

Reflüks Yöntemle Sentezlenmiş Mangan Oksit İle Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Parasetamol Giderimi

Özlem Tepe*

*Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, 23119, Elazığ
*e-mail:otepe@firat.edu.tr

(Geliş/Received:09.02.2018; Kabul/Accepted: 29.08.2018)

Özet

Bu çalışmada, reflüks yöntemle hazırlanan mangan oksit ile parasetamol giderimi sabit yataklı kolon reaktörde incelenmiştir. Parasetamol giderimi üzerine besleme akış hızı, başlangıç parasetamol konsantrasyonu ve adsorbent dozajı gibi parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. 4.8 mL/dk akış hızı, 100 mg/L parasetamol konsantrasyonu ve 1 g adsorbent dozajı kullanıldığında toplam adsorplanmış parasetamol miktarı 68.0 mg olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Farmasotik bileşikler, parasetamol, sabit yataklı kolon reaktör, mangan oksit.

Paracetamol Removal in Fixed Bed Column Reactor with Manganese Oxide Synthesized by Reflux Method

Abstract

In this study; the removal of paracetamol by manganese oxide prepared by reflux method was investigated in a fixed-bed column reactor. The effect of parameters such as feed flow rate, initial paracetamol concentration and adsorbent dosage on paracetamol removal was investigated. When a flow rate of 4.8 mL/min, paracetamol concentration of 100 mg/L and adsorbent dosage of 1 g were used, the total amount of adsorbed paracetamol was detected as 68.0 mg.

Key words: Pharmaceutical compounds, paracetamol, fixed bed column reactor, manganese oxide.

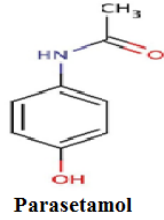
1. Giriş

Farmasotik aktif bileşikler, yüzeysel sular, yeraltı suları ve toprak gibi farklı çevresel ortamlarda giderek artan bir sıklıkta belirlenmektedir. Doğal kaynakların bu tür bileşiklerle kirlenmesi, çevresel araştırmaları ön plana çıkarmıştır. Binlerce ton farmasotik aktif bileşikler, metabolize olmamış bir şekilde ya da aktif metabolitler olarak atılırlar ve her yıl kanalizasyon sistemine boşaltılır. Bu bileşikler sonra sürekli olarak yüzeysel sulara ve hatta içme suyuna dahi ulaşabilir. Parasetamol (acetaminophen ya da N-acetyl-p-aminophenol), Amerika Birleşik Devletlerinde en yaygın olarak kullanılan reçetesiz ve reçeteli ağrı kesici ilaçtır (Şekil 1). Örneğin 2001-2005 yılları arasında 24-29 milyon dozaj parasetamol satılmıştır. Parasetamol ABD Jeoloji Kurumu tarafından 1999-2000 yılında yapılan bir çalışmada 139 akarsuda en sık olarak belirlenmiş antropojenik

bileşiklerden biridir. Son bir çalışmada, Kaliforniya'da içme suyu temini için kullanılan yeraltı suyunda 1.89 µg/L kadar seviyelerde parasetamol belirlenmiştir. Diğer yandan, insanda parasetamol metabolizma konusunda yapılan çalışmalarda, parasetamol ilacının tetiklediği hepatoksisitenin ABD'de akut karaciğer yetmezliğinin (ALF) en önemli bir sebebi olduğu ve parasetamolün reaktif metabolitlerinin ilacın tetiklediği toksisitenin gelişimine katkı sağlayabileceği ileri sürülmüştür. Parasetamol için tahmin edilen çevresel konsantrasyonlarından türetilmiş risk katsayıları 1.8 ve 7.1'dir. Bu katsayılar, potansiyel çevresel endişe oluşturduğunu ve ileri araştırmalar yapılmasının gerekli olduğunu ortaya koymaktadır [1].

Diğer popüler farmasotikler gibi parasetamol ve onun metabolitleri dışkı yoluyla ve muhtemelen yanlış bertarafından dolayı atıksuya boşaltılmaktadır. Parasetamol biyolojik

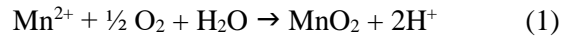
proseslerle oldukça etkili bir şekilde parçalanabilmekte, fakat hala fark edilebilir konsantrasyonlar atıksu arıtma tesisi çıkış sularında ya da yüzey sularında bulunmaktadır. Parasetamolün yaygın kullanımı atıksu arıtma tesislerinde parçalanabilmesine rağmen oldukça yüksek yüklerin doğal çevrelere erişmesini sağlamaktadır. Parasetamolün biyodegradasyonu günlerce hatta aylarca sürmektedir [2]. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinde kullanılan klorlama prosesleriyle toksik bileşiklere dönüşebilirler. Bundan dolayı, sucul çevrelerde parasetamol varlığının sınırlandırılması için etkili arıtım proseslerinin geliştirilmesi gereklidir [3].



