyon sistemine karışması su kirliliğinin başlıca nedenidir. Bu atıksular içerisindeki zararlı bileşenler, temiz içme suyu kaynaklarını da kirletmekte ve bu da çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Kirletilmiş su ile yayılan patojenik organizmalar arasında bakteri, virüs ve parazitler bulunur. Bu tür organizmaların yaydığı enfeksiyonlardan kaynaklanan ishalin, dünya çapında yılda 4-6 milyon ölüme neden olduğu tahmin edilmektedir (UNEP, 1989; Slade ve Ford, 2018). Kirletilmiş su ve bu suya karışan antibiyotik dirençli bakteriler, tüm canlı yaşamına zarar vermektedir. Bu tür enfeksiyonlardan kaynaklanan hastalıkların bulaşma yolları Şekil 5.2'de özetlenmiştir (Abel, 2002).

Tifo; yüksek ateş, kusma ve ishale yol açan bakteriyel bir hastalıktır. Sıklıkla sistemik enfeksiyonlara yol açan bir sindirim sistemi hastalığı olup genellikle su veya yiyeceklere kanalizasyon artıklarındaki bakterilerin karışması sonucu oluşur. Antibiyotik ile tedavi edilmesi halinde nadiren ölüme yol açar. Tedavi edilmemiş vakalarda ise hastaların %12'si ile %30'unun ölümüne neden olmaktadır. Atıkların uygun şekillerde deşarj edildiği gelişmiş ülkelerde tifoya daha az rastlanır. Bunların da büyük kısmı antibiyotik ile tedavi edilmektedir (Abel, 2002). Ancak antibiyotiklerin yaygın kullanımı da bakterilerin direnç kazanmasına sebep olur. Bu nedenle de atıksuların uygun yöntemlerle arıtımı önem arz etmektedir.



Şekil 5.2. Bakteri kaynaklı enfeksiyonların bulaşma yolları

5.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Çoğu yeraltı ve yüzey su kaynakları, kirletici maddeler içerir. Bu kirletici maddelerin türleri ve derişimlerine göre çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. İnsanlar tarafından tüketilebilir su, zararlı organik veya inorganik bileşenler, kimyasallar, radyonüklidler veya hastalığa neden olabilecek organizmalar içermemelidir. İdeal bir içme suyu lezzetli olmalı, bulanıklık, hoş olmayan tat, koku ve renk içermemelidir. Sertliği yüksek olmamalı, mikroorganizma, istenmeyen çözünmüş katı veya gaz (hidrojen sülfür gibi) içermemelidir.

Bütün bu istenmeyen etkilerden atıksuları arıtmak oldukça güçtür. Genellikle içme suyunun sahip olması gereken bir veya birkaç özelliği üzerinde daha az durularak ve maliyet hesabı yapılarak arıtma yöntemine karar verilir. Su kalitesini artırmak, mikroorganizmaları gidermek ve toksik madde seviyesini azaltmak için düzenli olarak kullanılan su arıtma türlerini Amerikan Su İşleri Kurumu'na (American Water Works Association, AWWA) göre aşağıdaki başlıklar halinde gruplamak ve özetlemek mümkündür (AWWA, 2010):

5.1.1. Kimyasal çöktürme

Genellikle filtrasyona yardımcı olmak için yapılan kimyasal çöktürme, çeşitli kimyasal ajanlar kullanılarak çözücü içerisinde çözülmüş veya filtreden geçebilecek boyutta askıda kalmış kirleticilerin giderilmesi için yapılır. Bu yöntemde, soda külü (sodyum karbonat), kostik soda (sodyum hidroksit), kireç (kalsiyum oksit), potasyum permanganat, klor, alüminyum (alüminyum sülfat) ve demir temelli (demir-III-klorür) kimyasallar ile süzme yardımcıları gibi çeşitli bileşenler kullanılır. Çöktürülmüş olan istenmeyen kirletici bileşenler, filtrasyon veya sedimantasyon ile uzaklaştırılır (Cheremisinoff, 2002; AWWA, 2010; Inyang vd., 2016).

5.1.2. Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon, genel olarak suyun içerisinde bulunan partiküllerin bir çöktürme havzasına alınıp bir süre bekletilerek katı partiküllerin ayrılması işlemidir. Bu işlemin yapılabilmesi için de partiküllerin küçük olmaması gerekir. Bu yöntemde genel olarak, bulanıklığı oluşturan kil, mikroorganizmalar, metalik demir ve mangan, adsorpsiyon ile uzaklaştırılan organik maddeler gibi küçük parçacıklar ile çökeltme veya geleneksel filtrasyon gibi işlemler yardımıyla sudan kolayca ayrışabilen daha büyük parçacıklar ayrıştırılır. Sudaki bulanıklığı gidermek için kullanılan yöntemler geleneksel arıtım olarak adlandırılır ve genel olarak aşağıdaki dört adım ile gerçekleştirilir (AWWA, 2010; Verma vd., 2012).

❖ Koagülasyon: Koagülant adı verilen kimyasal maddeler atıksuya eklenir ve hızlıca karıştırılarak küçük taneciklerin biraraya gelmesi ve büyümeleri sağlanır.

- ❖ Flokülasyon: Su içerisindeki kararsız tanecikler yavaşça karıştırılarak flok adı verilen kararlı büyük tanecik haline getirilir. Böylece bu tanecikler kolayca çökebilir formlara dönüşürler.
- ❖ Sedimentasyon: Flokların dibe çökmesi için beklenir
- ❖ Filtrasyon: Temizlenmek istenen su filtreden geçirilerek askıda kalan bütün maddeler sudan uzaklaştırılır.

5.1.3. Sedimentasyon (Çöktürme)

Sedimentasyon, suda bulunan çöktürülebilir katıların yer çekimi etkisi ile uzaklaştırılmasıdır. Kum, kimyasal çökeltiler, floklar ve bunlar gibi diğer kirletici katılar, su yeterince hızlı aktığı sürece süspansiyon halinde suda tutunurlar. Sedimentasyon yöntemi, suyun akış hızının düşürülmesi ile bu tür kirleticilerin çöktürülerek ayrılmasını sağlar. İşlem, sedimentasyon veya çöktürme havuzu/tankı adı verilen dikdörtgen, kare veya yuvarlak bir tankta gerçekleşir. Filtrasyon başta olmak üzere, diğer arıtım yöntemlerinin yükünü azaltan bir ön arıtma yöntemidir. Geleneksel su arıtma işleminde, sedimentasyon genellikle flokülasyon ve filtrasyon arasında bir adım olarak kullanılır (AWWA, 2010).

5.1.4. Filtrasyon (Süzme)

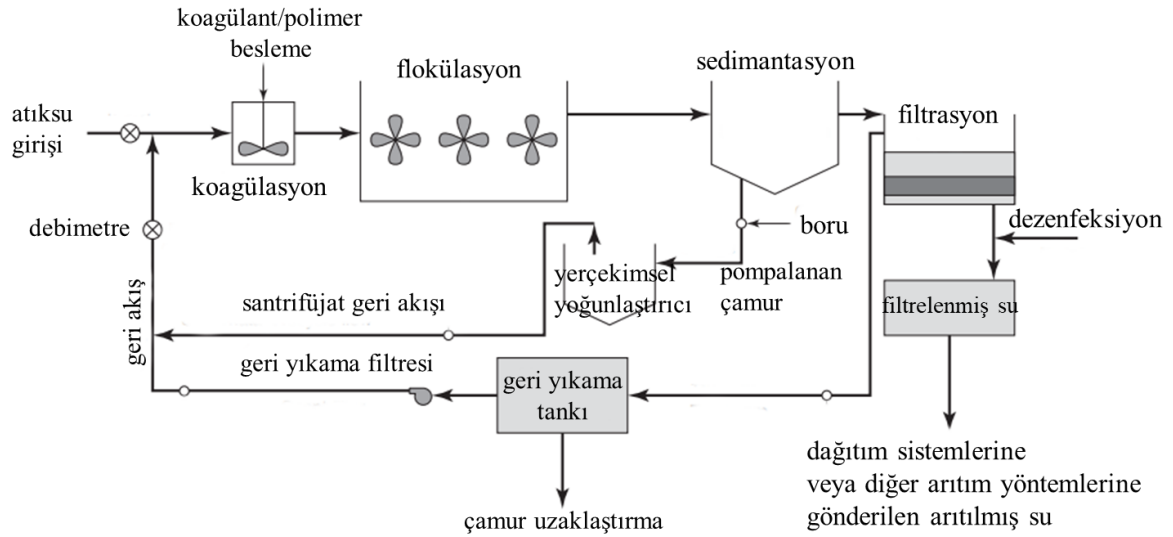
Yüzey suları akarak diğer kontaminasyon kaynaklarına maruz kaldığı için, içinde bulunan katı partiküllerin uzaklaştırılması hem estetik hem de halk sağlığı için gereklidir. Bir süspansiyon, filtre gibi gözenekli bir ortamdan geçtiğinde, katı parçacıklar plakanın bir tarafında toplanırken, süzüntü çıkış bölgesine doğru yönlendirilir (Cheremisinoff, 2002).

Filtrasyon (membran prosesi) teknolojisi, ters ozmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yöntemlerini içeren içme suyu ve atıksu arıtma uygulamalarının ayrılmaz bir parçasıdır. Bu teknolojiler arasında en az kullanılanı, daha büyük por büyüklüklerine sahip mikrofiltrasyondur. Ters ozmoz yönteminde temizlenmek istenen su, yüksek basınç ile birçok kirleticinin geçemediği bir membrandan geçirilir. Ters ozmoz, çok çeşitli kirleticilerin ve tuzların giderilmesinde genel olarak başarılı bir arıtma teknolojisidir (Gupta ve Suhas, 2009).

5.1.5. Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyon, virüsler, bakteriler, mantarlar veya tek hücreli hayvanlar gibi hastalığa neden olan (patojenik) organizmaları yok etmek veya inaktive etmek için kullanılan bir arıtım yöntemidir. Belediye atıksu tesisindeki dezenfeksiyon genellikle kimyasal oksidasyon (klor, kloramin, ozon, klor dioksit ve permanganat gibi çeşitli ajanlar ile) ile yapılır. Dezenfeksiyon, sterilizasyon ile karıştırılmamalıdır. Sterilizasyon tüm canlı mikroorganizmaların uzaklaştırılmasıdır. İçme suyunu tamamen sterilize etmek, işletim maliyetlerini büyük ölçüde arttırırken fazlaca dezenfektan kullanılmasını gerektirir. Bu durumdaki sterilize suyun tadı da genellikle içilebilir olmamaktadır (Gupta ve Suhas, 2009; AWWA, 2010).

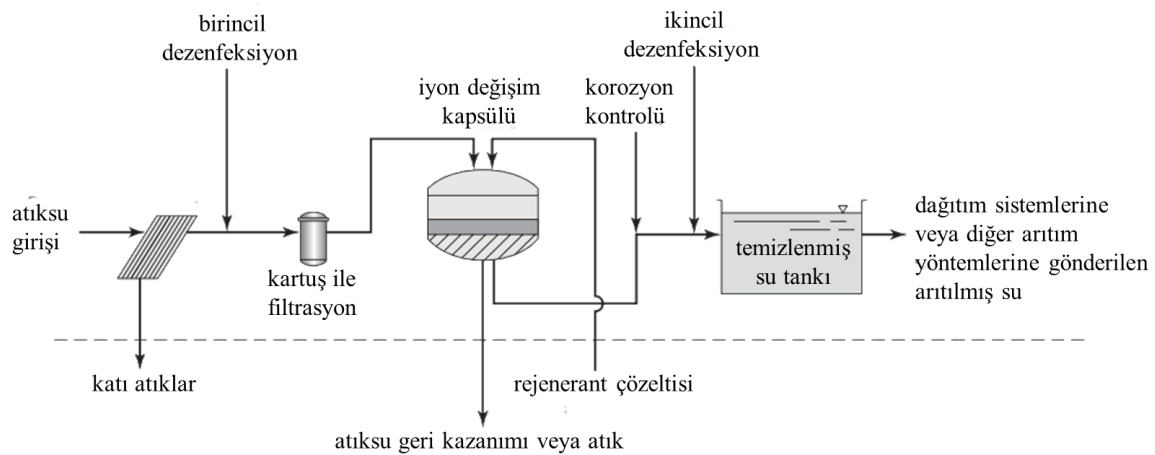
Geleneksel su arıtım tesislerinde; sedimentasyon (ve/veya kimyasal çöktürme), koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon ve dezenfeksiyon işlemleri koordineli olarak kullanılır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Geleneksel su arıtım tesisinin akış diyagramı (Shammas ve Wang'dan, 2015)

5.1.6. İyon değişimi

İyon değişimi genel olarak, çözelti içerisindeki iyonların hareketsiz katı fazda bulunan benzer yüklü iyonlar ile yer değiştirmesidir. İyon değişimi, birçok yönü ile adsorpsiyon ile benzer özellikler taşır (LeVan vd., 2008; Gupta ve Suhas, 2009). Su arıtımında iyon değişimi kalsiyum, magnezyum ve diğer çok değerlikli katyonların sodyum iyonu ile değiştirilerek uzaklaştırılması ile suyun sertliğinin azaltılması şeklinde uygulanır. Arsenik, baryum, radyum, klorür, nitrat, arsenat, selenat, kromat gibi istenmeyen kirleticiler de iyon değişimi ile uzaklaştırılabilir. İyon değişimi işleminin rejenere edilebilir olması oldukça önem arz etmektedir (Clifford, 1999). Tipik bir iyon değişim prosesinin şematik gösterimi aşağıda sunulmuştur (Şekil 5.4).



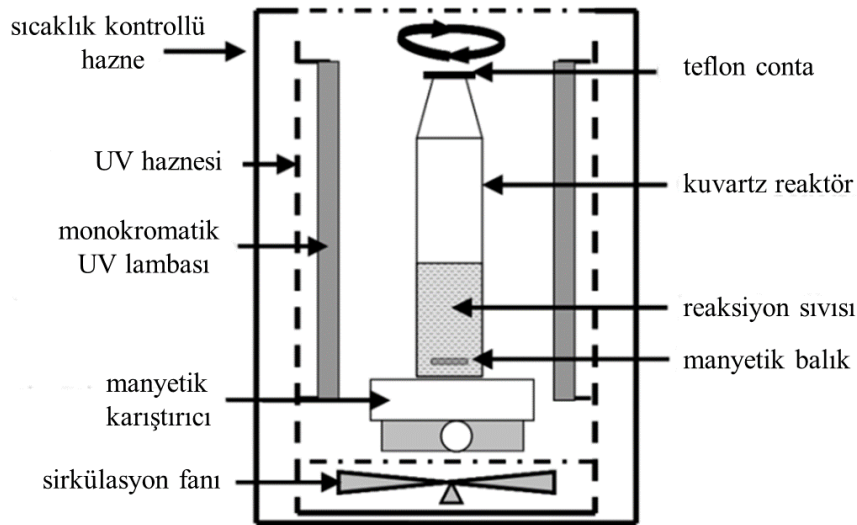
Şekil 5.4. Yeraltı sularının arıtılması için kullanılan bir iyon değişim tesisinin tipik işlemlerinin şematik gösterimi (Shammas ve Wang'dan, 2015)

5.1.7. Havalandırma (Hava ile sıyırma)

Havalandırma, suda çözülmüş gazların (karbon dioksit, hidrojen sülfür, metan vb.), tat ve koku bileşiklerinin ve uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması için su arıtımında kullanılan, belirli durumlarda diğer arıtım yöntemlerine göre daha kullanışlı ve daha uygun ekonomik bir yöntemdir. Bir atıksu tesisinde eğer gerekli ise genellikle ilk basamakta havalandırma yer almaktadır (AWWA, 2010).

5.1.8. Fotokatalitik bozunma

Genellikle heterojen fotokataliz olarak da tanımlanan işlem, belirli dalgaboyundaki ışık ve fotokatalizör ortamında, organik kirleticilerin CO_2 ve H_2O gibi inorganik bileşenlere parçalanarak suyun arıtılması işlemidir. Kirleticilerin UV veya güneş ışığına maruz bırakılması ile hidroksil radikalleri ($\text{OH}\bullet$) üretilmesi sonucu bozunma sağlanır. Fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , WO_3 , ZnO gibi çeşitli yarı iletkenler arasında en sık kullanılanı TiO_2 'dir. Bunun nedeni; TiO_2 'in inert, düşük biyolojik toksisiteye ve çok iyi fotostabiliteye sahip olması ve kolay bulunabilmesidir. Bunlara ek olarak daha önemli özelliği de $\text{OH}\bullet$ radikallerini oluşturabilecek en uygun oksidatif potansiyele sahip olmasıdır (Bhatkhande vd., 2002; Ray ve Lalman, 2011). TiO_2 birçok avantaja sahip olsa da partikül boyutu ve yüzey morfolojisi büyük ölçekli arıtım teknolojilerinde çeşitli problemlere yol açmaktadır (Selen vd., 2018). Fotokatalitik bir reaktörün şematik gösterimi Şekil 5.5'de sunulmuştur (Ray vd., 2009).



Şekil 5.5. Fotokatalitik bir reaktörün şematik gösterimi.

5.1.9. Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon, sedimentasyona alternatif bir yöntem olup, daha küçük tanklar ile daha iyi şekilde suyun arıtılmasını sağlar. Yöntemde hava kabarcıklarının katı partiküllere yapışmasıyla bu partiküllerin yoğunluğu azaltılarak yüzmesi sağlanır ve böylece istenmeyen

partiküller uzaklaştırılmış olur. Dağıtılmış hava flotasyonu, elektrolitik flotasyon ve çözülmüş hava flotasyonu olmak üzere üç ana grubu vardır (Zabel, 1992). Bunlardan çözülmüş hava flotasyonu daha çok su arıtımında kullanılmak ile birlikte diğer ikisi maden proseslerinde kullanılır (Hacıfazlıoğlu, 2007).

5.1.10. Adsorpsiyon

Daha önce yukarıda bahsedilen yöntemlere ek olarak, adsorpsiyon işlemi atıksu arıtımında çevre dostu ve düşük maliyetli özellikleriyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, bir maddenin sıvı veya gaz moleküllerinin yüzeyine tutunduğu bir yöntemdir. Adsorpsiyon hakkında daha detaylı bilgi 6. Bölüm’de verilmiştir.

5.2. Atıksu parametreleri

Atıksu parametrelerini fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür.

5.2.1. Fiziksel parametreler

Suyun lezzetli olması için renk, bulanıklık, tat ve kokudan arındırılmış olmalıdır. Yaz ve kış aylarında çok sıcak veya çok soğuk olmamalı ve iyi havalandırılmalıdır. Askıda, çözünen veya çöken bir katı içermemelidir. Tüm bu parametreler suyun fiziksel özelliklerini oluşturur.

Renk: Çürüyen bitki örtüsünden veya bazı inorganik maddelerden gelen çözülmüş organik bileşenler, suda renklenmeye neden olabilir. Su ayrıca endüstriyel atıklar, doğal demir ve mangan gibi korozyon ürünleriyle de renklenebilir. Rengin kendisi genellikle sağlık açısından bir problem teşkil etmez, sadece estetik olarak güzel olmayan bir görüntüye sebep olur. Bu nedenle, su renkten arındırılmış olmalıdır. ABD ve Kanada’da suyun maksimum renk 15 renk birimine sahip olabileceği belirtilmiştir (Boyd, 2015; Shammass ve Wang, 2015).

Bulanıklık: Suda bulunan toz, kil, ince parçacıklı organik kalıntılar gibi askıda kalmış maddeler bulanıklığı oluşturur. Bulanıklık, yağmur sularının katı partikülleri taşıması, korozyon veya doğal minerallerin aşınmasıyla veya mikroorganizmalardan meydana gelebilir. Bulanıklık nefelometre ile ölçülmekte olup, bir bardak sudaki 5 NTU'dan fazla bulanıklık estetik açıdan istenmeyen bir durumdur (Shammas ve Wang, 2015).

Tat ve koku: Sudaki tat ve koku, yosunlardan veya organik bileşikler, inorganik tuzlar veya çözülmüş gazlar gibi yabancı maddelerden kaynaklanabilir. Tat ve koku veren bu tür maddeler de evsel, tarımsal veya doğal kaynaklardan gelebilir. Suyun hoş olmayan tat veya koku içermemesi gerekir. Tat veya koku için kabul edilen bir standart olmamasına karşın genellikle 3 TON'den düşük olması tavsiye edilmektedir (Shammas ve Wang, 2015; Brusseau vd., 2019).

Sıcaklık: Genel olarak içme suyu olarak tercih edilen sular, dağlık bölgelerden gelen yeralt ve yüzey suları gibi serindir ve sıcaklığı çok fazla değişmez. 10-15°C'deki su, en lezzetli su olarak kabul görmektedir. Sıcaklığın artması, sudaki çözülmüş oksijen miktarını azaltarak biyolojik aktiviteyi de etkiler (Akın, 2006; Shammas ve Wang, 2015).

5.2.2. Kimyasal parametreler

Çeşitli toksik maddeler birçok yolla su kaynaklarına sızabilir. Kimyasal parametreler daha çok su ortamına sızan bu bileşenlerin oluşturduğu belirli bir standartta olması gereken özelliklerdir.

Metalik, katyonik veya anyonik bileşenler: İçme suyunda izin verilen ağır metal ve anyonik bileşenlerin maksimum derişimleri belirli standartlar ile kısıtlanmıştır. Bu oranın üzerinde bileşen bulunduran suyun içilmesi tavsiye edilmemektedir. Her ülkenin kendi standartları (TSE, 2005; TSE, 2013) olduğu gibi, (WHO) gibi örgütler tarafından da standartlar belirlenir (WHO, 2017).

pH ve alkalinite: Su arıtımı için kimyasal çökeltme ve koagülasyon işleminde pH'ın belirli bir seviyede olması gerekir. Alkalinite bikarbonat, karbonat veya hidroksit

anyonlarının suya eklenmesi ile sağlanır. Suyun doğal ortamındaki pH değeri genellikle 5,5-9,0 arasında değişir. Tüketim amaçlı kullanılan suyun sahip olması gereken pH değeri TSE'ye göre 6,5-9,5, WHO'ya göre ise 6,5-8,5 arasında olmalıdır (TSE, 2005; WHO, 2017).

Sertlik: Sert su, sabun ve deterjanların temizlemesini zorlaştırır ve fazlaca kullanılmasına yol açarak, hem masrafa hem de deterjan artıklarına sebep olur. Ayrıca çaydanlık, su ısıtıcısı gibi ısıtılan mutfak aletlerinin dibinde katı partiküllerin birikmesine sebep olur. Sudaki sertliğe sodyum ve magnezyum tuzları sebep olur. Geçici (karbonat) ve kalıcı (klorür, sülfat ve nitrat) sertlik olmak üzere iki türü vardır. Geçici sertlik; ısıtılarak uzaklaştırılabilir, ancak kalıcı sertlik ısıtma ile giderilemez. 10-20 Fransız sertliği derecesinden daha büyük sular, sert su olarak kabul edilir (Shammas ve Wang, 2015; Quattrini vd., 2016).

İletkenlik ve toplam çözülmüş katı madde miktarı (TDS): Doğal sudaki TDS, çözünür inorganik mineral bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Normal yüzey sularındaki TDS derişimi genellikle 200 mg/L'den azdır. Suyun özgül iletkenliği veya elektriksel iletkenliği doğrusal olarak TDS ile ilgilidir. Suda iyonik halde bulunan katı maddeler iletkenliği artırır.

Çözülmüş oksijen miktarı (ÇO): Deniz canlılarının hayatta kalması için suyun yeterli oksijen içerip içermediğinin ölçüsüdür. Genel olarak, çoğu deniz faunası, ÇO'nun yaklaşık 4-5 mg/ L'nin altına düştüğü sularda yaşamaz (Ganoulis, 2009). Atmosferin %20'si oksijen ile kaplıdır, ancak bunun yalnızca çok az bir kısmı suda çözünür. Oksijenin suda çözünürlüğü de sıcaklık ve çözülmüş tuzun artması ile daha da azalır (Hazeltine, 2003). Oksijen çözünürlüğü, Henry yasasına göre (Bir sıvıdaki bir gazın kısmi basıncı, gazın sıvının üzerindeki kısmi basıncına eşittir) hesaplanır. Dolayısıyla da ÇO derişimi atmosferik basınca göre değişir (Popek, 2018).

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ): KOİ, organik içeriğin kimyasal oksidasyonu sırasında tüketilen oksijen miktarıdır. Genellikle suyun içindeki biyolojik olarak parçalanabilen ve parçalanamayan tüm bileşiklerin miktarını dolaylı olarak belirlemek için kullanılır. Bu da suyun kirlilik derecesinin bir göstergesidir (Islam vd., 2019). Sudaki

organik kirlenmelerin giderilmesi için asidik ortamda Ag_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak ortamdaki karbon içerikli bileşenler CO_2 ve H_2O formuna, azotlu bileşikler de NH_3 formuna dönüştürülür (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997; Vyrides ve Stuckey, 2009).

Biyolojik (biyokimyasal) oksijen ihtiyacı (BOİ): BOİ, mikroorganizmalar tarafından, sudaki organik maddeleri ayrıştırılması için tüketilen çözünmüş oksijen miktarının ölçüsüdür. Bu da dolaylı olarak su içerisindeki organik karbon miktarını göstermektedir. 5 mg/L'den büyük BOİ değerleri suyun düşük kaliteli, 100 mg/L'den büyük BOİ değerleri ise çok düşük kaliteli olduğunu gösterir (Boyd, 2015; Peake vd., 2016).

5.2.3. Biyolojik parametreler

Bakteriler, protozoalar, solucanlar, virüsler ve mantarlar olmak üzere 5 çeşit hastalık üreten organizma türü vardır. Bu tür mikroorganizmaların sayısının hesaplanması için çeşitli biyolojik tayinler yapılır. Yüzey ve yeraltı sularında hastalığa neden olan patojenlerin bulunması ishale, kramplara, bulantıya, baş ağrısına veya diğer semptomlara neden olabilir. Bu nedenle; sudaki bu tür patojenlerin bulaşmasını önlemek veya bunları uzaklaştırmak oldukça önemlidir.

Koliform bakteriler suda doğal olarak bulunurlar. Kendi içlerinde hastalığa neden olmayan bu bakteriler, potansiyel olarak zararlı diğer bakterilerin bulunup bulunmadığının araştırılması için kullanılır. Kentsel kanalizasyon atık sularından kaynaklanan kirliliğin göstergesidirler (Ganoulis, 2009; Shammas ve Wang, 2015).

Heterotrofik plaka sayısı (HPC), sağlığa zararlı bir etkisi olmayan, bakteri çeşitlerinin ölçülmesi için kullanılan analitik bir yöntemdir. Bu test patojen olan veya olmayan bakterileri ayıramaz, toplam bakteri sayısının bulunmasını sağlar. ABD'de içme suyunda mililitre HPC başına 500 bakteri kolonisi yasal sınır olarak kabul edilmiştir.

6. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir materyalin yüzeyinde, gaz veya sıvı karışımının içindeki kirleticilerin tutunmasıdır. Bu yöntemde adsorbanın yüzeyinde moleküllerin, iyonların veya atomların biriktiği bir film tabakası oluşur (Tosun Satır vd., 2019). Proseste adsorban olarak biyokütle kullanıldığında süreç biyosorpsiyon adını da alabilmektedir (Akar vd., 2014). Bu yöntem, bir katı veya sıvının içine kirleticilerin dağıldığı absorpsiyon ile karıştırılmamalıdır. Sorpsiyon; adsorpsiyon, absorpsiyon ve biyosorpsiyon proseslerinin üçünü de kapsar. Desorpsiyon terimi ise, tutunan adsorbat adı verilen kirleticilerin çözelti fazına geri alınmasıdır (Shammas ve Wang, 2015).

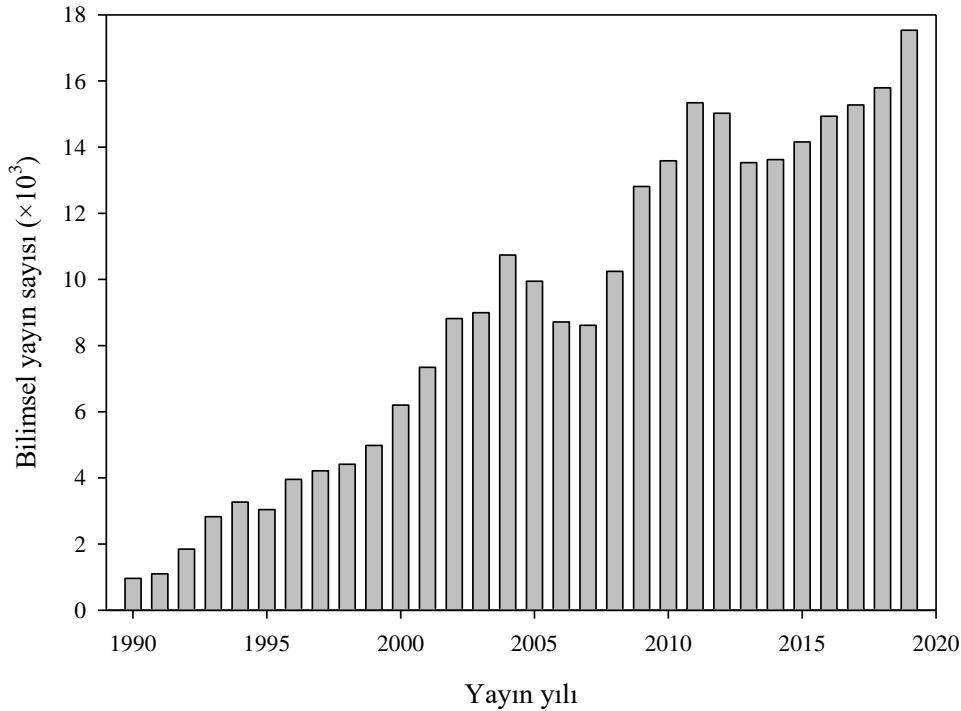
6.1. Adsorpsiyonun Tarihçesi

Gözenekli karbon üzerine adsorpsiyon ile suyun arıtılması, M.Ö. 1500'lü yıllarda antik Mısırlılar, sonrasında da Hipokrat ve Gaius Plinius Secundus tarafından daha çok tıbbi amaçlar için kullanılmıştır. Bilimsel makalelerde ise ilk kez Carl Wilhelm Scheele tarafından 1773 yılında odun kömürüne gaz adsorpsiyonu şeklinde yer almıştır. Bundan birkaç yıl sonra ise, aktif karbonlar şeker endüstrisinde renksizleştirici olarak kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon terimi ilk defa 1881 yılında Heinrich Kayser tarafından kullanılmıştır. 1900'lü yılların başında renk giderimi amaçlı birçok fabrikanın kurulması ile aktif karbonlar yaygınlaşmaya başlamıştır. I. Dünya Savaşı sırasında aktif karbonlar zararlı gaz ve buharlardan korunmak için gaz maskelerinde kullanılmıştır (Gupta ve Suhas, 2009; Artmann vd., 2018). 1990'lı yıllar itibari ile de adsorpsiyon ile atıksu giderim çalışmaları hız kazanmış ve bilimsel veri tabanlarına göre her geçen yıl bu çalışmaların sayısının arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.1).

6.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler adsorpsiyon performansını da etkilemektedir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında öncelikli olarak en uygun şartlar belirlenmelidir. Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin başında pH, adsorban miktarı ve karıştırma süresi gelir.

Diğer şartlar ise çözelti ortamının sıcaklığı, karıştırma hızı, adsorplanan kirleticinin başlangıç derişimi, adsorbanın tanecik boyutu ve iyonik şiddettir. Bu faktörler aşağıda kısaca açıklanmıştır.



Şekil 6.1. Adsorpsiyon ile ilgili bilimsel yayınların yıllara göre dağılımı.

6.2.1. Adsorpsiyona pH'ın etkisi

pH, adsorbanın yüzey yükünü değiştirmesi nedeniyle adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. pH düştükçe adsorban yüzeyi protonlanarak pozitif yüklenir. Bu durumda, anyonik kirleticiler adsorbanın pozitif yüklenmiş bölgeleri ile elektrostatik etkileşime girerek adsorbe olurlar. Yüksek pH değerlerinde de, tam tersi durum oluşur ve katyonik kirleticiler için elektrostatik etkileşim artar. pH, ayrıca birden fazla asitlik sabiti olan moleküllerin fonksiyonel gruplarının dizilimini değiştirebilir. Katyonik ve anyonik kirleticilerin giderilmesinde elektrostatik etkinin artırılması amacıyla, anyonik (Akar vd., 2014; Lee vd., 2018) ve katyonik (Özcan vd., 2007; Akar vd., 2019) yüzey aktif madde ile modifikasyon yöntemleri araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, genellikle katyonik kirleticilerin bazik koşullarda, anyonik kirleticilerin ise asidik koşullarda daha iyi adsorpsiyon performansı gösterdiği belirtilmiştir.

6.2.2. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarı, adsorpsiyonu etkileyen bir diğer önemli faktördür. Adsorban miktarının artmasıyla bağlayıcı bölgelerin sayısı ve adsorbanın yüzey alanı artar. Böylece, adsorbanın adsorpsiyon performansı genellikle artarken birim kütle başına adsorpsiyon (adsorpsiyon kapasitesi) genellikle azalır (Iftekhar vd., 2018). Adsorban miktarının artışının etkisi düşük adsorban miktarlarında henüz doymamış bölgelerin fazla olması nedeniyle oldukça etkili olurken, adsorban miktarı arttıkça bu etki sınırlı kalabilmektedir. Adsorban miktarının gereğinden fazla olması durumunda ise bağlayıcı bölgeler ve sorbat arasındaki dengenin kurulması sebebiyle adsorban miktarının artışı adsorpsiyon performansına daha fazla olumlu etki göstermemektedir (Sahu ve Singh, 2019).

6.2.3. Adsorpsiyona ortam sıcaklığının etkisi

Diğer etkenlere kıyasla sıcaklığın değişmesi, adsorpsiyonu daha az etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklar, genellikle artan yüzey aktivitesi ve çözünen maddenin kinetik enerjisinin artması nedeniyle adsorpsiyonu artırabilmektedir. Ancak, sıcaklığın çok fazla artması adsorbanın yapısını bozabilir. Ayrıca çözünürlük ve buhar basıncı değişikliği nedeniyle de, sıcaklık adsorpsiyona etki edebilir (Bailey ve White, 1970). Adsorpsiyon performansının sıcaklık ile artması, sürecin doğasının endotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklık, başlangıç kirletici derişimi arttıkça daha etkili bir faktör olabilmektedir (Aksu ve Çağatay, 2006). Bazı adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik doğası nedeniyle, sıcaklığın artması adsorpsiyon performansını olumsuz etkilemektedir. Adsorpsiyonun sıcaklıktan çok fazla etkilenmemesi daha çok istenen bir durumdur (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

6.2.4. Adsorpsiyona karıştırma süresinin ve hızının etkisi

Temas süresi adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkiler. Karıştırma, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi hızlandırdığından, karıştırma süresi arttıkça adsorpsiyon performansı da genellikle belirli bir süreye kadar artar. Bu süre sonrasında ise, adsorbanın tüm yüzeyi adsorbat tanecikleri ile dolduğundan, daha fazla adsorbat bu bölgelere bağlanamaz. Bu nedenle de, adsorpsiyon dengeye ulaşır.

Bazı durumlarda film difüzyonu adsorpsiyon süresini etkileyebilir. Bu etki özellikle düşük çalkalama hızında kendini gösterebilir. Bu durumda, film difüzyonu hız belirleyici basamak olup, sınır tabakası direnci oluşturarak adsorplanan kirletici miktarını etkileyebilir (Evans vd., 2002). Bu etki, genellikle yüksek çalkalama hızında daha az görülür. Bu durumda sınır tabakası oldukça incelendiği için, suda çözünmüş kirleticinin sınır tabakasından yayılması hızlanarak adsorpsiyon performansı artar (Shen ve Duvnjak, 2005).

6.2.5. Adsorpsiyona kirleticinin başlangıç derişiminin etkisi

Genellikle, kirletici derişimindeki artış daha yüksek miktarda kirleticinin sorpsiyonu ile sonuçlanır. Bu durum, adsorpsiyon kapasitesini artırmakla beraber, genellikle adsorpsiyon yüzde verimini düşürmektedir. Kirletici derişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkis incelendiğinde mümkün olabilecek en yüksek kirletici derişimi ile denemeler yapmak, adsorbanın maksimum doygunluk kapasitesinin belirlenmesi için önem arz etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Sahu ve Singh, 2019).

6.2.6. Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi

Çözeltide bulunan ve katı yüzeye adsorplanmak üzere hedef kirletici ile yarış halinde olan iyonların varlığı, adsorpsiyonu genellikle etkilemektedir (Zhang vd., 2016). Çözelti içerisindeki kirletici ile adsorban yüzeyi temas halinde iken, aralarındaki elektrostatik etkileşim nedeniyle elektriksel bir çift tabaka ile çevrenirler. Bundan dolayı, iyonik şiddetin artması adsorpsiyonu azaltır (Dönmez ve Aksu, 2002). Klorür gibi bazı inorganik iyonlar, bazı katyonik iyonlar ile kompleks oluşturarak adsorpsiyonu etkileyebilmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

6.2.7. Adsorpsiyona tanecik boyutunun etkisi

Adsorbanın tanecik boyutu da adsorpsiyonu etkileyen etmenlerden birisidir. Küçük boyutlu tanecikler genellikle daha büyük yüzey alanına sahiptir. Bu durum yüzeyde adsorplanan adsorban miktarını artırmak ile birlikte, daha kısa sürede adsorpsiyon dengesine ulaşılmasını sağlar (Chu ve Chen, 2002). Taneciklerin çok fazla küçülmesi ise adsorbanın

mekanik kararlılığını düşürüp, sürekli sistem çalışmalarında kolonun tıkanmasına ve rejenerasyon aşamasında sorunlara neden olabilmektedir. Bu sebeple, tanecik boyutunun ideal bir seviyede tutulması önem arz etmektedir (Volesky, 2001; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Park vd., 2010).

6.2.8. Adsorpsiyona yüzey alanının ve gözenek büyüklüğünün etkisi

Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için mevcut olan kısmı olarak tanımlanabilir (Kuila ve Prasad, 2013). Adsorpsiyon, yüzey ile ilgili olan bir terim olduğundan, adsorpsiyon performansı da doğrudan yüzey alanı ile ilişkilidir. Tanecik büyüklüğü küçültülmüş (yüzey alanı genişletilmiş) ve gözenekleri çokça olan katı bir adsorbanın birim kütlesi başına adsorpsiyon miktarı daha fazladır. Biyokömür ve aktif karbonlar gibi gözenekli yapılar öğütüldüklerinde, parçalanmadan kaynaklanan yeni gözenekler açılarak, adsorpsiyon performansı artırılabilir. Bölüm 2’de yer alan Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3 incelendiğinde genellikle yüzey alanı daha büyük adsorbanların daha iyi performans gösterdiklerini söylemek mümkündür. Katı adsorbanların birçoğu, farklı boyut ve şekillerde gözenekli yapıya sahiptir (Sahu ve Singh, 2019).

Adsorbanın yüzey alanı adsorpsiyon performansının değerlendirilmesi açısından tek başına bir gösterge olarak düşünülemez. Bazı durumlarda (kirleticinin cinsine göre), yüzey alanı daha küçük olmasına rağmen, adsorbanın ortalama gözenek büyüklüğü ile makro veya mikro gözeneklerin alanı daha önemli olabilmektedir (Wang vd., 2017). Adsorpsiyon çalışmaları açısından toplam gözeneklilik genellikle üç gruba ayrılır. IUPAC’a göre göre 2 nm’den daha küçük gözenekler mikro gözenek, 2-50 nm aralığındaki gözenekler mezo gözenek, 50 nm’den büyük olanlar ise makro gözenekler olarak gruplandırılır (Everett, 1972).

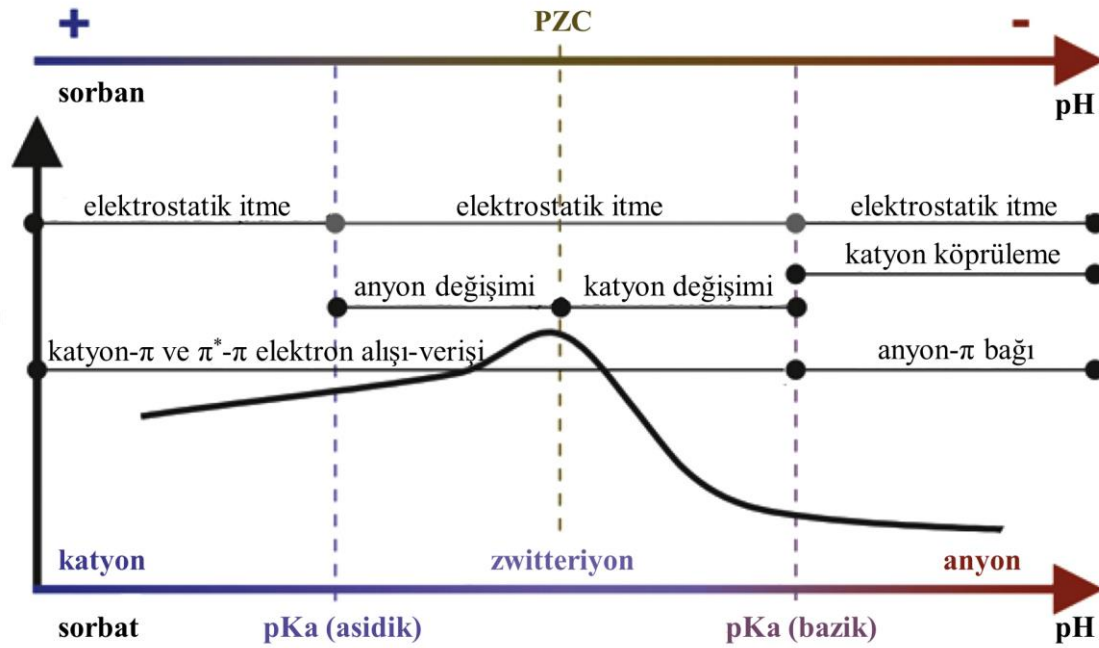
6.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Biyokömür, karbon nanotüp ve aktif karbon gibi yüksek oranda karbon içeren adsorbanlar üzerinde, iyonlaşabilir organik (ilaçlar, mikotoksinler ve pestisitler gibi) bileşenlerin (İOB) adsorpsiyonu çeşitli mekanizmalar ile ilerleyebilir. Bunlar (i) Van der

Waals (ii) H-bağı, (iii) elektron alış-verişi, (iv) elektrostatik etkileşim, (v) iyon değişimi, (vi) Lewis asit-baz reaksiyonları, (vii) kovalent bağ (viii) tanecik içi ve film difüzyonu ve (ix) kompleksleşme şeklinde sıralanabilir (Vijayaraghavan ve Yun, 2007; Kah vd., 2017). Ayrıca, genel fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ayrı gruba da ayrılabilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri Çizelge 6.1’de sunulmuştur (Kecili ve Hussain, 2018; Sahu ve Singh, 2019). Bununla birlikte birçok İOB, karbonlaştırılmış yüzey ile etkileşime girebilen çok sayıda fonksiyonel bölgeye sahiptir. Aynı şekilde biyokömür başta olmak üzere karbonlu bileşikler de fonksiyonel bağlayıcı bölgelere sahiptir. Bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanmasını zorlaştırmaktadır (Kah vd., 2017).

CIP, SDZ ve TC gibi zwitteriyonik moleküller tipik olarak bir asidik ve bir bazik grup içerir. En küçük pK_a değerinden daha küçük pH’larda katyonik, en büyük pK_a değerinden daha büyük pH’larda ise anyonik özellik gösterirler. İki pK_a değeri arasında ise her iki grubun özellikleri de gözlenir.

Sulu çözeltideki türlerin sadece proton ve hidroksit iyonları olduğu bir çözeltide, bir adsorbanın sıfır net proton yükü (PZNPC) noktası, yüzeyinde pozitif ve negatif yüklü fonksiyonel grupların eşit olduğu pH değeridir (Hao vd., 2018). Sıfır yük noktası (PZC), başka iyonları da içerebilen taneciklerin toplam net (iç ve dış) yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeridir. İzoelektrik nokta (IEP) ise, çözelti ortamındaki adsorbanın net dış yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeridir (Menéndez vd., 1995). IEP, zeta potansiyeli ölçümleri ile bulunabilir. Literatürde PZC ve IEP kavramları genellikle birbirlerinin yerine kullanılmaktadır. Adsorbanın net yükünün belirlenmesi, yüke dayalı etkileşim mekanizmalarının belirlenmesini sağlar (Kah vd., 2017). Zwitteriyonik adsorbanların İOB ile muhtemel etkileşimleri Şekil 6.2’de özetlenmiştir.



Şekil 6.2. Ortam pH'ına göre İOB'ler ile muhtemel etkileşim türleri (Kah vd.'den, 2017).

Çizelge 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşim gibi zayıf kuvvetler söz konusudur.	Adsorban yüzeyi ve kirleticiler arasında kimyasal bağlar (e^- transferi) söz konusudur.
Tekli veya çoklu katmanlar oluşabilir.	Tek katman oluşur.
Belirli bir kirletici için seçici değildir.	Belirli bir kirletici için seçici olabilir.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Hızlıdır.	Daha yavaştır.
Düşük aktivasyon enerjisi gereklidir.	Yüksek aktivasyon enerjisi gereklidir.
Genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır.	Genellikle yüksek sıcaklıkta gözlenir.

6.4. Adsorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Son zamanlarda, atık sudaki kirlilik seviyelerini azaltmak için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin çeşitli avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte (Ahmed ve Ahmaruzzaman, 2016), adsorpsiyon etkili, basit, çevre dostu ve kolay uygulanabilirlik özellikleri açısından bu yöntemler arasında öne çıkmaktadır. Bunlara ek olarak, ortamın asitliği veya bazlığı tersine döndürülerek rejenerasyon yapılabilmesi

nedeniyle genellikle tersinirdir. Yüksek oranda atık çamur oluşumu söz konusu değildir ve genellikle yüksek enerji gerektirmeyen ekonomik bir yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Akar ve Uysal, 2010; Ahmed ve Ahmaruzzaman, 2016; Piccin vd., 2017; Hamidreza ve Gomaa, 2019; Xiang vd., 2019):

Avantajları:

- ❖ Adsorban olarak kullanılan materyal, genellikle ekonomik değeri olmayan atıklardan elde edildiğinden, maliyeti düşük bir yöntemdir.
- ❖ Koagülasyon, flokülasyon ve filtrasyon gibi yöntemlere göre daha az atık çamur oluşması nedeniyle çevre dostu bir yöntemdir.
- ❖ Kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Ön arıtma da dâhil, atıksu arıtım yöntemlerinin her aşamasında kullanılabilir.
- ❖ Genellikle uygun bir rejenerasyon ajanı kullanıldığında giderilen kirletici desorpsiyonla geri kazandırılabilir. Tersinirdir. Bu özelliği ile altın ve gümüş gibi değerli metaller de ekonomiye geri kazandırılabilir.
- ❖ Çok düşük derişimlerde bile kirletici ve toksik etkileri olan kirleticiler, geleneksel yöntemler ile uzaklaştırılmazlar. Ancak adsorpsiyon, düşük derişimdeki kirleticiler için de uygulanabilir.
- ❖ Genellikle yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaz.
- ❖ Kirletici madde giderimi, genellikle hızlıdır ve verimliliği yüksektir.
- ❖ Süreç matematiksel eşitlikler kullanılarak incebebilir.

Dezavantajları:

- ❖ Ortamdaki tüm kirleticilerin birden giderimi yapılabildiğinden, genellikle seçiciliği düşüktür. Ancak çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanarak adsorbana seçicilik kazandırılabilir.
- ❖ Adsorpsiyon sonrası elde edilen kirletici yüklenmiş adsorbanın çevreden uzaklaştırılması gerekir. Ancak bu adsorbanın rejenerasyon potansiyeli varsa tekrar tekrar kullanılabilir.
- ❖ pH, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi dış etkenlere kısmen bağımlıdır.

6.5. Adsorpsiyon Verimi

Adsorban-kirletici denge sisteminde, adsorplanan kirletici (antibiyotik, pestisit, boyarmadde, ağır metal gibi) derişiminin (C_d , mg/L), başlangıç kirletici derişimine (C_0 , mg/L) oranına “adsorpsiyon verimi” denir ve Eşitlik 6.1 ile ifade edilebilir:

$$\text{Adsorpsiyon verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100 \quad (6.1)$$

6.6. Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorban-kirletici denge sisteminde, adsorbanın birim kütlesi (m , g) başına adsorplanan kirletici miktarına “adsorpsiyon kapasitesi (q , mg/g)” denir. Dengedeki katı-sıvı süspansiyon sisteminin, kirletici madde tutabilme kapasitesinin ölçüsüdür. Başlangıç kirletici derişimi (C_0 , mg/L) ile dengedeki kirletici derişimi (C_d , mg/L) arasındaki farka, çözelti hacmine (V , L) ve kullanılan adsorbanın kütlesine (m , g) bağımlıdır. Eşitlik 6.2 ile ifade edilebilir.

$$q = \frac{C_0 - C_d}{m} \times V \quad (6.2)$$

6.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesi kinetik ve denge davranışları ile incelenebilir. Adsorbatın katı-çözelti arayüzüne (adsorban) taşınması ve adsorbatın adsorban yüzeyine tutturulması (yüzeydeki fizyokimyasal etkileşimin oranı) adsorbatın adsorpsiyon oranını, dolayısıyla da prosesin kinetiğini belirler (Kavitha ve Namasivayam, 2007). Adsorpsiyon süreçlerinin kinetiğini açıklamak için birçok matematiksel model çıkartılmıştır. Yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve tanecik içi difüzyon denklemleri organik kirleticilerin adsorpsiyon sürecinin incelenmesi için yaygın olarak kullanılırlar. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir sahibi olmak mümkündür. Kütle transferi, tanecik içi difüzyon, film difüzyon veya yüzey difüzyonu

adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak veya basamaklardır (Qiu vd., 2009; Sahu ve Singh, 2019).

6.7.1. Yalancı-birinci-dereceden reaksiyon kinetiği modeli

Sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinin katı yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini matematiksel olarak tanımlamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. 1898'de Lagergren, oksalik asit ve malonik asidin kömür üzerine adsorpsiyonu için birinci derece hız denklemini geliştirmiştir (Lagergren, 1898). Katı maddenin sorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik denkleminin çözelti derişiminden ayırt edilmesi için Lagergren'in birinci derece hız denklemine yalancı-birinci-derece denilmektedir. Bu denklem, adsorban yüzeyindeki boşlukların sayısı ile adsorpsiyon hızının doğru orantılı olduğunu ifade etmektedir (Ho, 2004). Bu denklemin adsorpsiyona uygulanması ise ilk kez Trivedi ve arkadaşları tarafından (Trivedi vd., 1973) kalsiyum silikat üzerine adsorpsiyon amacıyla kullanılmıştır. Son yıllarda ise ağır metal, boyarmadde veya mikro kirleticilerin adsorpsiyon sürecinin izlenmesi için sıklıkla kullanılmaktadır. Yalancı-birinci-dereceden (Y1D) kinetik modeli Eşitlik 6.3 ile ifade edilmektedir.

$$q_t = q_d \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (6.3)$$

Eşitlik 6.3'de t 'ye karşı q_t eğrisi kullanılarak k_1 ve q_d elde edilir. Bu eşitlikten türetilen doğrusallaştırılmış Y1D kinetik modeli ise Eşitlik 6.4 ile ifade edilebilir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 \cdot t \quad (6.4)$$

Her iki eşitlikte de q_d ve q_t sırasıyla dengedeki ve belirli bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesini (mg adsorbat/g adsorban), t zamanı (dk), k_1 ise birinci dereceden hız sabitini (1/dk) ifade etmektedir. $\ln(q_d - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi hız sabitini vermek ile birlikte, doğrunun kesiminden de denge kapasitesi hesaplanabilir.

6.7.2. Yalancı-ikinci-dereceden reaksiyon kinetiği modeli

Blanchard vd., zeoliti adsorban olarak kullandıkları bir çalışmada geliştirilen ikinci-dereceden-hız denklemi, sulu çözeltilerden adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde en sık kullanılan yöntemlerdendir. Sonraki yıllarda ise Ho ve McKay denklemi düzenleyerek uygulanabilirliğini kolaylaştırmıştır. Yalancı-ikinci-dereceden (Y2D) kinetik modeli, adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyinde kalan bağlayıcı bölgelerin sayısının karesi ile orantılı olduğunu gösterir. Bu kinetik modeline uyan adsorpsiyon proseslerinde, hız belirleyici mekanizmalardan birinin kemisorpsiyon olduğu söylenebilir. Y2D kinetik modeli Eşitlik 6.5 ile ifade edilebilir (Blanchard vd., 1984; Ho ve McKay, 1999).

$$q_t = \left(\frac{k_2 \cdot q_d^2}{1 + k_2 \cdot q_d^2 \cdot t} \right) \quad (6.5)$$

Eşitlik 6.5’de t ’ye karşı q_t eğrisi kullanılarak k_2 ve q_d elde edilir. Bu eşitlikten türetilen doğrusallaştırılmış Y2D kinetik modeli ise Eşitlik 6.6 ile ifade edilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (6.6)$$

Her iki eşitlikte de, q_d ve q_t sırasıyla dengedeki ve belirli bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesini (mg adsorbat/g adsorban), t zamanı (dk), k_2 ise ikinci dereceden hız sabitini (g/mg·dk) ifade etmektedir. t/q_t ’ye karşı t grafiği çizildiğinde, doğrunun eğiminden q_d , kesim noktasından da k_2 ve h (başlangıç adsorpsiyon hızı, mg kirletici/g sorban·dk) hesaplanabilir. h , Eşitlik 6.7 kullanılarak bulunabilir.

$$h = k_2 \cdot q_d^2 \quad (6.7)$$

6.7.3. Elovich kinetik modeli

Adsorpsiyonun kemisorpsiyon doğasını daha iyi anlamak için 1934 yılında Zeldowitsch tarafından geliştirilen (Zeldowitsch, 1934) Elovich modeli de uygulanabilir. Zeldowitsch bu modeli karbon monoksitin mangan dioksit üzerindeki adsorpsiyon oranını

belirlemek için kullanmıştır. Bu model, bir sistemin kütle ve yüzey difüzyonu ile aktivasyonu ve deaktivasyon enerjisini tahmin etmeye yardımcı olur. Model ilk olarak, gazın heterojen yüzeye adsorpsiyonunda kullanılsa da atıksu giderim proseslerinde de uygulanabilir bir modeldir. Eşitlik 6.8 ile ifade edilebilir (Ho, 2006; Kajjumba vd., 2018; López-Luna vd., 2019).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (6.8)$$

Eşitlik 6.8'de q_t , herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarını (mg/g), α , başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk) ve β aktivasyon enerjisi, yüzey boşluklarının dolması ve desorpsiyon ile ilgili (g/mg) bir katsayıdır. t ise karıştırma zamanıdır (dk). t 'ye karşı q_t eğrisi kullanılarak diğer katsayılar elde edilir. Chien ve Clayton bu eşitliği çeşitli kabuller ile daha basit hale getirilmiş ve Eşitlik 6.9'u elde etmiştir (Chien ve Clayton, 1980).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad (6.9)$$

q_t 'ye karşı $\ln(t)$ 'nin doğrusal kalibrasyon eğrisi kullanılarak α ve β katsayıları bulunabilir. Elovich kinetik eşitliği de, son yıllarda sulu çözeltilerden kirletici adsorpsiyonunu tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır (López-Luna vd., 2019; Gulen ve Demircivi, 2020; Wang vd., 2020).

6.7.4. Film difüzyon modeli

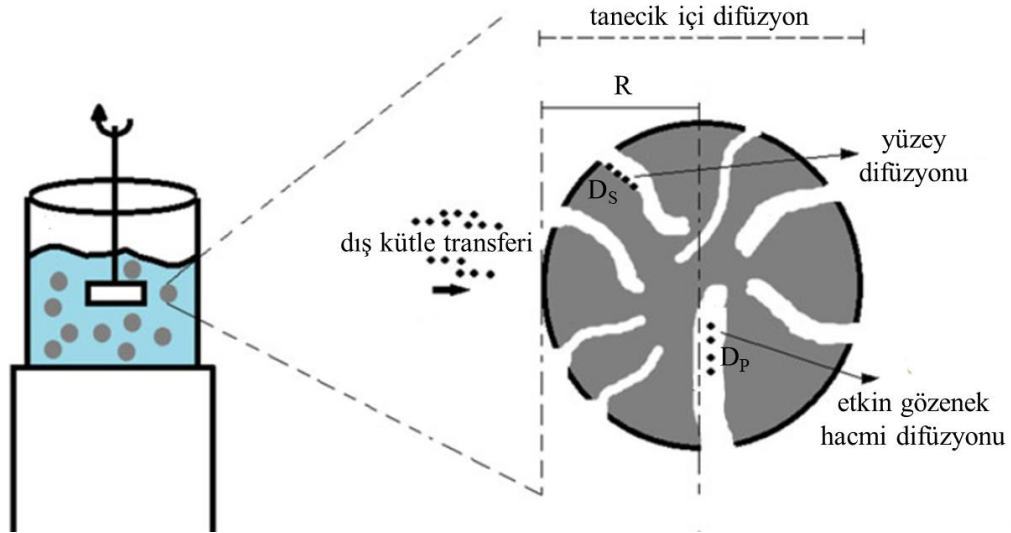
Film difüzyon modeli, adsorpsiyon mekanizmasındaki en yavaş (hız belirleyici) basamağın katı adsorbantı çevreleyen sıvı film tabakasından adsorbat moleküllerinin geçişi olduğunu varsayar ve bu model Eşitlik 6.10 ile verilebilir (Boyd vd., 1947):

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_d}\right) = -k_{FD} \cdot t \quad (6.10)$$

Bu eşitlikte, q_t ve q_d , sırasıyla herhangi bir zamanda ve dengede adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), k_{FD} , film difüzyon (dış kütle transferi) hız sabiti (1/dk) ve t ise karıştırma zamanıdır (dk). $\ln(1 - q_t / q_e)$ 'ye karşı t grafiğinin doğrusal olması ve eksenini sıfır noktasından kesmesi, hız belirleyici basamağın film difüzyonu olduğunun göstergesidir (Salam vd., 2014).

6.7.5. Tanecik içi difüzyon modeli

Difüzyon modelleri genellikle bir veya birden fazla adımda gerçekleşir ve birbirini izleyen film difüzyon (dış kütle transferi), tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon adımlarından oluşur. Dış kütle transferi, çözelti içerisindeki adsorbatın, adsorbanın dış yüzeyine, tanecik içi difüzyon ise, adsorbatın (molekül veya iyon) adsorban taneciğinin içerisine hareketidir. Bu mekanizma, etkin gözenek difüzyonu (D_p), yüzey difüzyonu (D_s) veya her ikisinin birleşimi ile gerçekleşebilir. Son olarak, adsorbanın aktif bölgeleri ile adsorbatın etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Bu mekanizmaların şematik gösterimi Şekil 6.3'te sunulmuştur (Dotto vd., 2017).



Şekil 6.3. Difüzyon modelleri (Dotto vd.'den, 2017)

Tanecik içi difüzyona ait doğrusal eşitlik (Eşitlik 6.11) adsorpsiyona Weber ve Morris tarafından uyarlanmıştır (Weber ve Morris, 1963). Aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$q_t = k_{TID} \cdot \sqrt{t} + C \quad (6.11)$$

Bu eşitlikte, q_t , herhangi bir t zamanında adsorbe edilen madde miktarını (mg/g), k_{TID} , tanecik içi difüzyon hız sabitini (mg/g·dk^{1/2}), t ise karıştırma süresini (dk) göstermektedir. q_t 'ye karşı \sqrt{t} grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden k_{TID} , kesim noktasından da sınır tabakası katsayısı, C (mg/g) bulunabilir. C , ne kadar büyük olursa sınır tabakası etkisi o derece büyük olur (Sivasankar vd., 2012).

6.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta dengede adsorplanan adsorbat miktarı (q_d) ve sıvı fazda kalan adsorbat derişimi (C_d) arasındaki ilişkidir. İzoterm parametrelerinden, farklı deneysel koşullardaki adsorban kalitesinin bir göstergesi olan maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmak mümkündür. İzoterm modeline uyumluluğa bakılarak adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim mekanizması yorumlanabilir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda uygulanan izoterm modellerinden hesaplanan denge sabitleri ile termodinamik parametreler belirlenerek, adsorpsiyonun doğası hakkında bilgi edinilebilir. Bu nedenle sıvı-katı faz adsorpsiyon sistemlerini izoterm modelleri ile değerlendirmek oldukça önemlidir (Piccin vd., 2017). Adsorpsiyon süreçlerinin incelenmesinde en yaygın kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich, D-R, Elovich ve Temkin izoterm modelleridir.

6.8.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılabilir (Langmuir, 1918). Bu modele göre, her bir aktif bağlayıcı bölge sadece bir adsorbat molekülü ile tek tabakalı olarak etkileşime girer. Adsorpsiyon bölgelerinin tümü homojendir (enerjisel olarak eşdeğerdir) ve adsorbe olmuş moleküller arasında bir etkileşim söz konusu değildir. Bu nedenle sistem dengeye ulaştığında tüm bölgeler adsorbat molekülleri ile dolar ve adsorpsiyon kapasitesi sabit kalır (Foo ve Hameed, 2010; Ayawei vd., 2017; Sahu ve Singh, 2019). Langmuir izoterm modeline ait doğrusal olmayan (Eşitlik 6.12) ve doğrusal (Eşitlik 6.13) eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$q_d = \left(\frac{q_m \cdot K_L \cdot C_d}{1 + K_L \cdot C_d} \right) \quad (6.12)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_d} \quad (6.13)$$

Her iki eşitlikte de q_m , adsorbanın maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mol adsorbat/g adsorban), q_e , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol adsorbat/g adsorban), C_d , dengedeki sorbat derişimi (mol/L) ve K_L , adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabitidir (L/mol). Eşitlik 6.12'de q_d 'ye karşı C_d , veya Eşitlik 6.13'de $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafikleri kullanılarak q_m ve K_L değerleri hesaplanabilir. Eşitlik 6.14 kullanılarak ayırma katsayısı olarak adlandırılan R_L (birimsiz) sabiti bulunabilir (Weber ve Chakravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (6.14)$$

Eşitlik 6.14'de C_0 , maksimum başlangıç adsorbat derişimini (mol/L) göstermektedir.

6.8.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi (Freundlich, 1906) tersinir, heterojen yüzeylerdeki (farklı enerjideki fonksiyonel bölgeler) ve çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerine de uygulanabilen bir modeldir. Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliği adsorbat derişimi arttıkça adsorban yüzeyi üzerindeki adsorbat derişiminin de arttığını varsayar (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Bu modele göre öncelikle güçlü bağlanma bölgeleri dolar, daha sonra adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar adsorpsiyon enerjisi katlanarak azalır. Günümüzde, Freundlich izotermi organik bileşikler başta olmak üzere heterojen sistemlerde yaygın olarak uygulanmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Freundlich izoterm modeline ait doğrusal olmayan (Eşitlik 6.15) ve doğrusal (Eşitlik 6.16) eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$q_d = K_F \cdot C_d^{1/n} \quad (6.15)$$

Eşitlik 6.14'ün her iki tarafının da logaritması alınırsa doğrusal olan Eşitlik 6.16 elde edilir:

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_d \quad (6.16)$$

Burada, q_d , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol adsorbat/g adsorban), C_d , dengedeki sorbat derişimi (mol/L) ve K_F , Freundlich izoterm sabitidir ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$). n (birimsiz), yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri büyüdükçe daha heterojen adsorpsiyon sürecini ifade eder (Haghseresht ve Lu, 1998). Ayrıca, n 'in 1-10 arasında olması da istemli adsorpsiyonun göstermek ile birlikte (McKay vd., 1982), 2'den büyük olması oldukça istemli, 1-2 arasında olması orta derecede istemli adsorpsiyon anlamına gelmektedir (Hadi vd., 2010). Eşitlik 6.15'de q_d 'ye karşı C_d , eğrisi veya Eşitlik 6.16'de $\ln q_d$ 'ye karşı $\ln C_d$ grafikleri kullanılarak n ve K_F sabitleri hesaplanabilir.

6.8.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Genellikle gözenekli ve heterojen bir yüzeyde adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli uygulanır (Dąbrowski, 2001). D-R modeli adsorpsiyonun karakteristik gözenekliliğini, adsorpsiyonun serbest enerjisini ve fiziksel veya kimyasal sorpsiyonu değerlendirmek için kullanılır (Horsfall Jnr ve Spiff, 2005). Bu modelin bir diğer özelliği sıcaklığa bağımlı olmasıdır (Foo ve Hameed, 2010). Bu izoterm modeli genellikle aşağıdaki doğrusal olmayan (Eşitlik 6.17) ve doğrusal (Eşitlik 6.18) eşitlikler ile ifade edilir (Dubinin ve Radushkevich, 1947):

$$q_d = q_m \cdot \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \quad (6.17)$$

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (6.18)$$

Her iki eşitlikte de β , adsorbanın mol başına ortalama serbest enerjisi ile ilgili D-R sabiti (mol^2/J^2), q_d , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol adsorbat/g adsorban), q_m , teorik

doygunluk kapasitesi (mol adsorbat/g adsorban), ε , polanyi potansiyelidir (mol/kJ). Polanyi potansiyeli (Polanyi, 1914) Eşitlik 6.19 ile ifade edilebilir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (6.19)$$

Burada, R , T ve C_e sırasıyla, ideal gaz sabiti (8,314 J/mol·K), mutlak sıcaklık (K) ve adsorbatın denge derişimidir (mol/L). Eşitlik 6.17 ve 6.18 kullanılarak β ve q_m bulunabilir. β , Eşitlik 6.20'de yerine konularak ortalama adsorpsiyon enerjisi E (kJ/mol) hesaplanabilir. Bu değerin 8 kJ/mol'den küçük olması fiziksel adsorpsiyonu, 8-16 kJ/mol arasında olması kimyasal iyon değişimini (Mahramanlioglu vd., 2002), 16 kJ/mol'dan büyük olması ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir (Tahir ve Rauf, 2006).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6.20)$$

6.8.4. Jovanovic izoterm modeli

Jovanovic modeli (Jovanović, 1969), Langmuir modelinde yer alan varsayımlara dayanmaktadır. Ancak buna ek olarak adsorban ve adsorbat molekülleri arasında yüzey bağlanma titreşimleri bulunur. Langmuir'de olduğu gibi tek tabakalı adsorpsiyon vardır ve bitişik adsorbe olmuş moleküller arasında bir etkileşim söz konusu değildir. Ayrıca maksimum deneysel adsorpsiyon kapasite değeri bu modelden de hesaplanabilir. Bu izoterm modeli doğrusal olmayan (Eşitlik 6.21) ve doğrusal (Eşitlik 6.22) eşitlikler ile aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Hadi vd., 2010; Vargas vd., 2011; Ayawei vd., 2017):

$$q_d = q_m \cdot (1 - \exp(-K_J \cdot C_d)) \quad (6.21)$$

$$\ln q_d = \ln q_m - K_J \cdot C_d \quad (6.22)$$

Her iki eşitlikte de q_d , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol adsorbat/g adsorban), C_d , dengedeki sorbat derişimi (mol/L) ve K_J , Jovanovic izoterm sabitidir (L/mol). $\ln q_d$ 'ye

karşı C_d grafik çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi K_I 'yi verirken kesim noktasından denge adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilir.

6.8.5. Elovich izoterm modeli

Elovich modelini tanımlayan denklem (Elovich ve Larinov, 1962), adsorpsiyon bölgelerinin adsorpsiyon ile katlanarak arttığını varsaydığından, çok katmanlı adsorpsiyonun göstergesidir. Elovich izoterm modeli Eşitlik 6.23 ile ifade edilir. Doğrusal formu da Eşitlik 6.24 ile gösterilir (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007; Ayawei vd., 2017):

$$\frac{q_d}{q_m} = K_E \cdot C_d \cdot \exp\left(-\frac{q_d}{q_m}\right) \quad (6.23)$$

$$\ln \frac{q_d}{C_d} = \ln K_E \cdot q_m - \frac{1}{q_m} \cdot q_d \quad (6.24)$$

Elovich maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m (mol/g) ve Elovich denge sabiti K_E (L/mol), $\ln (q_d/C_d)$ 'ye karşı q_d (mol/g) eğrisinin sırasıyla eğimi ve kesiminden bulunabilir.

6.8.6. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli (Temkin ve Pyzhev, 1940), dolaylı adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini inceler. Oldukça yüksek ve düşük derişimlerin haricindeki sistemlerde, yüzeydeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin dolması ile doğrusal olarak azaldığını varsayar. Bu izoterm modeli, doğrusal olmayan (Eşitlik 6.25) ve doğrusal (Eşitlik 6.26) eşitlikler ile aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007).

$$q_d = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln (K_T \cdot C_d) \quad (6.25)$$

$$q_d = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln K_T + \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln C_d \quad (6.26)$$

Her iki eşitlikte de q_d , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg adsorbat/g adsorban), C_d , dengedeki sorbat derişimidir (mg/L). q_d 'ye karşı $\ln C_d$ eğrisinden yararlanarak, Temkin adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti b_T (J/mol) ve maksimum bağlanma enerjisi ile ilgili denge bağlanma sabiti K_T (L/g) bulunabilir. R ve T sırasıyla, ideal gaz sabiti (8,314 J/mol·K) ve mutlak sıcaklıktır (K).

6.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinde, termodinamik parametrelerin belirlenmesi önemlidir. Genel olarak, adsorpsiyon termodinamiği, standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0) ve standart entropi değişikliği (ΔS^0) parametrelerinin incelenmesine dayanır. Bu parametrelerden, adsorpsiyonun istemli, kendiliğinden gerçekleşen, endotermik veya ekzotermik olup olmadığının doğrulanması mümkündür. Ayrıca, adsorpsiyon doğası (fiziksel veya kimyasal sorpsiyon) hakkında da çıkarımda bulunulabilir. Her bir sıcaklıktaki Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) Eşitlik 6.27 kullanılarak hesaplanabilir (Piccin vd., 2017):

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_D \quad (6.27)$$

Eşitlik 6.27'de, T , mutlak sıcaklık (K) ve R , ideal gaz sabitidir (8,314 J/mol·K). Dağılım denge sabiti K_D (birimsiz) belirli bir sıcaklıkta Eşitlik 6.28 kullanılarak hesaplanabilir (Lima vd., 2015). K_D , bu şekilde yalnızca iyonik şiddetin düşük olduğu sistemlerde kullanılmalıdır. İyonik şiddetin yüksek olduğu veya derişik adsorbat ortamında bu şekilde hesaplama yapmak hatalı sonuca yol açabilmektedir (Liu, 2009; Piccin vd., 2017).

$$K_D = \frac{C_0 - C_d}{C_d} \quad (6.28)$$

Burada, C_0 ve C_d , sırasıyla başlangıç ve denge sorbat derişimleridir (mg/L). ΔG^0 'nin ΔH^0 ve ΔS^0 ile ilişkisi Eşitlik 6.29'da verilmiştir (Liu, 2009):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (6.29)$$

Eşitlik 6.27 ve 6.29 birleştirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir (Liu, 2009):

$$\ln K_D = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6.30)$$

Her bir sıcaklıktaki $\ln K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiğe geçirildiğinde ΔH^0 ve ΔS^0 sırasıyla eğim ve kesimden elde edilir. Bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak da bilinir.

ΔG^0 'nin negatif olması kendiliğinden ve istemli adsorpsiyon sürecini gösterir. ΔG^0 'nin rakamsal değeri arttıkça adsorbatın adsorbana afinitesinin artmasıyla birlikte daha istemli adsorpsiyon meydana gelir. ΔG^0 'nin azalan sıcaklıkla daha negatif olması, düşük sıcaklığın adsorpsiyonu kolaylaştırdığını gösterir (Crini ve Badot, 2008). ΔH^0 'ın negatif olması ekzotermik, pozitif olması ise endotermik prosesi gösterir. ΔH^0 değerinin büyüklüğü adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimler hakkında fikir verir. Van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerin enerjisi genellikle 20 kJ/mol'den düşüktür. 20-80 kJ/mol enerji aralığındaki etkileşimler elektrostatik etkileşimler olup, 80 kJ/mol'den daha yüksek enerjili süreçler ise kimyasal adsorpsiyonu işaret eder (Machado vd., 2012). Negatif ΔS^0 değeri adsorpsiyon sırasında katı çözeltili arayüzünde rasgeleliğin azaldığını, pozitif ΔS^0 değeri ise rasgeleliğin arttığını, adsorbat-adsorban kompleksinde bazı yapısal değişiklik veya yeniden düzenleme olasılığını gösterir (Ho, 2003). Son olarak da eğer ΔH^0 , ΔG^0 'yi negatif yapmak için $T \cdot \Delta S^0$ 'den daha fazla katkıda bulunursa, bu tür adsorpsiyona entalpi kontrollü proses denir. Ters durumda $T \cdot \Delta S^0$ daha fazla katkıda bulunursa adsorpsiyon entropi kontrollüdür (Bergmann vd., 2015; Piccin vd., 2017).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Biyokömürün Hazırlanması

Vişne sapı, süs elması, barbunya kabuğu, muz kabuğu, mandalina kabuğu, inci çalısı, zılbıt ve kırmızıbiber çekirdeği (Şekil 7.1) saf su ile yıkandıktan sonra 60°C’de kurutulmuş ve 212 µm gözenekli elekten geçirilerek elenmiştir. Her bir ham biyokütleden alınan farklı fraksiyonlar çeşitli kimyasallar ile modifiye edildikten sonra 400°C’de N₂(g) akışı altında piroliz edilerek modifiye biyokömür formları elde edilmiştir (Rahman vd., 2005). Yıkama işlemi ile üzerindeki kalıntılar uzaklaştırıldıktan sonra, 105°C’de kurutulup, 212 µm tanecik boyutuna elenmiştir. Elde edilen biyokömürler, koyu renkli cam şişelerde saklanarak, çalışmalarda kullanılmak üzere etiketlenmiştir.



Şekil 7.1. Soldan sağa vişne sapı, süs elması, barbunya kabuğu, muz kabuğu, mandalina kabuğu, inci çalısı, zılbıt ve kırmızıbiber çekirdeği ile biyokömür formları

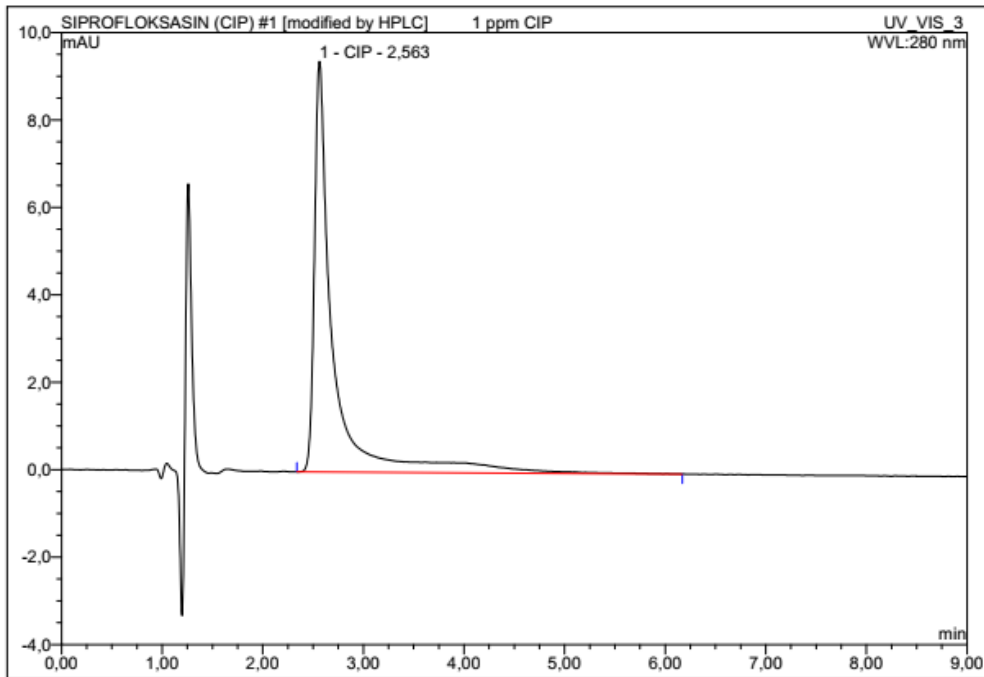
7.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler

Hedef antibiyotik etken maddesi olarak seçilen CIP, SDZ ve TC Sigma-Aldrich firmasından alınmış olup, saflık dereceleri sırasıyla sırasıyla %98,0; %99,0 ve 88,0’dır. Her bir antibiyotik etken maddesinin kimyasal özellikleri Bölüm 3.3’de belirtilmiştir. Belirli miktarda tartım yapılarak hazırlanan 250 mL 500 mg/L stok çözeltilerin seyreltilmesi ile

çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH'ı 0,1 M HCl (Sigma-Aldrich, ACS, %37) ve 0,1 M NaOH (Merck, Emsure, 1.06498, %99,0) kullanılarak ayarlanmıştır. Çözelti pH'larının ölçülmesinde Hanna 221 marka pH metreden yararlanılmıştır. HPLC'de yürütücü fazda kullanılan kimyasallar şunlardır: Potasyumdihidrojenfosfat (Carl Roth, 3904.2, \geq %99), asetonitril (Sigma Aldrich, Chromasolv, gradient grade for HPLC, %99,9), okzalik asit (J. T. Baker, ACS, %99,5), metanol (Merck, LiChrosolv gradient grade for LC, 1.06007, %99,9), etanol (Sigma Aldrich, Puriss, 322221, %99,8 (GC)), asetik asit (Merck, Emsure, ACS,ISO, 1.00056, %100).

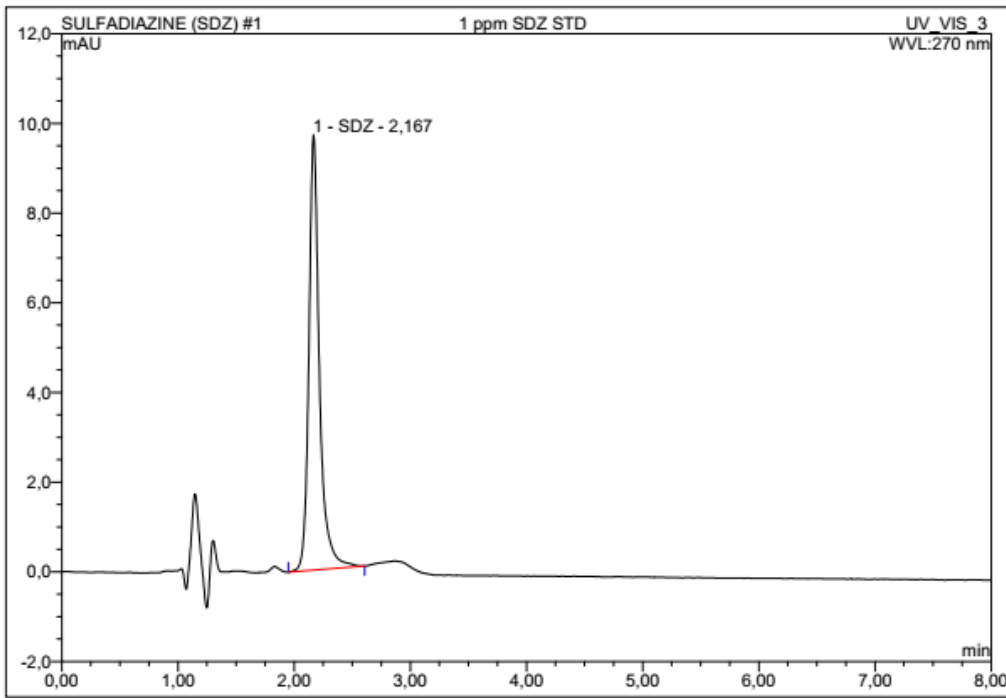
7.3. Çalışma Şartları

100 mg/L CIP çözeltisinin hazırlanması için %88 saflıktaki 0,1136 g CIP az miktarda etanolde çözülüp, saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 0,1M NaOH kullanılarak 6'ya ayarlanmıştır. CIP tayini, DAD dedektörlü HPLC cihazı kullanılarak izokritik modda gerçekleştirilmiştir (Çalışma şartları; $\lambda=280$ nm, $T=30^{\circ}\text{C}$, akış hızı: 0,4 mL/dk enjeksiyon hacmi: 20 μL). Mobil faz; 10 mM KH_2PO_4 ve asetonitrilin karıştırılması ile (82:18 v/v) hazırlanmıştır (Mirzajani ve Kardani, 2016). Bu şartlardaki CIP'e ait kromatogram Şekil 7.2'de sunulmuştur.



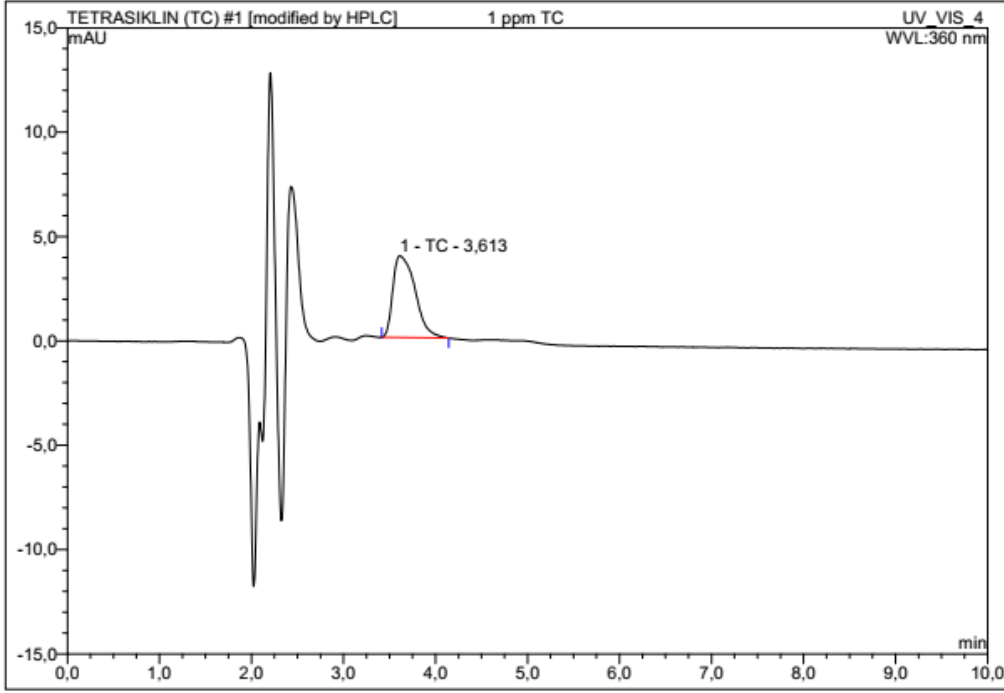
Şekil 7.2. CIP'e ait kromatogram.

100 mg/L SDZ çözeltisinin hazırlanması için %99 saflıktaki 0,1010 g SDZ az miktarda 0,1M NaOH'de çözülüp, saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 0,1M HCl kullanılarak 6'ya ayarlanmıştır. SDZ tayini, DAD dedektörlü HPLC cihazı kullanılarak izokritik modda gerçekleştirilmiştir ($\lambda=270$ nm, $T=30^{\circ}\text{C}$, akış hızı: 0,4 mL/dk, enjeksiyon hacmi:20 μL). Mobil faz; 17 mM asetik asit, metanol ve asetonitrilin karıştırılması ile (83:10:7 v/v) hazırlanmıştır (Premarathne vd., 2017). Bu şartlardaki SDZ'e ait kromatogram Şekil 7.3'de sunulmuştur.



Şekil 7.3. SDZ'e ait kromatogram.

100 mg/L TC çözeltisinin hazırlanması için %98 saflıktaki 0,1020 g TC az miktarda %10'luk asetik asitte çözülüp, saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin pH'ı ayarlanmamıştır ($\sim\text{pH}:5$). TC tayini, DAD dedektörlü HPLC cihazı kullanılarak izokritik modda gerçekleştirilmiştir (Çalışma şartları; $\lambda=360$ nm, $T=30^{\circ}\text{C}$, akış hızı: 0,2 mL/dk, enjeksiyon hacmi: 20 μL). Mobil faz 10 mM oksalik asit, metanol ve asetonitrilin karıştırılması ile (70:10:20 v/v) hazırlanmıştır (Zhou vd., 2009). Bu şartlardaki TC'e ait kromatogram Şekil 7.4'de sunulmuştur.



Şekil 7.4. TC'e ait kromatogram.

Kromatografik ayırmalar için 1,9 µm tanecik boyutlu C18 kolon (150 mm × 2,1 mm) kullanılmıştır.

7.4. Adsorpsiyon Ön Denemeleri

CIP, SDZ ve TC içeren 100'er mg/L'lik derişimlerdeki çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH değerleri CIP ve SDZ için 6'ya, TC için 5'e 0,1M HCl veya 0,1M NaOH ile ayarlanmıştır. Hazırlanan biyokömürlerden 0,025'er g tartılarak antibiyotik kirleticilerini içeren 25 mL'lik çözeltilere eklenmiştir. Adsorban ve kirleticiler çoklu manyetik karıştırıcı kullanılarak 1 saat 250 devir/dk hızında karıştırılarak muamele edilmiş ve santrifüjlenerek santrifüj ve adsorbanlar ayrılmıştır. Santrifüj içindeki kirletici derişimi, HPLC yöntemi ile tayin edilmiştir. Aynı şartlarda ham biyokütle, modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş biyokömürlerin adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır.

7.5. Adsorbanın İyileştirilme Çalışmaları

Yıkama, kurutma ve eleme işlemleri sonucunda hazırlanan ham biyokütleden alınan eşit tartımlar, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2CO_3 ile modifiye edilmiştir. Modifiye biyokütlelerin $400^\circ C$ 'de 2 saat $N_2(g)$ akışı altında tekrar piroliz edilmesi ile biyokömürler hazırlanarak, en iyi modifikasyon ajanı belirlenmiştir. Seçilen modifikasyon ajanının biyokütleye kütlece oranı değiştirilerek (1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1) en iyi kimyasal ajan:adsorban oranı belirlenmiştir.

Son aşamada ise, piroliz sıcaklığının adsorban performansına etkisinin incelenmesi amacıyla daha önceden yıkanan, kurutulan ve öğütülen ($<212\mu m$) vişne sapından 2 g tartılmış ve H_3PO_4 :adsorban oranı 2:1 olacak şekilde H_3PO_4 ile modifiye edilmiştir. Piroliz süreci adsorbanların $300^\circ C$, $400^\circ C$ ve $500^\circ C$ 'de 2 saat $N_2(g)$ akışı altında bekletilmesi ile tamamlanmıştır. Bu süreç tamamlanınca elde edilen adsorbanlar saf suyun pH'ını değiştirmeyecek düzeye gelene kadar üzerindeki fazla asit çözeltisinden arındırılmış, $105^\circ C$ 'de kurutulmuş, $212\mu m$ 'lik elekten geçirilmiş ve koyu renkli bir şişede çalışmalarda kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

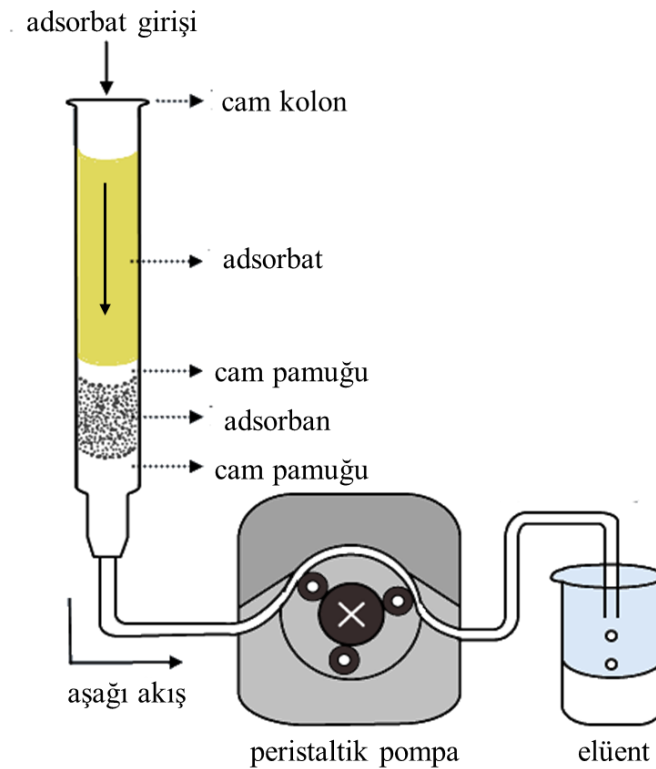
7.6. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada incelenen biyokütleler arasında en yüksek antibiyotik giderim performansı, vişne sapından hazırlanan modifiye biyokömür ile elde edilmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmaları bu biyokömür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda 25 mL 100 mg/L antibiyotik çözeltisinin pH'ı belirli bir değere ayarlandıktan sonra, belirli miktarda biyokömür ile çoklu manyetik karıştırıcı (Thermo Variomag Poly) üzerinde, 250 devir/dk hızında 60 dk süre ile karıştırılmıştır. Katı ve sıvı fazlar 5000 devir/dk'da santrifüjleme (MSE Mistral 2000) ile ayrılmıştır. Adsorpsiyon süreci sonunda çözeltide kalan kirletici derişimi HPLC cihazı (Thermo UltiMate 3000) ile tayin edilmiş olup, biyokömürün adsorpsiyon performansı adsorpsiyon işlemleri öncesi ve sonrası kirletici derişimleri arasındaki farktan yararlanılarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon prosesine etki eden; başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, sıcaklık, çalkalama süresi, başlangıç antibiyotik derişimi ve iyonik şiddet parametreleri incelenmiştir. Her bir deney en az 3 kez

tekrarlanmış, sonuçlar bu bağımsız deneylerden elde edilen verilerin ortalaması olarak verilmiştir. Verilerin istatistiksel değerlendirmesi ve grafik çiziminde SPSS 15.0 ve SigmaPlot 10.0 paket programlarından yararlanılmıştır.

7.7. Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Modifiye biyokömür ile sürekli sistemde antibiyotik adsorpsiyon performansının incelenmesinde, 100 mg/L derişimindeki adsorbat çözeltileri, bir peristaltik pompa (Ismatec Ecoline IP 16) yardımıyla, 12,5 mm iç çapa sahip cam kolonlardan, oda sıcaklığında, aşağı akış yönlü olarak geçirilmiştir. Adsorpsiyon kolonları, iki cam pamuğu tabakası arasında belirli miktarda adsorban doldurulması ile hazırlanmıştır (Şekil 7.5). İstenilen pH değerindeki 25 mL adsorbat çözeltilisi, kolondan geçtikten sonra, kolon çıkışından alınan numunelerdeki kirletici derişimi, HPLC yöntemi ile belirlenmiştir. Kolona doldurulan adsorban miktarı ve akış hızı optimize edilmiş ve adsorbanın sürekli sistemdeki desorpsiyon kabiliyeti çeşitli geri alma çözeltileri kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 7.5. Sürekli sistem çalışmalarının şematik gösterimi

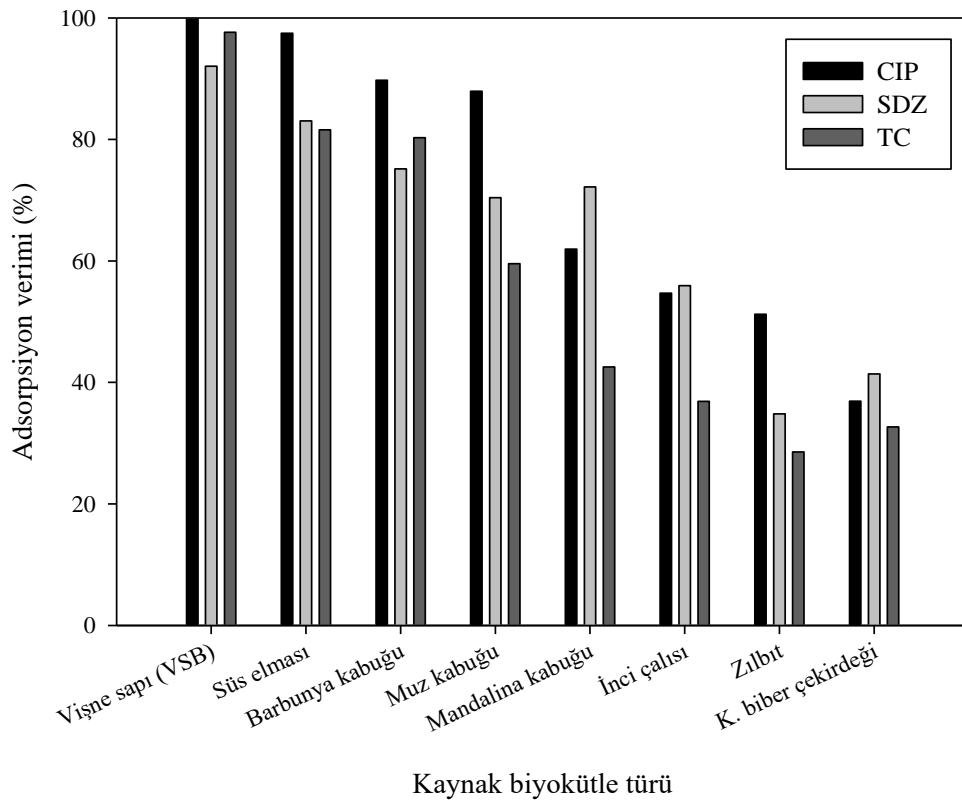
7.8. Adsorpsiyon Mekanizması ve Adsorban Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Jovanovic, Elovich ve Temkin izoterm modelleri ile Yalancı-birinci-derece, Yalancı-ikinci-derece, Elovich kinetik ve Tanecik içi ve film difüzyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Adsorbanların Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey alanı, makro ve mikro gözenekliliği, Quantachrome Instruments, Autosorb 1 cihazı kullanılarak N₂ adsorpsiyon izotermi tekniği ile belirlenmiştir. Farklı pH değerlerinde, adsorbanın yüzey yükü zeta potansiyometresi (Malvern zetasizer) ile ölçülmüştür. Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında adsorbanların elektron mikroskobu görüntüleri alınmış IR ve EDS spektrumları incelenerek, adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. IR spektrumları FT-IR spektrofotometresi ile (PerkinElmer Spectrum Two) 400–4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınmıştır. Adsorbanların yüzey görüntüleri ve ortalama element içerikleri enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ile bağlantılı alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Hitachi Regulus 8230 FE-SEM ve JEOL 560 LV SEM) ile belirlenmiştir. FE-SEM analizi için cihaz 10 kV'ya, SEM için 20 kV'ya ayarlanmıştır.

8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

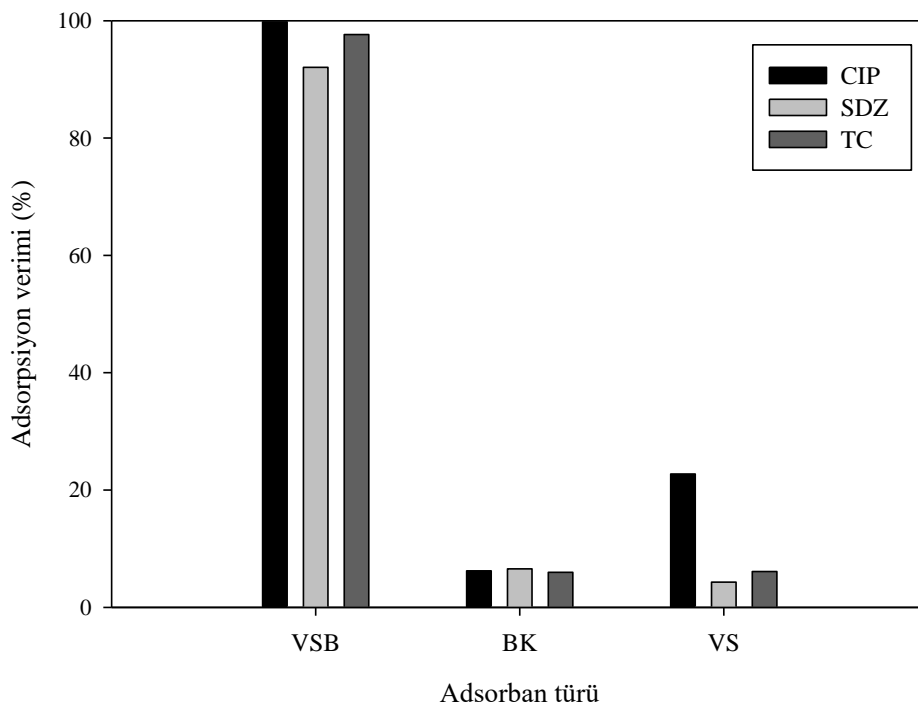
8.1. Adsorpsiyon Ön Denemeleri ve Biyokömürün Seçilmesi

Vişne sapı, süs elması, barbunya kabuğu, muz kabuğu, mandalina kabuğu, inci çalısı, zılbıt ve kırmızıbiber çekirdeğinin H_3PO_4 ile modifiye edilmiş biyokömür kullanılarak CIP, SDZ ve TC adsorpsiyon performansları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.1’de sunulmuştur. Her üç antibiyotik türü için de en iyi adsorpsiyon performansının vişne sapından elde edilen modifiye biyokömür ile elde edildiği görülmektedir. Kullanılan adsorban miktarı çok küçük olmasına rağmen, elde edilen antibiyotik giderim verimlerinin oldukça yüksek olması dikkat çekicidir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda kullanılacak biyokömürün hazırlanmasında kaynak biyokütle olarak vişne sapının seçilmesine karar verilmiştir.



Şekil 8.1. Kaynak biyokütle türüne bağlı olarak antibiyotik giderim performanslarının karşılaştırılması

Vişne sapı kökenli modifiye biyokömürün (VSB) antibiyotik giderim performansı, modifiye edilmemiş biyokömür (BK) ve ham biyokütle (VS) ile karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.2’de sunulmuştur. Buna göre, VSB’nin adsorpsiyon performansının BK ve VS’ye oranla tüm antibiyotikler için oldukça yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu da, modifikasyon işleminin adsorpsiyon performansına olumlu katkı yaptığının bir göstergesidir.



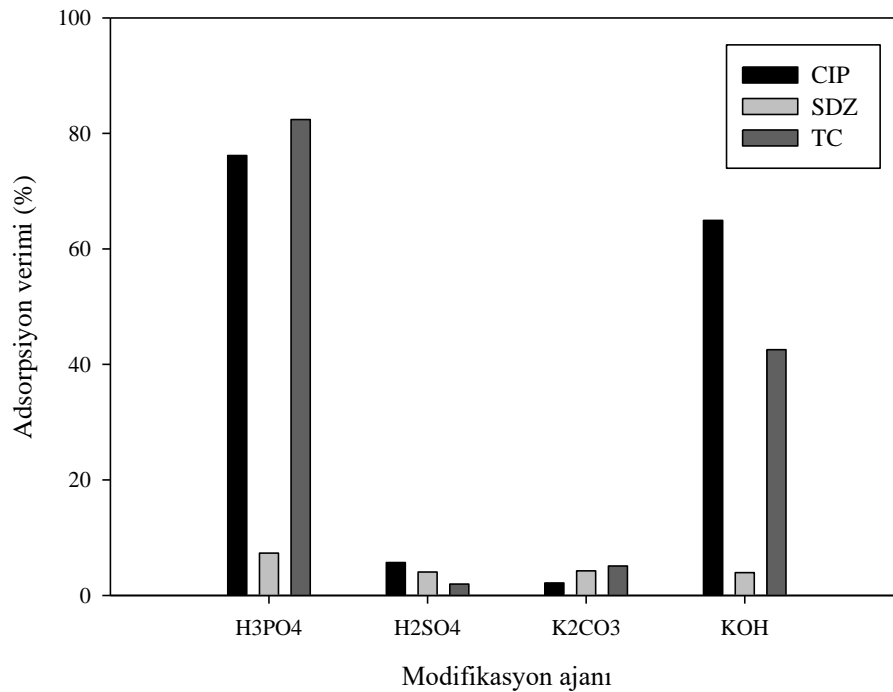
Şekil 8.2. VSB, BK ve VS’nin antibiyotik adsorpsiyon performanslarının karşılaştırılması.

8.2. Adsorbanın İyileştirme Çalışmaları

8.2.1. Modifikasyon ajanının belirlenmesi

En etkili modifikasyon ajanının belirlenmesi amacıyla, vişne sapı kimyasal ajan:adsorban oranı 2:1 olacak şekilde H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2CO_3 ile modifiye edilmiştir. Elde edilen biyokömürlerin antibiyotik adsorpsiyon performansları araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.3’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere tüm sorbat türlerinde en yüksek adsorpsiyon verimine, H_3PO_4 ile modifiye edilmiş biyokömür

kullanımı ile ulaşılmıştır. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalarda aktivasyon ajanı olarak H_3PO_4 kullanılmıştır. Ayrıca, ön deneme sonuçları incelendiğinde tüm antibiyotiklerin giderim performanslarını etkileyen etmenlerin aynı olduğu görülmektedir. Bu sebeple, adsorban iyileştirme çalışmalarında hedef sorbat olarak sadece CIP kullanılmış ve bu sonuçlar değerlendirilerek en uygun adsorban seçimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.3. Modifikasyon ajanı türüne bağlı olarak antibiyotik giderim verimlerinin karşılaştırılması.

Kimyasal modifikasyon ajanı olarak H_3PO_4 kullanımının diğerlerine oranla çeşitli avantajları vardır (Sun vd., 2016). Bunlar;

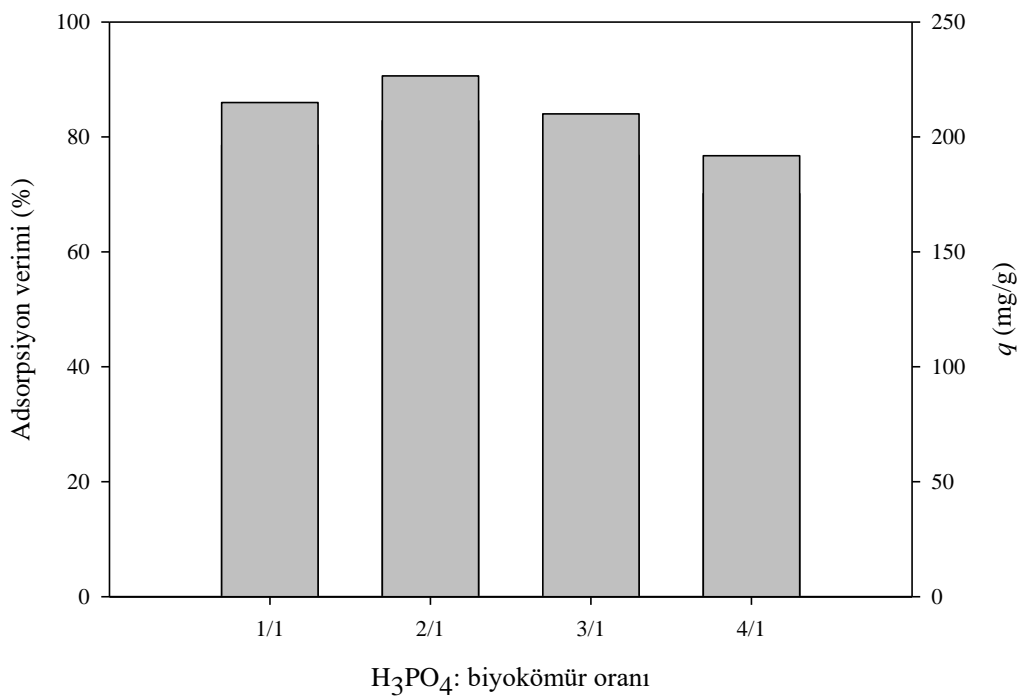
- ❖ Kullanılacak çıkış materyalleri H_3PO_4 ile düşük sıcaklıkta (yaklaşık $450^\circ C$) etkinleştirilebilirken, hidroksitler ve çinko klorür daha yüksek sıcaklığa (yaklaşık $700^\circ C$) ihtiyaç duyarlar.
- ❖ Korozifliğinin düşük olması ve ağır metal artığı oluşturmaması nedeniyle çevre dostudur.
- ❖ H_3PO_4 modifikasyonu ile hazırlanan biyokömürlerin partikülleri büyük olduğundan, iyi sedimentasyon performansına sahiptir. Bu da su arıtımı için çok uygun olmasını sağlar.

- ❖ H_3PO_4 modifikasyonu mezo-gözenekli sorban üretimi için idealdir. Bu da büyük moleküllerin adsorpsiyonu için avantajlı olmasını sağlar.
- ❖ H_3PO_4 aktivasyonunda asit oldukça az kullanılır ve maliyeti de oldukça düşüktür.

Bu gibi nedenlerden dolayı, aktivasyonda H_3PO_4 kullanımını araştırmacılar tarafından daha fazla tercih edilmektedir.

8.2.2. Modifikasyon oranının belirlenmesi

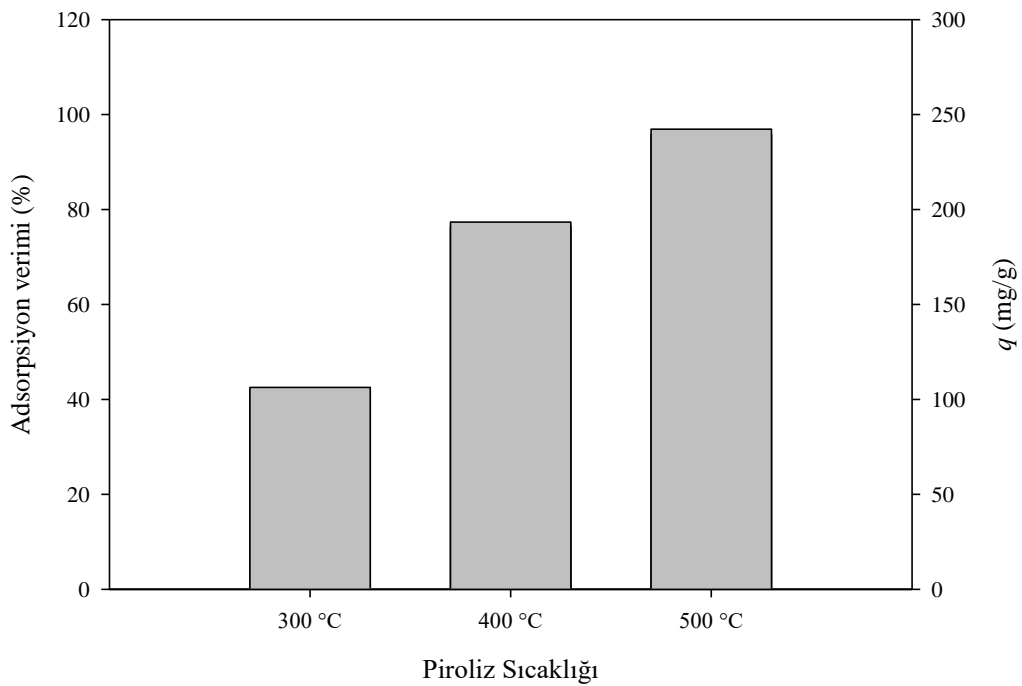
H_3PO_4 :biyokömür oranının, antibiyotik giderim verimi üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.4'de sunulmuştur. H_3PO_4 :biyokömür oranı 1:1'den 2:1'e artırıldığında adsorpsiyon performansında artış gözlenmiştir. Ancak bu noktadan sonra H_3PO_4 miktarındaki artış adsorpsiyon performansında azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle; en uygun H_3PO_4 :biyokömür oranı 2:1 olarak seçilmiştir.



Şekil 8.4. H_3PO_4 :biyokömür oranının CIP giderim verimine etkisi (C_0 : 250 mg/L, pH:4, m :25 mg, V :25 mL, t : 60 dk., T :25°C).

8.2.3. Piroliz sıcaklığının belirlenmesi

Farklı sıcaklıklarla piroliz edilen biyokömürler ile CIP adsorpsiyonuna ait sonuçlar Şekil 8.5’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde piroliz sıcaklığı arttıkça CIP adsorpsiyon veriminin arttığı ve en yüksek giderim veriminin 500°C’de piroliz edilmiş biyokömür ile elde edildiği görülmektedir.



Şekil 8.5. Piroliz sıcaklığının CIP adsorpsiyon verimine etkisi (C_0 : 250 mg/L, pH:4, m :25 mg, V :25 mL, t : 60 dk., T :25°C H_3PO_4 :biyokütle oranı: 2:1).

8.3. Adsorban Karakterizasyonu

8.3.1. BET yüzey alanı

Adsorbanların adsorpsiyon performansı genellikle yüzey alanı ile ilişkilidir. Yüzey alanının artırılması katı bir adsorbanın birim kütlesi başına adsorpsiyon miktarını da genellikle artırır. Ancak adsorbat molekülünün büyüklüğü de adsorpsiyon performansını etkileyen parametrelerden biridir. Adsorban yüzeyindeki adsorbat büyüklüğüne uygun olmayan gözeneklere adsorbat moleküllerinin bağlanması daha zor olduğundan, adsorpsiyon performansının azalması söz konusu olabilmektedir (Wang vd., 2017).

Adsorbanların BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için çok noktalı BET analizi yöntemi kullanılmış, sonuçlar Çizelge 8.1’de sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde adsorbanların spesifik yüzey alanı arttıkça, genel anlamda CIP adsorpsiyon performansında artış gözlenmektedir. 3, 4, 5 ve 6 numaralı adsorbanlar kıyaslandığında en yüksek spesifik yüzey alanına (1207 m²/g) H₃PO₄ ile modifikasyon sonucunda ulaşılmıştır. Modifikasyon öncesi ham biyokütle (1) ve biyokömür (2) örnekleri ile kıyaslandığında ise spesifik yüzey alanı açısından 70 kattan, CIP adsorpsiyon kapasitesi açısından 8 kattan daha fazla iyileşme sağlandığı görülmektedir.

Çizelge 8.1. Adsorbanların yüzey alanı, gözenek hacmi ve büyüklüğü bilgileri

No	Adsorban		q (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mik} (cm ³ /g)	V_{mak} ve V_{mezo} (cm ³ /g)	V_T cm ³ /g	D_p (Å)
1	VS		22,8	15,65	0,000	0,039	0,039	95,7
2	BK	400°C	6,2	10,16	0,001	0,026	0,026	103
3	VS _B H ₃ PO ₄	2:1 400°C	189,9	1207	0,404	0,461	0,865	26,7
4	VS _B H ₂ SO ₄	2:1 400°C	14,2	19,99	0,000	0,036	0,036	83,6
5	VS _B K ₂ CO ₃	2:1 400°C	5,4	41,89	0,009	0,044	0,054	81,6
6	VS _B KOH	2:1 400°C	161,9	318	0,104	0,259	0,363	45,6
7	VS _B H ₃ PO ₄	1:1 400°C	181,8	1376	0,509	0,417	0,926	26,9
3	VS _B H ₃ PO ₄	2:1 400°C	191,7	1207	0,404	0,461	0,865	26,7
8	VS _B H ₃ PO ₄	3:1 400°C	177,7	1198	0,438	0,418	0,856	28,6
9	VS _B H ₃ PO ₄	4:1 400°C	162,2	811,0	0,308	0,217	0,525	25,9
10	VS _B H ₃ PO ₄	2:1 300°C	106,3	395,4	0,156	0,124	0,280	28,4
3	VS _B H ₃ PO ₄	2:1 400°C	193,3	1207	0,404	0,461	0,865	26,7
11	VS _B H ₃ PO ₄	2:1 500°C	242,3	949,0	0,325	0,511	0,836	35,2

3, 7, 8 ve 9 numaralı adsorbanlar incelendiğinde H₃PO₄ oranı artırıldıkça toplam BET yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir. Ancak, 3 numaralı adsorbanın adsorpsiyon performansı 7 numaralı adsorbandan daha yüksektir. Aynı zamanda 3 numaralı adsorban 8 numaralı adsorban ile yaklaşık olarak aynı BET yüzey alanına sahip olmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Bu durum adsorbanların gözenek hacimleri

arasındaki farkla açıklanabilir. Adsorbanların gözenek hacimleri incelendiğinde 3 nolu adsorbanın en yüksek makro ve mezo gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Bu verilerden 3 nolu adsorbanın antibiyotiklerin adsorpsiyonu için en uygun gözenek boyutuna sahip olduğu, adsorpsiyon performansının adsorbanın yüzey alanı yanında makro ve mezo gözenek hacmi ile doğru orantılı olduğu sonucuna ulaşılabilir.

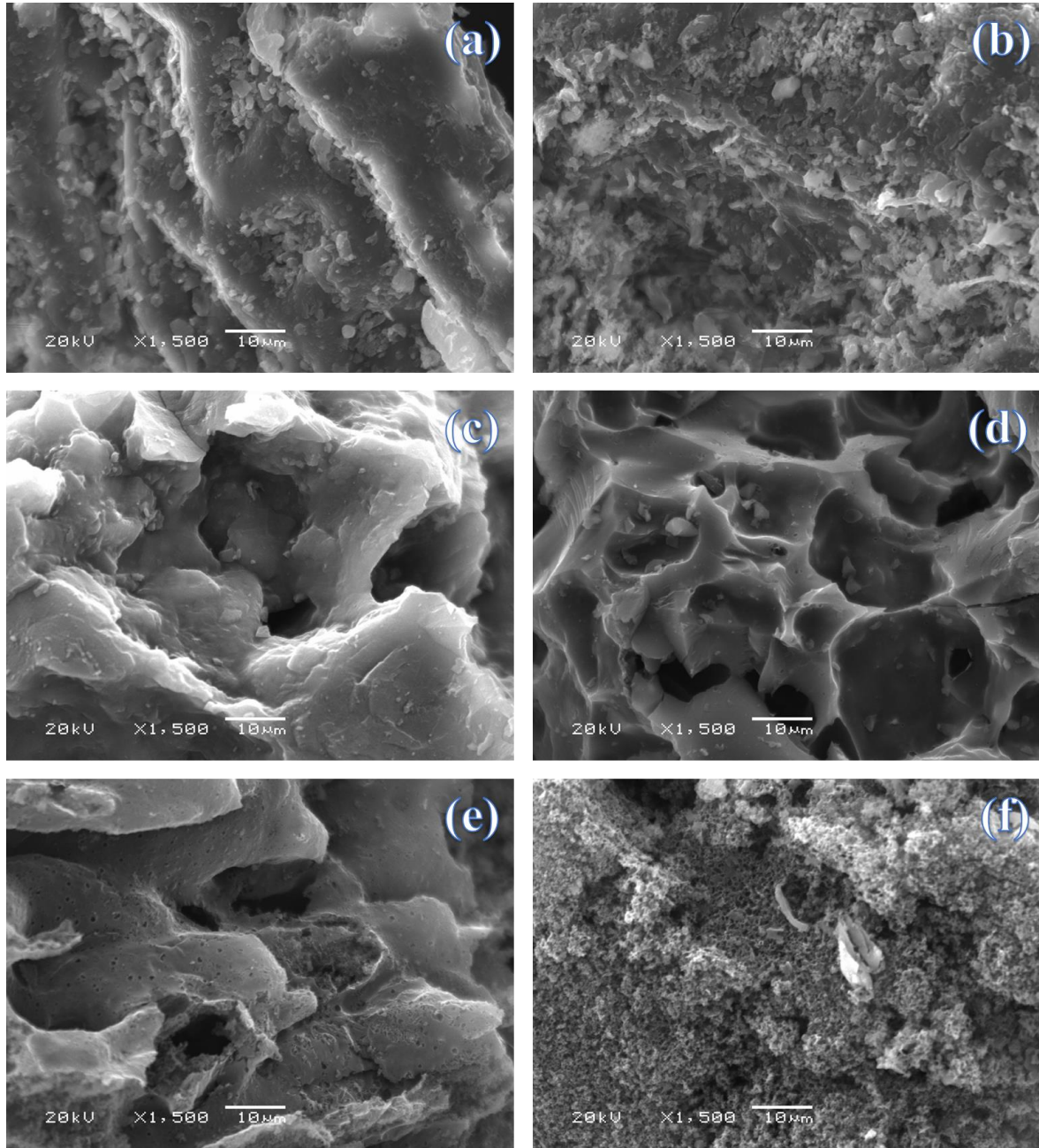
Piroliz sıcaklığının CIP adsorpsiyonuna etkisi, bir önceki bölümde incelenmiş ve en yüksek adsorpsiyon performansının 500°C’de piroliz edilmiş biyokömüre ait olduğu bulunmuştur. 3, 10 ve 11 numaralı adsorbanlar incelendiğinde, sıcaklık 400°C’den 500°C’ye arttığında BET spesifik yüzey alanının azaldığı, diğer taraftan makro ve mezo gözenek hacminde artış sağlandığı görülmektedir. Gözenek boyutundaki bu artışın adsorpsiyon kapasitesinin artmasında önemli bir etken olduğu düşünülmektedir.

Böylece, çalışmada kullanılan VSB’nin BET spesifik yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi, toplam makro ve mezo gözenek hacmi (toplam gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farktan elde edilmiştir) ve ortalama gözenek büyüklüğü sırasıyla; 949,0 m²/g, 0,325 cm³/g, 0,836 cm³/g, 0,511 cm³/g ve 35,24 Å olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3’deki literatür verileri ile kıyaslandığında, hazırlanan modifiye biyokömürün oldukça yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğunu göstermektedir.

8.3.2. SEM analizi

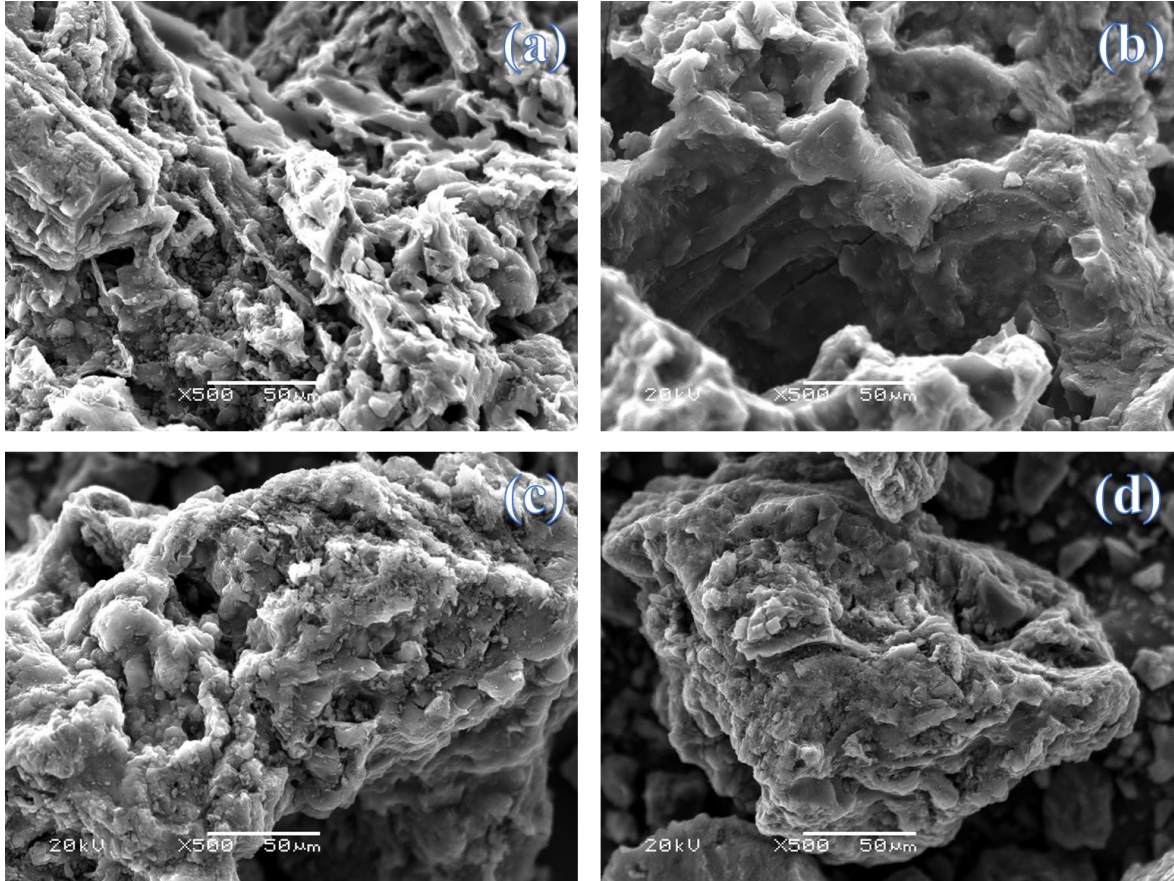
Şekil 8.6’da (a) doğal biyokütle, (b) modifiye edilmemiş biyokömür, (c) H₃PO₄ ile modifiye edilmiş biyokömür, (d) H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokömür, (e) K₂CO₃ ile modifiye edilmiş biyokömür ve (f) KOH ile modifiye edilmiş biyokömüre ait 1500× büyütme oranındaki SEM görüntüleri gösterilmektedir. Doğal biyokütle ve modifiye edilmemiş biyokömür yüzeyinin daha kaba bir görünümde olduğu, modifiye edilmiş tüm biyokömürlerin ise daha gözenekli yapılara sahip olduğu gözlenmektedir. H₃PO₄, H₂SO₄, K₂CO₃ ve KOH ile modifiye edilmiş biyokömürlere ait görüntüler kıyaslandığında ise, H₂SO₄ ve K₂CO₃ ile modifiye edilmiş biyokömürlerin gözenek boyutlarının H₃PO₄ ile modifiye edilenden daha büyük oldukları görülmektedir. Çizelge 8.1’deki veriler

incelendiğinde, bu biyokömürlerin ortalama gözenek boyutlarının daha büyük olduğu görülmektedir. Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, etkili bir adsorpsiyon için adsorbanın gözenek boyutunun adsorbat molekülüne uygun büyüklükte olması (ne çok büyük ne de çok küçük olmaması) gerekir. Bu nedenle, CIP giderimi için en uygun gözenek boyutuna sahip biyokömürün 3 numaralı (Şekil 8.6c) adsorban olduğu söylenebilir.



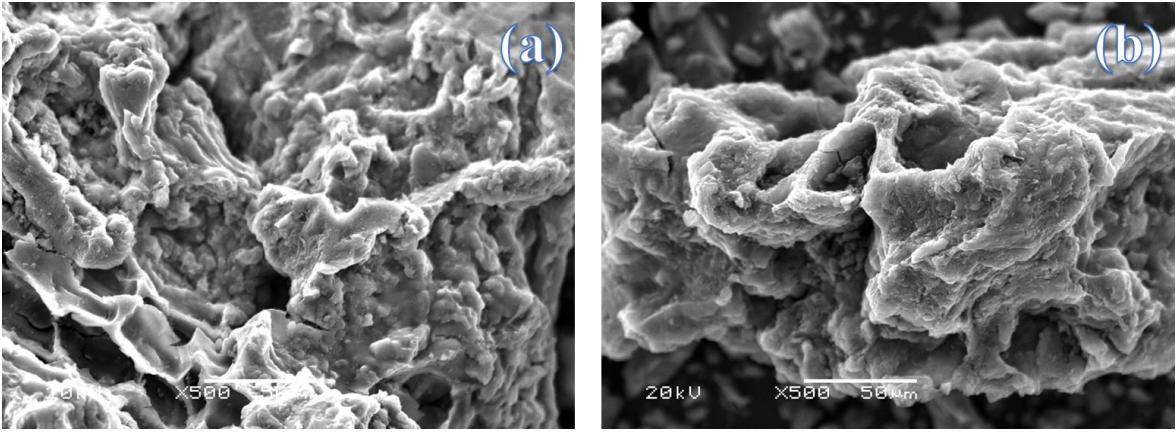
Şekil 8.6. (a) Doğal vişne sapı, (b) modifiye edilmemiş biyokömür, (c) H_3PO_4 ile modifiye edilmiş biyokömür, (d) H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokömür, (e) K_2CO_3 ile modifiye edilmiş biyokömür, (f) KOH ile modifiye edilmiş biyokömürlere ait SEM görüntüleri.

Şekil 8.7’de farklı H_3PO_4 :biyokömür oranlarına sahip modifiye biyokömürlerin $500\times$ büyütme oranındaki SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerden, kütlece 2:1 oranında modifiye edilmiş biyokömürün gözenek boyutunun daha büyük olduğu, diğerlerinin daha çok mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. H_3PO_4 :biyokömür oranı 4:1’e çıkarıldığında ise adsorban yüzeyindeki gözenekliliğin oldukça azaldığı söylenebilir.

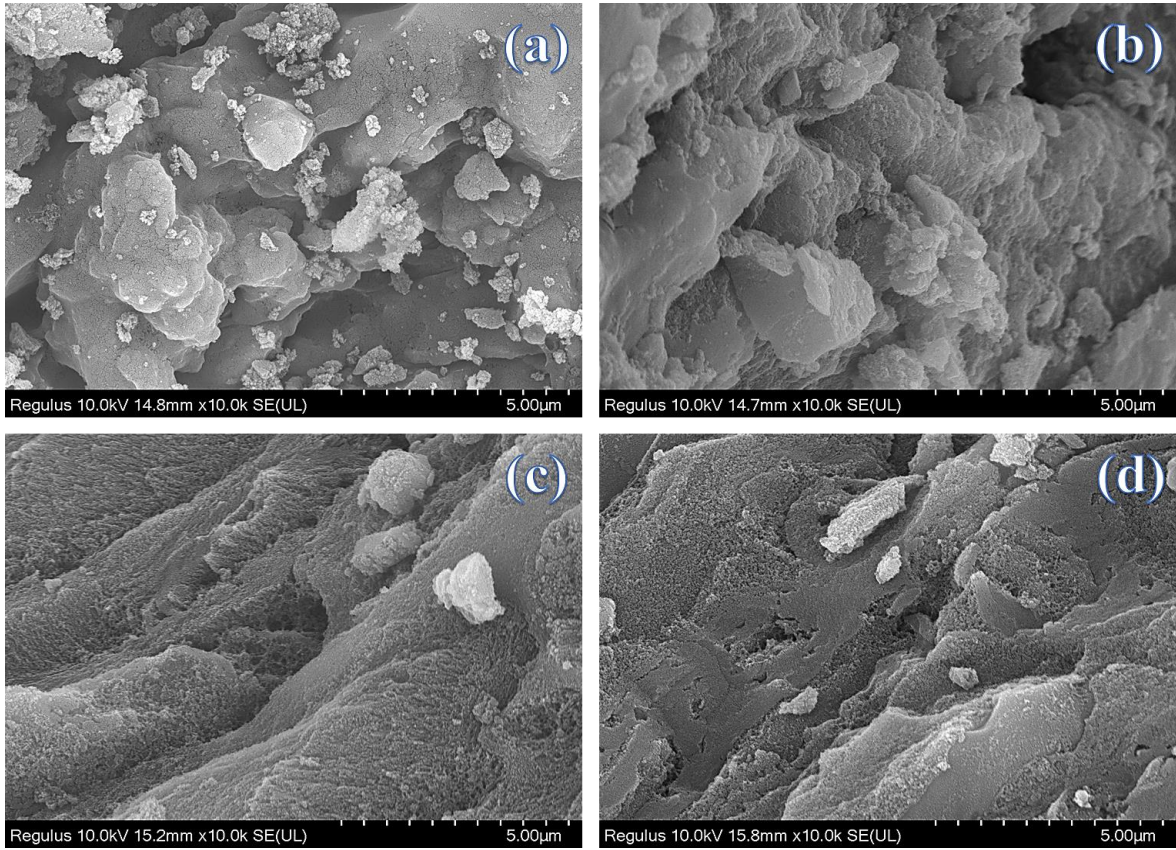


Şekil 8.7. Farklı H_3PO_4 :biyokömür oranlarına sahip modifiye biyokömürlerin SEM görüntüleri (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1 ve (d) 4:1.

Şekil 8.8 incelendiğinde ise, piroliz sıcaklığının $300^\circ C$ 'den $500^\circ C$ 'ye çıkarılması mezo ve makro gözeneklerin artmasına, dolayısıyla da adsorpsiyon performansının artmasına neden olmuştur. Bu nedenle, CIP giderimi için en uygun biyokömürün $500^\circ C$ 'de piroliz edilmiş biyokömür (Şekil 8.8b) olduğu söylenebilir.



Şekil 8.8. (a) 300°C ve (b) 500°C’de pirolizlenmiş biyokömürlere ait SEM görüntüleri.

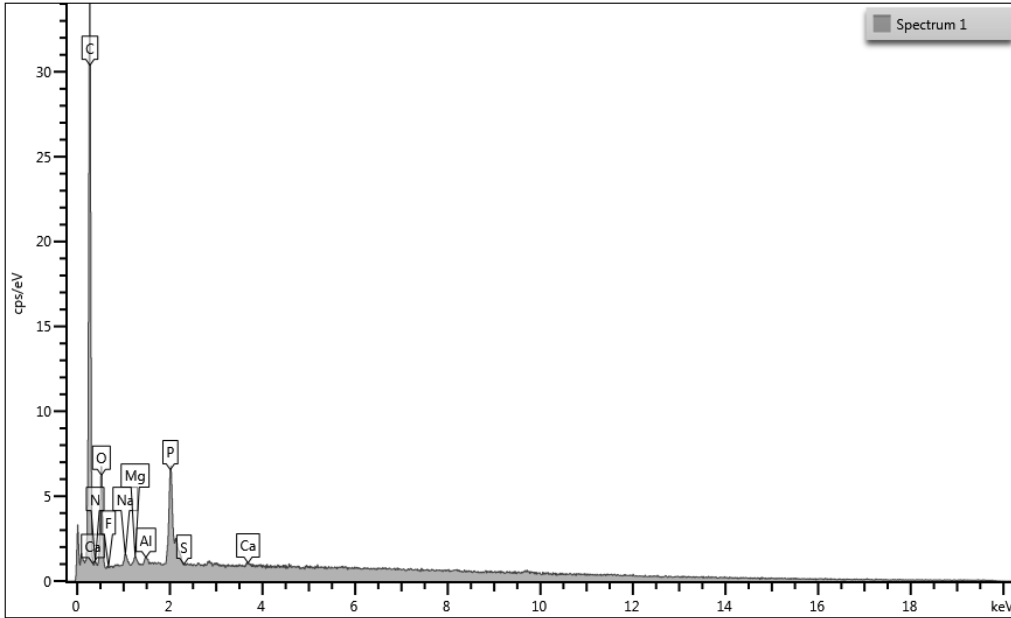


Şekil 8.9. (a) VSB, (b) CIP adsorplanmış VSB, (c) SDZ adsorplanmış VSB ve (d) TC adsorplanmış VSB’ye ait 10000× büyütme oranındaki FE-SEM görüntüleri.

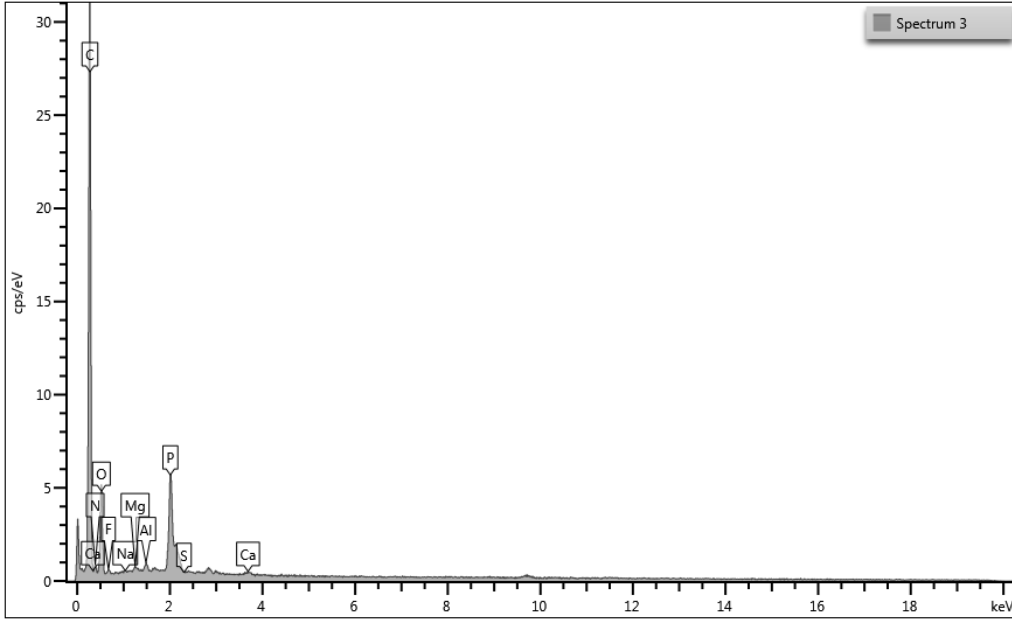
Şekil 8.9’da (a) VSB, (b) CIP adsorplanmış VSB, (c) SDZ adsorplanmış VSB ve (d) TC adsorplanmış VSB’ye ait 10000× büyütme oranındaki FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, adsorpsiyon sonrası gözeneklerin adsorbat molekülleri tarafından doldurulduğu, yüzeyin pürüzlü ve gözenekli halinin kaybolduğu söylenebilir.

8.3.3. EDS analizi

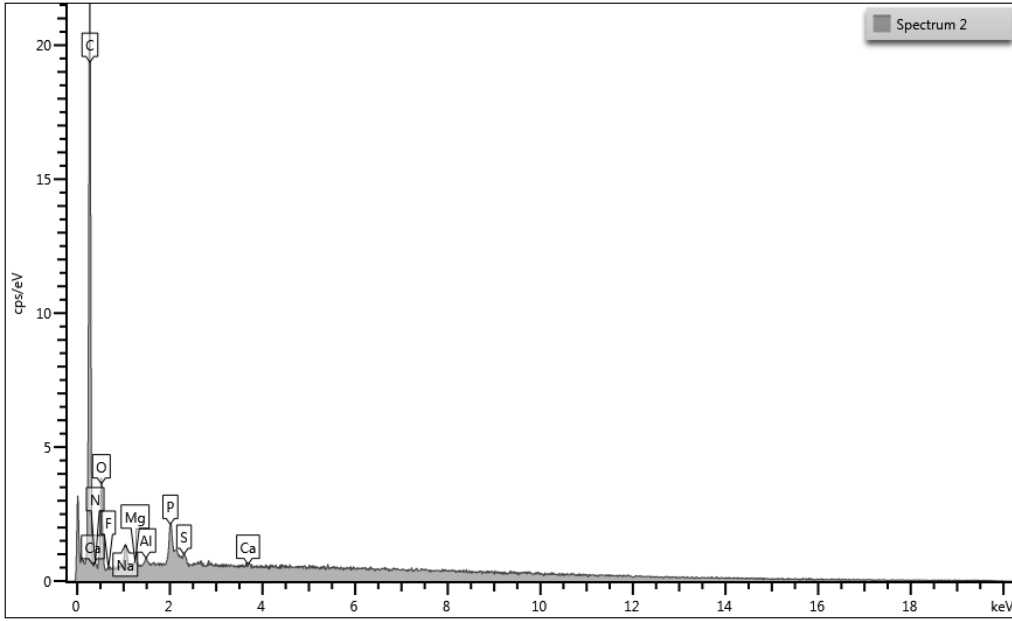
VSB, CIP adsorplanmış VSB, SDZ adsorplanmış VSB ve TC adsorplanmış VSB'ye ait EDS spektrumları sırasıyla Şekil 8.10, 8.11, 8.12 ve 8.13'de sunulmuştur. Şekil 8.10 ve 8.11 kıyaslandığında CIP adsorpsiyonu sonrası, molekülde bulunan N ve F elementlerinin kütlece yüzdesinde artış, O ve Na yüzdesinde ise küçük bir azalma gözlenmiştir. Bunun sebebinin yapıdan ayrılan O ve Na grupları yerine N ve/veya F gruplarının bağlanması olduğu düşünülmektedir. Şekil 8.10 ve 8.12 kıyaslandığında ise adsorpsiyon sonrası N ve S yüzdesindeki artışın, SDZ yapısındaki N ve S gruplarından kaynaklandığı söylenebilir. Bu süreçte, VSB yapısında bulunan P yüzdesinde azalma söz konusudur. Bu da, adsorpsiyondaki etkin mekanizmalardan birinin iyonik yerdeğiştirme olabileceğini düşündürmektedir. Şekil 8.10 ve 8.13 kıyaslandığında ise yapısında bolca O ve 2 N atomu bulunduran TC adsorpsiyonu sonrasında, adsorban içeriğindeki O ve N yüzdesi artarken, Na ve P yüzdesi azalmıştır. Bu süreçte etkin mekanizmalardan birinin iyonik yerdeğiştirme olduğu sonucuna varılabilir.



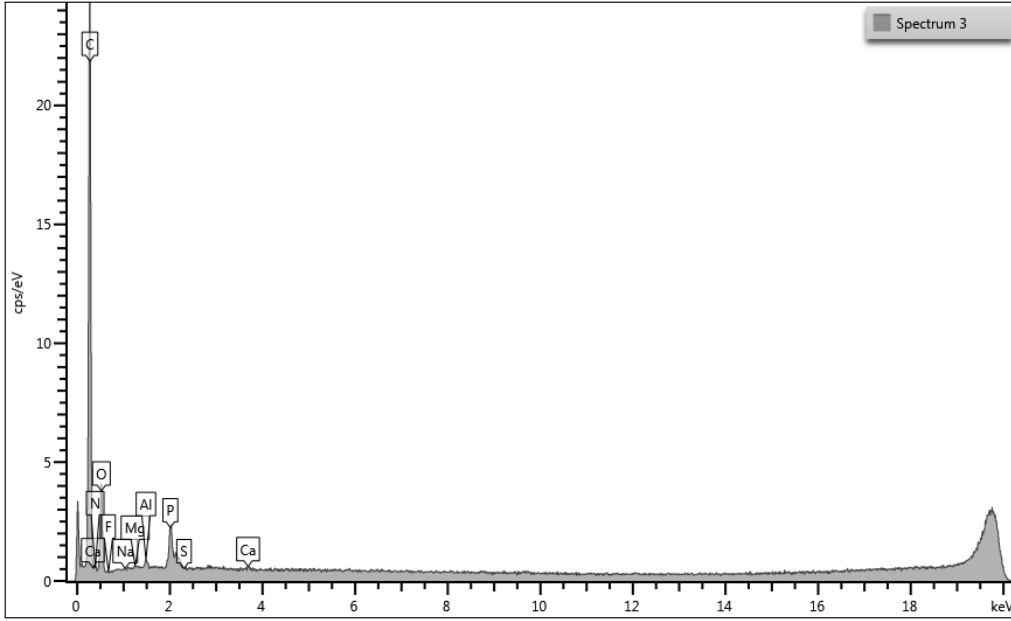
Şekil 8.10. VSB'ye ait EDS spektrumu



Şekil 8.11. CIP adsorplanmış VSB'ye ait EDS spektrumu



Şekil 8.12. SDZ adsorplanmış VSB'ye ait EDS spektrumu



Şekil 8.13. TC adsorplanmış VSB'ye ait EDS spektrumu

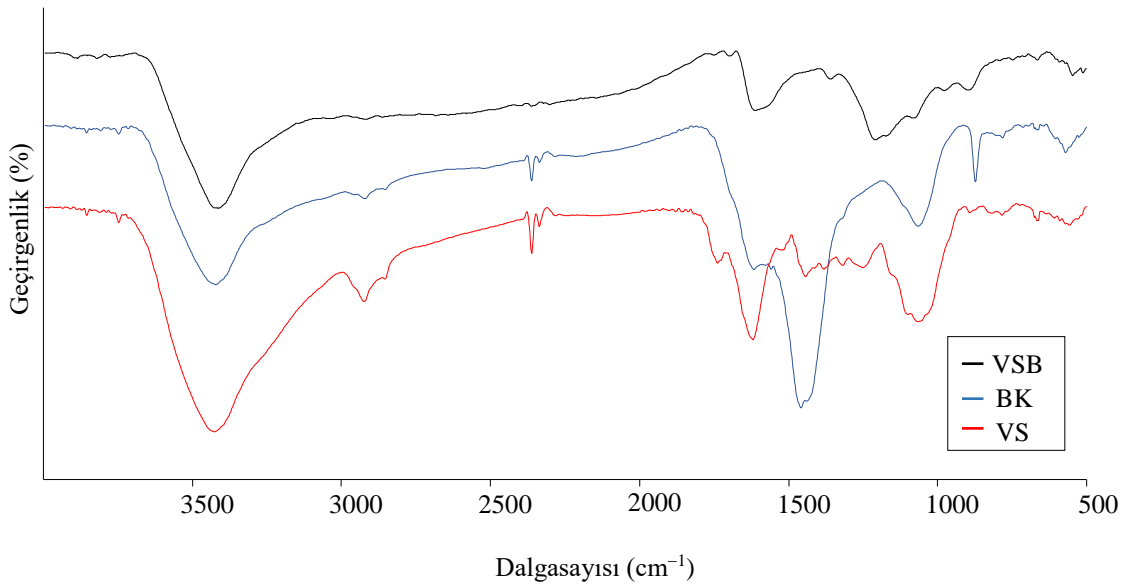
8.3.4. FT-IR Analizi

VS, BK ve VSB'ye ait IR spektrumları, adsorpsiyon öncesi ve sonrası olmak üzere 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir (Şekil 8.14 ve 8.15).

VS yapısındaki başlıca fonksiyonel grupların $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ grupları (3424 cm^{-1}), $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gibi alifatik hidrokarbonlar (2924 ve 2855 cm^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ grubu (2363 ve 2336 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ ve/veya α, β doymamış keton $\text{C}=\text{O}$ grubu (1618 cm^{-1}), $\text{C}-\text{H}$ (1443 ve 1319 cm^{-1}), $\text{C}-\text{N}$ (1381 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1250 cm^{-1}) ve $\text{C}-\text{O}$ (1072 cm^{-1}) olduğu söylenebilir. $700-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin ise, aromatik ve alifatik $\text{C}-\text{H}$ eğilme bantlarına ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 8.14'de 1618 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı BK'e ait IR spektrumunda da aynı bölgede gözlenmiştir. 1458 ve 873 cm^{-1} 'de alifatik $\text{C}-\text{H}$ eğilme bantlarına ait olduğu düşünülen yeni pikler oluşmuştur. Alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme bantlarına ait 2924 ve 2855 cm^{-1} 'deki piklerin de şiddetinde azalma gözlenmektedir. Diğer fonksiyonel gruplara ait piklerde önemli bir değişiklik olmamıştır.

VSB'ye ait spektrum incelendiğinde ise 1612 cm^{-1} 'de C=C ve/veya α, β doymamış keton C=O grubuna ait şiddetli pik dikkat çekmektedir. 1207 cm^{-1} 'de gözlenen yeni absorpsiyon bandının ise C–O veya C–OH gerilme titreşim pikine ait olduğu düşünülmektedir. H_3PO_4 ile modifikasyonun biyokömür yüzeyindeki –COOH ve –OH gruplarının sayısını arttırdığı söylenebilir (Chen vd., 2018). 3423 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı (–OH ve –NH) 3414 cm^{-1} 'e kaymış, 2924 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik hidrokarbonlara ait pik 2916 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti azalmıştır.



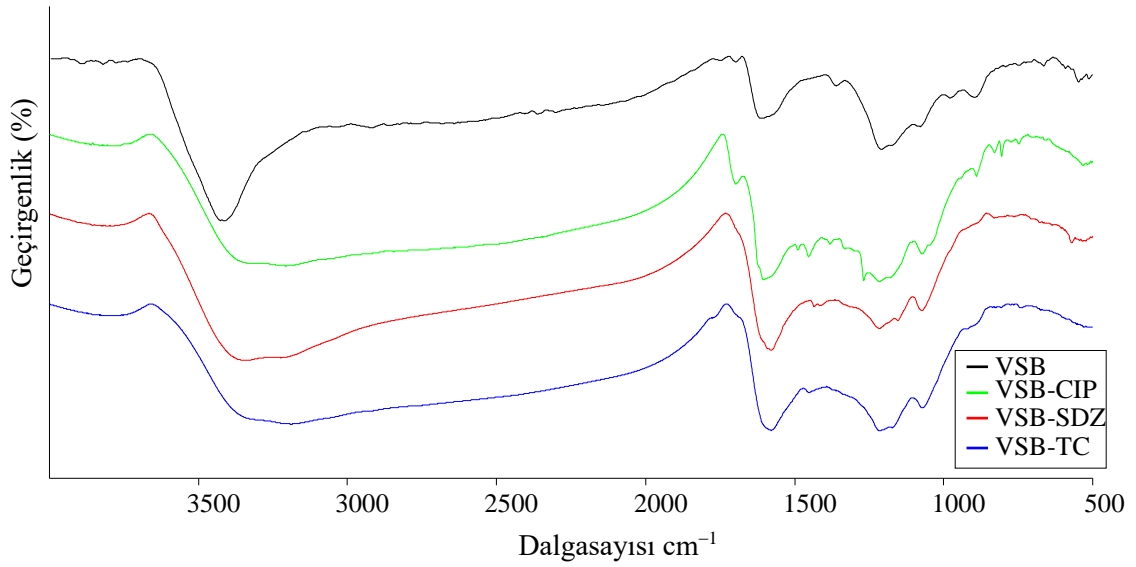
Şekil 8.14. VSB, BK ve VS'ye ait IR spektrumları

Olası antibiyotik–VSB etkileşimlerinin incelenmesi amacıyla VSB, CIP adsorplanmış VSB (VSB-CIP), SDZ adsorplanmış VSB (VSB-SDZ) ve TC adsorplanmış VSB'ye (VSB-TC) ait IR spektrumları kıyaslanmıştır (Şekil 8.15).

VSB-CIP ve VSB kıyaslandığında 1612 cm^{-1} 'deki pikin (C=C, C=O) 1603 cm^{-1} 'e kaydığı ve şiddetinin arttığı, $1450\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında (–CH₃ ve –CH eğilme) ve $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında (aromatik ve alifatik C–H eğilmeler) yeni piklerin ortaya çıktığı, 1268 cm^{-1} 'de CIP molekülündeki F atomundan kaynaklı C–F pikinin gözlemlendiği söylenebilir. Diğer gruplara ait piklerde ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu durum, CIP ile C=C veya α, β doymamış keton C=O grupları arasındaki etkileşimin adsorpsiyon sürecinde etkili olduğunun bir göstergesi olarak düşünülmektedir.

VSB-SDZ ve VSB'ye ait IR spektrumları kıyaslandığında ise, 1215 ve 1074 cm^{-1} 'deki C–O gerilme titreşimi olduğu düşünülen piklerin şiddeti artmıştır. Ayrıca, 1612 cm^{-1} 'deki pik (C=C, C=O) 1578 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti artarken, 1435 ve 1411 cm^{-1} 'de yeni pikler (C–H eğilme) oluşmuştur. Karbonil ve C–O piklerindeki bu değişiklikler, SDZ molekülündeki oksijene ait π - π etkileşimleri veya elektrostatik etkileşimler yoluyla bağlandığını göstermektedir.

VSB-TC ve VSB'ye ait IR spektrumları kıyaslandığında, C–O gerilme titreşimine ait olduğu tahmin edilen 1214 ve 1071 cm^{-1} 'deki pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Yine 1612 cm^{-1} 'de bulunan (C=C, C=O) pik 1579 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti artmıştır. VSB'ye ait IR spektrumunda 1360 cm^{-1} 'de gözlenen pik kaybolmuş, 1452 cm^{-1} 'de, C–H eğilme titreşimine ait olduğu düşünülen yeni pik oluşumu belirlenmiştir. Tüm bu bulgular, biyokömür yüzeyindeki –COOH, C=O ve –OH gruplarının TC adsorpsiyonunda önemli rol oynadığının göstergesidir.



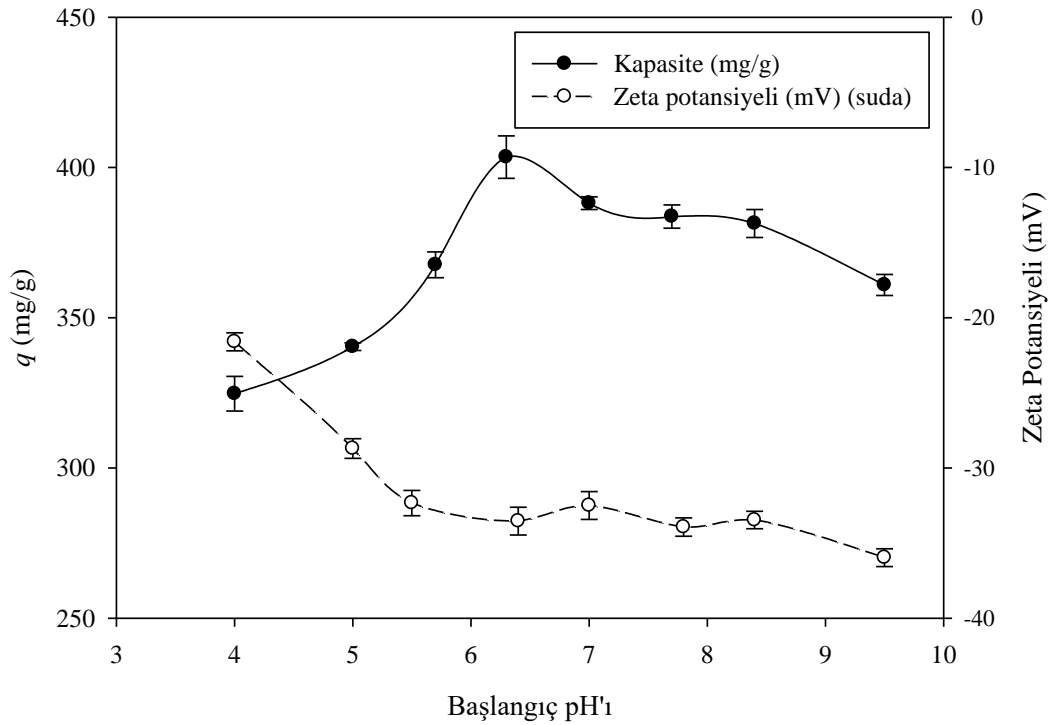
Şekil 8.15. VSB, VSB-CIP, VSB-SDZ ve VSB-TC'ye ait IR spektrumları

8.4. Kesikli Sistem Çalışmaları

8.4.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi

Bölüm 6.2'de de belirtildiği gibi adsorbat çözeltisinin başlangıç pH'ı, adsorpsiyon performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi pozitif yüklenirken, yüksek pH değerlerinde negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Adsorbanın yüzey yükü, adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşim mekanizması açısından önem taşımaktadır.

Modifiye biyokömür ile CIP adsorpsiyonuna pH etkisi ve farklı pH koşullarında ölçülen zeta potansiyeli değerleri Şekil 8.16'da verilmiştir. Şekilden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 6,3'de ulaşıldığı açıkça görülmektedir.



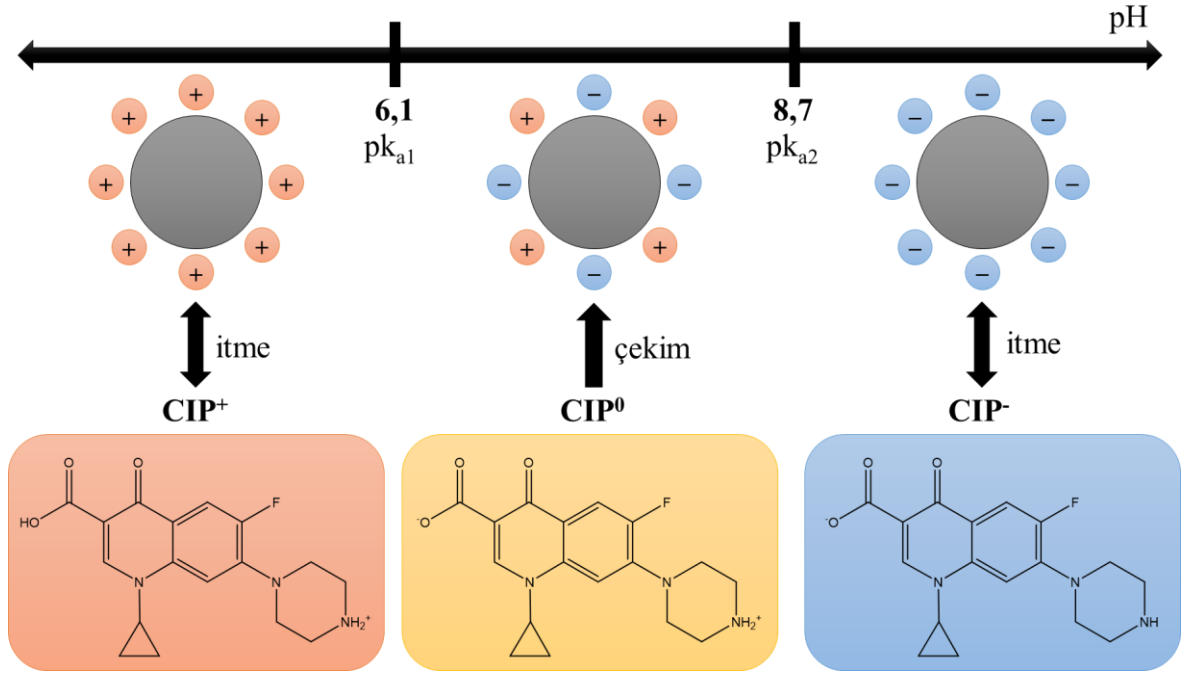
Şekil 8.16. Ortam pH'ına bağlı olarak CIP adsorpsiyon kapasitesinin ve zeta potansiyelinin değişimi.

6,3'ün altında ve üzerindeki pH değerlerinde modifiye biyokömürün adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir. Bunun sebebi CIP yapısının pH değişimine karşı

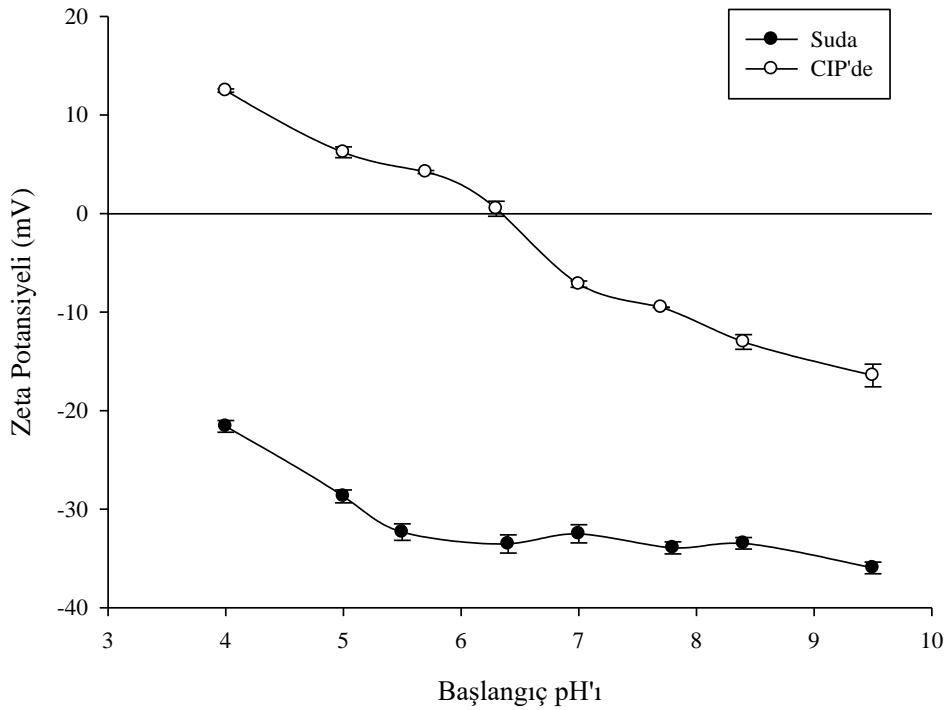
farklı formlara dönüşmesidir. CIP'in iki farklı asitlik sabiti (K_a) değeri (pK_{a1} :6,1 ve pK_{a2} : 8,7) ve bu değerler arasında katyonik, zwitteriyonik ve anyonik olmak üzere üç farklı formu bulunmaktadır (Şekil 8.17). 6,1 den daha küçük pH değerlerinde amin grubunun protonlanmasından dolayı CIP katyonik özellik gösterirken, 8,7'den büyük pH değerlerinde ise CIP'deki karboksilik grubundaki protonun uzaklaşmasından dolayı anyonik forma dönüşmektedir. 6,1-8,7 arasındaki pH değerlerinde CIP molekülü zwitter iyon formundadır. Bu durumda, karboksilik ve amin grupları arasında yük dengesi bulunmaktadır (Wu vd., 2010; Kan vd., 2015). CIP yapısının bu şekilde ortam pH'ına göre yük değiştirmesi adsorpsiyon verimini de etkilemektedir. En yüksek CIP adsorpsiyon kapasitesinin pH 6,3'de elde edilmesinin nedeni olarak, zwitter formdaki CIP ile VSB arasındaki çekim kuvvetinin olabileceği düşünülmektedir. pH 6,1'in altına düştüğünde VSB'nin çevresi CIP ile aktif bölgelere bağlanmak için yarışan çok sayıda hidronyum iyonu ile çevrelenir. Ters durumda, pH 8,7'nin üzerine çıktığında ise CIP anyonik hale gelir. Her iki durumda da adsorban ile arasında elektrostatik itme meydana gelir (Elessawy vd., 2020).

