

**AMPİSİLİN VE SÜLFADİAZİN  
ANTİBİYOTİKLERİNİN BOR DOPLANMIŞ ELMAS  
ELEKTROTLAR KULLANILARAK KESİKLİ  
SİSTEMDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE  
DEGRADASYONU**

**SELİN TISOĞLU**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2016**

**AMPİSİLİN VE SÜLFADİAZİN  
ANTİBİYOTİKLERİNİN BOR DOPLANMIŞ ELMAS  
ELEKTROTLAR KULLANILARAK KESİKLİ  
SİSTEMDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE  
DEGRADASYONU**

**SELİN TISOĞLU**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ**

**MERSİN  
TEMMUZ– 2016**

Selin TISOĞLU tarafından Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ danışmanlığında hazırlanan "Ampisilin ve Sülfadiazin Antibiyotiklerinin Bor Doplanmış Elmas Elektrotlar Kullanılarak Kesikli Sistemde Elektrokimyasal Yöntemle Degradasyonu" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER

Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ

Doç. Dr. Feridun DEMİR

.....  
Ayla Özer

.....  
Bahadır Kürşad Körbahtî

.....  
Feridun Demir

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12./08./2016 tarih ve 30...../844..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ayla ÇELİK  
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

# AMPİSİLİN VE SÜLFADİAZİN ANTİBİYOTİKLERİNİN BOR DOPLANMIŞ ELMAS ELEKTROTLAR KULLANILARAK KESİKLİ SİSTEMDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE DEGRADASYONU

Selin TISOĞLU

## ÖZ

Son yıllarda atıksularda ilaç kalıntılarının arttığı literatürde rapor edilmiştir. Antibiyotiklerin atıksularda fazla miktarda bulunması sucul çevreyi kirletirken, az miktarda bulunması antibiyotiklere dirençli bakterilerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin kesikli reaktörde, NaCl elektrolit varlığında, bor doplanmış elmas elektrot kullanılarak elektrokimyasal degradasyonu incelenmiştir. İşletim parametrelerinin etkileri 200-1000 mg/L antibiyotik başlangıç derişimi, 4-20 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu, 0-8 g/L elektrolit derişimi, ve 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralıklarında incelenmiştir. Deneysel veriler cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak optimize edilmiş ve yaklaşım fonksiyonları elde edilmiştir. Optimum işletim koşulları cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak 618 mg/L ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi, 3,6 g/L elektrolit derişimi, 13,4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 36°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyon reaksiyonunun kinetik çalışması antibiyotik ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimleri temelinde gerçekleştirilmiştir. Ampisilin ve sülfadiazin giderimi temelinde reaksiyon dereceleri sırası ile 1/3, 2/5; 36°C'de özgül reaksiyon hız sabitleri sırası ile 2.453 mg<sup>2/3</sup>/(L.dk<sup>2/3</sup>) ve 2.273 mg<sup>3/5</sup>/(L.dk<sup>3/5</sup>); ampisilin giderimi reaksiyon aktivasyon enerjisi 0.88 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda, kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi temelinde reaksiyon dereceleri sırası ile 1/2, 2/3; 36°C'de özgül reaksiyon hız sabitleri sırası ile 0.315 mg<sup>1/2</sup>/(L.dk<sup>1/2</sup>), 0.128 mg<sup>1/3</sup>/(L.dk<sup>1/3</sup>); reaksiyon aktivasyon enerjileri sırası 6.12 kJ/mol, 3.74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Antibiyotik, Ampisilin, Sülfadiazin, Elektrokimyasal Degradasyon, Bor Doplanmış Elmas Elektrot, Cevap Yüzey Yöntemi

**Danışman:** Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

## **ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF AMPICILLIN AND SULFADIAZINE ANTIBIOTICS USING BORON DOPED DIAMOND ELECTRODE**

**Selin TISOĞLU**

### **ABSTRACT**

Over the last few years, increasing of the pharmaceuticals in wastewater has been frequently reported in the literature. While presence of high level antibiotics in wastewater can contaminate aquatic environment, presence of low levels can cause formation of antibiotics resistance bacteria. In this study, the electrochemical degradation of ampicillin and sulfadiazine antibiotics were investigated on boron doped diamond (BDD) electrode in the presence of NaCl electrolyte in a batch electrochemical reactor. The influence of operating parameters such as initial antibiotics concentration, current density, electrolyte concentration, and reaction temperature were studied in the range of 4-20 mA/cm<sup>2</sup>, 0-8 g/L, 200-1000 mg/L, and 25-45°C, respectively. The experimental data were optimized using response surface methodology (RSM) and the approximation functions were obtained. The optimum operating conditions were obtained using response surface methodology (RSM) such as 618 mg/L ampicillin and sulfadiazine concentration, 3.6 g/L electrolyte concentration, 13.4 mA/cm<sup>2</sup> current density and 36°C reaction temperature. The reaction kinetics for the electrochemical degradation of ampicillin and sulfadiazine antibiotics were evaluated at the optimized reaction conditions based on the chemical oxygen demand and ampicillin and sulfadiazine removal. Based on ampicillin and sulfadiazine removal, reaction order, specific reaction rate constant at 36°C reaction temperature, and the activation energy of the reaction were calculated as 1/3, 2/5; 2.453 mg<sup>2/3</sup>/(L.dk<sup>2/3</sup>), 2.273 mg<sup>3/5</sup>/(L.dk<sup>3/5</sup>); 0.88 kJ/mol, respectively. Based on chemical oxygen demand reaction order, specific reaction rate constant at 36°C reaction temperature, and the activation energy of the reaction were calculated as 1/2, 2/3; 0.315 mg<sup>1/2</sup>/(L.dk<sup>1/2</sup>), 0.128 mg<sup>1/3</sup>/(L.dk<sup>1/3</sup>); 6.12 kJ/mol, 3.74 kJ/mol, respectively.

**Key Words:** Antibiotic, Ampicillin, Sulfadiazine, Electrochemical Degradation, Boron Doped Diamond Electrode, Response Surface Methodology,

**Advisor:** Assoc. Prof. Bahadır Kürşad KÖRBAHTI, Chemical Engineering Department, Mersin University

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince tecrübeleriyle bana ışık tutan, tez yazım aşamamda beni hiçbir yardımdan mahrum bırakmayıp, motivasyonumu en üst düzeyde tutan tez danışmanım, saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmemde maddi ve manevi destek sağlayan anneme, babama ve ablama, varlığı ile hayatıma renk veren Eşim Yunus Tısoğlu'na sonsuz teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	<b>3</b>
2.1 ANTİBİYOTİKLER .....	3
2.1.1. Beta Laktamlar .....	5
2.1.2. Sülfonamidler .....	7
2.2. ANTİBİYOTİK KALINTILARININ ÇEVRESEL ETKİLERİ .....	8
2.3. LİTERATÜRDE ANTİBİYOTİK KALINTILARININ ARITIM ÇALIŞMALARI .....	10
2.4. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ.....	14
2.4.1. Elektrokimyasal Reaktörler.....	15
2.4.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar .....	16
2.4.3. Faraday Yasası ve Elektrokimyasal Parametreler.....	21
2.5. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ .....	22
2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ.....	24
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>28</b>
3.1. DENEYLERİ PLANLANMASI.....	28
3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR SİSTEMİ.....	28
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	30
3.4. ANALİZLER .....	30
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	<b>32</b>
4.1. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ .....	37

4.1.1. Antibiyotik Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	37
4.1.2. Elektrolit Derişiminin Etkisi .....	44
4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi .....	50
4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi .....	57
4.2. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU .....	63
4.3.OPTİMUM İŞLETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ.....	87
4.4. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ .....	92
4.4.1. Ampisilin ve Sulfadiazin Giderimlerinin Reaksiyon Kinetiği .....	92
4.4.2.Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin Reaksiyon Kinetiği .....	94
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>98</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>100</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>107</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 3.1. Deney Tasarımı.....	28
Çizelge 3.2. Ampisilin ve Sülfadiazin HPLC analiz koşulları.....	31
Çizelge 4.1. Ampisilin antibiyotiğinin kesikli elektrokimyasal reaktörde elde edilen elektrokimyasal oksidasyon sonuçları.....	33
Çizelge 4.2. Sülfadiazin antibiyotiğinin kesikli elektrokimyasal reaktörde elde edilen elektrokimyasal oksidasyon sonuçları.....	35
Çizelge 4.3. 200-1000 mg/L AMP ve SDZ başlangıç derişimlerinde KOİ giderimi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	39
Çizelge 4.4. 0-8 g/L NaCl derişimlerinde KOİ giderimi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	45
Çizelge 4.5. 4-20 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderimi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	50
Çizelge 4.6. 25-45°C reaksiyon sıcaklığında KOİ giderimi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ).....	57
Çizelge 4.7. Ampisilin ve Sülfadiazin Giderimi Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri.....	65
Çizelge 4.8. Ara Ürün Oluşumu için Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri.....	71
Çizelge 4.9. KOİ Giderimi için Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri.....	77
Çizelge 4.10. Enerji Tüketimi için Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri.....	82
Çizelge 4.11. Ampisilin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Degradasyonu için Optimum İşletim Koşullarında Gerçekleştirilen Deney Sonuçlarının RSM Modeli ile Karşılaştırılması.....	90

Çizelge 4.12. Sülfadiazin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Degradasyonu için Optimum İşletim Koşullarında Gerçekleştirilen Deney Sonuçlarının RSM Modeli ile Karşılaştırılması.....90



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2. Ampisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.3. Sülfadiazin antibiyotiğinin kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.4. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları.....	9
Şekil 2.5. Antibiyotik direncinin oluşma mekanizması.....	10
Şekil 2.6. Elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanları.....	15
Şekil 2.7. Elektrokimyasal proses.....	16
Şekil 2.8. Elektrot yüzeyinde elektrot reaksiyonlarının gerçekteşme aşamaları.....	17
Şekil 2.9. Organik kirleticilerin (a) doğrudan ve (b) dolaylı oksidasyonla giderimi..	23
Şekil 2.10. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması.....	24
Şekil 2.11. Üç faktörlü merkezi kompozit deney tasarımı.....	26
Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi şematik görünümü.....	29
Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi.....	30
Şekil 4.1. Ampisilin başlangıç derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	37
Şekil 4.2. Sülfadiazin başlangıç derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	38
Şekil 4.3. Ampisilin başlangıç derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	39
Şekil 4.4. Sülfadiazin başlangıç derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	40
Şekil 4.5. Ampisilin başlangıç derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	40

Şekil 4.6. Sülfadiazin başlangıç derişiminin ara ürün üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	41
Şekil 4.7. Ampisilin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	41
Şekil 4.8. Sülfadiazin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	42
Şekil 4.9. Ampisilin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	43
Şekil 4.10. Sülfadiazin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi ( <i>elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	43
Şekil 4.11. Ampisilin için elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	44
Şekil 4.12. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	45
Şekil 4.13. Elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	46
Şekil 4.14. Elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	46
Şekil 4.15. Ampisilin için elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	47
Şekil 4.16. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	47
Şekil 4.17. Ampisilin için elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	48
Şekil 4.18. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	48

Şekil 4.19. Ampisilin için elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	49
Şekil 4.20. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	49
Şekil 4.21. Ampisilin için akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	51
Şekil 4.22. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	51
Şekil 4.23. Akım yoğunluğunun ampisilin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	52
Şekil 4.24. Akım yoğunluğunun sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	52
Şekil 4.25. Ampisilin için akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	53
Şekil 4.26. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	53
Şekil 4.27. Ampisilin için akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	54
Şekil 4.28. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	55
Şekil 4.29. Ampisilin için akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	55
Şekil 4.30. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ) .....	56

Şekil 4.31. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ).....	58
Şekil 4.32. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	58
Şekil 4.33. Reaksiyon sıcaklığının ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	59
Şekil 4.34. Reaksiyon sıcaklığının sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	59
Şekil 4.35. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	60
Şekil 4.36. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	60
Şekil 4.37. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	61
Şekil 4.38. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	61
Şekil 4.39. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	62
Şekil 4.40. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	62
Şekil 4.41. Deneysel ve hesaplanan ampisilin giderimi.....	64
Şekil 4.42. Deneysel ve hesaplanan sülfadiazin giderimi.....	65
Şekil 4.42. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	66
Şekil 4.43. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	67

Şekil 4.44. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup></i> ) .....	67
Şekil 4.45. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	68
Şekil 4.46. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	68
Şekil 4.47. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	69
Şekil 4.48. Ampisilin için deneysel ve hesaplanan ara ürün oluşumu.....	70
Şekil 4.49. Sülfadiazin için deneysel ve hesaplanan ara ürün oluşumu.....	71
Şekil 4.50. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi ( <i>akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	72
Şekil 4.51. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	72
Şekil 4.52. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	73
Şekil 4.53. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi ( <i>akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	74
Şekil 4.54. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	74
Şekil 4.55. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	75
Şekil 4.56. Ampisilin deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi...76	76
Şekil 4.57. Sülfadiazin deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi..76	76
Şekil 4.58. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	77
Şekil 4.59. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i> ).....	78
Şekil 4.60. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	78

Şekil 4.61. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	79
Şekil 4.62. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	79
Şekil 4.63. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ).....	80
Şekil 4.64. Ampisilin deneysel ve hesaplanan enerji tüketimleri.....	81
Şekil 4.65. Sülfadiazin deneysel ve hesaplanan enerji tüketimleri.....	81
Şekil 4.66. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	83
Şekil 4.67. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	83
Şekil 4.68. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ).....	84
Şekil 4.69. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	85
Şekil 4.70. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C).....	85
Şekil 4.71. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm <sup>2</sup> ).....	86
Şekil 4.72. Optimum işletim koşullarında KOİ gideriminin incelenmesi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 36°C).....	87
Şekil 4.73. Optimum işletim koşullarında antibiyotik gideriminin incelenmesi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 36°C).....	88
Şekil 4.74. Optimum işletim koşullarında ara ürün derişiminin incelenmesi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 36°C).....	88
Şekil 4.75. Optimum işletim koşullarında pH incelenmesi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm <sup>2</sup> ; reaksiyon sıcaklığı: 36°C).....	89



Şekil 4.76. Ampisilin gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi ( <i>elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C</i> ).....	92
Şekil 4.77. Sülfadiazin gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi ( <i>elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C</i> ).....	92
Şekil 4.78. Ampisilin gideriminin aktivasyon enerjinin belirlenmesi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	93
Şekil 4.79. Ampisilin degradasyonunda KOİ gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi ( <i>elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C</i> ).....	94
Şekil 4.80. Sülfadiazin degradasyonunda KOİ gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi ( <i>elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C</i> ).....	95
Şekil 4.81. Ampisilin degradasyonunda KOİ gideriminin aktivasyon enerjinin belirlenmesi ( <i>ampisilin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	96
Şekil 4.82. Sülfadiazin degradasyonunda KOİ gideriminin aktivasyon enerjinin belirlenmesi ( <i>sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup></i> ).....	96

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti (dakika <sup>-1</sup> , mg <sup>0,5</sup> /L <sup>0,5</sup> dakika <sup>-1</sup> )
a	Spesifik elektrot yüzeyi
BDD	Bor doplanmış elmas
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L, g/L)
ÇOK	Çözünmüş organik karbon (mg/L, g/L)
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
F	Faraday sabiti (96487 Coulomb/mol)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
i	Akım şiddeti (A)
i <sub>lim</sub>	Limit akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )
j	Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )
k	Özgül reaksiyon hız sabiti (dakika <sup>-1</sup> , mg <sup>0,5</sup> /L <sup>0,5</sup> dakika <sup>-1</sup> )
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L, g/L)
kWh	Kilowatt-saat
L	Litre
mA	Miliamper
mg	Miligram
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
R <sup>2</sup>	Regresyon katsayısı
RSM	Cevap yüzey yöntemi
t	Reaksiyon süresi (dakika)
T	Reaksiyon sıcaklığı (°C)
TOK	Toplam organik karbon (mg/L, g/L)
V	Volt
V <sub>m</sub>	Ortalama potansiyel farkı (V)
V <sub>R</sub>	Reaksiyon hacmi (L)
µg	Mikrogram

## 1. GİRİŞ

Antibiyotikler kompleks yapıda moleküller olup, bakterilerin sebep olduğu hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Antibiyotikler insan ve hayvan bünyelerinde oluşan hastalıkların tedavisinde kullanılmakla birlikte, son yıllarda dünya üzerindeki yıllık kullanım miktarı 100000-200000 ton aralığındadır [Xu vd., 2007]. Sucul yaşamda ve toprak örtüsünde antibiyotik kalıntılarının tespiti, antibiyotiklerin organik kirletici olarak tanımlanmasına neden olmuştur [Homem ve Santos, 2011]. Antibiyotiklerin çevrede yüksek derişimde bulunması ekolojik dengeye zarar verirken, düşük derişimlerde bulunması ise antibiyotiğe dirençli bakterilerin oluşmasına neden olmaktadır [Rozas vd., 2010].

Gelişen teknolojiyle birlikte yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC), gaz kromatografi (GC), sıvı kromatografi kütle spektrometrisi (LC-MS) gibi cihazlar kullanılarak organik kirleticilerin tespiti de kolaylaşmıştır. Sucul çevrede hastane atıklarında, atıksu arıtım tesislerinde, içme sularında, deniz suyunda, yüzey sularında ve tarımsal alanlara yakın nehir sularında  $\mu\text{g/L}$  mertebesinde antibiyotik kalıntıları bulunmaktadır. En yüksek antibiyotik kalıntısı hastane atıksularında ve tarımsal alanlara yakın nehirlerde bulunmakla birlikte bu oranlara nazaran daha düşük oranlarda da diğer sucul ortamlarda antibiyotik kalıntıları analiz edilmiştir [Homem ve Santos 2011; Kümmerer, 2009].

Antibiyotiklerin bir kısmı vücuttan atılmadan önce büyük ölçüde metabolize olurken, bir kısmı sadece orta ve zayıf düzeyde metabolize olduklarından tamamen bozulmadan vücuttan atılırlar. Aktif halde bulunan antibiyotikler ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyip, sucul yaşamda ve toprak örtüsünde antibiyotik kalıntılarının birikmesine neden olmaktadır [Kümmerer, 2008]. Kontrolsüz ve etkin arıtım yapılmayan antibiyotik içeren atıksular toprağa sızmakla kalmayıp, yüzey ve yeraltı sularına kadar ulaşabilmektedir. Atıksu arıtım tesisleri antibiyotik kalıntısı içeren atıksuları arıtmak amacıyla tasarlanmadığından, antibiyotik kalıntıları içme sularına kadar karışıp canlı yaşamı olumsuz etkileyebilmektedir [Kemper, 2008; Farré vd., 2008; Díaz-Cruz vd., 2003; Homem ve Santos, 2011].

Biyolojik arıtma tesisleri çıkışında  $\mu\text{g/L}$  ve  $\text{ng/L}$  boyutlarında antibiyotik kalıntılarının rastlanması geleneksel arıtma yöntemlerinin antibiyotik gideriminde

yetersiz kaldığını göstermektedir [Watkinson vd., 2007]. Literatürde antibiyotiklerin uzaklaştırılması ya da parçalanması için biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yönteminin dışında ileri oksidasyon prosesleri, adsorbsiyon, membran prosesleri ve birkaç prosesin birlikte uygulandığı kombine prosesler kullanılan başlıca proseslerdir [Homem ve Santos, 2011]. Elektrokimyasal oksidasyon antibiyotikler gibi degradasyona dirençli organik kirleticilerin giderilmesinde yeni bir yöntem olarak kullanılmaktadır [Zhang ve Wang, 2010].

Bu çalışmada ampisilin (AMP) ve sulfadiazin (SDZ) antibiyotiklerinin bor doplanmış elmas (BDD) elektrotlar kullanılarak kesikli sistemde elektrokimyasal degradasyonunun araştırılması amaçlanmıştır. Ampisilin ve sulfadiazin antibiyotik başlangıç derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokimyasal degradasyonu üzerinde etkisi incelenerek arıtım koşulları cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum koşullarda ampisilin ve sulfadiazin giderimleri, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi, ara ürün derişimi ve pH değişimi incelenmiş olup her iki antibiyotik için de elektrokimyasal degradasyonun reaksiyon kinetiği optimum işletim parametrelerinde belirlenmiştir.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. ANTİBİYOTİKLER**

Bakteri veya mantarlar tarafından sentezlenebilen, zararlı mikroorganizmaları öldüren ya da üremelerini engelleyen maddelere antibiyotik denir [Süzer, 2002]. Antibiyotikler düşük dozlarda verildiğinde dahi enfeksiyonların tedavisinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar [Akalm, 1999; Erdinç, 2009].

19-20. yüzyılları arasında enfeksiyonlara neden olan mikroorganizmaların belirlenmesinde kullanılan tekniklerin geliştirilmesiyle mikrobiyoloji bilimi büyük gelişme kaydetmiştir. 1877 yılında Pasteur ve Joubert şarbon basillerinin steril idrarda üreyebilirken, havadaki bakterilerce kirletilmiş olan idrarda üreyemediğini keşfederek, mikroorganizmaların hastalıkların tedavisinde kullanılabileceği konusunda ilk adımı atmışlardır. Alexander Fleming stafilokok varyantları üzerinde çalışırken, stafilokokların kültür ortamına havadan bulaşmış olan küf mantarı kolonisi çevresinde üreyemediğini, aksine öldüğünü gözlemleyerek antibiyotik çağını açan penisilini bulmuştur [Aktuğlu, 2002].

Antibiyotiklerin enfeksiyonların tedavisinde gösterdiği başarı, bu ilaçların yaygın olarak tüketilmesine neden olmuştur. Antibiyotikler sadece insanlarda oluşan enfeksiyonların tedavisinde kullanılmayıp, veteriner hekimlikte hayvan sağlığının korunması ve hayvancılıkta et, süt, yumurta veriminin artırılması amacı ile kullanımı da, antibiyotiklerin ilaç sektöründeki yerini üst sıralara çıkartmıştır [Yalap ve Balcıoğlu, 2008].

Antibiyotikler yapısal olarak çeşitlilik gösterdiğinden dolayı farklı kriterlere göre sınıflandırılabilirler.

Antibiyotikler;

1. Hedef hücreye etkilerine göre,
2. Etki mekanizmalarına göre,
3. Etki gösterdiği mikroorganizma grubuna göre,
4. Etki spektrumuna göre,
5. İmmunmodülatör etkilerine göre sınıflandırılabilirler [Erdinç, 2009].

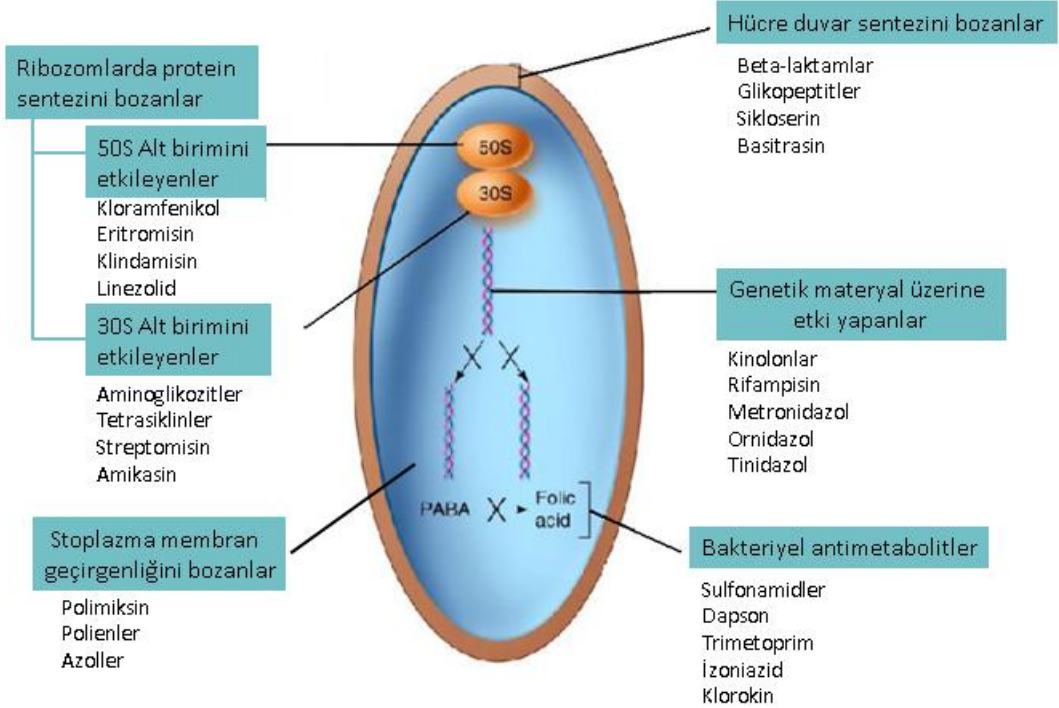
Antibiyotikler hedef hücreye etkilerine göre bakteriyostatikler ve bakterisidler olarak ikiye ayrılırlar. Bakteriyostatikler, bakterilerin gelişimini ya da üremesini engelleyerek, bakterilerin vücudun savunma mekanizması tarafından kolayca yok edilmesini sağlarlar. Bakterisidler, bakteriyi indirekt olarak yok ederler [Akkan, 1997].

Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre;

- Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve likit enzimleri aktive edenler,
- Sitoplazma membran geçirgenliğini bozanlar,
- Ribozomlarda protein sentezini bozanlar,
- Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar,
- Bakteriyel antimetabolitler

olarak sınıflandırılabilirler [Akkan, 1997].

Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre şematik olarak sınıflandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması [Akalin, 1999]

Antibiyotikler etki gösterdiği mikroorganizma grubuna göre;

- Antibakteriyel,
- Antiviral,
- Antifungal,
- Antiparaziter,
- Antimikobakteriyel

Etki spektrumlarına göre;

- Dar spektrumlu,
- Orta derecede geniş spektrumlu
- Geniş spektrumlu

İmmunmodülatör etkilerine göre;

- Konak immün savunmasına belirgin etkileri olmayanlar,
- İmmün sistemle sinerjik davrananlar,
- İmmün fonksiyonları deprese edenler,
- İmmün fonksiyonları şiddetlendirenler

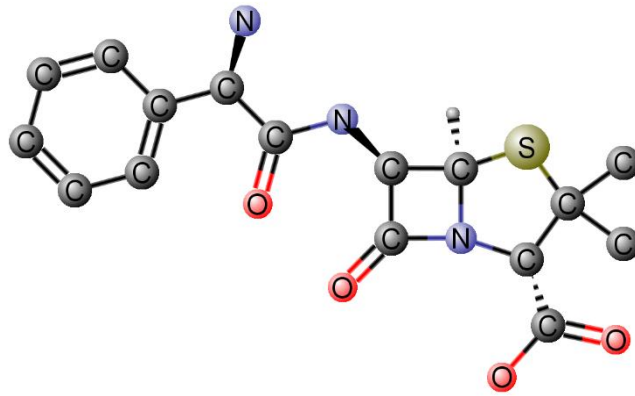
olarak sınıflandırılabilir.

#### 2.1.1. Beta-Laktamlar

1929 yılında Fleming'in bir petri kabında *Penicillium* kolonisinin çevresindeki *Staphylococcus aureus* kolonilerinin üremesinin durduğunu gözlemiş ve bu etki penisilin adını verdiği maddeden kaynaklandığını belirlemiştir. Elde edilen penisilin özellikle gram pozitif bakterilere karşı etkili olduğu görülmüştür. Ancak ortamda bulunan penisilin miktarının az olması ve bakterilere karşı yeterince dayanıklı olmamasından dolayı hastalıkların tedavisinde kullanılamamıştır. 1940 yılında Chain ve arkadaşları penisilin dayanıklı aktif şeklinin yeterli miktarda elde ederek beta-laktam antibiyotiklerini kullanıma sunmuşlardır [Çetin, 1986].

Beta-laktam antibiyotikler kimyasal yapısında ortak bir beta-laktam halkası taşıyan ve hücre duvarı sentezini bozarak antibakteriyel etki gösteren geniş bir antibiyotik grubudur. Beta-laktam halkasına bağlı yan zincirler ve diğer halkalara göre penisilinler, sefalosporinler, monobaktamlar, karbapenemler ve beta-laktamaz inhibitörleri olmak üzere 5 temel gruba ayrılırlar. Beta-laktam antibiyotikler hücre duvarı sentezinin transpeptidasyon basamağında görev alan transpeptidaz ve karboksipeptidazlara (Penisilin Bağlayan Proteinler, PBP) bağlanarak etki ederler. Değişik PBP'lerin farklı beta-laktam antibiyotiklerine bağlanma afiniteleri ve etkilendikleri ilaç düzeyleri birbirinden farklıdır. Beta-laktam antibiyotikler bakterisidal etkilidir ve bu etkileri yavaştır. Öldürme hızları dozdan çok süreye bağlıdır. Üreme fazındaki bakterilere karşı etkilidir ve maksimum etkileri minimum inhibasyon derişimlerinin dört katına çıktığında görülür [Mandell vd., 2000; Jawetz, 1987].

Beta laktam antibiyotik grubuna ait olan ampisilin, aminopenisilin ailesinin üyesidir [AHFS Drug Information, 2006]. 6 - aminopenisinalik asidi (6 APA) amino grubuna bağlanan çeşitli radikallerle sentetik penisilinler elde edilir. Bu antibiyotiklerden biri olan ampisilin penisiline çok benzemekle birlikte, yapısında bulundurduğu amino grubu sayesinde hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere etkide bulunabilmektedirler. Ampisilin az geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Şekil 2.2' de ampisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.2. Ampisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı



Ampisilin molekül formülü  $C_{16}H_{19}N_3O_4S$  ve molekül ağırlığı ise 349.41 g/mol'dür. Ampisilin, principien, totacillin, omnipen, omnipen – N, totacillin – N gibi isimleriyle de tanınmaktadır [Kayaalp, 2001].

Ampisilin antibiyotiğinin etki mekanizması, bakteri duvarını yıkarak bakterinin aktivitesini bozmaktadır. Bu sayede idrar yolları enfeksiyonu, orta kulak enfeksiyonu, zatürre, bel soğukluğu ve menenjit gibi hastalıkların tedavisinde ampisilin antibiyotiği kullanılmaktadır. Ayrıca ampisilin *E. coli* ve *Salmonellosis* gibi bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavilerinde de kullanılmaktadır [Mosby's Drug Consult, 2006; Katzung, 2007].

Ampisilin antibiyotiği piyasada bulunan birçok antibiyotiğin etken maddesidir. Bu ilaçlar ise; alfasilin, ampisna, neosilin, penbisin, silina, topsilin, azosilin adlarıyla bilinmektedir. Bu antibiyotikler flakon, tablet, kapsül gibi formlarda bulunmaktadır [Kayaalp, 2001].

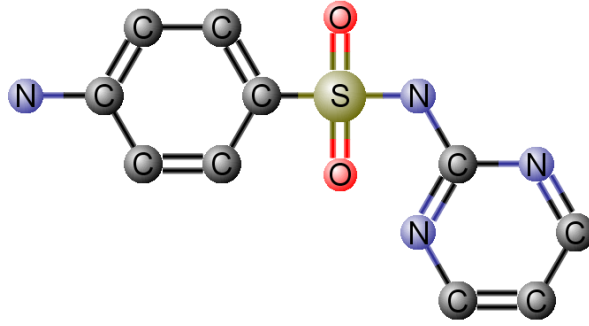
### 2.1.2. Sülfonamidler

1908 yılında Gelmo yaptığı çalışmalar sonucunda organik bir boya olan para-amino benzen sülfonamid (sulfonilamid) maddesini belirlemiştir. 1932 yılında Domagk'ın hayvanlarda boyalarla enfeksiyonu tedavi etmek amacıyla yaptığı çalışmalar da sülfonamid antibiyotiğinin tıp dünyasına girişini hızlandırmıştır. Geçmişte yapılan çalışmalar temel alınarak, azoik nitelikteki boyaların azo grupları atılarak ağırlıkları azaltılmış, antienfeksiyöz özellikleri pekiştirilmiş ve 150 dolayında çeşitle sülfonamid antibiyotiği hasta kullanımına sunulmuştur [Clark vd., 1988].

Sülfonamidler, para-amino benzoik asidin (PABA) yapısal analoglarıdır ve kompetitif antagonistdirler. Bakteriyostatik ve dönüşümlü olan etki ortamda PABA yoğunluğu artınca ortadan kalkar. Sülfonamide duyarlı enfeksiyon etkeni pürin metabolizmasında nükleik asit sentezinde kullanılacak olan folik asidi membrandan geçiremez ve kendi folik asidini yapabilmek için PABA'ya gereksinim duyarlar. Sülfonamid uygulandığında yapısal benzerliğinden dolayı PABA'nın yerini alır ve dihidropteroat sinteta enzimi eşliğinde işlevi olamayan folik asit analogları oluşur.

Bununla birlikte sülfonamid, aracı enzimi kompetitif olarak inhibe eder ve enfeksiyon etkeninin gelişmesini engeller [Foltzer ve Reese, 1987].

Sülfonamid grubu antibiyotiği olan sülfadiazin antibiyotiği, folik asit sentezi inhibitörü olup çoğunlukla idrar yolları enfeksiyonu tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca *Toxoplasma gondii* bakterisinin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde de kullanılmaktadır. Sülfadiazin antibiyotiğinin kimyasal yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Sülfadiazin antibiyotiğinin kimyasal yapısı

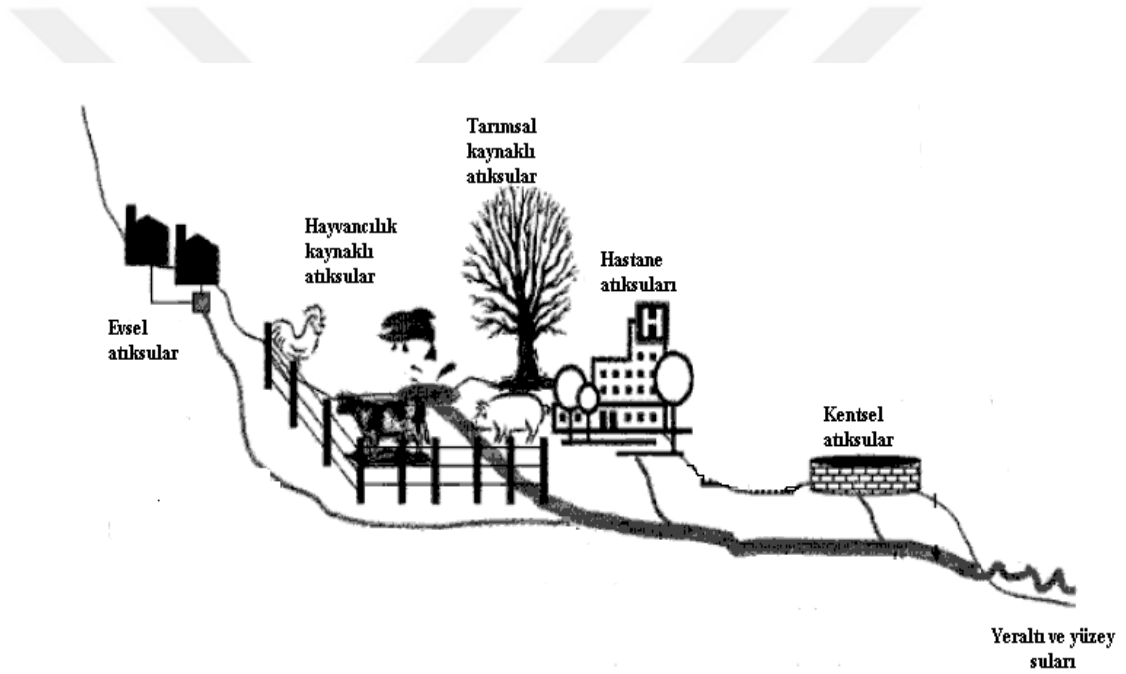
4-amino-N-pyrimidin- 2-yl-benzensülfonamid UIPAC adıyla da bilinen sülfadiazin antibiyotiğinin molekül formülü C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S olup, molekül ağırlığı 250.278 g/mol'dür [Kayaalp, 2001].