Şekil 1. Parasetamolün yapısı

Literatürde parasetamol giderimi için ozonlama, H₂O₂/UV, TiO₂/UV, elektrokimyasal ve foto-fenton gibi çeşitli arıtma yöntemleri önerilmektedir [4]. Ancak, ozonlama ve H₂O₂/UV ile pH 2.0-5.5 aralığında sadece sırasıyla %30 ve %40'a varan bir kısmı mineralizasyon elde edilmektedir. Bu nedenle tam olarak mineralizasyonu sağlayacak daha uygun metotların uygulanması gerekmektedir [5]. Organik mikrokirleticileri uzaklaştıracak en etkili metotlardan bir tanesi de aktif karbonla sabit yatak kolon reaktörlerde adsorpsiyondur [6]. Adsorbent olarak aktif karbon su arıtımı için ilk seçimdir. Ancak yüksek maliyeti ve rejenerasyonundaki zorluklar küresel olarak bilim adamlarını alternatif adsorbentler aramaya zorlamaktadır [7]. Metal oksitler de sulardan kirleticilerin giderimi için kullanılmaktadır. Metal oksitlere dayalı adsorbentler farklı boyutlarda ve şekillerde, sorpsiyon özelliklerine katkı sağlayan farklı gözenek karakteristikleri sergileyen nanopartikül, mikropartikül, granül ve nanokompozit formunda elde edilmektedir [8]. Son yıllarda cazip bir geçiş metal oksit olarak mangan dioksit (MnO₂) kimyasal, elektrokimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı

kataliz, moleküler adsorpsiyon, iyon değişimi, enerji depolama ve biosensör üretimi alanlarında kullanılmakta olan farklı morfolojiler (nanokablolar, nanoiğneler, nanotüpler, nanopartiküller vb.) sunmaktadır [9]. Mangan (Mn) dünyada en bol bulunan ikinci geçiş elementidir. Karasal çevrede mangan, Mn(II), Mn(III) ve Mn(IV) olarak bulunmaktadır. Mn (II)'nin Mn (IV)'e iki-elektronlu oksidasyonu, termodinamik olarak aşağıdaki denkleme göre oksijen varlığında gerçekleşir [10].



Mangan yüksek konsantrasyonlarda toksiktir ve birçok enzimatik reaksiyonda gerekli bir kofaktördür. Mn (II)'nin Mn (III/IV)'e oksidasyonu elementi çözünmüş türlerinden çok düşük çözünürlüklü katı bir faza dönüştürür [11]. Mangan oksitler, topraklarda, sedimentlerde ve deniz çevrelerinde yaygın oksitleyici bir maddedir. Son yıllarda, MnO₂, fenolik bileşikler, aromatik N-oksitler, tetrasiklinler ve sentetik hormon 17 α -etinilestradiol gibi organik mikrokirleticileri gidermek için uygulanmaktadır [12,13]. Mangan dioksit adsorbent olarak yüksek bir potansiyele sahiptir [14].

Kesikli sistemlerde kirleticilerin adsorpsiyonu için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak adsorpsiyon prosesinin gerçek uygulanabilirliğini değerlendirmek için sabit yatak kolon reaktörlerde sürekli adsorpsiyon çalışmaları daha faydalı olmaktadır. Ayrıca büyük hacimlerde atıksu belirli miktarda adsorbent kolon reaktörde kullanılmasıyla sürekli olarak arıtılabilir [15]. Bu çalışmanın amacı sürekli bir sabit yatak kolon reaktörde reflüks yöntemle üretilmiş mangan oksit kullanarak parasetamol giderimidir. Sabit yatak kolon reaktör performansına akış hızı, parasetamol konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Mangan oksit sentezi

Mangan oksit sentezi için reflüks metot kullanılmıştır [16]. 60 mmol MnSO₄, 3 mL nitrik asitle birlikte 30 mL saf suda çözülmüştür. Sonra 38 mmol KMnO₄'ün 100 mL saf suda

çözülmesiyle ikinci çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti ~100 °C'de koyu kahverengi bir çökelti oluşturmak için kuvvetli bir şekilde karıştırılan MnSO₄ çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Sulu çamur reflüks sıcaklıkta bir gece ısıtılmış, saf su ile yıkanmış ve 12 saat boyunca 120 °C'de kurutulmuştur.

2.2. Kolon reaktör deneyleri

Sabit yatak kolon reaktörde parasetamol giderimi için mangan oksitin performansı, 1 cm iç çap ve 5 cm yüksekliğinde cam kolon reaktör kullanılarak incelenmiştir. Mangan oksitin bilinen miktarı kolon reaktörde iki tabaka elyaf arasında sabitlenmiştir. Parasetamol çözeltisi peristaltik pompa (Lead Fluid BT/101S) kullanılarak sabit akış hızlarında kolon reaktör boyunca geçirilmiştir. Yukarı akış metodu kolon reaktör yatağında parasetamol çözeltisinin alıkonma süresini kontrolüne yardımcı olan kanal etkisini önlemek için benimsenmiştir. Adsorplanmamış parasetamolün ölçümü için belirli zaman aralıklarında örnekler toplanmış ve HPLC cihazında analizi yapılmıştır. Parasetamol çözeltisinde pH ayarı yapılmamıştır.

2.3. Parasetamol analizi

Parasetamol analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. Metotta mobil faz olarak metanol/ultrasafsu/asetik asit (35/65/0.1, v/v/v) karışımı kullanılmıştır. Akış hızı 0.4 mL/dk., dedektör dalga boyu: 243 nm ve örnekleme hacmi ise 30 µL olarak ayarlanmıştır. Kolonun tipi C18 5µm, 150x4.6 mm ve alıkonma süresi 5.31 dakikadır.

2.4. Kolon reaktör verilerinin analizi

Mangan oksit içeren sabit kolon reaktör boyunca parasetamol giderimi breakthrough eğrileriyle analizlenmiştir. Sorplanmış türlerin kolon reaktör çıkışında belirlenene kadar ki zaman (kırılma noktası) ve konsantrasyon-zaman profilinin şekli ya da kırılma eğrisi; adsorpsiyon kolonunun işletimi, dinamik cevabı ve proses dizaynı için çok önemli karakteristiklerdir. Çünkü bunlar adsorpsiyonun uygulanabilirlik ve ekonomisini doğrudan etkiler. Bu parametrelerin

deneysel belirlenmesi akış hızı, besleme kirletici konsantrasyonu ve yatak yüksekliği gibi kolon işletme şartlarına oldukça bağlıdır. Breakthrough eğrileri; zamana karşı giriş ve çıkış parasetamol konsantrasyonu oranını (C_i/C_o) çizerek elde edilir. Breakthrough eğrisi dinamik şartlarda sabit yatak bir kolon reaktörün adsorpsiyon davranışını açıklar. Kırılma eğrisinde giriş parasetamol konsantrasyonunun % 5'i olan çıkış parasetamol konsantrasyonuna karşılık gelen zaman breakthrough (kırılma) zamanı (t_b) olarak alınır.

Verilen bir akış hızı ve giriş konsantrasyonu için kolon reaktör tarafından adsorplanmış toplam miktar breakthrough eğrisinin altındaki alan ile ölçülebilir. Bu zaman ile (t , dk) adsorplanmış parasetamolün (giriş konsantrasyonu-çıkış konsantrasyonu= C_{ad}) miktarını entegre ederek hesaplanır. Toplam adsorplanmış parasetamol miktarı (q_{toplam}) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$q_{toplam} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} C_{ad} dt \quad (2)$$

Kolon reaktöre gönderilen parasetamolün toplam miktarı ise Denklem (3) kullanılarak hesaplanır.

$$m_{toplam} = \frac{C_0 Q t_{toplam}}{1000} \quad (3)$$

Kolon reaktörde dengede kirletici alımı (q_{denge}) (ya da kolon kapasitesi), toplam akış süresinin sonunda adsorbent gramı başına (X) toplam adsorplanmış kirletici miktarı (q_{toplam}) olarak aşağıdaki denklemle belirlenir.