Ortam pH'ının artması ile birlikte VSB yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu azalırken, negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Bu durum zeta potansiyeli ölçümleri ile de (Şekil 8.16) doğrulanmaktadır. VSB'nin zeta potansiyeli değeri, pH'ın 4,0'dan 9,5'e yükselmesi ile $-21,60$ 'dan $-35,97$ mV'a düşmüştür. Artan pH değerine karşın 6,3 ve daha büyük pH değerleri arasında zeta potansiyeli açısından önemli bir fark yoktur ($p > 0,05$). Bu noktada, VSB yüzeyinin maksimum negatif yük ile çevrildiği ve böylece en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşıldığı söylenebilir. Bu noktadan itibaren pH 8,4'e kadar (pK_{a2} noktasına kadar) az miktarda düşüş gözlenirse de, 9,5'dan sonra (pK_{a2} noktası itibariyle) hem adsorban yüzeyinin, hem de CIP'in negatif yüklenmesi sonucu, elektrostatik itme kuvvetlerinin etkisi ile belirgin şekilde azalma söz konusudur (Şekil 8.17).

VSB'nin CIP çözeltisi içindeki zeta potansiyelleri incelendiğinde (Şekil 8.18) pH 6,3'te adsorbanın yükünün sıfır olduğu görülmektedir. Yüzey yükünün $-33,53$ mV'dan sıfıra artması bu pH'da CIP ile adsorbanın etkileşiminin önemli bir göstergesidir. Ayrıca, CIP adsorpsiyonu sonrası adsorban yükünün daha pozitif zeta potansiyeli değerlerine kayması zwitteriyonik formdaki CIP'in negatif olan oksijen bölgesinden biyokömür ile iyonik etkileşime girdiğinin göstergesi olabilmektedir.

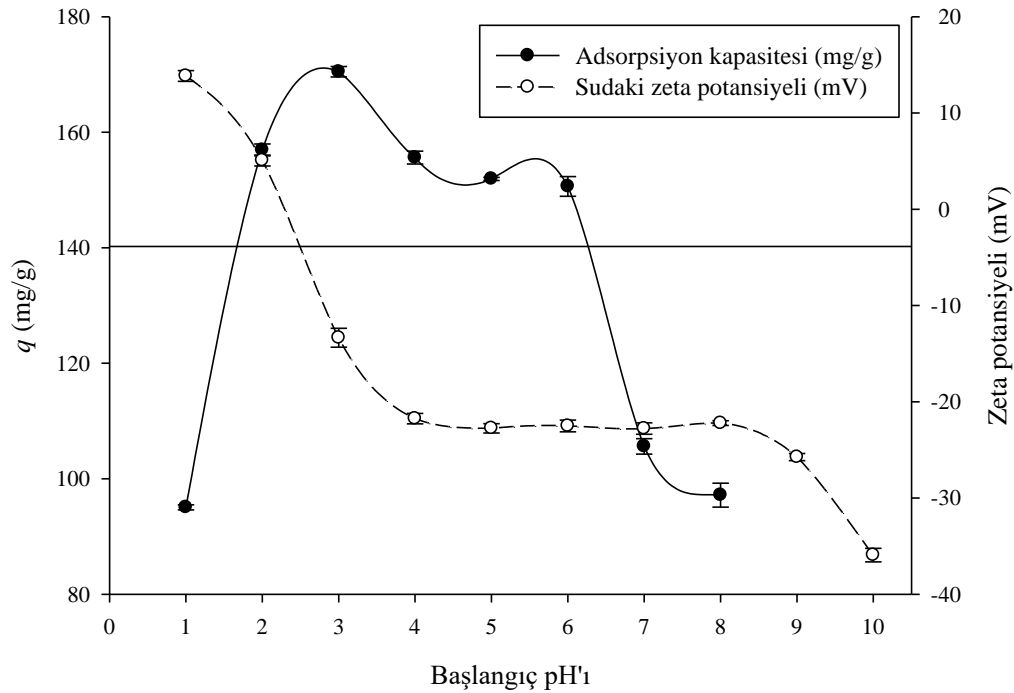


Şekil 8.17. CIP adsorpsiyonuna elektrostatik kuvvetin etkisi

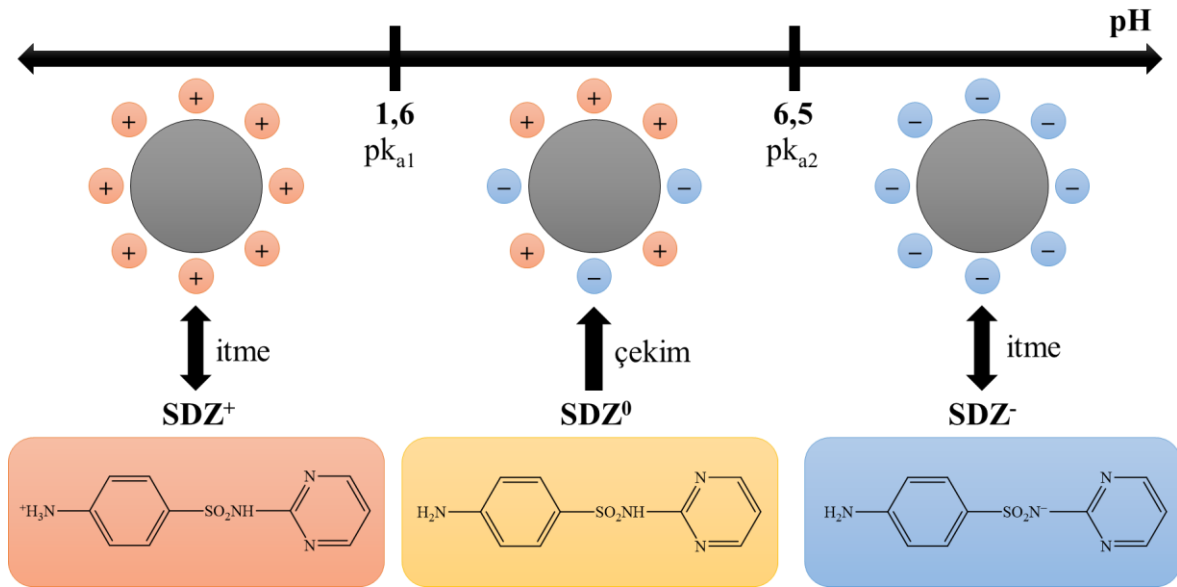


Şekil 8.18. Ortam pH'ının artması ile suda ve CIP çözeltisindeki adsorbanın yüzey yüklerinin değişimi.

VSB ile SDZ adsorpsiyonu için 1-8 aralığındaki farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi ve zeta potansiyelindeki değişim Şekil 8.19'da gösterilmiştir. En iyi adsorpsiyon kapasitesine pH 3'de ulaşılmış olup, bu pH değerinin altında ve üstünde adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum, SDZ'nin 2 farklı K_a sabitinin olması ve bu noktalarda yapısının farklılık göstermesi, yani türlenmesi ile açıklanabilir. 1,6 ve 6,5 pH aralığında SDZ zwitteriyonik formda olduğundan gruplar arasında yük dengesi bulunmaktadır. 1,6'nın (pK_{a1}) altındaki pH değerlerinde katyonik, 6,5'in (pK_{a2}) üzerindeki pH değerlerinde anyonik formdadır (Sukul vd., 2008). Ortam pH'ına göre yük dağılımının değişmesi adsorpsiyon verimini etkilediğinden, zwitter formdaki SDZ ile VSB arasındaki çekim kuvveti nedeniyle en yüksek SDZ giderim verimi pH 3'de elde edilmiştir. SDZ için de 6,50'den büyük pH değerlerinde negatif yüklü forma dönüşen antibiyotikler ile negatif formdaki VSB'nin birbirini elektrostatik kuvvet ile ittiğini ve bunun da adsorpsiyon verimini daha belirgin şekilde düşürdüğünü söylemek mümkündür (Şekil 8.20).



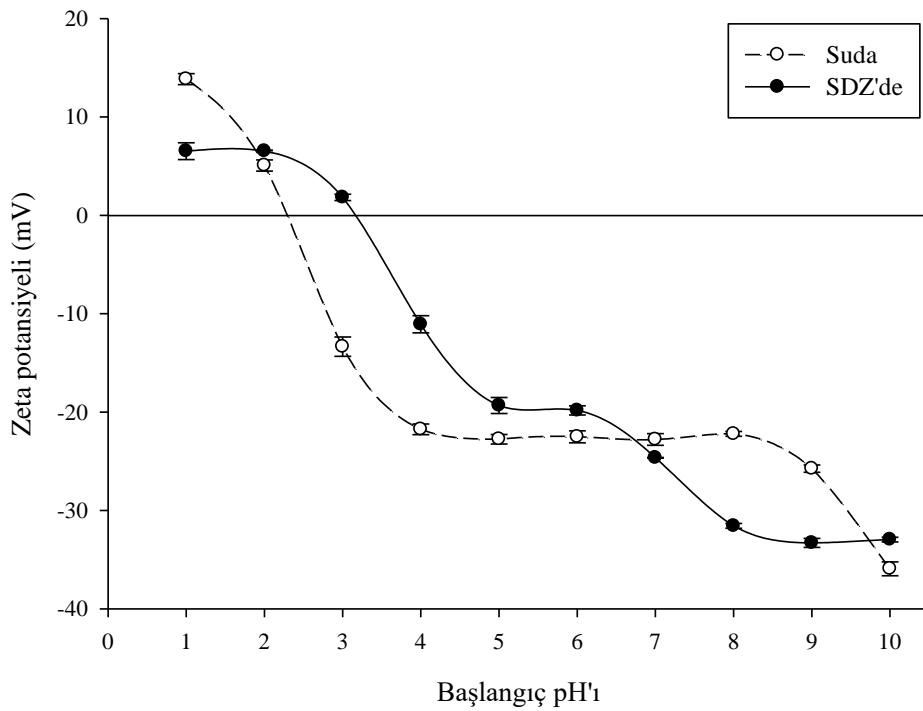
Şekil 8.19. Ortam pH'ına bağlı olarak SDZ adsorpsiyon kapasitesinin ve zeta potansiyelinin değişimi.



Şekil 8.20. SDZ adsorpsiyonuna elektrostatik kuvvetin etkisi

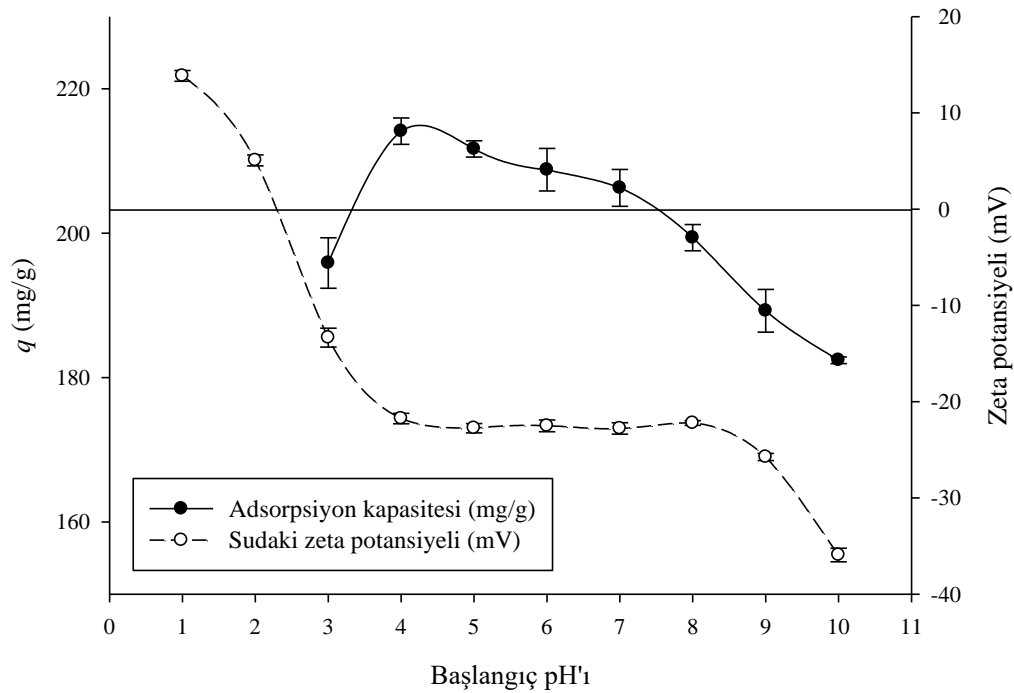
Ortam pH'ının artması ile birlikte VSB yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu azalırken, negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Bu durum zeta potansiyeli ölçümleri ile de (Şekil 8.21) doğrulanmaktadır. VSB'nin zeta potansiyeli değeri, pH'ın 1,0'dan 10,0'a yükselmesi ile +13,84'den -35,93 mV'a düşmüştür. Artan pH değerine karşın 4,0-8,0 aralığındaki su ortamındaki pH değerleri arasında zeta potansiyeli açısından önemli bir fark yoktur ($p > 0,05$). pH 8,0 sonrası ise yüzey daha fazla negatif yük ile yüklenmiştir.

VSB'nin SDZ adsorpsiyonu sonrası zeta potansiyelleri incelendiğinde (Şekil 8.21) en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği pH 3'deki (Şekil 8.19) zeta potansiyelinin -13,35'den +1,82 mV'a çıktığı gözlenmiştir. Yüzey yükünün pozitif olması, bu pH'da SDZ ile adsorbanın etkileşiminin önemli bir göstergesidir. Bunun tersine, adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğu, SDZ'nin katyonik (pH 1'de) ve anyonik (7 ve sonrası pH değerlerinde) formda olduğu aralıkta, adsorpsiyon sonrası zeta potansiyelinin daha negatif olduğu gözlenmektedir. Su ortamındaki VSB'nin izoelektrik noktası (IEP) pH'ı 2,3 olarak bulunurken, bu değer SDZ adsorpsiyonu sonrası 3,2 olarak elde edilmiştir.



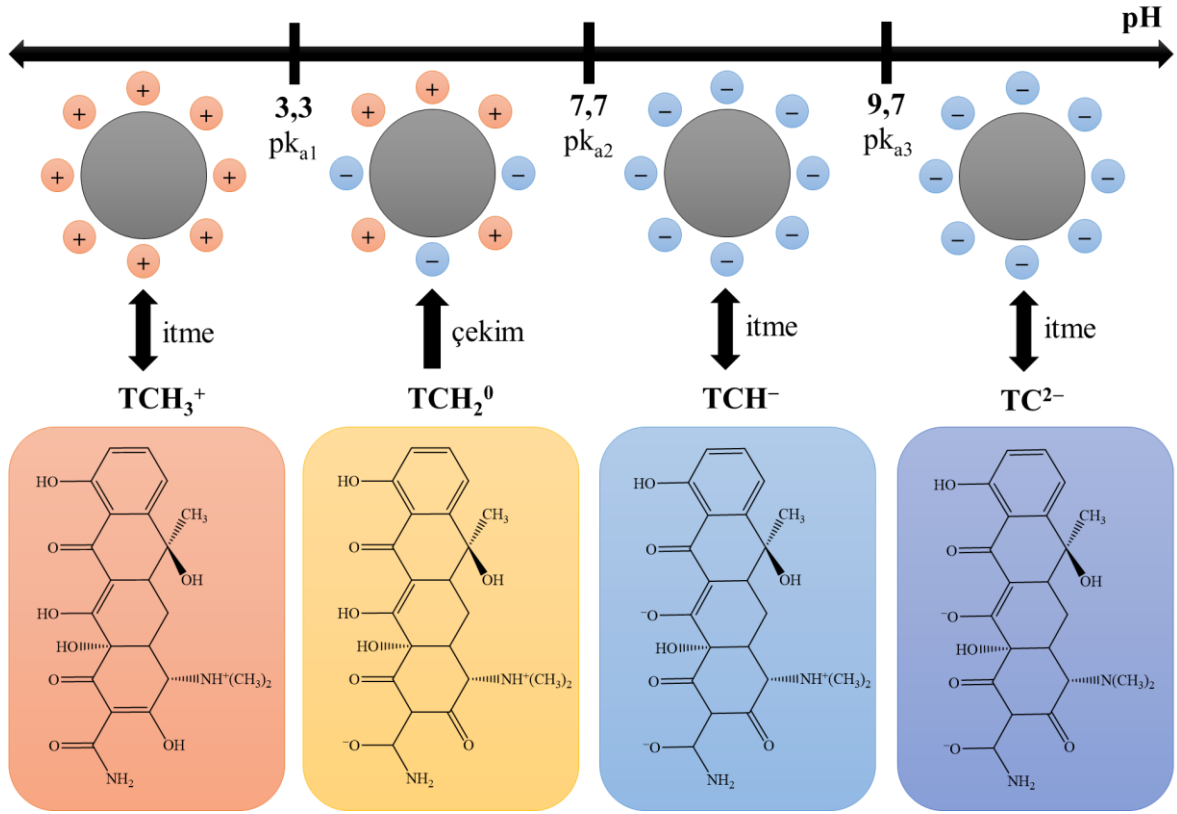
Şekil 8.21. Ortam pH'nın artması ile suda ve SDZ çözeltisindeki adsorbanın yüzey yüklerinin değişimi.

Başlangıç pH'nın 3-10 aralığında değiştirilmesiyle TC adsorpsiyon performansının değişiminin incelendiği diğer bir çalışmada sonucunda pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 8.22'de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde pH 4'e ayarlanan çözeltide en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bu noktaların altındaki pH değerlerinde belirgin, üzerindeki bazik bölgeye kadar olan pH'larda ise belirgin olmayan adsorpsiyon kapasitesi düşüşü görülmektedir. pH 7'den büyük bazik değerlerde ise bu düşüş hızlanmaktadır. Bunun sebebi TC'nin 3 farklı K_a sabitinin olması ($pK_{a1}=3,3$; $pK_{a2}=7,7$; $pK_{a3}=9,7$) ve bu noktalarında türленerek yapısından her seferinde proton kaybetmesidir. TC, ortam pH'nın 3,3'den düşük olmasıyla katyonik, 3,3-7,7 aralığında olmasıyla zwitteriyonik, 7,7'den büyük olmasıyla da anyonik formdadır (Chang vd., 2009). En yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 4'te ulaşılmasının sebebi, gruplar arasında yük dengesi bulunan zwitteriyonik formdaki TC'nin, VSB ile arasında olması muhtemel elektrostatik çekim kuvvetinin varlığıdır. pH'nın 3,3'ten düşük ve 9,7'den büyük olduğu durumlarda ise aynı yüklü parçacıkların birbirini elektrostatik olarak itmesi nedeniyle adsorpsiyon performansında azalma gözlenmiştir (Şekil 8.23).

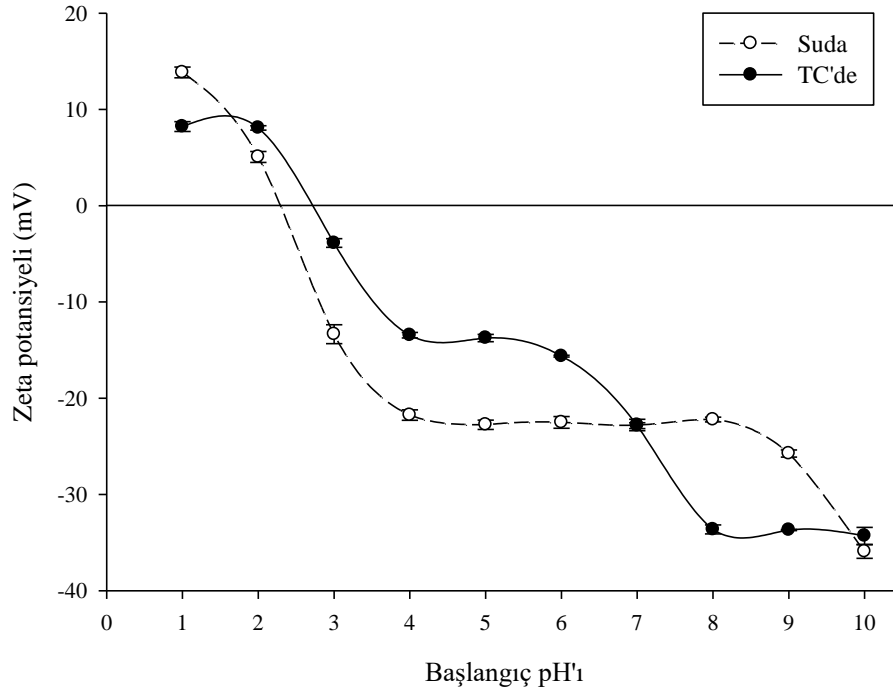


Şekil 8.22. Ortam pH'ına bağlı olarak TC adsorpsiyon kapasitesinin ve zeta potansiyelinin değişimi.

VSB'nin TC adsorpsiyonu sonrası zeta potansiyel değerleri Şekil 8.24'de sunulmuştur. Zwitter iyonik formdaki (pH 4-7 arası) TC adsorpsiyonunun yüzeydeki pozitif yük yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir. pH 4'deki TC adsorplanmış VSB'nin zeta potansiyeli değerinin $-21,75$ 'den $-13,45$ mV'a arttığı gözlenmiştir. Yüzey yükündeki bu değişim TC ile VSB etkileşiminin önemli bir göstergesidir. Ayrıca, zwitteriyonik formdaki TC adsorplanmış VSB'nin yüzey yükünün daha pozitif zeta potansiyeli değerlerine kayması, TC'nin anyonik (oksijen) bölgesi ile VSB'ye adsorbe olduğunu işaret edebilmektedir. Bu durumdaki VSB'nin IEP pH'ı 2,7 olarak bulunmuştur. Bu pH üzerinde adsorban negatif yüklenmiş durumdadır. Katyonik (4'den küçük pH'lar) ve anyonik (8'den büyük pH'lar) formdaki TC adsorplanmış VSB'nin yüzey yüklerinde ise negatif yük yoğunluğunun artmış olduğu görülmektedir.



Şekil 8.23. TC adsorpsiyonuna elektrostatik kuvvetin etkisi



Şekil 8.24. Ortam pH'ının artması ile suda ve TC çözeltisindeki adsorbantın yüzey yüklerinin değişimi.

8.4.2. Biyokömür miktarının etkisi

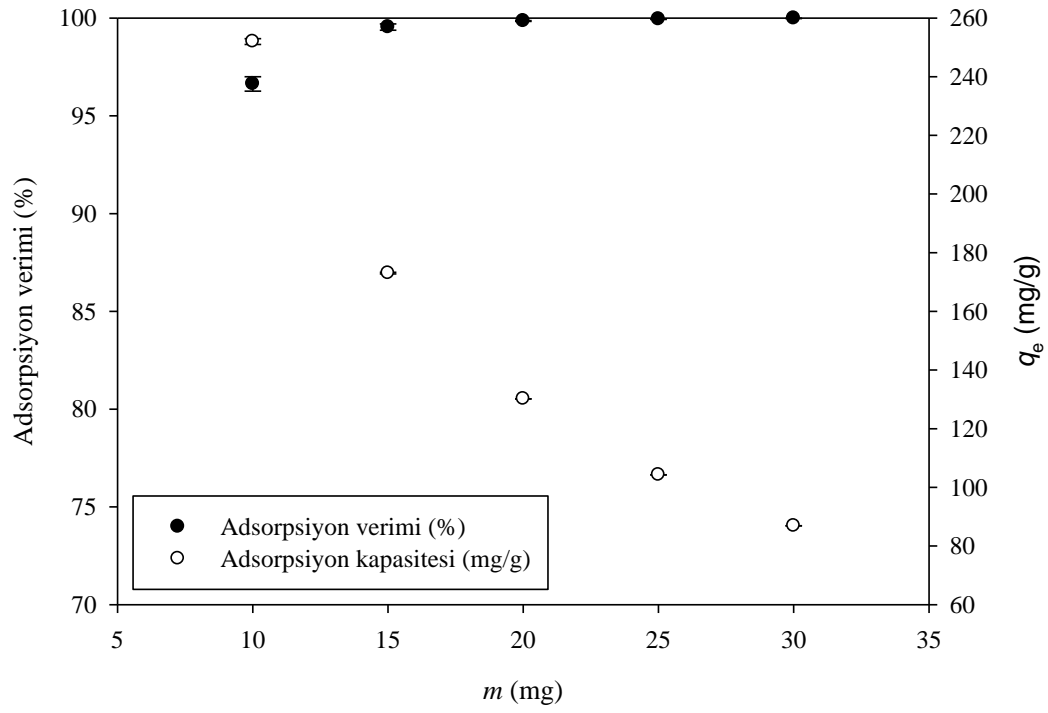
Biyokömür miktarının etkisi, belirli derişimdeki kirleticinin adsorpsiyon verimi ve kapasitesinin belirlenmesiyle, pH ile birlikte, adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Biyokömür miktarı arttıkça genellikle adsorpsiyon performansı da artar, belirli bir miktar sonrası da dengeye ulaşp sabit kalır. Bu parametredeki amaç, her antibiyotik için en uygun adsorban miktarının bulunmasıdır.

Artan VSB miktarlarına karşın CIP adsorpsiyon veriminin ve kapasitesinin (Şekil 8.25) değişimi sunulmuştur. Adsorban miktarının 10 mg'dan 15 mg'a artması ile adsorpsiyon verimi pH 6,3'e ayarlanmış 100 mg/L CIP bulunan çözeltide %96,63'den %99,95'e çıkmıştır. Aynı şartlarda adsorpsiyon kapasitesi ise 251,99'dan 173,05 mg/g'a düşmüştür. Bundan daha büyük adsorban miktarlarının adsorpsiyon verimleri arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

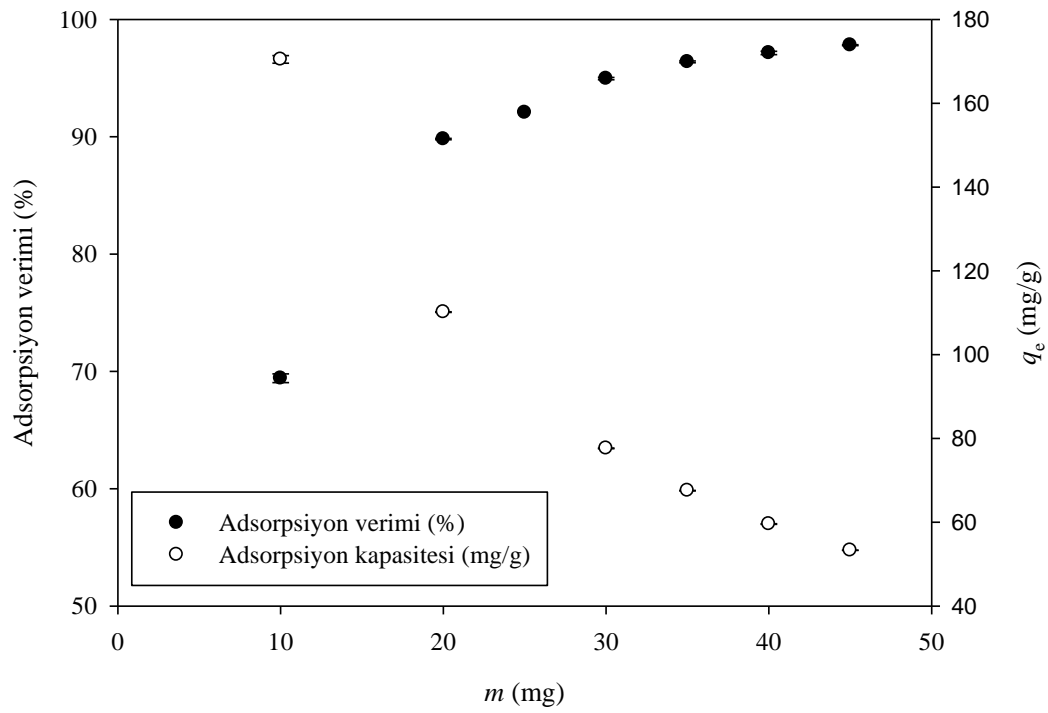
SDZ'nin adsorpsiyon verim ve kapasitelerinin biyokömür miktarının artması ile değişimi Şekil 8.26'de sunulmuştur. Adsorban miktarının 10 mg'dan 35 mg'a artması ile adsorpsiyon verimi %69,41'den %96,39'a çıkmış, adsorpsiyon kapasitesi ise 170,47'den 67,56 mg/g'a düşmüştür. Daha fazla adsorban kullanılması sonucu adsorpsiyon verimi %97,81'e çıkırsa da bu fark istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p>0,05$).

100 mg/L derişiminde TC bulunan çözelti için ise adsorban miktarının 10 mg'dan 20 mg'a artması sonucu adsorpsiyon verimi %87,08'den %98,97'e çıkmış, adsorpsiyon kapasitesi ise 211,55'den 120,22 mg/g'a düşmüştür (Şekil 8.27). Biyokömürün fazlasının kullanılması adsorpsiyon verimini %99,89'a çıkarmış, ancak bunun adsorpsiyon verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür ($p>0,05$).

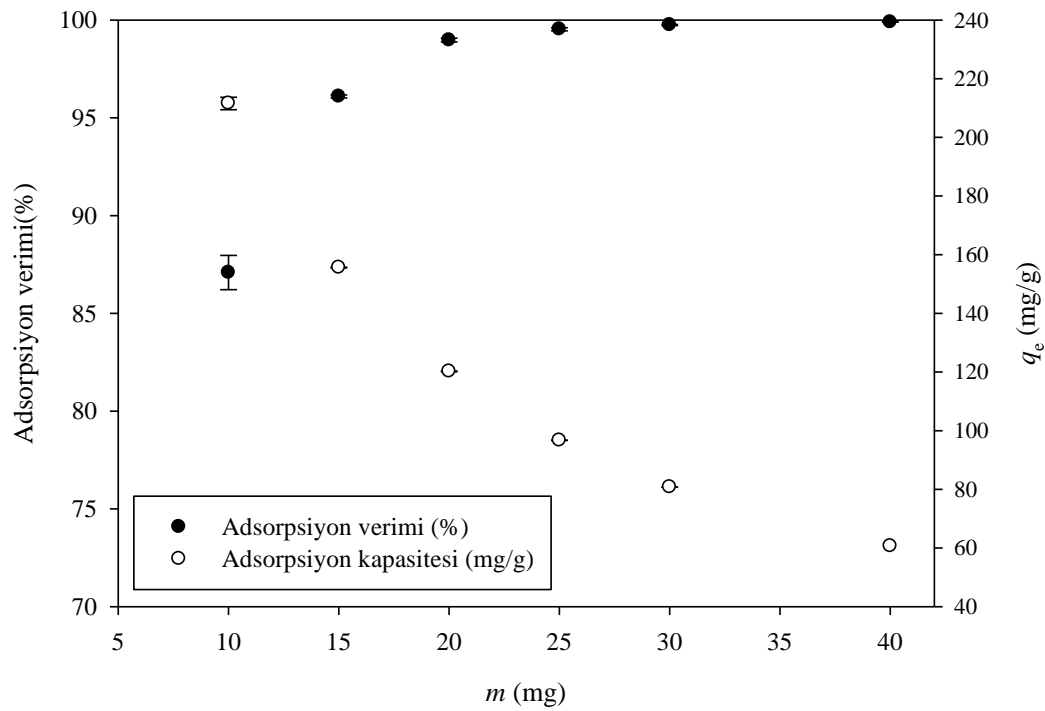
Sonuç olarak, adsorban miktarının artması, adsorpsiyon verimini belirli bir miktara kadar arttırmak ile birlikte, adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir (Bkz: Bölüm 6.2.2). Bu nedenle de adsorpsiyon performansının maksimum olduğu ve daha fazla biyokömür eklenmesinin adsorpsiyon performansı üzerinde anlamlı fark oluşturmadığı, CIP için 15 mg, SDZ için 35 mg ve TC için 20 mg VSB'nin en uygun miktar olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.25. CIP adsorpsiyonuna biyokömür miktarının etkisi



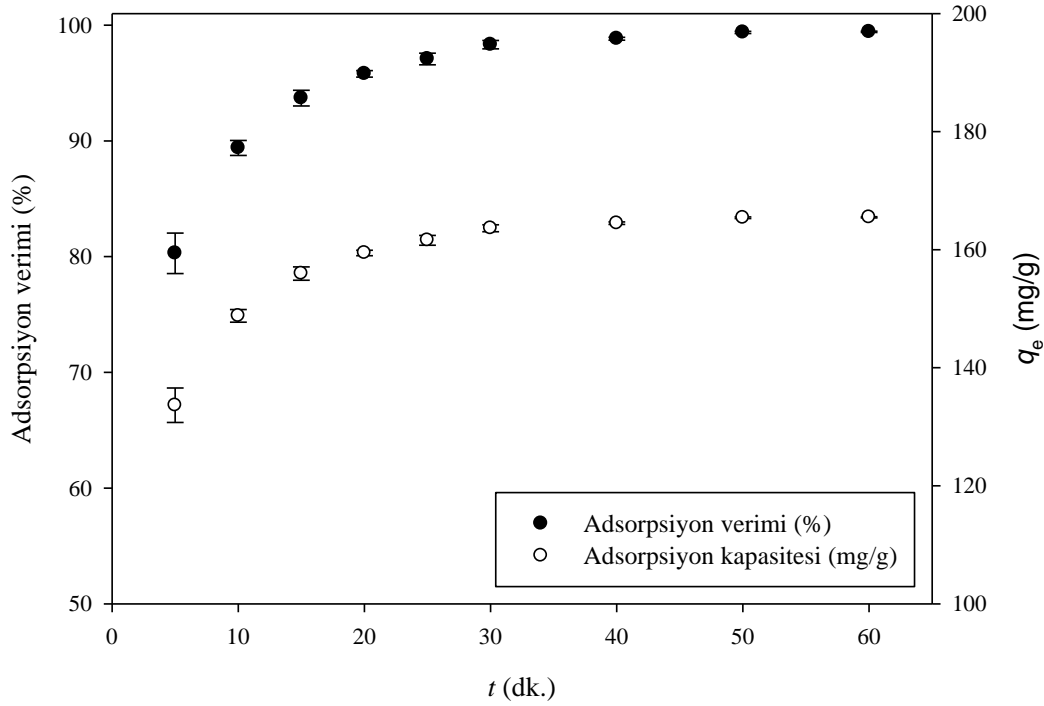
Şekil 8.26. SDZ adsorpsiyonuna biyokömür miktarının etkisi



Şekil 8.27. TC adsorpsiyonuna biyokömür miktarının etkisi

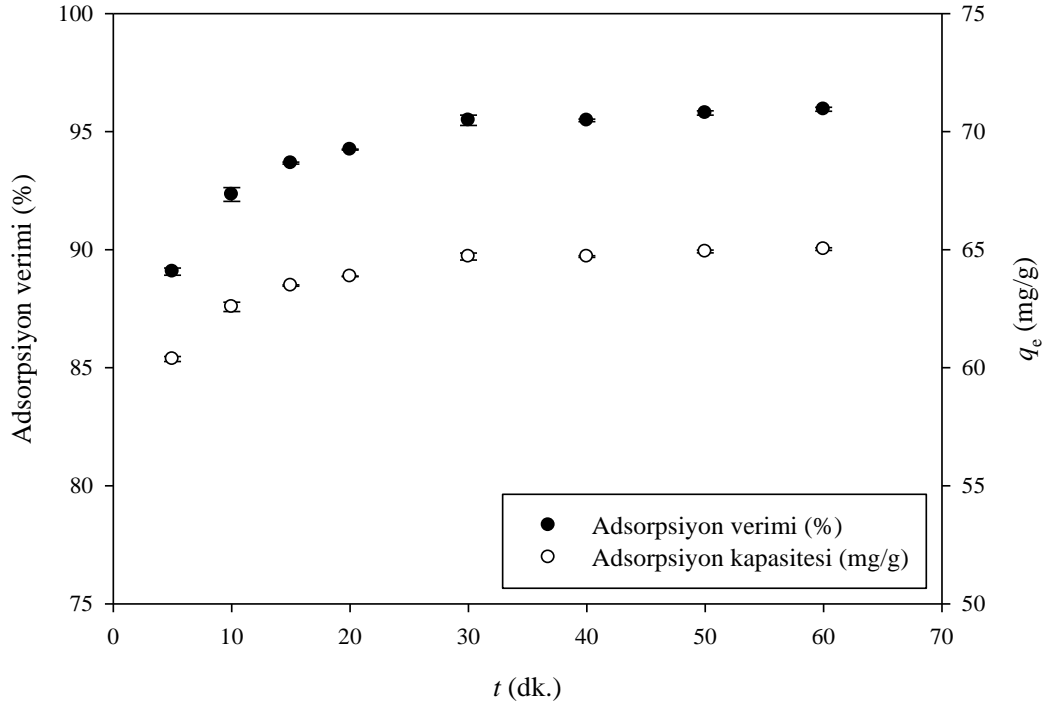
8.4.3. Karıştırma süresinin etkisi

Adsorban ile kirletici arasındaki temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisini belirleyebilmek için farklı etkileşim sürelerinde (5-60 dk.) çalışmalar yürütülmüştür. Yaklaşık 30°C oda sıcaklığında yapılan ve 15 mg adsorban kullanılan çalışmaya ait sonuçlar Şekil 8.28'de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde, sürecin başlangıcında etkileşim süresi arttıkça adsorpsiyon verimi de artmıştır. İlk 15 dakikada adsorpsiyon verimi hızlıca yükselmiş (%93,63), 40. dakikaya kadar artış hızı düşmüş ve bu nokta itibariyle (%98,68) de süreç dengeye ulaşmıştır. Daha sonra VSB'nin adsorpsiyon verimi ve kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ($p>0,05$). 15 dakika gibi kısa bir sürede yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılması, yöntemin pratik uygulamaları açısından önemli bir avantajdır. Bundan sonraki çalışmalarda kesikli sistemde yapılan deneyler için 40 dakikalık karıştırma süresinin yeterli olacağı kanısına varılmıştır.

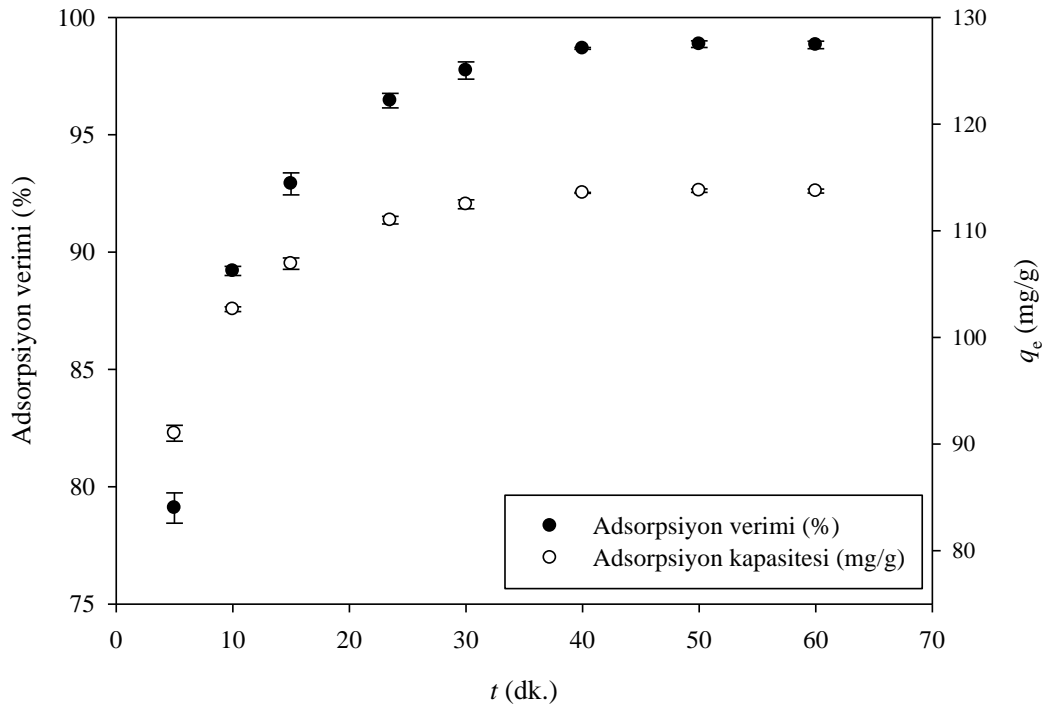


Şekil 8.28. CIP adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.

Karıştırma süresinin SDZ ve TC adsorpsiyon verimi ve kapasitesine etkisinin de incelendiği diğer bir çalışmada etkileşim süresi 5-60 dk. aralığında değiştirilmiştir. Oda sıcaklığında ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilen ve SDZ ve TC için sırasıyla 35 ve 20 mg adsorban kullanılan çalışmaya ait sonuçlar aşağıda sunulmuştur (Şekil 8.29 ve 8.30). Sonuçlar incelendiğinde, SDZ için ilk 10 dk.'da, TC için de ilk 15 dk.'da %92'nin üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiş, her iki adsorbat için de 30 dk.'da dengeye ulaşılmıştır. SDZ ve TC için denge adsorpsiyon verimi sırasıyla, %95,48 ve %97,74, adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla, 64,71 ve 112,48 mg/g olarak bulunmuştur. 30 dk. sonrasında adsorpsiyon verimi ve kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ($p > 0,05$). VSB'nin bu kadar kısa sürede yüksek adsorpsiyon performansına sahip olması büyük ölçekli çalışmalarda önemli bir potansiyel olabileceğinin göstergesidir. SDZ ve TC için bundan sonraki çalışmalar 30 dk. karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.29. SDZ adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.



Şekil 8.30. TC adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.

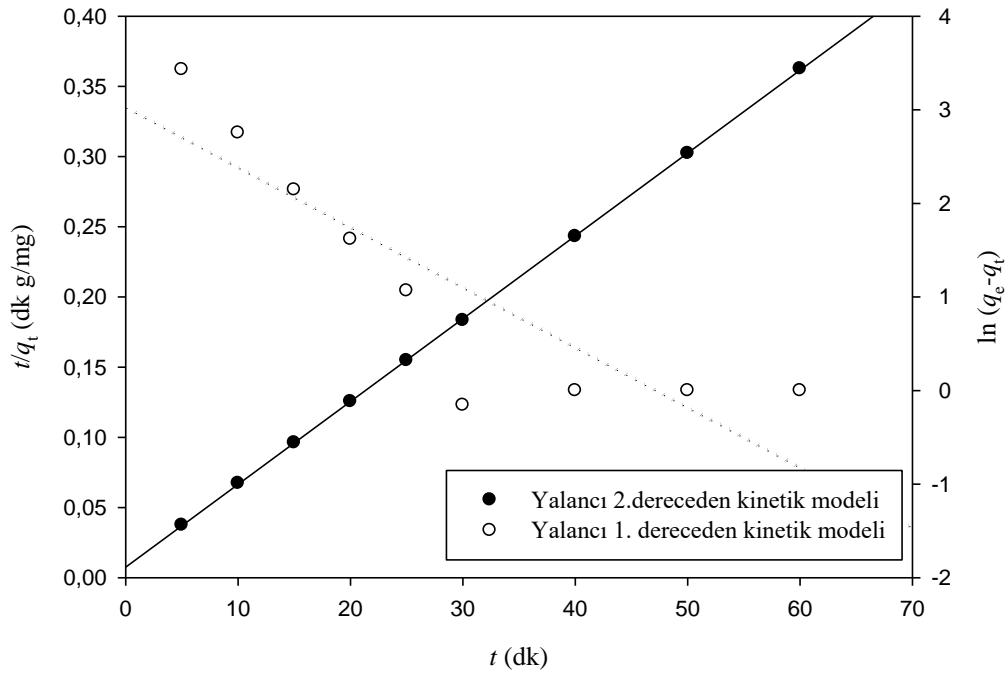
8.4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Herhangi bir kirletici maddenin katı yüzeylere adsorpsiyon mekanizması, genellikle birçok basamaktan oluşur (Poots vd., 1976; Salam vd., 2014; Wang vd., 2015):

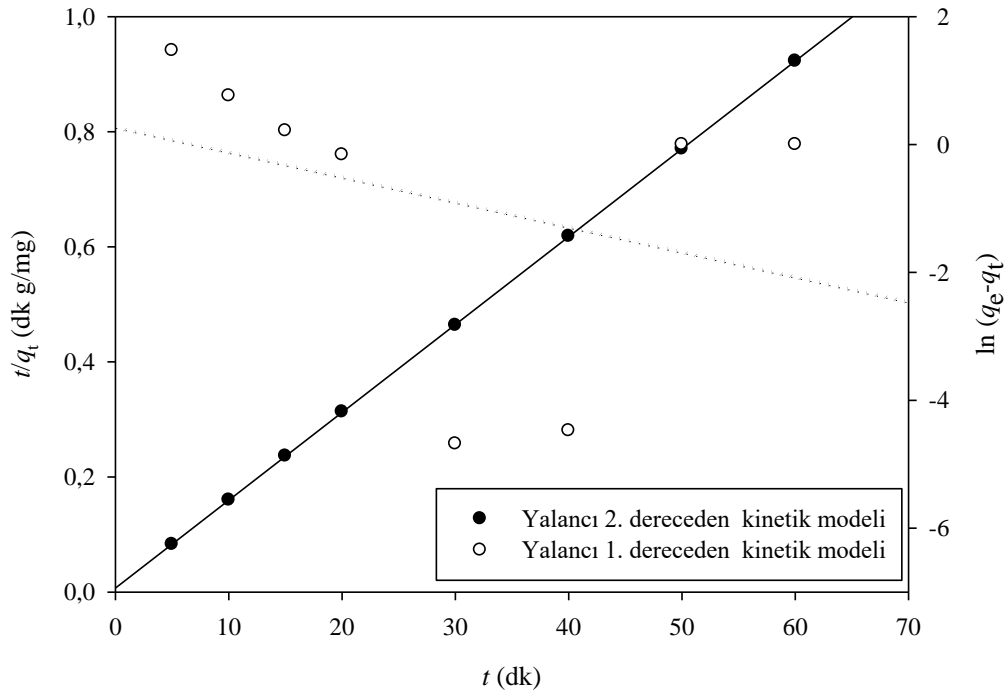
- ❖ Adsorbatın, adsorbanın dış yüzeyine hareketi,
- ❖ Adsorbatın, sınır tabakasından adsorbanın dış yüzeyine difüzyonu (sınır tabakası difüzyonu),
- ❖ Adsorbatın, adsorban yüzeyindeki bağlayıcı bölgelere adsorpsiyonu,
- ❖ Adsorbatın, adsorbanın yüzeyinden gözeneklerine doğru ilerleyerek tutunması (tanecik içi difüzyon),
- ❖ Adsorbanın iç kısmındaki aktif bölgelere adsorpsiyon.

Çalışmada, modifiye biyokömür ile antibiyotiklerin adsorpsiyonu için bu mekanizmaların incelenmesi amacıyla deneysel veriler film difüzyon ve tanecik içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Ayrıca, hız belirleyici basamağın belirlenmesi için veriler, yalancı-birinci-dereceden (Y1D), yalancı-ikinci-dereceden (Y2D) ve Elovich kinetik modelleri ile de değerlendirilmiştir.

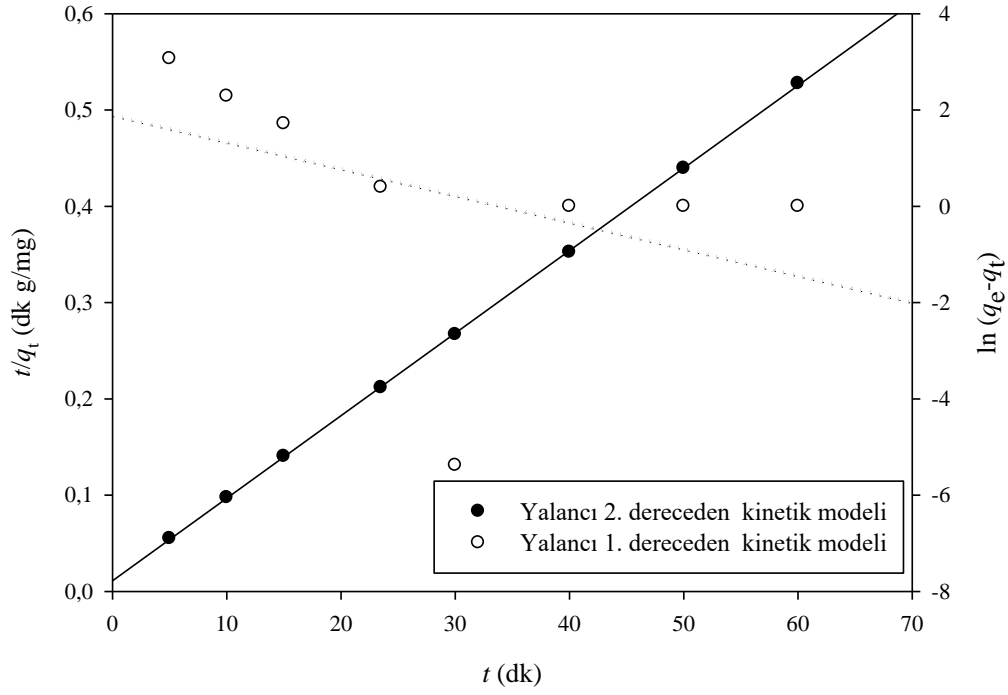
CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için, zamana bağlı verilerin yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich kinetik modellerine uygunluğu doğrusal eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 8.31-8.34'de verilmiştir. Bu kinetik modellere ait hesaplanan parametreler ise Çizelge 8.2'de sunulmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde ve R^2 değerleri kıyaslandığında, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinin deneysel verileri en iyi açıklayan model olduğu görülmektedir. Ayrıca, dengedeki (CIP için 40 dk, SDZ ve TC için 30 dk) deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (CIP için 164,49; SDZ için 64,71 ve TC için 112,48 mg/g), bu model kullanılarak hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Buna göre, adsorpsiyon sürecinde biyokömürün aktif bölgeleri ile polar antibiyotik molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimin (elektron paylaşımı veya alışverişi) söz konusu olduğunu ve bu basamağın hız belirleyici basamak olabileceğini söylemek mümkündür (Ho, 2003; Senthilkumaar vd., 2006).



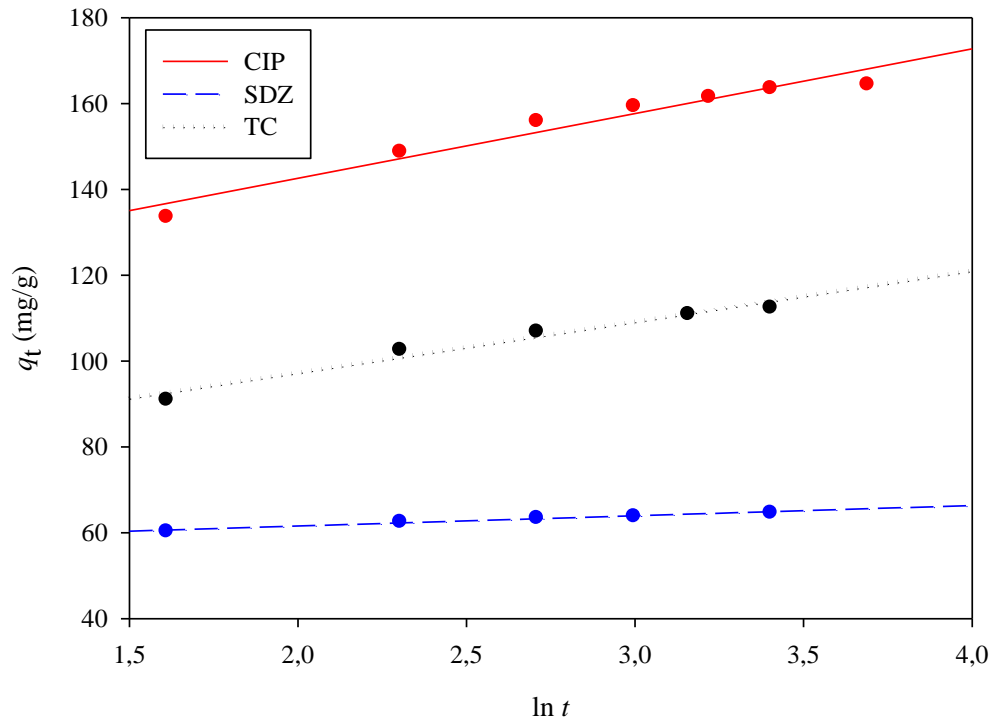
Şekil 8.31. VSB ile CIP adsorpsiyonu için Y1D ve Y2D kinetik grafiği.



Şekil 8.32. VSB ile SDZ adsorpsiyonu için Y1D ve Y2D kinetik grafiği.



Şekil 8.33. VSB ile TC adsorpsiyonu için Y1D ve Y2D kinetik grafiği.



Şekil 8.34. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Elovich kinetik grafiği.

Çizelge 8.2. CIP adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.

Kinetik model	Sabitler	CIP	SDZ	TC
Yalancı-birinci-derece	k_1 (1/dk)	$6,41 \times 10^{-2}$	$3,91 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-2}$
	q_d (mg/g)	20,56	1,30	6,55
	R_1^2	0,774	0,108	0,179
Yalancı-ikinci-derece	k_2 (g/mg·dk)	$4,62 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{-2}$	$6,64 \times 10^{-3}$
	q_d (mg/g)	169,50	65,52	116,64
	h (mg/g·dk)	132,63	142,08	90,29
	R_2^2	0,999	0,999	0,999
Elovich	α (mg/g·dk)	17,24	2,50	13,99
	β (g/mg)	0,066	0,418	0,084
	R_E^2	0,950	0,977	0,968

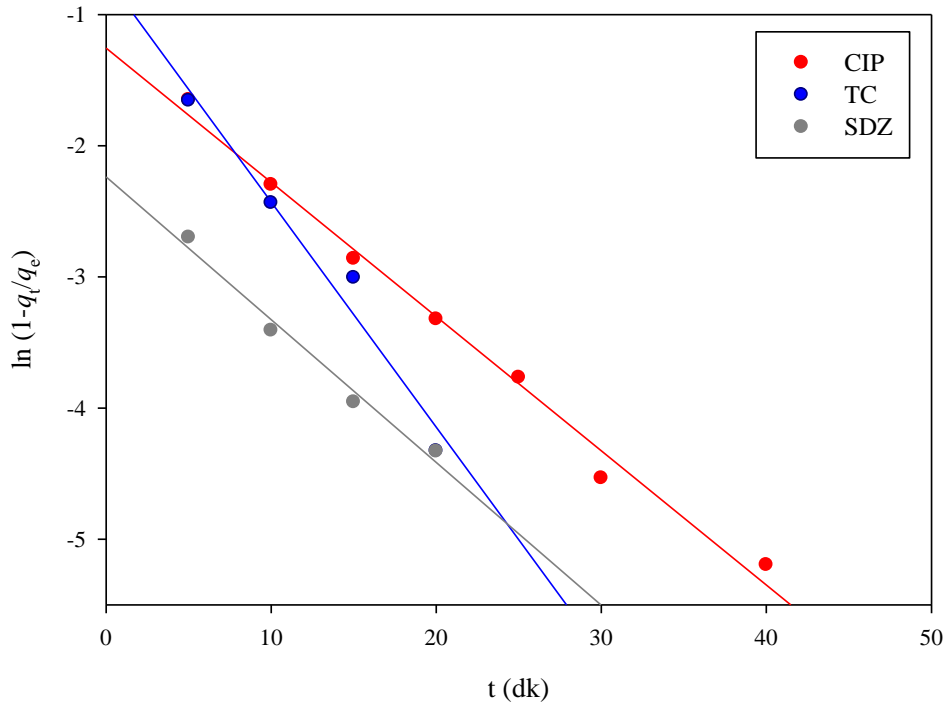
Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeline ait R^2 değerler 1'e, bu model ile hesaplanan kapasite değeri deneysel kapasite değerlerinden oldukça uzak olduğu için, deneysel verilerin Y1D kinetik modele uyum göstermediği ve bu modelin hız belirleyici model olmadığı söylenebilmektedir.

Elovich modeli, katı adsorban yüzeyinin enerjisel olarak heterojen olduğu varsayılarak, ikinci dereceden kinetiği tanımlamak için başarıyla kullanılmaktadır. Bu model, tek başına kesin bir adsorpsiyon mekanizması belirtmese de heterojenliği yüksek adsorbanların kimyasal sorpsiyonunun açıklanmasında kullanışlıdır (Gupta ve Bhattacharyya, 2006; Chen ve Liu, 2014). Modele ait doğrusal grafik (Şekil 8.34) ve bu grafikten elde edilen parametreler (Çizelge 8.2) incelendiğinde, deneysel sonuçların dengeye kadar bu model ile uyum içinde olduğu söylenebilir. Bu bulgu aynı zamanda, Y2D kinetik modelinden elde edilen kimyasal sorpsiyon sürecini desteklemektedir (Senthilkumaar vd., 2006).

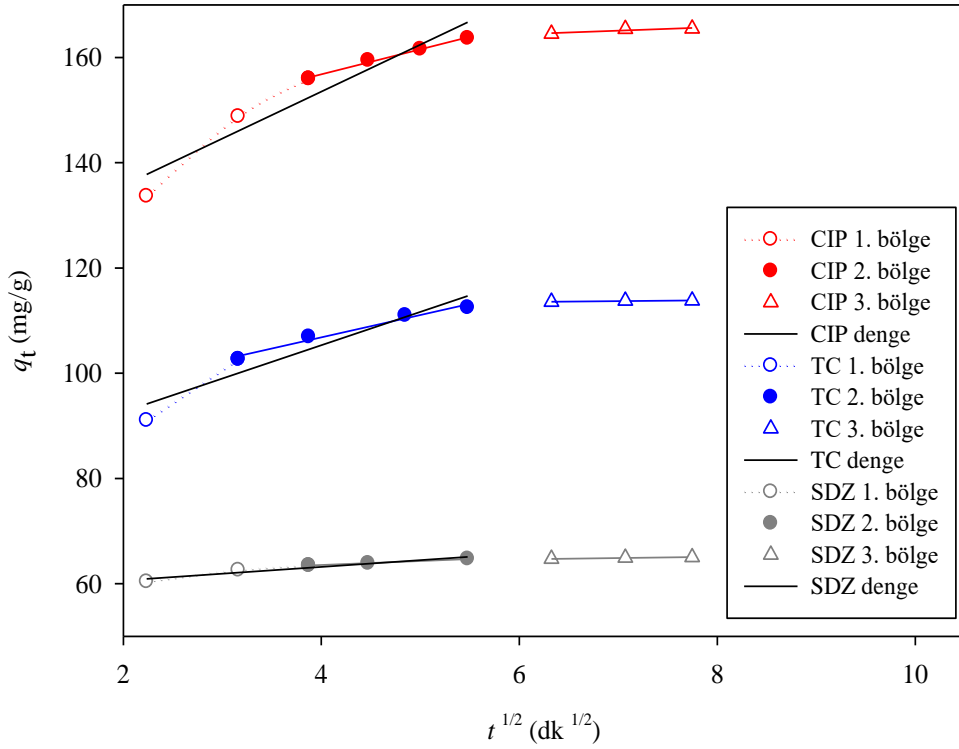
Film difüzyon modeli, katı adsorbanı çevreleyen sıvı film tabakasından adsorbat moleküllerinin geçişinin, adsorpsiyon mekanizmasındaki en yavaş (hız belirleyici) basamak olduğunu varsayar (Boyd vd., 1947; Salam vd., 2014). $\ln(1-q_t/q_e)$ 'ye karşı t grafiğinin doğrusal olması (Şekil 8.35) ve yüksek R^2 (Çizelge 8.3) elde edilmesine rağmen, kesim

noktasının sıfır olmaması, adsorpsiyon mekanizmasına etkisi olmakla birlikte, bu etkinin sınırlı olduğunu göstermektedir (Gupta ve Bhattacharyya, 2006; Salam vd., 2014).

q_t 'ye karşı \sqrt{t} grafiğinde, başlangıçta bir eğri, daha sonra ise doğrusal bir grafik elde edilmektedir (Şekil 8.36). Ancak, bu doğrunun eksenini 0'da kesmemesi adsorpsiyon mekanizmasının yalnız tanecik içi difüzyon ile kontrol edilmediğini, birden fazla mekanizmanın sürece etki ettiğini belirtmektedir (Poots vd., 1976). Başlangıç eğrisi (1. bölge) sınır tabakası etkisini, doğrusal kısım (2. bölge) tanecik içi difüzyonu (Sivasankar vd., 2012), 3. bölge ise denge verilerini göstermektedir. Grafikteki "CIP denge", "TC denge" ve "SDZ denge" ifadeleri dengeye kadarki tüm verileri ifade etmektedir. Literatürde bu model kullanıldığında, grafik 2 veya 3 bölgeye ayrılıp benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar mevcuttur (Sivasankar vd., 2012; Sun vd., 2012; Wang vd., 2015; Wu vd., 2019b). Tanecik içi difüzyon modeline ait R^2 değerlerinin yüksek olması (Çizelge 8.3) çok sayıda antibiyotik molekülünün, adsorbe olmadan önce gözeneklere difüzyonunu göstermektedir (Gupta ve Bhattacharyya, 2006).



Şekil 8.35. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için film difüzyon modeli grafiği.



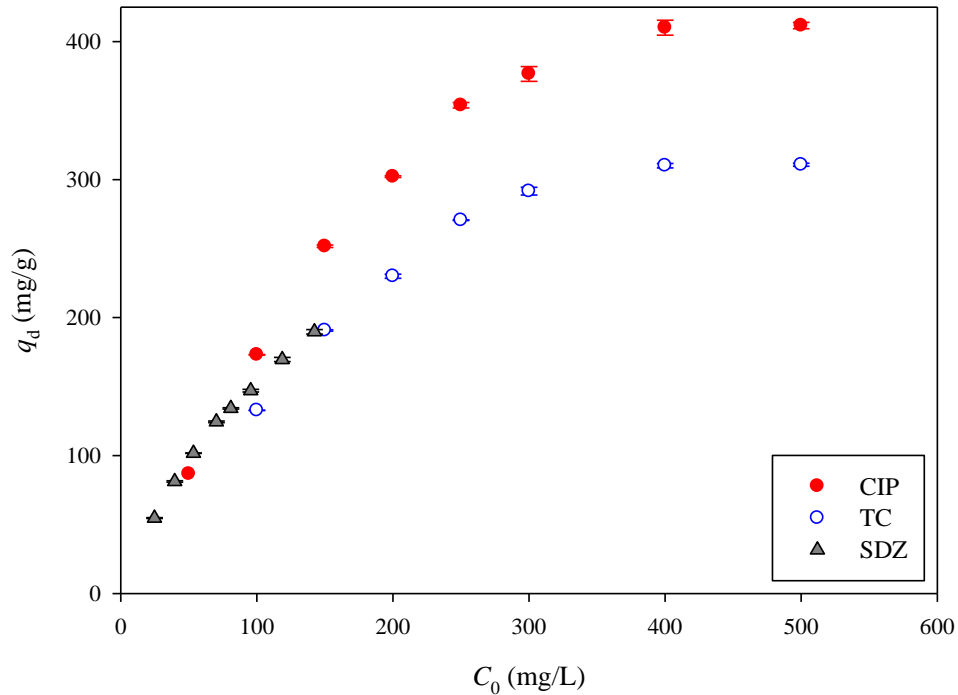
Şekil 8.36. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafiği.

Çizelge 8.3. CIP, SDZ ve TC için tanecik içi difüzyon ve film difüzyon modeli katsayıları

Adsorbat	Film difüzyon			Tanecik içi difüzyon			
	k_{FD} (1/dk)	kesim noktası	R_{FD}^2	k_{TiD} (mg/g·dk ²)	C (mg/g)	R_{TiD}^2	
CIP	0,102	-1,256	0,990	1. ve 2. bölge:	8,92	117,83	0,919
				2. bölge:	4,73	137,88	0,992
SDZ	0,109	-2,238	0,981	1. ve 2. bölge:	1,02	58,96	0,860
				2. bölge:	0,77	60,45	0,996
TC	0,172	-0,711	0,969	1. ve 2. bölge:	6,34	79,97	0,908
				2. bölge:	4,25	89,79	0,974

8.4.5. Adsorpsiyon izotermi

Kesikli sistemde CIP, SDZ ve TC başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine Şekil 8.37’de sunulmuştur. Adsorpsiyon denge verileri, başlangıç kirletici derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını, eğrinin eğiminin yavaş yavaş azaldığını, belirli bir noktadan sonra ise gözeneklerin doygunluğa ulaşmasıyla CIP ve TC için adsorpsiyon kapasitesinin sabitlendiğini (dengeye ulaştığını) göstermektedir. Çalışılan derişim aralığında SDZ adsorpsiyonu için doygunluk noktasına ulaşılamamıştır. Çünkü, SDZ derişimi 190 mg/L’nin üzerinde çıktığında ortam pH’ının değışimi ile çökme gözlenmiştir. Bu nedenle daha yüksek SDZ derişimlerinde çalışılamamıştır. CIP, SDZ ve TC’in VSB ile adsorpsiyonu için maksimum deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 410,06; 189,68 ve 310,08 mg/g olarak bulunmuştur. Bulunan bu kapasite değerlerinin son yıllarda biyokömür kullanılarak yapılan diğerk çalışmaları ile kıyaslandığında oldukça iyi oldukları göze çarpmaktadır (Bkz. Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3).



Şekil 8.37. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim sürecinin özelliklerini ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sıklıkla kullanılan 2 parametrelili izoterm (Langmuir, Freundlich, D-R, Jovanovic, Elovich ve Temkin) ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Denge verileri CIP için; 50-500 mg/L, TC için; 100-500 mg/L ve SDZ için 25-190 mg/L derişim aralığında incelenmiştir. Doğrusal eşitlikler kullanılarak çizilen izoterm grafikleri Şekil 8.38-8.43'de, bu modellere ait parametreler Çizelge 8.4'te sunulmuştur.

Freundlich ve D-R izoterm modelleri için elde edilen R^2 değerleri 0,99'un üzerinde olup, her ikisi de adsorpsiyon sürecine iyi uyum göstermektedir. Bu durum, bağlanma bölgelerinin enerjisel olarak eşit olmadığını ve adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyle gerçekleştiğini belirtmektedir. Freundlich izoterm sabiti n değerinin yüksek olması istemli adsorpsiyon sürecine işaret etmekte olup, K_F değeri CIP > TC > SDZ sıralaması ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin CIP ile elde edildiğini göstermektedir. D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerleri CIP, SDZ ve TC için sırasıyla; 22,14; 16,77 ve 21,26 olduğundan, bu durum kimyasal sorpsiyonun göstergesi olarak yorumlanabilir. Ayrıca D-R izoterm modeline ait korelasyon katsayısının 1'e oldukça yakın olması, gözenekli adsorban yapısının adsorpsiyon sürecinde etkili olabileceğinin işaretidir (Dąbrowski, 2001; Can vd., 2016).

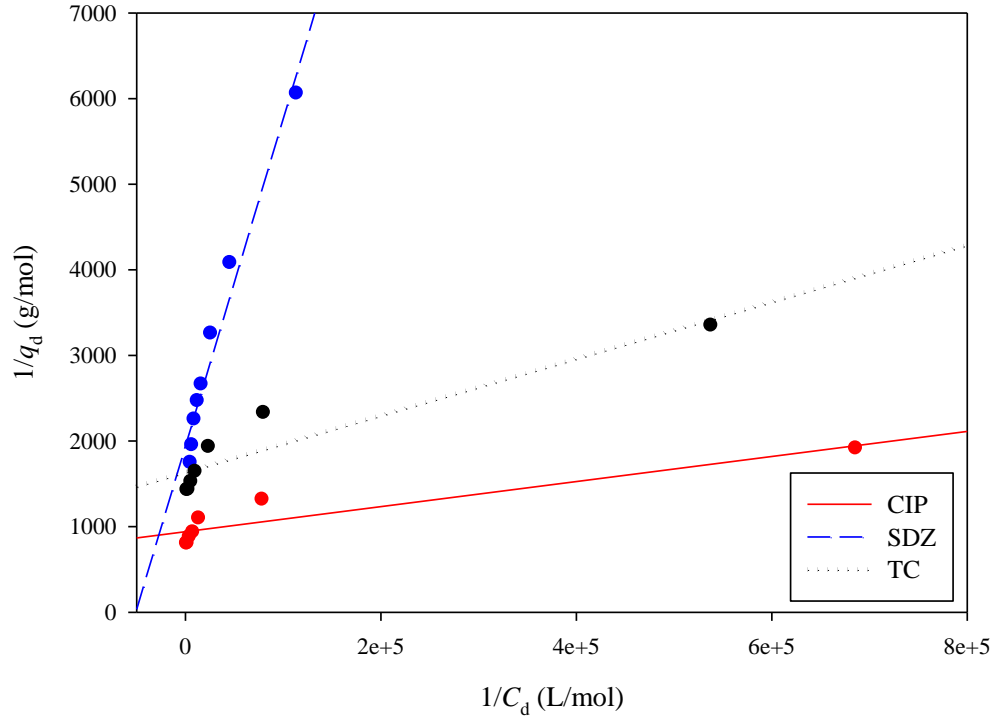
Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Jovanovic modelleri ile değerlendirildiğinde düşük R^2 değerleri nedeniyle, her üç antibiyotik için de bu modellerin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığı söylenebilir. Bu modellerden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin de deneysel adsorpsiyon kapasitelerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu bulgular, adsorbe olan antibiyotik molekülleri arasında etkileşimin söz konusu olabileceğini ve yüzeyin enerjisel olarak eşdeğer olmayabileceğini göstermektedir. R_L değerlerinin tüm sorbatlar için 0-1 arasında olması, adsorpsiyon süreçlerinin istemli olduğunu desteklemektedir.

Elovich ve Temkin izoterm modellerine ait korelasyon katsayılarının Freundlich ve D-R modellerine göre çoğu durumda düşük olduğu bulunmuştur. Ancak R^2 değerlerinin 1'e yakın olması, çalışılan derişim aralığında, adsorban yüzeyinin heterojenliğini desteklemek ile beraber, çok tabakalı adsorpsiyonun da göstergesi olabilmektedir. Denge verilerinin

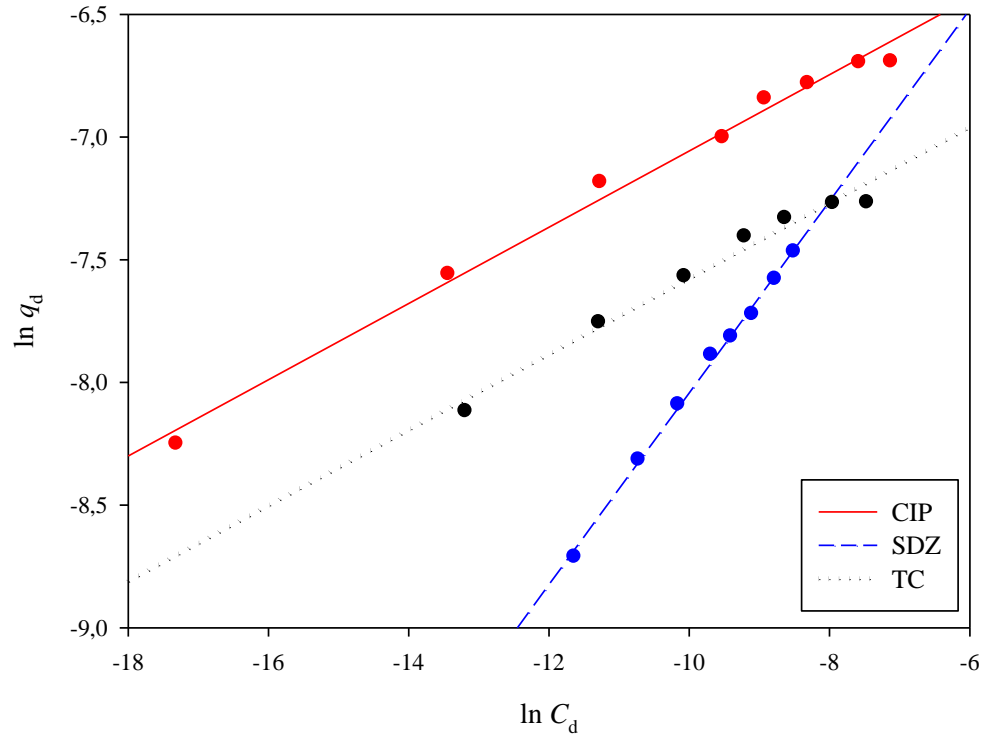
Temkin izoterm modeline uygunluğu ise, sürecin güçlü elektrostatik etkileşime dayanan kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiğinin göstergesidir (Ma vd., 2008; Boparai vd., 2011; Gao vd., 2012).

Çizelge 8.4. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için izoterm parametreleri

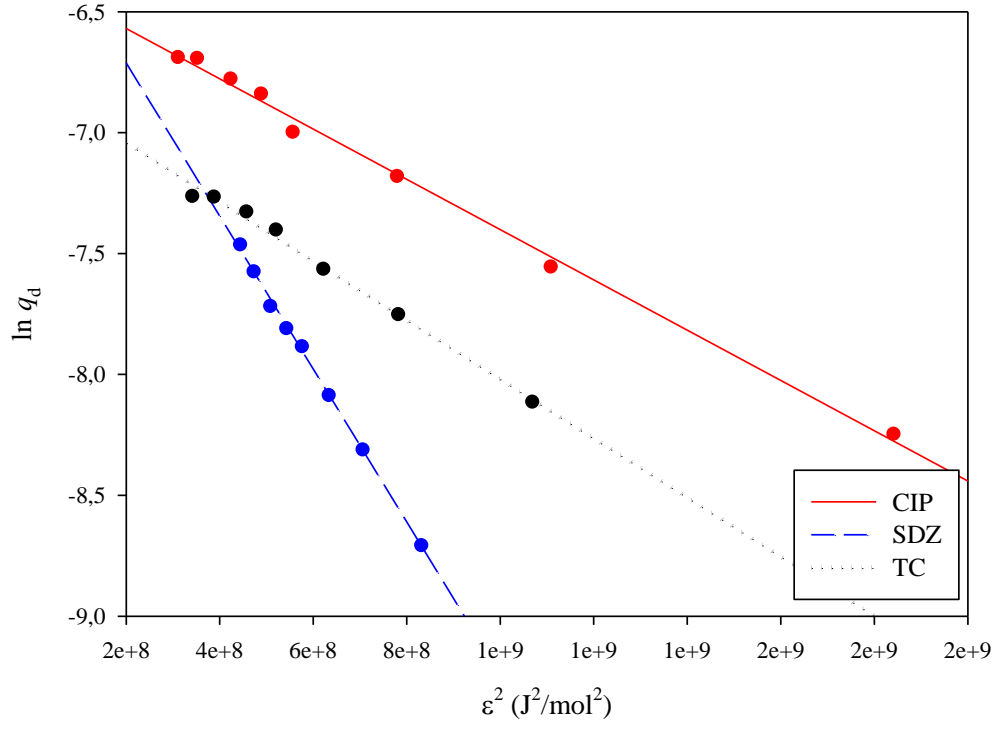
İzoterm modeli	Sabitler	CIP	SDZ	TC
Langmuir	q_m (mol/g)	$9,12 \times 10^{-4}$	$5,14 \times 10^{-4}$	$6,11 \times 10^{-4}$
	K_L (L/mol)	$1,32 \times 10^7$	$5,09 \times 10^4$	$4,93 \times 10^5$
	R_L (L/g)	$5,00 \times 10^{-8}$	$9,83 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^{-6}$
	R^2_L	0,883	0,962	0,882
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	$4,08 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$2,39 \times 10^{-3}$
	n	6,43	2,56	6,49
	R^2_F	0,991	0,997	0,977
D-R	q_m (mol/g)	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$
	β (mol^2/kJ^2)	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$
	E (kJ/mol)	22,14	16,77	21,26
	R^2_{D-R}	0,996	0,998	0,993
Jovanovic	q_m (mol/g)	$6,20 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-4}$
	K_J (L/mol)	$1,18 \times 10^3$	$5,54 \times 10^3$	$1,07 \times 10^3$
	R^2_J	0,402	0,813	0,514
Elovich	q_m (mol/g)	$1,23 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-5}$
	K_E (L/mol)	$8,59 \times 10^4$	$1,66 \times 10^4$	$9,37 \times 10^4$
	R^2_E	0,978	0,978	0,984
Temkin	b_T (J/mol)	73,17	58,18	74,85
	K_T (L/g)	$6,74 \times 10^2$	1,004	$6,34 \times 10^1$
	R^2_T	0,976	0,974	0,989



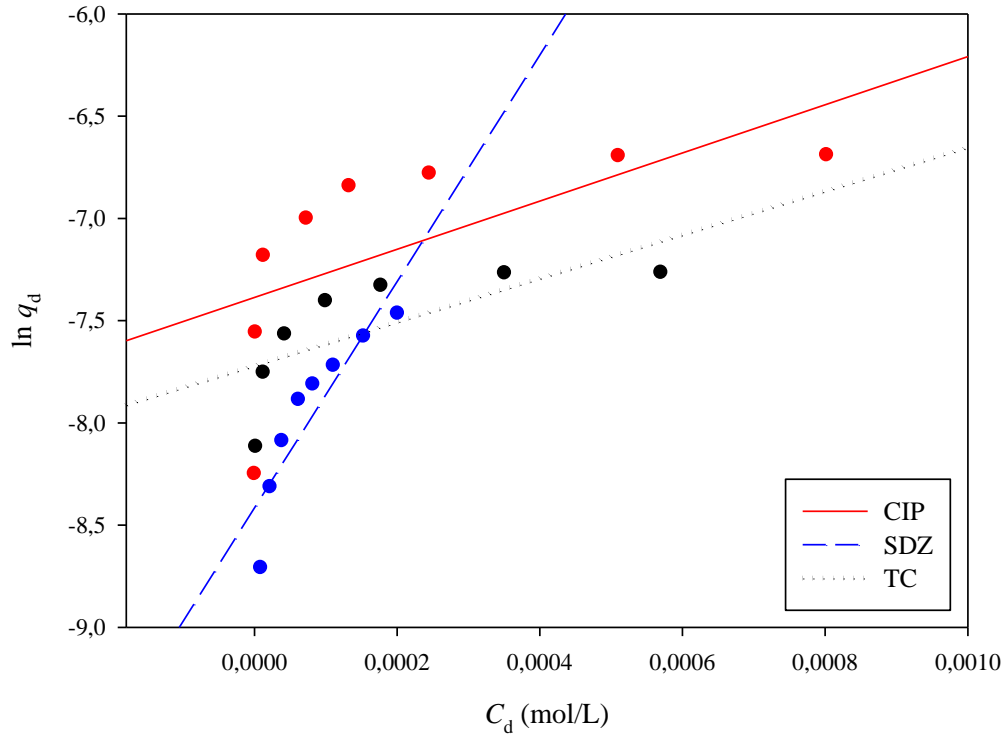
Şekil 8.38. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.



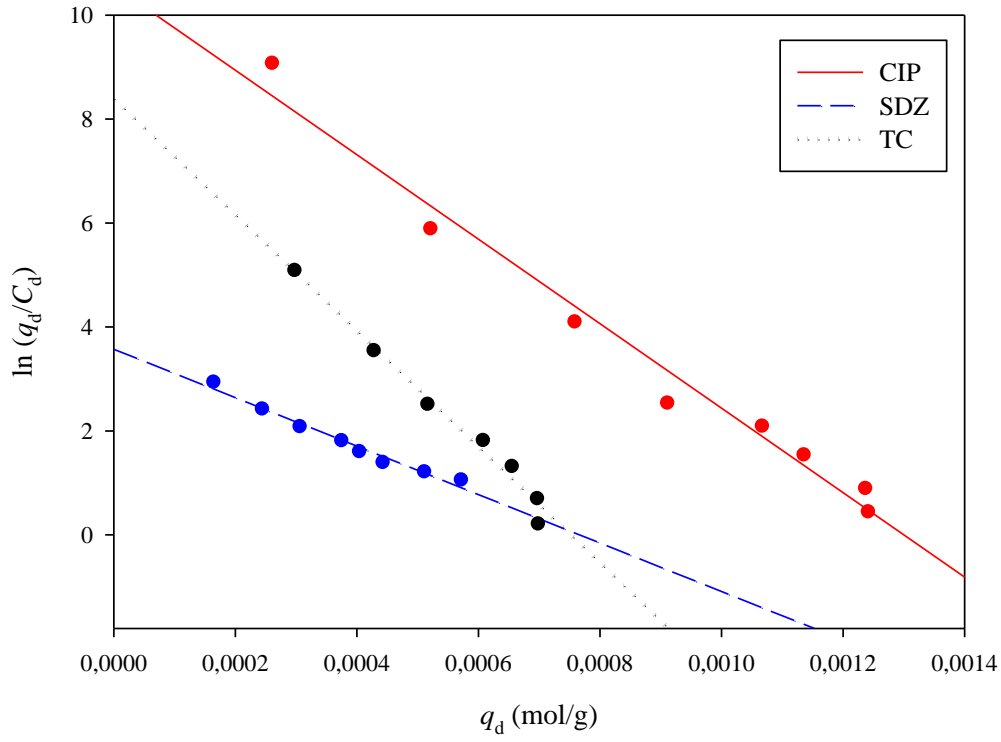
Şekil 8.39. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.



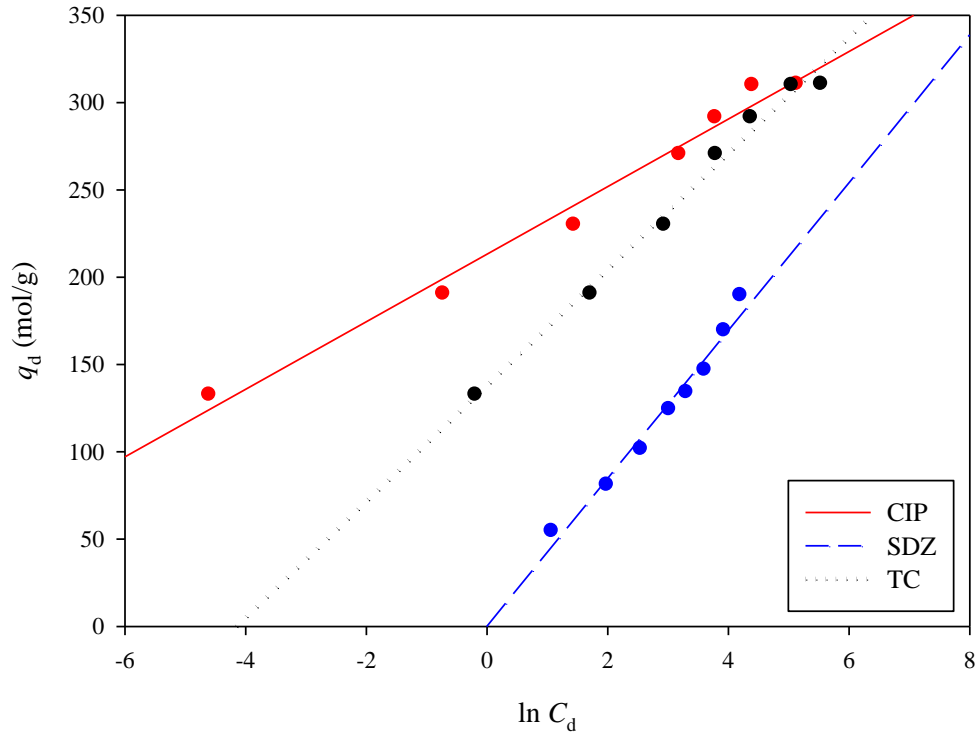
Şekil 8.40. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği.



Şekil 8.41. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Jovanovic izoterm grafiği.



Şekil 8.42. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Elovich izoterm grafiği.



Şekil 8.43. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği.

8.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği

VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi sırasıyla Şekil 8.44-8.46'de görülmektedir. CIP için 250, SDZ ve TC için 100 mg/L sorbat çözeltisi ile çalışılmıştır. Çözelti sıcaklığının 10°C'den 50°C'ye çıkarılması sonucu adsorpsiyon kapasitesi CIP ve TC için sırasıyla 282,47'den 309,43 mg/g'a ve 106,68'den 109,37 mg/g'a çıkarken, SDZ için 72,27'den 69,24 mg/g'a düşmüştür. Bu sonuçlara göre sıcaklığın VSB ile antibiyotik adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu söylenebilir.

CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için termodinamik parametreler (Çizelge 8.5) $\ln K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği kullanılarak (Şekil 8.44-8.46) hesaplanmıştır. Elde edilen grafiklerin tümünün doğrusallıkları oldukça iyidir (CIP için $R^2:0,999$, SDZ için $R^2:0,980$, TC için $R^2:0,986$). Hesaplanan ΔH^0 değerleri, CIP ve TC adsorpsiyon sürecinin endotermik, SDZ adsorpsiyon sürecinin ise ekzotermik doğasını göstermektedir. Ayrıca bu değerlere göre, adsorpsiyon mekanizmasında TC için elektrostatik etkileşimlerin de etkili olduğu şeklinde yorum yapılabilir.

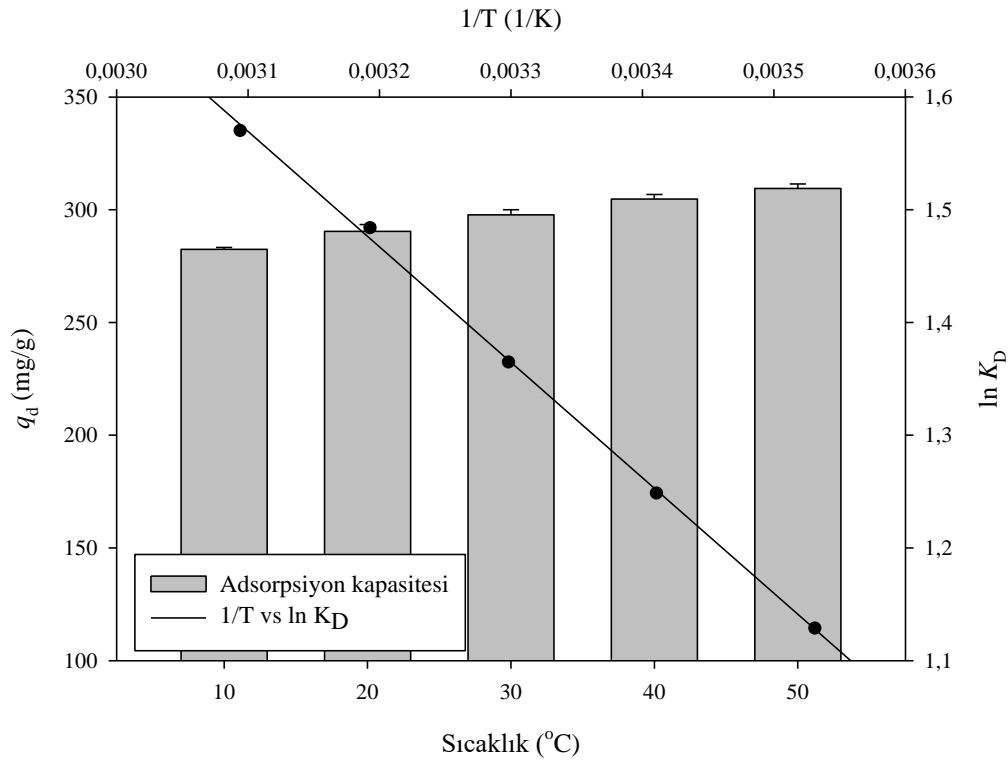
ΔS^0 değerleri incelendiğinde, CIP ve TC adsorpsiyonunun sistemin entropisinde artışa yol açtığını söylemek mümkündür. Ancak, SDZ adsorpsiyonuna ait ΔS^0 değerinin oldukça küçük olması, sistemin entropisinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Bu da, katı-sıvı ara yüzeyindeki gelişigüzeğin CIP ve TC adsorpsiyonu ile artması, SDZ adsorpsiyonu ile değişmemesi anlamına gelmektedir.

ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için ΔG değerleri Eşitlik 6.29'dan hesaplanmıştır. Elde edilen ΔG^0 değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini göstermektedir. CIP ve TC adsorpsiyonuna ait ΔG^0 değerleri sıcaklık artışıyla daha negatif olduğundan sıcaklık artışı CIP ve TC adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. SDZ adsorpsiyonu için ise, düşük sıcaklığın SDZ adsorpsiyonu lehine olduğu söylenebilir. CIP ve TC adsorpsiyonunun entropi kontrollü, SDZ adsorpsiyonunun ise entalpi kontrollü olduğu sonucuna varılabilir.

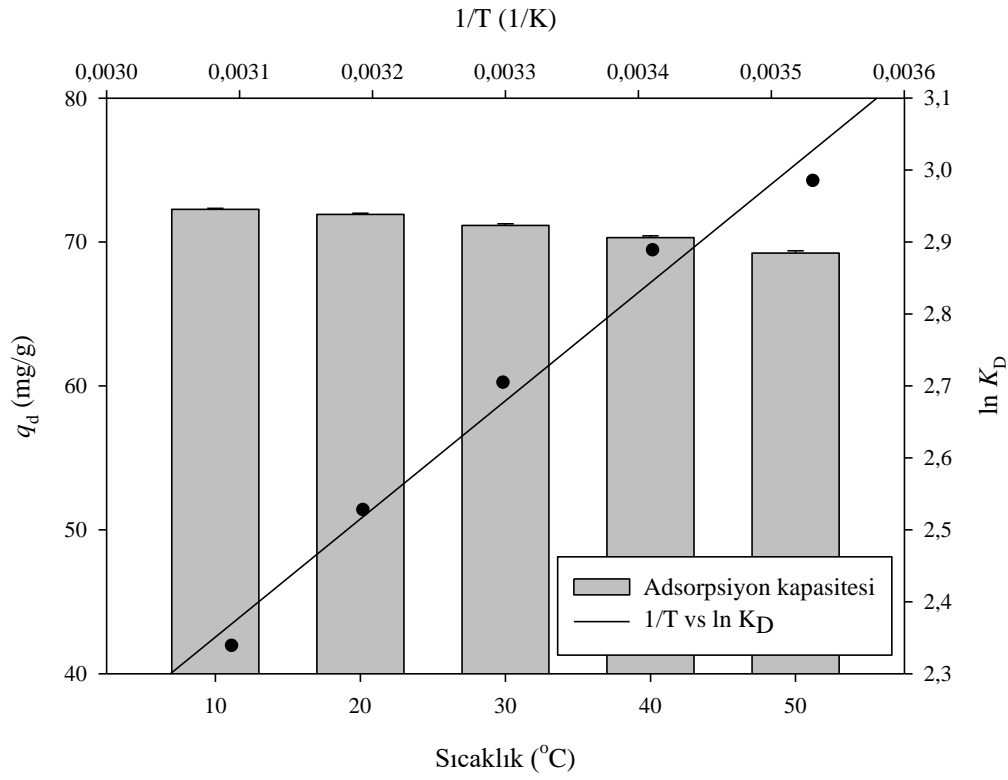
Ortam sıcaklığındaki farklılıkların, VSB'nin antibiyotik adsorpsiyon performansına etkisinin sınırlı olması pratik uygulamalar açısından önemli bir avantaj olarak düşünülebilir. Ayrıca, artan sıcaklık ile adsorpsiyon veriminde önemli bir artış olmadığından ($p > 0,05$), bundan sonraki çalışmalar oda sıcaklığında ($\sim 25^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.5. VSB ile CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

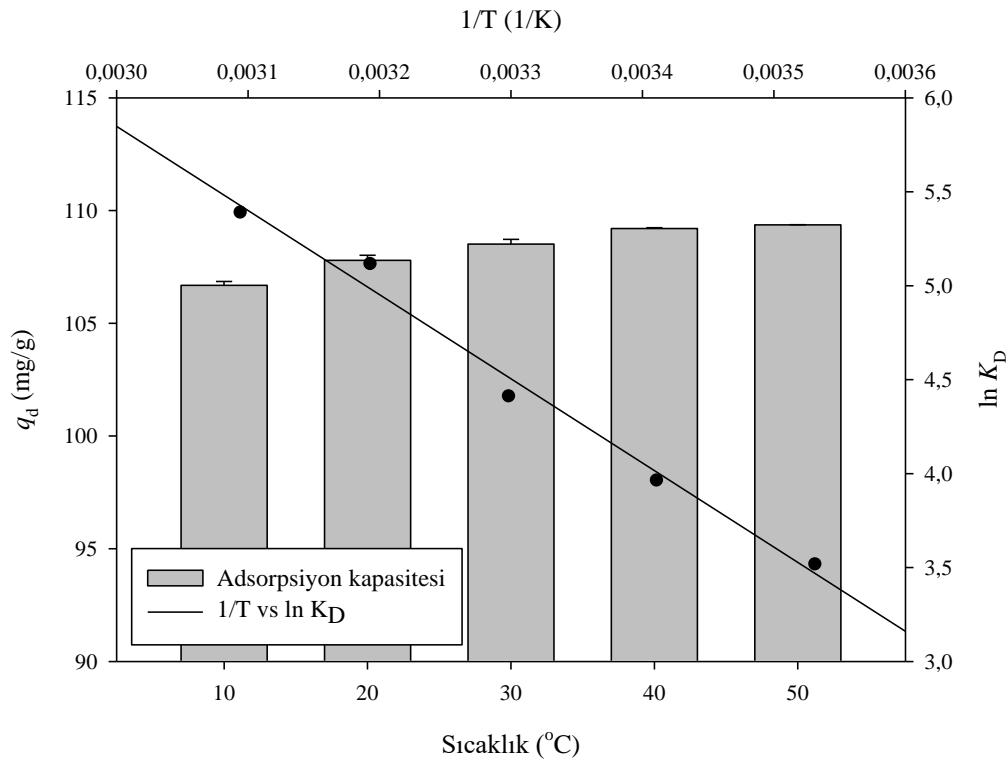
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)			ΔS° (kJ/mol)		
	CIP	SDZ	TC	CIP	SDZ	TC	CIP	SDZ	TC
10	-2,656	-7,026	-8,275						
20	-3,042	-7,039	-9,655						
30	-3,439	-6,816	-11,11	8,52	-12,52	37,24	0,039	-0,019	0,160
40	-3,862	-6,579	-13,31						
50	-4,217	-6,282	-14,47						



Şekil 8.44. VSB ile CIP adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.



Şekil 8.45. VSB ile SDZ adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.

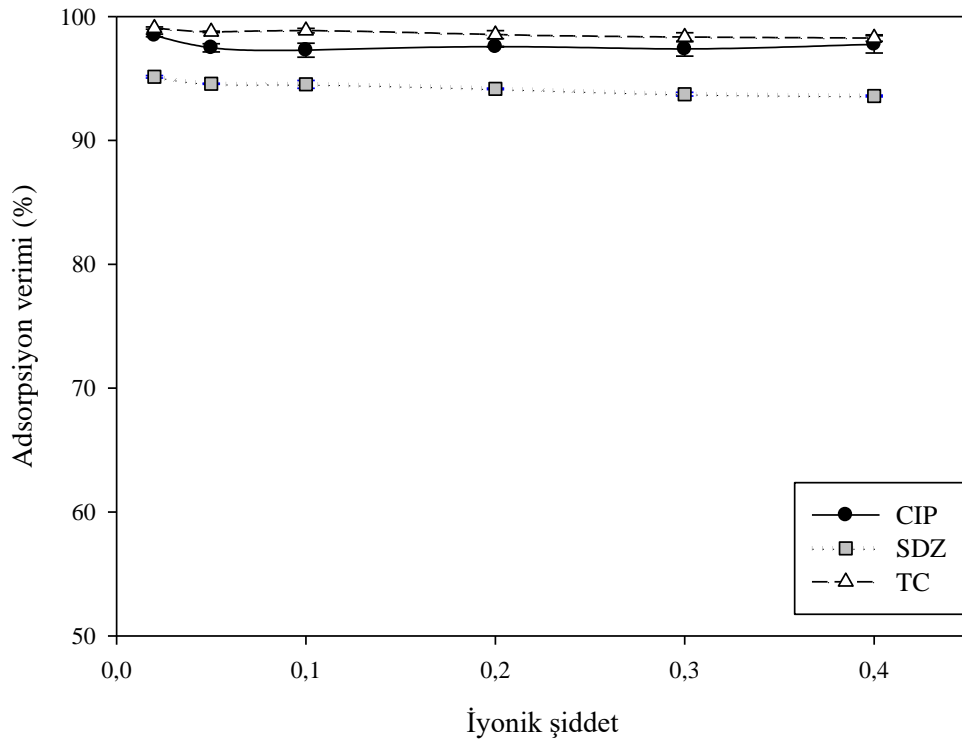


Şekil 8.46. VSB ile TC adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.

8.4.7. İyonik şiddetin etkisi

Atıksuların birçoğu pek çok zararlı maddenin karışımlarıdır. Bunlar arasında çok çeşitli toksik maddeler, askıda katı maddeler ile çözünmüş ve partikül halinde organik maddeler bulunur. Atıksuların sıcaklığı genellikle yüksektir. Ayrıca, yüksek seviyelerde çözünmüş tuz içeriği nedeniyle, pH değerleri aşırı düşük veya yüksek olduğundan, bu sular kullanıma uygun değildir (Abel, 2002).

Bu sebeple, adsorban olarak kullanılacak materyallerin iyonik şiddet (tuz içeriği) yüksek olan ortamlardaki adsorpsiyon performansının araştırılması oldukça önemlidir. Bu çalışmada iyonik şiddetin etkisi atıksularda genellikle bol bulunan muhtemel Na^+ , K^+ , Cl^- ve NO_3^- iyonları varlığında incelenmiştir. Çeşitli derişimlerde KNO_3 ve NaCl karışımını içeren çözeltiye 100 mg/L derişiminde antibiyotik çözeltileri eklendikten sonra, hazırlanan biyokömür ile daha önceden optimize edilen pH ve karıştırma sürelerinde muamele edilmiştir. Ortamın iyonik şiddeti 0,02-0,40 aralığında değiştirilerek VSB'nin adsorpsiyon verimi incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 8.47'de gösterilmiştir.



Şekil 8.47. VSB ile TC adsorpsiyon verimine iyonik şiddetin etkisi

İyonik şiddetin 0,02'den 0,40'a (KNO_3 ve NaCl derişimlerinin her birinin 10 mM'dan 200 mM'a) çıkarılması ile her üç antibiyotiğin de adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmadığı sonucuna ulaşılmıştır ($p>0,05$). Bu kadar yüksek derişimdeki iyon ortamında bile, yüksek verim ile antibiyotik giderimine olanak tanınması adsorbanın en önemli avantajlarından. Ayrıca bu durum, fiziksel elektrostatik etkileşimlerin, adsorpsiyon mekanizması üzerinde etkisinin sınırlı olduğunu desteklemektedir.

8.5. Sürekli Sistem Çalışmaları

Kesikli sistem, önceden planlanmış sıra ile ilerleyen, bir veya birden fazla adımdan oluşan bir dizi işlemler bütünüdür. Bir parametrenin incelenmesi için ondan önceki parametrelerin bitmiş olması gerekir. Sürekli sistemde ise işlemler herhangi bir kesinti olmaksızın tek adımda gerçekleştirilir.

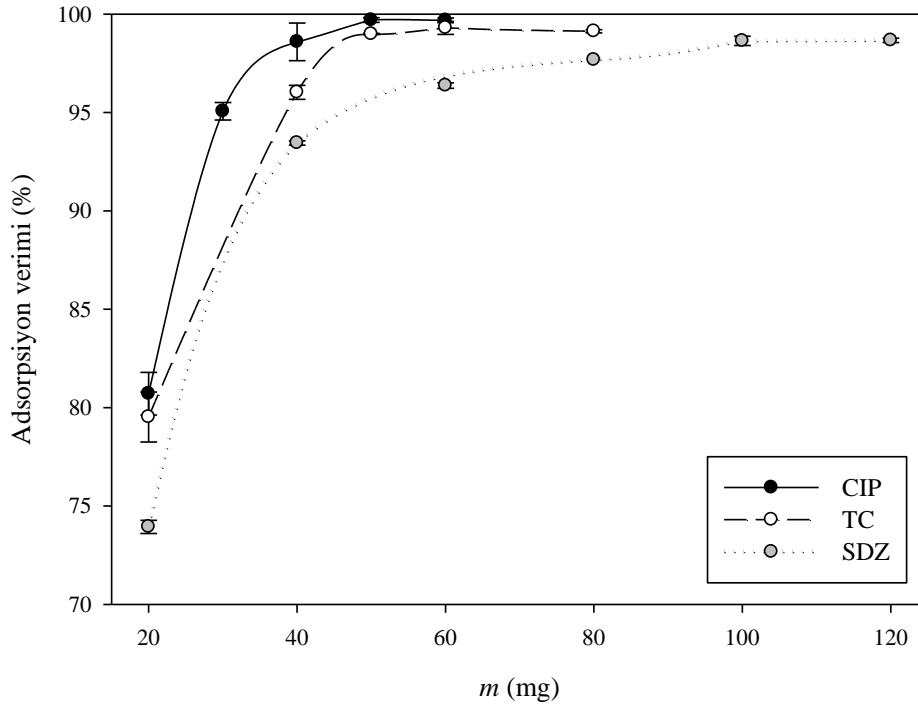
Sıvı-katı sürekli adsorpsiyon sistemlerinde genellikle sabit yataklı kolonlar kullanılır (Bkz. Şekil 7.2). Bu sistemlerin kesit alanı çapları kolon büyüklüğüne bağlı olarak 10 cm'den 10 m'ye kadar çıkabilir. Bir adsorpsiyon sabit yatağında, kolon içerisindeki adsorban doygunluğa ulaşıncaya rejenere edilmesi veya değiştirilmesi gerekir. Bu çalışmalar, iki veya daha çok bağımsız değişkenden biri veya birkaçı sabitlenerek iki boyutta yapılabilir (Russo vd., 2017).

Atıksuların geniş ölçekli endüstriyel arıtımında sürekli sistem daha uygulanabilir bir yöntemdir. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, kolon ortamındaki sürekli sistem sonuçları ile kıyaslandığında farklılık gözlenebilir. Bu nedenle, hazırlanan biyokömürün kesikli sisteme ek olarak sürekli sisteme uygunluğu da araştırılmıştır. Bunun için, modifiye biyokömürün kütlesi ve akış hızı optimize edilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak modifiye biyokömürün sürekli sistemdeki rejenerasyon potansiyeli de araştırılmıştır.

8.5.1. Biyokömür miktarının etkisi

Kolona doldurulan VSB miktarının antibiyotik giderim verimine etkisinin incelenmesi amacıyla, modifiye biyokömür miktarı CIP için; 20-60 mg, TC için; 20-80 mg ve SDZ için 20-120 mg arasında değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 8.48’de gösterilmiştir. Biyokömür miktarı CIP ve TC için 50 mg’a, SDZ için ise 80 mg’a çıkarıldığında antibiyotik adsorpsiyon veriminin dengeye ulaştığı görülmüştür. Biyokömür miktarı daha da artırıldığında adsorpsiyon verimlerinde anlamlı bir artış gözlenmemiştir ($p>0,05$). Bu noktadaki maksimum adsorpsiyon verimleri CIP, TC ve SDZ için sırasıyla; %99,70; %98,99 ve %97,68 olarak bulunmuştur.

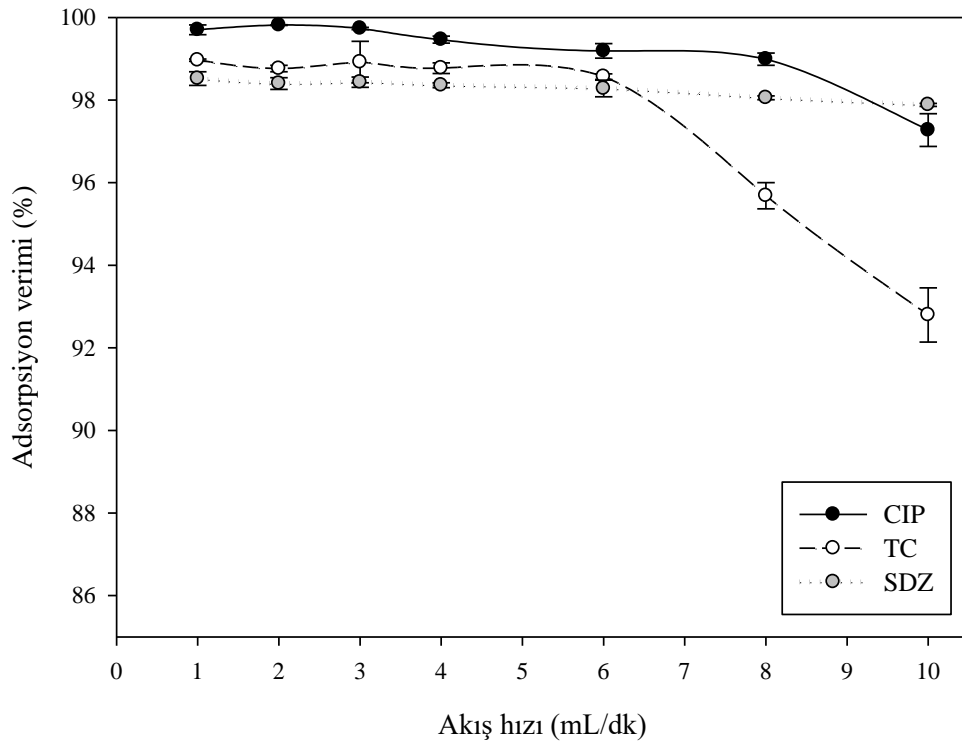
Modifiye biyokömür miktarı arttıkça adsorpsiyon performansındaki artış, potansiyel antibiyotik bağlanma bölgelerinin ve yüzey alanının artışı ile açıklanabilir. Bu bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşması sonucu, belirli bir miktardan sonra adsorpsiyon veriminde önemli bir artış olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak, CIP ve TC için 50 mg ve SDZ için 80 mg VSB kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.



Şekil 8.48. VSB ile sürekli sistemde antibiyotik giderim verimine biyokömür miktarının etkisi.

8.5.2. Akış hızının etkisi

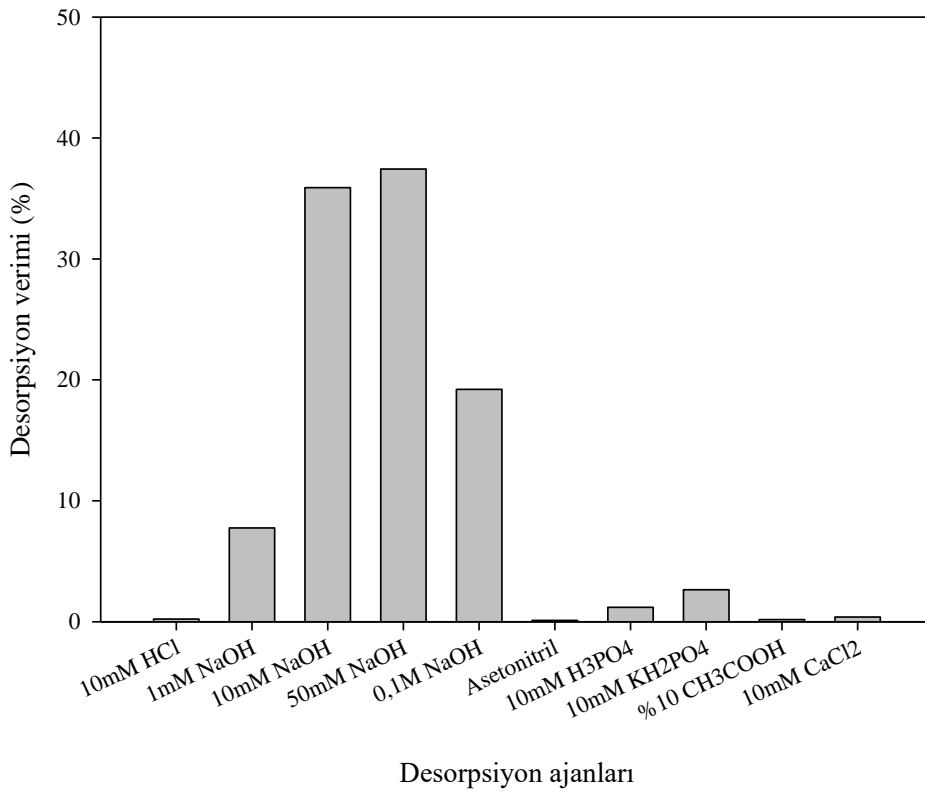
Sürekli sistemde VSB ile CIP, TC ve SDZ adsorpsiyonuna akış hızının etkisi 1,0-10,0 mL/dk aralığında incelenmiş olup, sonuçlar Şekil 8.49'da verilmiştir. CIP ve TC için akış hızının 10,0 mL/dk'dan, sırasıyla; 8,0 ve 6,0 mL/dk'ya azaltılması ile adsorpsiyon verimi sırasıyla; %98,06'dan %99,23'e ve %92,80'den %98,67'ye çıkmıştır. Daha düşük akış hızlarında VSB üzerine CIP/TC'nin adsorpsiyon verimlerinde anlamlı bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). Akış hızının 10 mL/dk'ya kadar çıkarılması, SDZ adsorpsiyonunda anlamlı bir değişikliğe neden olmamıştır ($p>0,05$). CIP ve TC için akış hızının bir noktadan sonra adsorpsiyon verimini bir miktar düşürmesi, antibiyotik moleküllerinin küçük bir kısmının aktif bağlayıcı bölgelere adsorbe olmak için yeterli zamanı bulamaması şeklinde yorumlanabilir. Ancak, adsorpsiyon veriminin yüksek akış hızlarına rağmen çok fazla etkilenmemesi, geniş ölçekli endüstriyel arıtım uygulamaları açısından çok önemli bir avantajdır. Bu aşamadan sonraki sürekli sistem çalışmaları, CIP için 8,0 mL/dk; TC için 6,0 mL/dk ve SDZ için 10 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.49. Sürekli sistemde VSB üzerine CIP, SDZ ve TC adsorpsiyonuna akış hızının etkisi

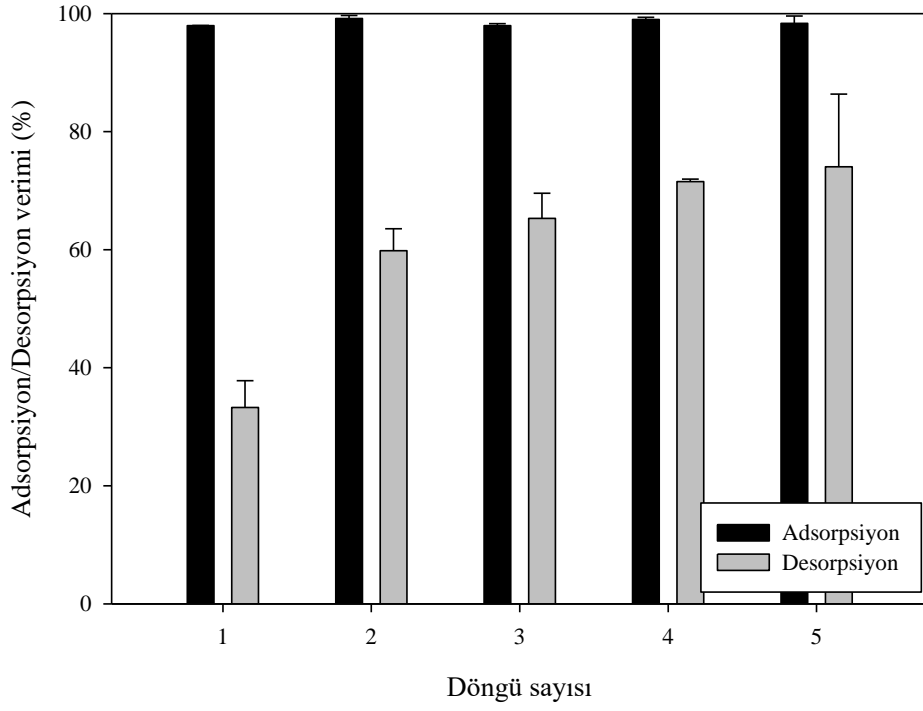
8.5.3. Desorpsiyon çalışmaları

CIP'in geri kazanımı için değişik derişimlerde HCl, NaOH, asetonitril, H₃PO₄, KH₂PO₄, CH₃COOH ve CaCl₂ ile rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.50). CIP için en iyi desorpsiyon verimi 10 ve 50 mM NaOH ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları için 10 mM NaOH seçilmiş, 5 tur döngü sonrasında adsorpsiyon veriminde azalma olmadığı gözlenmiştir (Şekil 8.51).

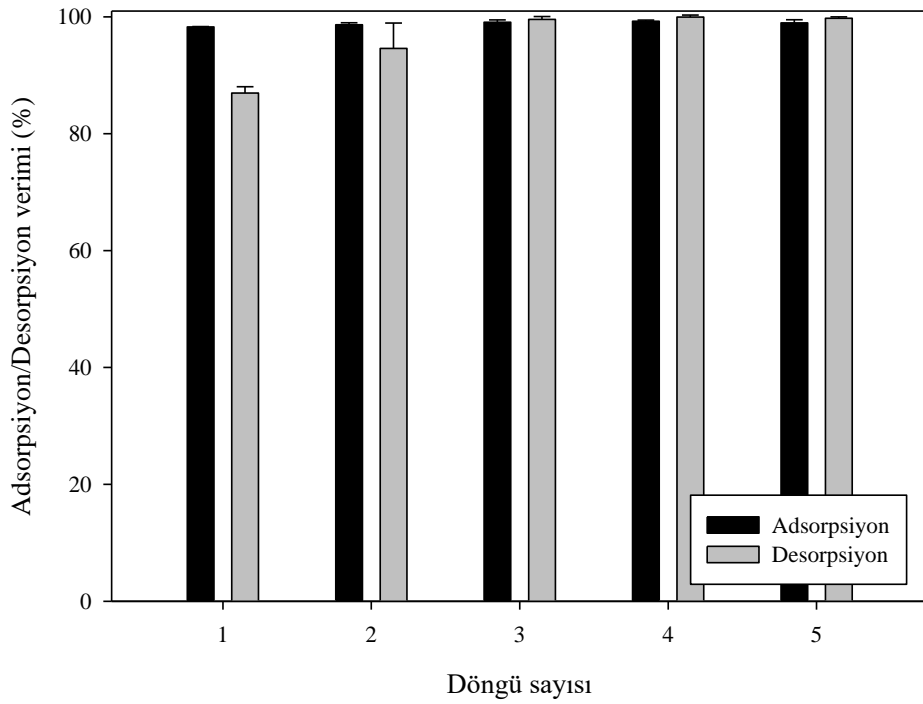


Şekil 8.50. Çeşitli kimyasal ajanların CIP desorpsiyonuna etkileri

Benzer şekilde, VSB ile SDZ adsorpsiyonundan sonra 10 mM NaOH ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve 5 döngü sonunda, adsorpsiyon performansının korunduğu görülmüştür (Şekil 8.52). Desorpsiyon performansı ise ilk 2 turda %90 civarında kalmış iken sonraki turlarda %100'e ulaşmıştır.

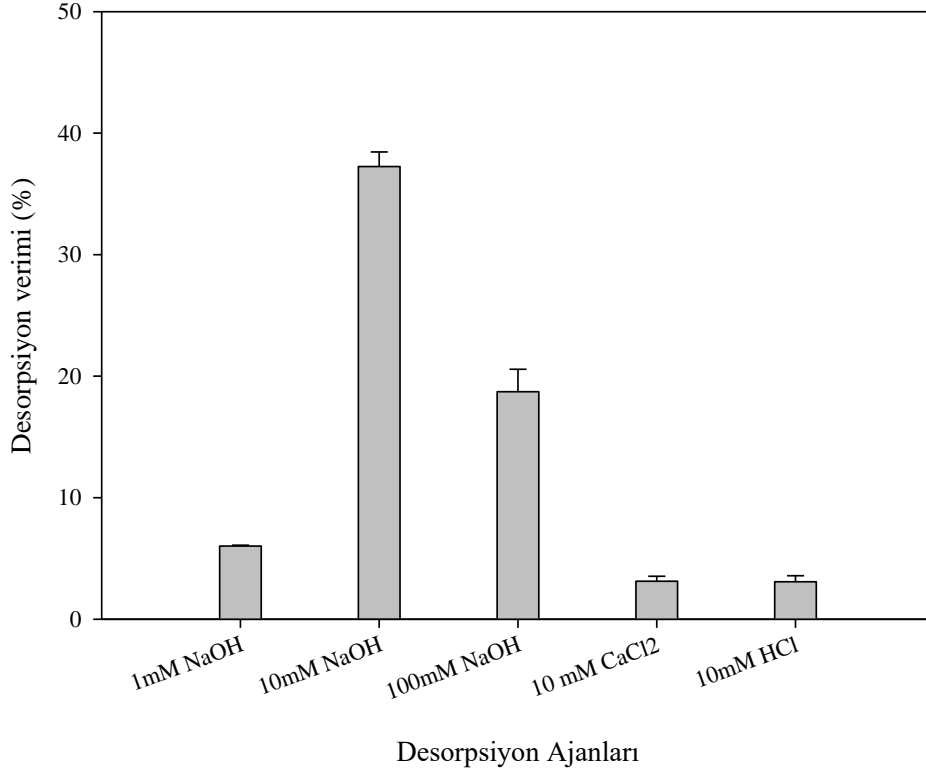


Şekil 8.51. VSB ile CIP adsorpsiyonu için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri



Şekil 8.52. VSB ile SDZ adsorpsiyonu için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

VSB ile TC adsorpsiyonu için de en iyi desorpsiyon verimi 10 mM NaOH ile elde edilmiştir (Şekil 8.53). Ancak, 2. tur sonunda adsorpsiyon verimi yaklaşık %30 azalmış olup, diğer desorpsiyon ajanları ile de etkili bir desorpsiyon gözlenmemiştir.



Şekil 8.53. VSB ile TC adsorpsiyonu için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, 5 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü boyunca VSB'nin adsorpsiyon ve desorpsiyon performansını önemli ölçüde koruduğu, özellikle CIP ve SDZ için çok iyi rejenerasyon potansiyeline sahip olduğu söylenebilir. Bu da, geliştirilen biyokömürün alternatif adsorbanlarla rekabetçi yönünü güçlendirmektedir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, antibiyotik kalıntılarının su ortamından vişne sapı kökenli biyokömür ile giderimi amaçlanmıştır. Biyokömürün adsorpsiyon performansı çeşitli optimizasyon metotları ile iyileştirilmiş, en iyi şartlarda hazırlanan modifiye biyokömür VSB olarak etiketlenmiştir. Doğal adsorban ve aktifleştirilmemiş biyokömürün kirletici giderim performansının modifiye biyokömüre oranla oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Çalışma, kesikli ve sürekli sistemde gerçekleştirilmiş olup, çeşitli parametrelerin (başlangıç çözelti pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma süresi, sıcaklık, başlangıç antibiyotik derişimi, iyonik şiddet ve akış hızı) antibiyotik adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve VSB'nin rejenerasyon potansiyeli araştırılmıştır. Elde edilen veriler Yalancı-birinci-dereceden, Yalancı-ikinci-dereceden, Elovich kinetik, Film ve Tanecik içi difüzyon ve Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Jovanovic, Elovich ve Temkin izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. VSB'nin modifikasyon öncesi/sonrası ve adsorpsiyon öncesi/sonrası yapısındaki değişiklikler IR, SEM, EDS ve BET analizleri ile incelenerek adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışmada öne çıkan sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- ❖ Çözelti ortamının pH'ı her üç antibiyotik türü için de adsorpsiyon performansını çok fazla etkilememek ile birlikte, en yüksek adsorpsiyon performansı antibiyotiklerin zwitter iyonik formda oldukları pH aralığında (CIP, TC ve SDZ için sırasıyla; 6,3; 4,0; 3,0) gözlenmiştir.

- ❖ Biyokömür miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi de artmış, belirli bir miktardan sonra, dengeye ulaşip sabit kalmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi CIP, SDZ ve TC için sırasıyla; %99,95; %99,89 ve %97,81 olarak bulunmuştur. Çok az miktardaki biyokömür ile su ortamındaki bu tür antibiyotiklerin neredeyse tamamının uzaklaştırılabilmesi adsorbanın önemli avantajlarındandır.

- ❖ Adsorpsiyon süreci CIP için 40, SDZ ve TC için 30 dk. sonunda dengeye ulaşmıştır. Bu denge süresi literatür verileri ile kıyaslandığında sürenin oldukça kısa olduğu rahatlıkla söylenebilir.

❖ Yalancı-ikinci dereceden ve Elovich modellerinin en uygun kinetik modeller olduğu, bu uyumun biyokömürün aktif bölgeleri ile polar antibiyotik molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimi gösterdiğini söylemek mümkündür.

❖ Modifiye biyokömür, CIP, TC ve SDZ adsorpsiyonu için oldukça yüksek deneysel adsorpsiyon kapasitesine (sırasıyla; 410,06; 189,68 ve 310,08 mg/g) ulaşmıştır.

❖ Denge verilerinin Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Elovich ve Temkin izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum, bağlanma bölgelerinin enerjisel olarak eşit olmadığı, adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyle gerçekleştiğinin ve sürecin kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiğinin belirtisidir. Freundlich izoterm sabiti n ve Langmuir izoterm sabiti K_L değerleri tüm süreçlerin istemli olduğunu göstermektedir.

❖ Sıcaklığın VSB ile antibiyotik adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin sınırlı kalması, tüm sıcaklıklarda etkin adsorpsiyonun yapılabileceğini göstermek ile birlikte bu durum, pratik uygulamalar açısından önemli bir avantaj olarak düşünülebilir.

❖ Termodinamik veriler incelendiğinde, CIP ve TC adsorpsiyon sürecinin endotermik, SDZ adsorpsiyon sürecinin ise ekzotermik doğada olduğu söylenebilir. Her üç antibiyotik için adsorpsiyonun kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini söylemek mümkündür. SDZ adsorpsiyonunun entalpi kontrollü, CIP ve TC adsorpsiyonunun entropi kontrollü olarak gerçekleştiği sonucuna varılabilir. Ayrıca, biyokömür-çözelti ara yüzeyindeki gelişigüzellik CIP ve TC adsorpsiyonu ile artmış, SDZ adsorpsiyonu ile değişmemiştir.

❖ Biyokömürün sürekli sistemdeki maksimum adsorpsiyon performansı (CIP, SDZ ve TC için sırasıyla; %99,70; %98,99 ve %97,68) da kesikli sistemde olduğu gibi oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Adsorpsiyon verimi, yüksek akış hızlarına rağmen çok fazla etkilenmemiştir. Bu durumun geniş ölçekli endüstriyel arıtım uygulamaları açısından çok önemli bir avantaj olduğu düşünülmektedir.

❖ VSB'nin CIP ve SDZ için çok iyi rejenerasyon potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, çalışmamızdaki sonuçlar VSB'nin yaygın antibiyotiklerden CIP, TC ve SDZ'nin su ortamından uzaklaştırılması için kullanılacak yeni, etkili ve çevre dostu bir biyokömür potansiyelini ortaya koymuştur. Biyokömür kaynağı olarak özellikle meyve suyu endüstrisindeki atıklardan biri olan vişne sapının kullanılması, ülke ekonomisine katkı sağlanması açısından da önemlidir. Ayrıca çalışmadan elde edilen verilerin benzer konular ile ilgilenecek olan araştırmacılara önemli bir kaynak oluşturacağı da düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abel, P. D., 2002, *Water Pollution Biology*, 2nd Edition, Taylor & Francis Ltd, London., p. 286.
- Abraham, E. P., Chain, E., 1940, An Enzyme from Bacteria able to Destroy Penicillin, *Nature*, 146, 3713, 837-837.
- Afzal, M. Z., Yue, R., Sun, X.-F., Song, C., Wang, S.-G., 2019, Enhanced removal of ciprofloxacin using humic acid modified hydrogel beads, *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 76-83.
- Ahmed, M. J., 2017, Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1-10.
- Ahmed, M. J. K., Ahmaruzzaman, M., 2016, A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 10, 39-47.
- Akar, S. T., Sayin, F., Yilmazer, D., Akar, T., 2016a, Removal of Cadmium and Manganese by an Ecofriendly Biomass, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 44, 2, 202-210.
- Akar, S. T., San, E., Akar, T., 2016b, Chitosan–alunite composite: An effective dye remover with high sorption, regeneration and application potential, *Carbohydrate Polymers*, 143, 318-326.
- Akar, S. T., Sayin, F., Turkyilmaz, S., Akar, T., 2014, Multivariate optimization of the decolorization process by surface modified biomaterial: Box–Behnken design and mechanism analysis, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 22, 13055-13068.
- Akar, S. T., Uysal, R., 2010, Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies, *Chemical Engineering Journal*, 162, 2, 591-598.
- Akar, T., Güray, T., Yilmazer, D. T., Tunalı Akar, S., 2019, Biosorptive detoxification of zearalenone biotoxin by surface-modified renewable biomass: process dynamics and application, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99, 4, 1850-1861.
- Akgül, G., 2017, *Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları*, Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 5, 4, 485-499.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Akın, A. B., 2006, Farklı Yöntemler ile Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 154 s.
- Aksu, Z., Çağatay, Ş. Ş., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Separation and Purification Technology*, 48, 1, 24-35.
- Artmann, G. M., Artmann, A., Zhubanova, A. A., Digel, I., 2018, *Biological, Physical and Technical Basics of Cell Engineering*, Springer, p. 481.
- AWWA, 2010, *Water Treatment, Fourth Edition*, American Water Works Association, USA, p. 512.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D., 2017, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, Article ID 3039817, 11 pages.
- Bailey, G. W., White, J. L., 1970, Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil, *Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides*, F. A. Gunther, J. D. Gunther (Eds.), New York, NY, Springer New York, p. 29-92.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B. vd., 2011, A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils, *Environmental Pollution*, 159, 12, 3269-3282.
- Bergmann, C. P., Machado, F. M., Lima, É. C., 2015, Introduction, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, C. P. Bergmann, F. M. Machado (Eds.), Cham, Springer International Publishing, p. 1-9.
- Berk, Z., 2013, Chapter 12 - Adsorption and Ion Exchange, *Food Process Engineering and Technology (Second Edition)*, Z. Berk (Ed.), San Diego, Academic Press, p. 311-327.
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A., 2002, Photocatalytic degradation for environmental applications - a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1, 102-116.
- Bisht, R., Katiyar, A., Singh, R., Mittal, P., 2009, Antibiotic resistance - A global issue of concern *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2, 2, 34-39.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, 18, 12, 1501-1507.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Boparai, H. K., Joseph, M., O'Carroll, D. M., 2011, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1, 458-465.
- Boyd, C. E., 2015, *Water Quality: An Introduction*, Springer, p.357.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., Myers, L. S., 1947, The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics, *Journal of the American Chemical Society*, 69, 11, 2836-2848.
- Brusseau, M. L., Pepper, I. L., Gerba, C. P., 2019, *Environmental and Pollution Science*, 3. Baskı, Academic Press, p. 662.
- Bryskier, A., 2005, *Tetracyclines, Antimicrobial Agents: Antibacterials And Antifungals*, A. Bryskier (Ed.), Washington, D.C, ASM Press, p. 642-667.
- Can, N., Ömür, B. C., Altındal, A., 2016, Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 953-961.
- Carvalho, C. D., Rodrigues, D. L. C., Lima, E. C., Umpierres, C. S., Chaguezac, D. F. C. vd., 2019, Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jeriva (*Syagrus romanzoffiana*), *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5, 4690-4702.
- Cetinkaya, Y., Falk, P., Mayhall, C. G., 2000, Vancomycin-resistant enterococci, *Clinical Microbiology Reviews*, 13, 4, 686-707.
- Chang, P.-H., Li, Z., Yu, T.-L., Munkhbayer, S., Kuo, T.-H. vd., 2009, Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1, 148-155.
- Chen, T., Luo, L., Deng, S., Shi, G., Zhang, S. vd., 2018, Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure, *Bioresource Technology*, 267, 431-437.
- Chen, W., Liu, H., 2014, Adsorption of sulfate in aqueous solutions by organo-nano-clay: Adsorption equilibrium and kinetic studies, *Journal of Central South University*, 21, 5, 1974-1981.
- Cheremisinoff, N. P., 2002, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth Heinemann, p.636.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chien, S. H., Clayton, W. R., 1980, Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 44, 2, 265-268.
- Chu, H. C., Chen, K. M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 10, 1129-1134.
- Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M., 2001, Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 2, 189-197.
- Clifford, D. A., 1999, Ion Exchange and Inorganic Adsorption, 5. Baskı, *Water Quality and Treatment*, R. D. Letterman (Ed.), McGraw-Hill, New York, p. 9.1-9.91.
- Cohen, M. L., 1992, Epidemiology of Drug Resistance: Implications for a Post—Antimicrobial Era, *Science*, 257, 5073, 1050-1055.
- Crini, G., Badot, P.-M., 2008, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33, 4, 399-447.
- Çalışkan, E., 2007, Sulu Çözeltilerden Sülfametksazolün Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 75 s.
- Çavuşoğlu, S., 2019, Manyetik Aljinat/Grafen Nanotoz Kompozitlerin Sentezi ve Sulardan İlaç Atıklarının Uzaklaştırılması İşlemlerinde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi tezi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı, 73 s.
- Dąbrowski, A., 2001, Adsorption — from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 1, 135-224.
- Dai, Y., Li, J., Shan, D., 2020, Adsorption of tetracycline in aqueous solution by biochar derived from waste *Auricularia auricula* dregs, *Chemosphere*, 238, 124432.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.
- Davies, J., 2007, Microbes have the last word. A drastic re-evaluation of antimicrobial treatment is needed to overcome the threat of antibiotic-resistant bacteria, *EMBO Reports*, 8, 7, 616-621.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dotto, G. L., Salau, N. P. G., Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., de Pinto, L. A. A., 2017, Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Ávila (Eds.), Springer International Publishing, p. 53-76.
- Dönmez, G., Aksu, Z., 2002, Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochemistry*, 38, 5, 751-762.
- Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., 1947, The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331-333.
- Dutfield, G., 2009, *Intellectual Property Rights and the Life Science Industries: Past, Present and Future*, World Scientific, p. 429.
- Elessawy, N. A., Elnouby, M., Gouda, M. H., Hamad, H. A., Taha, N. A. vd., 2020, Ciprofloxacin removal using magnetic fullerene nanocomposite obtained from sustainable PET bottle wastes: Adsorption process optimization, kinetics, isotherm, regeneration and recycling studies, *Chemosphere*, 239, 124728.
- Elovich, S. Y., Larinov, O. G., 1962, Theory of Adsorption from Solutions of Non Electrolytes on Solid (I) Equation Adsorption from Solutions and the Analysis of Its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions, *Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209-216.
- Evans, J. R., Davids, W. G., MacRae, J. D., Amirbahman, A., 2002, Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells, *Water Research*, 36, 13, 3219-3226.
- Everett, D. H., 1972, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, p.577.
- Fair, G. M., 1971, *Elements of Water Supply and Wastewater Disposal*, John Wiley & Sons Inc; 2nd edition, p.752.
- Finch, R., Greenwood, D., Whitley, R., Norrby, S. R., 2010, *Antibiotic and Chemotherapy*, Elsevier, p.916.
- Fleming, A., 1929, On the Antibacterial Action of Cultures of a *Penicillium*, with Special Reference to their Use in the Isolation of *B. influenzae*, *British journal of experimental pathology*, 10, 3, 226-236.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 1, 2-10.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- Gani, K. M., Kazmi, A. A., 2017, Contamination of Emerging Contaminants in Indian Aquatic Sources: First Overview of the Situation, *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21, 3, 04016026.
- Ganoulis, J., 2009, *Risk Analysis of Water Pollution*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p.327.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J. vd., 2012, Adsorption and Removal of Tetracycline Antibiotics from Aqueous Solution by Graphene Oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 1, 540-546.
- Gulen, B., Demircivi, P., 2020, Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design, *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127659.
- Guo, F., Peng, K., Liang, S., Jia, X., Jiang, X. vd., 2019, Evaluation of the catalytic performance of different activated biochar catalysts for removal of tar from biomass pyrolysis, *Fuel*, 258, 116204.
- Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., 2006, Adsorption of Ni(II) on clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 1, 21-32.
- Gupta, V. K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 8, 2313-2342.
- Hacıfazlıoğlu, H., 2007, Alternatif flotasyon yöntemlerinin tanıtılması, *Madencilik Dergisi*, 46, 3, 23-41.
- Hadi, M., Samarghandi, M. R., McKay, G., 2010, Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors, *Chemical Engineering Journal*, 160, 2, 408-416.
- Haghseresht, F., Lu, G. Q., 1998, Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents, *Energy & Fuels*, 12, 6, 1100-1107.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon - Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 1-2, 381-394.
- Hamidreza, S., Gomaa, A. M. A., 2019, Potential Applications of Nanomaterials in Wastewater Treatment: Nano-adsorbents Performance, *Advanced Treatment Techniques for Industrial Wastewater*, A. Hussain, S. Ahmed (Eds.), Hershey, PA, USA, IGI Global, p. 51-61.
- Hao, W., Flynn, S. L., Alessi, D. S., Konhauser, K. O., 2018, Change of the point of zero net proton charge (pHPZNPC) of clay minerals with ionic strength, *Chemical Geology*, 493, 458-467.
- Hazeltine, B., 2003, *Water Supply, Field Guide to Appropriate Technology*, B. Hazeltine, C. Bull (Eds.), San Diego, Academic Press, p. 731-809.
- Heberer, T., 2002, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131, 1, 5-17.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. L., 1999, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of the Total Environment*, 225, 1-2, 109-118.
- Ho, Y.-S., 2003, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Research*, 37, 10, 2323-2330.
- Ho, Y.-S., 2004, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59, 1, 171-177.
- Ho, Y.-S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, 681-689.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451-465.
- Horsfall Jnr, M., Spiff, A. I., 2005, Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass, *Acta Chimica Slovenica*, 52, 2, 174-181.
- Hu, Y., Zhu, Y., Zhang, Y., Lin, T., Zeng, G. vd., 2019, An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption, *Bioresource Technology*, 288, 121511.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, W., Chen, J., Zhang, J., 2018, Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by rabbit manure biochar, *Environmental Technology*, 1-11, doi: 10.1080/09593330.2018.1535628.
- Iftekhhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., Sillanpää, M., 2018, Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review, *Chemosphere*, 204, 413-430.
- Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y. W., Zimmerman, A. vd., 2016, A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46, 4, 406-433.
- Islam, M. M. M., Shafi, S., Bandh, S. A., Shameem, N., 2019, Impact of environmental changes and human activities on bacterial diversity of lakes, *Freshwater Microbiology*, S. A. Bandh, S. Shafi, N. Shameem (Eds.), Academic Press, p. 105-136.
- Jang, H. M., Kan, E., 2019, Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water, *Bioresource Technology*, 284, 437-447.
- Johnson, A. C., Keller, V., Dumont, E., Sumpter, J. P., 2015, Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers, *Science of the Total Environment*, 511, 747-755.
- Jovanović, D. S., 1969, Physical adsorption of gases I: Isotherms for monolayer and multilayer adsorption, *Colloid and Polymer Science*, 235, 1, 1203-1213.
- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., Hofmann, T., 2017, Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials, *Water Research*, 124, 673-692.
- Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., Aydın, S., 2018, Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application, *Advanced Sorption Process Applications*, S. Edebalı (Ed.), IntechOpen, doi: 10.5772/intechopen.80495.
- Kan, Y. J., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., Li, Q., 2015, Comparative study of dry-mixing and wet-mixing activated carbons prepared from waste printed circuit boards by NaOH activation, *RSC Advances*, 5, 128, 105943-105951.
- Karafakı, F. Ç., 2018, İlaç, Kozmetik ve Kişisel Bakım Ürünleri Atıklarının Çevre Üzerine Etkileri ve AB Ülkelerinin ve Türkiye'nin Bakış Açısı, *Afet ve Risk Dergisi*, 1, 1, 63-71.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kavitha, D., Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98, 1, 14-21.
- Kecili, R., Hussain, C. M., 2018, Mechanism of Adsorption on Nanomaterials, *Nanomaterials in Chromatography*, C. M. Hussain (Ed.), Elsevier, p. 89-115.
- Khanday, W. A., Hameed, B. H., 2018, Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption, *Fuel*, 215, 499-505.
- Koch, D., 2002, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls, *Applied Clay Science*, 21, 1-2, 1-11.
- Kong, X., Liu, Y., Pi, J., Li, W., Liao, Q. vd., 2017, Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 7, 6679-6687.
- Kourkouta, L., Tsaloglidou, A., Koukourikos, K., Iliadis, C., Plati, P. vd., 2018, History of Antibiotics, *Sumerianz Journal of Medical and Healthcare*, 1, 2, 51-54.
- Kuila, U., Prasad, M., 2013, Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales, *Geophysical Prospecting*, 61, 2, 341-362.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 9, 1361-1403.
- Lee, W., Yoon, S., Choe, J. K., Lee, M., Choi, Y., 2018, Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution, *Science of The Total Environment*, 639, 1432-1439.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2009, *Biochar for Environmental Management*, Earthscan, UK, p.415.
- LeVan, M. D., Carta, G., Yon, C. M., 2008, Adsorption and Ion Exchange, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8. Baskı, D. W. Green, R. H. Perry (Eds.), McGraw-Hill, New York, p. 70.
- Li, C., Zhu, X., He, H., Fang, Y., Dong, H. vd., 2019, Adsorption of two antibiotics on biochar prepared in air-containing atmosphere: Influence of biochar porosity and molecular size of antibiotics, *Journal of Molecular Liquids*, 274, 353-361.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F. vd., 2018a, Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves, *Journal of Environmental Sciences*, 73, 20-30.
- Li, R., Wang, Z., Guo, J., Li, Y., Zhang, H. vd., 2018b, Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves, *Water Science and Technology*, 77, 4, 1127-1136.
- Li, R., Wang, Z., Zhao, X., Li, X., Xie, X., 2018c, Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 31, 31136-31148.
- Liang, J., Fang, Y., Luo, Y., Zeng, G., Deng, J. vd., 2019, Magnetic nanoferrromanganese oxides modified biochar derived from pine sawdust for adsorption of tetracycline hydrochloride, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 6, 5892-5903.
- Lima, É. C., Adebayo, M. A., Machado, F. M., 2015, Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, C. P. Bergmann, F. M. Machado (Eds.), Springer International Publishing, p. 33-69.
- Liu, J., Zhou, B., Zhang, H., Ma, J., Mu, B. vd., 2019a, A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution, *Bioresource Technology*, 294, 122152.
- Liu, P., Wang, Q., Zheng, C., He, C., 2017, Sorption of Sulfadiazine, Norfloxacin, Metronidazole, and Tetracycline by Granular Activated Carbon: Kinetics, Mechanisms, and Isotherms, *Water, Air, & Soil Pollution*, 228, 4, 129.
- Liu, X., Shen, F., Smith, R. L., Qi, X., 2019b, Black liquor-derived calcium-activated biochar for recovery of phosphate from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 294, 122198.
- Liu, X., Wan, Y. B., Liu, P. L., Zhao, L., Zou, W. H., 2018, Optimization of process conditions for preparation of activated carbon from waste *Salix psammophila* and its adsorption behavior on fluoroquinolone antibiotics, *Water Science and Technology*, 77, 11, 2555-2565.
- Liu, Y., 2009, Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 7, 1981-1985.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- López-Luna, J., Ramírez-Montes, L. E., Martínez-Vargas, S., Martínez, A. I., Mijangos-Ricardez, O. F. vd., 2019, Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles, *SN Applied Sciences*, 1, 8, 950.
- Lua, A. C., Yang, T., Guo, J., 2004, Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 2, 279-287.
- Lyon, B. R., Skurray, R., 1987, Antimicrobial resistance of *Staphylococcus aureus*: genetic basis, *Microbiological reviews*, 51, 1, 88-134.
- Ma, Q., Song, T.-Y., Yuan, P., Wang, C., Su, X.-G., 2008, QDs-labeled microspheres for the adsorption of rabbit immunoglobulin G and fluoroimmunoassay, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64, 2, 248-254.
- Machado, F. M., Bergmann, C. P., Lima, E. C., Royer, B., de Souza, F. E. vd., 2012, Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 31, 11139-11153.
- Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Bicer, I. O., 2002, Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, *Journal of Fluorine Chemistry*, 115, 1, 41-47.
- Malakootian, M., Nasiri, A., Mahdizadeh, H., 2018, Preparation of CoFe₂O₄/activated carbon@chitosan as a new magnetic nanobiocomposite for adsorption of ciprofloxacin in aqueous solutions, *Water Science and Technology*, 78, 10, 2158-2170.
- Malik, P. K., Saha, S. K., 2003, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and Purification Technology*, 31, 3, 241-250.
- Manjunath, S. V., Singh Baghel, R., Kumar, M., 2020, Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems, *Chemical Engineering Journal*, 381, 122713.
- Marzbali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H., Marzbali, M. H., 2016, Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study, *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 700-709.
- McKay, G., Blair, H. S., Gardner, J. R., 1982, Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 8, 3043-3057.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Méndez-Díaz, J. D., Prados-Joya, G., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M. vd., 2010, Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 2, 481-490.
- Menéndez, J. A., Illán-Gómez, M. J., y León, C. A. L., Radovic, L. R., 1995, On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, *Carbon*, 33, 11, 1655-1657.
- Mirzajani, R., Kardani, F., 2016, Fabrication of ciprofloxacin molecular imprinted polymer coating on a stainless steel wire as a selective solid-phase microextraction fiber for sensitive determination of fluoroquinolones in biological fluids and tablet formulation using HPLC-UV detection, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 122, 98-109.
- Nguyen, V.-T., Nguyen, T.-B., Chen, C.-W., Hung, C.-M., Vo, T.-D.-H. vd., 2019, Influence of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons production and tetracycline adsorption behavior of biochar derived from spent coffee ground, *Bioresource Technology*, 284, 197-203.
- Nicolaou, K. C., Rigol, S., 2018, A brief history of antibiotics and select advances in their synthesis, *The Journal of Antibiotics*, 71, 2, 153-184.
- OECD, 2015, *Health at a Glance 2015: OECD Indicators*, OECD Publishing, Paris. p.217.
- OECD, 2019, *Health at a Glance 2019: OECD Indicators*, OECD Publishing, Paris, p.239.
- Ok, Y. S., Uchimiya, S. M., Chang, S. X., Bolan, N., 2016, *Biochar Production, Characterization, and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, p.406.
- Omorogie, M. O., Babalola, J. O., Olatunde, A. M., Alimi, T., John, K. I. vd., 2019, Microwave-synthesized and Fenton-functionalized *Pinus sylvestris* bark activated carbon/metal oxides for the effective uptake of tetracycline and congo red dye, *Biomass Conversion and Biorefinery*, doi: 10.1007/s13399-019-00460-y.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S., 2007, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 1, 173-179.
- Park, D., Yun, Y.-S., Park, J. M., 2010, The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 1, 86-102.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Peake, B. M., Braund, R., Tong, A. Y. C., Tremblay, L. A., 2016, Degradation of pharmaceuticals in wastewater, *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment*, B. M. Peake, R. Braund, A. Y. C. Tong, L. A. Tremblay (Eds.), Woodhead Publishing, p. 153-202.
- Peng, X., Hu, F., Lam, F. L. Y., Wang, Y., Liu, Z. vd., 2015, Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 460, 349-360.
- Peng, X. M., Hu, F. P., Zhang, T., Qiu, F. X., Dai, H. L., 2018, Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: A batch and fixed-bed column study, *Bioresource Technology*, 249, 924-934.
- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., de Pinto, L. A. A., Dotto, G. L., 2017, Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Ávila (Eds.), Springer International Publishing, p. 19-51.
- Polanyi, M., 1914, Adsorption from the point of view of the third law of thermodynamics, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 16, 1012-1016.
- Poots, V. J. P., McKay, G., Healy, J. J., 1976, The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat, *Water Research*, 10, 12, 1061-1066.
- Popek, E., 2018, *Practical Approach to Sampling, Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants (Second Edition)*, E. Popek (Ed.), Elsevier, p. 145-225.
- Popoola, L. T., 2019, Tetracycline and sulfamethoxazole adsorption onto nanomagnetic walnut shell-rice husk: isotherm, kinetic, mechanistic and thermodynamic studies, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, doi: 10.1080/03067319.2019.1646739, 1-23.
- Premarathne, J. M. K. J. K., Satharasinghe, D. A., Gunasena, A. R. C., Munasinghe, D. M. S., Abeynayake, P., 2017, Establishment of a method to detect sulfonamide residues in chicken meat and eggs by high-performance liquid chromatography, *Food Control*, 72, Part B, 276-282.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m. vd., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10, 5, 716-724.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Quattrini, S., Pampaloni, B., Brandi, M. L., 2016, Natural mineral waters: Chemical characteristics and health effects, *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*, 13, 3, 173-180.
- Rahman, I. A., Saad, B., Shaidan, S., Sya Rizal, E. S., 2005, Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process, *Bioresource Technology*, 96, 14, 1578-1583.
- Ray, S., Lalman, J. A., 2011, Photocatalytic Degradation of Phenolic Contaminants using Titanium Dioxide Nanoparticles: Statistical Modeling And Process Optimization using p-Cresol, *Water Production and Wastewater Treatment*, B. Antizar-Ladislao, R. Sheikholeslami (Eds.), Nova Science Publishers, Inc., New York, p. 179-196.
- Ray, S., Lalman, J. A., Biswas, N., 2009, Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 150, 1, 15-24.
- Russo, V., Trifuoggi, M., Di Serio, M., Tesser, R., 2017, Fluid-Solid Adsorption in Batch and Continuous Processing: A Review and Insights into Modeling, *Chemical Engineering & Technology*, 40, 5, 799-820.
- Sahu, O., Singh, N., 2019, Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, I. Shahid ul, B. S. Butola (Eds.), Woodhead Publishing, p. 367-416.
- Salam, M. A., El-Shishtawy, R. M., Obaid, A. Y., 2014, Synthesis of magnetic multi-walled carbon nanotubes/magnetite/chitin magnetic nanocomposite for the removal of Rose Bengal from real and model solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 5, 3559-3567.
- Saygı, Ş., Battal, D., Şahin, N. Ö., 2012, Çevre ve İnsan Sağlığı Yönünden İlaç Atıklarının Önemi, *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 82-90.
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A. vd., 2006, The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, *Science*, 313, 5790, 1072-1077.
- Selen, V., Tanyıldızı, A., Dursun, G., 2018, Reactive Red 195 Boyarmaddesinin TiO₂/UV-C Prosesi Kullanılarak Fotokatalitik Degradasyonunun İncelenmesi, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5, 8, 125-134.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburaam, C. V., 2006, Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, 800-808.
- Septian, A., Oh, S., Shin, W. S., 2019, Sorption of antibiotics onto montmorillonite and kaolinite: competition modelling, *Environmental Technology*, 40, 22, 2940-2953.
- Shammas, N. K., Wang, L. K., 2015, *Water Engineering: Hydraulics, Distribution and Treatment*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, p.832.
- Shang, J. G., Kong, X. R., He, L. L., Li, W. H., Liao, Q. J. H., 2016, Low-cost biochar derived from herbal residue: characterization and application for ciprofloxacin adsorption, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 10, 2449-2458.
- Sharma, S. K., Sanghi, R., Mudhoo, A., 2012, Chapter 1 Green Practices to Save Our Precious “Water Resource”, *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, S. K. Sharma, R. Sanghi (Eds.), Springer, p. 1-36.
- Shen, J., Duvnjak, Z., 2005, Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochemistry*, 40, 11, 3446-3454.
- Sivasankar, V., Rajkumar, S., Muruges, S., Darchen, A., 2012, Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation behavior of activated tamarind fruit shell carbon, *Chemical Engineering Journal*, 197, 162-172.
- Sjostrom, E., 1993, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, p.293.
- Slade, J. S., Ford, B. J., 2018, Discharge to the Environment of Viruses in Wastewater, Sludges and Aerosols., *Viral Pollution of the Environment*, W. M. Berg (Ed.), CRC Press, p. 3-15.
- Speidel, E., Ruedisili, L., Agnew, A., 1988, *Perspectives on Water: Uses and Abuses*, Oxford University Press, New York.
- Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S., Spittler, M., 2008, Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems, *Chemosphere*, 73, 8, 1344-1350.
- Sun, P., Li, Y., Meng, T., Zhang, R., Song, M. vd., 2018, Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H₂O₂ in synthetic urine, *Water Research*, 147, 91-100.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Huang, L., Xu, X. vd., 2012, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 790-797.
- Sun, Y. Y., Li, H., Li, G. C., Gao, B. Y., Yue, Q. Y. vd., 2016, Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H_3PO_4 activation, *Bioresource Technology*, 217, 239-244.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 1997, Çevre Kimyası, 3, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, p.243.
- Tahir, S. S., Rauf, N., 2006, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63, 11, 1842-1848.
- Takdastan, A., Mahvi, A. H., Lima, E. C., Shirmardi, M., Babaei, A. A. vd., 2016, Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions, *Water Science and Technology*, 74, 10, 2349-2363.
- Temkin, M. I., Pyzhev, V., 1940, Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 12, 327-356.
- Torok, E., Moran, E., Cooke, F., 2017, *Oxford Handbook of Infectious Diseases and Microbiology*, OXFORD University Press, p.914.
- Tosun Satır, I., Sayin, F., Gedikbey, T., Tunali Akar, S., 2019, A novel sorbent for removal of reactive textile dye: TDPA-KCl, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 23, 23279-23291.
- Trivedi, H. C., Patel, V. M., Patel, R. D., 1973, Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate, *European Polymer Journal*, 9, 6, 525-531.
- TSE, 2005, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm>, 17.02.2005.
- TSE, 2013, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, Resmi Gazete, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm>, 07.03.2013.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- UNEP, 1989, Environmental Data Report, 2nd edition, Blackwell, Oxford.
- Van Epps, H. L., 2006, René Dubos: unearthing antibiotics, *The Journal of experimental medicine*, 203, 2, 259-259.
- Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2011, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal*, 168, 2, 722-730.
- Verma, A. K., Dash, R. R., Bhunia, P., 2012, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, 93, 1, 154-168.
- Veyssier, P., Bryskier, A., 2005, Dihydrofolate Reductase Inhibitors, Nitroheterocycles (Furans), and 8-Hydroxyquinolines, *Antimicrobial Agents: Antibacterials And Antifungals*, A. Bryskier (Ed.), Washington, D.C, ASM Press, p. 941-963.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S., 2007, Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 1, 45-52.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 3, 266-291.
- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 2, 203-216.
- Vyrides, I., Stuckey, D. C., 2009, A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics, *Bioresource Technology*, 100, 2, 979-982.
- Wang, J., Liu, G. J., Lia, T. F., Zhou, C. C., 2015, Physicochemical studies toward the removal of Zn(II) and Pb(II) ions through adsorption on montmorillonite-supported zero-valent iron nanoparticles, *RSC Advances*, 5, 38, 29859-29871.
- Wang, M., Li, G., Huang, L. H., Xue, J., Liu, Q. vd., 2017, Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with H₃PO₄ and sodium benzenesulfonate, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, 36-42.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, S., Kwak, J.-H., Islam, M. S., Naeth, M. A., Gamal El-Din, M. vd., 2020, Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type, *Science of The Total Environment*, 712, 136538.
- Wang, Y., Jiao, W.-B., Wang, J.-T., Liu, G.-F., Cao, H.-L. vd., 2019, Amino-functionalized biomass-derived porous carbons with enhanced aqueous adsorption affinity and sensitivity of sulfonamide antibiotics, *Bioresource Technology*, 277, 128-135.
- Weber, T. W., Chakravorti, R. K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*, 20, 2, 228-238.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 2, 31-60.
- Wei, J., Liu, Y., Li, J., Zhu, Y., Yu, H. vd., 2019, Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar, *Chemosphere*, 236, 124254.
- WHO, 2015, Model List of Essential Medicines, 19th list, e-kitap, p.51, https://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/EML_2015_FINAL_amended_NOV2015.pdf?ua=1, erişim tarihi: 29.12.2018.
- WHO, 2017, Guidelines for drinking-water quality, 4. Baskı, e-kitap, p.631, <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf>, erişim tarihi: 15.05.2019
- Wu, J., Lu, J., Zhang, C., Zhang, Z., Min, X., 2019a, Adsorptive Removal of Tetracyclines and Fluoroquinolones Using Yak Dung Biochar, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 3, 407-412.
- Wu, M., Zhao, S., Jing, R., Shao, Y., Liu, X. vd., 2019b, Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite, *Applied Clay Science*, 180, 105175.
- Wu, Q. F., Li, Z. H., Hong, H. L., Yin, K., Tie, L. Y., 2010, Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite, *Applied Clay Science*, 50, 2, 204-211.
- Xiang, Y., Xu, Z., Wei, Y., Zhou, Y., Yang, X. vd., 2019, Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors, *Journal of Environmental Management*, 237, 128-138.
- Yalap, K. S., Ak, I., Balcıoğlu, M., 2008, Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi, *İTÜ Dergisi Su Kirlenme Kontrolü*, 18, 2-3, 51-60.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yan, L., Liu, Y., Zhang, Y., Liu, S., Wang, C. vd., 2019, ZnCl₂ modified biochar derived from aerobic granular sludge for developed microporosity and enhanced adsorption to tetracycline, *Bioresource Technology*, 122381, doi:10.1016/j.biortech.2019.122381.
- Zabel, T. F., 1992, Flotation in Water Treatment, *Innovations in Flotation Technology*, P. Mavros, K. A. Matis (Eds.), Springer, Dordrecht, p. 431-454.
- Zeldowitsch, J., 1934, Uber den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1, 364–449.
- Zeng, Z. W., Tian, S. R., Liu, Y. G., Tan, X. F., Zeng, G. M. vd., 2018, Comparative study of rice husk biochars for aqueous antibiotics removal, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93, 4, 1075-1084.
- Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z., 2016, Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.
- Zhang, P., Li, Y., Cao, Y., Han, L., 2019, Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures, *Bioresource Technology*, 285, 121348.
- Zhao, Z., Nie, T., Zhou, W., 2019, Enhanced biochar stabilities and adsorption properties for tetracycline by synthesizing silica-composited biochar, *Environmental Pollution*, 254, 113015.
- Zhou, J., Xue, X., Li, Y., Zhang, J., Chen, F. vd., 2009, Multiresidue determination of tetracycline antibiotics in propolis by using HPLC-UV detection with ultrasonic-assisted extraction and two-step solid phase extraction, *Food Chemistry*, 115, 3, 1074-1080.
- Zhou, Y., Cao, S. R., Xi, C. X., Li, X. L., Zhang, L. vd., 2019, A novel Fe₃O₄/graphene oxide/citrus peel-derived bio-char based nanocomposite with enhanced adsorption affinity and sensitivity of ciprofloxacin and sparfloxacin, *Bioresource Technology*, 292.

ÖZGEÇMİŞ

Fatih Sayın, 1986 yılı Samsun doğumludur. Evli ve 2 çocuk babasıdır. İlk ve orta öğretimini İstanbul'da tamamlamış, 2004 yılında Kenan Evren Anadolu Lisesi'nden mezun olmuştur. 2009 yılında Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini tamamlamıştır. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamış, halen görevine devam etmektedir. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı'nda "Anyonik Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilen Bitkisel Biyokütle ile Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyon Koşullarının Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi" konulu tezi ile yüksek lisans programını 2013 yılında başarıyla tamamlamıştır. Aynı yıl, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı'nda doktora eğitimine başlamıştır. Manyetikleştirme, kalsinasyon, immobilizasyon, jeopolimerizasyon ve pirolizleme gibi çeşitli yöntemler ile adsorban geliştirmekte, boyarmadde, ağır metal, antibiyotik gibi su ortamında kirletici etkisi olan çeşitli bileşenlerin adsorpsiyon veya biyosorpsiyon ile arıtımı üzerine çalışmalar yapmaktadır. Bu konu ile ilgili SCI/SCI expanded ile taranan dergilerde 5 adet basılmış, 4 adet değerlendirmede araştırma makalesi olup, ulusal ve uluslararası çeşitli bilimsel toplantılarda 12'si uluslararası olmak üzere 21 adet bildiri sunmuştur. Çeşitli bilimsel dergilerde toplam 51 kez dergi hakemliği yapmıştır. 2015 yılında 27. Ulusal Kimya Kongresi'nde Çevre Dostu Teknolojiler dalında Poster 1.lik ödülüne layık görülmüştür. Ayrıca ilgili alanda 9 adet Ar-Ge nitelikli araştırma projelerinde yardımcı personel olarak görev almıştır.