Sülfadiazin antibiyotiği piyasada bulunan birçok antibiyotiğin etken maddesi olup bu ilaçların isimleri lantrisol, neotrizine, sulfa-triple, sulfadiazine, sulfaloid, sulfonamides duplex, sulfose, terfonyl, triple sulfa, triple sulfas, triple sulfoiddir [Kayaalp, 2001].

## 2.2. ANTİBİYOTİK KALINTILARININ ÇEVRESEL ETKİLERİ

Antibiyotiklerin bir kısmı vücuttan tamamen parçalanarak atılırken, bir kısmı ise orta ve zayıf düzeyde parçalandıklarından dolayı tamamen bozulmadan vücuttan atılırlar [Kümmerer, 2008]. Bu yol ile çevreye atılan antibiyotikler kanalizasyon şebekesine girer ve atıksu arıtım tesislerine kadar ulaşır [Homem ve Santos, 2011].

İnsan ve hayvanlarda oluşan enfeksiyonlarının tedavisinde, tarım ve hayvancılıkta büyüme ajanı ve gübre olarak antibiyotiklerin kullanılması öncelikle toprağı kirletir, ardından akıntı ve süzüntü yolu ile yeraltı ve yerüstü sularına karışmasına neden olur [Martines, 2009]. Bir diğer antibiyotik kirlilik kaynağı ise son kullanım tarihi geçmiş ya da kullanılmamış antibiyotiklerin direkt olarak kanalizasyon şebekesine veya depolama alanlarına deşarj edilmesidir [Homem ve Santos, 2011]. Genel olarak mikrobiyolojik kirlilik olarak nitelendirilen hastane atıksuları, son zamanlarda antibiyotikler gibi ilaç kalıntıları bulundurması nedeniyle sucul çevre kirliliğinin önemli bir kaynağı olmaktadır [Souza, 2009]. Şekil 2.4'de çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları verilmiştir.

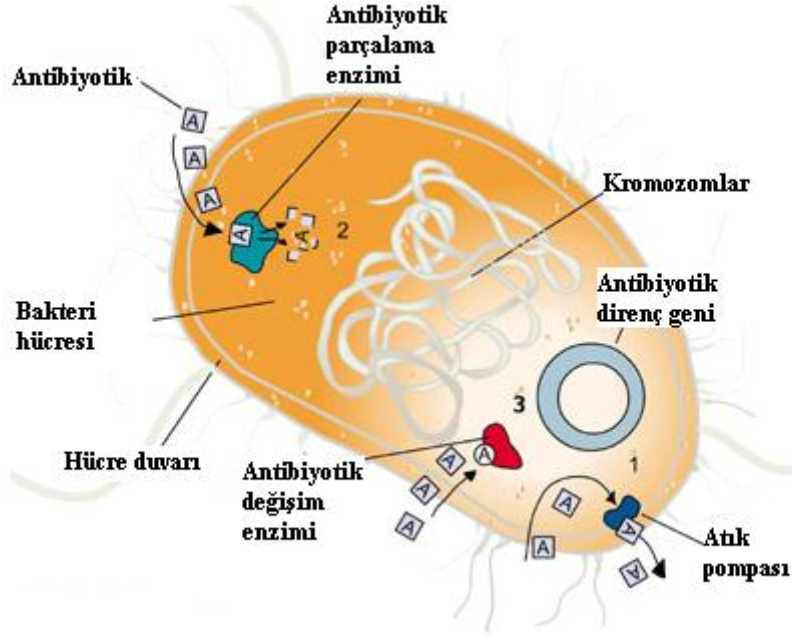


Şekil 2.4. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları [Rubert, 2008]

Antibiyotiklerin çevrede yüksek derişimde bulunması mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimde bulunması patojen ve patojen olmayan bakterilerin direnç kazanmasına neden olabilmektedir [Yalap ve Balcıoğlu, 2008]. Enfeksiyona neden olan bakterilerin zaman içerisinde antibiyotiklerden etkilenmemesi ya da az etkilenmesine direnç denir. Bakterin direnç gelişimi iki şekilde gerçekleşmektedir.

1. Patojen mikroorganizmanın, antibiyotiğin yeterli derişiminde bile kalıtsal olarak etkilenmemesi olarak ifade edilen doğal direnç.
2. Sonradan kazanılan direnç [Öztürk, 2002].

Şekil 2.5’de antibiyotik direncinin oluşum mekanizması görölmektedir.



Şekil 2.5. Antibiyotik direncinin oluşma mekanizması [Alaca, 2013]

### 2.3. LİTERATÜRDE ANTİBİYOTİK KALINTILARININ GİDERİM ÇALIŞMALARI

Dünya çapında sucul ortamda antibiyotik kalıntılarının tespit edilmesi biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtım yöntemlerinin su ve atıksulardan antibiyotik giderilmesinde etkisiz kaldığını göstermektedir. Bu nedenle antibiyotikler gibi ilaç kalıntılarının insan sağlığı ve çevre üzerinde oluşturduğu riskleri ortadan kaldırmak ve bu maddelerin suda oluşturduğu kirliliği önlemek amacıyla alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmektedir [Gartiser vd., 2007]. Literatürde antibiyotiklerin uzaklaştırılması ya da parçalanması için biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yönteminin dışında ileri oksidasyon prosesleri, adsorbsiyon, membran prosesleri ve

birkaç prosesin birlikte kullanıldığı kombine prosesler kullanılan başlıca proseslerdir [Homem ve Santos, 2011].

Dalmazio vd. (2007), tetrasiklin hidroklorür sulu çözeltisinin ozon ile degradasyonunu incelemiştir. Çalışmada, tetrasiklin hidroklorür sulu çözeltisi (200 mL,  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, pH = 3) içerisinde ozon bulunan hava akımıyla sürekli olarak kabarcıklandırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada, tetrasiklinin  $O_3$  ile çok kolay reaksiyon vererek parçalandığı HPLC, UV-Vis ve TOK analiziyle doğrulanmıştır.

Elmolla ve Chaudhuri (2010), yarı sentetik penisilin grubu antibiyotiklerden amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin antibiyotiklerinin sulu çözeltilerinin foto-Fenton prosesi ile degradasyonunu incelemiştir. Fenton prosesi demir iyonunun hidroksil radikalleri meydana getirmek üzere  $H_2O_2$  ile reaksiyonudur. Foto-Fenton prosesinde ise ortamda bulunan UV ışık hidroksil radikallerinin üretimini hızlandırdığından prosesin verimi de artmaktadır. Çalışmada  $H_2O_2/KOİ$  molar oranı,  $H_2O_2/Fe^{+2}$  molar oranı, pH ve ışık süresi işletim koşullarının antibiyotik degradasyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve optimum koşullar sırasıyla 104, 105 ve 103 mg/L amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin başlangıç derişimlerinde, 1:5  $H_2O_2/KOİ$  molar oranı, 20  $H_2O_2/Fe^{+2}$  molar oranı ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin antibiyotiklerinin degradasyonu bu koşullar altında 2 dakikanın sonunda tamamlanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ<sub>5</sub>) analizleri ile optimum koşullarda 50 dakika sonunda KOİ'nin 520 mg/L 'den 100 mg/L' ye düştüğü BOİ<sub>5</sub>'nin ise 0 mg/L 'den 40 mg/L'ye arttığı ve % 58,4 ÇOK gideriminin sağlandığı belirlenmiştir.

Rahardjo vd. (2011), ampisilin antibiyotiğinin doğal bentonit ve organo bentonit ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada Langmuir, Freundlich, Sips ve Toth izoterm modelleri kıyaslanmıştır. Yapılan kıyaslama sonucunda ampisilin antibiyotiğinin adsorpsiyon kinetiğine en uygun izoterm modelinin Toth izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Sentetik atıksudan ampisilin gideriminde doğal bentonit ve organo bentonit için % giderim değerleri %89,9 ve %100 iken, gerçek atıksudan ampisilin gideriminde doğal bentonit ve organo bentonit için giderim değerleri %59,3 ve %90,6 olarak bulunmuştur.

Ghauch vd. (2009), metalik iyon kullanarak iyon değişimi yöntemiyle ampisilin antibiyotiğini gidermiştir. Bu çalışmada 20 mg/L derişimde ampisilin 0,5 – 2 g/L aralığında ZVI veya FeO metalik iyonları ile giderimi araştırılmış, ara ürünleri belirlemek için LC – MS kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda yarı parçalanma süresi 60,3±3,1 dakika olarak bulunmuştur. NaCl varlığında ise parçalanma daha iyi olup, yarı parçalanma süresi 11,5±0,6 dakika olarak belirlenmiştir.

Emolla ve Chaudhuri (2010), yarı iletken foto-kataliz yöntemini kullanarak 105 mg/L ampisilin giderimi için pH 2 – 4 değerinde UV ışığı (6 W) 365 dalga boyunda, 0,2 – 2,0 g/L ZnO işletim koşullarında çalışmışlardır. Yarı iletken foto-kataliz yöntemi için Emolla ve Chaudhuri HPLC – DAD, KOİ, BOİ<sub>5</sub>, TOK, DO analitik yöntemlerini kullanmışlardır. Bu çalışma sonucunda KOİ ve ÇOK değerleri %23,9 ve %9,7 olarak elde edilmiştir. Kinetik çalışma yapılmış ve kinetik model olarak yalan birinci mertebe modeli uygulanarak reaksiyon hız sabiti 0,015 dk<sup>-1</sup> bulunmuştur.

Rozas vd. (2010), fenton ve foto-fenton proseslerini kullanarak ampisilin antibiyotiğinin giderimini araştırmıştır. 20 mg/L derişiminde ampisilin antibiyotiği için işletim koşulları; pH 2,3 – 5,7; 230 – 570 µM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 53 – 87 µM Fe<sup>2+</sup>, UV ışığı (20 W) 365 nm dalga boyu olarak uygulanmıştır. Rozas, analitik yöntem olarak HPLC – UV, KOİ ve TOK kullanmıştır. Bu çalışma sonucunda Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) yöntemi kullanılarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Fenton ve foto-fenton proseslerinin optimum çalışma koşulları yaklaşık aynı çıkmış ve pH 3,5, 400 µmol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 87 µmol/L Fe(II) olarak elde edilmiştir.

Garcia vd. (1998), metanol içerisinde çözünmüş olan ampisilin iyon katalizli degradasyonunu 20°C’de incelemişlerdir. Ampisilin veya metal iyonunun derişiminin artmasıyla, degradasyonun meydana geldiği gözlenmiştir. Degradasyonun oluşması ampisilin-metal kompleksinin 1:1 ve 2:1 oranına bağlı olduğu belirlenmiştir. Oluşan kompleksin reaksiyon kinetiği birinci mertebeden ve reaksiyon hız sabiti 3,87x10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

Garoma vd. (2010), ozon prosesi kullanarak sülfadiazin, sülfametizol, sülfametaksazol ve sülfatiazol antibiyotiklerini sentetik atıksudan giderimi üzerinde

çalışmıştır. Farklı ozon gazı ve bikarbonat iyonu derişimlerinde ve pH değerlerinde yarı-kesikli reaktörde deneyler yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda sulfonamid grubu antibiyotiklerinin gideriminde ozon prosesinin kullanılabilceği belirlenmiştir. Sulfonamid giderim hızının 8 mM bikarbonat iyonu derişimlerinde hızlı olduğu görülmekle birlikte, bikarbonat iyonu derişiminin artmasıyla sulfonamid giderim hızının düştüğu görülmüştür. pH değerinin 2,0'dan 10,0'a artışı sulfonamid giderim hızını da arttırmıştır.

Mohajerani vd. (2012), sulfadiazin antibiyotiğinin biyodegradasyonunu arttırmak için 7-L harici hava yollu döngülü sonofotoreaktör kullanmıştır. Optimum çalışma koşullarını belirlemek için başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve sulfadiazin derişimleri, pH, ultrases (US) gücü, hava akış hızı ve zaman bağımsız değişkenleri değiştirilerek kesikli sonofotoreaktörde deneyler yapılmıştır. 20 mg/L başlangıç sulfadiazin derişiminde yürütölen reaksiyonda 90 dakikadan sonra %72,5 TOK, 30 dakikadan sonra %93 sulfadiazin giderimi optimum koşulda ( $[H_2O_2]_0 = 700$  mg/L, US gücü = 65W, hava akış hızı = 2 L/min, ve pH = 5,1) sağlanmıştır. Deneyler sürekli çalışan sonofotoreaktörde de gerçekleştirilmiş ve farklı akış hızlarında deneyler yapılmıştır. Düşük akış hızlarında daha kısa reaksiyon süresi ve daha yüksek TOK giderimleri sağlanmıştır. 0,1 mL/min akış hızında yatışkın koşul durumu sağlanarak, %73 TOK giderimi elde edilmiştir. TOK giderim değerinin tahmininin modellenmesi için Yapay Sinir Ağı (ANN) kullanılmıştır.

Guo vd. (2012), sulfadiazin antibiyotiğinin gama ışınlanması ile degradasyonu ve giderim mekanizmasıyla farklı deney koşullarında çalışmalar yapmıştır. Asidik çözelti içerisinde yapılan deneylerde düşük sulfadiazin derişimlerinde giderimin çok iyi olduğu görölmüş olup, kinetik modelin yalancı birinci mertebeye uyduğu tespit edilmiştir. Gama ışınlanması sırasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fenton reaktantının eklenmesi sulfadiazin degradasyonunu olumlu etkilediği ancak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>OH eklenmesinin sulfadiazin degradasyon verimini düşürdüğu görölmüştür. Gama ışınlanması ile sulfadiazin degradasyonunda OH radikallerinin oksitleyici etkisinin olduğu ve sulfadiazin moleküllerinin direkt dekompozisyonunun meydana geldiği belirlenmiştir.

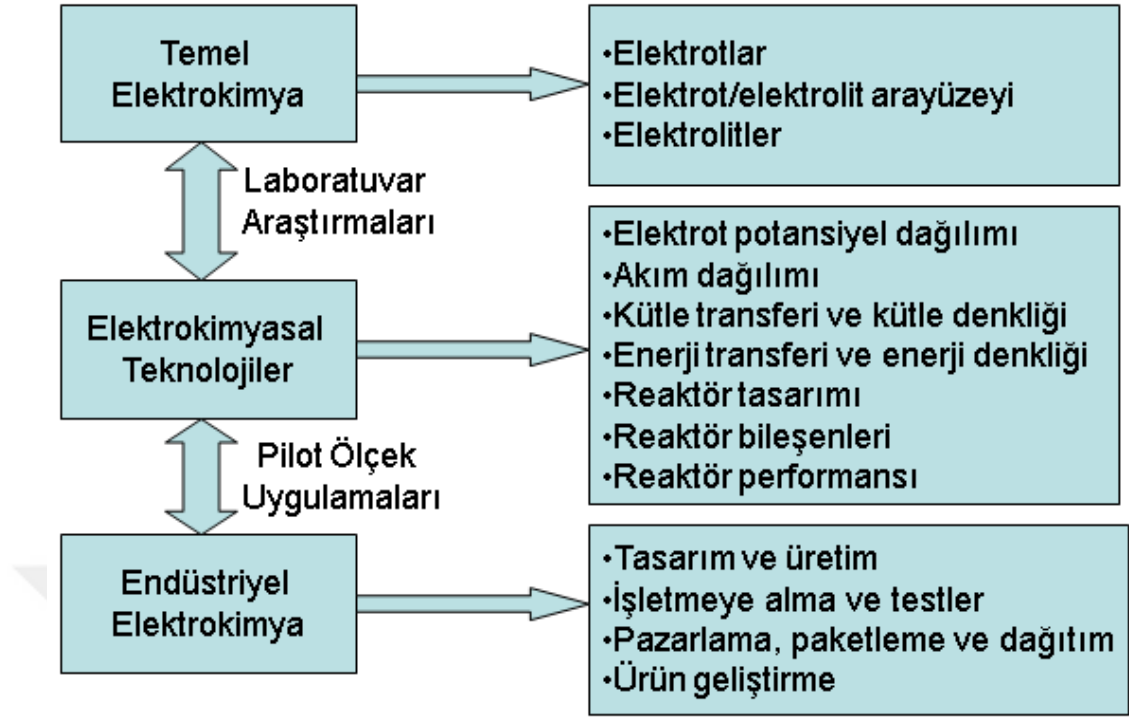
Wang vd. (2010), goetit ( $\alpha$ -FeOOH)-okzalit süspansiyonunu UV ışınlaması altında sülfadiazinin foto-degradasyonu amacıyla kullanmışlardır. Sülfadiazin antibiyotiği reaksiyon sırasında oluşan yüksek oksidasyon gücüne sahip hidroksil radikalleri tarafından degrade edilmiştir. pH ve başlangıç okzalik asit derişimi sülfadiazin degradasyonunu önemli ölçüde etkilemekle beraber, optimum çalışma koşulları 3,5 pH ve 400 mM oksalik asit derişimi olarak belirlenmiştir. Sülfadiazin degradasyonunun 5 farklı ara ürünü HPLC-MS, GC-MS ve IC cihazları kullanılarak tespit edilmiştir. Goetit ( $\alpha$ -FeOOH)-okzalit süspansiyonunu UV ışınlaması altında sülfadiazin antibiyotiğinin foto-degradasyonu sonucunda sülfadiazin antibiyotiğinin toksikolojik özelliklerinin azaldığı belirtilmiştir.

Gartiser vd. (2007), Zahn-Wellens testi ve CO<sub>2</sub> değişim testlerine dayanarak tasarladıkları bir sistemle 17 antibiyotik çeşidinin doğal yöntemlerle biodegrade edilebilirliğini incelemişlerdir. Araştırmacılar sadece Penisilin G antibiyotiğinin degradasyonunun 28 gün sonunda, teorik CO<sub>2</sub> miktarına göre % 78-87 oranına ulaştığı gözlemlenmiştir. Diğer antibiyotiklerden amoksisilin, imipenem ve nistatinin degradasyonunun % 20'nin üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

#### 2.4. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır [Reyes vd., 2006]. Elektrolitik cihazların tasarımı, karakterizasyonu ve çalışması elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanına girer. Bu alan kimya mühendisliğinin yeni bir kolu olarak görünse de malzeme teknolojisi ve yüzey bilimi gibi birçok disiplinle yakından ilişkilidir. Bir elektrokimya mühendisi, temel elektrokimya, endüstriyel elektrokimya ve elektrokimyasal teknolojiler olarak adlandırılan disiplinler arasındaki bağı tüm yönleriyle göz önünde bulundurabilmelidir [Brillas vd., 2003]. Şekil 2.6'da elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanları görülmektedir.



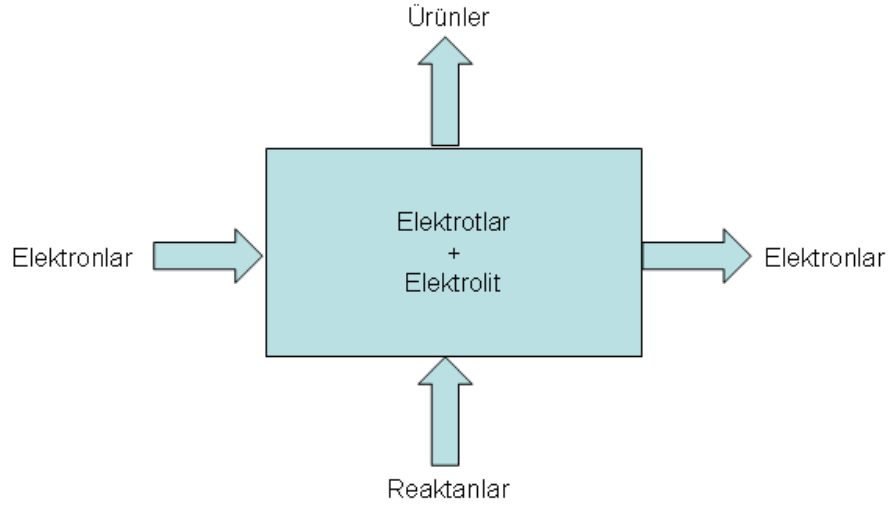


Şekil 2.6. Elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanları [Brillas vd., 2003]

Elektrokimya mühendisliği, kimya mühendisliği ve elektrokimyadan türeyen kavramların uygulanması noktasında ortaya çıkmaktadır. Elektrokimya mühendisliğinin teorisi temelde elektrokimyasal reaktörlere odaklanmaktadır [McLarnon vd., 1989].

#### 2.4.1. Elektrokimyasal Reaktörler

Elektrokimyasal proseslerin gerçekleştiği ekipmanlar elektrokimyasal reaktör olarak adlandırılır. Elektrokimyasal reaktörler en az iki elektrot, elektroliti yerleştirmek için bir gerekli hacim, reaktanlar için girişler ve ürünler için çıkışlar içeren bir sistemdir. Bir elektrokimyasal reaktörün performansı reaktör bileşenleri ile malzemelerinin uygun seçimine ve iyi bir hücre tasarımına bağlıdır [McLarnon vd., 1989]. Şekil 2.7'de elektrokimyasal prosesin temel girdi ve çıktıları bulunmaktadır.



Şekil 2.7. Elektrokimyasal proses [Mclarnon vd., 1989]

Modern toplumların gelişmesinde elektrokimyasal reaktörler çok önemli yere sahiptir. Elektriğin yaygın kullanımı ve yeni teknolojilerin uygulanmasındaki artış elektrokimyasal reaktörlerin uygulanmasında, tipinde ve sayısında büyük artışa neden olmuştur. Elektrokimyasal reaktörlerin metal ve kimyasal madde üretme, taşınabilir ve sabit güç kaynakları, metal kaplama, korozyon kontrolü, çevresel saflaştırma, sensörler ve tıbbi cihazlar gibi geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Elektrokimyasal proseslerde meydana gelen gelişmeler gelecekte elektrokimyasal reaktörlerin birçok yeni uygulama alanına sahip olacağını göstermektedir [Mclarnon vd., 1989].

#### 2.4.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Elektrokimyasal reaksiyon, genellikle metal, karbon veya yarıiletken bir anottan ya da bir anoda yük transferini içeren heterojen bir kimyasal olaydır. Yük transferi katodik prosesle olabileceği gibi anodik prosesle de olabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katotun birlikte bulunduğu elektrokimyasal hücrede gerçekleşir. Hücrede net pozitif ve net negatif yüklerin birikimi olmamalı, katotdaki indirgenme miktarı ile anotdaki yükseltgenme miktarı birbirine eşit olmalıdır. Elektrolizin meydana gelebilmesi için elektronların birbirine bağlanmış iki elektrot arasındaki harici elektrik devresinden geçerek anottan katoda doğru akması

gerekir. Elektrotların yüzeyi üzerinden ve dış devreden geçen elektronların eşitliği elektrot reaksiyonları ve elektroliz hücresini anlamak için yol gösterici niteliktedir. i akımı elektronların dış devreden hareket hızıdır; aynı zamanda elektrot reaksiyonlarının hızı ve hücre içindeki genel kimyasal değişimin bir ölçüsüdür [Brillas vd., 2003].

Elektrokimyasal hücre tasarımında aşağıdaki bileşenlerin seçimi önemlidir:

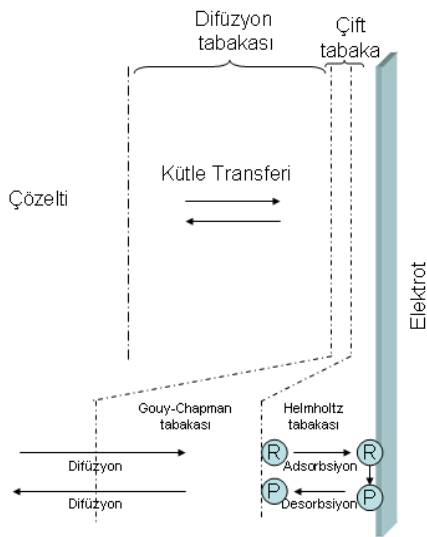
1. Elektrotun boyut, şekil ve gözeneklilik gibi özelliklerinin tasarımı
2. Elektrolitin bileşimi, miktarı ve akış özellikleri
3. Hücresinin boyutu, sıcaklığı ve basıncı [Mclarnon vd., 1989]

Elektrotlarla ilgili olarak karşılaşılan problemlerin temelinde akım dağılımı, gaz kabarcığı oluşumu ve kütle aktarımı söz konusudur.

#### 2.4.2.1. Elektrot Reaksiyonları

Elektrot prosesleri katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen heterojen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıdır. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi elektrot reaksiyonları 3 aşamada gerçekleşir:

- i. Çözeltiden arayüze reaktanların difüzyonu
- ii. Elektrotta bir yüzey reaksiyonu
- iii. Ürünlerin arayüzeyden çözeltiliye difüzyonu.

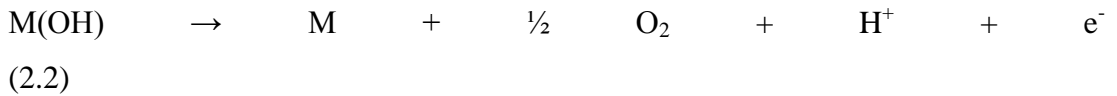
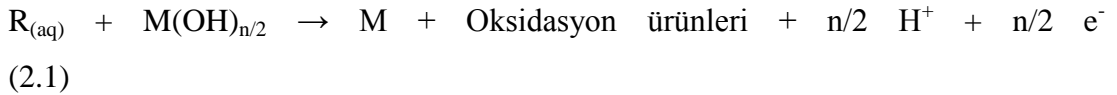


Şekil 2.8. Elektrot yüzeyinde elektrot reaksiyonlarının gerçekleşme aşamaları [Mclarnon vd., 1989]

Reaktanlar oluşan difüzyon tabakasından geçerek Helmholtz düzlemine ulaşırlar. Ardından elektrot yüzeyinde meydana gelen çeşitli etkileşimler sonucunda reaktanlar ürüne dönüşür. Son olarak oluşan ürünler desorbe olarak elektrottan uzaklaşır [Mclarnon vd., 1989].

Spesifik elektrot yüzey alanı,  $a$ , elektrokimya mühendisliğinde elektrot yüzeyinin elektrokimyasal reaktör hacmine oranı olarak tanımlanır. Bu değer genel hücre tasarımına karar verme aşamasında oldukça önemlidir.  $a$  değerinin artması akım yoğunluğunu düşürür, buna bağlı olarak ortalama potansiyel farkı düşer. Diğer taraftan üretim verimini artırmak için reaktör hacmini artırmak gerekir, ancak bu durumda da  $a$  değeri düşer. Sonuç olarak elektrokimyasal prosesi ekonomik açıdan uygulanabilir kılmak için  $a$  değerinin seçimine dikkat etmek gerekmektedir [Mclarnon vd., 1989].

Hidroksil radikali, flor gazından sonra en kuvvetli oksitleyici özellik taşımaktadır. Elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikallerinin organik maddeyle reaksiyonu (Eşitlik 2.1) ile bu radikallerin oksijene anodik dönüşüm (Eşitlik 2.2) reaksiyonu rekabet halindedir [Comninellis ve Chen, 2010].



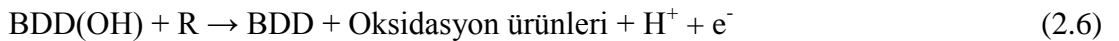
Elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikallerinin aktivitesi (Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2' de verilen reaksiyonların oranı) elektrot yüzeyiyle olan etkileşimlerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Genel kural olarak etkileşimin zayıf olması oksijen dönüşüm reaksiyonunun elektrokimyasal aktivitesini düşürür ve organik maddenin oksidasyonu yönünde kimyasal reaktivitesinin artmasına neden olur. Bu yaklaşıma dayanarak farklı anot materyalleri oksidasyon güçlerine göre sınıflandırılabilir [Comninellis ve Chen, 2010].

Karbonun farklı allotroplarından birisi olan elmas  $sp^3$  hibritleşmesine ve tetrahedral yapıya sahip olduğundan kimyasal olarak inert ve çok sert bir malzemedir. Doğal elmasın direnci çok yüksektir ve ancak bor ile doplanırsa iletken hale gelir [Dursun vd., 2010].

Bor doplanmış elmas (BDD) anot yüksek oksidasyon gücü olan bir elektrottur. BDD-hidroksil radikalleri etkileşimi oldukça zayıftır, yani  $OH^\cdot$  radikalleri yarı serbest gibi düşünülebilir. Yarı serbest radikaller oldukça reaktiftir ve organik maddelerin mineralizasyonunu sağlarlar. Ayrıca BDD anot oksijen dönüşüm reaksiyonu için yüksek aşırı potansiyele sahiptir. Yüksek aşırı potansiyel zayıf BDD-hidroksil radikali etkileşimiyle yakından ilişkilidir ve bu zayıf etkileşim elektrot yüzeyi yakınlarında çoğunlukla BDD üzerinde okside olan  $H_2O_2$  üretimine neden olur [Cominellis ve Chen, 2010]. Eşitlik 2.3-2.4'de  $H_2O_2$  üretim ve tüketim reaksiyonları bulunmaktadır.



BDD anot üzerinde organik maddelerin mineralizasyonunun kinetik modeli elektroliz ortamında elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri temelinde incelenebilir. Hidroksil radikalleri hem organik madde oksidasyonu ana reaksiyonu için hem de oksijen dönüşümü yan reaksiyonu için ara üründür. Eşitlik 2.5-2.7'de BDD elektrot üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar verilmiştir.



Bu reaksiyon basamaklarına göre aşağıdaki varsayımlara dayanan bir kinetik model önerilebilir:

1. Organik madde elektrot yüzeyine adsorplanmamaktadır.
2. Bütün organik maddeler aynı difüzyon katsayısına sahiptir.
3. Organik maddelerin elektrokimyasal mineralizasyonunun hızlı bir reaksiyon olduğu ve anot yüzeyine kütle transferiyle kontrol edildiği kabul edilir [Comninellis ve Chen, 2010].

Bu şartlarda limit akım yoğunluğu verilen hidrodinamik koşullar altında Eşitlik 2.8 yazılabilir:

$$i_{lim}^0 = n \cdot F \cdot k_m \cdot C_{org}^0 \quad (2.8)$$

Denklemden  $i_{lim}$  limit akım yoğunluğunu ( $A/m^2$ ),  $n$  organik maddenin mineralizasyonu için gerekli olan elektron sayısını,  $F$  Faraday sabitini,  $k_m$  kütle transfer katsayısını ( $m/s$ ),  $C_{org}$  organik maddenin çözeltideki derişimini ( $mol/m^3$ ) belirtmektedir. Elektroliz prosesi için karakteristik bir parametre olan  $\alpha$  Eşitlik 2.9 ile bulunur.

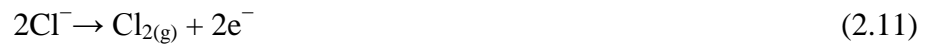
$$\alpha = i/i_{lim}^0 \quad (2.9)$$

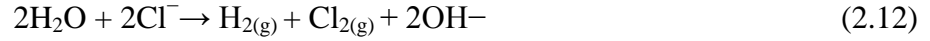
Eşitlik 2.9'da  $i_{lim}^0$  başlangıç limit akım yoğunluğunu belirtmektedir.

Galvanostatik koşullar altında çalışıldığında  $\alpha$  sabittir ve iki farklı işletim rejimini tanımlamaya olanak sağlar.  $\alpha < 1$  olduğunda elektroliz uygulanan akım kontrollüdür,  $\alpha > 1$  olduğunda ise kütle transferi kontrollüdür [Comninellis ve Chen, 2010].

#### 2.4.2.2. Elektrolit Reaksiyonları

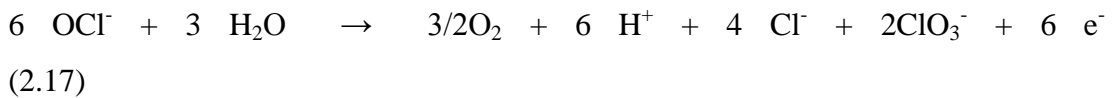
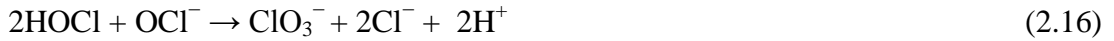
Sulu NaCl elektrolitinin iki inert elektrot arasındaki elektrolizi, elektrolit anyonunun yükseltgendiği fakat kationunun indirgenmediği elektroliz türüne bir örnektir. Elektroliz sırasında anottaki ve katottaki yarı tepkime ile toplam tepkime Eşitlik 2.10, Eşitlik 2.11 ve Eşitlik 2.12 ile verilen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşir.





Katotta öncelikle su molekülleri indirgenir; su moleküllerinin elektron alma eğilimlerinin daha yüksek olması nedeniyle sodyum iyonu çözeltide değişime uğramaz [Reyes vd., 2006].

NaCl elektroliti varlığında elektrokimyasal degradasyon yarı aktif klor gazı üretimiyle dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Eşitlik 2.13 ile aşırı miktarda üretilen klor gazı tersinir bir elektroliz reaksiyonu ile Eşitlik 2.14'e göre iyonlaşarak hipoklorik asit oluşur. Hipoklorik asitin Eşitlik 2.13'e göre iyonlaşmasıyla oluşan hipoklorit Eşitlik 2.15 ve 2.16'ya göre harcanırken, çok kuvvetli bir oksitleyici olan hipoklorik asit atıksu içinde bulunan bileşenlerin oksidasyonunu sağlar [Muruganatan vd., 2008; Kapalka vd., 2010].



#### 2.4.3. Faraday Yasaları ve Elektrokimyasal Parametreler

Elektrik ve kimyasal değişim arasındaki nicel ilişki 1832 yılında M. Faraday tarafından bulunmuştur [Reyes vd., 2006]. Faraday'ın birinci yasasına göre, bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişim miktarı, yani ara yüzeyde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı, çözeltiden geçen elektrik yükü miktarı ile doğru orantılıdır (Eşitlik 2.18) [Zeren, 1990].

$$w \propto Q = i \cdot t \quad (2.18)$$

Faraday'ın ikinci yasasına göre, aynı elektrik yük miktarının etkisiyle ara yüzeyde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı o maddenin eşdeğer kütlesiyle orantılıdır [Zeren, 1990].

$$w \propto w_a \quad (2.19)$$

$$w = i \cdot t \cdot \frac{w_a}{F} = Q \frac{w_a}{F} \quad (2.20)$$

$$w_a = i \cdot t \cdot \frac{w_a}{F} \quad (2.21)$$

$$F = i \cdot t = Q \quad (2.22)$$

Akım verimi, kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu için elektroliz sırasında geçen elektriksel yüke dayanır ve elektrokimyasal sistemin verimini ölçmek için en önemli parametrelerden birisidir [Choi vd., 2008].

Akım verimi, elektrokimyasal oksidasyon için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) temelinde Eşitlik 2.23'deki gibi hesaplanabilir [Comninellis vd., 2007].

$$\text{Akım Verimi} = \frac{(KOİ_t - KOİ_{t+\Delta t}) \cdot F \cdot V}{8 \cdot i \cdot \Delta t} \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23'de t ve Δt zamanı (saniye), KOİ<sub>t+Δt</sub> ve KOİ<sub>t</sub> sırasıyla t+Δt ve t zamanlarındaki kimyasal oksijen ihtiyacını (g/L), i akım şiddetini (A), F Faraday sabitini (96485 C/mol), V elektrolit hacmini (L) belirtmektedir.

Oksidasyon süresince akım yoğunluğunun ortalama değerini veren elektrokimyasal oksijen endeksi (EOE) ve elektrokimyasal oksijen ihtiyacı (EOİ) sırasıyla Eşitlik 2.24 ve 2.25'e göre hesaplanır [Comninellis vd., 2009].

$$EOE = \frac{\int \text{Akım Verimi} dt}{\tau} \quad (2.24)$$



$$EOİ = \frac{8.EOE.i.\tau}{F.m}$$

(2.25)

Eşitlik 2.24 ve 2.25’de,  $\tau$  reaktörde alıkonma süresini (saat), m elektrolit içindeki kirleticinin kütlesini (g) belirtmektedir.

KOİ giderimi için ortalama enerji tüketimleri Eşitlik 2.26 kullanılarak hesaplanır [Körbahti vd., 2011].

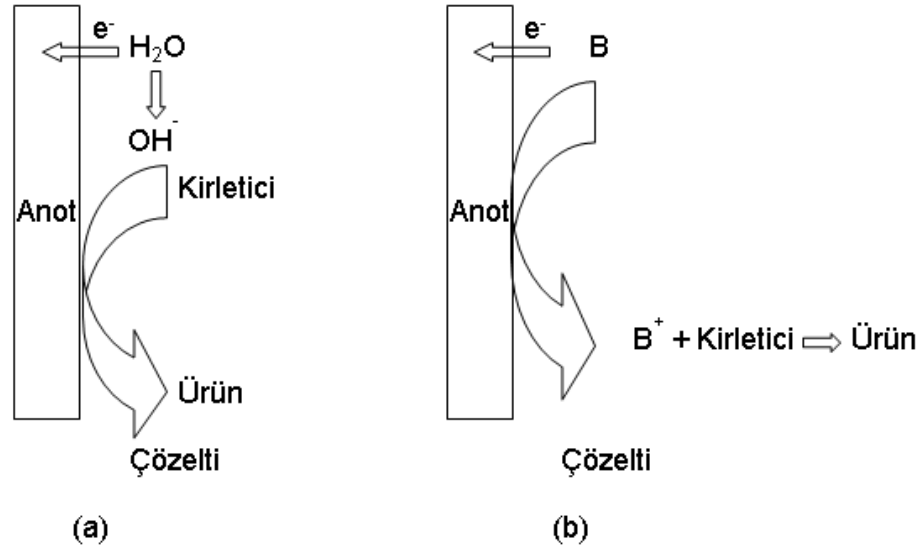
$$E_{KOİ\ Giderimi} = \frac{i.V_m.\Delta t}{(KOİ_0 - KOİ_t).V_R}$$

(2.26)

Eşitlik 2.26’da, i ortamdan geçen akımı(A),  $V_m$  ortalama potansiyel farkı(V) ve  $V_R$  net reaksiyon hacmini (L) belirtmektedir.

## 2.5. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

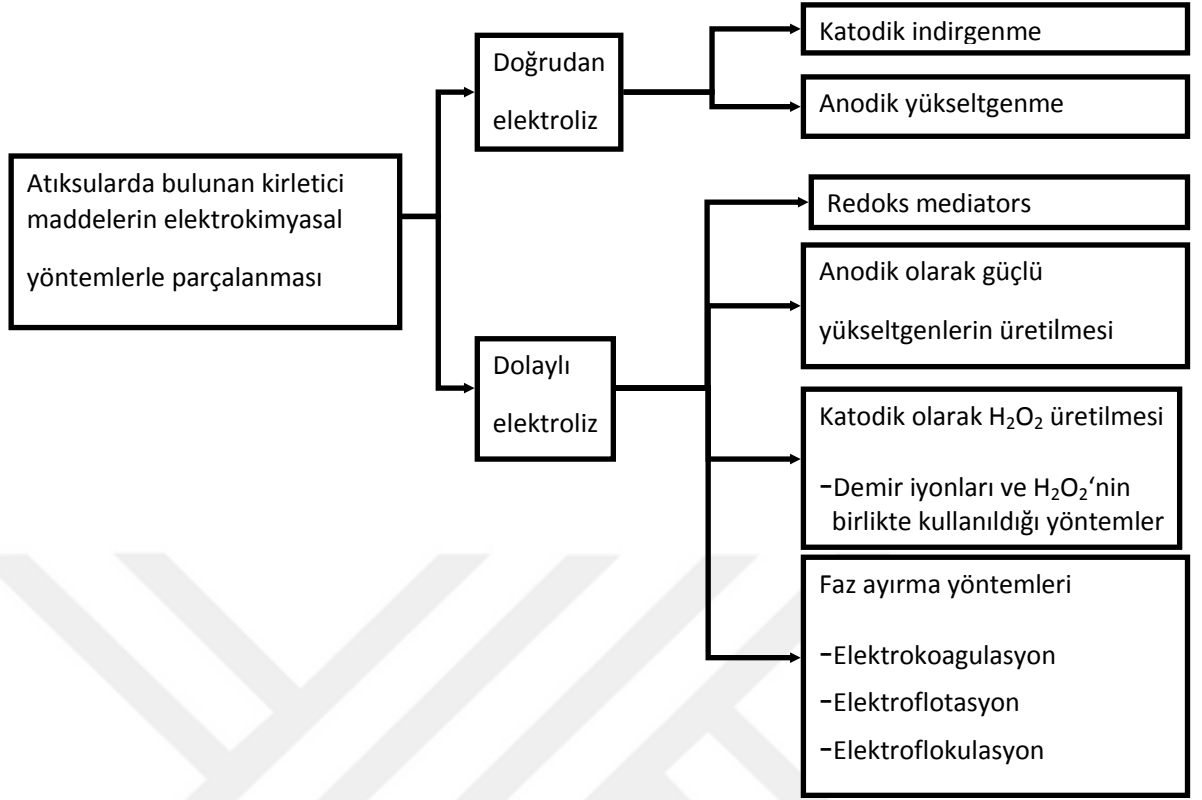
Antibiyotik içeren atıksular yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve düşük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) derişimine sahip atıksulardır [Elmolla ve Chaudhuri, 2010]. Antibiyotikler ile kirletilen sular, antibakteriyal özelliklerinden dolayı biyolojik arıtım yöntemleri ile etkili bir şekilde ayrıştırılamamaktadır [Gartiser vd., 2007; Reyes vd., 2006]. Son yıllarda özellikle organik kirleticilerin parçalanmasında ileri oksidasyon yöntemlerinden birisi olan elektrokimyasal arıtım yöntemleri uygulanmakta ve geliştirilmektedir [Brillas vd., 2003]. Elektrokimyasal oksidasyon, degradasyona dirençli kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlamaktadır [Elmolla ve Chaudhuri, 2010].



Şekil 2.9. Organik kirleticilerin (a) doğrudan ve (b) dolaylı oksidasyonla giderimi [Tarr, 2003]

Elektrokimyasal oksidasyon kirletici üzerinden ya da kirletici üzerine elektron transferiyle doğrudan veya çözelti içinde elektrokimyasal olarak oluşan oksidasyon ajanlarıyla kirleticinin reaksiyonu sonucu dolaylı olarak gerçekleşebilir [Guinea vd., 2009]. Doğrudan oksidasyon prosesinde kirleticiler ilk olarak anot yüzeyinde adsorplanır ve anodik elektron transferiyle kirleticinin giderimi sağlanır. Dolaylı oksidasyonda hidroksil radikali, ozon, hidrojen peroksit, hipoklorit, klor gibi güçlü oksitleyiciler elektrokimyasal olarak üretilirler ve kirleticilerin giderimi üretilen oksitleyicilerle reaksiyonu sonucunda sağlanır [Rajkumar ve Palanivelu, 2004]. Şekil 2.9 kirleticinin doğrudan ve dolaylı elektrolizini göstermektedir.

Doğrudan elektroliz prosesinde katodik indirgenme ve anodik yükseltgenme gerçekleşmektedir ancak birçok elektrokimyasal proses dolaylı elektroliz yolu ile gerçekleşmektedir [Guinea vd., 2009]. Sulu çözeltilerdeki organik kirleticilerin parçalanmasında uygulanan elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması [Tarr, 2003]

## 2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Cevap yüzey yöntemi araştırmacılar tarafından bilimsel veya mühendislik prosesleri ile ilgili problemleri çözmek için kullanılan matematiksel ve istatistiksel bir yöntemdir. Cevap yüzey yöntemi öncelikli olarak araştırmacının sistem veya prosesin mekanizmasını anlamasını amaçlamaz; daha çok optimum işletim parametrelerini belirlemeyi ya da belirli işletim parametrelerinde bağımsız değişkenler (faktörler) için uygun bir çalışma bölgesini belirlemeyi amaçlar [Körbahti ve Tanyolaç, 2008].

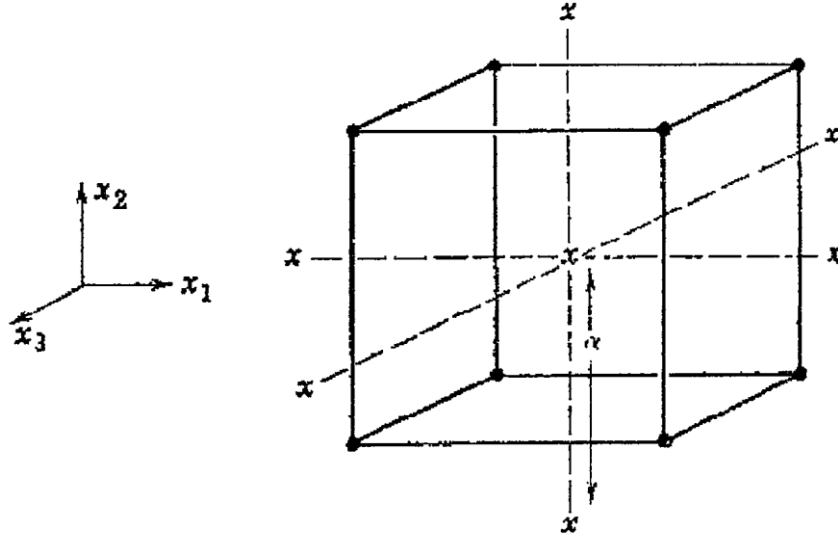
Cevap yüzey yönteminin en geniş uygulama alanları, girdi değişkenlerinin ürünün veya prosesin karakteristik özelliklerini veya ölçümün performansını etkilediği durumlardır. Ölçümün performansı veya prosesin karakteristik özelliği cevap olarak adlandırılırken; bağımsız değişkenler olarak tanımlanan ve araştırmacının kontrolünde olan girdi değişkenlerinin seviyelerinin değişiminden

etkilenen değerler, cevap değişkeni olarak adlandırılır. Bazı proseslerde girdi değişkenleri ile cevap arasındaki ilişki bilinirken, bazı proseslerde bu ilişkinin gerçek yapısı bilinmez. Bu durumda girdi değişkenleri ve cevap yüzeyi arasındaki ilişki genellikle birinci veya ikinci dereceden bir polinom modeli ile ifade edilir [Myers ve Montgomery, 2002]. Eşitlik 2.27 ikinci dereceden bir modeli ifade etmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.27)$$

Cevap yüzey yönteminin amacı uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde ederek prosesin gelecekteki cevabını tahmin eden ve en iyi cevabı veren optimum değerleri belirlemektir. Optimizasyon aşamasında cevabı maksimize eden  $x_1, x_2, \dots, x_k$  değerleri belirlenir [Körbahti, 2003].

Cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken tasarımı ve D-optimal tasarım olmak üzere farklı faktöriyel tasarımları kapsar [Wu vd., 2012]. Merkezi kompozit tasarım ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modelinin oluşturulmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. k bağımsız değişken sayısı olmak üzere merkezi kompozit tasarım  $2k$  sayıda faktöriyel deneme ile  $2k$  sayıda aksel nokta kombinasyonundan oluşur ve tasarım  $nc$  sayıda merkez nokta içerir. Bu modelde yer alan faktörlerin en az 3 seviyede olması gereklidir. Oluşturulan ikinci derece modelin ana etkileri ve birinci derece etkileri  $2k$  denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilir ve aksel noktalar yardımıyla modeldeki karesel terimler tahmin edilir. Şekil 2.11, merkezi kompozit tasarım bileşenlerini ve aksellere yerleşimlerini göstermektedir [Kul, 2004].



Şekil 2.11. Üç faktörlü merkezi kompozit deney tasarımı [Kul, 2004]

Eşitlik 2.28 ve 2.29'da bağımsız değişkenlerin sayısına bağlı olarak gerekli modelin oluşturulabilmesi için kaç tane deneyin yapılacağı belirtilmiştir. Bu eşitliklerde N deney sayısını, k bağımsız değişken sayısını,  $n_c$  ise merkezdeki deney sayısını göstermektedir [Kul, 2004].

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad k \leq 5 \quad (2.28)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n_c \quad k > 5 \quad (2.29)$$

Cevap yüzey yönteminin bazı uygulamalarında birden fazla cevap değişkeninin optimizasyonu gerekebilir veya cevap değişkenlerinin sınır değerlerinin içinde faktörlerin düzeyleri araştırılıyor olabilir. Optimizasyon için uygulanan amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu maksimize veya minimize edilebilir, hedef gösterilerek, kısıtlama getirilerek veya istenen değerler arasında hesaplanabilir. Her parametre için alt ve üst sınırlar belirlenerek, her amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun büyüklüğü belli bir ağırlık oranı atanarak ayarlanabilir. Ağırlık oranı programlayıcının öngörüsüne bağlı olarak ne derecede modele katılacağı konusunda algoritmaya verilen değerdir. Genellikle üç artı (+++) ile belirlenen amaçlar, çok önemli amaçlar için beş artı (+++++) olarak değiştirilir ve amaçların önem sırası belirlenir. Değişkenlerin birbirlerine önem bakımından

üstünlükleri farklı olduğundan değişkenlerin biri veya daha fazlası minimize veya maksimize edilerek istenilen en verimli optimum koşulların elde edilmesi sağlanır [Körbahti, 2003; Design Expert, 2011].



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. DENEYLERİN PLANLANMASI

Bu çalışmada ampisilin (AMP) ve sülfadiazin (SDZ) antibiyotiklerinin bor doplanmış elmas (BDD) elektrotlar kullanılarak kesikli sistemde elektrokimyasal degradasyonunun araştırılması amaçlanmıştır. Deney tasarımı, Design-Expert® 9.0 yazılımı kullanılarak cevap yüzey yönteminin uygulandığı merkezi kompozit tasarım (CCD) için yapılmıştır. İkinci dereceden tasarımlar için yaygın olarak kullanılan merkezi kompozit tasarım (CCD) yapılırken dört bağımsız değişken için -2 ile +2 arasında beş seviye kodlanmıştır. Bağımsız değişkenler deneysel çalışması yapılan her iki antibiyotik için de aynı olup ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi 200-1000 mg/L, akım yoğunluğu 4-20 mA/cm<sup>2</sup>, elektrolit derişimi 0-8 g/L, reaksiyon sıcaklığı 25-45°C aralıklarında belirlenmiştir. Çizelge 3.1’de bağımsız değişkenler ve kodlanmış değişkenler verilmiştir.

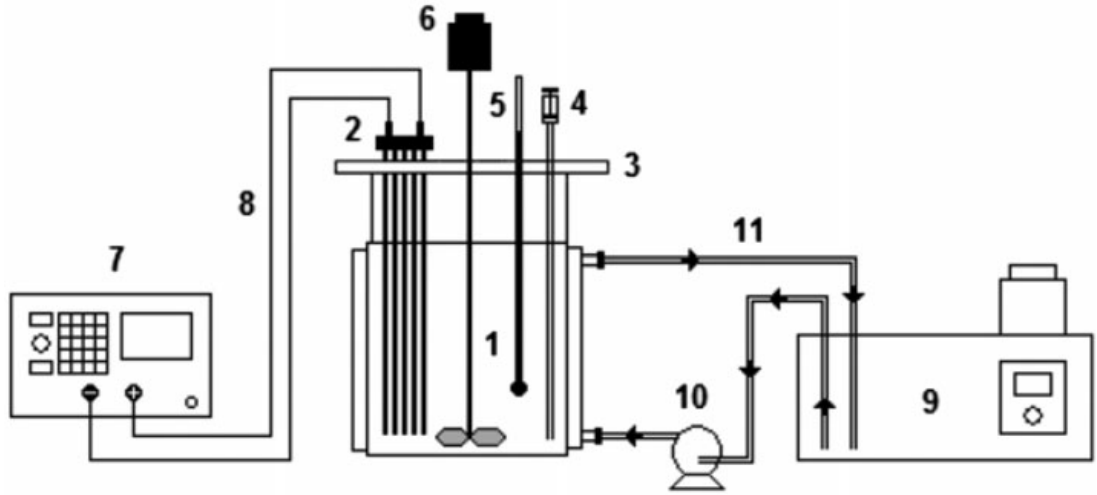
Çizelge 3.1. Deney Tasarımı

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Değişkenler				
	-2	-1	0	+1	+2
$x_1$ Antibiyotik derişimi (mg/L)	200	400	600	800	1000
$x_2$ Elektrolit derişimi (g/L)	0	2	4	6	8
$x_3$ Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	4	8	12	16	20
$x_4$ Reaksiyon sıcaklığı (°C)	25	30	35	40	45

#### 3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR SİSTEMİ

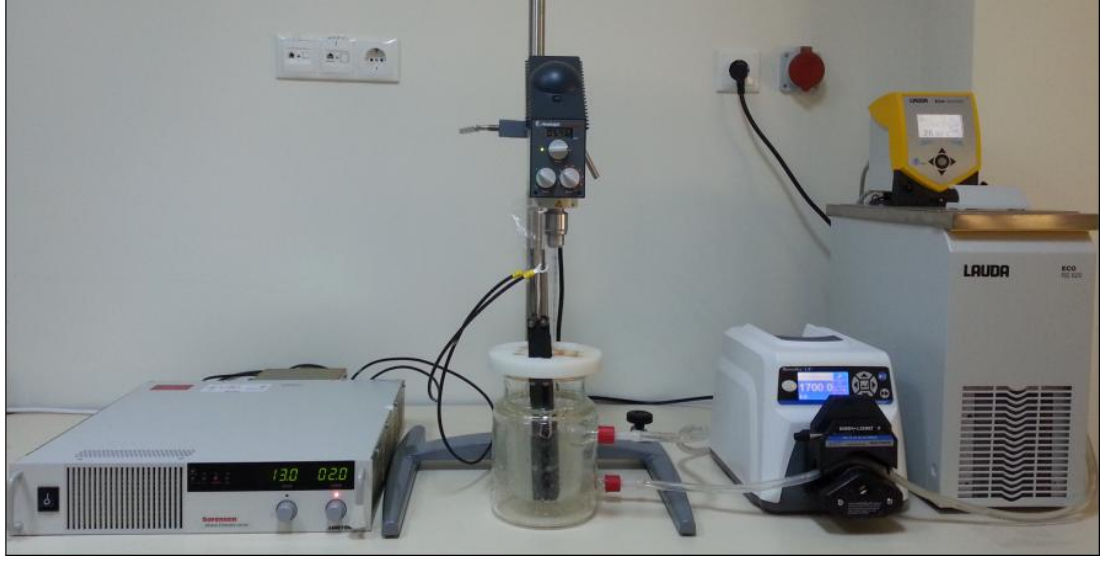
Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal degradasyonu kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde incelenmiştir. DURAN® camdan yapılan Rettberg marka ısıtma/soğutma ceketli kesikli elektrokimyasal reaktör toplam 1000 mL hacime sahip olup, net reaksiyon hacmi 600 mL’dir. Laboratuvarımızda tasarlanan Delrin® reaktör kapağı üzerine

2,6x10 cm boyutlarında 5 adet paralel levhadan oluşan Nb/BDD (CONDIAS) elektrot yerleştirilmiştir. BDD elektrot anot ve katot olarak kullanılmıştır. Heidolph marka RZR 2021 model mekanik karıştırıcı 500 rpm’de çalıştırılarak 4 cm çaplı cam karıştırıcı ile reaksiyon ortamının homojenizasyonu sağlanmıştır. Reaktördeki sıcaklık kontrolü, sıcaklığı programlanabilir Lauda marka Eco Re 620 model kriyostatik su banyosunda bulunan akışkanın Cole Parmer marka Masterflex L/S model peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaştırılması ile sağlanmıştır. Akım, Ametek Sorensen marka XFR 60-46 model programlanabilir voltaj/akım kontrollü doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Analizler için reaksiyon süresince belirli aralıklarda reaktörden 5 mL hacminde örnekler alınmıştır. Şekil 3.1’de kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi, Şekil 3.2’de kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi şematik görünümü: (1) kesikli elektrokimyasal reaktör, (2) BDD elektrot, (3) Delrin® reaktör kapağı, (4) örnek alma enjektörü, (5) termometre, (6) mekanik karıştırıcı, (7) programlanabilir DC güç kaynağı, (8) elektrot bağlantı kabloları, (9) Isıtmalı/soğutmalı su banyosu, (10) peristaltik pompa, (11) Isıtma/soğutma akışkanı beslemesi





Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi

### 3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada beta-laktam grubu antibiyotiği olan ampisilin sodyum tuzu Sigma Aldrich, sulfonamid grubu antibiyotiği olan sulfadiazin sodyum tuzu Fluka firmasından yüksek saflıkta sağlanmıştır. Elektrolit olarak kullanılan sodyum klorür, kimyasal oksijen ihtiyacının belirlenmesinde ortamda bulunan fazla Cl<sup>-</sup> iyonunu bağlamak için kullanılan civa(II) sulfat, HPLC analizlerinde mobil fazları oluşturmak amacıyla kullanılan amonyum dihidrojen fosfat, fosforik asit ve asetonitril Merck firmasından yüksek saflıkta sağlanmıştır. KOİ analizlerinde 25-1500 mg/L aralığında ölçüm yapabilen Merck Spectroquant<sup>®</sup> marka 14541 kodlu test kitleri kullanılmıştır. Ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin sulu çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan saf su, GFL-2008 saf su cihazı ve Millipore Simplicity<sup>®</sup> UV ultra saf su sistemi ile laboratuvarımızda üretilmiştir (iletkenlik: 18.2 MΩ.cm@25°C, TOK < 5 ppb).

### 3.4. ANALİZLER

Analizler standart yöntemler uygulanarak yapılmıştır [APHA, 1999]. Reaksiyon ortamından belirli zaman aralıklarında alınan 5 mL'lik örneklerin pH analizleri Inolab marka WTW720 model pH metre ile yapılmıştır. Kimyasal oksijen

ihtiyacı (KOİ) analizleri için 3 mL örnek kullanılarak Merck marka Spectroquant® 420 model termoreaktör ile Merck marka Nova 60 model su/atıksu spektrofotometresi kullanılmıştır. HPLC analizleri ise Shimadzu Prominence LC-20 AD sıvı kromatografisi cihazı ile 1,7 mL örnek kullanılarak yapılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizlerinde organik maddeler potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) çözeltisi ile gümüş sülfat ( $Ag_2SO_4$ ) katalizörü varlığında oksitlenir. Reaksiyon ortamında bulunan  $Cl^-$  iyonlarının  $Ag_2SO_4$  ile girişimde bulunmaması için KOİ analizi yapılan örnekler literatürde tanımlandığı gibi  $HgSO_4$  eklenerek fazla miktarda bulunan  $Cl^-$  iyonlarının tutulması sağlanmıştır [Baumann, 1974; Burns ve Marshall, 1965].  $HgSO_4$  eklenen KOİ kitleri 10 dakika boyunca Vortex karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine 3 mL örnek eklenmiştir. KOİ kitleri  $148^\circ C$ 'de termoreaktörde 2 saat süresince bekletilmiştir.

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri SIL20-A otomatik örnekleyici (auto sampler), CBM-20Alite sistem kontrol edici, LC-20 AD gradyen pompa, DGU-20A5 gaz giderici ünitesi (degasser), CTO-20A kolon fırını ve SPD-20A UV/Vis dedektör bulunan Shimadzu Prominence LC-20 AD sıvı kromatografi cihazında Inertsil ODS-3 (5  $\mu m$ , 4.6 x 250 mm) kolon kullanılarak yapılmıştır. Ampisilin ve sulfadiazin için HPLC analiz koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ampisilin ve Sulfadiazin HPLC analiz koşulları

HPLC Analiz Koşulları	Ampisilin	Sulfadiazin
Akış hızı (mL/min)	1.0	1.5
Mobil faz A	Asetonitril	%0.01 fosforik asit içeren asetonitril
Mobil faz B	Sodyum fosfat tamponu	Su
Mobil faz oranı (A:B)	80:20	20:80
Enjeksiyon hacmi ( $\mu L$ )	20	5
Dalgaboyu (nm)	210	270
Kolon sıcaklığı ( $^\circ C$ )	40	35

#### **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Ampisilin ve sulfadiazin antibiyotikleri kullanılarak yapılan elektrokimyasal degradasyon çalışmasında antibiyotik başlangıç derişimi (200-1000 mg/L), elektrolit derişimi (0-8 g/L), akım yoğunluğu (4-20 mA/cm<sup>2</sup>) ve reaksiyon sıcaklığı (25-45°C) parametrelerinin ampisilin ve sulfadiazin giderimi, KOİ giderimi, pH, ara ürün derişimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyle sonunda elde edilen veriler sırası ile ampisilin ve sulfadiazin antibiyotikleri için Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Çizelge 4.1. Ampisilin antibiyotiğinin kesikli elektrokimyasal reaktörde elde edilen elektrokimyasal oksidasyon sonuçları

Deney No	Ampisilin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm <sup>2</sup> )	Sıcaklık (°C)	Ampisilin Gid. (%)	KOİ Gid. (%)	$\int_0^t \left( \frac{C(t)}{C_0} \right) d\bar{t}$	pH	E (kWh/kg KOİg)	Akım Verimi (ICE)
1	600	4	20	35	100.0	95.4	0.3246	7.5	126.5	0.175
2	800	6	16	40	95.4	94.3	0.3225	7.5	57.0	0.329
3	600	4	12	35	100.0	92.3	0.3108	7.4	65.4	0.290
4	600	4	12	35	100.0	89.7	0.3108	7.1	67.7	0.274
5	800	2	8	30	97.9	67.2	0.3645	3.3	49.1	0.392
6	800	6	8	40	92.7	68.5	0.2827	5.0	38.5	0.409
7	600	4	12	35	100.0	84.4	0.3108	7.6	73.1	0.264
8	600	0	12	35	70.8	48.9	0.3217	3.4	40.1	0.836
9	400	2	8	30	97.2	76.1	0.3649	3.9	82.4	0.236
10	800	2	8	40	95.4	63.8	0.4083	3.1	48.6	0.376
11	400	6	16	40	95.0	97.7	0.2840	7.7	124.1	0.151
12	400	2	8	40	99.1	97.5	0.3956	6.7	53.4	0.345
13	600	4	12	25	100.0	96.0	0.3284	6.9	67.9	0.300
14	400	2	16	30	100.0	85.9	0.4008	5.7	210.5	0.116
15	400	6	8	30	95.6	96.7	0.3299	7.2	53.7	0.293
16	200	4	12	35	100.0	98.0	0.3984	7.7	169.4	0.113
17	600	4	12	45	100.0	98.8	0.3419	7.3	60.6	0.308
18	800	6	8	30	95.3	36.8	0.3295	5.8	84.0	0.189
19	600	4	4	35	93.4	61.5	0.2478	3.5	26.7	0.559

Deney No	Ampisilin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm <sup>2</sup> )	Sıcaklık (°C)	Ampisilin Gid. (%)	KOİ Gid. (%)	$\int_0^t \left(\frac{C(t)}{C_0}\right) dt$	pH	E (kWh/kg KOİg)	Akım Verimi (ICE)
20	400	6	8	40	96.4	97.8	0.3138	7.4	50.9	0.306
21	600	4	12	35	100.0	98.8	0.3108	7.4	65.6	0.290
22	800	6	16	30	96.5	97.6	0.3444	7.1	66.6	0.292
23	1000	4	12	35	98.0	82.8	0.3896	6.2	69.3	0.276
24	800	2	16	40	100.0	89.6	0.3982	3.4	83.8	0.278
25	600	4	12	35	98.3	93.1	0.3108	7.2	69.4	0.276
26	800	2	16	30	100.0	82.5	0.3820	3.2	100.0	0.246
27	400	6	16	30	97.3	93.7	0.3273	7.6	130.1	0.148
28	600	4	12	35	100.0	94.1	0.3108	7.1	65.3	0.296
29	600	8	12	35	100.0	97.8	0.2484	7.4	59.4	0.297
30	400	2	16	40	100.0	92.5	0.3566	6.4	165.6	0.146
31	600	2	12	35	100.0	84.6	0.4015	5.1	84.3	0.269
32	600	6	12	35	100.0	93.8	0.2887	7.4	60.4	0.298
33	600	4	8	35	97.0	82.8	0.3510	6.4	41.8	0.418
34	600	4	16	35	100.0	96.2	0.3500	7.7	91.9	0.228
35	600	4	12	30	100.0	87.0	0.3248	7.0	72.7	0.277
36	600	4	12	40	100.0	93.8	0.3861	7.2	63.6	0.298
37	400	4	12	35	100.0	93.9	0.3480	7.4	92.1	0.208
38	800	4	12	35	99.0	85.0	0.4227	6.6	54.7	0.350

Çizelge 4.2. Sülfadiazin antibiyotiğinin kesikli elektrokimyasal reaktörde elde edilen elektrokimyasal oksidasyon sonuçları

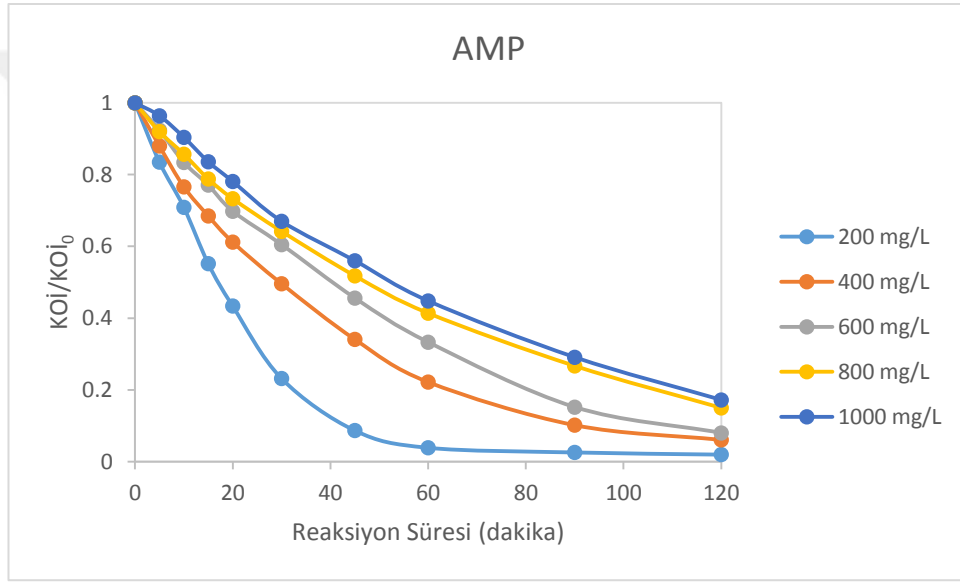
Deney No	Sülfadiazin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm <sup>2</sup> )	Sıcaklık (°C)	Sülfadiazin Gid. (%)	KOİ Gid. (%)	$\int_0^t \left( \frac{C(t)}{C_0} \right) d\bar{t}$	pH	E (kWh/kg KOİg)	Akım Verimi (ICE)
1	600	4	20	35	100.0	97.9	0.0441	7.4	148.3	0.159
2	800	6	16	40	100.0	97.7	0.0919	7.2	80.4	0.242
3	600	4	12	35	100.0	93.9	0.0553	7.1	84.5	0.242
4	600	4	12	35	100.0	95.7	0.0582	7.1	79.2	0.246
5	800	2	8	30	100.0	80.9	0.0936	2.7	50.7	0.390
6	800	6	8	40	100.0	92.3	0.0919	5.8	36.6	0.448
7	600	4	12	35	100.0	98.0	0.0471	7.2	80.3	0.248
8	600	0	12	35	99.0	72.5	0.0271	2.6	58.9	0.569
9	400	2	8	30	100.0	88.6	0.0910	4.7	87.7	0.237
10	800	2	8	40	100.0	82.0	0.0927	2.7	48.9	0.398
11	400	6	16	40	100.0	91.9	0.0941	7.5	159.6	0.128
12	400	2	8	40	100.0	89.3	0.0910	4.5	82.1	0.241
13	600	4	12	25	99.9	93.8	0.1048	6.9	86.9	0.245
14	400	2	16	30	100.0	88.0	0.0910	6.3	226.9	0.118
15	400	6	8	30	100.0	97.0	0.0914	7.0	65.0	0.265
16	200	4	12	35	100.0	95.5	0.0857	7.5	191.0	0.104
17	600	4	12	45	100.0	97.2	0.0532	6.7	78.0	0.248
18	800	6	8	30	99.8	82.8	0.0963	5.6	56.6	0.302
19	600	4	4	35	100.0	67.8	0.0667	3.0	28.5	0.542

Deney No	Sülfadiazin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm <sup>2</sup> )	Sıcaklık (°C)	Sülfadiazin Gid. (%)	KOİ Gid. (%)	$\int_0^t \left( \frac{C(t)}{C_0} \right) dt$	pH	E (kWh/kg KOİg)	Akım Verimi (ICE)
20	400	6	8	40	100.0	96.5	0.0932	7.0	60.2	0.275
21	600	4	12	35	100.0	98.6	0.0829	7.2	74.8	0.265
22	800	6	16	30	100.0	97.5	0.0927	7.1	91.6	0.236
23	1000	4	12	35	100.0	91.8	0.0612	4.6	56.4	0.365
24	800	2	16	40	99.9	94.1	0.0932	2.8	110.6	0.220
25	600	4	12	35	99.9	97.1	0.0790	7.3	83.1	0.248
26	800	2	16	30	100.0	91.8	0.0914	2.8	120.8	0.215
27	400	6	16	30	99.9	95.9	0.0941	7.3	164.3	0.129
28	600	4	12	35	100.0	95.9	0.0964	7.1	81.0	0.242
29	600	8	12	35	100.0	95.9	0.0932	7.4	69.5	0.256
30	400	2	16	40	100.0	96.8	0.0910	6.1	196.4	0.125
31	600	2	12	35	100.0	92.7	0.0718	3.6	99.4	0.233
32	600	6	12	35	100.0	97.7	0.0978	7.2	77.3	0.245
33	600	4	8	35	100.0	91.2	0.0782	5.8	49.9	0.363
34	600	4	16	35	100.0	97.7	0.0913	6.8	117.1	0.187
35	600	4	12	30	100.0	93.5	0.0955	6.8	81.7	0.250
36	600	4	12	40	100.0	93.2	0.0711	6.6	83.3	0.237
37	400	4	12	35	100.0	95.5	0.0968	7.2	110.7	0.183
38	800	4	12	35	99.9	93.8	0.0842	6.0	64.0	0.315

#### 4.1. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

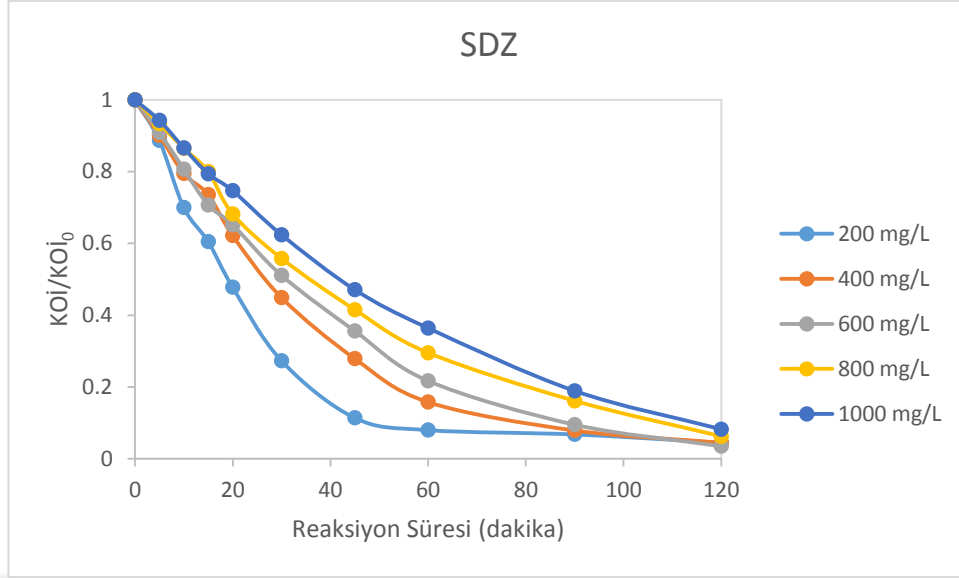
##### 4.1.1. Antibiyotik Başlangıç Derişiminin Etkisi

Ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonu sırasında ampisilin ve sulfadiazin başlangıç derişimlerinin etkisi incelenirken 4 g/L elektrolit derişimi, 12 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 35°C reaksiyon sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiş olup, antibiyotik başlangıç derişimleri 200-1000 mg/L aralığında değiştirilmiştir.



Şekil 4.1. Ampisilin başlangıç derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)





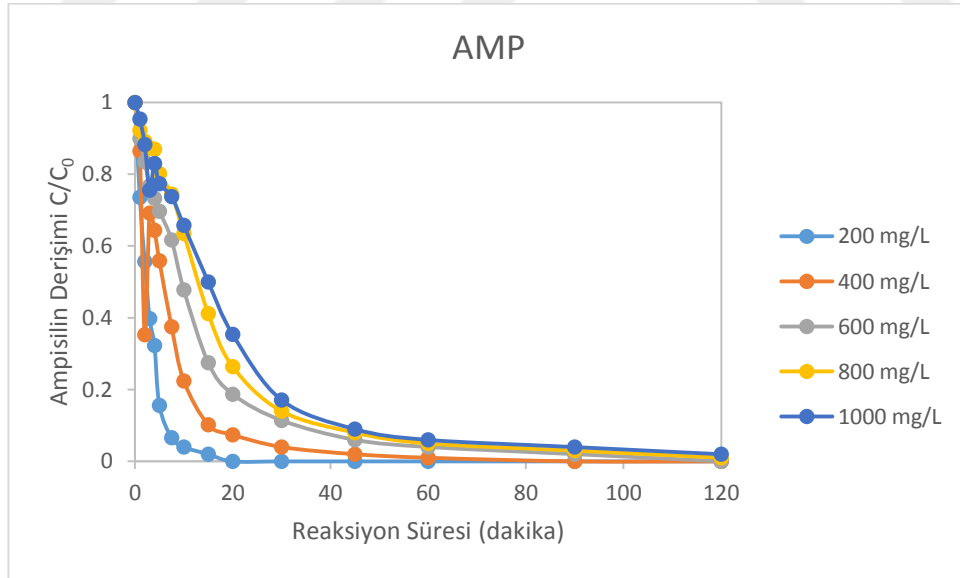
Şekil 4.2. Sülfadiazin başlangıç derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (*elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sırası ile ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimlerinin artması ile KOİ giderim hızının düştüğü görülmektedir. Yüksek KOİ derişimlerinde akım verimi 1’e yaklaşırken KOİ değeri düştüğünde akım verimi de lineer olarak düşer ve 0 değerine yaklaşır. Bu durum BDD anot üzerinde doğrudan ya da OH<sup>-</sup> radikalleri aracılığı ile elektrokimyasal oksidasyon kabulü yapılarak kütle aktarım sınırlamaları ile açıklanabilir [Canizares vd., 2005]. 200-1000 mg/L ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimlerinde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen KOİ giderimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Ampisilin antibiyotiği için artan başlangıç derişimi ile azalan KOİ giderimi görülmeye karşın, sülfadiazin antibiyotiği için bu lineer azalma gözlenmemiştir. Ancak 1000 mg/L sülfadiazin başlangıç derişiminde dahi %90’dan daha fazla KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu durum sülfadiazinin KOİ temelinde reaksiyon derecesinin ampisilinden daha yüksek olması ile açıklanabilir.

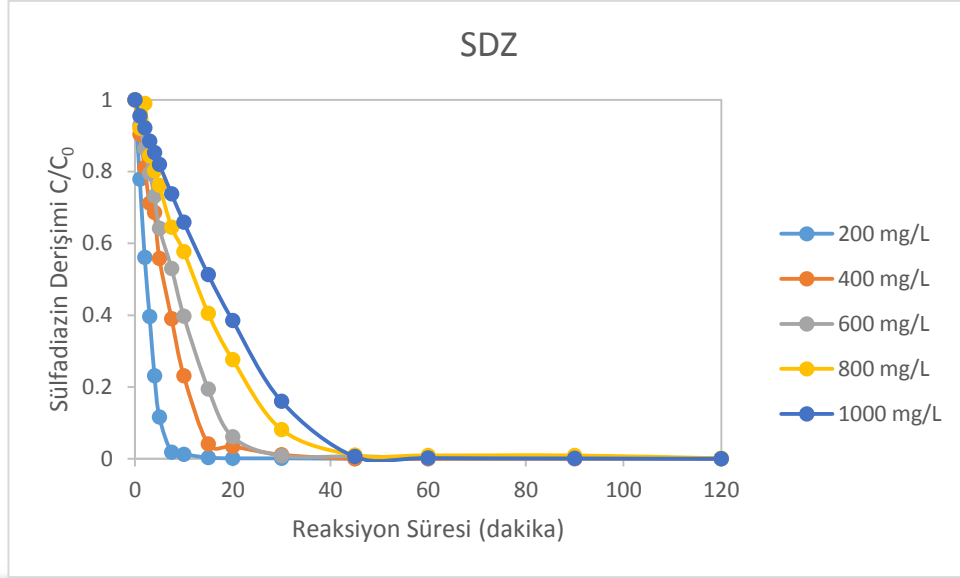
Çizelge 4.3. 200-1000 mg/L AMP ve SDZ başlangıç derişimlerinde KOİ giderimi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Antibiyotik başlangıç derişimi (mg/L)	Ampisilin KOİ giderimi (%)	Sülfadiazin KOİ giderimi (%)
200	98,0	95,5
400	93,9	95,5
600	92,0	96,5
800	85,0	93,8
1000	82,8	91,8

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimlerinin ampisilin ve sülfadiazin giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Sülfadiazinin tüm başlangıç derişimlerinde sülfadiazin giderimi tamamen sağlanmasına karşın 800 mg/L ve 1000 mg/L ampisilin başlangıç derişimlerinde %99 ve %98 ampisilin giderimi sağlanmıştır. Her iki antibiyotik için de artan başlangıç derişimleri ile antibiyotik giderim hızının düştüğü görülmektedir.

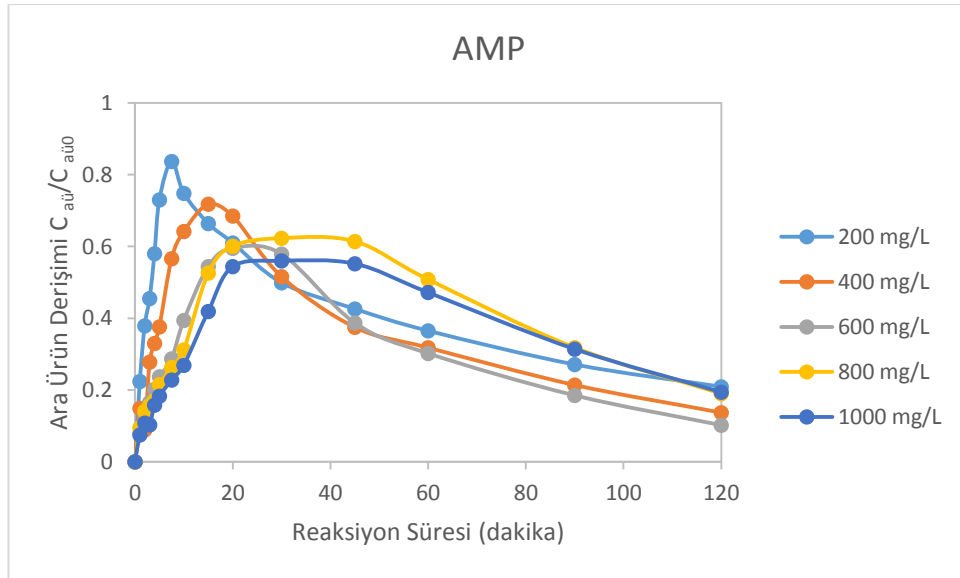


Şekil 4.3. Ampisilin başlangıç derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

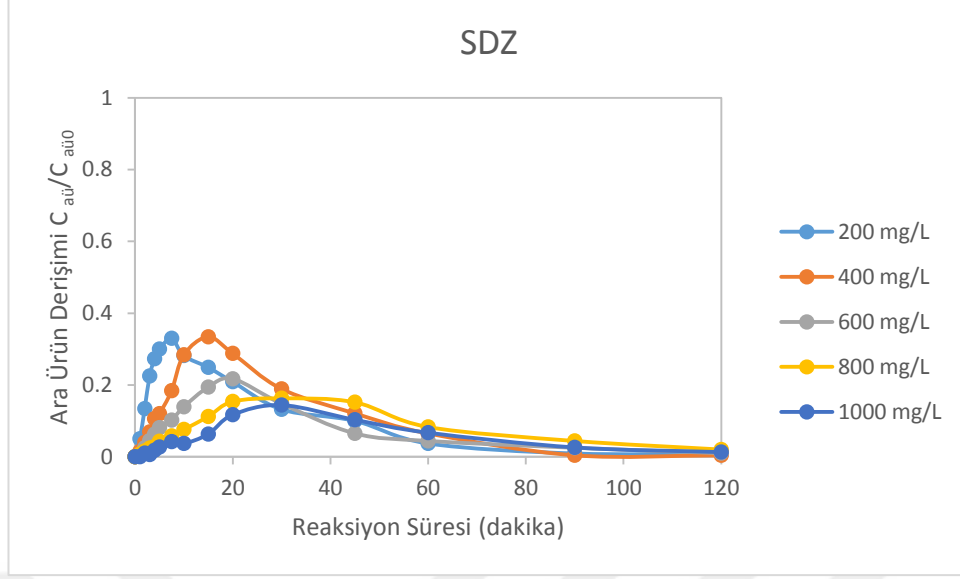


Şekil 4.4. Sülfadiazin başlangıç derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir. Ampisilin ve sülfadiazin elektrokimyasal degradasyonu sırasında oluşan ara ürün derişimi artan antibiyotik başlangıç derişimi ile azalmaktadır. Sülfadiazin antibiyotiğinin bütün başlangıç derişimlerinde reaksiyonlar sonunda ortamda ara ürün bulunmazken, ampisilin antibiyotiğinin bütün başlangıç derişimlerinde ara ürün ortamdaki uzaklaşmamıştır.

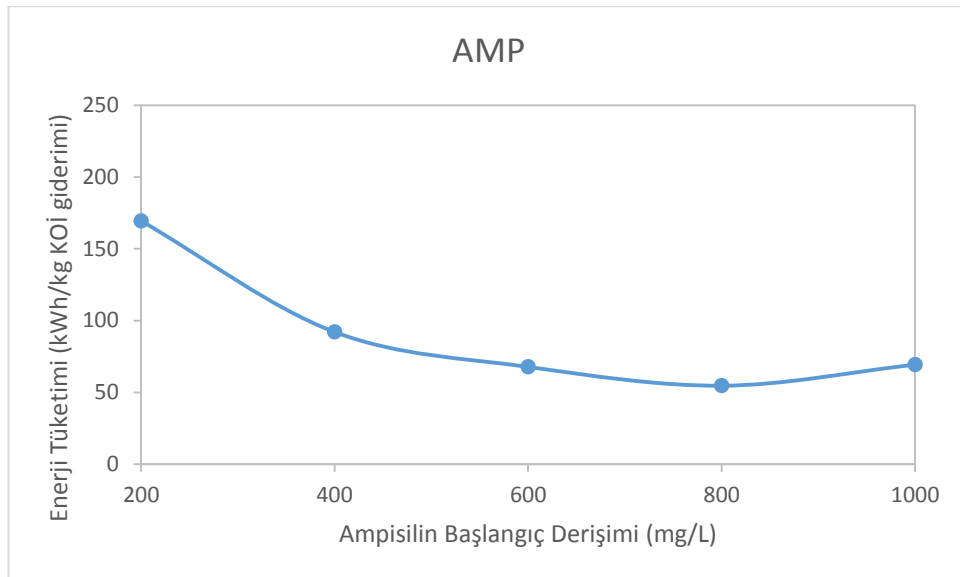


Şekil 4.5. Ampisilin başlangıç derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

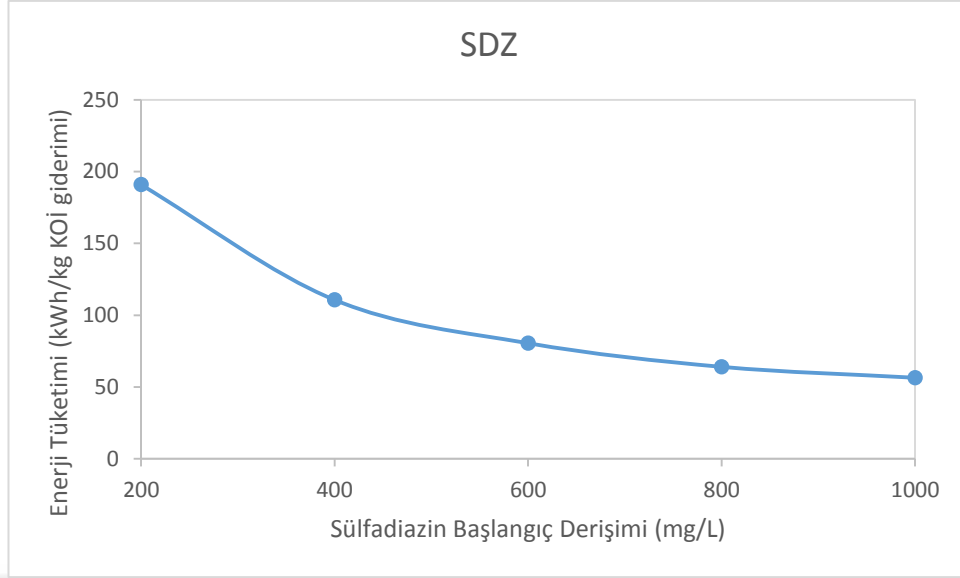


Şekil 4.6. Sulfadiazin başlangıç derişiminin ara ürün üzerindeki etkisi (*elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de ampisilin ve sulfadiazin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Her iki antibiyotik için de artan başlangıç derişimiyle enerji tüketimi azalmıştır. Bu durum artan antibiyotik başlangıç derişimi ile KOİ gideriminin artması ile açıklanmaktadır.

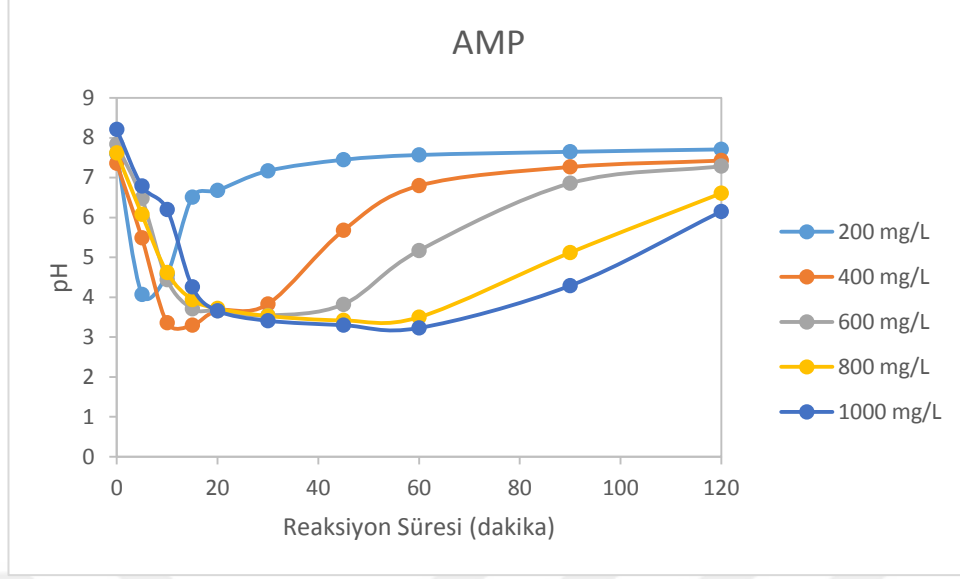


Şekil 4.7. Ampisilin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (*elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

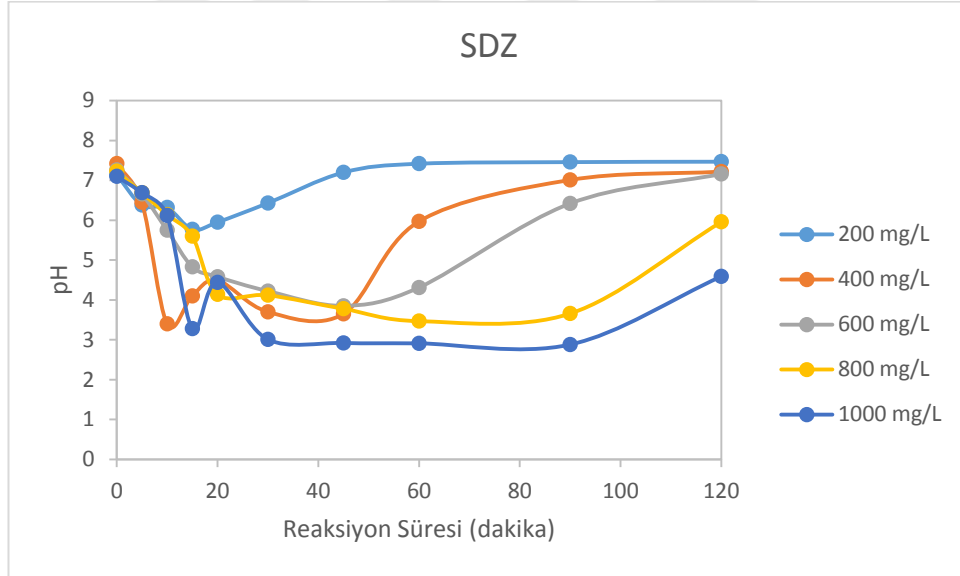


Şekil 4.8. Sülfadiazin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görülmektedir. Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonu sırasında 200-1000 mg/L derişim aralığında pH değerleri benzer eğilimler göstermiş olup, reaksiyon sonunda her iki antibiyotik için de pH nötr bölgeye ulaşmıştır. Bu durum reaksiyon ortamında gerçekleşen elektrolize bağlı olarak oksijen gazı üretilmesi ve atıksuyun hidroksil iyonlarına ayrışması sonucu pH'nın artması ile açıklanmaktadır [Körbahti, 2003; Comninellis ve Chen 2010].



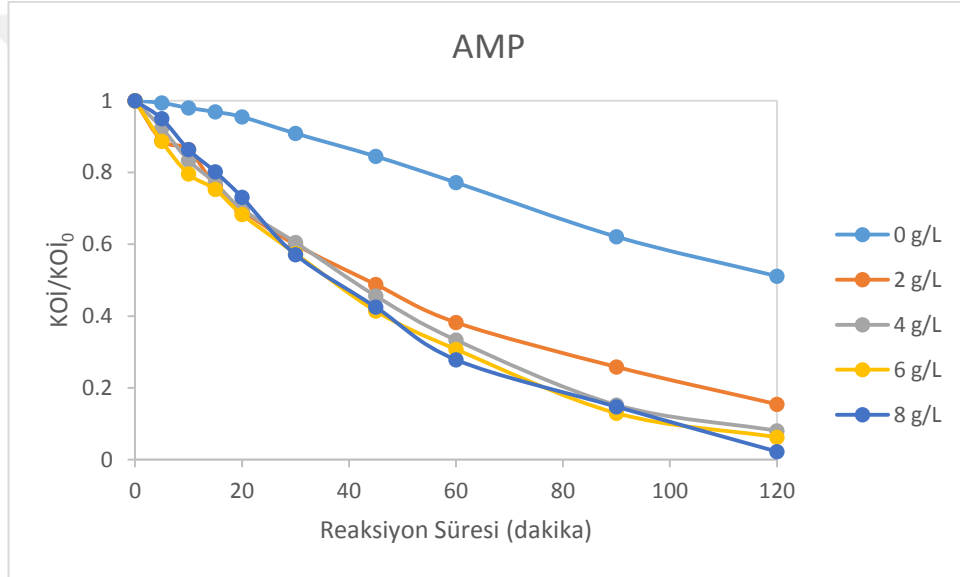
Şekil 4.9. Ampisilin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



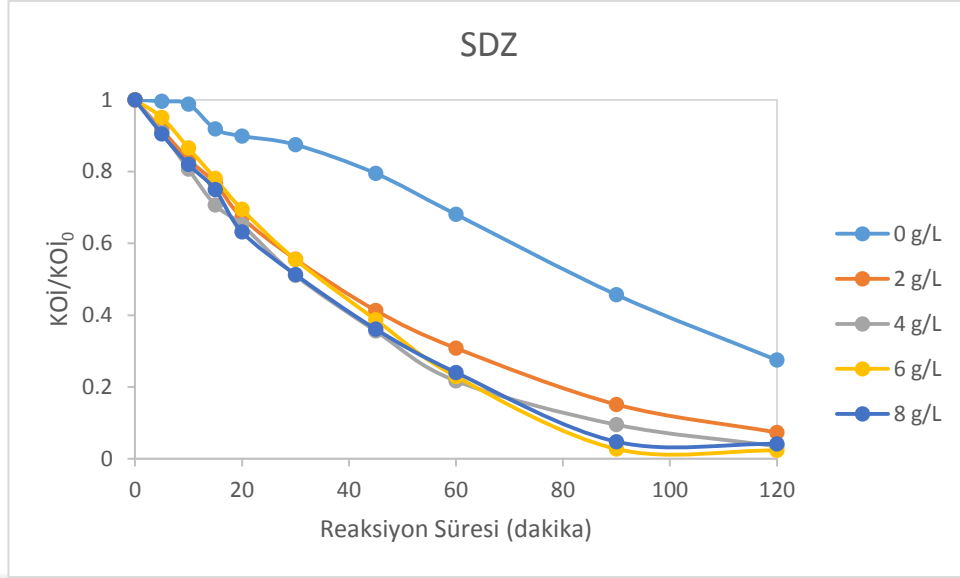
Şekil 4.10. Sülfadiazin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi (elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

#### 4.1.2. Elektrolit Derişiminin Etkisi

Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonu üzerinde elektrolit derişimi etkisi incelenirken 600 mg/L ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi, 12 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 35 °C reaksiyon sıcaklığında deneyler yürütülmüştür. Destekleyici elektrolit olarak NaCl kullanılmış olup 0-8 g/L aralığında derişim değiştirilmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de elektrolit derişiminin ampisilin ve sülfadiazin antibiyotikleri için KOİ giderimleri üzerindeki etkileri görülmektedir.



Şekil 4.11. Ampisilin için elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Şekil 4.12. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Elektrolit derişiminin artırılması reaksiyon ortamının iletkenliği artırır ve anotta oluşan Cl<sub>2</sub> gazının sulu ortamda çok iyi bir oksitleyici olan HOCl/OCl<sup>-</sup>'ye dönüşmesini sağlar [Körbahti, 2003]. Elektrolit derişiminin artırılması ile elde edilen KOİ giderimleri Çizelge 4.4'de görölmektedir.

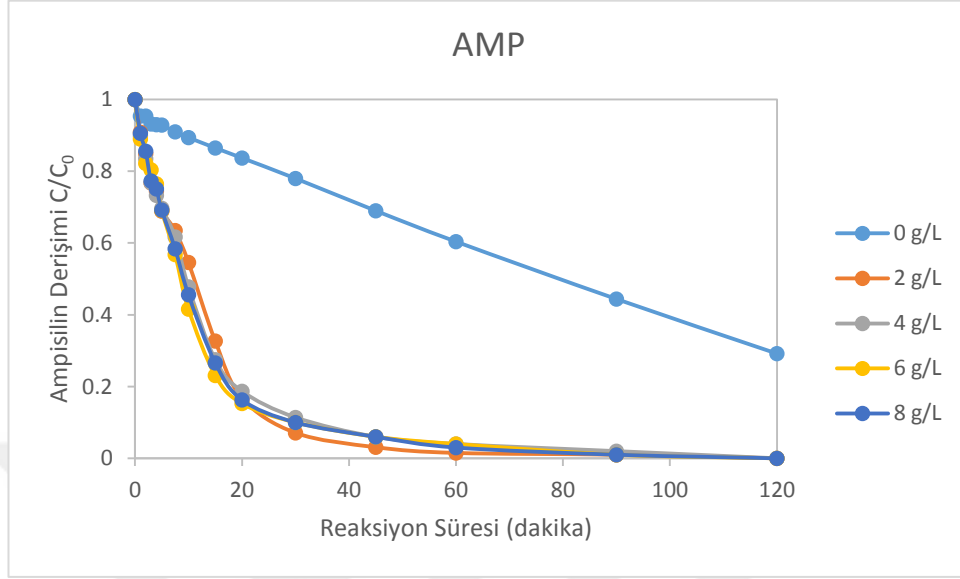
Çizelge 4.4. 0-8 g/L NaCl derişimlerinde KOİ giderimi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

NaCl derişimi (g/L)	Ampisilin KOİ giderimi (%)	Sülfadiazin KOİ giderimi (%)
0	48,9	72,5
2	84,6	92,7
4	92,0	96,5
6	93,8	97,7
8	97,8	95,9

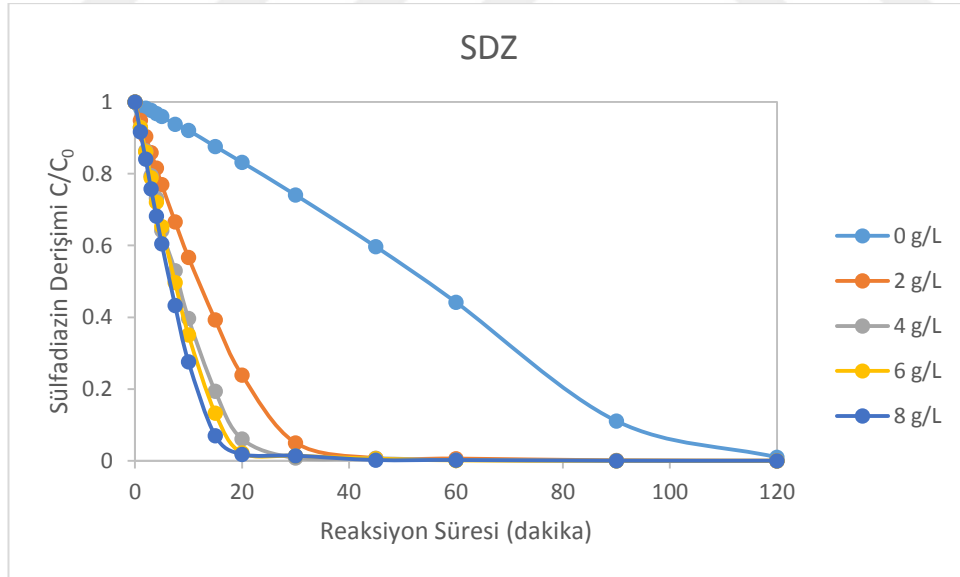
Elektrokimyasal reaksiyonlarda elektrolit tipi ve derişimi ara ürün oluşumunu arttıran veya azaltan etkiye sahip olduğu için verimlilik açısından önemli bir parametredir [Palma-Goyes vd., 2010]. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de elektrolit derişiminin ampisilin ve sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Ortamda elektrolit olmadığı



durumda reaksiyon hızı yavaş olup 2 saat reaksiyon süresi sonunda ampisilin ve sülfadiazin giderimleri sırası ile %70,8 ve %99 olarak gerçekleşmiştir.

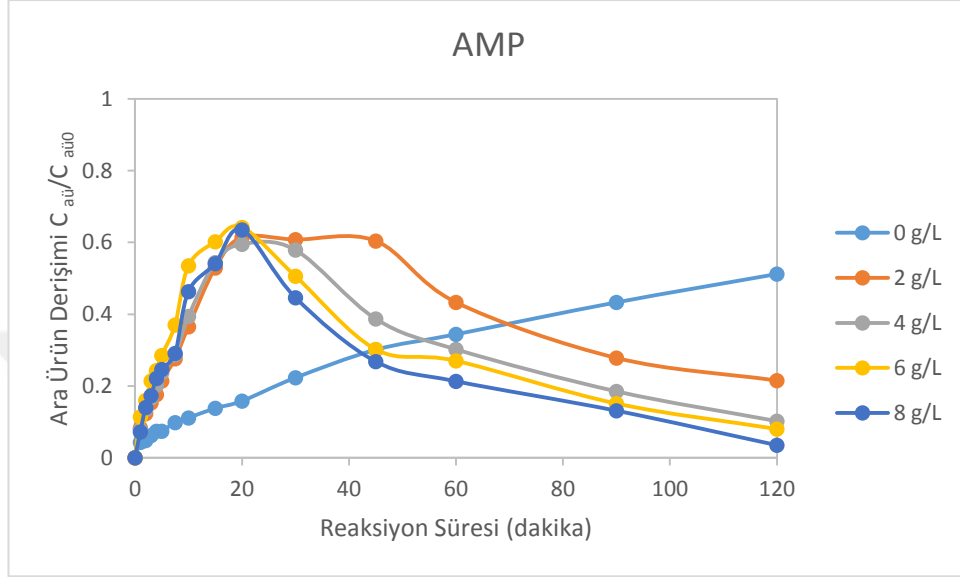


Şekil 4.13. Elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (*ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

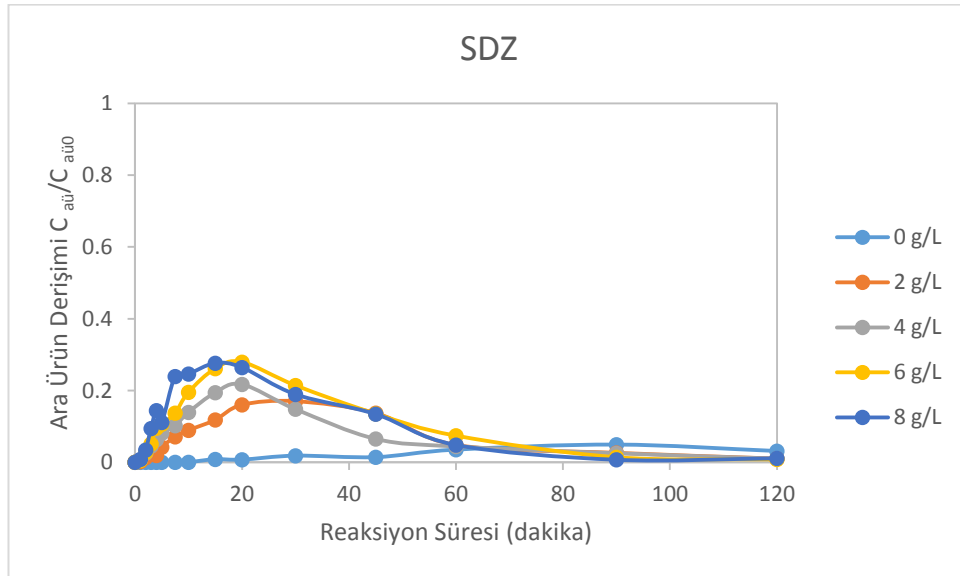


Şekil 4.14. Elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (*sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonu için reaksiyon ortamında elektrolit olmaması ara ürün derişimini arttırırken, sulfadiazin antibiyotiğinde azaltıcı etki göstermektedir.

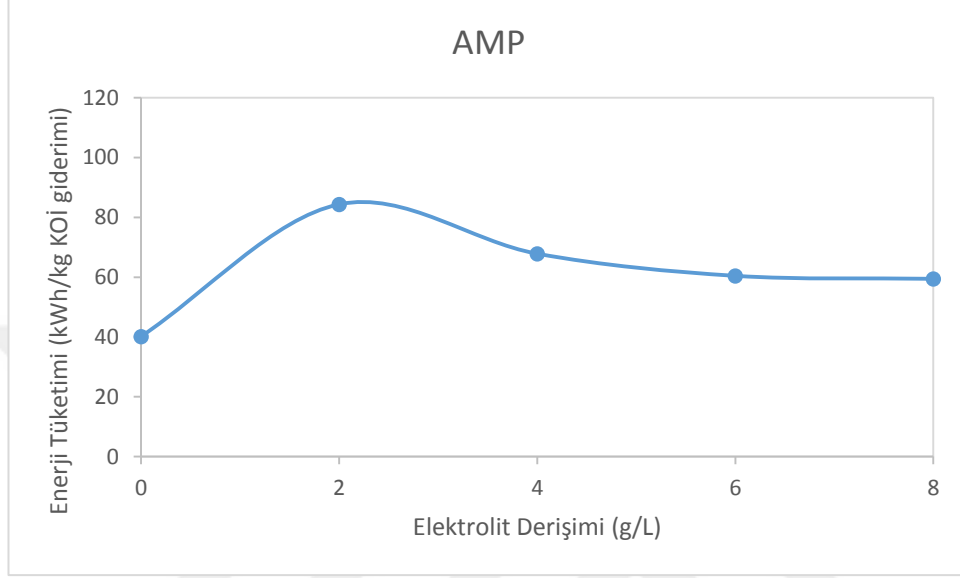


Şekil 4.15. Ampisilin için elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

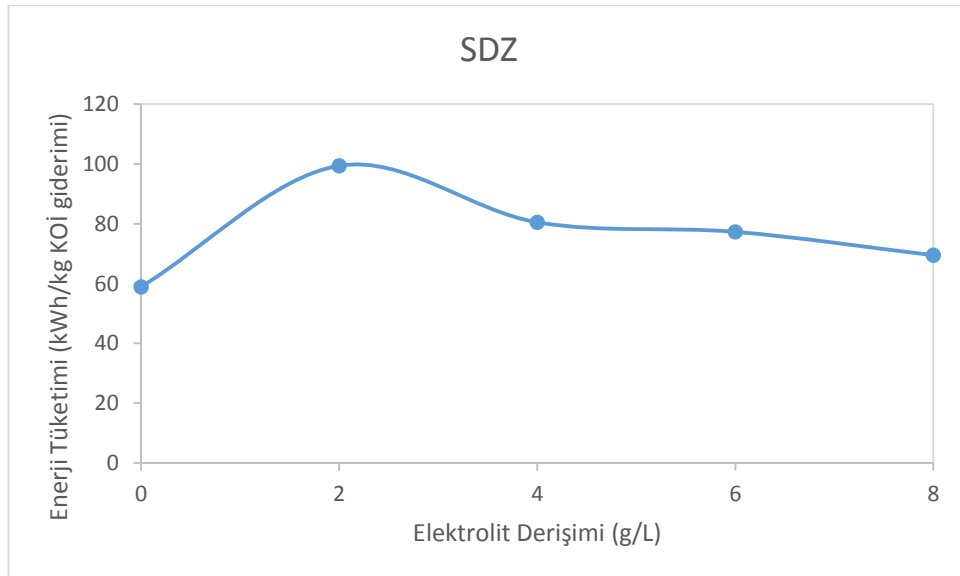


Şekil 4.16. Sulfadiazin için elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (sulfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek enerji tüketimi ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiği için de 2 g/L elektrolit derişiminde gerçekteşmiştir.

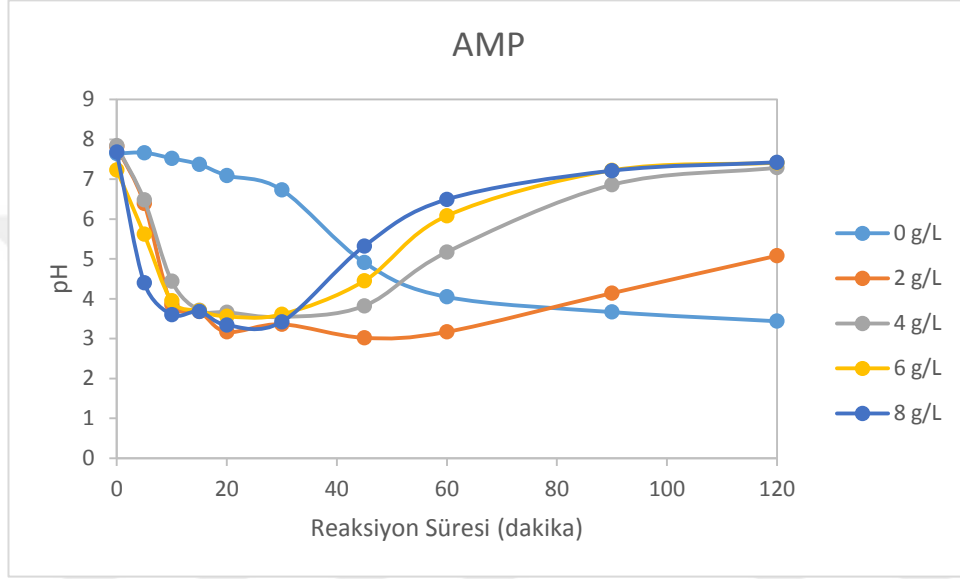


Şekil 4.17. Ampisilin için elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

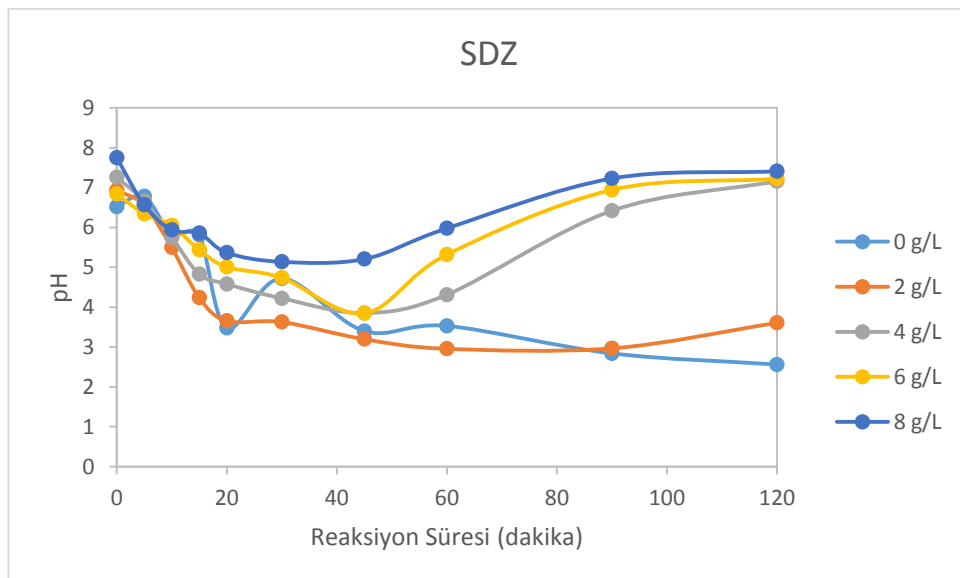


Şekil 4.18. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de elektrolit derişiminin reaksiyon ortamının pH değerleri üzerindeki etkisi görölmektedir. 0 g/L ve 2 g/L elektrolit derişimlerinde ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiği için reaksiyon pH değerleri 2 saat reaksiyon sonunda asidik bölgede kalırken, diğer elektrolit derişimlerinde salınımlar göstererek nötr bölgeye ulaşmıştır.



Şekil 4.19. Ampisilin için elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Şekil 4.20. Sülfadiazin için elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi (*sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

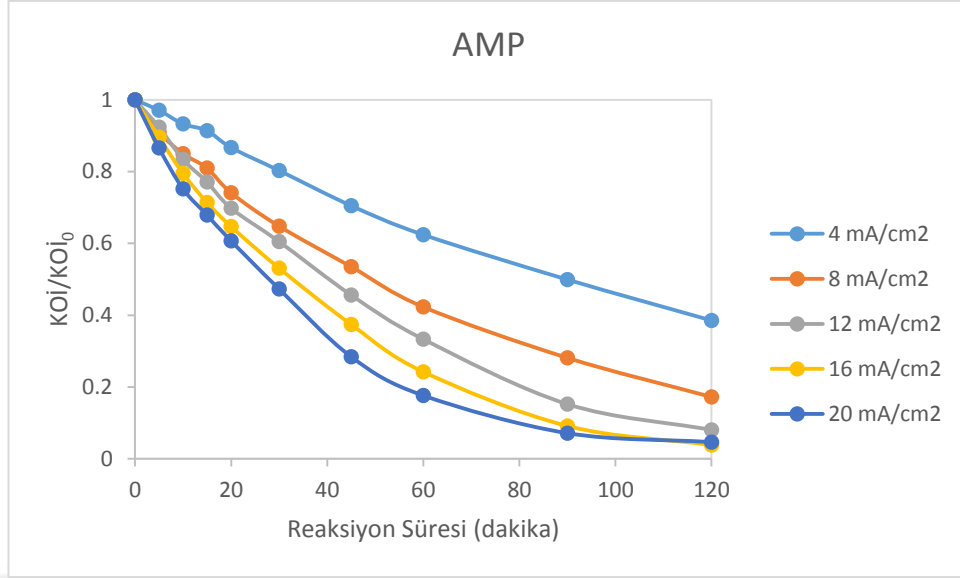
#### 4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda akım yoğunluğunun etkisi incelenirken 600 mg/L antibiyotik başlangıç derişimi, 4 g/L elektrolit derişimi ve 35 °C’de deneyler gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu 4-12 mA/cm<sup>2</sup> aralığında değiştirilmiştir.

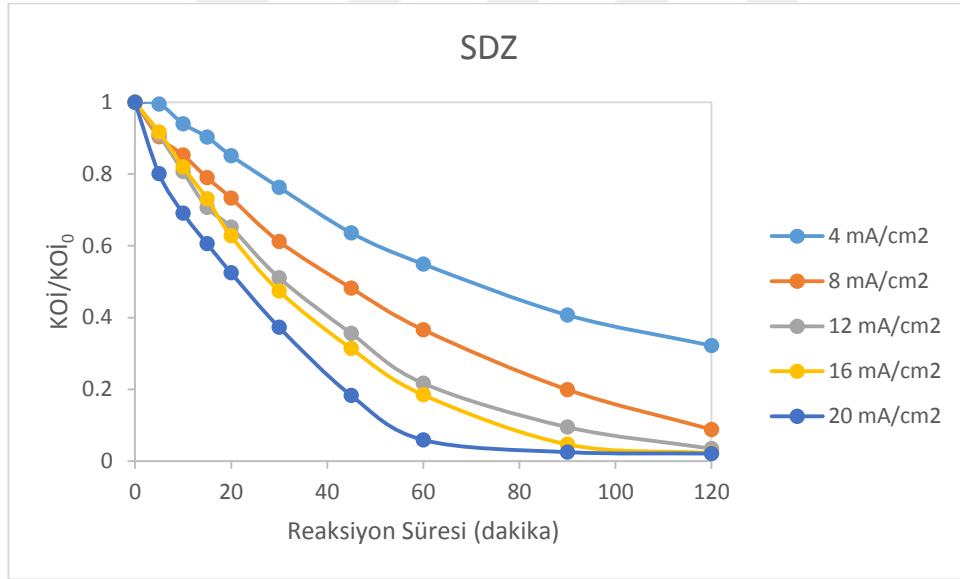
Akım yoğunluğu elektrokimyasal reaksiyonlarda en önemli parametredir [Wu vd., 2012]. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de ampisilin ve sülfadiazin için akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Akım yoğunluğunun artışı ile ampisilin ve sülfadiazin için KOİ gideriminin arttığı görölmüş olup değerler Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 4-20 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderimi (*ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C*)

Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	Ampisilin KOİ giderimi (%)	Sülfadiazin KOİ giderimi (%)
4	61,5	67,8
8	82,8	91,2
12	92,0	96,5
16	96,2	97,7
20	95,4	97,9



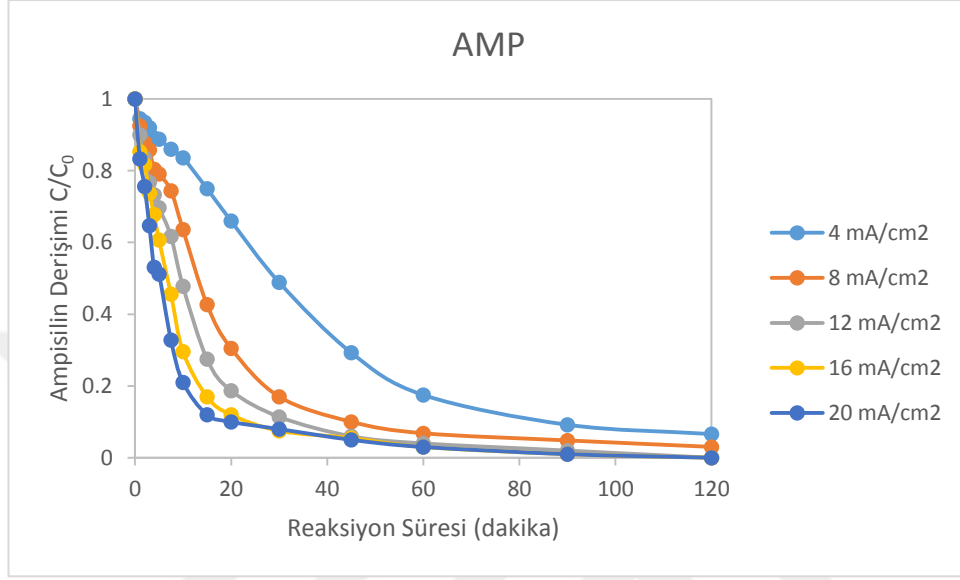
Şekil 4.21. Ampisilin için akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



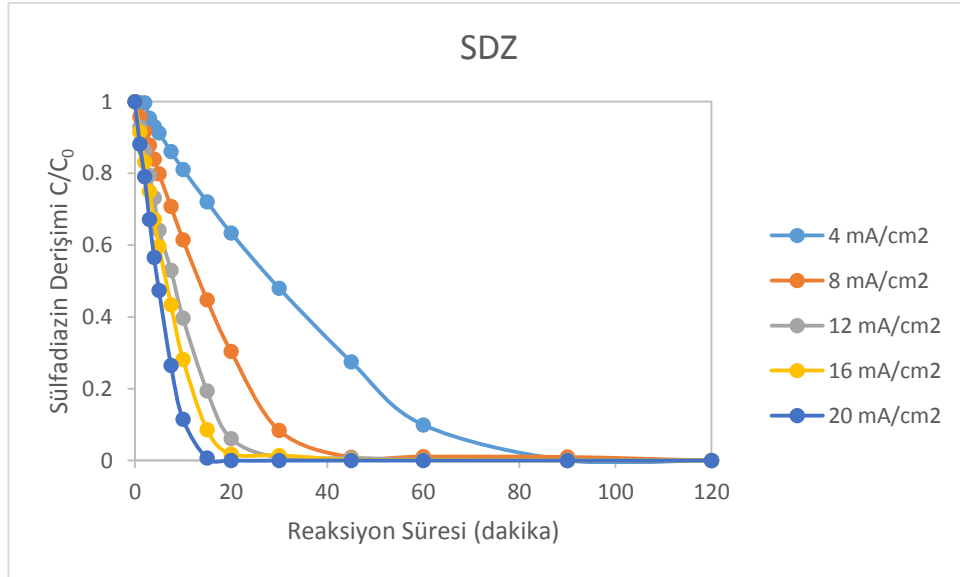
Şekil 4.22. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Faraday kanununa göre, çözelti içerisindeki elektrotta açığa çıkan madde miktarı çözeltilerden geçen akım ile doğru orantılı olduğundan, giderim verimlerinin de akım yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artması beklenmektedir [Dirany vd., 2010]. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de akım yoğunluğu artışı ile antibiyotik gideriminin doğru orantılı

olarak arttığı gözlemlenmiştir. Ampisilin antibiyotiğinin 12 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve üzerindeki değerlerde %100 giderildiği görülürken, sülfadiazin antibiyotiğinin bütün akım yoğunluğu değerlerinde 2 saat reaksiyon süresi sonunda ortamdan %100 uzaklaştığı görülmüştür.

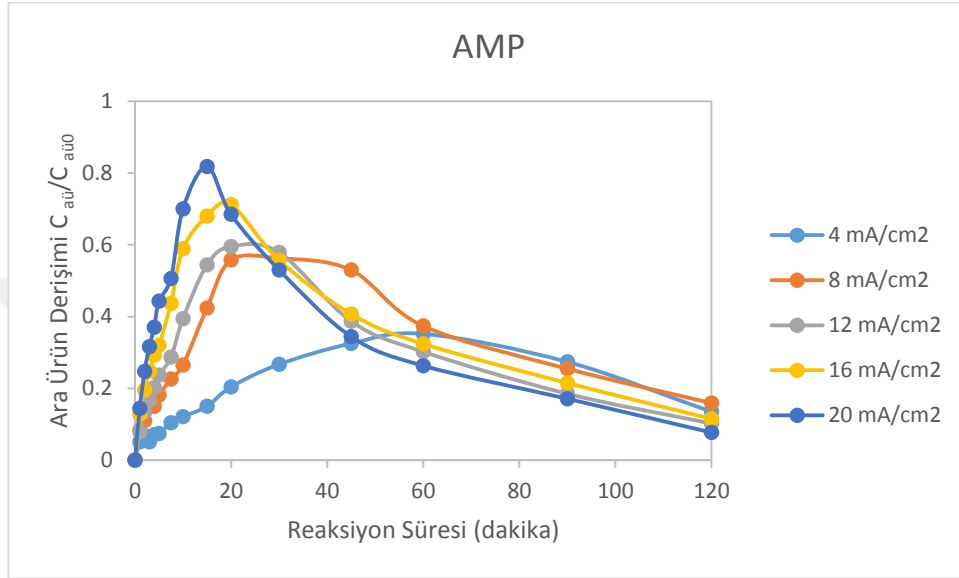


Şekil 4.23. Akım yoğunluğunun ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

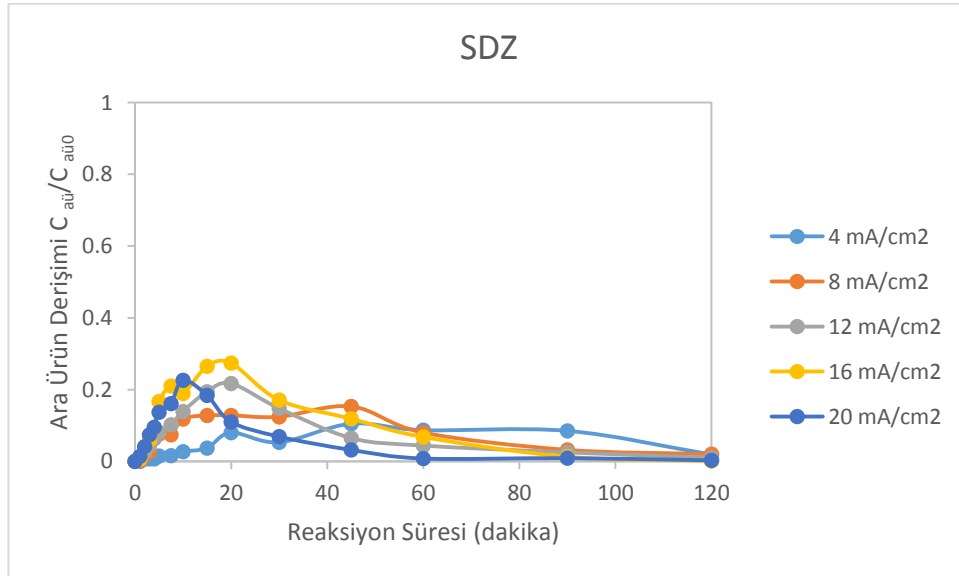


Şekil 4.24. Akım yoğunluğunun sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da 4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda ara ürün üretim ve tüketim hızının yavaş olduğu belirlenmiştir ancak 2 saat reaksiyon süresi sonunda ortamda kalan ara ürün derişimlerinin diğer akım yoğunluğu değerleriyle benzerlik gösterdiği görölmektedir.



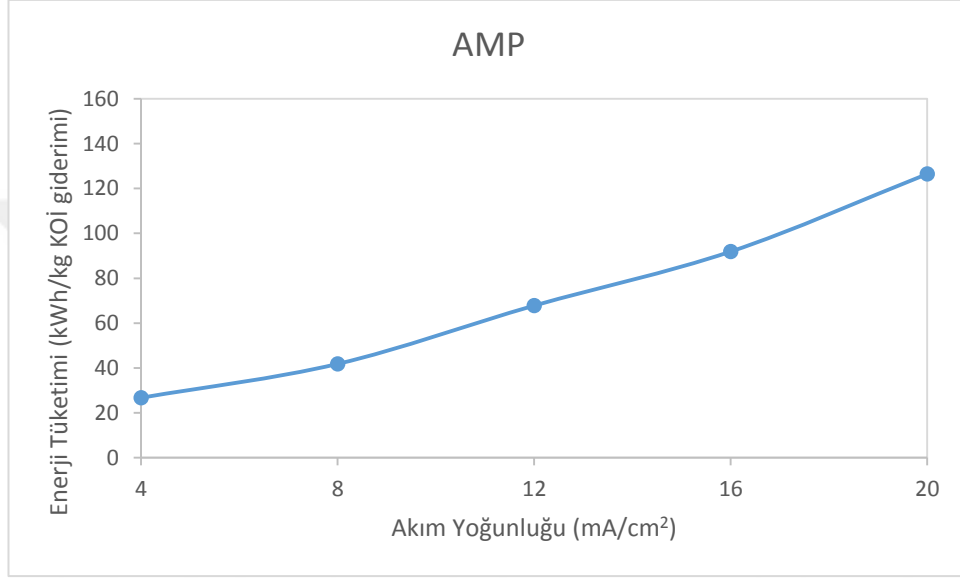
Şekil 4.25. Ampisilin için akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



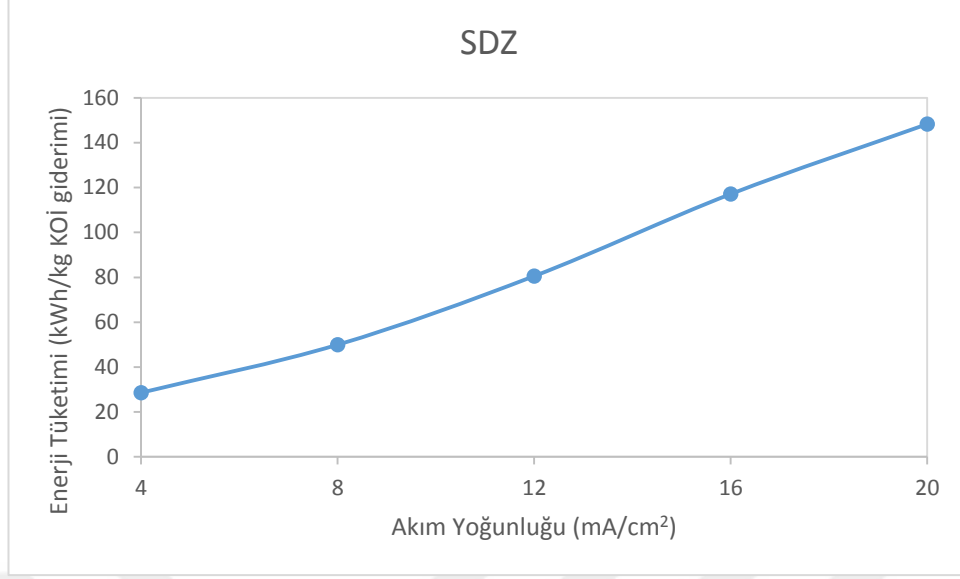
Şekil 4.26. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Akım yoğunluğunun artışı ile elektrot yüzeyinde gaz çıkışı hızlanır ve gaz film tabakası oluşur. Böylece OH<sup>-</sup> radikallerinin yüzeyde tutunması zorlaşır ve reaksiyon verimi düşer [Alaca, 2013]. KOİ giderimi için ortalama enerji tüketimi Eşitlik 2.23'de verilmiş olup, akım yoğunluğunun artışı ile enerji tüketiminin artışı Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de görölmektedir.

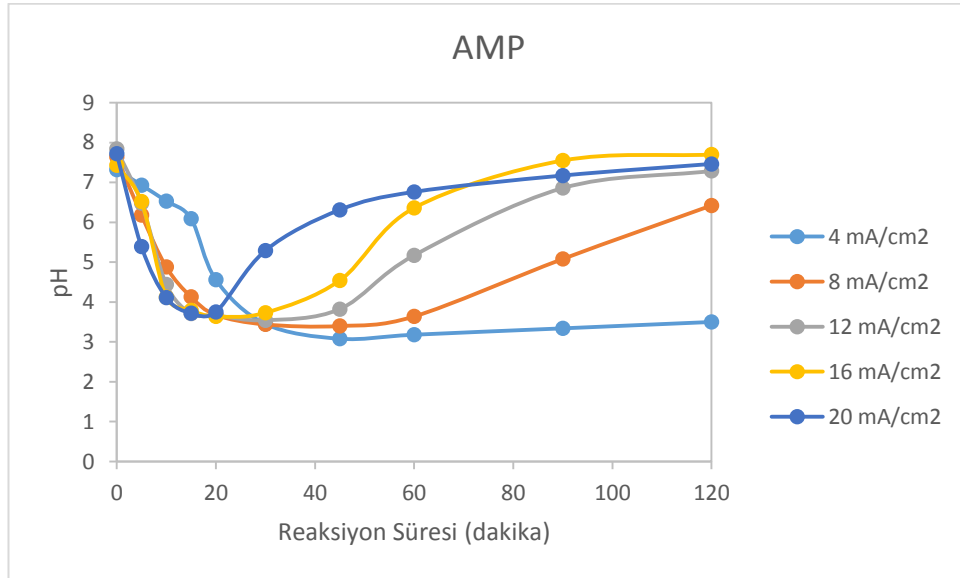


Şekil 4.27. Ampisilin için akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

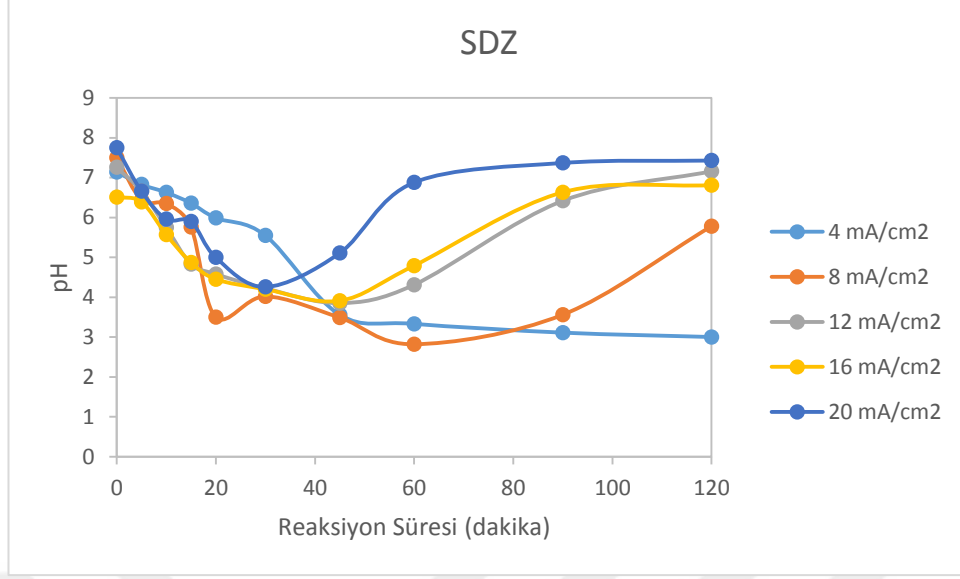


Şekil 4.28. Sülfadiazin için akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

Akım yoğunluğunun 4 mA/cm<sup>2</sup>'de yapılan elektrokimyasal degradasyon sonucunda her iki antibiyotik için de ortam pH değeri 2 saat reaksiyon süresi sonunda asidik olup, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da 8-20 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında pH değerlerinin reaksiyon süresince benzer salınımlar göstererek nötr bölgeye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.29. Ampisilin için akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Şekil 4.30. Sulfadiazin için akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi (sulfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

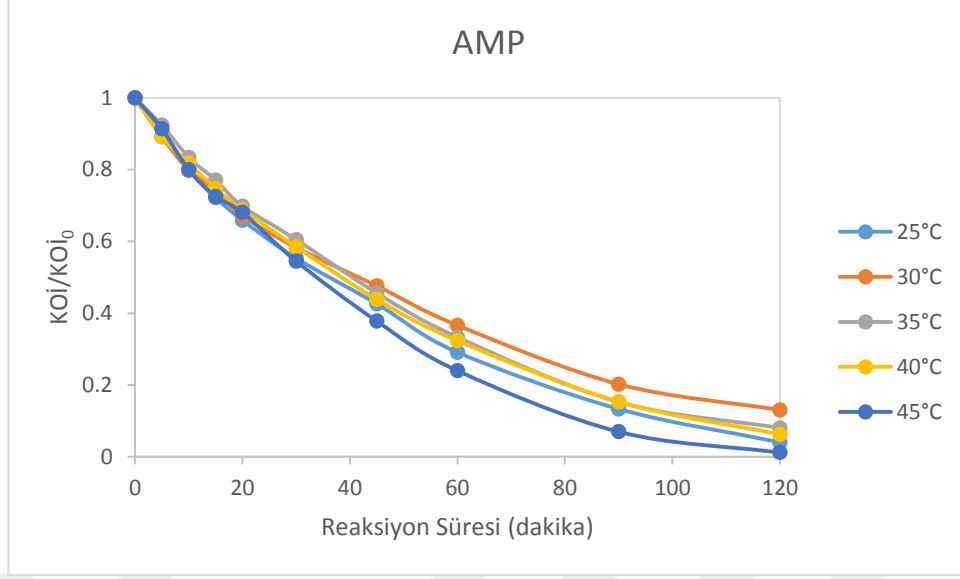
#### 4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının etkisi 600 mg/L antibiyotik başlangıç derişimi, 4 g/L elektrolit derişimi ve 12 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneylerle incelenmiştir. Ampisilin ve sulfadiazin degradasyonunda reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla reaksiyon sıcaklığı 25-45°C aralığında değiştirilmiştir.

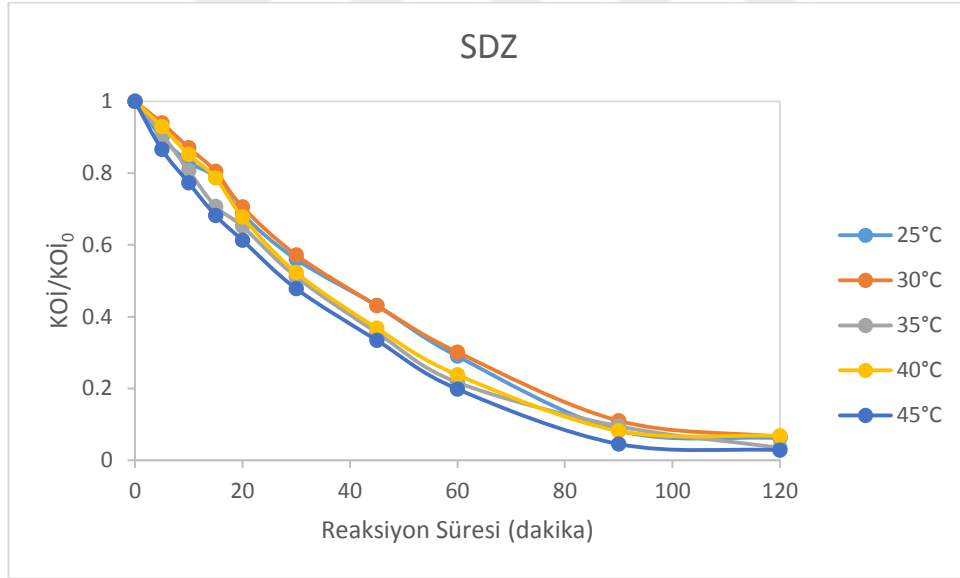
Literatürde Nasr vd. sıcaklığın elektrokimyasal proseslerde önemli bir etki göstermediğini belirlemişlerdir [Nasr vd., 2009]. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi KOİ giderimi ampisilin için %87’nin üzerinde, sulfadiazin için %93’ün üzerinde gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.6. 25-45°C reaksiyon sıcaklığında KOİ giderimi (*ampisilin ve sulfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>*)

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ampisilin KOİ giderimi (%)	Sulfadiazin KOİ giderimi (%)
25	96,0	93,8
30	87,0	93,5
35	92,0	96,5
40	93,8	93,2
45	98,8	97,2

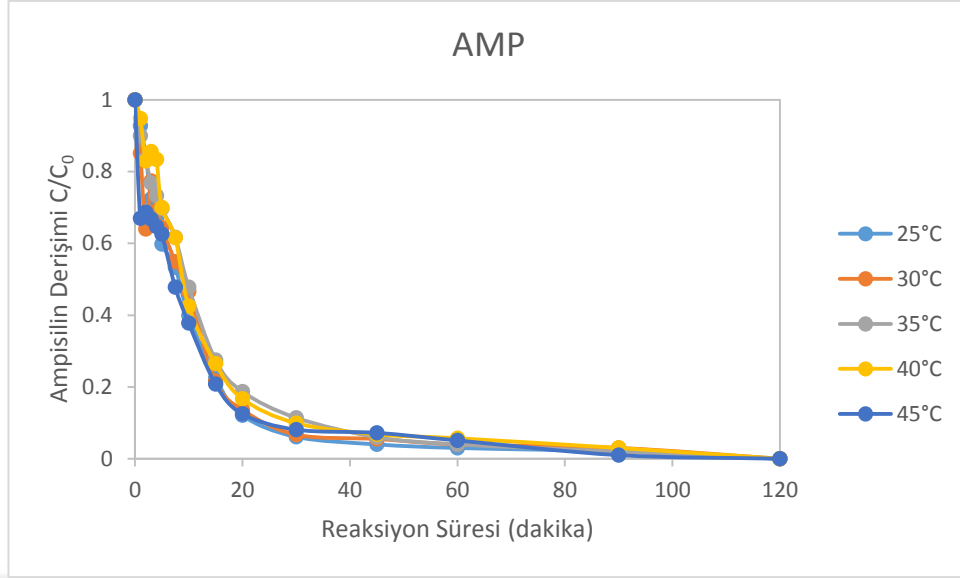


Şekil 4.31. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

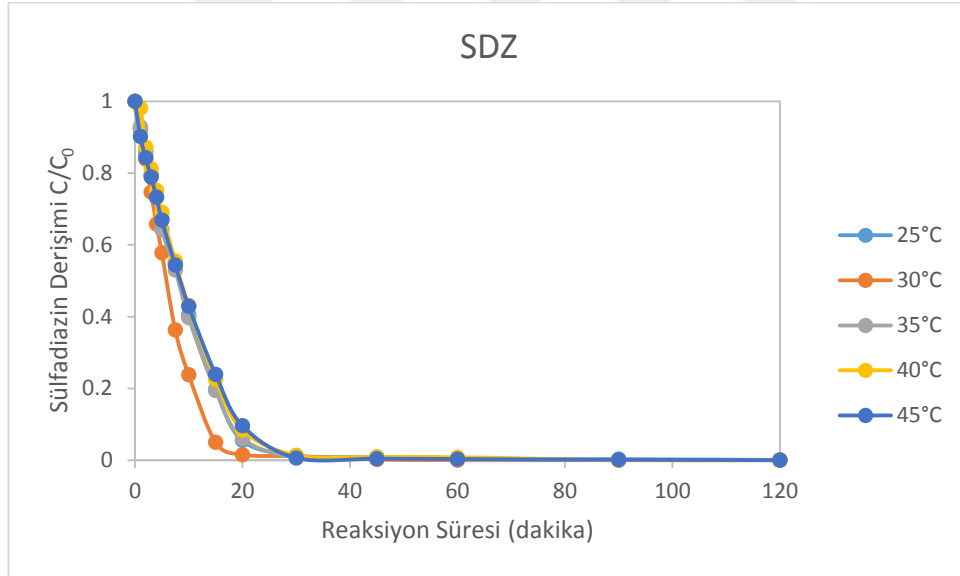


Şekil 4.32. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de görüldüğü gibi her iki antibiyotik için de gerçekleşen degradasyon reaksiyonlarında 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında reaksiyon süresi sonunda %100 antibiyotik giderimi sağlanmıştır.

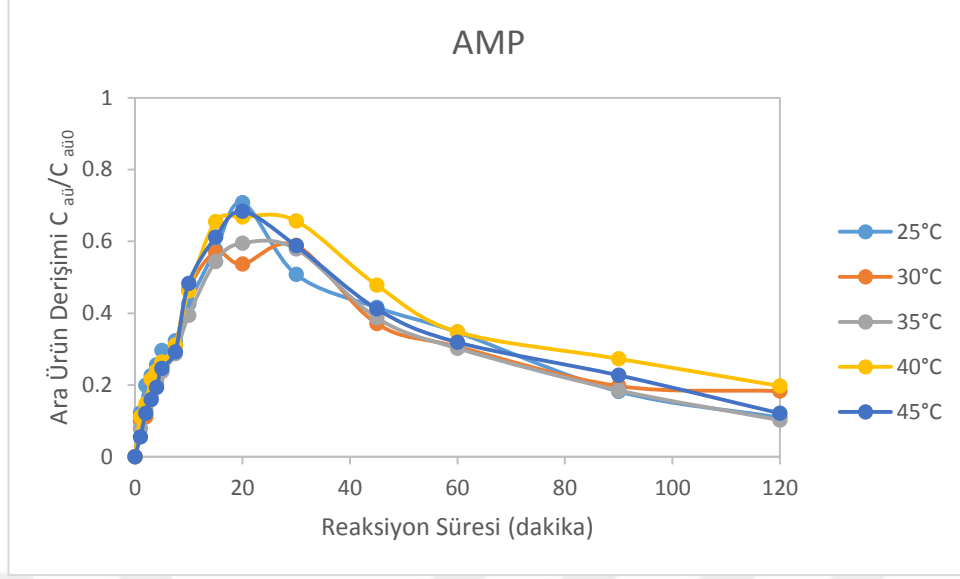


Şekil 4.33. Reaksiyon sıcaklığının ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

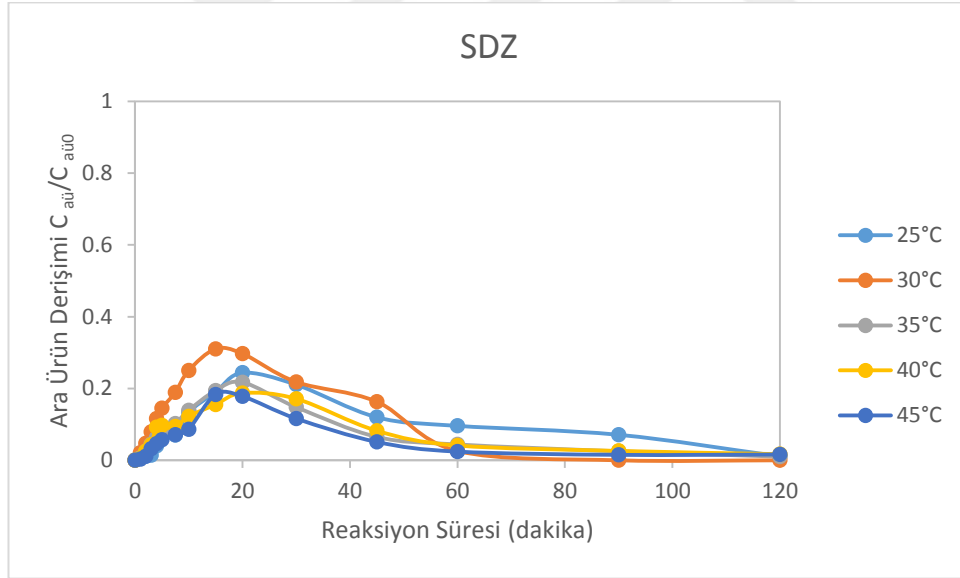


Şekil 4.34. Reaksiyon sıcaklığının sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

Ara ürün üretim ve tüketimlerinin 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiği için benzer eğilimler gösterdiği Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da görölmektedir.

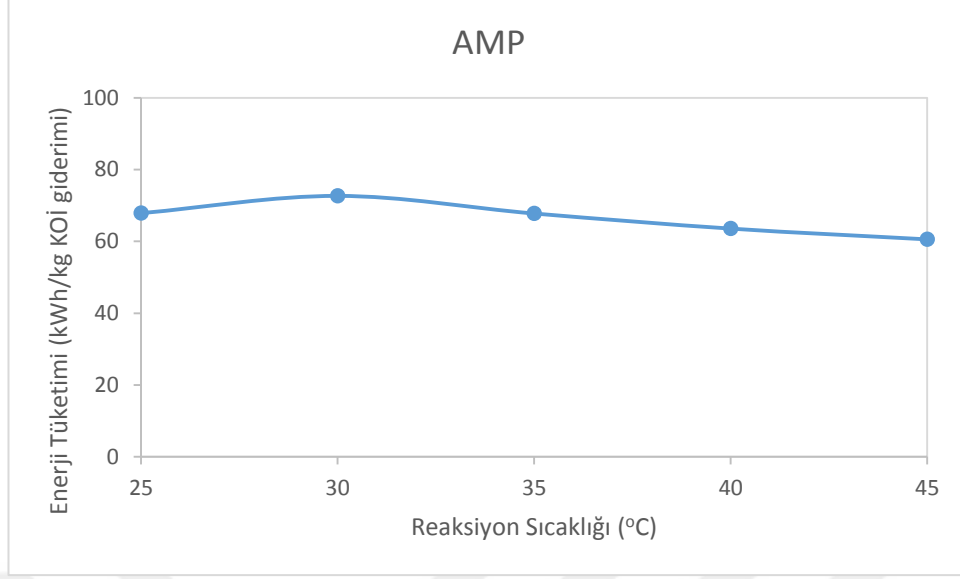


Şekil 4.35. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

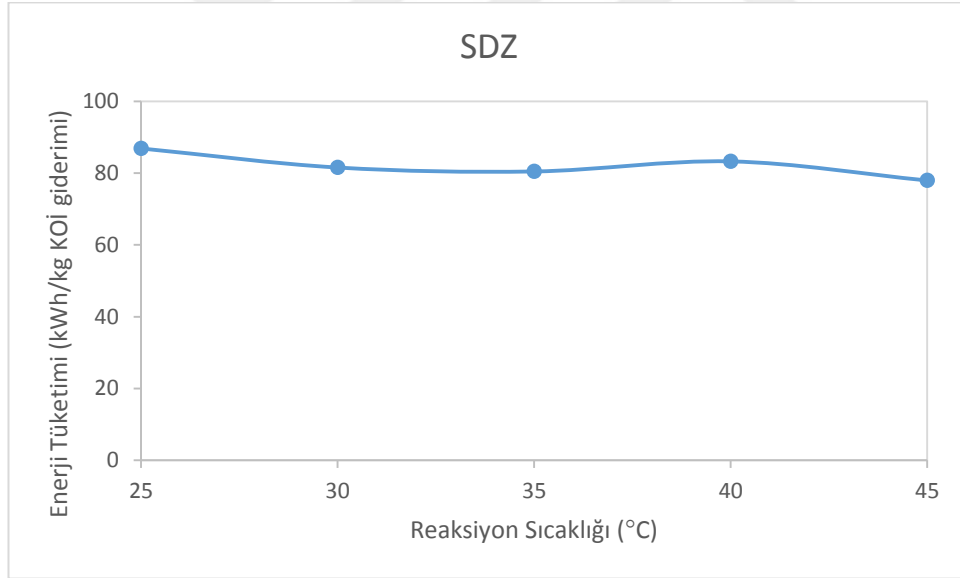


Şekil 4.36. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

Şekil 4.37’de ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda enerji tüketiminin 30°C reaksiyon sıcaklığı üzerinde azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.37. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

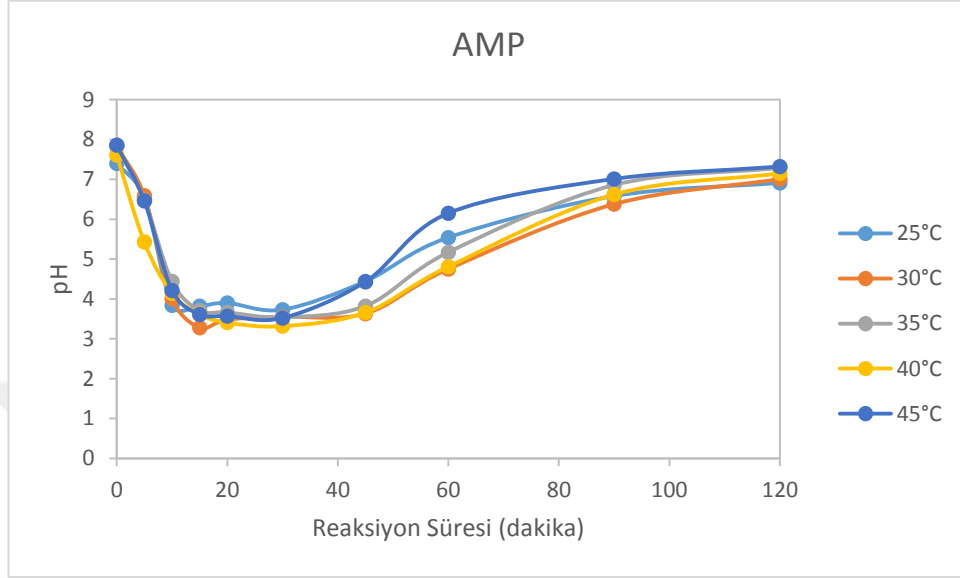


Şekil 4.38. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

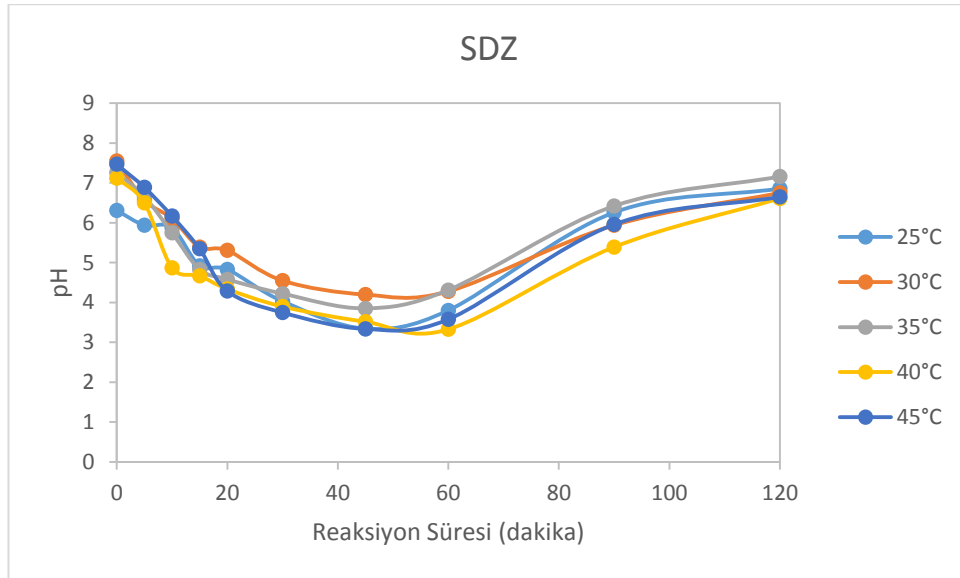
Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiğinin degradasyonunda reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkileri görölmektedir. 25-45°C reaksiyon



sıcaklığında her iki antibiyotik için de pH salınımları benzer olup reaksiyon süresi sonunda pH nötr bölgeye ulaşmıştır.



Şekil 4.39. Ampisilin için reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)



Şekil 4.40. Sülfadiazin için reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda reaksiyon sıcaklığının antibiyotik giderimi, KOİ giderimi, ara ürün oluşumu, enerji tüketimi ve pH üzerinde önemli etkisi olmadığı görülmüştür. Literatürde yapılan tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal oksidasyonu çalışmasında da benzer eğilim elde edilmiş olup reaksiyon sıcaklığının etkin bir parametre olmadığı belirlenmiştir [Alaca, 2013].

## 4.2. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Bu çalışmada işletim parametrelerinin optimizasyonu Design-Expert® 9.0 yazılımı kullanılarak cevap yüzey yöntemi ile yapılmış ve en uygun ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi ve reaksiyon sıcaklığı değerleri belirlenmiştir.

Optimizasyon çalışmalarında elde edilen  $\hat{y}_{AMP\%}$ ,  $\hat{y}_{SDZ\%}$ ,  $\hat{y}_{KOI\%AMP}$ ,  $\hat{y}_{KOI\%SDZ}$ ,  $\hat{y}_{f\ cdt_{AMP}}$ ,  $\hat{y}_{f\ cdt_{SDZ}}$ ,  $\hat{y}_{E_{AMP}}$ ,  $\hat{y}_{E_{SDZ}}$  ikinci derece yaklaşım fonksiyonları (Eşitlik 4.2-4.9) sırası ile ampisilin ve sülfadiazin giderimini, KOİ giderimini, ara ürün derişimini ve enerji tüketimini ifade etmektedir. Eşitlik 4.2-4.9'da verilen  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  parametreleri sırası ile ampisilin/sülfadiazin başlangıç derişimini, elektrolit derişimini, akım yoğunluğunu ve reaksiyon sıcaklığını tanımlamaktadır.

### 4.2.1. Ampisilin ve Sülfadiazin Giderimi Cevap Yüzey Modeli

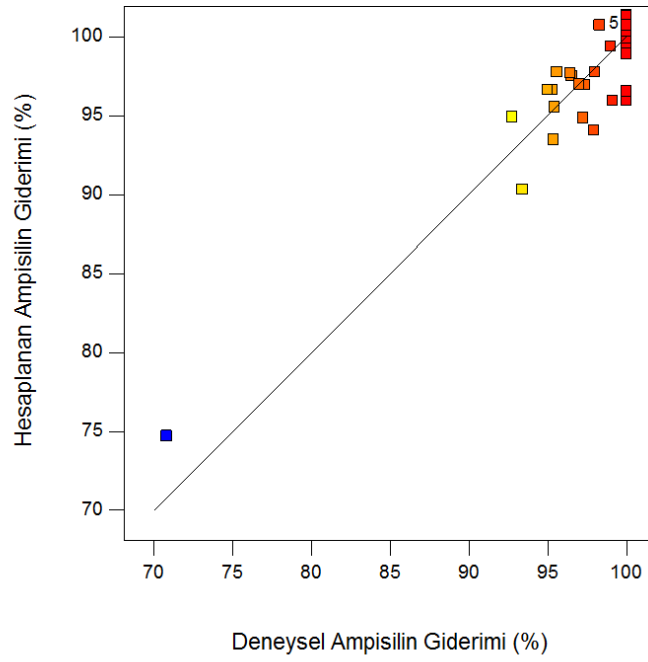
Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda ampisilin ve sülfadiazin giderimleri için elde edilen yaklaşım fonksiyonları Eşitlik 4.2-4.3'de verilmiştir.

$$\begin{aligned}\hat{y}_{AMP\%} = & 0.021745x_1 + 5.11756x_2 + 3.73265x_3 + 1.03086x_4 - 2.00000 \times 10^{-4}x_1x_2 + 5.21875 \\ & \times 10^{-4}x_1x_3 - 4.11250 \times 10^{-4}x_1x_4 - 0.20063x_2x_3 - 0.028250x_2x_4 - 3.25000 \\ & \times 10^{-3}x_3x_4 - 1.26654 \times 10^{-5}x_1^2 - 0.23288x_2^2 - 0.11416x_3^2 - 9.67634 \\ & \times 10^{-3}x_4^2 + 43.05260\end{aligned}$$

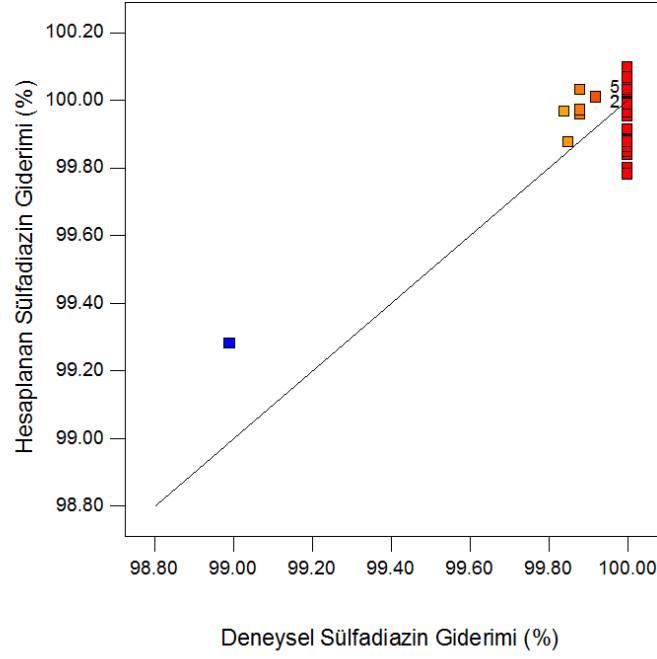
(4.2)

$$\begin{aligned}\hat{y}_{SDZ\%} = & -1.97876 \times 10^{-4}x_1 + 0.13529x_2 + 0.086447x_3 + 0.020383x_4 + 1.71875 \times 10^{-5}x_1x_2 \\ & + 1.48438 \times 10^{-5}x_1x_3 - 6.87500 \times 10^{-6}x_1x_4 - 8.34132 \times 10^{-3}x_2x_3 \\ & + 2.68750 \times 10^{-3}x_2x_4 - 4.06250 \times 10^{-4}x_3x_4 + 1.26034 \times 10^{-7}x_1^2 \\ & - 0.015128x_2^2 - 1.79453 \times 10^{-3}x_3^2 - 2.68933 \times 10^{-4}x_4^2 + 98.82427\end{aligned}\quad (4.3)$$

Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de ampisilin ve sülfadiazin giderimleri için deneysel ve hesaplanan giderim grafikleri görülmektedir. Deneysel değerler tasarlanan deneyler sonucunda elde edilen ölçüm değerleri sonucu olup, hesaplanan değerler ise ikinci dereceden yaklaşım fonksiyonları kullanılarak elde edilen ikinci derece modellerin hesaplanmasından elde edilmiştir.



Şekil 4.41. Deneysel ve hesaplanan ampisilin giderimi



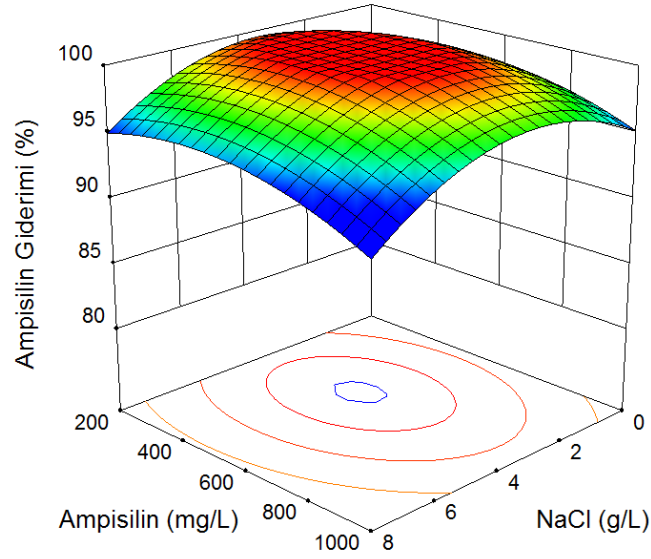
Şekil 4.42. Deneysel ve hesaplanan sülfadiazin giderimi

Ampisilin ve sülfadiazin giderimi için  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ , model kesinlik oranı Çizelge 4.7’de verilmiştir. Model kesinlik oranı sinyalin gürültüye oranıdır ve 4’ten büyük olması modelin kullanılabilir olduğunu ifade etmektedir [Alaca, 2013]. Ampisilin ve sülfadiazin giderimi için hesaplanan 17.634 ve 9.743 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

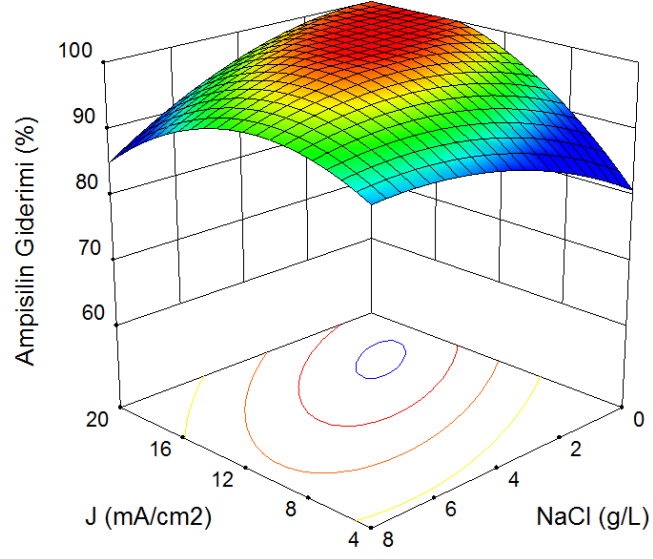
Çizelge 4.7. Ampisilin ve Sülfadiazin Giderimi Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri

Cevap Yüzey Modeli Parametreleri	Ampisilin Giderimi (%)	Sülfadiazin Giderimi (%)
$R^2$	0.8635	0.6429
$R^2_{adj}$	0.7767	0.4156
Model Kesinlik Oranı	17.634	9.743

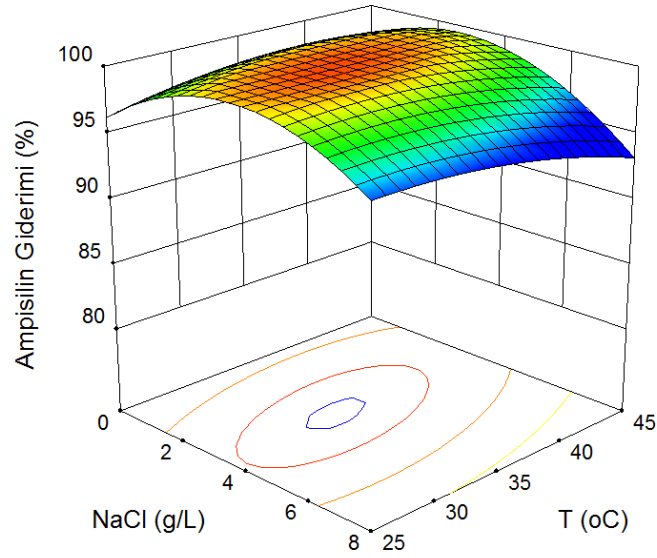
Şekil 4.42-4.44'de ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda ampisilin giderimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. %99'dan daha yüksek ampisilin giderimi sağlanan çalışma bölgesi: 200-884 mg/L ampisilin derişimi aralığında ve 0.7-6.2 g/L NaCl derişimi aralığında; 0.0-6.0 g/L NaCl derişimi aralığında ve 9.5-20.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 0.7-6.3 g/L NaCl derişimi aralığında belirlenmiştir.



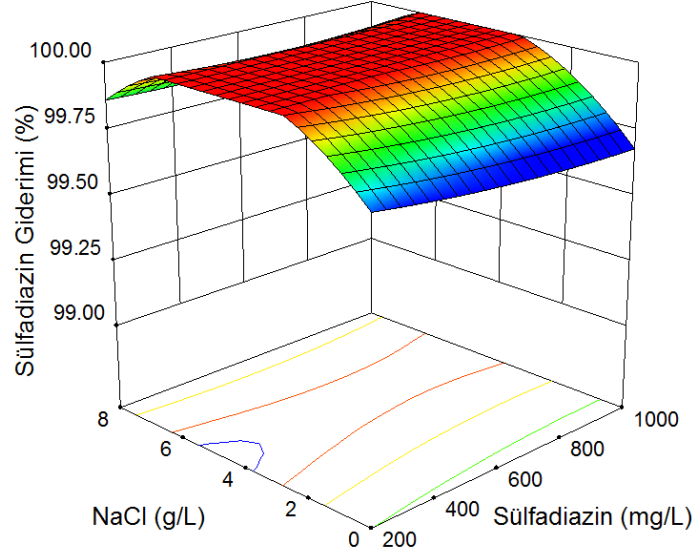
Şekil 4.42. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



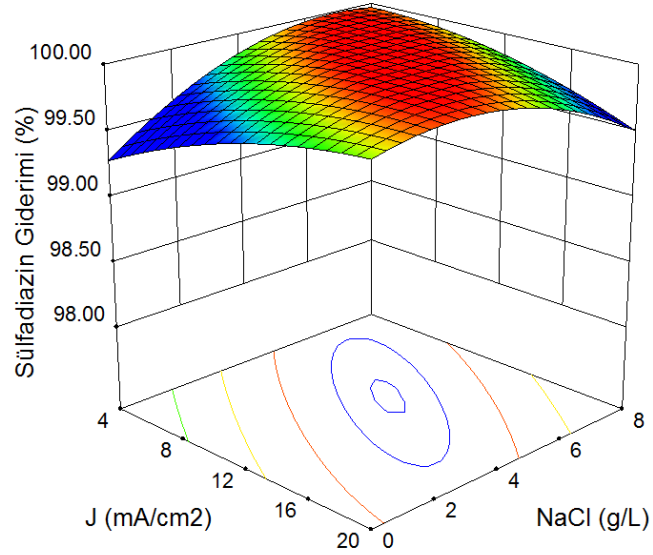
Şekil 4.43. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



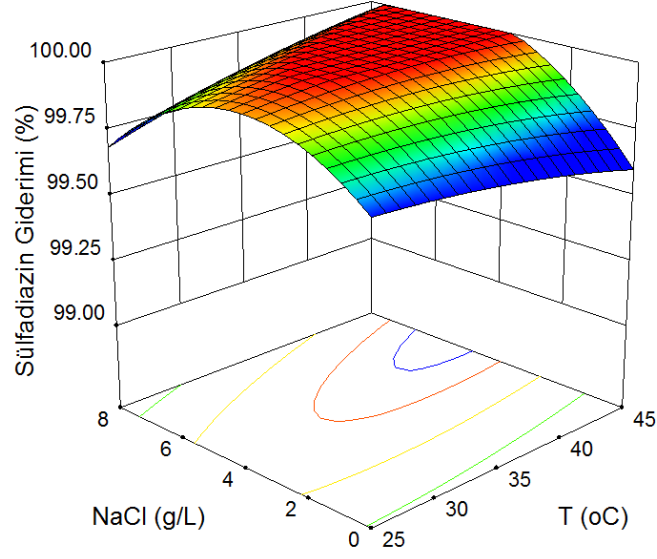
Şekil 4.44. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin ampisilin giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)



Şekil 4.45. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu:  $12 \text{ mA/cm}^2$ ; reaksiyon sıcaklığı:  $35^\circ\text{C}$ )



Şekil 4.46. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi:  $600 \text{ mg/L}$ ; reaksiyon sıcaklığı:  $35^\circ\text{C}$ )



Şekil 4.47. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin sülfadiazin giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

Şekil 4.45-4.47’de sülfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda sülfadiazin giderimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. %99’dan daha yüksek sülfadiazin giderimi sağlanan çalışma bölgesi: 200-1000 mg/L sülfadiazin derişimi aralığında ve 0.0-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında; 0.0-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında ve 4.0-20.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 0.0-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında belirlenmiştir.

#### 4.2.2. Ara ürün Derişimi Cevap Yüzey Modeli

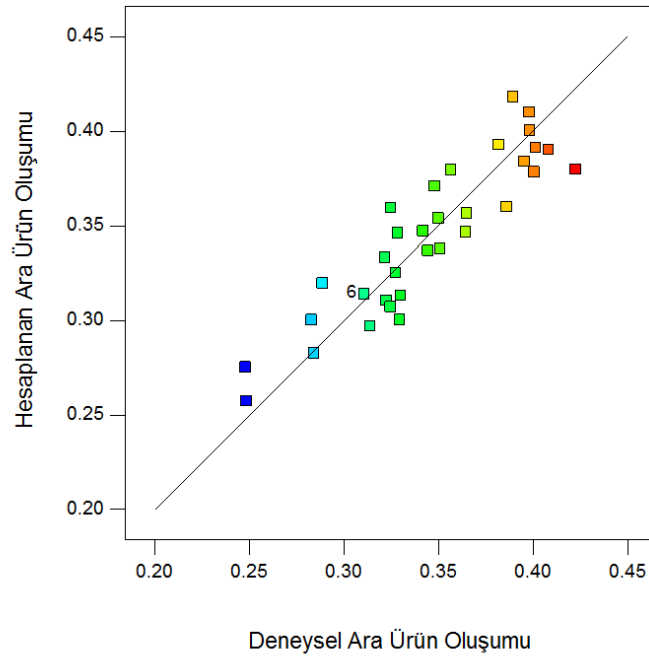
Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda ara ürün oluşumları için elde edilen yaklaşım fonksiyonları Eşitlik 4.4-4.5’te verilmiştir.



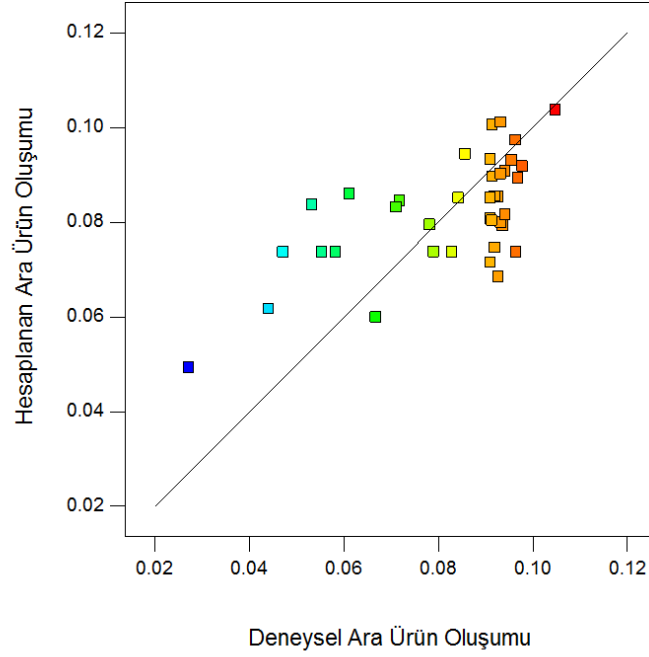
$$\begin{aligned}\hat{Y}_{f \text{ Cdt}_{AMP}} = & -9.18180 \times 10^{-4}x_1 + 0.017399x_2 + 0.018579x_3 - 0.017143x_4 - 1.71875 \\ & \times 10^{-6}x_1x_2 + 7.62500 \times 10^{-6}x_1x_3 + 4.01250 \times 10^{-6}x_1x_4 - 3.03322 \\ & \times 10^{-4}x_2x_3 - 1.09125 \times 10^{-3}x_2x_4 - 3.27500 \times 10^{-4}x_3x_4 + 5.96235 \times 10^{-7}x_1^2 \\ & + 9.45030 \times 10^{-4}x_2^2 - 3.53404 \times 10^{-4}x_3^2 + 3.29741 \times 10^{-4}x_4^2 + 0.77806\end{aligned}\quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}\hat{Y}_{f \text{ Cdt}_{SDZ}} = & -1.07715 \times 10^{-4}x_1 + 1.70255 \times 10^{-3}x_2 + 7.65160 \times 10^{-3}x_3 - 0.014802x_4 \\ & - 1.07812 \times 10^{-6}x_1x_2 - 6.95312 \times 10^{-7}x_1x_3 - 3.81250 \times 10^{-7}x_1x_4 \\ & - 6.96720 \times 10^{-4}x_2x_3 - 2.68750 \times 10^{-5}x_2x_4 + 1.40625 \times 10^{-5}x_3x_4 \\ & + 1.02663 \times 10^{-7}x_1^2 + 1.25740 \times 10^{-3}x_2^2 - 2.01158 \times 10^{-4}x_3^2 + 1.99555 \\ & \times 10^{-4}x_4^2 + 0.33681\end{aligned}\quad (4.5)$$

Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da ampisilin ve sülfadiazin degradasyonları için ara ürün oluşumunun deneysel ve hesaplanan grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.48. Ampisilin için deneysel ve hesaplanan ara ürün oluşumu



Şekil 4.49. Sülfadiazin için deneysel ve hesaplanan ara ürün oluşumu

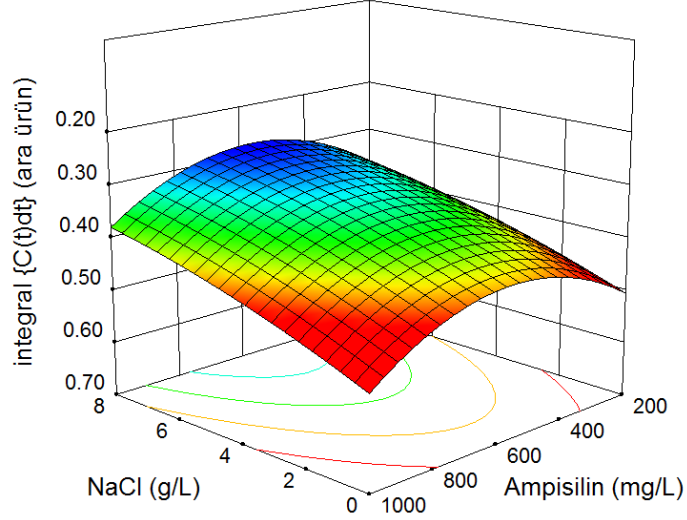
Ara ürün oluşumu için  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ , model kesinlik oranı Çizelge 4.8’de verilmiştir. Ampisilin ve sülfadiazin degradasyonlarında ara ürün oluşumu için hesaplanan 10.595 ve 4.660 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

Çizelge 4.8. Ara Ürün Oluşumu için Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri

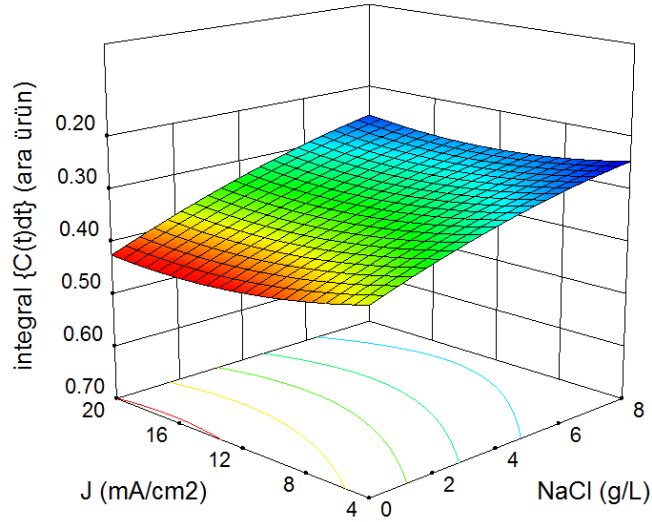
Cevap Yüzel Modeli Parametreleri	Ampisilin Ara Ürün Oluşumu	Sülfadiazin Ara Ürün Oluşumu
$R^2$	0.8200	0.4052
$R^2_{adj}$	0.7055	0.0268
Model Kesinlik Oranı	10.595	4.660

Şekil 4.50-4.52’te ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda ara ürün derişimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. En düşük ara ürün

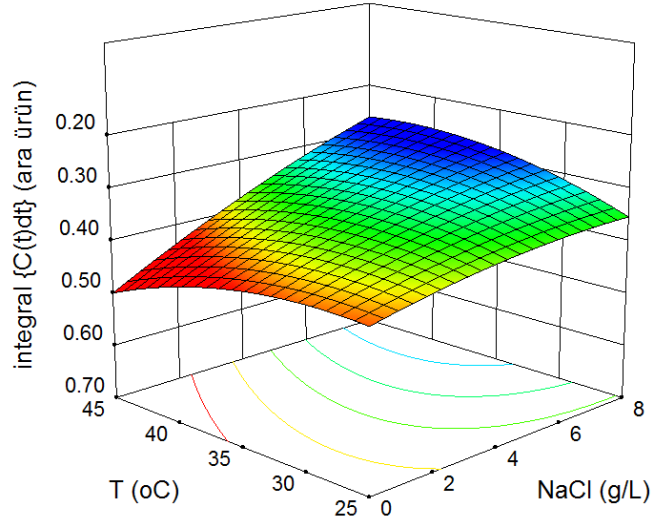
derişimi: 465-710 mg/L ampisilin derişimi aralığında; 10.2-16.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 35-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında elde edilmiştir.



Şekil 4.50. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

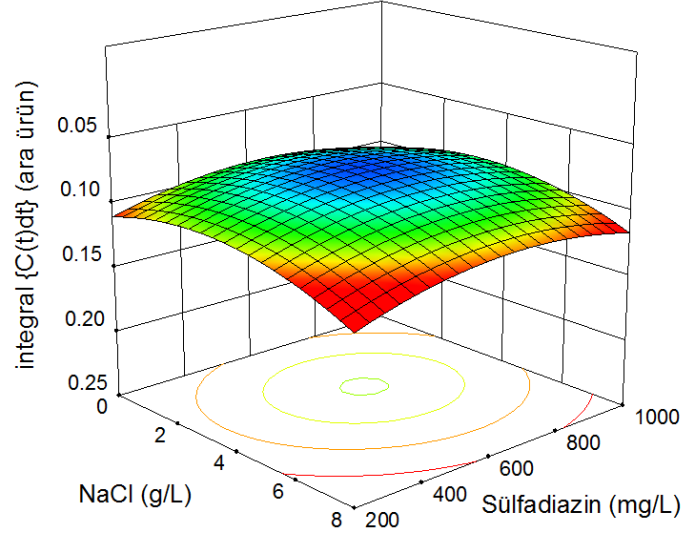


Şekil 4.51. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

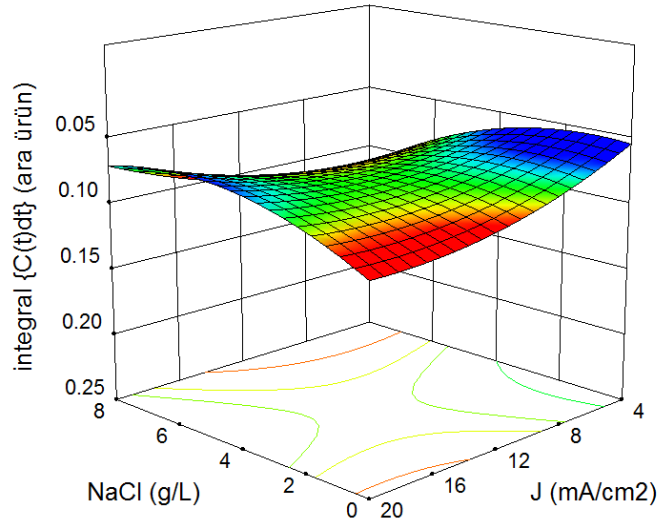


Şekil 4.52. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

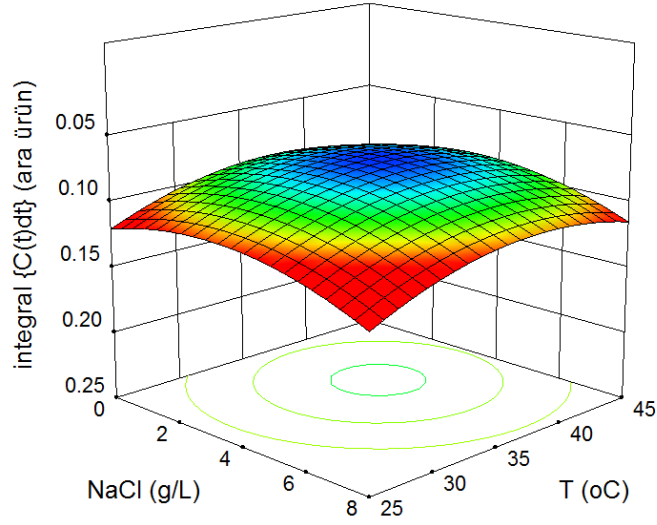
Şekil 4.53-4.55'te sülfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda ara ürün derişimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. En düşük ara ürün derişimi: 550-740 mg/L ampisilin derişimi aralığında ve 2.4-4.1 g/L NaCl derişimi aralığında; 2.4-5.2 g/L NaCl derişimi aralığında ve 9.9-16.2 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 34-40°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 2.1-4.5 g/L NaCl derişimi aralığında elde edilmiştir.



Şekil 4.53. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu:  $12 \text{ mA/cm}^2$ ; reaksiyon sıcaklığı:  $35^\circ\text{C}$ )



Şekil 4.54. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi:  $600 \text{ mg/L}$ ; reaksiyon sıcaklığı:  $35^\circ\text{C}$ )



Şekil 4.55. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin ara ürün oluşumu üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

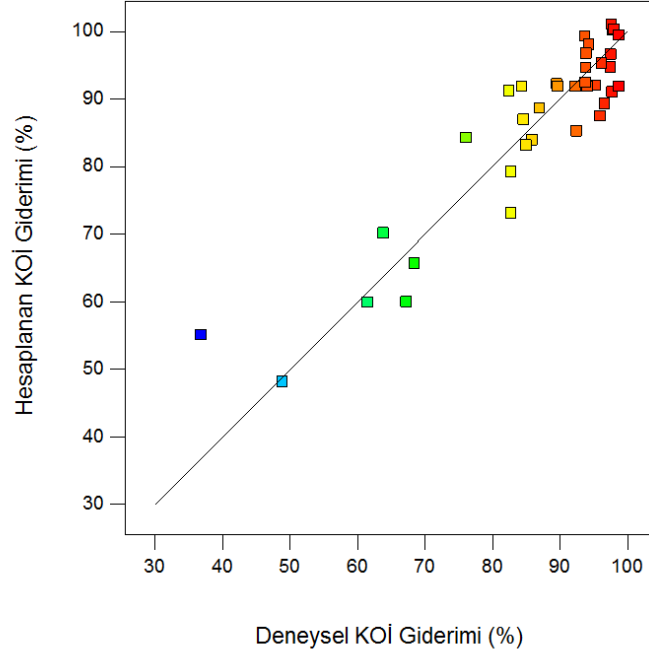
#### 4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi Cevap Yüzey Modeli

Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda KOİ giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonları Eşitlik 4.6-4.7’de verilmiştir.

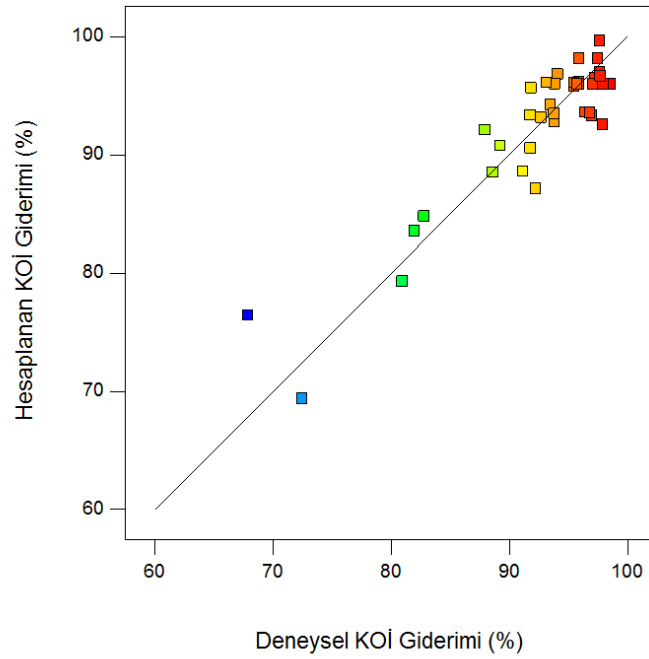
$$\begin{aligned}\hat{y}_{\text{KOI}\%_{\text{AMP}}} = & -0.086056x_1 + 3.95467x_2 + 4.76970x_3 + 0.83740x_4 - 6.22500 \times 10^{-3}x_1x_2 \\ & + 9.84219 \times 10^{-3}x_1x_3 - 7.25000 \times 10^{-5}x_1x_4 + 0.32263x_2x_3 + 0.011000x_2x_4 \\ & - 0.11419x_3x_4 - 3.22269 \times 10^{-5}x_1^2 - 0.38933x_2^2 - 0.24850x_3^2 + 0.016119x_4^2 \\ & + 51.21614\end{aligned}\quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}\hat{y}_{\text{KOI}\%_{\text{SDZ}}} = & -0.044133x_1 + 3.51982x_2 + 3.80321x_3 + 1.15275x_4 + 4.50000 \times 10^{-4}x_1x_2 \\ & + 3.27031 \times 10^{-3}x_1x_3 + 5.05000 \times 10^{-4}x_1x_4 - 0.022756x_2x_3 \\ & - 0.049125x_2x_4 - 0.010125x_3x_4 - 1.76003 \times 10^{-5}x_1^2 - 0.10523x_2^2 \\ & - 0.17972x_3^2 - 0.013572x_4^2 + 49.66815\end{aligned}\quad (4.7)$$

Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de ampisilin ve sülfadiazin degradasyonları için KOİ gideriminin deneysel ve hesaplanan grafikleri görölmektedir.



Şekil 4.56. Ampisilin deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi



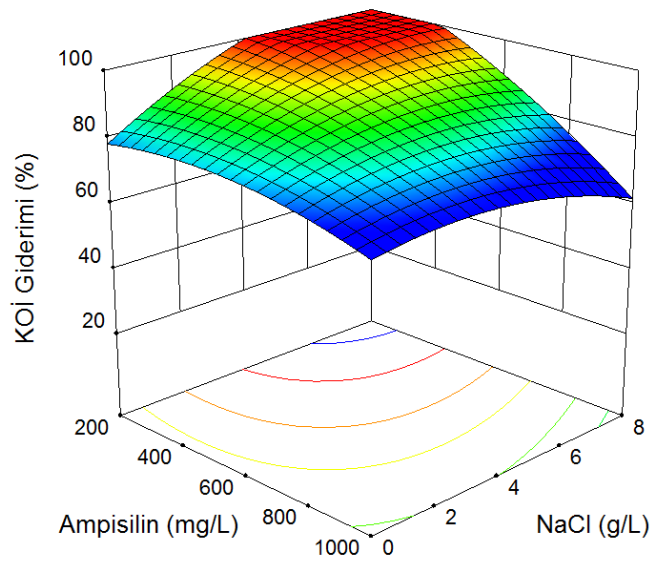
Şekil 4.57. Sülfadiazin deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi

Ara ürün oluşumu için  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ , model kesinlik oranı Çizelge 4.9'da verilmiştir. Ampisilin ve sülfadiazin degradasyonlarında KOİ giderimi için hesaplanan 11.293 ve 13.285 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

Çizelge 4.9. KOİ Giderimi için Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri

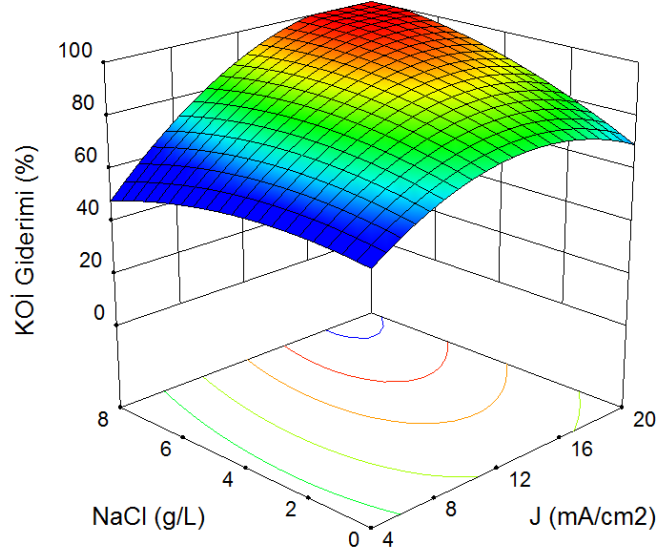
Cevap Yüzel Modeli Parametreleri	Ampisilin KOİ giderimi (%)	Sülfadiazin KOİ giderimi (%)
$R^2$	0.8506	0.8432
$R^2_{adj}$	0.7555	0.7435
Model Kesinlik Oranı	11.293	13.285

Şekil 4.58-4.60'da ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda KOİ giderimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. %90'dan daha yüksek KOİ giderimi sağlanan çalışma bölgesi: 200-660 mg/L ampisilin derişimi aralığında ve 1.8-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında; 2.2-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında ve 11.0-20.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 33-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 3.4-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında belirlenmiştir.

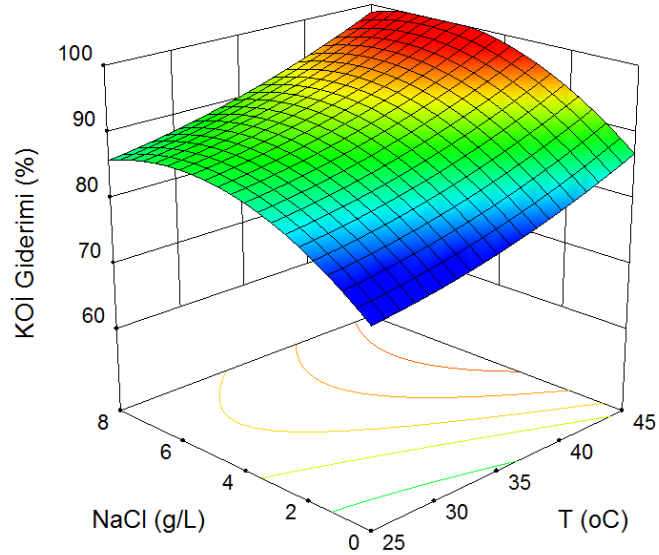




Şekil 4.58. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu:  $12 \text{ mA/cm}^2$ ; reaksiyon sıcaklığı:  $35^\circ\text{C}$ )

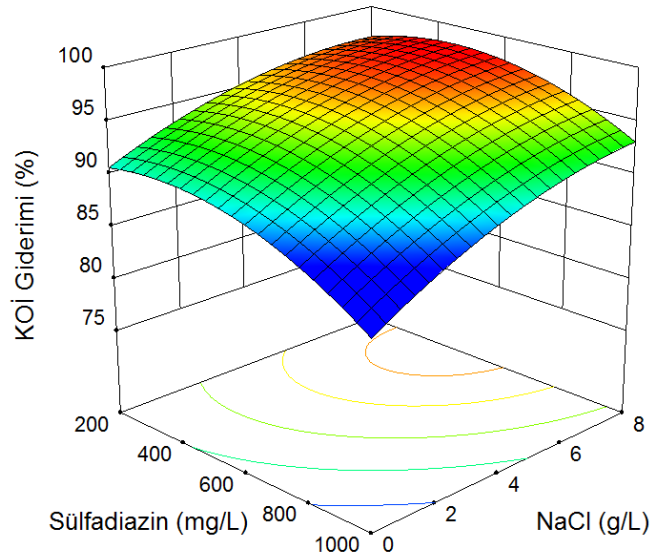


Şekil 4.59. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi:  $600 \text{ mg/L}$ ; reaksiyon sıcaklığı:  $35^\circ\text{C}$ )

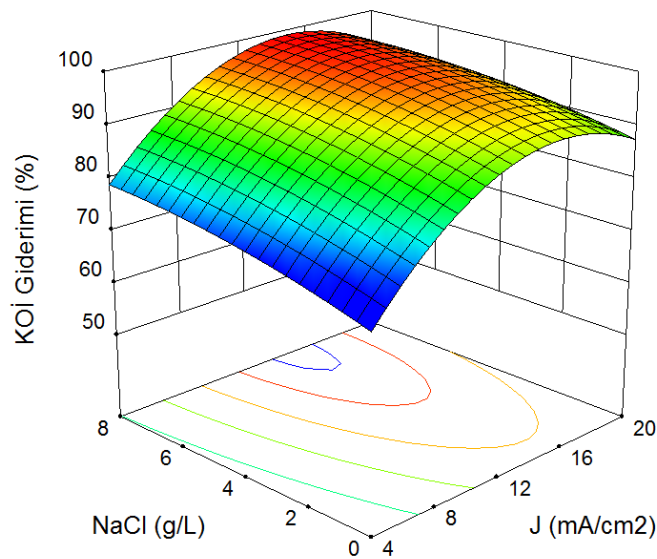


Şekil 4.60. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi:  $600 \text{ mg/L}$ ; akım yoğunluğu:  $12 \text{ mA/cm}^2$ )

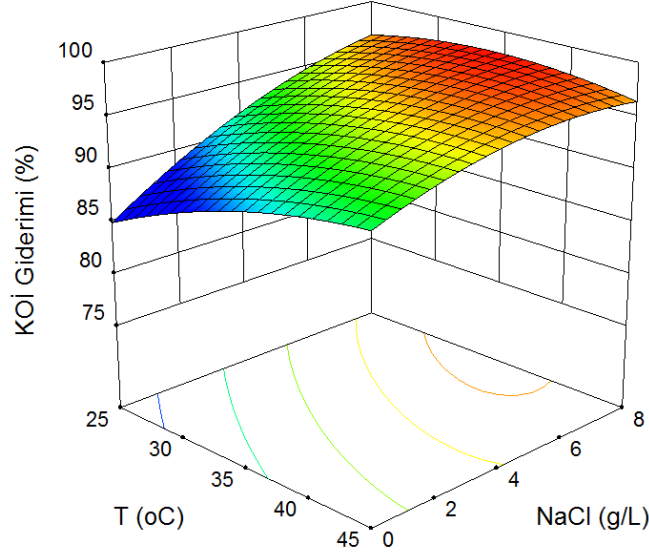
Şekil 4.61-4.63'te sülfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda KOİ giderimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. %90'dan daha yüksek KOİ giderimi sağlanan çalışma bölgesi: 200-676 mg/L sülfadiazin derişimi aralığında ve 3.3-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında; 0.0-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında ve 11.3-18.7 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 33-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 2.2-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında belirlenmiştir.



Şekil 4.61. Sülfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Şekil 4.62. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Şekil 4.63. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

#### 4.2.4. Enerji Tüketimi Cevap Yüzey Modeli

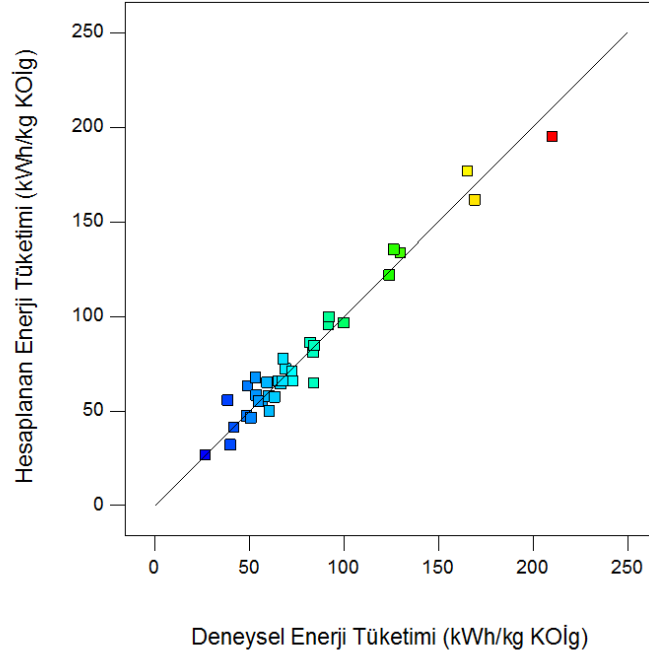
Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda enerji tüketimleri için elde edilen yaklaşım fonksiyonları Eşitlik 4.8- 4.9'da verilmiştir.

$$\begin{aligned}\hat{y}_{E_{AMP}} = & -0.30834x_1 - 23.84567x_2 + 19.34347x_3 - 1.08855x_4 + 0.018420x_1x_2 \\ & - 0.023638x_1x_3 + 6.76875 \times 10^{-4}x_1x_4 - 1.05544x_2x_3 + 0.16644x_2x_4 \\ & + 3.53125 \times 10^{-3}x_3x_4 + 3.19163 \times 10^{-4}x_1^2 + 1.62177x_2^2 + 0.23881x_3^2 \\ & - 0.019963x_4^2 + 138.31571\end{aligned}\quad (4.8)$$

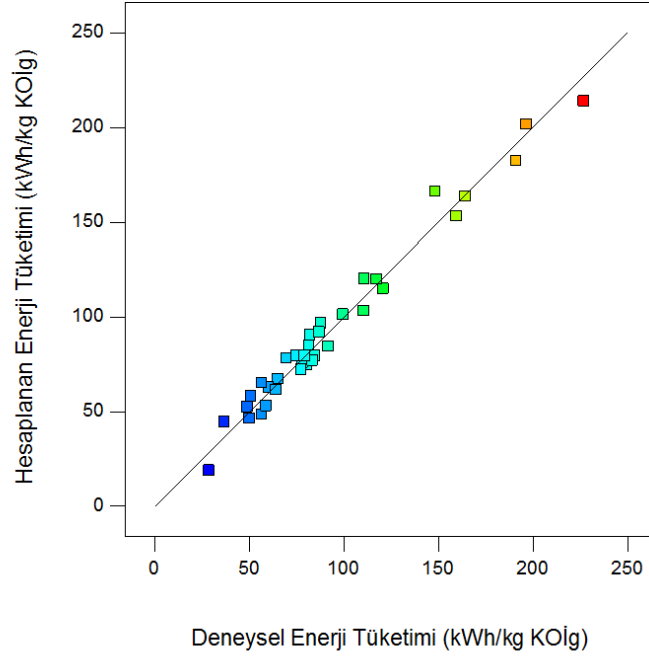
$$\begin{aligned}\hat{y}_{E_{SDZ}} = & -0.30726x_1 - 22.18061x_2 + 20.87243x_3 - 3.25060x_4 + 0.012228x_1x_2 \\ & - 0.018859x_1x_3 + 1.46250 \times 10^{-4}x_1x_4 - 0.65462x_2x_3 + 0.045500x_2x_4 \\ & - 0.076187x_3x_4 + 2.77502 \times 10^{-4}x_1^2 + 1.73232x_2^2 + 0.20564x_3^2 + 0.044109x_4^2 \\ & + 165.17323\end{aligned}$$

(4.9)

Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'te ampisilin ve sülfadiazin degradasyonları için enerji tüketimlerinin deneysel ve hesaplanan grafikleri görölmektedir.



Şekil 4.64. Ampisilin deneysel ve hesaplanan enerji tüketimleri



Şekil 4.65. Sülfadiazin deneysel ve hesaplanan enerji tüketimleri

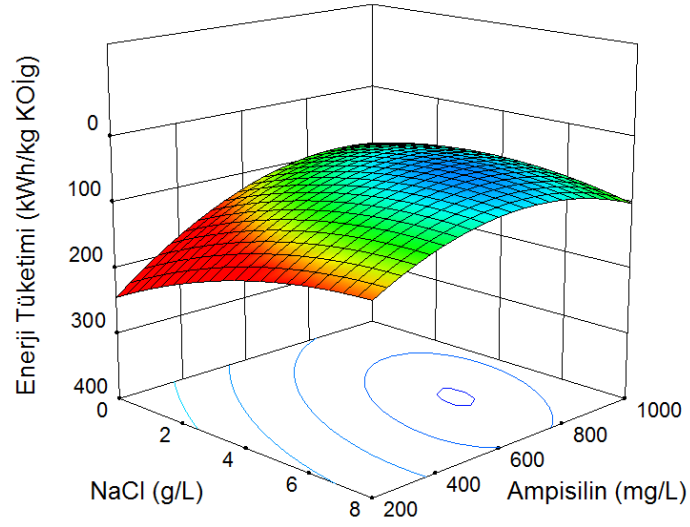
Enerji tüketimleri için  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ , model kesinlik oranı Çizelge 4.10'da verilmiştir. Ampisilin ve sülfadiazin degradasyonlarında enerji tüketimleri için hesaplanan 26.154 ve 33.913 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

Çizelge 4.10. Enerji Tüketimi için Cevap Yüzey Modelinin Parametre Değerleri

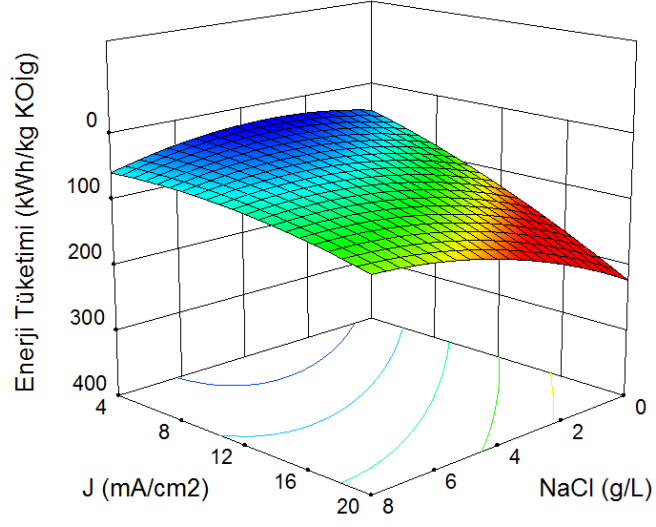
Cevap Yüzey Modeli Parametreleri	Ampisilin Enerji Tüketimi	Sülfadiazin Enerji Tüketimi
$R^2$	0.9605	0.9768
$R^2_{adj}$	0.9353	0.9620
Model Kesinlik Oranı	26.154	33.913

Şekil 4.66-4.68'de ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda enerji tüketimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. 95 kWh/kg KOİ

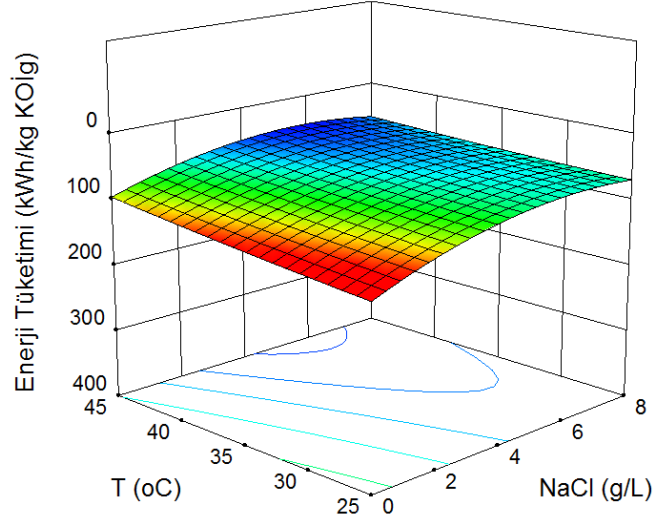
gideriminden daha düşük enerji tüketimi sağlanan çalışma bölgesi: 365-1000 mg/L ampisilin derişimi aralığında ve 0.1-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında; 3.5-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında ve 4.0-18.2 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 2.7-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında belirlenmiştir.



Şekil 4.66. Ampisilin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)

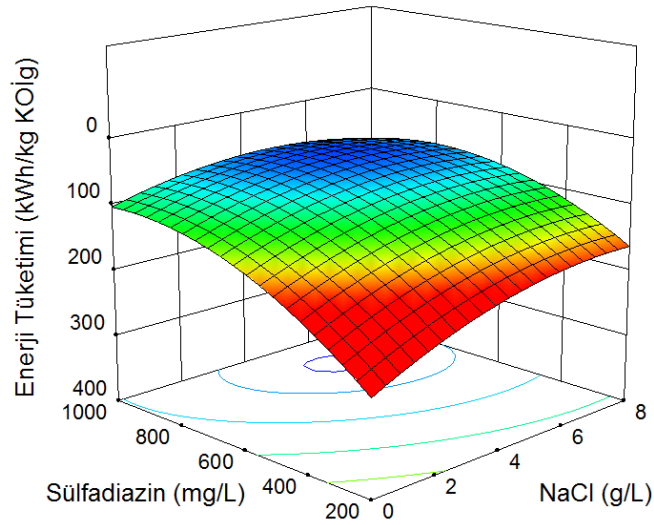


Şekil 4.67. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



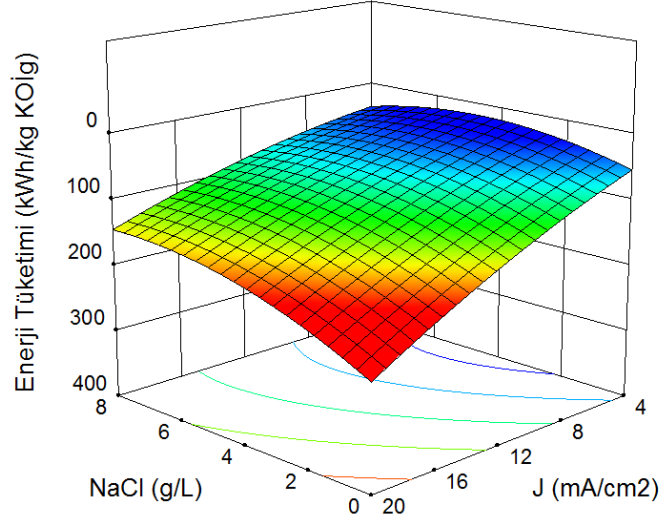
Şekil 4.68. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (ampisilin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>)

Şekil 4.69-4.71'de sulfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda enerji tüketimi için işletim parametreleri karşılaştırılmıştır. 95 kWh/kg KOİ gideriminden daha düşük enerji tüketimi sağlanan çalışma bölgesi: 480-1000 mg/L sulfadiazin derişimi aralığında ve 0.8-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında; 3.5-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında ve 4.0-14.2 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında; 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve 2.5-8.0 g/L NaCl derişimi aralığında belirlenmiştir.

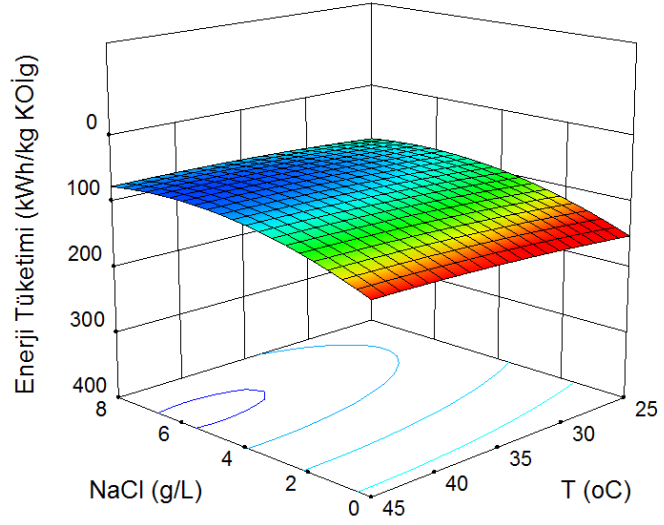


Şekil 4.69. Sulfadiazin başlangıç derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (akım yoğunluğu: 12 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)





Şekil 4.70. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35°C)



Şekil 4.71. Reaksiyon sıcaklığı ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 600 mg/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm²)

### 4.3. OPTİMUM İŞLETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Kimyasal proseslerde optimizasyon yapılırken 4 temel madde esas alınır:

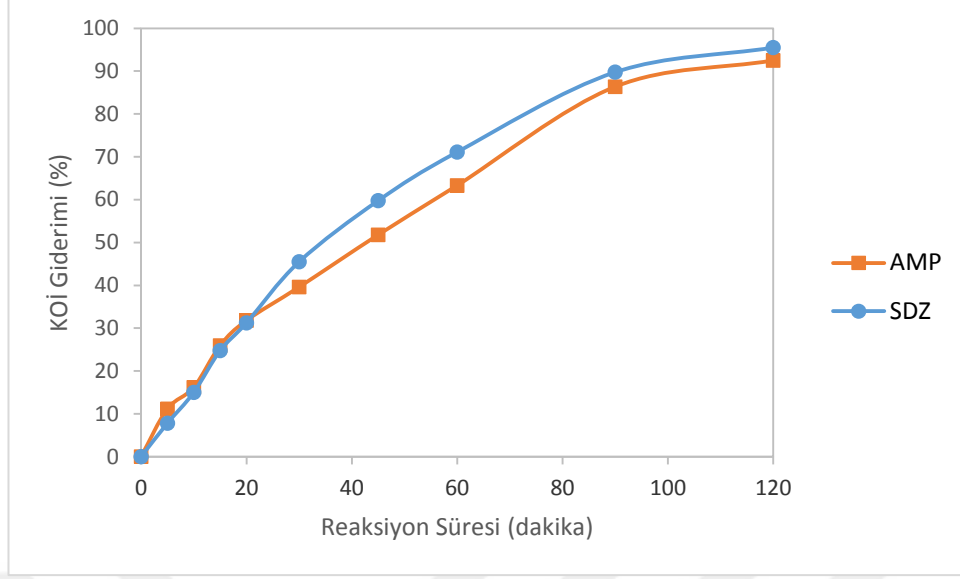
1. Maksimum kazanç,
2. Minimum üretim maliyeti,
3. Yatırımda maksimum dönüş,
4. Minimum enerji tüketimi.

Elektrokimyasal proseslerde akım yoğunluğu optimize edilerek maksimum giderimlerin sağlanması hedeflenmektedir. Maksimum giderimler sağlanırken enerji tüketimi göz önünde bulundurularak optimum çalışma şartları belirlenir [Alaca, 2013].

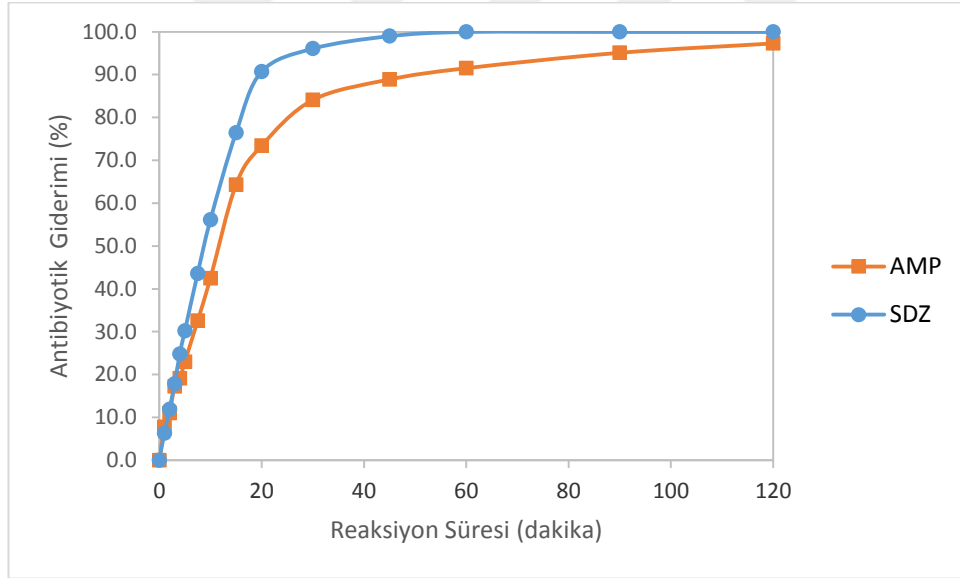
Şekil 4.41-4.72’de elde edilen bulgular değerlendirilerek ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyon çalışmasında optimum işletim koşulları 618 mg/L antibiyotik başlangıç derişimi, 3.6 g/L elektrolit derişimi, 13.4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 36°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.72-4.75’de optimum işletim koşullarında 2 saat reaksiyon süresince gerçekleştirilen deneylerde ampisilin ve sulfadiazin degradasyonu için KOİ giderimi, ampisilin/sulfadiazin giderimi, ara ürün derişimi ve pH grafikleri verilmiştir.

Ampisilin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonu için optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyde 2 saat reaksiyon süresi sonunda; %97,1 ampisilin giderimi ve %92,5 KOİ giderimi elde edilmiş; sulfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonu için optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyde 2 saat reaksiyon süresi sonunda; %100 sulfadiazin giderimi ve %95,5 KOİ giderimi elde edilmiştir.

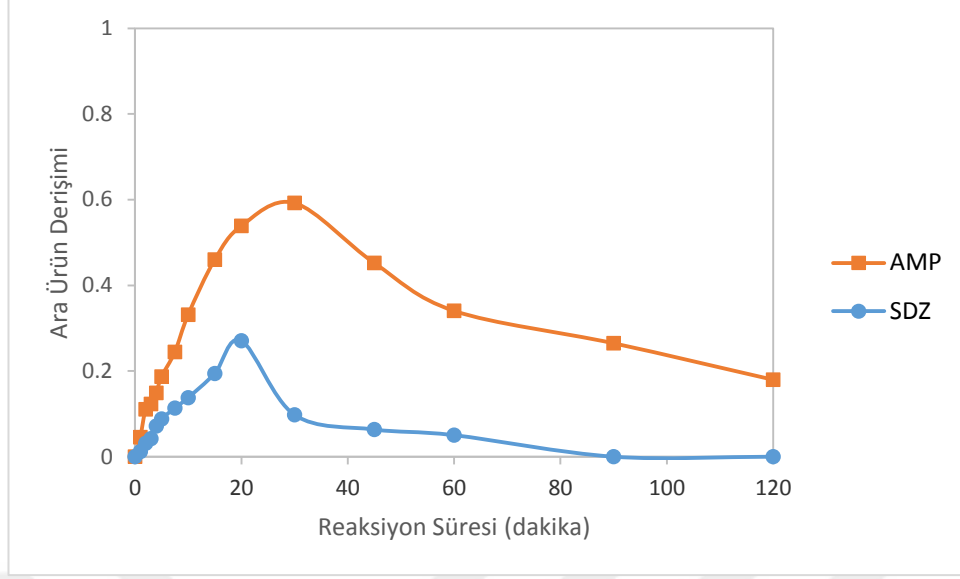


Şekil 4.72. Optimum işletim koşullarında KOİ gideriminin incelenmesi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36 °C)



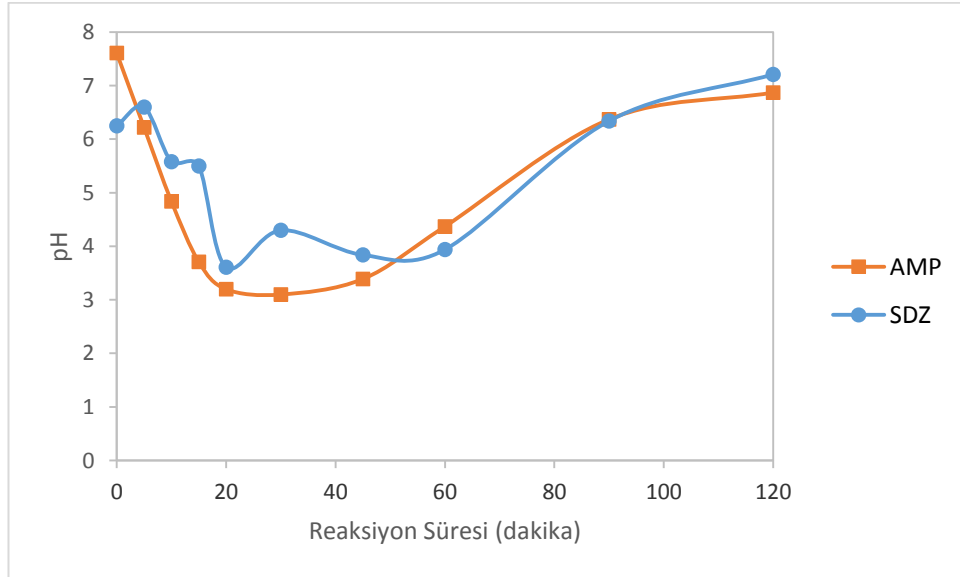
Şekil 4.73. Optimum işletim koşullarında antibiyotik gideriminin incelenmesi (ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36 °C)

Ampisilin degradasyonunda 30. dakikada maksimum derişimde ara ürün oluşmuş ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda da ara ürün reaksiyon ortamından uzaklaşmamıştır. Sülfadiazin degradasyonunda ise 20. dakikada maksimum ara ürün derişimi gözlenmiş olup 90. dakikadan sonra reaksiyon ortamında ara ürüne rastlanmamıştır.



Şekil 4.74. Optimum işletim koşullarında ara ürün derişiminin incelenmesi (*ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36 °C*)

Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde ampisilin ve sülfadiazin degradasyonu için pH değerlerinde benzer salınımlar gözlenmiştir ve reaksiyon süresi sonunda pH değeri nötr bölgeye ulaşmıştır.



Şekil 4.75. Optimum işletim koşullarında pH değişiminin incelenmesi (*ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36 °C*)

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de, ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin optimum koşullarda gerçekleştirilen elektrokimyasal degradasyonunda deney sonuçları ile cevap yüzey modeli sonuçları karşılaştırılmıştır. Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotikleri ile yapılan çalışma sonucunda elde edilen % bağıl hata değerleri kabul edilebilir sınırlarda hesaplanmış olup, bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasında iyi bir uyum olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Ampisilin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Degradasyonu için Optimum İşletim Koşullarında Gerçekleştirilen Deney Sonuçlarının RSM Modeli ile Karşılaştırılması

<b>Parametre</b>	<b>DeneySEL Sonuç</b>	<b>RSM Modeli</b>	<b>Hata (%)</b>
Ampisilin Giderimi (%)	97.1	100.0	2.99
KOİ Giderimi (%)	92.5	93.2	0.76
Ara Ürün Derişimi	0.3453	0.3435	0.52
Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)	71.8	74.5	3.76

Çizelge 4.12. Sülfadiazin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Degradasyonu için Optimum İşletim Koşullarında Gerçekleştirilen Deney Sonuçlarının RSM Modeli ile Karşılaştırılması

<b>Parametre</b>	<b>DeneySEL Sonuç</b>	<b>RSM Modeli</b>	<b>Hata (%)</b>
Sülfadiazin Giderimi (%)	100.0	100.0	0.0
KOİ Giderimi (%)	95.5	96.6	1.2
Ara Ürün Derişimi	0.0617	0.0771	25.0
Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)	94.3	92.5	1.9



#### 4.4. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyon reaksiyonunun kinetik çalışması ampisilin ve sülfadiazin derişimi ve kimyasal oksijen ihtiyacı temelinde gerçekteştirilmiştir. Reaksiyon derecesi, reaksiyon hız sabiti ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi optimum koşullarda yürütölen deneyler için başlangıç hızları yöntemi uygulanarak belirlenmiştir [Alaca, 2013].

Reaksiyon derecesinin belirlenmesi çalışmasında ampisilin ve sülfadiazin başlangıç derişimleri 200-1000 mg/L aralığında değiştirilmiş, diğer koşullar optimum değerlerinde sabit tutulmuştur. Reaksiyon aktivasyon enerjisinin belirlenmesi çalışmasında reaksiyon sıcaklığı 25-45°C aralığında değiştirilmiş, diğer koşullar optimum değerlerinde sabit tutulmuştur.

##### 4.4.1. Ampisilin ve Sülfadiazin Giderimlerinin Reaksiyon Kinetiği

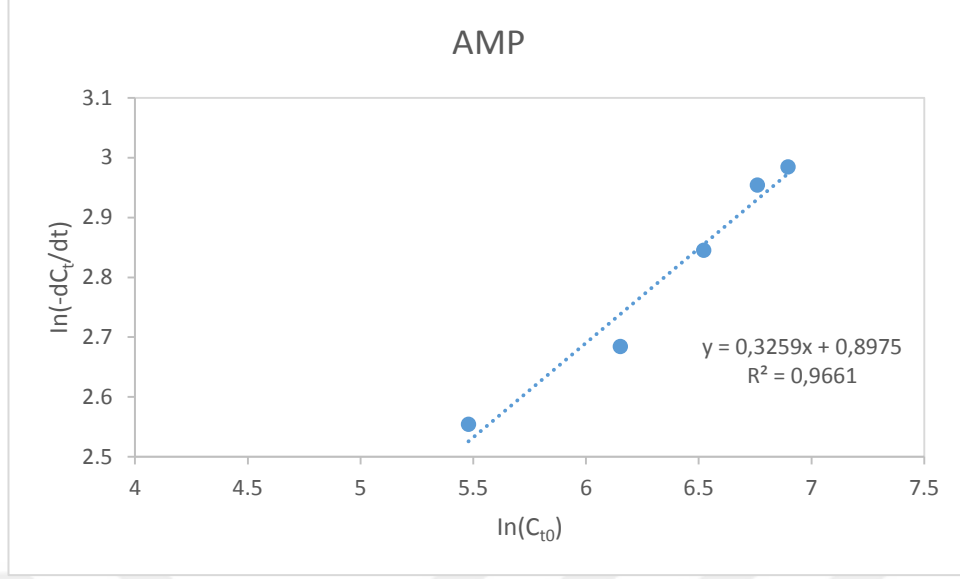
Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyon reaksiyonu için ampisilin ve sülfadiazin derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi

$$-\frac{dC_t}{dt} = k C_{t_0}^n \quad (4.10)$$

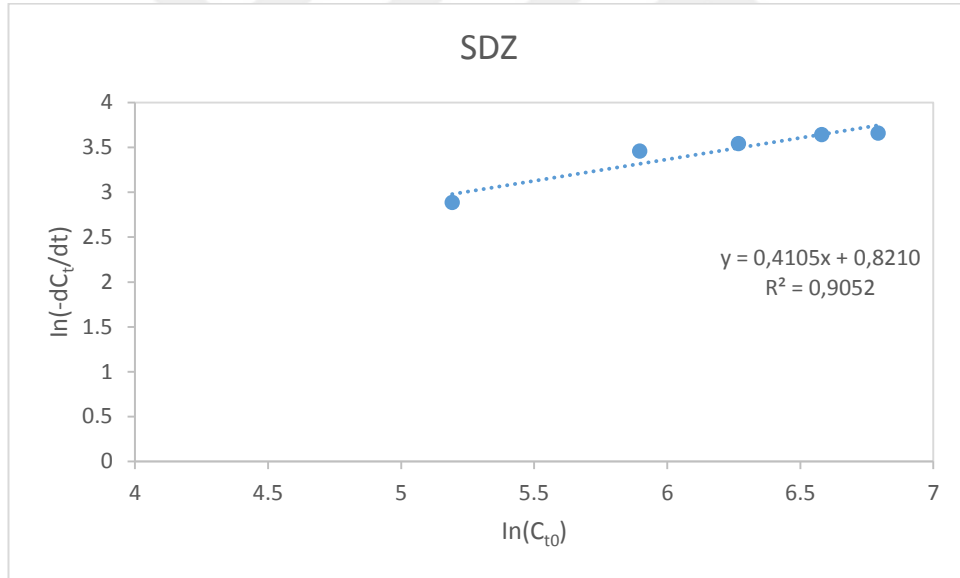
Olarak tanımlanabilir. Eşitlik 4.10 doğrusallaştırıldığında Eşitlik 4.11 elde edilir.

$$\ln\left(\frac{-dC_t}{dt}\right) = \ln(k) + n(\ln C_{t_0}) \quad (4.11)$$

şekil 4.76 ve şekil 4.77'de ampisilin ve sülfadiazin giderimleri için ( $\ln C_{t_0} - \ln(-dC_t/dt)$ ) grafiği çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon dereceleri sırası ile 1/3 ve 2/5, doğrunun kayma değerinden 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabitleri sırası ile  $2.453 \text{ mg}^{2/3}/(\text{L.dk}^{2/3})$  ve  $2.273 \text{ mg}^{3/5}/(\text{L.dk}^{3/5})$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.76. Ampisilin giderimi reaksiyon derecesinin belirlenmesi (elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C)



Şekil 4.77. Sülfadiazin giderimi reaksiyon derecesinin belirlenmesi (elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C)

Reaksiyonun aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği (Eşitlik 4.12) kullanılarak hesaplanmıştır.

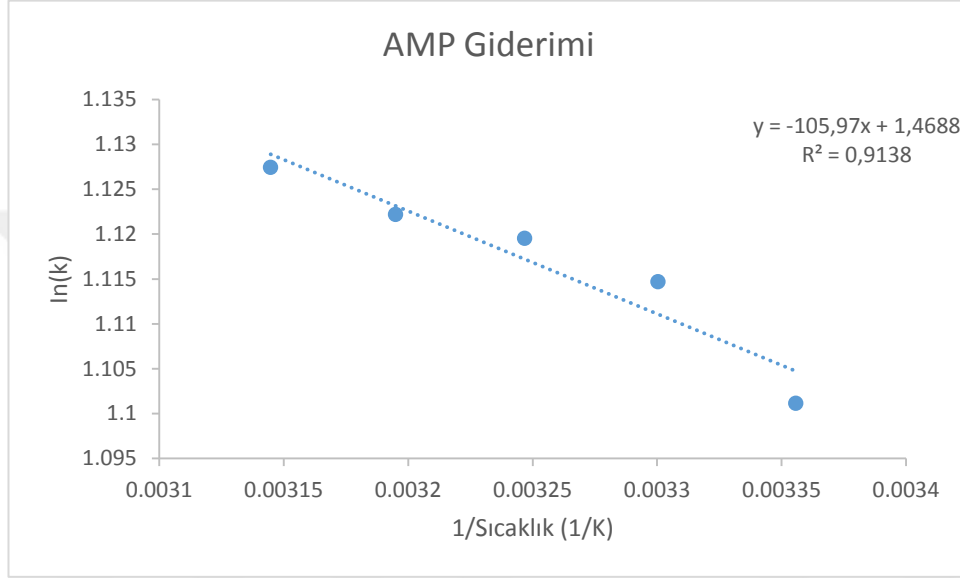
$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)} \quad (4.12)$$



Eşitlik 4.12 doğrusallaştırılarak, Eşitlik 4.13 elde edilir.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \times T} \quad (4.13)$$

Şekil 4.78’de 1/T - lnk grafiği ampisilin giderimi için çizilerek doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 0.88 kJ/mol, doğrunun kayma değerinden Arrhenius sabiti 4.340 mg<sup>2/3</sup>/(L.dk<sup>2/3</sup>) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.78. Ampisilin gideriminin aktivasyon enerjinin belirlenmesi (*ampisilin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>*)

#### 4.4.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin Reaksiyon Kinetiği

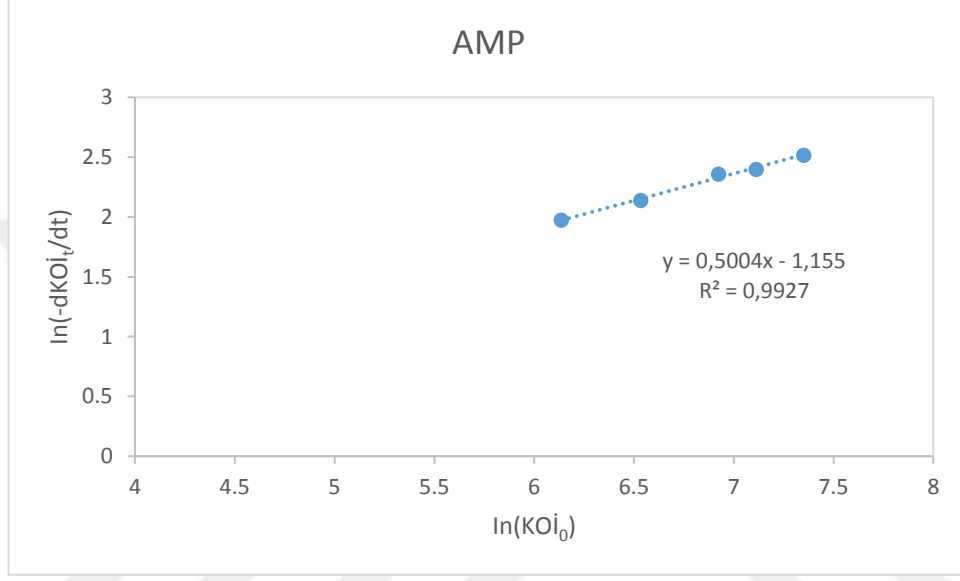
Kimyasal oksijen ihtiyacı temelinde reaksiyon hızı

$$-\frac{d[KOİ]}{dt} = k [KOİ]^n \quad (4.14)$$

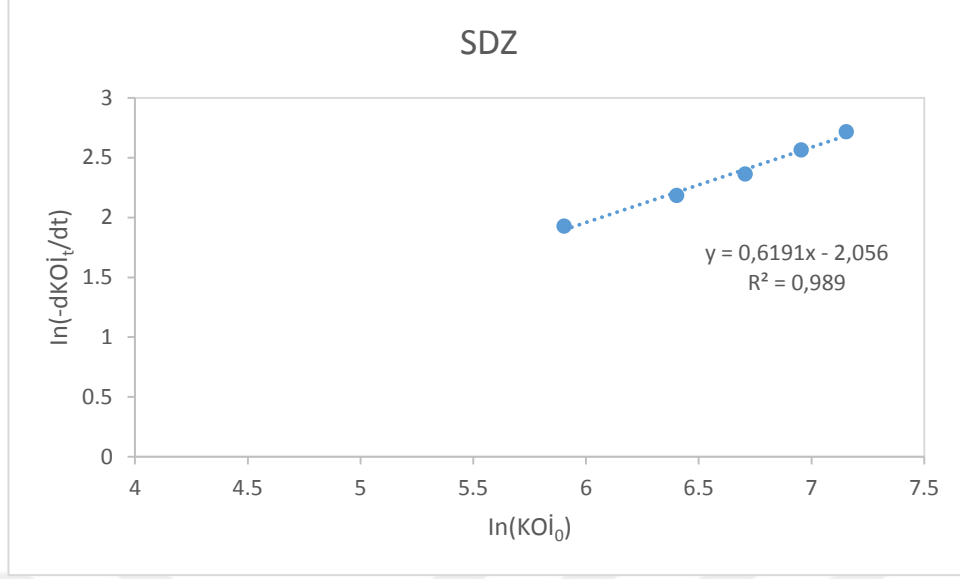
olarak ifade edilebilir. Eşitlik 4.14 doğrusallaştırıldığında Eşitlik 4.15 elde edilir.

$$\ln\left(-\frac{d[KOİ]}{dt}\right) = \ln(k) + n(\ln[KOİ]) \quad (4.15)$$

Şekil 4.79 ve Şekil 4.80’de  $\ln[\text{KOİ}]_0 - \ln(-d[\text{KOİ}]/dt)$  grafiği çizilerek doğrunun eğiminden ampisilin ve sülfadiazin degradasyonunda KOİ giderimi temelinde reaksiyon dereceleri sırası ile 1/2 ve 2/3, doğrunun kayma değeriinden ampisilin ve sülfadiazin degradasyonu için KOİ giderimi temelinde 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabitleri sırası ile  $0.315 \text{ mg}^{1/2}/(\text{L.dk}^{1/2})$  ve  $0.128 \text{ mg}^{1/3}/(\text{L.dk}^{1/3})$  olarak hesaplanmıştır.

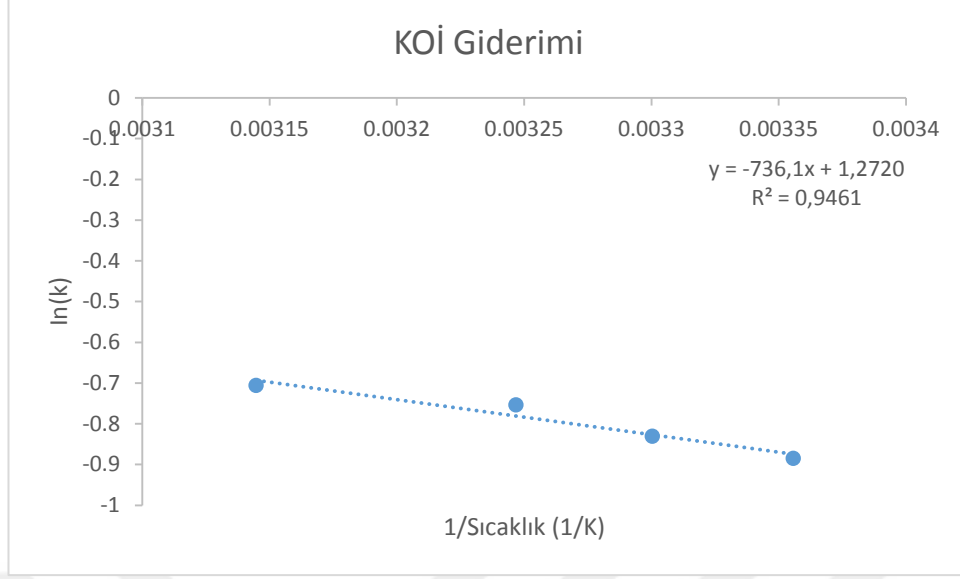


Şekil 4.79. Ampisilin degradasyonunda KOİ gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi (elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C)

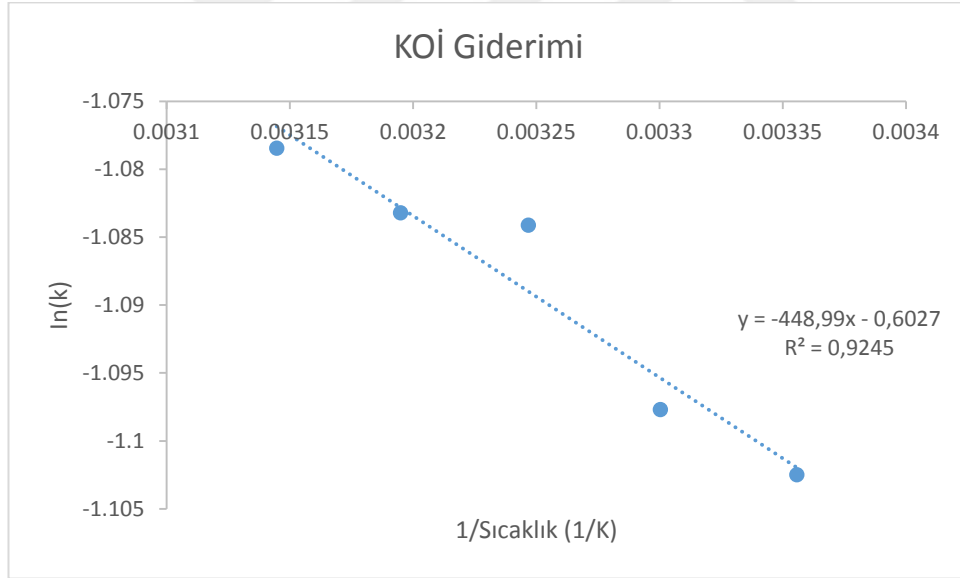


Şekil 4.80. Sülfadiazin degradasyonunda KOİ gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi (elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>; reaksiyon sıcaklığı: 36°C)

Şekil 4.81 ve Şekil 4.82’de 1/T - lnk grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden ampisilin ve sülfadiazin degradasyonu için KOİ giderimi temelinde aktivasyon enerjileri sırası ile 6.12 kJ/mol ve 3.74 kJ/mol, doğrunun kayma değerinden Arrhenius sabitleri sırası ile 3.568 mg<sup>1/2</sup>/(L.dk<sup>1/2</sup>) ve 0.547 mg<sup>1/3</sup>/(L.dk<sup>1/3</sup>) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.81. Ampisilin degradasyonunda KOİ gideriminin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi (ampisilin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>)



Şekil 4.82. Sülfadiazin degradasyonunda KOİ gideriminin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi (sülfadiazin başlangıç derişimi: 618 mg/L; elektrolit derişimi: 3.6 g/L; akım yoğunluğu: 13.4 mA/cm<sup>2</sup>)

## **5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin bor doplanmış elmas elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal yöntemde degradasyonu incelenmiştir. Çalışma kesikli elektrokimyasal reaktörde, destek elektrolit NaCl kullanılarak yapılmıştır. Ampisilin ve sulfadiazin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının, ampisilin ve sulfadiazin giderimi, KOİ giderimi, ara ürün derişimi, pH değişimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında; ampisilin antibiyotiği için, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi %36.8-98.8 aralığında, ampisilin giderimi %70.8-100 aralığında ve ara ürün derişimi boyutsuz bir büyüklük olarak 0.2478-0.4227 aralığında elde edilmiş, enerji tüketimi 26.7-210.45 kWh/kg KOİ giderimi aralığında hesaplanmıştır. Sulfadiazin antibiyotiği için, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi %67.8-98.6 aralığında, sulfadiazin giderimi %99.0-100 aralığında ve ara ürün derişimi boyutsuz bir büyüklük olarak 0.0271-0.1048 aralığında elde edilmiş, enerji tüketimi 28.5-226.9 kWh/kg KOİ giderimi aralığında hesaplanmıştır.

Çalışmada ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonu sonucunda reaksiyon ortamında ara ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleşen deneylerde, ampisilin degradasyonunda 30. dakikada maksimum derişimde ara ürünler oluşmuş ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda da ara ürün reaksiyon ortamından uzaklaşmamıştır. Sulfadiazin degradasyonunda ise 20. dakikada maksimum ara ürün derişimi gözlenmiş olup 90. dakikadan sonra reaksiyon ortamında ara ürünlere rastlanmamıştır.

Ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonunun optimum işletim parametrelerini belirlemek amacıyla ampisilin ve sulfadiazin giderimi ve KOİ giderimi maksimize edilirken, ara ürün derişimi ve enerji tüketimi minimize edilmiştir. Ampisilin ve sulfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonu için cevap yüzey yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda her iki antibiyotik için de

optimum koşullar 618 mg/L başlangıç derişimi, 3,6 g/L elektrolit derişimi, 13,4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 36°C reaksiyon sıcaklığı olarak elde edilmiştir.

Optimum işletim parametrelerinde gerçekleştirilen deneylerde 2 saat reaksiyon süresi sonunda ampisilin ve sülfadiazin antibiyotikleri için sırası ile %97.1 ve %100 antibiyotik giderimi, %92.5 ve %95.5 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda cevap yüzey yöntemi modeli karşılaştırıldığında antibiyotik giderimi için sırası ile %2.99 ve %0, KOİ giderimi için %0.76 ve %1.2 bağıl hata bulunmuştur. Optimum koşullarda gerçekleşen deneyde 2 saat reaksiyon süresi sonunda ampisilin ve sülfadiazin degradasyonunda sırası ile 71.8 kWh/kg KOİ giderimi ve 94.3 kWh/kg KOİ giderimi enerji tüketimi elde edilmiştir. Elektrokimyasal prosesler için gerekli olan enerjinin alternatif kaynakların kullanılması ile elde edilmesi, bu proseslerin maliyetini düşürücü etki yaratacaktır.

Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin elektrokimyasal degradasyonunda ampisilin ve sülfadiazin gideriminin reaksiyon dereceleri sırası ile 1/3 ve 2/5; 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabitleri sırası ile 2.453 mg<sup>2/3</sup>/(L.dk<sup>2/3</sup>) ve 2.273 mg<sup>3/5</sup>/(L.dk<sup>3/5</sup>) olarak hesaplanmıştır. Ampisilin giderim reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 0.88 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 4.340 mg<sup>2/3</sup>/(L.dk<sup>2/3</sup>) olarak belirlenmiştir. KOİ giderim reaksiyonunun derecesi ampisilin ve sülfadiazin degradasyonu için sırası ile 1/2 ve 2/3; 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabitleri sırası ile 0.315 mg<sup>1/2</sup>/(L.dk<sup>1/2</sup>) ve 0.128 mg<sup>1/3</sup>/(L.dk<sup>1/3</sup>) bulunmuştur. KOİ giderimi temelinde aktivasyon enerjileri sırası ile 6.12 kJ/mol ve 3.74 kJ/mol, Arrhenius sabitleri sırası ile 3.568 mg<sup>1/2</sup>/(L.dk<sup>1/2</sup>) ve 0.547 mg<sup>1/3</sup>/(L.dk<sup>1/3</sup>) olarak belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin arıtımında elektrokimyasal degradasyon yönteminin başarılı olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal yöntemin verimli, kolay, ucuz ve temiz bir yöntem olması antibiyotik içeren suların arıtımında gelecek yıllarda daha yaygın olarak kullanılacağını göstermektedir.



## **KAYNAKLAR**

AHFS Drug Information 2006, 2006 ed., American Society of Health-System Pharmacists, (2006).

Akalın, E.H., Antibiyotikler: Klinik Uygulamalarda Antibiyotikler ve Diğer Antimikrobiyal İlaçlar, 1. Baskı, Güneş Kitabevi, (1999).

Akkan, G., Antibiyotiklerin Sınıflandırılmaları, Pratikte Antibiyotik Kullanımı Sempozyumu, 53-62, (1997).

Aktuğlu, Y., Geçmişten günümüze antibiyotikler, Akılcı Antibiyotik Kullanımı ve Erişkinde Toplumdan Edinilmiş Enfeksiyonlar Sempozyum Dizisi, 31:9-22, (2002).

Alaca, S., “Bor Doplanmış Elmas Elektrotlar Kullanılarak Tetrasiklin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Yöntemle Degradasyonu”, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2013).

American Public Health Association (APHA), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed USA, 1999.

Baumann, F.J., “Dichromate reflux chemical oxygen demand: a proposed method for chloride correction in highly saline wastes.” Anal Chem 46:1336–1338, (1974).

Brillas, E., Cabot, P.L. ve Casado, J., “Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media”, Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, (Editör: Tarr, M.A.) Marcel Dekker, New York, (2003).

Burns, E.R., Marshall, C., “Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test.” Water Environ Res 37: 1716–172, (1965).



Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A. ve Ssaez, C., “Electrochemical Oxidation of Phenolic Wastes with Boron-Doped Diamond Anodes”, *Water Research*, 39, 2687-2703, (2005).

Choi, K.J., Kim, S.G. ve Kim, S.H., “Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration”, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 38–43, (2008).

Clark, W.G., Bratner, D.C., Johnson, A.R., *Goth’s Medical Pharmacology*, Twelfth ed., The CV Mosby Comp., 1988.

Comninellis, C. ve Chen, G., *Electrochemistry for the environment*, Springer, New York, (2010).

Comninellis, C., Foti, G. ve Kapalka, A., “Investigations of Electrochemical Oxygen Transfer Reaction on Boron-Doped Diamond Electrodes”, *Electrochimica Acta*, 53, 1956-1961, (2007).

Comninellis, C., Foti, G., Kapalka, A., “The Importance of Electrode Material in Environmental Electrochemistry Formation and Reactivity of Free Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes”, *Electrochimica Acta*, 54, 2018-2023, (2009).

Çetin, E.T., *Beta Laktam Antibiyotikler*, KÜKEM derg. Vol. 9, No.1, 104-112, 1986.

Dalmazio, I., Almeida, M.O. ve Augusti, R., “Monitoring The Degradation Of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry” *American Society for Mass Spectrometry*, 18, 679-687, (2007).

Design-Expert® User’s Guide, 2011, Response Surface Optimization Tutorial.

Díaz-Cruz MS, López de Alda MJ, Barceló D (2003) Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends Anal Chem* 22:340-351.

- Dirany, A., Sires, I., Oturan, N. ve Oturan, M.A., “ Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water”, *Chemosphere* 81, 594–602, (2010).
- Dursun, Z., Ertai, N. ve Nişli, G., *Kimyasal Modifiye Elektrotlar*, Emin Dikman 1. Uygulamalı Yaz Okulu Ders Notları, (2010).
- Elmolla, E., Chaudhuri, M., “Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process”, *J. Hazard. Mater.* 173, p. 445-449, (2010).
- Erdoğan. Ş., *Antibiyotiklerin Sınıflandırılması, TC Sağlık Bakanlığı Enfeksiyon Kontrol Hemşireliği Eğitimi Ders Notları*, (2009).
- Farré M, Pérez S, Kantiani L, Barceló D (2008) Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends Anal Chem* 27:991-1007.
- Foltzer, M.A., Reese, R.E., *Trimethoprim-sulfamethoxazole and other sulfonamides*, *The Medical Clinic of North America*, 1987, Vol.71, No.6
- Garcia, A., M., Navarro, P., G., Parras, P., M., *Degradation of ampicillin in the presence of cadmium (II) ions*, *Talanta* 46 (1998) 101–109.
- Garoma, T., Umamaheshwar, S., K., Mumper, A., *Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation*, *Chemosphere* 79 (2010) 814–820.
- Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R. ve Kümmerer, K., “Ultimate Biodegradation and Elimination of Antibiotics in Inherent Tests”, *Chemosphere*, 67, 607-613, (2007).
- Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H.A., “Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles”, *Environ. Pollut.* 157, 1626-1635, (2009).
- Guinea, F., Brillas, E., Canizares, P., Centellas, E., Rodrigo, M.A. ve Saez, C., “Oxidation of Enrofloxacin with Conductive-Diamond Electrochemical

Oxidation, Ozonation and Fenton Oxidation a Comparison”, Water Research, 43, 2131-2138, (2009).

Guo, Z., Zhou, F., Zhao, Y., Zhang, C., Liu, F., Bao, C., Lin, M., Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms, Chemical Engineering Journal 191 (2012) 256– 262.

Homem, V. ve Santos, L., “Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices - A Review”, Journal of Environmental Management, 92, 2304-2347, (2011).

Jawetz, E., Basic and Clinical Pharmacology, 3 ed., Apleton and Lange, California, 1987.

Kapalka, A., Joss, L., Anglada, A., Comminellis, C. ve Udert, K.M., “Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode”, Electrochemistry Communications, 12, 1714-1717, (2010).

Katzung, Bertram G., “Basic and Clinical Pharmacology”, 10th edition, New York, NY: McGraw Hill Medical. p. 733, (2007).

Kayaalp O., “Türkiye İlaç Kılavuzu 2001 Formülleri”, Turgut Yayıncılık, Ankara, 239 – 240 s. (2001).

Kemper N (2008) Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. Ecol Indic 8:1-13.

Körbahti B.K. ve Tanyolaç, A., “Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology”, Journal of Hazardous Materials, 151, 422-431, (2008).

Körbahti, B.K., “Boya Endüstrisi Su Bazlı Boya Atıksuyu ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması İçin Sistem Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2003).

Körbahti, B.K., Artut, K., Geçgel, C. ve Özer, A., “Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures”, *Chemical Engineering Journal*, 173:3, 677-688, (2011).

Kul, S., “Cevap Yüzey Yöntemleri”, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyostatik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2004).

Kümmerer K (2009) Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I. *Chemosphere* 75:417-434.

Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, 3. Baskı, Springer, (2008).

Mandell, G.L., Bennett, J.E., Dolin, R., *Principles and Practice of Infectious Diseases*, 5 ed., Churchill and Livingstone, Philadelphia, 2000.

Martines, J.L., “Environmental Pollution by Antibiotics and by Antibiotic Resistance Determinants”, *Environmental Pollution*, 157, 2893-2902, (2009).

Mclarnon, F.R., Cairns, E.J. ve Ismail, M.I., *Introduction to Electrochemical Reactors, Part A*, M.I. Ismail(Ed), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, (1989).

Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F., Using an external-loop airlift sonophotoreactor to enhance the biodegradability of aqueous sulfadiazine solution, *Separation and Purification Technology* 90 (2012) 173–181.

Mosby's Drug Consult 2006, 16 ed., Mosby, Inc. (2006).

Muruganantan, M., Yoshihara, S., Rakumab, T. ve Shirakashi, T., “Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with borondoped diamond (BDD) electrode”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 213–220, (2008).

Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley ve Sons, New York, İkinci Basım, 798s., (2002).

- Nasr, B., Hsen, T. ve Abdellatif, G., “Electrochemical treatment of aqueous wastes containing pyrogallol by BDD-anodic oxidation”, *Journal of Environmental Management*, 90, 523-530, (2009).
- Öztürk, R., “Antimikrobik İlaçlara Karşı Direnç Gelişme Mekanizmaları ve Günümüzde Direnç Durumu”, *Akılcı Antibiyotik Kullanımı ve Erişkinde Toplumdan Edinilmiş Enfeksiyonlar Sempozyum Dizisi*, 31:9-22, (2002).
- Palma-Goyes, R.E., Guzman-Doque, F.L., Penulea, G., Gonzalez, I., Nava, J.L. ve Torres-Palma, R.A., “Electrochemical degradation of crystal viole with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products”, *Chemosphere*, 81, 26–32, (2010).
- Rahardjo K., Susanto M., Kurniawan A., Ismadji S., “Modified Ponorgo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater”, *Journal of Hazardous Metarials*, 190, p. 1001 – 1008, (2011).
- Rajkumar, D. ve Palanivelu, K., “Electrochemical treatment of industrial Wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 113: 123-129, (2004).
- Reyes, C., Fernandez, J., Frer, J., Mondacab, M.A., Zaror, C., Malato, S. Ve Mansilla, H.D., “Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184: 141–146, (2006).
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., “Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions”, *J. Hazard. Mater.* 177, p. 1025 – 1030, (2010).
- Souza, S.M.L., Vasconcelos, E.C., Dziedzic, M. ve Oliveria, C.M.R., “Environmental Risk Assessment of Antibiotics: An Intensive Care Unit Analysis”, *Chemosphere* 77, 962-967, (2009).
- Tarr, M.A., “Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications”, *Environmental Science And Pollution Control Series*, New York, 484s, (2003).

- Wang, Y., Liang, J., B., Liao, X., D., Wang, L., Loh, T., C., Dai, J., Ho, Y., V., Photodegradation of Sulfadiazine by Goethite-Oxalate Suspension under UV Light Irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 3527–3532.
- Watkinson, A.J, Murby, E.J. ve Costanzo, S.D., ‘‘Removal Of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling’’, *Water Research*, 41, 4164-4176, (2007).
- Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L. ve Oturan, M.A., ‘‘Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>–IrO<sub>2</sub>) anode’’, *Chemosphere*, 87, 614–620, (2012).
- Xu, W.-H., Zhang, G., Zou, S.-C., Li, X.-D., Liu, Y.-C., 2007. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using highperformance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.* 145, 672-679.
- Yalap, K.S. ve Balcıoğlu, A.I., ‘‘Oksitetrasiklinin İleri Oksidasyon ile Arıtımına Su Bileşenlerinin Etkisi’’, *İTÜ Dergisi*, 18 (2-3), 51-60, (2008).
- Zeren, A., *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, İstanbul, (1999).
- Zhang, S.H. ve Wang, J., ‘‘Studies on The Sorption of Tetracycline onto Clays and Marine Sediment from Seawater’’, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 578-582, (2010).

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı** : Selin TISOĞLU

**Doğum Tarihi** : 21/02/1989

**Öğrenim Durumu** : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Abdulkerim Bengi Anadolu Lisesi	2003-2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	Ankara Üniversitesi	2007-2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2012-2016

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Satış Mühendisi	ÖZAK Sınai ve Tıbbi Gazlar LTD. ŞTİ.	4/2014-7/2014
Kalite Kontrol Mühendisi	Sönmez Çimento Yapı ve Madencilik San. Tic. A.Ş.	8/2014-1/2016
Kalite Kontrol Şefi	Sönmez Çimento Yapı ve Madencilik San. Tic. A.Ş.	1/2016- halen

## ESERLER

1. Körbahti B.K., Taşyürek S., “Electrochemical Oxidation of Sulfadiazine Antibiotic using Boron-Doped Diamond Anode: Application of Response

- Surface Methodology for Process Optimization”, Desalination and Water Treatment, 57, 2522-2533, 2016.
2. Körbahti B.K., Taşyürek S., “Electrochemical Oxidation of Ampicillin Antibiotic at Boron-Doped Diamond Electrodes and Process Optimization using Response Surface Methodology”, Environmental Science and Pollution Research, 22, 5, 3265-3278, 2015.
  3. Körbahti B.K., Taşyürek S., “Determination of Reaction Kinetic Parameters for Electrochemical Oxidation of Ampicillin Antibiotic using Boron-Doped Diamond Anode”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE 142312, sözlü bildiri, Lausanne, Switzerland, 31 Ağustos-5 Eylül 2014.
  4. Körbahti B.K., Taşyürek S., “Process Optimization for Electrochemical Oxidation of Sulfadiazine Antibiotic using Boron-Doped Diamond Anode”, 2nd International Conference on Recycling and Reuse, poster bildiri, İstanbul, Turkey, 4-6 Haziran 2014.
  5. Taşyürek S., Körbahti B.K., “Optimization of Electrochemical Degradation of Ampicillin Antibiotic using Boron-Doped Diamond Electrode”, 2nd International Conference on Water, Energy, and the Environment, sözlü bildiri, İzmir, Turkey, 21-24 Eylül 2013.
  6. Taşyürek S., Alaca S., Körbahti B.K., “Influence of Current Density on Electrochemical Degradation of Ampicillin and Tetracycline Antibiotics using Boron-Doped Diamond Electrodes”, 10th International Electrochemistry Meeting, sözlü bildiri, Konya, Turkey, 4-8 Eylül 2013.
  7. Körbahti B.K., Taşyürek S., “Bor-Doplanmış Elmas Elektrotlar Kullanılarak Sülfadiazin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Degradasyonunda İşletim Parametrelerinin Enerji Tüketimine Etkisi”, XI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, sözlü bildiri, Eskişehir, 02-05 Eylül 2014.