$$q_{denge} = \frac{q_{toplam}}{X} \quad (4)$$

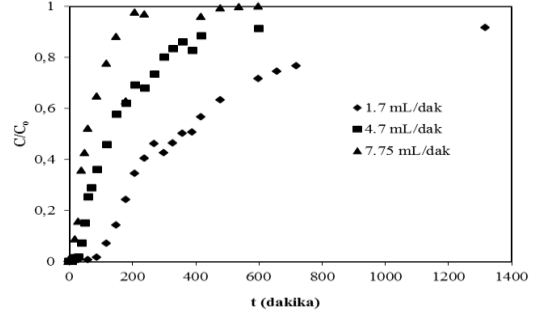
3. Sonuçlar

Bu çalışmada mangan oksite parasetamolün adsorpsiyonu sürekli bir sabit yatak kolon reaktörde akış hızı, giriş parasetamol konsantrasyonu ve adsorbent dozajının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

3.1. Akış hızının etkisi

Mangan oksit kullanılarak parasetamol gideriminde akış hızının etkisi 1.7-7.8 mL/dk arasında değişen üç farklı akış hızlarında incelenmiştir. Parasetamol konsantrasyonu ve adsorbent miktarı sırasıyla 100 mg/L ve 1 g olarak seçilmiştir. Çeşitli zaman aralıklarında belirlenen parasetamol konsantrasyon değerleri (C) başlangıç konsantrasyonlarına (C_0) karşı oranlanıp zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 2’de çeşitli akış hızlarında konsantrasyon oranlarının (C/C_0) zamanla değişimleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyonun ilk anlarında bütün akış hızlarında parasetamolün tamamı adsorplanmaktadır. Daha sonra bütün akış hızları için zamanla kolon reaktör çıkışında parasetamol konsantrasyonu artmaya başlamaktadır. Bu olay tipik bir sabit yatak kolon reaktör adsorpsiyon karakteristiğidir (breakthrough eğrisi). Parasetamolün kolon reaktör çıkışındaki görülme anı akış hızına bağlıdır. Şekil 2’den görüldüğü gibi, 1.7, 4.7 ve 7.8 mL/dk akış hızları için kırılma ($C/C_0=0.05$) yaklaşık olarak sırasıyla 120, 40 ve 20 dakikalarda meydana gelmiştir. Akış hızı arttıkça kırılma için gerekli zaman azalmıştır. Kırılma zamanındaki düşüş, sorbentin gözeneklerine çözünenin düşük difüzyonu ile sonuçlanan çözünen ve sorbent arasındaki nispeten düşük temas süresinden kaynaklanabilir [17]. Akış hızı toplam adsorplanmış parasetamol miktarı ve kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarını da etkilemiştir. 1.7, 4.7 ve 7.8 mL/dk akış hızlarında toplam adsorplanmış parasetamol miktarları sırasıyla; 72.5, 68.0 ve 54.5 mg iken kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarları ise 209.9, 159.9 ve 153.2 mg olarak belirlenmiştir. Akış hızının artmasıyla toplam adsorplanmış parasetamol miktarı azalmıştır. Bu özellik yüksek akış hızlarında adsorbentın gözeneklerine parasetamolün difüzyonunun kısıtlanmasından ve kolon reaktör içinde parasetamolün alıkonma süresinin yetersizliğinden kaynaklanabilir [17-18]. Düşük akış hızlarında artan alıkonma zamanı ile birlikte sorpsiyon kapasitelerinin artışı, sorpsiyon prosesinin partikül içi kütle transferiyle kontrol edildiğini gösterir [17]. Elde edilen sonuçlara göre parasetamol giderimi için en düşük akış hızının seçilmesi tavsiye edilir. Ancak çok düşük

akış hızı işletme sürelerinin uzamasına ve maliyetin artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle sonraki çalışmalarda 4.7 mL/dk akış hızı uygun olarak seçilmiştir.

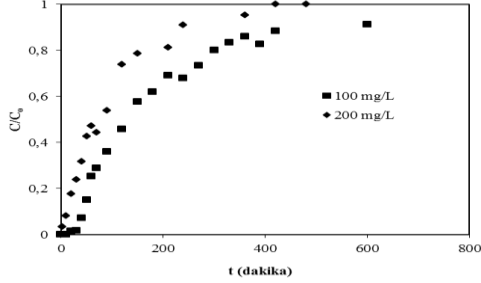


Şekil 2. Mangan oksite parasetamolün adsorpsiyonunda farklı besleme akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_0= 100$ mg/L, adsorbent dozajı: 1 g)

3.2. Parasetamol konsantrasyonunun etkisi

Sabit yatak kolon reaktörde mangan oksit ile parasetamol giderimine başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi 4.7 ml/dk sabit akış hızında 100 ve 200 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonlarında incelenmiştir. Şekil 3’de kırılma eğrileri verilmiştir. Düşük parasetamol konsantrasyonunda kırılma daha yavaş ortaya çıkmıştır. 100 ve 200 mg/L parasetamol konsantrasyonlarında kırılma zamanı değerleri sırasıyla 40 ve 10 dakika olarak bulunmuştur. Yatağın doygunluğu başlangıç parasetamol konsantrasyonunun artışıyla daha hızlıdır. Yüksek parasetamol konsantrasyonlarında bağlama bölgeleri parasetamol ile daha hızlı bir şekilde dolmuştur. Buda kırılma zamanında bir azalmaya neden olmaktadır. Adsorpsiyonda sürücü güç başlangıç konsantrasyonunun artışı ile artar. Sonuç olarak sorpsiyon bölgeleri yüksek konsantrasyonlarda daha hızlı doyar [19]. Parasetamol konsantrasyonunun artmasıyla toplam adsorplanmış parasetamol miktarı ve kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarı da artmıştır. 100 ve 200 mg/L parasetamol konsantrasyonlarında toplam adsorplanmış parasetamol miktarı sırasıyla 68.0 ve 98.7 mg ve kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarları sırasıyla 159.9 ve 341.0 mg olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonda çözünen maddenin sorbent ve çözelti arasındaki konsantrasyon farkı itici bir güç sağlar. Yüksek

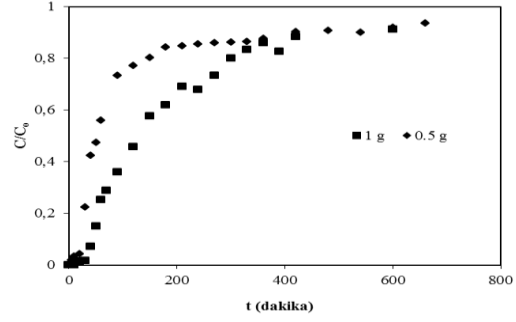
konsantrasyon farkı adsorpsiyon prosesinde yüksek bir sürücü güç sağlar. Böylece parasetamol konsantrasyonlarının artışıyla daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilir.



Şekil 3. Mangan oksite parasetamolün adsorpsiyonunda farklı parasetamol konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri (Besleme akış hızı:4.7 mL/dk, adsorbent dozajı:1 g)

3.3. Adsorbent dozajının etkisi

Adsorpsiyon adsorbentin miktarına da bağlıdır. Çünkü adsorbent miktarı sorpsiyon için mevcut aktif bölgelerin sayısını belirler [19]. Adsorbent miktarının etkisi 100 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonu kullanılarak 4.7 mL/dk akış hızında 0.5 ve 1 g adsorbent dozajında incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 4’de verilmiştir. Adsorbent dozajının 0.5 g’dan ve 1 g değerine artması ile kırılma zamanları sırasıyla 20’den 40 dakikaya artmıştır. Yüksek adsorbent dozajlarında toplam yüzey alanı artar [20]. Bu da adsorpsiyon için sorpsiyon alanlarında bir artışa neden olur. Adsorbent dozajının artmasıyla toplam adsorplanmış parasetamol miktarı da ve kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarları artmıştır. 0.5 ve 1 gram adsorbent dozajlarında toplam adsorplanmış parasetamol miktarı 46.5 ve 68.0 mg ve kolon reaktöre gönderilen parasetamol miktarı sırasıyla 102.1 ve 159.9 mg olarak belirlenmiştir. Adsorbent dozajının artması ile toplam adsorplanmış parasetamol miktarı kalma süresinin ve yüzey alanının artışına bağlı olarak artmıştır [21-23].



Şekil 4. Mangan oksite parasetamolün adsorpsiyonunda farklı adsorbent dozajlarında elde edilen kırılma eğrileri (Besleme akış hızı:4.7 mL/dk, $C_0=100$ mg/L)

4. Tartışma

Bu çalışmada reflüks metotla üretilmiş mangan oksit kullanılarak sulu çözeltilerden parasetamol giderimi sürekli akışlı sabit yataklı kolon reaktörde incelenmiştir. Akış hızının artmasıyla toplam adsorplanmış parasetamol miktarı ve kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarı azalmıştır. Ancak parasetamol konsantrasyonu ve adsorbent dozajının artmasıyla toplam adsorplanmış parasetamol miktarı ve kolon reaktöre gönderilen toplam parasetamol miktarı artmıştır. Yapılan çalışmada; sabit yatak kolon reaktörde sulu çözeltilerden parasetamolün sürekli giderimi için reflüks metotla üretilen mangan oksitin kullanılabilmesi ve mangan oksitin uygun bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

- Li, J., Ye, Q., Gan, J. (2014). Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. *Water Research*, **49**:44-52.
- De Laurentiis, E., Prasse, C., Ternes, T. A., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Sarakha, M., Brigante, M., Vione, D. (2014). Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: Transformation kinetics, intermediates, and modelling. *Water Research*, **53**: 235-248.
- Carrasco-Díaz, M.R., Castillejos-López, E., Cerpa-Naranjo, A., Rojas-Cervantes, M.L. (2016). Efficient removal of paracetamol using $LaCu_{1-x}MxO_3$ (M = Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **304**: 408-418.

4. Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Aguera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S. (2012). Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. *Water Research*, **46**: 5374-5380.
5. Brillas, E., Sires, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodriguez, R.M., Garrido, J.A. (2005). Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, **58**: 399-406.
6. García-Mateos, F.J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M.D., Cotoruelo, L.M., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. (2015). Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical Engineering Journal*. **279**: 18-30.
7. Chaudhry, S.A., Khan, T.A., Ali, I. (2017). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto manganese oxide coated sand grain (MOCSG). *Journal of Molecular Liquids*, **236**: 320-330.
8. Ocinski, D., Jacukowicz-Sobala, I., Mazur, P., Raczkyk, J., Kociołek-Balawejder, E. (2016). Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – Characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, **294**: 210-221.
9. Ahn, M.-S., Ahmad, R., Yoo, J.-Y., Hahn, Y.-B. (2018). Synthesis of manganese oxide nanorods and its application for potassium ion sensing in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **516**: 364-370.
10. Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M. (2004). Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, **32**: 287-328.
11. Tebo, B.M., Ghiorse, W.C., vanWaasbergen, L.G., Siering, P.L., Caspi, R. (1997). Bacterially mediated mineral formation: Insights into manganese(II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies. *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals*, Banfield, J.F. and Nealson, K.H., Eds., Mineralogical Society of America, Washington, D.C., p. 225.
12. Zeiner, C.A., Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., Hay, A. (2006). Cycling of biogenic Mn-oxides in a model microbial predator-prey system. *Geomicrobiology Journal*, **23**: 37-43.
13. Forrez, I., Carballa, M., Verbeken, K., Vanhaecke, L., Schlüsener, M., Ternes, T., Boon, N., Verstraete, W. (2010). Diclofenac oxidation by biogenic manganese oxides. *Environmental Science and Technology*, **44**: 3449-3454.
14. Samarghandi, M.R., Al-Musawi, T.J., Mohseni-Bandpi, A., Zarrabi, M. (2015). Adsorption of cephalexin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, **211**: 431-441.
15. Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y. (2017). Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresource Technology*, **229**: 78-87.
16. Duan, L., Sun, B., Wei, M., Luo, S., Pan, F., Xu, A., Li, X. (2015). Catalytic degradation of Acid Orange 7 by manganese oxide octahedral molecular sieves with peroxymonosulfate under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **285**: 356-365.
17. Aksu, Z., Çağatay, Ş.Ş., Gönen, F. (2007). Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, **143**: 362-371.
18. Aksu, Z., Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, **39**: 599-613.
19. Bhaumik, M., Setshedi, K., Maity, A., Onyango, M.S. (2013). Chromium(VI) removal from water using fixedbed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Separation and Purification Technology*, **110**: 11-19.
20. Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Pouya, E.S. (2016). Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. *Applied Surface Science*, **375**: 144-153.
21. Smaranda, C., Popescu, M.-C., Bulgariu, D., Malutan, T., Gavrilesu, M. (2017). Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport. *Process Safety and Environmental Protection* **108**: 108-120.
22. Koçyiğit, H. (1999). Sulardaki kadmiyum kirliliğinin dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
23. Malkoç, E., Nuhoğlu, Y. (2006). Palamut meşesi (*quercus ithaburensis*) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) biyosorpsiyonu. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **8(2)**: 31-45.