

**SULU ÇÖZELTİLERDE AMOKSİSİLİN VE
SEFALOTİN ANTİBİYOTİKLERİNİN İLERİ
OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

GAMZE KOYUNCU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2012**

**SULU ÇÖZELTİLERDE AMOKSİSİLİN VE
SEFALOTİN ANTİBİYOTİKLERİNİN İLERİ
OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

GAMZE KOYUNCU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Halil KUMBUR**

**MERSİN
HAZİRAN – 2012**

Gamze KOYUNCU tarafından Prof. Dr. Halil KUMBUR danışmanlığında “Sulu Çözeltilerde Amoksisilin ve Sefalotin Antibiyotiklerinin İleri Oksidasyon Teknikleri İle Artırılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Halil KUMBUR

Doç. Dr. Savaş ŞENER

Doç. Dr. Öztekin ALGÜL

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/09/2012 tarih ve 2012-16/465 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. A. Murat GİZİR

Enstitü Müdürü



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

SULU ÇÖZELTİLERDE AMOKSİSİLİN VE SEFALOTİN ANTİBİYOTİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Gamze KOYUNCU

ÖZ

Bu çalışmada, amoksisilin (penisilin grubu) ve sefalotin (sefalosporin grubu) antibiyotik türlerinin, sularında, demir (II) iyonu ve hidrojen peroksit etkisi ile fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/H_2O_2), ultraviyole ışın (UV) ve titanyumdioksit (TiO_2) etkisi ile fotokatalik oksidasyonu (UV/ TiO_2) olmak üzere farklı ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla pH, antibiyotik türü, demir (II), hidrojen peroksit, titanyumdioksit derişimleri, reaksiyon süresi, sıcaklık gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. İki antibiyotik türü ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar birbiri ile karşılaştırılmış ve en iyi giderimin sağlandığı optimum koşullar belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/H_2O_2) için optimum koşullar amoksisilin antibiyotik türünde 100 mg/L antibiyotik derişiminde, pH 3, 2 mM Fe^{2+} , 30 mM H_2O_2 , 25 °C'de ve 20 dakikalık reaksiyon süresinde bulunmuştur. Bu koşullarda %83 amoksisilin giderimi ve %66 KOİ verimi sağlanmıştır. Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı ise 1/15 olarak belirlenmiştir. Sefalotin antibiyotik türünde ise 75 mg/L antibiyotik derişiminde, pH 3, 2 mM Fe^{2+} , 25 mM H_2O_2 , 25 °C ve 20 dakikalık reaksiyon süresi optimum koşul olarak bulunmuştur. Bu çalışma koşullarında %95 sefalotin giderimi ve %58 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı ise 1/12,5 olarak belirlenmiştir. Fotokatalik oksidasyonu (UV/ TiO_2) için amoksisilin antibiyotik türünde 50 mg/L antibiyotik derişiminde, pH 7, 200 mg/L TiO_2 derişimi ve 30 dakikalık reaksiyon süresi optimum koşul olarak belirlenmiştir. Çalışmada %62 antibiyotik ve %52 KOİ giderimi sağlanmıştır. Sefalotin antibiyotik türünde ise 10 mg/L antibiyotik derişimi, pH 7, 750 mg/L TiO_2 derişimi ve 30 dakika optimum koşul olarak belirlenmiştir. Antibiyotik giderimi %40 ve KOİ giderimi %73 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon Prosesleri, Fenton Oksidasyonu, Fotokatalitik Oksidasyon, Antibiyotik, Amoksisilin, Sefalotin, Atıksu

Danışman: Prof. Dr. Halil KUMBUR, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

INVESTIGATING THE TREATABILITY OF THE ANTIBIOTICS AMOXICILLIN AND CEPHALOTHIN IN AQUEOUS SOLUTION BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Gamze KOYUNCU

ABSTRACT

In this study, amoxicillin (penicillin group), and cephalothin (cephalosporin group) type of antibiotics were investigated by advanced oxidation methods as fenton oxidation with the effects of Fe (II) ion and hydrogen peroxide, ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), photocatalytic oxidation with the effects of ultraviolet light (UV) and titaniumdioxide (TiO_2). For this purpose, the effects of pH, antibiotics, Fe (II), hydrogen peroxide, titaniumdioxide concentration, reaction time and temperature as an optimization condition were studied. The results were compared with each other in terms of antibiotic types and the methods applied, to determine the optimum condition. The optimum condition at the concentration of 100 mg/L amoxicillin was found as pH 3, 2 mM Fe^{2+} , 30 mM H_2O_2 , at 25°C and 20 minutes as reaction time. Under these conditions, the removal of amoxicillin and COD was determined 83% and 66%, respectively. The molar ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ was determined as 1/15. The optimum condition at the concentration of 75 mg/L cephalothin was found as pH 3, 2mM Fe^{2+} , 25 mM H_2O_2 , at 25°C and 20 minutes as reaction time. At this condition studied the removal of cephalothin and COD were obtained 95% and 58% respectively. The molar ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ was determined as 1/12,5. For the photocatalytic oxidation (UV/ TiO_2), the optimum condition was specified as 50 mg/L antibiotic concentration, pH 7, 200 mg/L of TiO_2 and 30 minutes as reaction time. The removal of amoxicillin and COD was found as 62% and 52%, respectively. The optimum condition at the concentration of 10 mg/L cephalothin was determined as pH 7, 750 mg/L of TiO_2 and the 30 minutes as reaction time. Under these conditions, removal of cephalotin and COD was found as 40% and 73%, respectively.

Key Words: Advanced Oxidation Processes, Fenton Oxidation, Photocatalytic Oxidation, Antibiotic, Amoxicillin, Cephalothin, Wastewater

Advisor: Prof. Dr. Halil KUMBUR, Department of Environmental Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince sağladığı bilgi ve öğreti, gösterdiği özveri, titizlik ve anlayışı ile beni destekleyen Danışmanım Prof. Dr. Halil KUMBUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin altyapı çalışmalarını oluşturmamda aldığım dersler ve değerli bilgileri ile bana ışık tutan değerli Hocalarım Prof. Dr. Fadime TANER'e, Prof. Dr. A. Murat GİZİR'e, Doç. Dr. Savaş ŞENER'e, Doç. Dr. Öztekin ALGÜL'e, Doç. Dr. Ali ÜNYAYAR'a, Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye, Yrd. Doç. Dr. H. Duygu ÖZSOY'a, Yrd. Doç. Dr. M. Ali MAZMANCI'ya ve Emrah ERKURT'a ayrıca teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda bilgi ve öğretileri ile yardımlarını esirgemeyen üniversitemiz Kimya Bölümü öğretim elemanlarından Yrd. Doç. Dr. Belgin GÖZMEN'e, değerli bölüm hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve laboratuvar çalışmalarımındaki destekleri için Erdoğan TÜRKER'e teşekkür ederim.

BAP yetkililerine, proje kapsamındaki desteklerinden dolayı teşekkür ederim (BAP-FBE-ÇM (GK) 2011 -2 YL).

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek hayatımın her aşamasında yanımda olan aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Benimle birlikte yola çıkan, en zor günlerimde yanımda olan ve bu çalışmamda beni manevi destekleri ile yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarım Erdem AKGÜL'e, Feyza ÜNEL'e, Mustafa Berkan BİÇER'e, Yağmur APÇİN'e ve Nilgün EROĞLU'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. ANTİBİYOTİKLER	4
2.1.1. Antibiyotiklerin Kullanım Alanları	5
2.1.2. Antibiyotiklerin Üretimi	8
2.1.3. Antibiyotik Türleri	8
2.1.3.1. Penisilinler	9
<i>Amoksisilinler</i>	10
2.1.3.2. Sefalosporinler	11
<i>Sefalotinler</i>	12
2.1.4. Sularda Antibiyotik Arıtımı	13
2.2. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	14
2.2.1. Homojen Prosesler	14
2.2.1.1. Fenton ve fenton benzeri prosesleri	15
2.2.1.2. Foto – fenton prosesi	16
2.2.1.3. Elektro-fenton prosesi	17
<i>Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler</i>	17
<i>pH</i>	18
<i>Demir İyonu Konsantrasyonu</i>	18
<i>Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu</i>	18
<i>Sıcaklık</i>	18
<i>Kirlenici Konsantrasyonu</i>	19
<i>Tamponlayıcı Tipi</i>	19
2.2.1.4. Ozonlama	19
2.2.1.5. Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O ₃ /H ₂ O ₂)	19
2.2.2. Heterojen Prosesler	20
2.2.2.1. Hidrojen Peroksit/UV prosesi (H ₂ O ₂ /UV)	21
2.2.2.2. Ozon /UV prosesi (O ₃ /UV)	21
2.2.2.3. Ozon/Hidrojen Peroksit/UV prosesi (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	22
2.2.2.4. UV/TiO ₂ prosesi	22

2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. MATERYAL	31
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	31
3.1.1.1. Antibiyotikler	31
3.1.1.2. Demir Sülfat Heptahidrat	31
3.1.1.3. Potasyum İyodür	31
3.1.1.4. Amonyum Hepta Molibdat Tetrahidrat	31
3.1.1.5. Sülfirik Asit.....	32
3.1.1.6. Mangan (IV) Oksit	32
3.1.1.7. Sodyum Tiyosülfat.....	32
3.1.1.8. Titanyumdioksit	32
3.1.1.9. Hidrojen Peroksit	32
3.1.1.10.Sodyum Hidroksit	32
3.1.1.11.KOİ Test Kiti	33
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Cihazlar.....	33
3.1.2.1. pH Metre	33
3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı	33
3.1.2.3. Santrifüj Cihazı	33
3.1.2.4. T90+UV/Visible Spektrofotometre	33
3.1.2.5. KOİ Reaktörü.....	34
3.1.2.6. Portatif Spektrofotometre.....	34
3.1.2.7. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	34
3.1.2.8. UV-A Ultraviyole Lamba	34
3.1.2.9. Cam Reaktör	34
3.2. YÖNTEM	35
3.2.1. Antibiyotik Çözeltilerinin Hazırlanması	35
3.2.2. Antibiyotiklerin Dalga Boylarının Belirlenmesi	35
3.2.3. Fenton Oksidasyon Deneyleri	36
3.2.4. Fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO ₂) deneyleri	39
3.2.5. Antibiyotik Giderim Veriminin Saptanması	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. FENTON OKSİDASYON DENEY SONUÇLARI.....	42
4.1.1. pH'nın Etkisi	42
4.1.2. Fe (II) İyonunun Etkisi	45
4.1.3. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)'in Etkisi	48
4.1.4. Antibiyotik Derişimlerinin Etkisi	50
4.1.5. Sıcaklık Etkisi	54
4.1.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	56
4.1.7. Kalıntı Hidrojen Peroksitin Belirlenmesi	58

4.1.8. Kalıntı Demir Miktarının Belirlenmesi.....	59
4.2. UV / TiO ₂ FOTOKATALİTİK OKSİDASYON DENEY SONUÇLARI.....	61
4.2.1. pH'nın Etkisi.....	61
4.2.2. Titanyum dioksit (TiO ₂) Etkisi.....	64
4.2.3. Antibiyotik Derişimi Etkisi.....	67
4.2.4. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
5.1. SONUÇLAR.....	75
5.2. ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Antibiyotiklerin sucul çevrede davranışları.....	8
Çizelge 3.1. Antibiyotik çözeltileri için fenton oksidasyon deney seti.....	39
Çizelge 4.1. Amoksisilin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı hidrojen peroksit sonuçları	59
Çizelge 4.2. Sefalotin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı hidrojen peroksit sonuçları	59
Çizelge 4.3. Amoksisilin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı demir derişimi sonuçları	60
Çizelge 4.4. Sefalotin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı demir derişimi sonuçları	60
Çizelge 5.1. Fenton oksidasyonu sonucunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotikleri için elde edilen optimum değerler.....	75
Çizelge 5.2. UV/TiO ₂ fotokatalitik oksidasyonu sonucunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotik türleri için elde edilen optimum değerler.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan tıbbi maddelerin çevredeki beklenen yayılma davranışları.....	7
Şekil 2.2. Antibiyotik saflaştırma yöntemi	9
Şekil 2.3. Penisilin türleri	10
Şekil 2.4. Penisilinlerin genel formülü.....	10
Şekil 2.5. Amoksisilin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 2.6. Sefalosporinlerin sınıflandırılması.....	12
Şekil 2.7. Sefalosporinlerin genel formülü	12
Şekil 2.8. Sefalotinin kimyasal yapısı	13
Şekil 2.9. İletken, yarı iletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı.....	23
Şekil 2.10. Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.11. TiO ₂ 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi	25
Şekil 3.1. Cam reaktörün üç boyutlu görüntüsü.....	35
Şekil 3.2. Fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO ₂) deneylerinin gerçekleştirildiği reaktör	40
Şekil 4.1.a. Amoksisilin gideriminde pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H ₂ O ₂ , 50 mg/L Amoksisilin, 25 °C).....	43
Şekil 4.1.b. Amoksisilin antibiyotik türü için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimine pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H ₂ O ₂ , 50 mg/L Amoksisilin, 25 °C).....	43
Şekil 4.2.a. Sefalotin gideriminde pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H ₂ O ₂ , 25 mg/L Sefalotin, 25 °C).....	44
Şekil 4.2.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H ₂ O ₂ , 25 mg/L Sefalotin, 25 °C)	44
Şekil 4.3.a. Amoksisilin giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 50 mg/L Amoksisilin, 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C)	45
Şekil 4.3.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 50 mg/L Amoksisilin, 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	46
Şekil 4.4.a. Sefalotin giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 25 mg/L Sefalotin, 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	47
Şekil 4.4.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 25 mg/L Sefalotin, 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C)	47
Şekil 4.5.a. Amoksisilin giderimine H ₂ O ₂ derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II),50 mg/L Amoksisilin, 25 °C).....	48
Şekil 4.5.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 50 mg/L Amoksisilin, 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	49
Şekil 4.6.a. Sefalotin giderimine H ₂ O ₂ derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mg/L Sefalotin, 25 °C).....	49
Şekil 4.6.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine H ₂ O ₂ derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mg/L Sefalotin, 25 °C).....	50
Şekil 4.7.a. Amoksisilin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C)	51

Şekil 4.7.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	51
Şekil 4.7.c. Farklı amoksisilin derişimlerinde fenton oksidasyonunun KOİ üzerine etkisi	52
Şekil 4.8.a. Sefalotin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	52
Şekil 4.8.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	53
Şekil 4.8.c. Farklı sefalotin derişimlerinde fenton oksidasyonunun KOİ üzerine etkisi	53
Şekil 4.9.a. Amoksisilin giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H ₂ O ₂ , 100 mg/L Amoksisilin).....	54
Şekil 4.9.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 30 mM H ₂ O ₂).....	54
Şekil 4.10.a. Sefalotin giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 25 mM H ₂ O ₂ , 75 mg/L Sefalotin)	55
Şekil 4.10.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H ₂ O ₂)	55
Şekil 4.11.a. Amoksisilin giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H ₂ O ₂ , 100 mg/L Amoksisilin, 25 °C).....	56
Şekil 4.11.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H ₂ O ₂ , 25 °C)	57
Şekil 4.12.a. Sefalotin giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 25 mM H ₂ O ₂ , 75 mg/L Sefalotin, 25 °C).....	57
Şekil 4.12.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 25 mM H ₂ O ₂ , 25 °C).....	58
Şekil4.13.a. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin giderimine pH etkisi (50 mg/L Amoksisilin, 500 mg/L TiO ₂ , 25 °C).....	62
Şekil 4.13.b. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine pH etkisi (50 mg/L Amoksisilin, 500 mg/L TiO ₂ , 25 °C).....	62
Şekil 4.14.a. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin giderimine pH etkisi (25 mg/L Sefalotin, 500 mg/L TiO ₂ , 25 °C).....	63
Şekil 4.14.b. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine pH etkisi (25 mg/L Sefalotin, 500 mg/L TiO ₂ , 25 °C).....	64
Şekil 4.15.a. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin giderimine TiO ₂ derişiminin etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 25 °C)	65
Şekil 4.15.b. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine TiO ₂ etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 25 °C)	65
Şekil 4.16.a. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin giderimine TiO ₂ derişiminin etkisi (25 mg/L Sefalotin, 500 mg/L TiO ₂ , 25 °C).....	66
Şekil 4.16.b. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine TiO ₂ etkisi (25 mg/L Sefalotin, pH 7, 25 °C).....	67
Şekil 4.17.a. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 7, 200 mg/L TiO ₂ , 25 °C)	68
Şekil 4.17.b. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 7, 200 mg/L TiO ₂ , 25 °C)	68

Şekil 4.17.c. Farklı amoksisilin derişimlerinde UV/TiO ₂ prosesinin KOİ üzerine etkisi	69
Şekil 4.18.a. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (750 mg/L TiO ₂ , pH 7, 25 °C).....	70
Şekil 4.18.b. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 7, 750 mg/L TiO ₂ , 25 °C)	70
Şekil 4.18.c. Farklı sefalotin derişimlerinde UV/TiO ₂ prosesinin KOİ üzerine etkisi	71
Şekil 4.19.a. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin giderimine zamanın etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 200 mg/L TiO ₂ , 25 °C).....	72
Şekil 4.19.b. UV/TiO ₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine zaman etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 200 mg/L TiO ₂ , 25 °C)	72
Şekil 4.20.a. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin giderimine zaman etkisi (10 mg/L Sefalotin, 750 mg/L TiO ₂ , pH 7, 25 °C).....	73
Şekil 4.20.b. UV/TiO ₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine zaman etkisi (10 mg/L Sefalotin, pH 7, 750 mg/L TiO ₂ , 25 °C)	73

1. GİRİŞ

Su, insan yaşamında önemli bir yer tutan, gün geçtikçe elde edilmesi zorlaşan bir maddedir. Yaşam kalitesinin iyileştirilmesi, yeni nesillere temiz bir gelecek bırakılabilmesi için su kaynaklarının korunması büyük önem taşımaktadır.

Suların kalitesi çeşitli kirletici kaynakların etkisi ile bozulabilmektedir. Günümüzde nüfus artışına bağlı olarak yerleşim alanlarından, konutlardan ve sanayi tesislerinden kaynaklanan katı, sıvı ve gaz formlardaki atıklar, doğal dengeyi bozan ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Gün geçtikçe büyüyen ve doğal yaşam için risk taşıyan çevre kirliliğinin önlenmesi için bu atıkların kontrol altına alınması gerekmektedir. Bu kaynakların içinde evsel ve endüstriyel atıklar büyük role sahiptir. Bunun yanında tarım ve hayvancılık alanında kullanılan pestisit gibi tarım ilaçları ve gübre atıkları da su kalitesini bozan diğer önemli kirletici parametreler olarak tanımlanabilir. Özellikle sanayileşmenin artması ile ilaç, gıda, tekstil, kimya vb. endüstrilerinin üretiminden açığa çıkan boyar madde, ağır metal, ilaç ve gıda atıkları gibi atıklar hem yüzeysel sulara hem de yer altı sularına kadar ulaşarak su kirliliğine neden olabilmektedirler.

Kirlenmiş su (atıksu) olarak tanımlanan bu sular bünyesinde hastalık yapan mikroorganizmaları (patojenler), besi maddelerini (azot, fosfor) ve toksik maddeleri bulundurlar [Samsunlu, 2006]. Bu sular herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğaya bırakılırsa içerdiği organik maddelerin ayrışması sonucu ortama kötü kokulu gazlar yayılır. Bu nedenle atıksuların arıtılarak bu maddelerin etkilerinin azaltılması ve giderilmesi gerekir.

Atıksu arıtımında hangi kirleticilerin ne kadar ve nasıl giderileceği havzanın, yörenin, deşarj edilecek yüzeysel suların durumuna göre değişir. Bu suların, alıcı ortamda çevresel problemler oluşturmaması açısından, “*Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği*”nde verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları gerekmektedir. Bu yüzden atıksuların içeriğindeki organik madde, askıda katı

madde, nutrient madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir.

İlaç endüstrileri, çok sayıda ve çeşitli hammaddeye karşılık oldukça düşük miktarda ürün oluşturan sanayi kuruluşudur. Endüstride kullanılan prosesler ve kimyasallardan dolayı oluşan atıksular, yoğun kirlilik içermekte ve toksik özellik göstermektedir. Bu sular arıtma tesislerinden alıcı ortamlara ulaştığında ekolojik dengeyi bozan sorunlar meydana getirmektedir.

Antibiyotikler, günümüzde insan ve hayvan sağlığı, gıda sektöründe besinlerin korunması, balık gibi sucul canlıların sağlığı ve gelişimi, hastanelerde, ilaç endüstrisinde ve bilimsel araştırma faaliyetleri için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bilinçsiz ve gereksiz antibiyotik kullanımı sonucunda hem çevresel sorunlar, hem de besin zinciri yoluyla canlılarda özellikle insanlarda sağlık problemleri meydana gelmektedir. Antibiyotikler, ekolojik döngüde uzun zaman bozunmadan toprağa, su kaynaklarına ve dolayısıyla canlıya kadar ulaşabilmektedir. Yapılan çalışmalarda çok küçük derişim aralıklarında bile toprakta ve su kaynaklarında antibiyotik kalıntılara rastlanmıştır. Bu yüzden son yıllarda antibiyotik kirliliği giderimi üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Günümüzde antibiyotik kirliliği giderimi için mevcut uygulamalarda; biyolojik arıtıma dayanan klasik arıtım prosesleri kullanılmaktadır. Ancak antibiyotikler, yapılarında biyolojik olarak daha basit son ürünlere parçalanabilmesi zor olan kompleks organik bileşikleri bulundururlar. Bu yüzden biyolojik olarak yapılan arıtma işlemleri tek başına etkili olamamaktadır. Ayrıca bu proseslerde çamur oluşumu ve bertarafının meydana getirdiği sorunlar proseslerin maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle, kompleks yapıdaki atık ve atık suların arıtımı için daha ileri arıtma yöntemlerinin veya biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin birlikte kullanılması zorunlu hale gelmektedir.

İleri oksidasyon prosesleri bu yöntemlerden biridir. Bu prosesler yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini (OH⁻) üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su (H₂O) ve karbondioksit (CO₂) kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Bu da arıtma sonunda elde edilen giderim veriminin diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, Türkiye’de en çok tüketilen penisilin ve sefalosporin antibiyotik gruplarından seçilen amoksisilin ve sefalotin çözeltilerindeki antibiyotik giderim verimleri ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton Oksidasyonu (Fe²⁺/H₂O₂) ve Fotokatalitik Oksidasyon (UV/TiO₂) uygulanarak incelenmiştir. Sonuçta en uygun ve etkili oksidasyon yöntemi ve gerekli optimum koşullar belirlenerek literatürdeki diğer çalışmalara katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ANTİBİYOTİKLER

Antibiyotikler; bazı bakteriler (*aktinomiçes* v.b.) veya mantar cinsinden mikroorganizmalar tarafından üreme ortamlarında oluşturulan, mikroorganizmalar üzerine öldürücü (biyosidal) veya üremelerini durdurucu (biyostatik) etki gösteren ve infeksiyon hastalıklarının tedavisinde kullanılan maddelerdir. Etki tarzlarına ve etki şekillerine göre çok sayıda antibiyotik bulunmaktadır.

Antibiyotikler;

1. Hücre duvarı sentezini inhibe etmek suretiyle,
2. Sitoplazmik zarın geçirgenliğini arttırmak suretiyle,
3. Nükleik asit sentezini önleyerek,
4. Ara metabolizmayı bozmak suretiyle,
5. Bakteri ribozomlarında protein sentezini engelleyerek etkilerini gösterirler [Akkan vd., 2003; Dökmeci vd., 1992; Kayaalp, 1991].

Etki mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre antibiyotikler dokuz ana başlık altında sınıflandırılmaktadır [Demirden, 2005].

β-Laktamlar: penisilin (amoksisilin), sefalofosporin, monobaktam gibi

Tetrasiklinler: oksitetrasiklin ve tetrasiklinler gibi

Makrolid antibiyotikler: eritromisin gibi

Aminoglikozidler: gentamisin, tobramisin, amikasin gibi

Kinolonlar: siprofloksasin gibi

Linkosamidler: klindamisin gibi

Oksazolidler: linezolid gibi

Sülfa antibiotikler: sülfisozazol gibi

Sasilik peptidler: vankomisin, polimiksinler gibi

2.1.1. Antibiyotiklerin Kullanım Alanları

1928 yılında Alexander Fleming'in penisilini keşfetmesi ile başlayan literatürde ve tedavide pek çok antibiyotik türü yer almaktadır. Türkiye'de ve dünya ülkelerinde antibiyotiklerin kullanım oranlarına bakıldığında; çoğunlukla kullanılan antibiyotikler Türkiye için; penisilin (%45), sefalosporinler (%20), makrolidler (%17,5), kinolonlar (%17) ve tetrasiklinlerdir (%4) [Karabay and Hosoglu, 2008]. ABD'de; iyonoforlar/arsenikaller (%47,5), tetrasiklinler (%15,8), penisilinler (%4,3) ve sülfonamidlerdir (%2,3). İngiltere'de ise tetrasiklinler en çok kullanılan antibakteriyel bileşiklerdir. Bundan sonra sırasıyla sülfonamidler, β -laktamlar, makrolidler, aminoglikosidler, flurokinolonlar ve diğerleri şeklinde sıralanmaktadır [Ungemach vd, 2006]. Finlandiya'da en yaygın tüketilen ilaç tetrasiklinler (%28) iken; Avusturya'da makrolidler (%26); Danimarka ve İsveç'de ise dar spektrumlu penisilinlerdir (%40) [Cars vd., 2001].

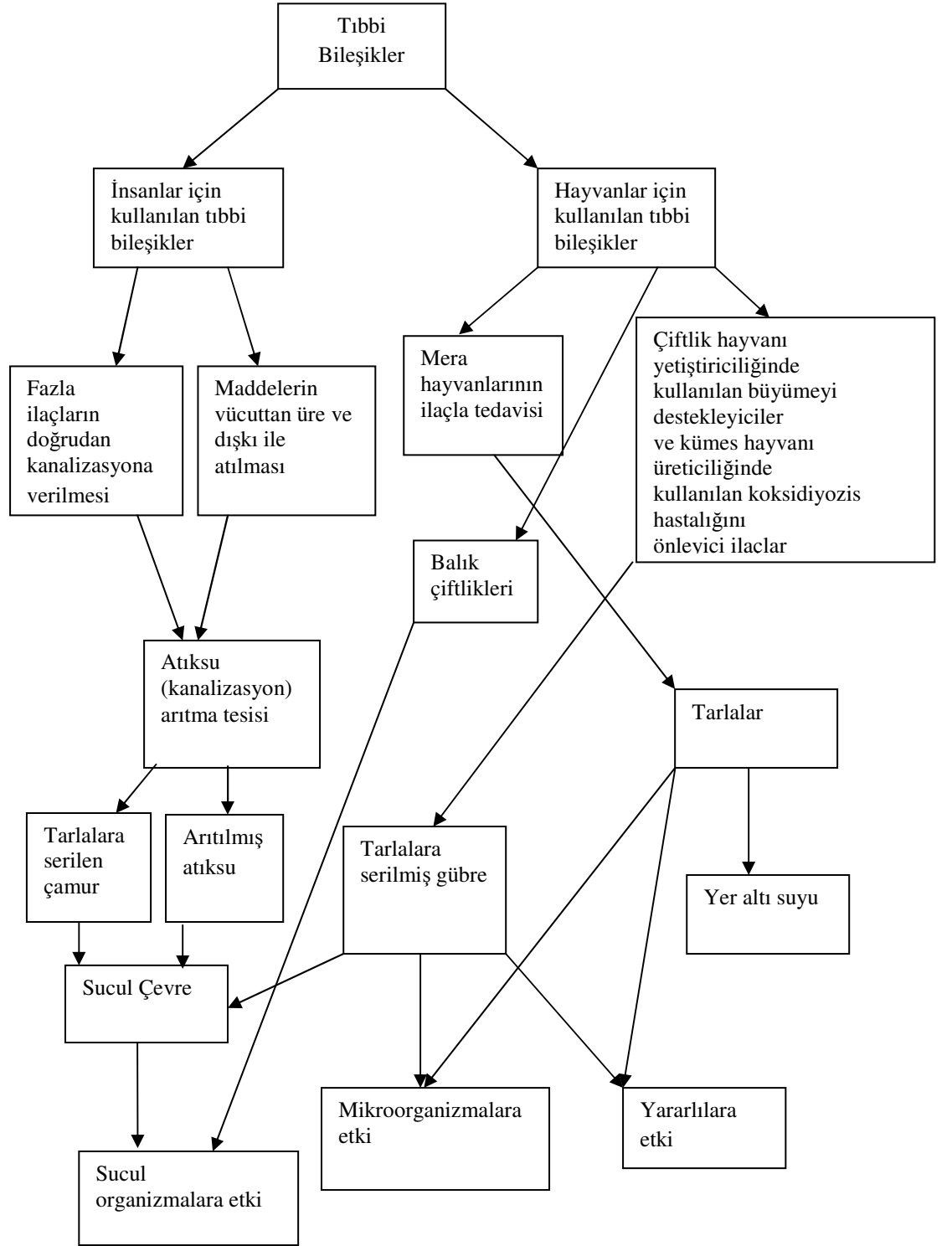
Antibiyotikler, insan ve hayvan tedavileri ile hayvan yetiştiriciliğinde, ilaç endüstrilerinde, hastanelerde, balık gibi canlıların gelişiminde kullanılmaktadır. İnsan ve hayvan antibiyotikleri sürekli olarak üretim prosesleri, kullanılmayan veya günü geçmiş ürünler olarak ve idrar/dışkı ile çevreye atılmaktadır. Antibiyotiklerin çevre ve canlı organizmalar üzerine olası etkilerinin ne olduğu konusunda endişeler gün geçtikçe artmaktadır.

Veterinerlik hizmetlerinde kullanılan antibiyotikler, maliyetlerinin ucuz olması ve tüketiciler tarafından kolay temin edilebilmesi yüzünden tercih edilmektedir. Türkiye'de hayvan yetiştiriciliğinde özellikle tetrasiklin grubu antibiyotikler kullanılmaktadır [Karcı vd., 2010]. Ancak bu amaçla kullanılan antibiyotiklerin %90'ına kadar olan kısmının dışkı ile atıldığı yapılan bir çalışma ile belirlenmiş olup, toprak ve gübre örneklerinde tetrasiklin ve sülfonamidlerin sırasıyla 46 mg/kg ve 91 mg/kg'a varan miktarlarda tespit edildikleri bildirilmiştir [Martinez-Carballo, 2007].

Balıkların bakteriyel hastalıklarının tedavisinde antibiyotiklerin kullanılması en yaygın yöntemdir. Yeme karıştırılarak balıklara verilen antibiyotiklerin tüketilmeyen kısmı zemine çökmektedir. Atık yemle birlikte ortama geçen ilacın bir kısmı doğal ortamdaki balık ve kabuklular tarafından alınarak bünyede birikir ve yüksek derişimlere ulaşır ve besin zinciri yolu ya da su ekosistemi ile diğer canlıları olumsuz etkiler.

Antibiyotikler, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı toprağa, sedimentlere, buradan da süzülerek yeraltı sularına ulaşabilmektedir. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında da bulunabilen antibiyotikler yüzey suları için bir kirlilik unsuru olabilmektedir [Halling-Sorensen, 1998; Kümmerer vd., 2000]. Yapılarında, biyolojik olarak daha basit son ürünlere parçalanabilmesi zor olan kompleks organik bileşiklerin bulunması nedeni ile ulaştıkları ortamda aylarca bozunmadan kalarak kirlilik yaratabilir. Bu durum, suda ve toprakta yaşayan organizmalar için $\mu\text{g/L}$ – mg/L derişim aralığında toksik etki yapar ve ekolojik dengeyi negatif yönde etkilerler [Halling-Sorensen, 1998].

İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan tıbbi maddelerin çevredeki beklenen yayılma davranışları Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Çizelge 2.1’de ise çeşitli antibiyotiklerin sucul çevrede bulunuşları verilmiştir.



Şekil 2.1. İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan tıbbi maddelerin çevredeki beklenen yayılma davranışları [Halling Sorensen vd., 1998].

Çizelge 2.1. Antibiyotiklerin sucul çevrede bulunuşları [Vergili vd., 2007]

MADDE	MİKTAR	BULUNDUĞU YER	REFERANS
Ampisilin	20 – 80 µg/L	Hastane atıksuyu	Kümmerer, 2001
Kloramfenikol	max. 0,06 µg/L	Yüzeysel su	Hirsch vd., 1999
Siprofloksasin	0,70 – 124,5 µg/L 249 – 405 ng/L 3 – 87 µg/L	Hastane atıksuyu Arıtma tesisi çıkışı Hastane atıksuyu	Kümmerer, 2003 Heberer, 2002
Klaritromisin	max. 0,24 µg/L max. 0,26 µg/L 18,10 ng/L	EAAT* çıkış Yüzeysel su EAAT çıkış	Hirsch vd., 1999 Zuccato vd., 2005
Eritromisin	max. 6 µg/L ~ 1 µg/L 0,70 – 17,4 ng/L 10 – 630 ng/L 47,40 ng/L 4,50 ng/L	EAAT çıkış Nehir suyu Nehir suyu Nehir sedimenti EAAT çıkış	Hirsch vd., 1999 Halling –Sorensen vd., 1998; Zuccato vd., 2000 Zuccato vd., 2005
Eritromisin – H ₂ O	max. 1,70 µg/L	Yüzeysel su	Hirsch vd., 1999
Oksitetrasiklin	0,10 – 11 µg/g	Sediment	Halling – Sorensen vd., 1998
Penisilin grupları	> 25 ng/L > 10 ng/L	Nehir suyu Kullanma suyu	Halling – Sorensen vd., 1998

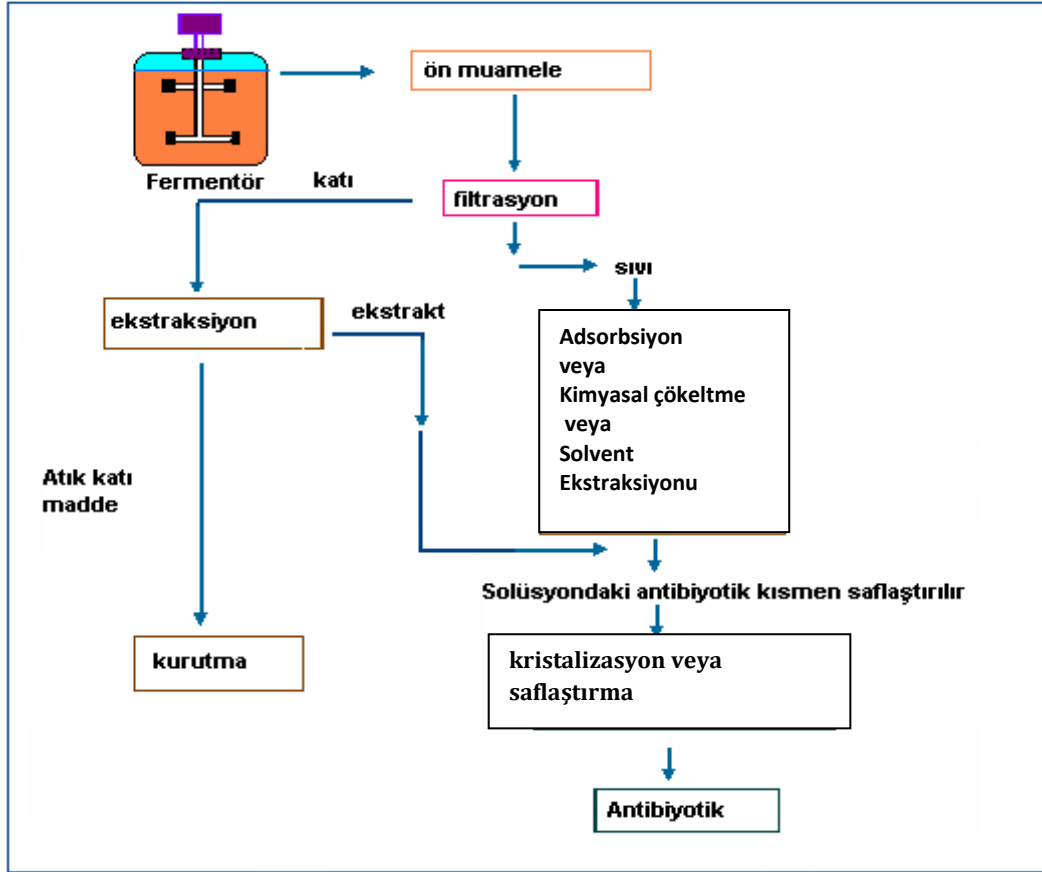
*EAAT : Evsel Atıksu Arıtma Tesisi

2.1.2. Antibiyotiklerin Üretimi

Antibiyotikler mikrobiyal fermantasyon yolu ile 3 aşamada üretilmektedir:

- Organizmanın izolasyonu ve kültür oluşturma,
- Kültürlerin gelişimi için fermantasyon,
- Antibiyotiklerin ekstraksiyonu ve saflaştırılması.

Antibiyotiklerin saflaştırma yöntemi Şekil 2.2’de verilmiştir.



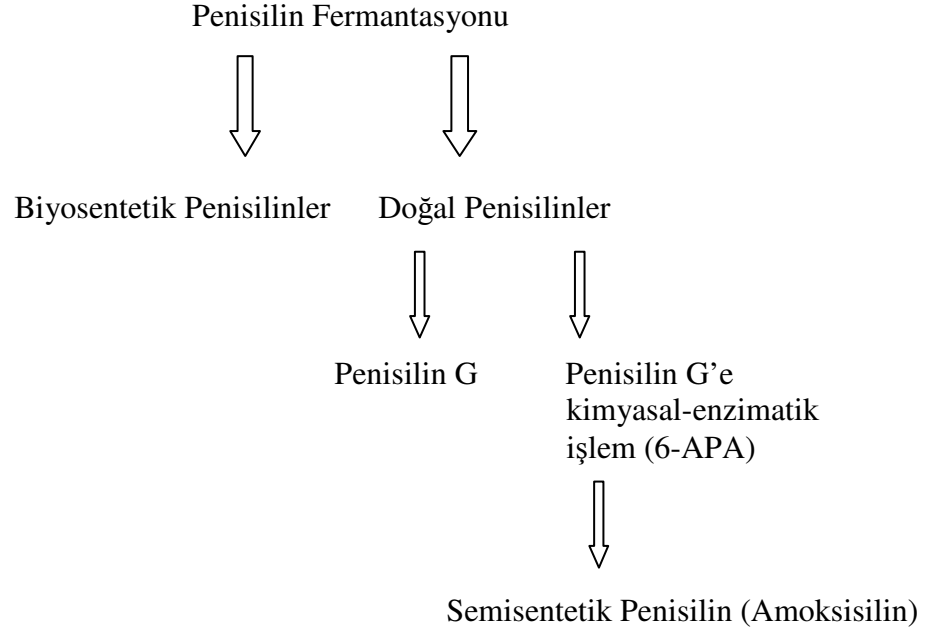
Şekil 2.2. Antibiyotik saflaştırma yöntemi [Brock, 2003]

2.1.3. Antibiyotik Türleri

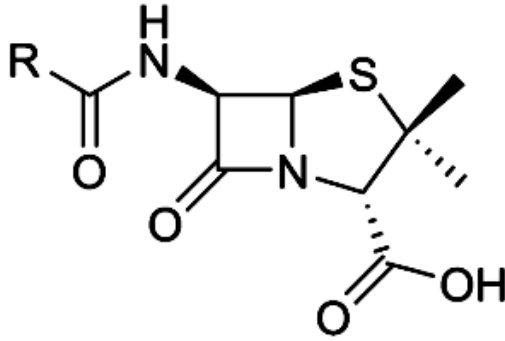
Bu çalışmada amoksisilin (penisilin grubu) ve sefalotin (sefalosporin grubu) antibiyotik türleri üzerinde çalışılmıştır.

2.1.3.1. Penisilinler

Penisilinler, bazı mantar çeşitlerinden elde edilen bakteri öldürücü etkileri olan antibiyotiklerdir. Penisilinler doğal veya yarı yapay yöntemlerle üretilmektedir. Bütün penisilinlerde temel yapı, 6-aminopenisillanik asit (6-APA) tir. Penisilinler, bakterinin hücre duvarı yapımını bozarak etkilerini gösterirler. Şekil 2.3’de penisilin türleri ve Şekil 2.4’de penisilin kimyasal yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Penisilin türleri

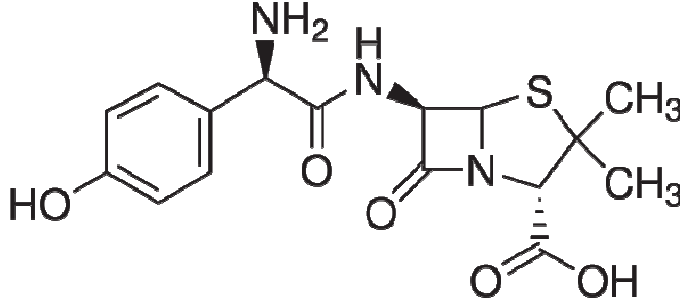


Şekil 2.4. Penisilinlerin genel formülü

Amoksisilinler

Geniş spektrumlu yarı sentetik olarak üretilen penisilin grubuna dahil olan antibiyotik türüdür. Kırılı beyaz renkte, hafif aromatik kokulu, tadı acı olan kristal tozdur. Kimyasal formülü “C₁₆H₁₉N₃O₅S” olup, molekül ağırlığı 365,4 g/mol'dür. Vücutta yarılanma ömrü 61,3 dakikadır. İlaçlarda amoksisilin trihidrat olarak

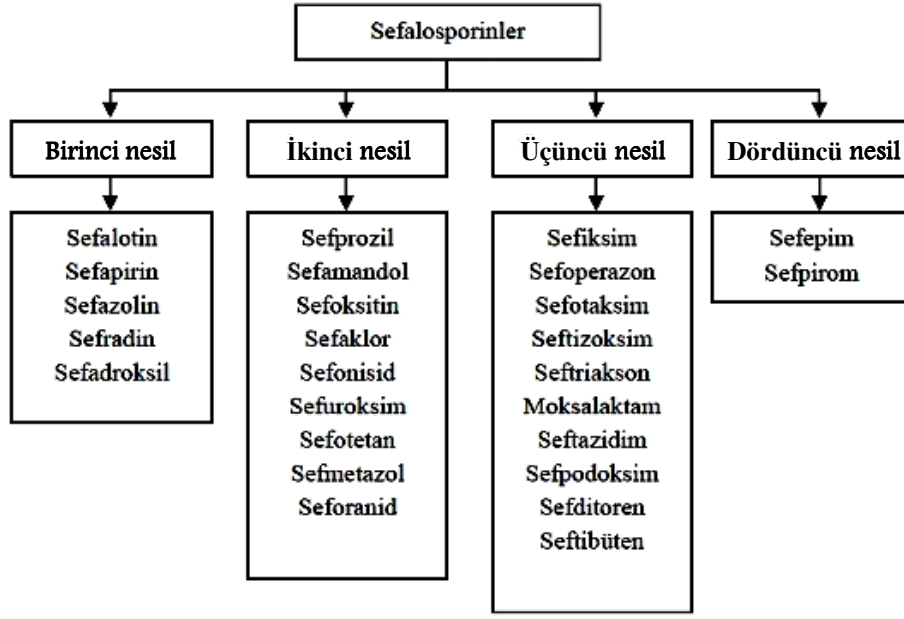
kullanılırlar. Susuz formları da hazırlanabilir. 6-aminopensillanik asit (6-APA) ile semisentetik yolla veya kimyasal sentez ile elde edilebilir. Suda ve alkolde az çözünür. Kloroform veya eterde çözünmez. Gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı etkilidir. Bakterilerin hücre duvarı sentezini inhibe ederler. Mide asidine karşı dayanıklıdır. Şekil 2.5’de amoksisilin kimyasal yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



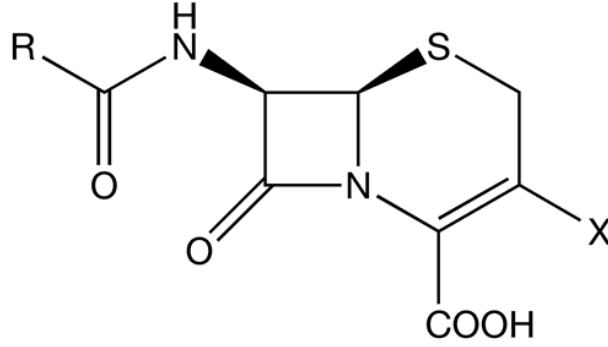
Şekil 2.5. Amoksisilin kimyasal yapısı [<http://www.sigmaaldrich.com>]

2.1.3.2. Sefalosporinler

İlk olarak 1940’lı yıllarda *Cephalosporicum acremonium* isimli bir mantardan elde edilmiştir. