

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKTİF KARBON ELDESİ VE ATIK SULARDAN ANTİBİYOTİK ADSORPSİYONU

TARIK AVCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. ÜNAL GEÇGEL

EDİRNE-2019

TARIK AVCU'nun hazırladığı "AKTİF KARBON ELDESİ VE ATIK SULARDAN ANTİBİYOTİK ADSORPSİYONU" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Fikret IŞIK

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Doç. Dr. Ünal GEÇGEL

İmza

.....
.....
.....

Tez Savunma Tarihi: ...15/05/2019

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Doç. Dr. Ünal GEÇGEL

Tez Danışmanı

Dr. Osman ÜNER

İkinci Tez Danışmanı

İmza

.....
.....
.....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....
Prof. Dr. Murat YURTCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI YÜKSEK
LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

1.5 / 05 / 2019

Tarık AVCU

 İmza

Yüksek Lisans Tezi

Aktif Karbon Eldesi ve Atık Sulardan Antibiyotik Adsorpsiyonu

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmanın amacı çınar ağacı meyvesinden yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek dağılımına sahip aktif karbon üretmek ve elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden diklofenak adsorpsiyonu üzerindeki verimliliğini araştırmaktır. Aktif karbon kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak $ZnCl_2$ aktifleyicisi ile elde edildi. Elde edilen aktif karbonun yüzey karakterizasyonu TGA, FTIR, SEM, BET ve elemental analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı. Elde edilen aktif karbonlar için en yüksek yüzey alanı $1492.89 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlendi.

Diklofenak adsorpsiyonu Batch yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorbent konsantrasyonu, başlangıç antibiyotik konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi, sıcaklık ve pH gibi adsorpsiyonu etkileyen bazı parametreler incelendi. Aktif karbon üzerinde diklofenak adsorpsiyon mekanizması, izotermler (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich), kinetik modeller (yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden) ve termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi) kullanılarak açıklandı.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 63

Anahtar Kelimeler : Çınar ağacı meyvesi, aktif karbon, diklofenak, adsorpsiyon, antibiyotik.

Master Thesis

Production of Activated Carbon and Antibiotic Adsorption from Wastewater

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Applied Sciences and Technology

ABSTRACT

The aim of this study was to produce an activated carbon with a high surface area and appropriate pore distribution from sycamore balls and to investigate the efficiency of the activated carbon on diclofenac adsorption in aqueous solution. Activated carbon was obtained by ZnCl₂ activating agent by using chemical activation method. The surface characterization of activated carbon was performed using TGA, FTIR, SEM, BET and elemental analysis methods. The highest surface area in the activated carbons obtained was determined to be 1492.89 m²/g.

Diclofenac adsorption was performed using Batch method. Some parameters affecting the adsorption, such as adsorbent concentration, initial antibiotic concentration, adsorption time, temperature and pH were examined. Diclofenac adsorption mechanism on activated carbon was explained by using isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich), kinetic models (pseudo-first order and pseudo-second order), and thermodynamic parameters (Gibbs free energy, enthalpy and entropy).

Year : 2019

Number of Pages : 63

Keywords : Sycamore balls, activated carbon, diclofenac, adsorption, antibiotics.

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tezimin her aşamasında danışmanım olarak bilgi ve engin tecrübesi ile bana yol gösteren ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Ünal GEÇGEL'e ve tezimin ikinci danışmanı olarak bilgi ve tecrübeleri ile destek ve yardımlarını sakınmayan sayın Dr. Osman ÜNER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması süresince bana sabır gösteren ve beni devamlı destekleyen ve hep yanımda olan biricik aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi tarafından TÜBAP 2018/136 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Tarık AVCU

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Antibiyotikler	3
2.2. Uzaklaştırma yöntemleri	5
2.2.1. Fotoliz	6
2.2.2. Elektrokimyasal oksidasyon.....	6
2.2.3. Hidroliz	7

2.2.4. Oksidasyon	7
2.2.5. Biyo-degradasyon	7
2.2.6. Mikro-ekstraksiyon	7
2.2.7. Adsorpsiyon	8
2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	9
2.4. Adsorpsiyon izotermi	9
2.4.1. Langmuir izoterm model	9
2.4.2. Freundlich izoterm model	10
2.4.3. Temkin izoterm model	11
2.4.4. Dubinin-Radushkevich izoterm model	11
2.5. Adsorpsiyon kinetiği	12
2.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model	12
2.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	12
2.6. Adsorpsiyon termodinamiği	13
BÖLÜM 3	14
MATERYAL VE METOD	14
3.1. Materyal	14
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler	14
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	15
3.2. Kullanılan Metotlar	16
3.2.1. Aktif Karbon Eldesi	16

3.2.2. Aktif Karbon ve Başlangıç Maddesini Karakterizasyonları	17
3.2.3. Sodyum Diklofenak Adsorpsiyonu	19
BÖLÜM 4	20
DENEYLER VE SONUÇLAR.....	20
4.1. Başlangıç Maddesinin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu	20
4.1.1 Proximate Analiz.....	20
4.1.2. Termogravimetrik Analiz.....	21
4.1.3. Aktif Karbon Verimleri.....	22
4.1.4. BET Yüzey Alanı Analizi	23
4.1.5. N ₂ Adsorption-Desorption İzotermleri.....	25
4.1.6. Gözenek Hacimleri.....	27
4.1.7. Gözenek Boyut Dağılımları	29
4.1.8. Elemental Analiz.....	31
4.1.9. SEM Görüntüleri.....	32
4.1.10. FTIR Spektrumları	33
4.1.11. Sıfır Yük Noktası (pH _{PZC}).....	35
4.2. Sodyum Diklofenak Adsorpsiyonu	36
4.2.1. Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi.....	37
4.2.2. Başlangıç Sodyum Diklofenak Konsantrasyonunun Etkisi	38
4.2.3. Temas Süresinin Etkisi.....	39
4.2.4. Adsorpsiyon Sıcaklığının Etkisi.....	40

4.2.5. Başlangıç pH'ının Etkisi	41
4.2.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	42
4.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği	46
4.2.8. Termodinamik.....	48
BÖLÜM 5	49
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	49
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	62
TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DCF : Diklofenak

AC : Aktif karbon

ÇAK : Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbon

λ : Dalgaboyu

N : Normalite

L : Litre

ppm : mg/L

mL : Mililitre

mg : Miligram

A : Angstron

nm : nanometre

qe : Dengedeki adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan antibiyotik miktarı

Ce : Dengedeki Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu

KL : Langmuir İzoterm Sabiti

qmax : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi

KF : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

rpm : Dakikadaki devir sayısı

C0 : Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu

Ct : t zamanda antibiyotik konsantrasyonu

Kc : Denge sabiti

RL : Ayırma faktörü

TGA : Termo Gravimetrik Analiz

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi

PZC : Sıfır Yük Noktası

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Antibiyotiklerin kronolojik olarak keşifleri ve geliştirilmeleri.....	4
Şekil 2. 2. DCF'nin kimyasal yapısı	5
Şekil 3. 1. Sodyum diklofenakın kimyasal yapısı	16
Şekil 4. 1. (a) Çınar ağacı meyvesinin TG analizi ve (b) çınar ağacı meyvesinin ısı akışları.....	21
Şekil 4. 2. Karbonizasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve ZnCl ₂ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)	23
Şekil 4. 3. ZnCl ₂ / çınar ağacı meyvesi karışım oranının yüzey alanına etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C).....	24
Şekil 4. 4. Karbonizasyon süresinin yüzey alanına etkisi (Karbonizasyon sıcaklığı 450 °C ve ZnCl ₂ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5).....	24
Şekil 4. 5. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı sıcaklıklardaki N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve ZnCl ₂ / çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)	25
Şekil 4. 6. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı ZnCl ₂ /çınar ağacı meyvesi karışım oranlarındaki N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)	26
Şekil 4. 7. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı karbonizasyon sürelerindeki N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (ZnCl ₂ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5 ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)	26
Şekil 4. 8. Karbonizasyon sıcaklığının gözenek hacmine etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve ZnCl ₂ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)	27

Şekil 4. 9. $ZnCl_2$ /çınar ağacı meyvesi karışım oranının gözenek hacmine etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C).....	28
Şekil 4. 10. Karbonizasyon süresinin gözenek hacmine etkisi (Karbonizasyon sıcaklığı 450 °C ve $ZnCl_2$ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5).....	28
Şekil 4. 11. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı sıcaklıklardaki gözenek boyutu dağılım izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve $ZnCl_2$ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)	29
Şekil 4. 12. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı $ZnCl_2$ /çınar ağacı meyvesi karışım oranlarındaki gözenek boyutu dağılım izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)	30
Şekil 4. 13. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı karbonizasyon sürelerindeki gözenek boyutu dağılım izotermi ($ZnCl_2$ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5 ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)	30
Şekil 4. 14. Çınar ağacı meyvesinin SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4. 15. Çınar ağacı meyvesinden $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 120 dakika 450 °C'ta karbonizasyon ile üretilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4. 16. (a) Çınar ağacı meyvesinin, (b) çınar ağacı meyvesinden üretilen $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 120 dakika 450 °C'ta karbonizasyon ile en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun, (c) $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 60 dakika 300 °C'ta karbonizasyon ile, (d) $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 60 dakika 450 °C'ta karbonizasyon ile, (e) $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 60 dakika 600 °C'ta karbonizasyon ile üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.....	33
Şekil 4. 17. Çınar ağacı meyvesinden üretilen $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 120 dakika 450 °C'ta karbonizasyon ile en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sıfır yük noktası	35
Şekil 4. 18. ÇAK üzerinde diklofenak adsorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi	36

Şekil 4. 19. Adsorbent konsantrasyonunun ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi (adsorpsiyon sıcaklığı: 25 °C).....	37
Şekil 4. 20. Başlangıç Sodyum Diklofenak Konsantrasyonunun ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi	38
Şekil 4. 21. Temas süresinin ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi	39
Şekil 4. 22. Adsorpsiyon sıcaklığının ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi	40
Şekil 4. 23. Başlangıç pH'ının ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi (Antibiyotik konsantrasyonu: 20 mg/L, ÇAK miktarı: 7,5 mg, Sıcaklık: 25 °C)	41
Şekil 4. 24. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	42
Şekil 4. 25. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	43
Şekil 4. 26. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Temkin izotermi ...	43
Şekil 4. 27. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Dubinin-RADuskevich izotermi.....	44
Şekil 4. 28. 25 °C'ta başlangıç diklofenak konsantrasyonlarına karşı ayırma faktörleri (R _L).....	45
Şekil 4. 29. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model.....	46
Şekil 4. 30. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model.....	47
Şekil 4. 31. ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1. Çınar ağacı meyvesinin proximate analizi (%).....	20
Çizelge 4. 2. Çınar ağacı meyvesinden elde edilen aktif karbonların verimleri	22
Çizelge 4. 3. Çınar ağacı meyvesinin ve çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların elemental analizleri. *Oksijen içeriği farktan hesaplanmıştır. (Kül içerikleri de dikkate alınmıştır.).....	31
Çizelge 4. 4. Çınar ağacı meyvesi ve üretilen aktif karbonların FTIR analizindeki fonksiyonel gruplar	34
Çizelge 4. 5. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri için parametreler ve korelasyon katsayıları.....	44
Çizelge 4. 6. Farklı çalışmalarda bulunan diklofenak adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri	45
Çizelge 4. 7. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere ait parametreler ve korelasyon katsayıları	47
Çizelge 4. 8. ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	48

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Tarımsal, endüstriyel ve şehir kanalizasyon atık suları, antibiyotikler ve benzeri yan ürünlerinin çevreye temel giriş kaynakları ve yollarıdır. Yüksek değerli meyve, sebze ve süs bitkilerinin bazı bakteriyel hastalıkları için antibiyotikler 1950'lerden beri kullanılmaktadır ve bitkilerde en yaygın olarak kullanılan antibiyotikler oksitetrasiklin ve streptomisin'dir (McManus, Stockwell, Sundin, Jones, 2002). Bununla beraber, insanların tedavisi ve çiftlik hayvanlarının büyümesini geliştirdiği için antibiyotikler yaygın şekilde kullanılmaktadır (Blaser, 2016). İnsanlar ve hayvanlara verilen antibiyotiklerin önemli miktarları (% 30 ila % 90'lık), idrar ve dışkı yoluyla atılır, büyük ölçüde metabolizma edilmeyen ve konvansiyonel atık su ve geri dönüştürülmüş su muameleleri, antibiyotiklerin giderilmesinde veya bozulmasında sadece kısmen etkilidir (Carvalho & Santos, 2016). Sonuç olarak, hareketliliğe ve toprak-su ortamında kalıcılığa bağlı olarak, antibiyotikler ve yan ürünleri yüzey, yer altı ve potansiyel içme sularına ulaşabilir. Sulu ortam matrislerine göre saptanan konsantrasyonlar genellikle ng/L ila µg/L arasında değişir (Carvalho & Santos, 2016). Çevreyle ilgili konsantrasyon seviyelerinde antibiyotiklerin varlığı, kronik toksisite ve bakteriyel türlerde antibiyotiklere karşı direnç yaygınlığı ile ilişkilendirilmiştir (Michael vd., 2013). Çevrede hedef olmayan organizmalar, kalıntılarına ve yan ürünlerine kaçınılmaz olarak maruz kalmaktadır. Antibiyotiklerin, günümüzde kullanım modellerini göz önünde bulundurarak, sudaki organizmalar için potansiyel bir çevreyle ilgili risk oluşturarak, hedef olmayan organizmalar için toksik olabileceğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Carvalho & Santos, 2016). İç-

me suyu kaynaklarında ve atık sularda yaygın olarak bulunan çok sayıda ilaç arasında diklofenak (DCF) göze çarpmaktadır (Jauris vd., 2016). Bundan dolayı, bu çalışmada, doğal bir atık olan çınar topu meyvesinden $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yapılarak aktif karbon üretimleri yapıldı. Çeşitli şartlarda elde edilen aktif karbonların optimizasyonu yapılarak bulunan en yüksek yüzey alanlı aktif karbon ile sodyum diklofenak adsorpsiyonu yapılmıştır.

BÖLÜM 2

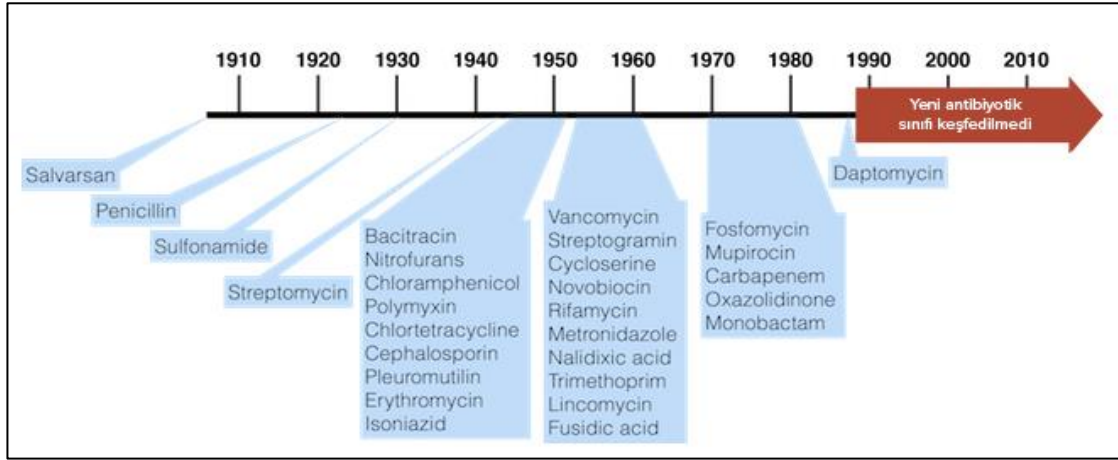
KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Antibiyotikler

Antibiyotik, bakterilere ve mantarlara karşı etkili bir antimikrobiyal madde türüdür ve bakteriyel enfeksiyonlar ile savaşmak için antibakteriyel maddelerin en önemlilerinden biridir. Bakterilerin büyümesini engelleyebilirler ya da öldürürler. Antibiyotiklerin sınırlı sayısı antiprotozoal aktiviteye sahiptir. Antibiyotikler, yaygın soğuk algınlığı veya grip gibi virüslere karşı etkili değildir.

Bilinen ilk antibiyotik kullanımı 2,500 yıldan fazla önce antik Çin tarafından yapıldı. Çin, küflü soya fasulyesinin tedavi özelliklerini keşfetti ve bu maddeyi furonkül (sivilce), karbonkül ve benzeri enfeksiyonları tedavi etmek için kullandı (Kourkouta vd., 2018). Organizmalardan gelen antibiyotik maddelerin üretiminden dolayı, eski Mısırlılar ve Yunanlılar da dâhil olmak üzere diğer birçok eski uygarlıklar, enfeksiyonları tedavi etmek için küfleri ve bitkileri kullandılar. Fakat o zamanlarda, antibiyotik özelliği gösteren bileşikler bilinmiyordu (Kourkouta vd., 2018). Paul Ehrlich, 1909 yılında salvarsanı keşfetti (Strebhardt & Ullrich, 2008). Antimikrobiyal ilaçların gelişimindeki dönüm noktası, 1928 yılında Alexander Flemming tarafından penisilinin keşfi olmuş ve bir yıl sonra bu keşfini makale olarak yayınlamıştır (Fleming, 1929). Penisilin halen günümüzde klinik tedavilerde kullanılmaktadır. 1932'de Bayer'in araştırma ekibi ve aynı zamanda Gerhard Domagk tarafından ilk sülfonamid, protosil keşfedildi ve aynı yıl Gerhard Domagk başlıca bakteriyel enfeksiyonlara karşı etkinliğini kanıtladı (Kourkouta vd., 2018). Doktorlara ulaşan ilk antibiyotik 1946 yılında penisilin mantarı ürünü olan

penisilin olmuştur. Temel antibiyotiklerin kronolojik olarak keşifleri ve geliştirilmelerine dair görsel şekil 2.1’de verilmektedir.

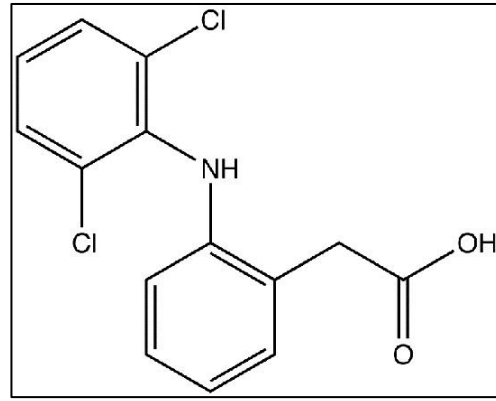


Şekil 2. 1. Antibiyotiklerin kronolojik olarak keşifleri ve geliştirilmeleri

Kimyasal veya moleküler yapılarına göre bazı yaygın antibiyotik sınıfları, Beta-laktamlar, Makrolidler, Tetrasiklinler, Kinolonlar, Aminoglikozitler, Sülfonamidler, Glikopeptitler ve Oksazolidinonları içerir (Etebu & Ariekpar, 2016). Beta-laktam sınıfının en önemli temsilcileri penisilin, sefalosporin, monobaktamlar, karbapenemlerdir. Penisiline örnek olarak Fenoksi penisilin, oksasilin ve amoksisilin gibi örnekler verilebilir. Sefalosporine örnek olarak Sefazolin, sefuroksim ve sefotaksim verilebilir. Monobaktamlara örnek olarak aztreonam verilebilir. Karbapenemlere örnek meropenem verilebilir. Diğer bir antibiyotik sınıfı olan makrolidlere örnek olarak Eritromisin A verilebilir. Son olarak, tetrasiklinlere doksisisiklin örneği, kinolonlara Siprofloksasin örneği, aminoglikozitlere gentamisin 1c örneği, sülfonamidlere sulfametoksazol örneği, glikopeptitlere vankomisin örneği ve oksazolidinonlara myelosupresyon örneği verilebilir.

Kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilen Diklofenak (2-(2-(2,6-diklorofenilamino)fenil) asetik asit), oral tabletler veya lokal jel olarak kullanılan non-steroidal anti-inflamatory (NSAD) özellikli yaygın bir ilaçtır. Voltaren, Sigafenac, Rewodina, Motifene Dual, Monoflam, Jutafenac, Effekton, Eese, Dolgit–Diclo, Diclofenac Potassim, Diklotab, Difen, Dicuno, Diclowal, Diclomex, Diclofenbeta, Diclofe-

nac–Ratiopharm, Diclodoc, Dicloabac, Diclac, Diclabeta, Arthtotec, Arthrifen, Arthrex, Arcanafenac, Antiflam, Anthraxiton, Ana-Flex, Almiral, Algosenac ve Acoflam isimleri altında ticari olarak satılmaktadır. Diklofenak atık su arıtma tesisi giriş ve çıkışı, yüzey suları ve içme sularında çoğunlukla tespit edilir (Lonappan, Rouissi, Brar, Verma & Surampalli, 2018). Yıllık bazda dünya çapında yaklaşık 1443 ± 58 ton DCF tüketildiği tahmin edilmektedir (Acuña vd., 2015), bu da dünya genelinde yıllık en fazla $1.61 \pm \% 15$ milyar satış değerinde 12. en çok satan jenerik molekül olarak görülmektedir (Palmer, 2012). Bu yüksek tüketimden dolayı, bütün atık sularda DCF'nin bulunması şaşırtıcı değildir. Atık su arıtma tesislerinde DCF'nin tam olarak parçalanamaması, yüzey suyunda ve hatta içme suyunda bulunmasına neden olur (Vieno & Sillanpää, 2014).



Şekil 2. 2. DCF'nin kimyasal yapısı

2.2. Uzaklaştırma yöntemleri

Sulu ortamdan antibiyotiklerin giderilmesi, farklı süreçlerin sonucu olabilir. Bu işlemler biyotik olabilir, yani bakteriler ve mantarlar tarafından biyodegradasyona uğrayabilir. Biyotik olmayan antibiyotikler için fotoliz, hidroliz, oksidasyon, indirgeme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılır.

2.2.1. Fotoliz

Giderilmek istenen antibiyotik ışığa duyarlı ise, eliminasyon sürecinde fotolojik bozulma önemli bir öneme sahip olabilir. Bazı antibiyotikler ışığa karşı hassastır (örneğin, kinolonlar, tetrasiklinler, sülfonamidler, tilosin, nitrofuran antibiyotikler), fakat tüm bileşikler foto bozunur değildir (Turiel, Bordin & Rodriguez, 2005). Sürecin etkinliği, ışık yoğunluğuna ve frekansa bağlıdır. Bileşikler çalkantılı veya bulanık suda mevcut olduğunda, dere, nehir veya göl ağaçların gölgesi altında ise veya bileşikler düşük ışık maruziyetine sahip olduklarında; toprak, kanalizasyon ve kanalizasyon boruları içinde bulunuyorsa, fotolojik bozunma meydana gelmeyebilir. Frekans, bir bileşiğin emilim spektrumu ile ilgilidir ve emilim spektrumu, sorpsiyon ve kompleksleştirme ile gerçekleştirilebilir. Bundan dolayı, ortamdaki foto-dönüşümün etkinliği, laboratuvar testlerinde elde edilen sonuçlardan her zaman basit bir şekilde elde edilemez (Kümmerer, 2009).

Farklı formlardaki TiO₂ fotokatalistleri, çevre koruma için toksik ve tehlikeli organik kirleticilerin ayrışmasında yaygın olarak kullanıldı. Ancak fotokatalizdeki doğal dezavantajları, geniş bant boşluğu (3.20 eV) ve foto uyarımlı elektron yeri taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu nedeniyle düşük güneş enerjisi kullanımı verimliliğidir ve bu büyük ölçüde uygulamalarını sınırlar (Wang vd., 2018).

2.2.2. Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon sırasında iki genel yol meydana gelebilir: (1) direk elektroliz, burada diğer maddelerle etkileşime girmeden anot yüzeyi ile kirletici maddeler elektronlarını değiştirir veya (2) dolaylı elektroliz, burada organik kirleticilerin anot yüzeyi ile elektronları değiştirmedığı dolaylı elektroliz, bunun yerine elektrot ve organik bileşikler arasında akan elektronlar için araçları olarak hareket eden elektroaktif türlerin arabuluculuğu yoluyla oluşur (Jojoa-Sierra, Silva-Agredo, Herrera-Calderon & Torres-Palma, 2017).

2.2.3. Hidroliz

Çevrede organik maddelerin biyotik olmayan eliminasyonu için bir başka önemli yol da hidrolizdir. Bazı tetrasiklinler için suda stabil olmayışları görülebilir (Halling-Sørensen, 2000). Sülfonamidler ve kinolonlar gibi bazı antibiyotikler ise hidrolize karşı dirençlidir.

2.2.4. Oksidasyon

Gelişmiş atık su arıtma işlemi için genellikle oksidasyon işlemleri uygulanır. Fakat ozonlama her tür molekül için iyi çalışmaz. Karbon-karbon çift bağlarının, aromatik bağların veya azotun varlığı gerekli bir ön koşuldur. Bununla birlikte, bu yapısal elementlerin varlığı, bir molekülün hızlı ve tam bozulmasını garanti etmez.

2.2.5. Biyo-degradasyon

Biyolojik bozunma, kanalizasyon suyundan antibiyotiklerin uzaklaştırılma yöntemlerinden biri olabilir, ancak, bu konuyla ilgili sınırlı sayıda çalışma; bazı önemli antibiyotiklerin toplam biyo-degradasyonunun gerçekleştirilemediğini ve daha ayrıntılı araştırmalara gereksinim olduğunu göstermiştir (Kümmerer, Al-Ahmad & Mersch-Sundermann, 2000). Bununla birlikte, chlortetracycline'in biyolojik bozunumu hakkında doğrudan bilgi hala çok sınırlı olduğu belirtilmektedir (Liao vd., 2017).

2.2.6. Mikro-ekstraksiyon

Son zamanlarda Rezaee ve ark. tarafından yeni bir ekstraksiyon tekniği geliştirilmiştir., sadece az miktarda klorlanmış çözücü kullanarak temizleme ve ön konsantrasyona uyum sağlamak için dağınık sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyonu olarak bilinir (Rezaee vd., 2006).

2.2.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, basit tasarımı, kolay kullanımı ve nispeten basit yenilenmesi nedeniyle geniş bir kirlilik yelpazesinin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüz gibi iki fazın arayüzünde maddelerin birikmesini içeren bir kütle transfer işlemidir. Adsorbe edilen madde adsorbattır ve adsorbe eden madde, adsorban olarak adlandırılır. Adsorbatların ve adsorbanların özellikleri oldukça spesifikdir ve bileşenlerine bağlıdır.

Katı yüzey ile adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşimin fiziksel bir doğası varsa, bu süreç fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda çekim etkileşimleri van der Waals kuvvetleridir ve bu etkileşimler zayıf oldukları için süreç tersinirdir. Diğer taraftan, eğer adsorbe edilen moleküller ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlanmadan kaynaklanıyorsa, adsorpsiyon işlemi kimyasaldır. Fiziksel adsorpsiyonun aksine, kimyasal adsorpsiyon sadece bir tek tabakalı olarak meydana gelir ve ayrıca katı yüzey üzerinde kimyasal olarak işlenen maddeler, daha güçlü kuvvetler ile etkileşim yaptığından zorlukla uzaklaştırılır. Uygun koşullar altında, her iki süreç eş zamanlı veya alternatif olarak ortaya çıkabilir. Katı-sıvı bir sistemde adsorpsiyon, katı fazda adsorbe edilen dinamik bir dengeye zamanla ulaşır.

Adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan adsorbentler arasında aktive edilmiş alümina, silika jel, aktif karbon, moleküler elek karbonu, moleküler elek zeolitleri ve polimerik adsorbentler bulunmaktadır. Bunların içinde aktif karbon, farklı gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olduğu için, adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Aktif karbonlar genel olarak üç farklı aktivasyon işlemi uygulanarak üretimleri yapılabilir. Bunlardan birincisi fiziksel aktivasyon olup, iki aşamalı bir mekanizmaya sahiptir. Aşamalardan birincisinde inert atmosfer altında karbonizasyon işlemi (piroliz) içerir ve ardından karbondioksit, buhar, karbondioksit-azot ikili karışımı gibi oksitleyici gaz atmosferinde aktivasyon işlemi yapılır. İkinci yöntem kimyasal aktivasyon olup, tek aşamalı bir işleme sahiptir ve kimyasal bir aktifleyici ile içine nüfus etme adımı yapıldıktan sonra inert ortamda 300-800 °C'larında ısı uygulanır. Üçüncüsü fizikokimyasal aktivasyon olup, kimyasalın ham

maddenin içine işlemesi ve ardından oksitleyici bir gaz ile birlikte ısı uygulanmasını içerir (Rashidi & Yusup, 2017). Kimyasal aktivasyonda H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH, NaOH, H_2SO_4 ve K_2CO_3 en çok kullanılan kimyasallardır (Yahya, Al-Qodah & Ngah, 2015). Son zamanlarda, doğal olarak mevcut ve atık olarak nitelendirilen mısır koçanı, fındık kabuğu, zeytin çekirdeği, hindistan cevizi kabuğu, bambu, pirinç kabuğu, yer fıstığı kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu vb. gibi materyaller aktif karbon üretim maliyetini azaltmak için kullanılmıştır (Yahya vd., 2015).

2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Batch adsorpsiyon sistemleri, adsorbent dozajı, temas süresi, çözelti pH'ı, çalkalama hızı, başka iyonların veya bileşenlerin varlığı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorbentlerin parçacık büyüklüğü gibi bir sürü parametrelerden etkilenir (Gianakoudakis vd., 2018; Anastopoulos, Hosseini-Bandegharai, Fu, Mitropoulos & Kyzas, 2018). Bundan dolayı, adsorpsiyonu etkileyen bunun gibi parametrelerin göz önüne alınarak adsorpsiyon performanslarının incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

2.4. Adsorpsiyon izotermi

2.4.1. Langmuir izoterm model

Langmuir izotermi, denge verilerini uyarlamak için en yaygın uygulanan izotermidir. Bu modelin temel varsayımları: (a) sınırlı sayıda benzer aktif bölgeye sahip adsorbent yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir, (b) bitişik adsorbe edilmiş moleküller arasında hiçbir etkileşim olmaz, (c) aktif bölgeler adsorbat moleküllerine karşı eşit afiniteye sahiptirler, (d) adsorpsiyon işlemi geri dönüşümlüdür (Tran, You & Chao, 2016; Huang, Wang, Shi, Huang & Zhang, 2013). Birçok gerçek durumda, bu varsayımlar tatmin edilemese de, Langmuir modeli verilere başarıyla uyabildiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır (Gao ve ark., 2012). Langmuir izoterm modeli (Langmuir, 1916) aşağıdaki denklem ile tanımlanır:

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

burada q_e adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g) verirken, C_e adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/L) ifade eder. q_{max} ve K_L sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve Langmuir sabitini (L/mg) temsil eder.

K_L yüzeye adsorbat moleküllerinin bağlanma enerjisine ilişkin afinite parametresi olarak tanımlanmaktadır (Volesky, 2007). Langmuir modelinin temel özelliği, ayırma faktörü, R_L olarak bilinen boyutsuz bir sabit kullanılarak değerlendirilebilir. Bu sabitin formülü aşağıdaki gibidir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

2.4.2. Freundlich izoterm model

Freundlich modeli, heterojen yüzeydeki ideal olmayan sorpsiyon dengesi verilerini ifade etmek için yaygın olarak kullanılan sorpsiyon modellerinden bir tanesidir. Bu model, çok katmanlı adsorpsiyonun sunulduğu sistemlere uygulanabilir (Dada, Olalekan, Olatunya & Dada, 2012). Bu model, adsorbe edilen moleküllere karşı daha yüksek afiniteye sahip daha güçlü bağlanma bölgelerinin işgal edilen ilk bölge olduğunu varsayar. Ayrıca, bağlanma kuvveti daha yüksek yüzey kaplamasında azalma eğilimindedir (Tan, Ahmad & Hameed, 2009). Freundlich izoterm modeli (Freundlich, 1906) aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

K_F ve $1/n$, sırasıyla Freundlich sabiti (mg/g (L/mg)^{1/n}) ve yüzey heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunu belirtir.

2.4.3. Temkin izoterm model

Temkin izotermi, adsorbat-adsorbent etkileşimlerinden dolayı adsorpsiyon ısısının kaplanma ile doğrusal olarak azaldığı varsayımını dikkate alarak, heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini tarif eder (Subramaniam, 1970; Tan vd., 2009). Prensip olarak, Temkin izotermi, adsorbat molekülleri ile adsorbent yüzeyi arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimler yoluyla gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu varsayımlar (Gao vd., 2012). Temkin izotermi (Temkin & Pyzhev, 1940) aşağıdaki formülle gösterilir:

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(A_T C_e) \quad (4)$$

B_T , A_T , ve R , sırasıyla Temkin izoterm sabitini (J/mol), Temkin izoterm denge bağlanma sabitini (L/g) ve evrensel gaz sabitini (8.314 J/mol K) sembolize eder.

2.4.4. Dubinin-Radushkevich izoterm model

Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle heterojen bir yüzey üzerinde Gaussian enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanır (Dada vd., 2012). Bu çalışmada aşağıdaki formüller kullanılarak Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli (Dubinin & Radushkevich, 1947) uygulanmıştır.

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

q_d , β , ε , ve E , sırasıyla D-R sabiti (mg/g), serbest enerjiye bağlı sabit, Polanyi potansiyeli ve ortalama serbest enerji (kJ/mol) anlamına gelir.

2.5. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik çalışmalar, dengeye ulaşmak için gereken zaman, adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon potansiyeli hız limit adımları hakkında çok önemli bilgiler sağlar. Bir adsorbentin atık su arıtma tesislerinde, endüstriyel ölçeklerde kullanılması hedefleniyorsa, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma veriminin yanı sıra, yüksek adsorpsiyon hızı da önemli gerekli bir özelliktir (Aljeboree, Alshirifi & Alkaim, 2014). Bu çalışmada, deneysel verileri değerlendirmek için pseudo first order kinetik ve pseudo second order kinetik modelleri seçilmiştir.

2.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon oranının, denklemde ($q_e - q_t$) olarak gösterilen, dengede ve t zamandaki adsorplama farkıyla doğrudan ilişkili olduğunu gösterir (Miyah vd., 2015). Yalancı birinci dereceden kinetik model (Lagergren, 1898) aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

burada q_e , q_t ve k_1 , sırasıyla dengede adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), t (dakika) zamandaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve Yalancı birinci dereceden hız sabitini (1/dakika) temsil eder.

2.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız kontrol basamağının kemisorpsiyon olduğu sistemlerde başarılı bir şekilde uygulandığı bilinmektedir (Ho & McKay, 1999). Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

burada q_e , q_t , ve k_2 , sırasıyla dengede adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), t (dakika) zamandaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabitini (g/mg dakika) temsil eder.

2.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik fizibilitiyi belirlemek için, adsorpsiyon mekanizması ve termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi süreci önemli bir adımdır. Standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entropi (ΔS°) ve entalpi (ΔH°) değişimleri olan termodinamik parametreler aşağıdaki gibi termodinamik fonksiyonlarla elde edilmiştir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (11)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

burada K_c , C_s , C_e , T , ve R , sırasıyla denge sabitini, dengede adsorbatın katı faz konsantrasyonunu (mg/L), çözelti içindeki denge konsantrasyonunu (mg/L), mutlak sıcaklığı (K) ve evrensel gaz sabiti (8.314 kJ/mol) ifade etmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler

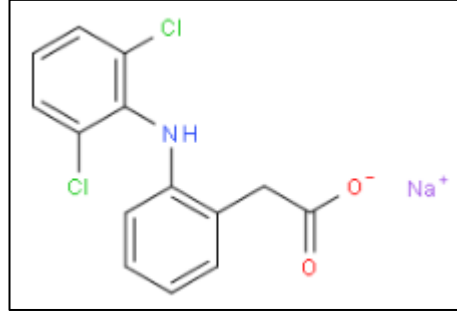
- Bıçaklı öğütücü
- Elek
- Petri kapları
- Etüv (Nüve)
- Hassas terazi (SHIMADZU)
- Porselen kroze ve kapsüller (Haldenwanger)
- Kül fırını (nüve, MF 120)
- Desikatör
- pH metre
- UV/Vis spektrofotometresi (Mecasys Optizen POP Series)
- Sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu (WiseBath)
- Santrifüj cihazı

- Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçme cihazı (Micromeritics Tristar II 3020)
- Elemental analiz cihazı (Leco True Spec Micro)
- Termogravimetrik analiz cihazı (SETARAM instrumentation Labsys Evo)
- Taramalı elektron mikroskopu (SEM- ZEISS, EVO-LS10)
- Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Perkin Elmer)

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çınar ağaçları meyve ve yapraklar veren uzun boylara sahip olabilen ve her yerde yetişebilmesine rağmen genel olarak nemli toprakları seven bir bitki türü olarak bilinir. Belirli bir süre sonra çınar ağacı meyveleri ve yaprakları belirli mevsimlerde yere düşer. Bu meyveler genellikle ağaçların olduğu yakın alanlarda kullanım alanları olmadığından, genellikle zeminde çürümeye bırakılır. Bu nedenle bu çalışmada, çınar ağacı meyveleri aktif karbonların üretim işlemlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

Aktif karbon başlangıç materyali olarak kullanılan çınar ağacı meyveleri Edirne, Türkiye’de toplanmıştır. Deneylede kullanılan hidrojen klorür (ağırlıkça % 38), KNO₃ ve sodyum hidroksit Sigma-Aldrich olup, çinko klorür ve sodyum diklofenak Merck'tir. Sodyum diklofenakın IUPAC adı sodium; 2-[2-(2,6-dikloroanilino)fenil]asetat olup, kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 3. 1. Sodyum diklofenakın kimyasal yapısı

3.2. Kullanılan Metotlar

3.2.1. Aktif Karbon Eldesi

Çınar ağacı meyveleri sırayla bol miktarda musluk suyu ve damıtılmış su ile yıkanarak yüzeylerdeki yabancı maddelerden temizlendi. Yıkanan başlangıç maddeleri, bir hafta boyunca açık havada kurutuldu ve daha küçük parçacık boyutu elde etmek için bıçaklı bir öğütücünden geçirildi. Ardından, 50 mesh büyüklüğündeki elekten geçirilerek 50 mesh ve daha küçük boyutlu çınar ağacı meyveleri aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere toplandı. Daha sonra, aktif karbonları üretmek için aşağıdaki işlemler uygulandı.

İlk olarak, petri kaplarında, başlangıç maddesine belirli oranlarda $ZnCl_2$ (1-2,5 a/a) çözeltisi hazırlandı ve 5 g çınar ağacı meyvesi ile homojen olana kadar karıştırıldı. Daha sonra, bu petri kapları $90^\circ C$ 'de kurutulmak üzere etüve yerleştirildiler. Kurutma işleminden sonra, petri kaplarındaki bu susuz karışımlar, bir spatülün arka kısmı ile kazınarak alındı ve kapalı porselen krozelere (Haldenwanger) aktarıldı. Kapalı porselen krozeler, farklı karbonizasyon sürelerinde $300-650^\circ C$ 'de karbonizasyon yapılmak üzere kül fırınına (nüve, MF 120) yerleştirildiler. Karbonizasyon aşaması tamamlandıktan sonra, kapalı porselen krozeler oksijensiz atmosferde oda sıcaklığına ulaşmaları için bir desikatöre aktarıldılar. Soğuma işleminin ardından, kapalı porselen krozelerden alınan karbonize olmuş malzemelerin (aktif karbonlar) yüzeylerindeki kirlilikleri ve fazla çinko ve klorür iyonlarını uzaklaştırmak için 0.1 N ile HCl çözeltilerine ilave edildiler.

Son olarak, asit ile muamele edilen aktif karbonların pH değerleri nötr olana kadar bol miktarda distile su ile yıkandılar. Ardından, sırasıyla 70 ° C'de kurutuldu, öğütüldü ve daha sonraki analizler işlemleri için kapalı şişelerde saklanmak üzere depolandılar.

Özetle, bu çalışmada aktif karbonlar, farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (300-650 ° C), farklı karışım oranlarında (1-2.5, a/a) ve farklı karbonizasyon sürelerinde (30-150 dakika) üretildiler. Sırasıyla, ilk önce, 300-650 °C'lık farklı karbonizasyon sıcaklıklarında, 60 dakika süreyle 1,50 ZnCl₂ karışım oranı kullanılarak aktif karbonlar üretildi ve işlem, en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun tespit edildiği karbonizasyon sıcaklığı ile takip edildi. İkinci olarak, farklı ZnCl₂ oranları (1,00-2,50) kullanılarak, ilk aşamada tespit edilen karbonizasyon sıcaklığında 60 dakika karbonizasyon yapılarak aktif karbonlar üretildi ve işlem, en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun tespit edildiği ZnCl₂ karışım oranı ile devam edildi. Son olarak, belirlenen karbonizasyon sıcaklığı ve ZnCl₂ oranları kullanılarak, farklı karbonizasyon süreleri (30-150 dakika) kullanılarak aktif karbonlar üretildi ve en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun en iyi üretim şartları belirlendi.

Ayrıca, aktif karbon verimleri, aşağıdaki denklem (13) kullanılarak hesaplandı.

$$Verim (\%) = \frac{w_a}{w_b} \times 100 \quad (13)$$

w_a, elde edilen aktif karbonun ağırlığını sembolize ederken, w_b, yıkama, kurutma ve öğütmeden sonraki başlangıç maddenin ağırlığını simgeler.

3.2.2. Aktif Karbon ve Başlangıç Maddesini Karakterizasyonları

Çınar ağacı meyvelerinin proximate analizlerinde, nem içeriği için ASTM D 4442-07 (2007), uçucu içerik için ASTM D 3175-07 (2007) ve kül içeriği için ASTM D 1102- 84 (2007) prosedürleri kullanıldı (Márquez-Montesino vd, 2015). Sabit karbonların içerikleri farktan elde edildi. Ayrıca, başlangıç maddesinin Termogravimetrik analizi (TGA), 20 mL/dakika azot akışı altında 10 °C/dakika sıcaklık artışı ile 25'ten 950 °C'ye

ısıtılarak gerçekleştirildi. Ayrıca, elementel analizler yapılarak C, H, N ve S içerikleri tespit edildi. Oksijen içeriği farktan hesaplandı.

Yüzey alanı ve porozite ölçümünden önce aktif karbonlar 2 saat boyunca 105 °C'de ve ardından 4 saat boyunca 300 °C'de degaz işlemine tabi tutuldular. Diğerlerinden farklı olarak, 300 ve 350 °C'lik karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların degaz işlemleri, aktive edilmiş özellik değişikliklerinden kaçınmak için 2 saat boyunca 105 °C'de ve sonra 6 saat boyunca 200 °C'de gerçekleştirildi. Aktif karbonlar, nitrojen gaz atmosferi altında degaz işleminden sonra -196 °C'de (sıvı azot sıcaklığı) Micromeritics Tristar II 3020 yüzey alanı porozite cihazı kullanılarak spesifik yüzey alanları, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, gözenek büyüklüğü dağılımları, gözenek hacimleri elde edildi. 0.27-0.29 aralığında bağıl basınçta (p/p⁰), spesifik yüzey alanlarını ölçmek için BET (Brauner-Emmett-Teller) yöntemi kullanılmıştır. Toplam gözenek hacimleri, p/p⁰ = 0.99'ta belirlenmiştir. Mikropor hacimleri t-plot modeli kullanılarak tahmin edilmiştir (Lowell & Shields, 1991). Ayrıca, gözenek boyut dağılımları, aşağıdaki Harkins ve Jura denklemi (Dollimore & Heal, 1970) kullanılarak elde edildi.

$$t = [13.99 / (0.034 - \log (p/p^0))]^{0.5} \quad (14)$$

Ayrıca, başlangıç maddesinin ve başlangıç maddesinden üretilen aktif karbonların fonksiyonel grupları tanımlamak için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanıldı ve bununla beraber yüzey morfolojilerinin aydınlatılması için taramalı elektron mikroskopu kullanıldı. İlâveten, yüzey alanı en fazla bulunan aktif karbonun sıfır yük noktası (pH_{PZC}) tespit edildi. Sıfır yük noktası belirleme işleminde Batch denge adsorpsiyonu prosedürü kullanıldı (Milonjić, Ruvarac & Šušić, 1975). Bu ölçüm şu şekilde yapılmıştır: 50 mL (0.1 M) 'lık KNO₃ çözeltisi, 0.1 g aktif karbon içeren Erlenmeyerlerin içine kondu. HCl veya NaOH (0.1 N) ilave edilerek, başlangıç pH değerleri, 2 ila 12 arasında ayarlandı. Ayarlanan karışımlar, 2 gün boyunca 150 rpm'de manyetik karıştırma ile karıştırıldılar. Daha sonra, nihai pH değerleri ölçüldü ve başlangıçtaki pH değerlerine karşı grafiğe geçirildi.

3.2.3. Sodyum Diklofenak Adsorpsiyonu

ÇAK yüzeyinde ve ara yüzeylerinde diklofenak adsorpsiyon potansiyelini tespit edebilmek için çeşitli şartlar altında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Adsorbent konsantrasyonunun (2,5-30 mg/50 mL), başlangıç diklofenak konsantrasyonunun (10-50 mg/L), adsorpsiyon sıcaklığının (25–45 °C), ve pH'ın (2,84–10,20) adsorpsiyon üzerine olan etkileri incelendi ve ayrıca kinetik çalışmalar (0-210 dakika) yapılmıştır. 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L'lik diklofenak çözeltileri, iki kez damıtılmış suyla seyreltilerek stok çözeltisi (1000 mg/L) hazırlandı. Daha sonra, istenen konsantrasyonlara ayarlanan bu diklofenak çözeltileri, 100 mL'lik şilifli kapaklı Erlenmeyer şişelerine yerleştirildi ve farklı miktarlarda ÇAK'lar, bu diklofenak çözeltilerine ilave edildiler. Termostat kontrollü bir çalkalamalı su banyosuna yerleştirildiler ve adsorpsiyon dengelerine ulaşana kadar 125 rpm'de çalkalandılar. Daha sonra, 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildikten sonra, UV/Vis spektrofotometresi ile 272 nm dalga boyunda absorbans miktarları ölçülerek çözeltide adsorplanmadan kalan diklofenak konsantrasyonları tespit edildi. Birim ÇAK kütlesi başına adsorbe edilen diklofenak miktarı (q_e) aşağıda verilen denklem'e göre hesaplandı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (15)$$

buradaki w ÇAK'ın kütlesini (g), V çözeltinin hacmi (L), C_e diklofenak çözeltisinin denge konsantrasyonunu (mg/L) ve C_0 başlangıçtaki diklofenak konsantrasyonunu (mg/L) ifade eder.

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Başlangıç Maddesinin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu

4.1.1 Proximate Analiz

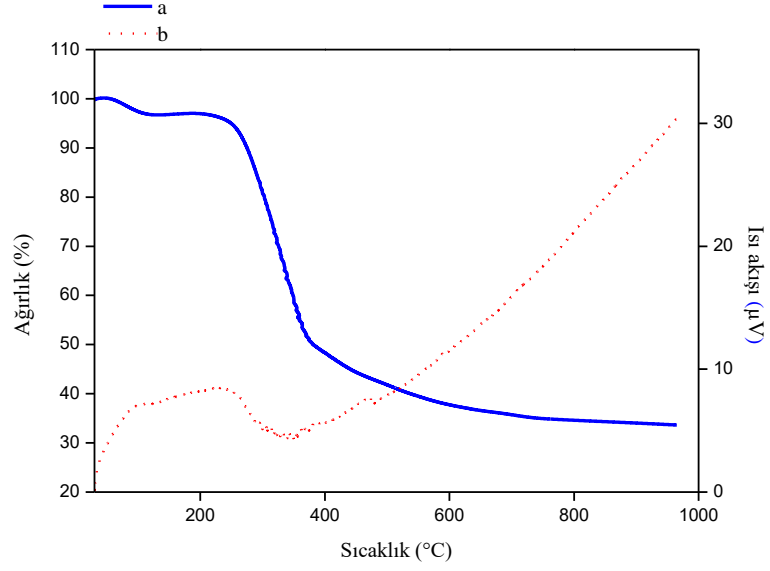
Aktif karbon başlangıç maddesi olarak kullanılan çınar ağacı meyvesinin nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül analizlerini içeren proximate analizi yapılarak elde edilen sonuçlar çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4. 1. Çınar ağacı meyvesinin proximate analizi (%)

Başlangıç maddesi	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül
Çınar ağacı meyvesi	2.23	63.13	33.56	1.08

4.1.2. Termogravimetrik Analiz

Çınar ağacı meyvesinin termogravimetrik analizi yapılarak sıcaklık ve kütle kaybı arasındaki ilişki incelenmiş olup, karbonizasyon sıcaklığı hakkında fikir sahibi olmamız sağlanmış olup, analiz sonucu aşağıda şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 1. (a) Çınar ağacı meyvesinin TG analizi ve (b) çınar ağacı meyvesinin ısı akışları

4.1.3. Aktif Karbon Verimleri

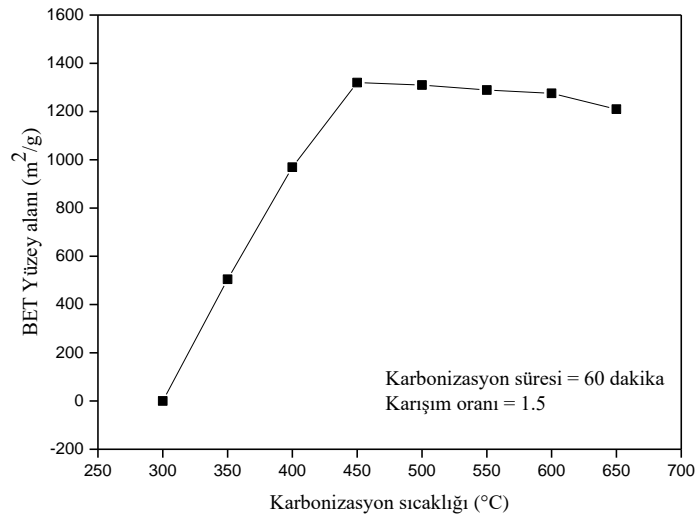
Karbonizasyon işlemi için elde edilen aktif karbonun verimi önemli bir parametredir. Bu amaçla farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve süresi ile ZnCl₂/başlangıç maddesi oranları için elde edilen verimler hesaplanmış olup, aşağıda çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2. Çınar ağacı meyvesinden elde edilen aktif karbonların verimleri

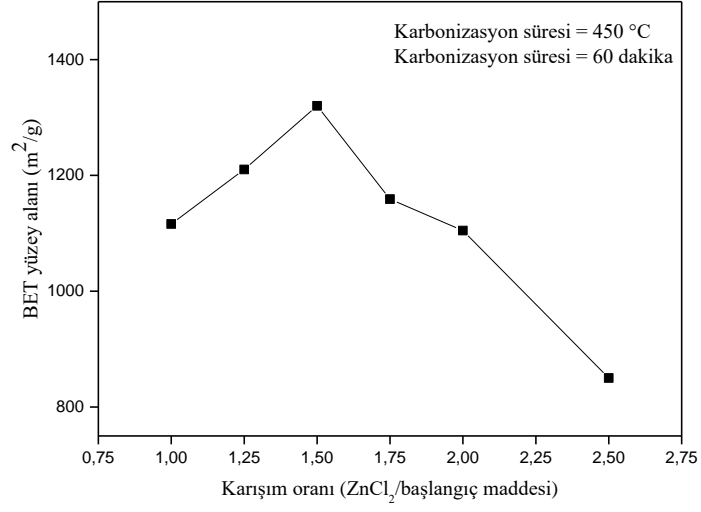
Başlangıç maddesi	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	ZnCl ₂ /Başlangıç maddesi (a/a)	Karbonizasyon süresi (dakika)	Verim (%)
Çınar ağacı meyvesi	300	1.50	60	47.8
	350	1.50	60	43.4
	400	1.50	60	42.6
	450	1.50	60	40.8
	500	1.50	60	40.3
	550	1.50	60	39.2
	600	1.50	60	38.8
	650	1.50	60	38.1
	450	1.00	60	38.7
	450	1.25	60	38.8
	450	1.50	60	40.8
	450	1.75	60	38.8
	450	2.00	60	38.0
	450	2.50	60	37.6
	450	1.50	30	42.1
	450	1.50	60	40.8
	450	1.50	90	40.1
	450	1.50	120	39.6
	450	1.50	150	39.2

4.1.4. BET Yüzey Alanı Analizi

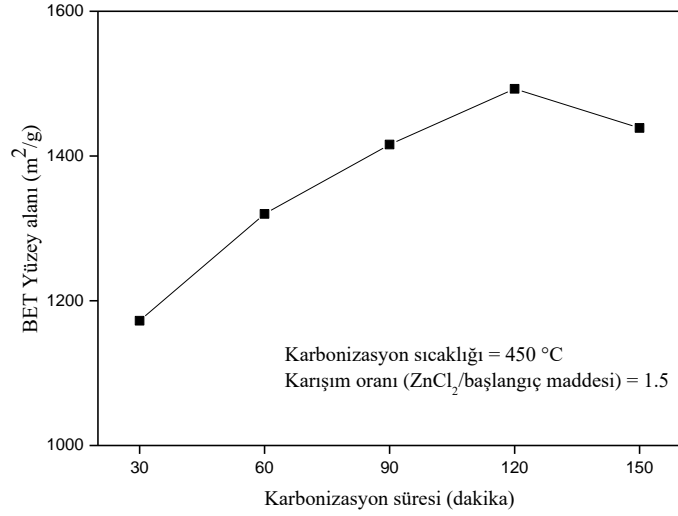
Üretilen aktif karbonların sulu çözeltilerden giderilmek istenilen ajanların uzaklaştırılmasındaki verimini etkileyen en önemli parametrelerinden biri yüzey alanlarıdır. Bu çalışmada, en uygun yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmek için karbonizasyon işlemi farklı sıcaklıklarda, $ZnCl_2$ /başlangıç maddesi oranlarında ve karbonizasyon sürelerinde gerçekleştirilmiş olup, elde edilen BET yüzey alanı sonuçlarının bu değişkenlere olan bağılılığı şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4. 2. Karbonizasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve $ZnCl_2$ /çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)



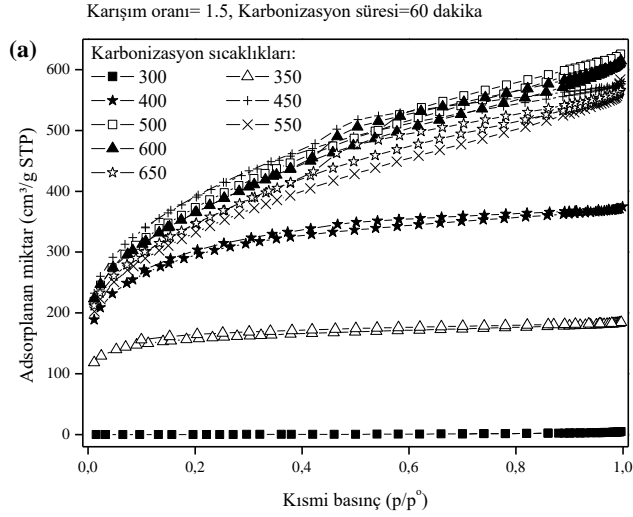
Şekil 4. 3. ZnCl₂/ çınar ağacı meyvesi karışım oranının yüzey alanına etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)



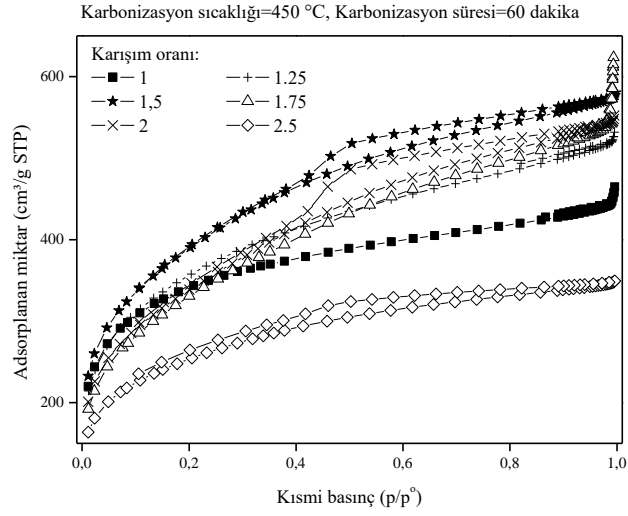
Şekil 4. 4. Karbonizasyon süresinin yüzey alanına etkisi (Karbonizasyon sıcaklığı 450 °C ve ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)

4.1.5. N₂ Adsorption-Desorption İzotermi

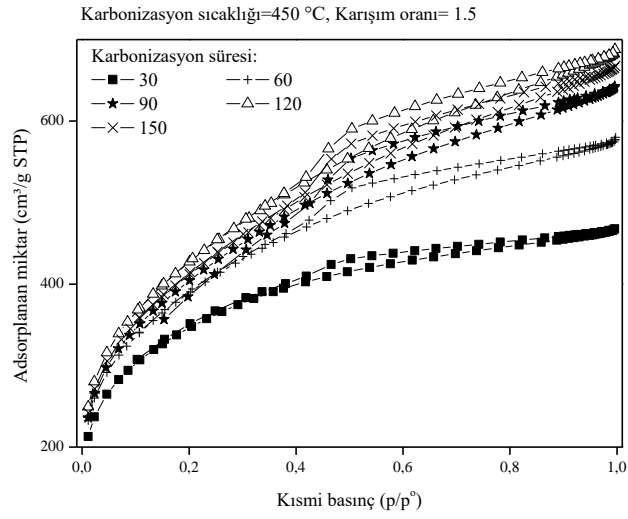
N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi üretilen aktif karbon için sahip olduğu mikro-
por ve mezopor yapıları hakkında fikir vermesi bakımından önemlidir. Bu nedenle çalı-
şmada karbonizasyon üzerinde etkili olan herbir parametre için N₂ adsorpsiyon-
desorpsiyon izotermi şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4. 5. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı sıcaklıklardaki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve ZnCl₂/ çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)



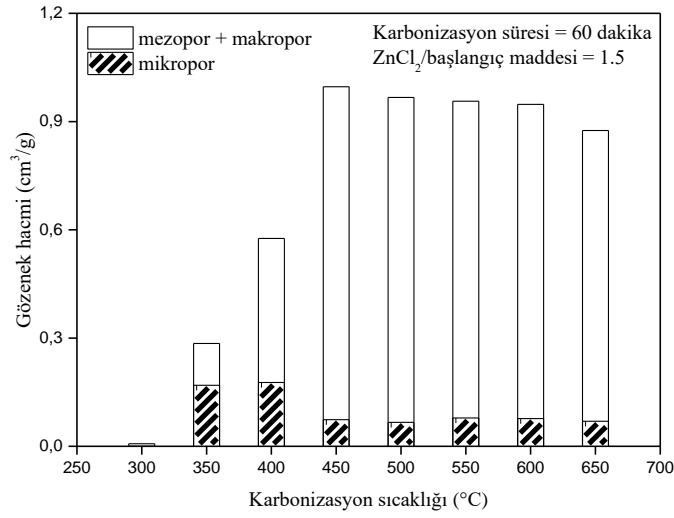
Şekil 4. 6. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranlarındaki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)



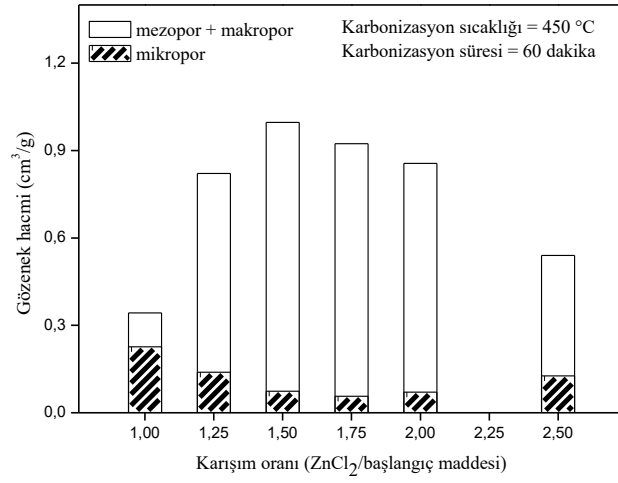
Şekil 4. 7. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı karbonizasyon sürelerindeki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5 ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)

4.1.6. Gözenek Hacimleri

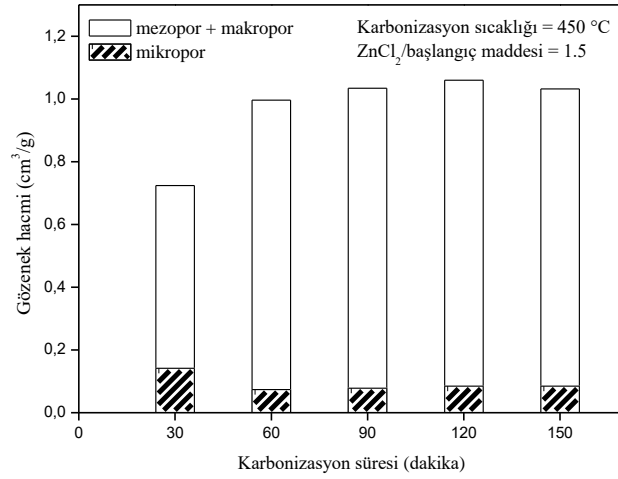
Adsorpsiyon işlemi hem adsorbatın kimyasal yapısı hem de buna bağlı olarak adsorbantın toplam gözenek ve mikropor hacmi ile yakından ilişkilidir. Bundan dolayı, bütün karbonizasyon şartlarında elde edilen aktif karbonların toplam gözenek ve mikropor hacimleri hesaplanmış olup, elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların değişkenlere olan bağlılığı şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4. 8. Karbonizasyon sıcaklığının gözenek hacmine etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)



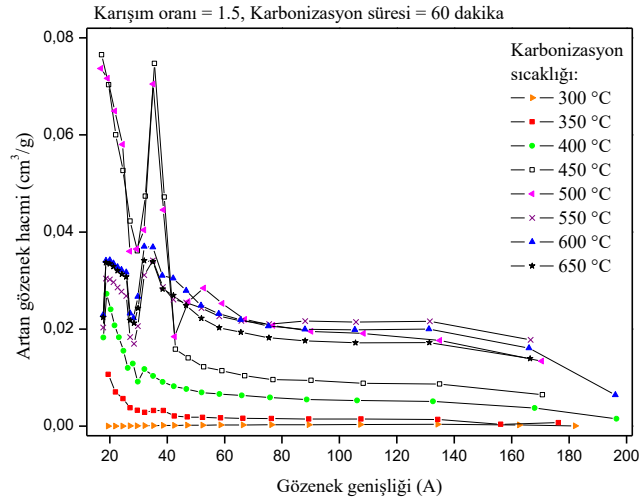
Şekil 4. 9. ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranının gözenek hacmine etkisi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)



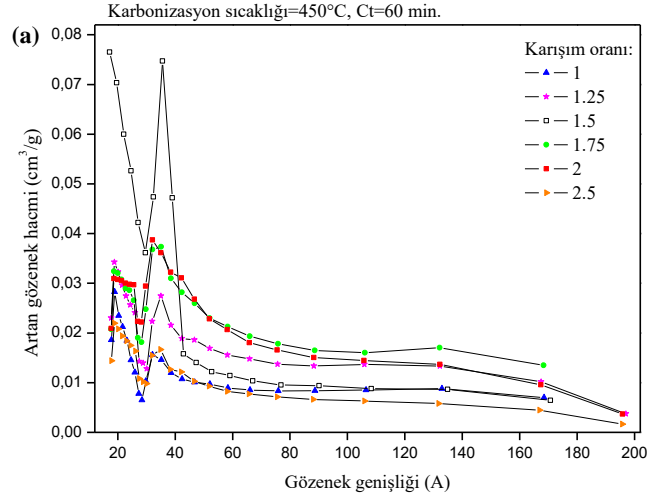
Şekil 4. 10. Karbonizasyon süresinin gözenek hacmine etkisi (Karbonizasyon sıcaklığı 450 °C ve ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)

4.1.7. Gözenek Boyut Dağılımları

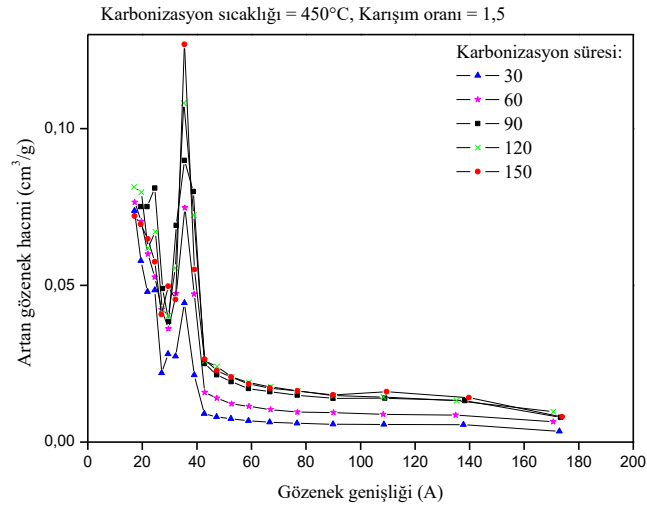
Gözenek boyutu dağılım analizi, aktif karbon eldesinde yüzey üzerinde meydana gelen gözeneklerin büyüklüklerine göre artan gözenek hacimlerini göstermesi bakımından oldukça önemlidir. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı şartlardaki gözenek boyutu dağılım izotermi şekil 4.11, 4.12, ve 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4. 11. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı sıcaklıklardaki gözenek boyutu dağılım izotermi (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5)



Şekil 4. 12. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranlarındaki gözenek boyutu dağılım izotermeleri (Karbonizasyon süresi 60 dakika ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)



Şekil 4. 13. Çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların farklı karbonizasyon sürelerindeki gözenek boyutu dağılım izotermeleri (ZnCl₂/çınar ağacı meyvesi karışım oranı 1,5 ve karbonizasyon sıcaklığı 450 °C)

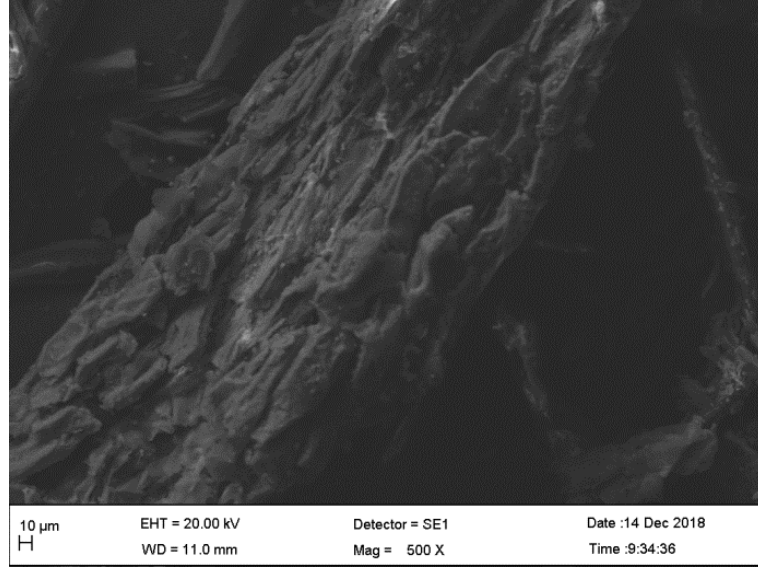
4.1.8. Elemental Analiz

Çizelge 4. 3. Çınar ağacı meyvesinin ve çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbonların elemental analizleri. *Oksijen içeriği farktan hesaplanmıştır. (Kül içerikleri de dikkate alınmıştır.)

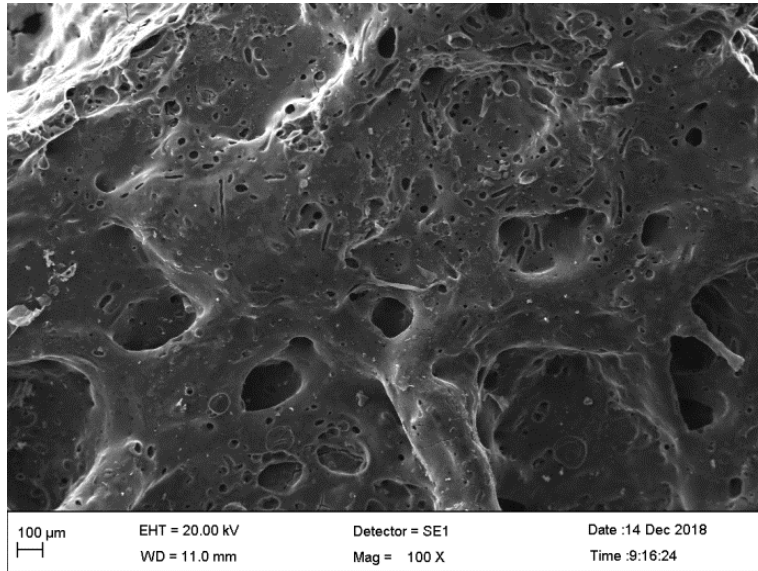
Başlangıç maddesi	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	ZnCl ₂ /başlangıç maddesi (w/w)	Karbonizasyon süresi (dakika)	Yüzde içerik (%)					
				Karbon	Hidrojen	Azot	Oksijen*	H/C	O/C
Çınar ağacı meyvesi	-	-	-	51.03	6.76	0.34	40.79	0.132	0.799
	300	1.50	60	71.96	5.12	0.28	20.39	0.071	0.283
	450	1.50	60	89.45	4.28	0.22	3.41	0.048	0.038
	600	1.50	60	90.65	3.08	0.23	3.27	0.034	0.036
	450	1.50	120	90.45	3.97	0.18	2.67	0.044	0.029

4.1.9. SEM Görüntüleri

Şekil 4.14 ve 4.15 aktivasyondan önce ve sonra çekilen SEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntüler yüzeyde meydana gelebilecek değişimler hakkında fikir vermesi açısından önemlidir.



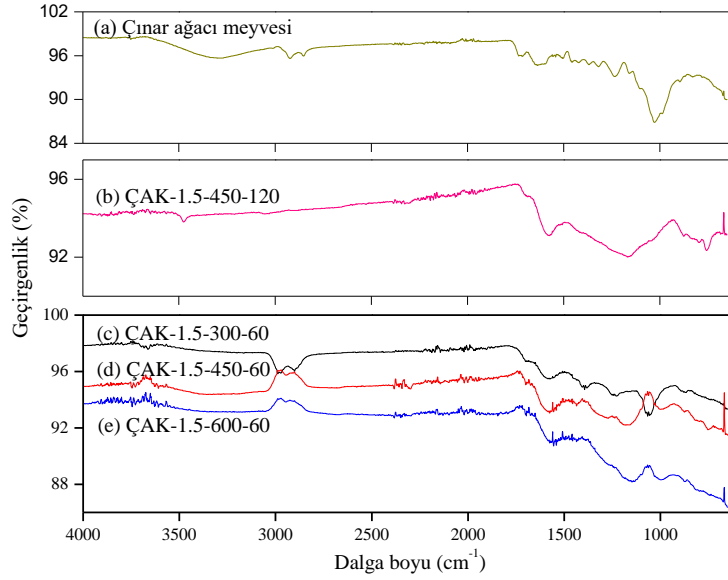
Şekil 4. 14. Çınar ağacı meyvesinin SEM görüntüsü



Şekil 4. 15. Çınar ağacı meyvesinden $ZnCl_2$ karışım oranı 1,5 kullanılarak 120 dakika $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta karbonizasyon ile üretilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun SEM görüntüsü

4.1.10. FTIR Spektrumları

Aktif karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar adsorbatın bağlanması üzerine etkilidir. Bundan dolayı, çınar ağacı meyvesi ve ondan farklı şartlarda üretilen bazı aktif karbonların FTIR spektrumları şekil 4.16’da verilmiş olup, bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar çizelge 4.4’te gösterilmektedir.



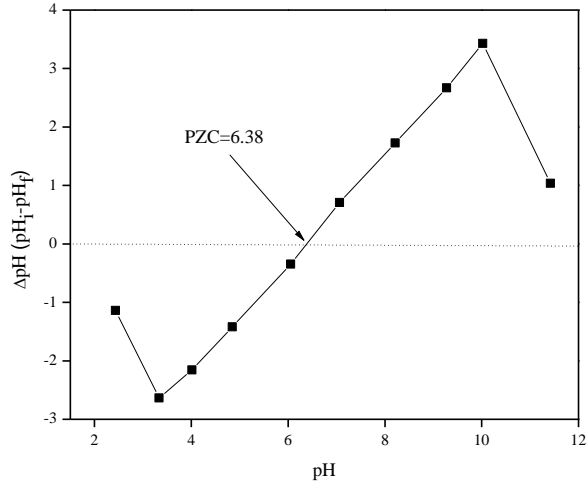
Şekil 4. 16. (a) Çınar ağacı meyvesinin, (b) çınar ağacı meyvesinden üretilen ZnCl₂ karışım oranı 1,5 kullanılarak 120 dakika 450 °C’ta karbonizasyon ile en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun, (c) ZnCl₂ karışım oranı 1,5 kullanılarak 60 dakika 300 °C’ta karbonizasyon ile, (d) ZnCl₂ karışım oranı 1,5 kullanılarak 60 dakika 450 °C’ta karbonizasyon ile, (e) ZnCl₂ karışım oranı 1,5 kullanılarak 60 dakika 600 °C’ta karbonizasyon ile üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları

Çizelge 4. 4. Çınar ağacı meyvesi ve üretilen aktif karbonların FTIR analizindeki fonksiyonel gruplar

Dalga boyu (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Kaynakça
3700-3100	Selüloz, pektin, hemiselüloz, lignin ve adsorbe edilen sudaki O-H gerilmesi	(Abechi, Gimba, Uzairu, & Dallatu, 2013)
2921-2852	Metil ve metilen gruplarındaki simetrik ve asimmetrik gerilme	(Koçer & Acemioğlu, 2016)
1722	Hemiselüloz, lignin ve pektinin karbonil gruplarındaki karbonil (C=O) gerilmesi	(Köseoğlu & Akmil-Başar, 2015)
1636	C=C gerilmesi	(Cao, Xiao, Xu, Shen, & Jin, 2013)
~1600	C=C ve C=N'un aromatic halka gerilmesi	(Przepiórski, Skrodzewicz, & Morawski, 2004)
1510-1425	Aromatic halkalarda iskelet C=C titreşimleri	(Ma, Sun, Ye, Yao & Zhao, 2016; Baccar, Bouzid, Feki & Montiel, 2009)
1377	CH ₂ , enolik COH ve iskelet CCC'in düzlem eğilmesi	(Mohan, Sreelakshmi, Muraleedharan & Joseph, 2012; Baccar, vd., 2009)
1300-1200	Fenollerde C-O gerilmesi	(Ma vd., 2016)
1300-1100	Alkollerin ve karboksilik asitlerin OH bükülme ve C-O gerilme titreşimleri	(Köseoğlu & Akmil-Başar, 2015; Abechi vd., 2013)
1235	Pektinler ve ligninlerdeki δ(O-H)	(Nogales-Bueno vd., 2017)
1154	Fenoliklerdeki ν(C-H) _{aromatik}	(Nogales-Bueno vd., 2017)
~1100	Oksijen içeren gruplardaki C-O titreşim	(Wang vd., 2010)
1050	Primer C-OH'teki ν(C-O)	(Gomez-Serrano, Pastor-Villegas, Perez-Florindo, Duran-Valle & Valenzuela-Calahorro, 1996)
900-700	Aromatic, düzlem dışı C-H bükülme	(Köseoğlu & Akmil-Başar, 2015)

4.1.11. Sıfır Yük Noktası (pH_{PZC})

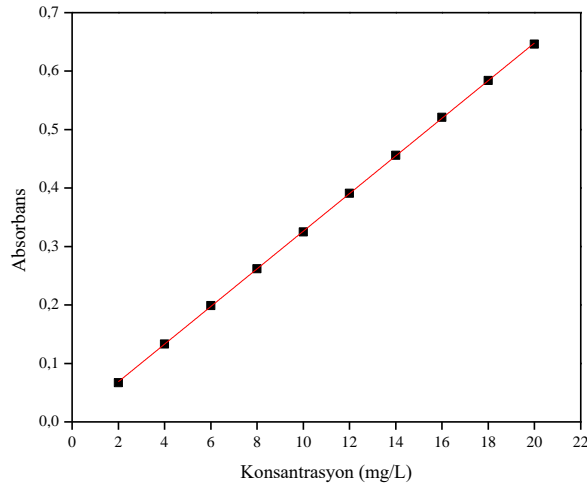
Adsorbanın yüzey özelliklerinden biri sıfır yük noktası olup, bölüm 3.2.2’de anlatılan yöntemle bulunmuştur ve elde edilen sonuç şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 17. Çınar ağacı meyvesinden üretilen ZnCl₂ karışım oranı 1,5 kullanılarak 120 dakika 450 °C’ta karbonizasyon ile en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sıfır yük noktası

4.2. Sodyum Diklofenak Adsorpsiyonu

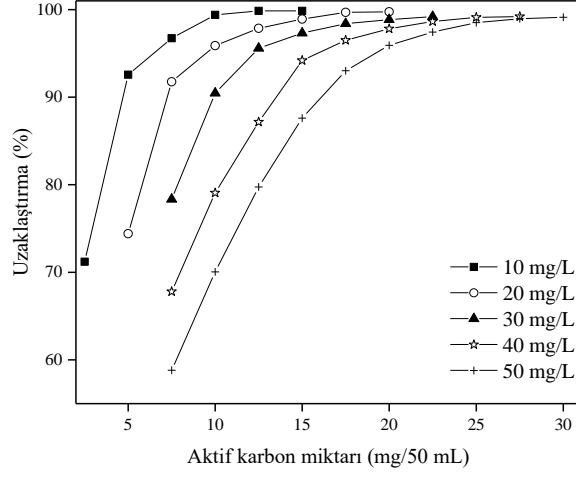
Sodyum diklofenak için başlangıçta 100 ppm stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözel-tiden istenilen konsantrasyonlarda destile su ile seyreltmeler yapılarak standart çözeltiler elde edildi. Bu standart çözeltilerin UV-vis spektrofotometrede 272 nm’de absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği çizildi. Elde edilen kalibrasyon doğrusu şekil 4.18’de gösterilmiş olup, doğru denklemi $A=0,0322C+0,0042$ ve korelasyon katsayısı 0,9999 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 18. ÇAK üzerinde diklofenak adsorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi

4.2.1. Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi

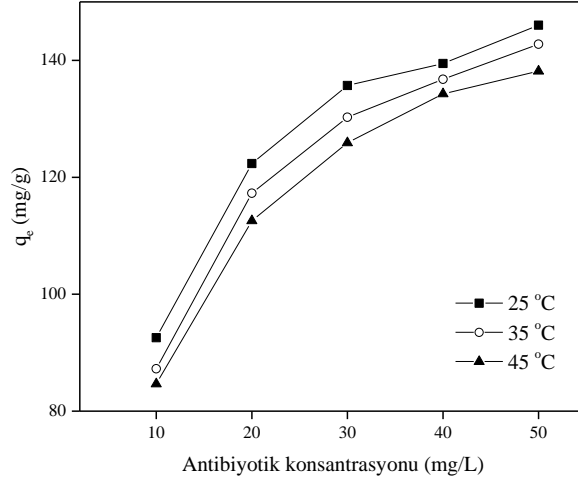
Şekil 4.19 farklı başlangıç DCF konsantrasyonları için en yüksek uzaklaştırmayı sağlama da kullanılması gereken aktif karbon miktarını bulmamızı sağlayan deney sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4. 19. Adsorbent konsantrasyonunun ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi (adsorpsiyon sıcaklığı: 25 °C)

4.2.2. Başlangıç Sodyum Diklofenak Konsantrasyonunun Etkisi

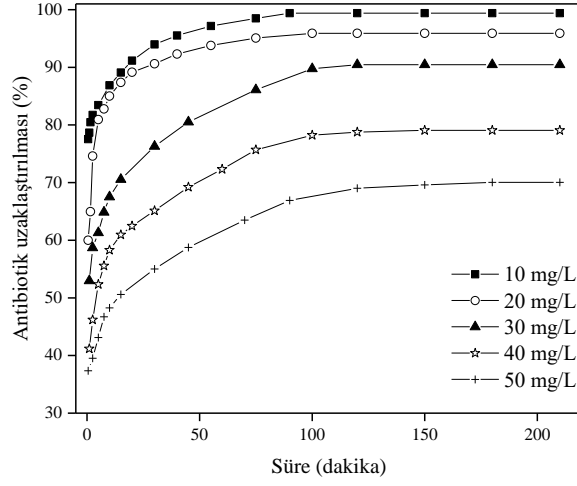
Aktif karbon miktarı sabit tutularak (10 mg/50mL), farklı başlangıç DCF konsantrasyonlarında 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda aktif karbon üzerinde adsorplanan DCF miktarları eşitlik 15 kullanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar şekil 4.20’de verildi.



Şekil 4. 20. Başlangıç Sodyum Diklofenak Konsantrasyonunun ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi

4.2.3. Temas Süresinin Etkisi

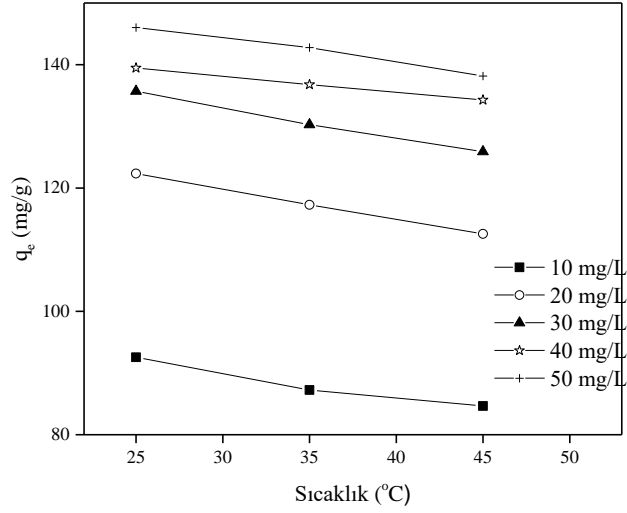
Adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon denge süresi önemli bir parametre olup, bu çalışmada denge süreleri 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L DCF konsantrasyonları için aşağıdaki şekil 4.21 kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4. 21. Temas süresinin ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi

4.2.4. Adsorpsiyon Sıcaklığının Etkisi

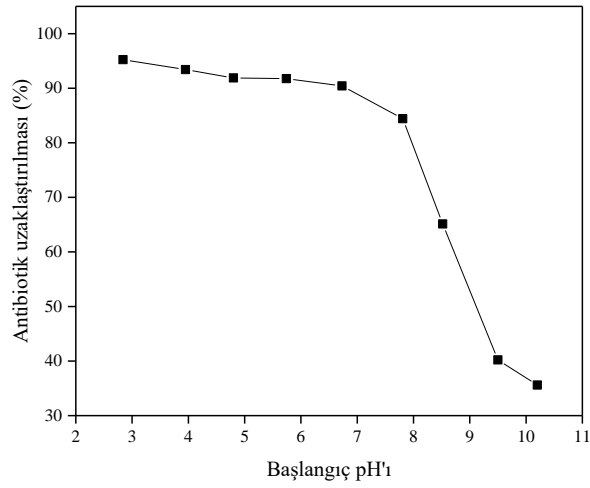
Sıcaklık artışı veya azalışının DCF moleküllerinin aktif karbon yüzeyine bağlanma eğilimlerini belirlemek için, farklı başlangıç DCF konsantrasyonlarında adsorpsiyon işlemi 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 22. Adsorpsiyon sıcaklığının ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi

4.2.5. Başlangıç pH'ının Etkisi

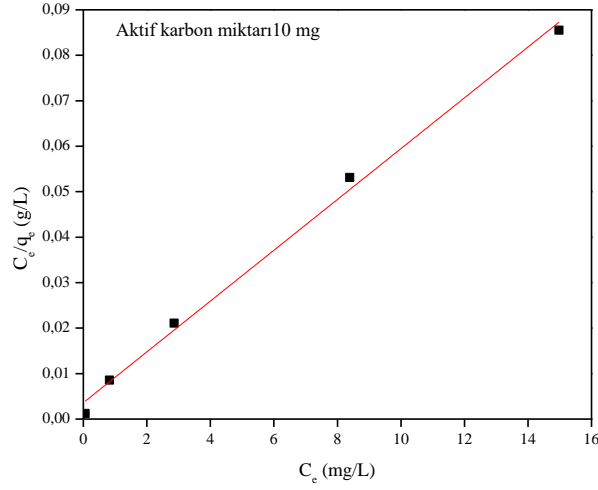
Çözelti pH'ı hem adsorbatın kimyasal yapısını hem de aktif karbon yüzey yük yoğunluğunu etkilediğinden dolayı çalışmada adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılarak, elde edilen veriler şekil 4.23'te gösterilmiştir.



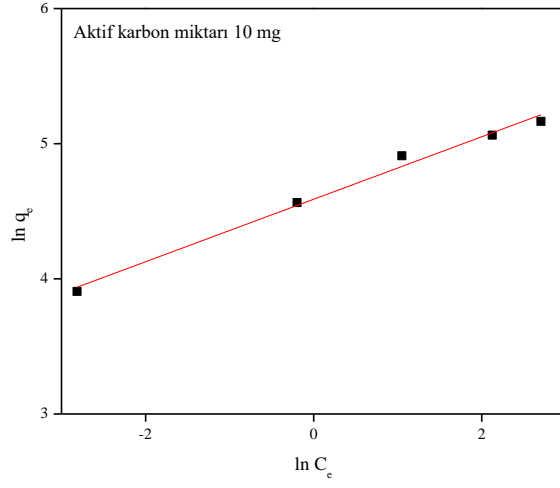
Şekil 4. 23. Başlangıç pH'ının ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonuna etkisi (Antibiyotik konsantrasyonu: 20 mg/L, ÇAK miktarı: 7,5 mg, Sıcaklık: 25 °C)

4.2.6. Adsorpsiyon İzotermi

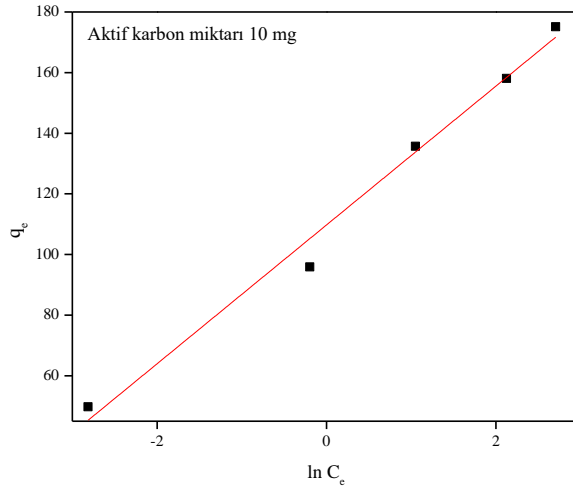
DCF moleküllerinin yüzeye bağlanma mekanizmasını aydınlatmada adsorpsiyon izotermi ve bu izotermi elde edilen sabitler oldukça önemlidir. Bundan dolayı, çalışmada elde edilen deneysel veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-RAduskevich izotermi ile bunlara ait sabitler elde edilmiş ve sırasıyla şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve çizelge 4.5'te verilmiştir. Ayrıca, çizelge 4.6, bu çalışmada elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile literatürde bulunan değerlerin bir karşılaştırılmasını vermektedir.



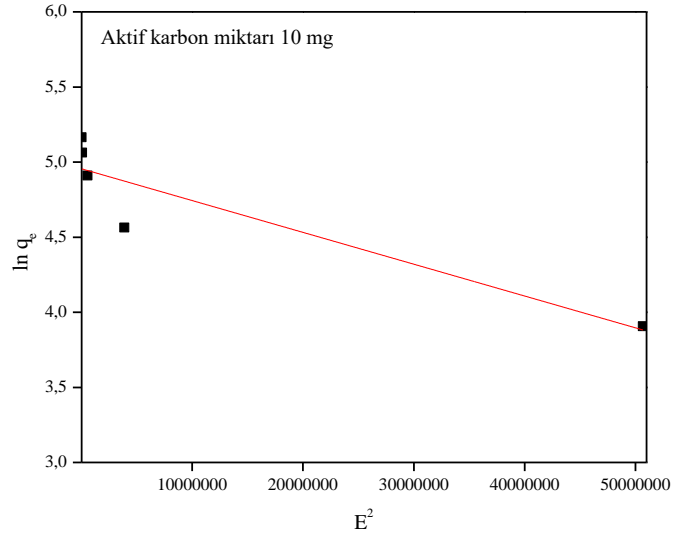
Şekil 4. 24. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 4. 25. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



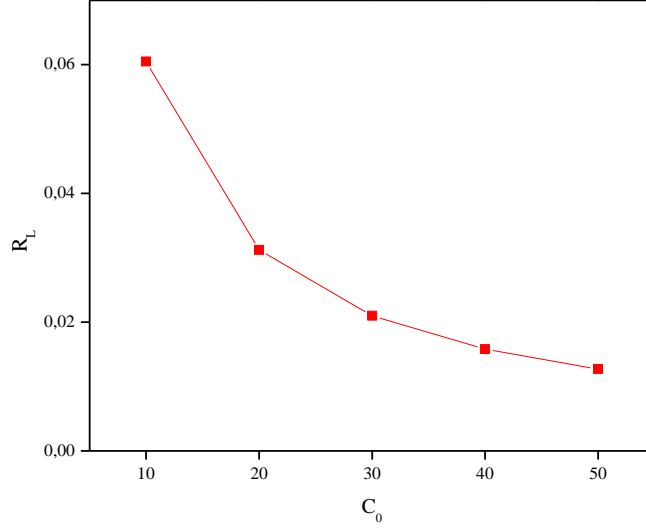
Şekil 4. 26. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Temkin izotermi



Şekil 4. 27. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Dubinin-RAduskevich izotermi

Çizelge 4. 5. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri için parametreler ve korelasyon katsayıları

Langmuir Constants					Freundlich Constants		
Temperature (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	$1/n$	K_F (L/mg)	R^2
25	178,89	1,5528	0,9946	$0 < R_L < 1$	0,23118	98,3586	0,9868
Temkin				Dubinin Raduskevich			
Temperature (°C)	A_T (L/g)	B_T (J/mol)	R^2	q_d (mg/g)	β (mol ² /kj ²)	E (kj/mol)	R^2
25	120,641	107,2784	0,9840	141,9592	0,0211843	4,8582	0,8026



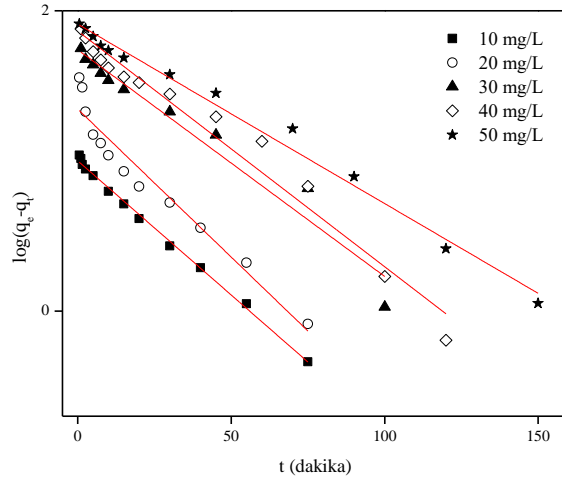
Şekil 4. 28. 25 °C'ta başlangıç diklofenak konsantrasyonlarına karşı ayırma faktörleri (R_L)

Çizelge 4. 6. Farklı çalışmalarda bulunan diklofenak adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

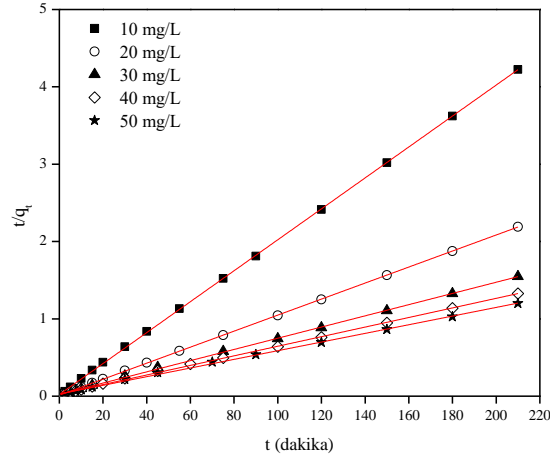
Başlangıç maddesi	Aktivasyon kimyasalı	q_{max} (mg/g)	Kaynaklar
Çınar ağaçları meyvesi	ZnCl ₂	178,89	Bu çalışma (Pires, Dutra, Nascimento & Borges, 2017)
Selüloz fiber	-	65,19	
Selüloz fiber	Pirol	213,74	(Pires vd., 2017)
Ticari aktif karbon	-	83,00	(Bhadra, Seo & Jhung, 2016)
Modifeye edilmiş aktif karbon	Çeşitli kimyasallar	490,00	(Bhadra vd., 2016)
<i>Cyclamen persicum</i> yumruları	ZnCl ₂	22,22	(Jodeh, Abdelwahab, Jaradat, Warad & Jodeh, 2016)
Isabel üzüm küspesi	-	76,98	(Antunes vd., 2012)
Zeytin çekirdekleri	-	11,01	(Larous & Meniai, 2016)
Montmorillonit	-	680,27	(Kaur & Datta, 2014)

4.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Yapılan bu çalışmada elde edilen deneysel veriler iki kinetik modele ait olan eşitlik 8 ve 9'a uyarlanarak bağlanma mekanizmasının hangi kinetik modele uygun olduğu bulunmaya çalışılmıştır. Farklı DCF konsantrasyonları için elde edilen sonuçlar Şekil 4.29 ve 4.30'da gösterilmektedir. Bu kinetik modellere ait parametreler hesaplanıp, izelge 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4. 29. 25 C'ta AK zerindeki diklofenak adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model



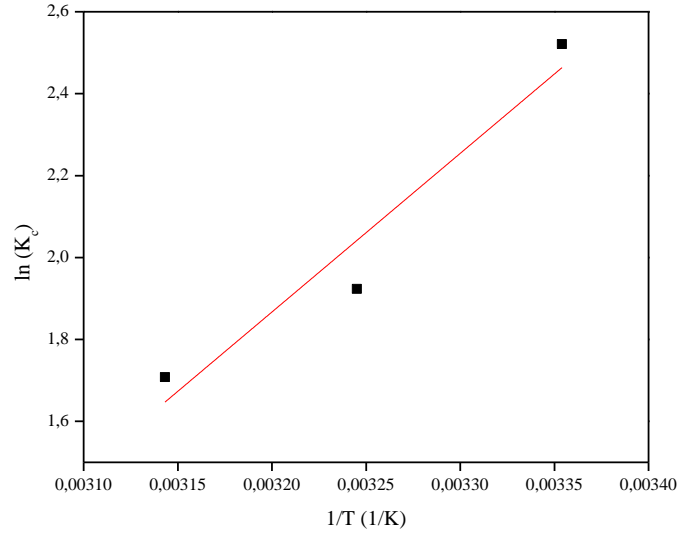
Şekil 4. 30. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model

Çizelge 4. 7. 25 °C'ta ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere ait parametreler ve korelasyon katsayıları

		Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
C_o (mg/L)	q_{exp}	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
10	49,7	0,04113	10,003	0,9961	0,01849	49,975	1,000
20	95,89	0,04537	22,120	0,9401	0,00875	96,525	1,000
30	135,69	0,03477	55,005	0,9518	0,00211	138,121	0,999
40	158,15	0,03613	73,245	0,9672	0,00147	161,551	0,999
50	175,122	0,02752	81,480	0,9875	0,00112	178,571	0,998

4.2.8. Termodinamik

Termodinamik hesaplamalar eşitlik 10, 11 ve 12 ile yapılarak bu hesaplamalardan elde edilen termodinamik parametreler çizelge 4.8 ile gösterilmiştir.



Şekil 4. 31. ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği

Çizelge 4. 8. ÇAK üzerindeki diklofenak adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/ mol K)
25	-6,25	-32,20	-87,525
35	-4,93		
45	-4,52		

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışma, iki aşamadan oluşmakta olup, birinci kısımda atık bir biyomateryal olan çınar ağacı meyvelerinden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada genel olarak antibiyotiklerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntem olarak kullanılan adsorpsiyon işlemi ile diklofenak sodyumu sulu çözeltisinden uzaklaştırılması incelenmiştir.

Hammaddenin aktif karbon eldesi için uygun olup olmadığını gösteren proximate analizi yapılarak elde edilen sonuçlar şekil 4.1’de verilmiştir. Bu değerler hammaddenin başlangıç maddesi olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Aktif karbon eldesine geçmeden önce ilk olarak hammaddenin termogravimetrik analizi yapılarak karbonizasyon çalışma sıcaklık aralığı tespit edildi. Şekil 4.1’den elde edilen sonuçlara göre, karbonizasyonun 300-650 °C aralığında yapılmasının uygun olduğu görülmektedir. Aktif karbonun özelliklerini belirleyen diğer parametreler aktifleyici/hammadde oranı (ağırlık/ağırlık) ve karbonizasyon süresi olduğundan bu iki etki detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çizelge 4.2 farklı karbonizasyon sıcaklığı, ZnCl₂/başlangıç maddesi oranı ve karbonizasyon süreleri için elde edilen aktif karbon verimlerini göstermektedir. Genel olarak karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile elde edilen aktif karbon verimi ters orantılı olarak değişmektedir.

Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4 sırasıyla BET yüzey alanının karbonizasyon sıcaklığı (°C), karışım oranı (ZnCl₂/başlangıç maddesi oranı) ve karbonizasyon süresi (dakika) ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 300 °C’tan 450 °C’ta değiştiğinde yüzey alanı 0,39 m²/g’dan 1320,03 m²/g’a artarken, sıcaklık 450 °C’tan 650 °C’a geldi-

ğinde değerin 1209,73 m²/g'a düştüğü tespit edilmiştir. Buradan en uygun karbonizasyon sıcaklığı 450 °C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık değeri için, karışım oranı 1'den 1,5'e değiştiğinde yüzey alanı 1116,13 m²/g'dan 1320,03 m²/g'a artmış, fakat karışım oranı 1,5'tan 2,5'a değiştiğinde yüzey alanı 849,95 m²/g'a kadar düşmüştür. Bu değerler bize uygun karışım oranınının 1,5 olduğunu göstermiştir. Son olarak 450 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1,5 karışım oranı için karbonizasyon süresi 30 dakika için 1172,37 m²/g'lık yüzey alanı elde edilirken süre 120 dakika olduğunda yüzey alanı değerininin 1492,89 m²/g'a kadar çıktığı bulunmuştur. Bu karbonizasyon süresi 150 dakika olduğunda ise yüzey alanı düşmüş ve değer 1438,78 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar gözönünde bulundurulduğunda çınar ağacı meyvesinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesinde en uygun şartlar 450 °C karbonizasyon sıcaklığı, 1,5 karışım oranı ve 120 dakika karbonizasyon süresi olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7 sırasıyla farklı karbonizasyon sıcaklığı, karışım oranı ve karbonizasyon süreleri için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. 300 °C karbonizasyon sıcaklığı kullanılarak üretilen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, daha geniş mikroporlar, dar mezoporlar ve oldukça düşük dış yüzeyli mikro gözenekli katı maddeler tarafından verilen tersinir Tip-I izotermine benzerdir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, histerisis döngüleriyle birlikte gözenekli adsorbanlar tarafından verilen Tip IV izotermelerine dönüşmeye başlar ve Tip IV ve tersinir Tip I izoterm karışımları gibi görünürler. Ayrıca histerisis döngüleri, genellikle dar yarı benzeri gözeneklerle ilişkilendirilen Tip H4 histerisine benzer. Bu üç izoterm incelendiğinde, histerisis aralığının karbonizasyon sıcaklığı ile arttığı ve bunun da daha fazla mezopor yapıların oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10 sırasıyla farklı karbonizasyon sıcaklığı, karışım oranı ve karbonizasyon sürelerinde elde edilen gözenek hacimlerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde en yüksek toplam gözenek hacmine 450 °C karbonizasyon sıcaklığı, 1,5 karışım oranı ve 120 dakika karbonizasyon süresinde ulaşıldığı açıkça görülmektedir. Elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te verilmektedir. Gözeneklerin çoğu 15 ile 200 Å (1.5-20.0 nm) arasında olduğu görülmekte

olup, bu durum aktif karbon örneklerinin mikro gözenek ve mezo gözenek özelliklerine sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bunun sonucu olarak en uygun şartlar için elde edilen aktif karbonda mezoporların daha baskın olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.3 elemental analiz sonuçlarını içermektedir. Bu analiz değerleri içerisinde karbon yüzdesi elde edilecek olan aktif karbon için önemli bir değerdir. Çizelgeye göre belirlenen en uygun şartlarda karbon yüzdesinin 89,45 olması bu aktif karbonun adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu gösteren bir değerdir. Ham çınar ağacı meyvesi ile ondan elde edilen aktif karbona ait SEM görüntüleri şekil 14 ve 15'te verilmiştir. İki şekil karşılaştırıldığında kimyasal aktivasyon sonucu yüzeyde olan değişmeler (mikropor ve mezoporlar) açıkça görülmektedir. Şekil 4.16'da hem ham çınar ağacı meyvesinin hem de farklı koşullarda elde edilen aktif karbonlara ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumların detaylı olarak incelenmesi sonucu çizelge 4.4'te verilen fonksiyonel grupların bu numuneler üzerinde olup olmadığı belirlenmiştir. Buna göre antibiyotik moleküllerinin aktif karbon üzerine bağlanmasında bu grupların etkin olduğu görülmüştür. Son olarak aktif karbonun yüzey karakteristiklerinden biri olan sıfır yük noktası deneysel olarak tayin edilerek şekil 4.17'de gösterildiği gibi 6,38 olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon deneylerinde gerek başlangıçta gerekse adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra antibiyotik konsantrasyonunu tespit etmek için şekil 4.18'de verilen kalibrasyon eğrisinden elde edilen kalibrasyon denklemi kullanılmıştır. Şekil 4.19 adsorpsiyon işleminde çözüldüden uzaklaştırılan DCF yüzdesi üzerine hem aktif miktarının hem de başlangıç DCF konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. Bu şekil incelendiğinde en yüksek uzaklaştırma için kullanılması gereken aktif karbon miktarının başlangıçtaki DCF konsantrasyonuna bağlı olduğu görülür. Sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L DCF için en yüksek uzaklaştırma miktarları 12,5, 17,5, 20,0, 25,0 ve 27,5 mg/50 mL konsantrasyonlarında bulundu. Farklı sıcaklıklarda adsorplanan DCF miktarının başlangıçtaki DCF konsantrasyonu ile ilişkisi şekil 4.20'de görülmektedir. Burada bütün sıcaklık değerlerinde başlangıç DCF konsantrasyonu arttıkça aktif karbon yüzeyinde tutunan madde miktarında arttığı açıkça görülmektedir. Örneğin 25 °C'ta başlangıç antibiyotik konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye değiştiğinde adsorplanan miktar 84,66

mg/g'dan 138,15 mg/g'a çıkmıştır, 45 °C'ta ise 92,56 mg/g'dan 146,02 mg/g'a değişmiştir.

Adsorpsiyon denge süresi farklı DCF konsantrasyonları için incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar şekil 4.21'de verilmiştir. Aynı zamanda şekil temas süresinin uzaklaştırılan DCF yüzdesine etkisini göstermektedir. DCF'nin bütün konsantrasyonlarında özellikle ilk 10 dakika içerisinde yüksek bir uzaklaştırma yüzdesine ulaşılmıştır. Bu durum aktif karbon üzerindeki antibiyotik moleküllerinin bağlanabileceği boş merkezlerin sayısının fazlalığı ile açıklanabilir. Adsorpsiyon denge süreleri 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L DCF konsantrasyonu için sırasıyla 90, 100, 120, 150 ve 180 dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi 5 farklı başlangıç DCF konsantrasyonu için (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) incelenmiş olup, sonuçları şekil 4.22 verilmektedir. DCF'nin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu bütün başlangıç konsantrasyonlarında sıcaklık artışı ile birlikte azalmıştır. Bu durum bağlanmanın egzotermik olduğunu işaret etmektedir. Son olarak, adsorpsiyon üzerine pH etkisi incelenmiştir. Şekil 4.23 DCF adsorpsiyonunun pH 2,84 ile 6,73 aralığında yüksek değerlerde olup, 6,73'ten 10,2'ye arttıkça antibiyotik uzaklaştırma yüzdesinin belirgin bir biçimde azaldığını göstermektedir. Bu eğilim hem aktif karbonun sıfır yük noktası değeri ile hem de molekülün kimyasal yapısı ile açıklanır. Sıfır yük noktası olan 6,38 değerinden daha düşük pH değerlerinde aktif karbon yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve negatif yüklü DCF molekülleri ile arasında kuvvetli bir elektrostatik etkileşim oluşur. Bu durum tutunmanın bu pH değerlerinde yüksek olmasını açıklar. Tersine, 6,38'den yüksek pH değerlerinde aktif karbon yüzeyi negatif olarak yüklüdür, dolayısıyla yüzey ile negatif yüklü DCF molekülleri arasında elektrostatik itme kuvvetleri oluşacağından adsorpsiyonda bir azalama meydana gelir.

DCF moleküllerinin çınar ağacı meyvesinden elde edilen aktif karbon üzerine bağlanma mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için adsorpsiyon izotermi kullanıldı. Şekil 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27 sırasıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Raduskevich izotermelerini göstermektedir. Çizilen bu izotermelerden hesaplanan izoterm parametreleri ve grafiklere ait korelasyon katsayıları çizelge 4.5'te verilmiştir. Korelasyon katsayıları dikkate alındığında bağlanmanın Langmuir izotermi ile en uygun açıklanır.

nabildiği görülmektedir. Langmuir izotermden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) değeri çizelge 4.6'da literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Çizelgeden görüleceği üzere, DCF adsorpsiyonu için bu çalışmada elde edilen çınar ağacı meyvesinden üretilen aktif karbon uygun bir adsorbenttir.

Bağlanma mekanizması ile ilgili bir diğer çalışma adsorpsiyon kinetiği olup, farklı başlangıç DCF konsantrasyonları için, kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellere uygulanarak elde edilen grafikler şekil 4.29 ve 4.30'da gösterilmiştir. Bu modellere ait kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları hesaplanarak çizelge 4.7'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde açıkça görüleceği gibi DCF'nin bütün başlangıç konsantrasyonlarında yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayılarının yalancı birinci derece modelinkilerden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum DCF moleküllerinin aktif karbon yüzeyinde tutunmasının yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu gösterir. Aynı zamanda deneysel olarak elde edilen adsorplanan miktarların yalancı ikinci derece hız denkleminde elde edilen adsorplanan miktarlar ile çok yakın olması da yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu destekler. Son olarak, adsorpsiyonun istemli olup olmadığının termodinamik parametreler ile açıklanması önemlidir. Bu nedenle, şekil 4.31'de Van't Hoff grafiğinden elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan termodinamik parametreler çizelge 4.8'de verilmiştir. Serbest enerji değerleri negatif olup, istemli bir bağlanmayı işaret etmektedir. Entalpi değerinin negatif olması reaksiyonun egzotermik olduğunu gösterir. Negatif entropi değerleri aktif karbon yüzeyinde daha düzenli tabakalar içinde sistemin daha düzenli hale geldiğini gösterir.

Bütün bu sonuçlar gözönünde bulundurulduğunda çınar ağacı meyvesinden kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonun DCF moleküllerinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olduğunu açıkça söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abechi, S. E., Gimba, C. E., Uzairu, A., & Dallatu, Y. A. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(7), 54-61.
- Acuña, V., Ginebreda, A., Mor, J. R., Petrovic, M., Sabater, S., Sumpter, J., & Barceló, D. (2015). Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. *Environment international*, 85, 327-333.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381-S3393.
- Anastopoulos, I., Hosseini-Bandegharai, A., Fu, J., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2018). Use of nanoparticles for dye adsorption. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(6), 836-847.
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192, 114-121.
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., & Montiel, A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1522-1529.
- Bhadra, B. N., Seo, P. W., & Jhung, S. H. (2016). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 301, 27-34.

- Blaser, M. J. (2016). Antibiotic use and its consequences for the normal microbiome. *Science*, 352(6285), 544-545.
- Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D., & Jin, B. (2013). Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel Processing Technology*, 106, 41-47.
- Carvalho, I. T., & Santos, L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario. *Environment International*, 94, 736-757.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. doi: 10.9790/5736-0313845.
- Dollimore, D., & Heal, G. R. (1970). Pore-size distribution in typical adsorbent systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(4), 508-519.
- Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc Academy of Sciences of the USSR Physical Chemistry Section*, 55, 331-337.
- Etebu, E., & Arikekpar, I. (2016). Antibiotics: classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives. *Int J Appl Microbiol Biotechnol Res*, 4, 90-101.
- 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.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.

Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., & Su, X. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368(1), 540–546. doi: 10.1016/j.jcis.2011.11.015.

Giannakoudakis, D. A., Hosseini-Bandegharaei, A., Tsafrakidou, P., Triantafyllidis, K. S., Kornaros, M., & Anastopoulos, I. (2018). Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: A review. *Journal of environmental management*, 227, 354-364.

Gomez-Serrano, V., Pastor-Villegas, J., Perez-Florindo, A., Duran-Valle, C., & Valenzuela-Calahorra, C. (1996). FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36(1), 71-80.

Halling-Sørensen, B. (2000). Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere*, 40(7), 731-739.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.

Huang, L., Wang, M., Shi, C., Huang, J., & Zhang, B. (2013). Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. *Desalination and Water Treatment*, 52(13), 2678-2687. doi: 10.1080/19443994.2013.833873.

Jauris, I. M., Matos, C. F., Saucier, C., Lima, E. C., Zarbin, A. J. G., Fagan, S. B., Machado, F. M., & Zanella, I. (2016). Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 1526-1536.

Jodeh, S., Abdelwahab, F., Jaradat, N., Warad, I., & Jodeh, W. (2016). Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 20(1), 32-38.

- Jojoa-Sierra, S. D., Silva-Agredo, J., Herrera-Calderon, E., & Torres-Palma, R. A. (2017). Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes. *Science of the Total Environment*, 575, 1228-1238.
- Kaur, M., & Datta, M. (2014). Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite: adsorption equilibrium studies and drug release kinetics. *Adsorption Science & Technology*, 32(5), 365-387.
- Koçer, O., & Acemioğlu, B. (2016). Adsorption of Basic green 4 from aqueous solution by olive pomace and commercial activated carbon: process design, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(35), 16653-16669.
- Kourkouta, L., Tsaloglidou, A., Koukourikos, K., Iliadis, C., Plati, P., & Dimitriadou, A. (2018). History of Antibiotics. *Sumerianz Journal of Medical and Healthcare*, 1(2), 51-54.
- Köseoğlu, E., & Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., & Mersch-Sundermann, V. (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*, 40(7), 701-710.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of American Chemical Society*, 38, 2221–2295.

- Larous, S., & Meniai, A. H. (2016). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(24), 10380-10390.
- Liao, X., Zou, R., Li, B., Tong, T., Xie, S., & Yuan, B. (2017). Biodegradation of chlorotetracycline by acclimated microbiota. *Process Safety and Environmental Protection*, *109*, 11-17.
- Lonappan, L., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, *249*, 386-394.
- Ma, Z., Sun, Q., Ye, J., Yao, Q., & Zhao, C. (2016). Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *117*, 116-124.
- Márquez-Montesino, F., Correa-Méndez, F., Glauco-Sánchez, C., Zanzi-Vigouroux, R., Rutiaga-Quiñones, J. G., & Aguiar-Trujillo, L. (2015). Pyrolytic degradation studies of *Acacia mangium* wood. *BioResources*, *10*(1), 1825-1844.
- McManus, P. S., Stockwell, V. O., Sundin, G. W., & Jones, A. L. (2002). Antibiotic use in plant agriculture. *Annual Review of Phytopathology*, *40*(1), 443-465.
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research*, *47*(3), 957-995.
- Milonjić, S. K., Ruvarac, A. L., & Šušić, M. V. (1975). The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, *11*(3), 261-266.
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H., & Zerrouq, F. (2015). Assessment of adsorption kinetics for removal potential of crystal violet dye from aqueous

solutions using moroccan pyrophyllite. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 23(1), 20-28. doi: 10.1016/j.jaubas.2016.06.001.

Mohan, P. K., Sreelakshmi, G., Muraleedharan, C. V., & Joseph, R. (2012). Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 77-84.

Nogales-Bueno, J., Baca-Bocanegra, B., Rooney, A., Hernández-Hierro, J. M., Byrne, H. J., & Heredia, F. J. (2017). Study of phenolic extractability in grape seeds by means of ATR-FTIR and Raman spectroscopy. *Food chemistry*, 232, 602-609.

Palmer, E. (2012). Top 20 generic molecules worldwide. *Fiercepharma-Special Report*, 2016.

Pires, B. C., Dutra, F. V. A., Nascimento, T. A., & Borges, K. B. (2017). Preparation of PPy/cellulose fibre as an effective potassium diclofenac adsorbent. *Reactive and Functional Polymers*, 113, 40-49.

Przepiórski, J., Skrodzewicz, M., & Morawski, A. W. (2004). High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Applied Surface Science*, 225(1-4), 235-242.

Rashidi, N. A., & Yusup, S. (2017). A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314, 277–290.

Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F., & Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2), 1-9.

Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). Powder Surface Area and Porosity. third ed., Chapman Hall, London.

Strebhardt, K., & Ullrich, A. (2008). Paul Ehrlich's magic bullet concept: 100 years of progress. *Nature Reviews Cancer*, 8(6), 473.

- Subramaniam, P. (1970). The effects of various parameters on Cr (VI) adsorption by raw rice husk. *Malaysian Journal of Science*, 25(1), 23-29.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 473–482. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.025.
- Temkin, M. I., & Pyzhev, V. (1940). Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta PhysChim USSR*, 12, 327– 356.
- Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671–2682. doi: 10.1016/j.jece.2016.05.009.
- Turiel, E., Bordin, G., & Rodríguez, A. R. (2005). Study of the evolution and degradation products of ciprofloxacin and oxolinic acid in river water samples by HPLC-UV/MS/MS-MS. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(3), 189-195.
- Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environment International*, 69, 28-39.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, 41(18), 4017–4029. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.062.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., & Zhang, C. (2010). Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource Technology*, 101(15), 5808-5814.
- Wang, Y., Qiao, M., Lv, J., Xu, G., Zheng, Z., Zhang, X., & Wu, Y. (2018). g-C₃N₄/g-C₃N₄ isotype heterojunction as an efficient platform for direct photodegradation of antibiotic. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(4), 210-217.

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.

ÖZGEÇMİŞ

23.08.1977 yılında Lüleburgaz'da doğdum. İlkokulu Ayvalı Köyü İlköğretim okulunda, orta okulu Lüleburgaz Atatürk Ortaokulunda tamamladım. 1991 yılında Lüleburgaz Lise'sine başladım ve 1994 yılında mezun oldum. 1995 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim ve 1999 yılında mezun oldum. 2017 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladım. 2013 yılından beri ilaç sektöründe çalışmaktayım. Sanofi ilaç sanayi ve ticaret anonim şirketinde üretim sistemleri yöneticisi görevini sürdürmekteyim.

TEZ ÖĞRENCİSİNE AIT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

1. Osman Üner, Tarık Avcu, and Ünal Geçgel (2018) Production of activated carbon from seed balls of sycamore tree. 3rd International Organic Electronic Material Technology Conference (OEMT2018), 20-22 September, 2018, İğneada, Kırklareli, TURKEY.
2. Ünal Geçgel, Osman Üner, and Tarık Avcu (2018) Antibiotic adsorption by activated carbon from seed balls of sycamore tree. 3rd International Organic Electronic Material Technology Conference (OEMT2018), 20-22 September, 2018, İğneada, Kırklareli, TURKEY.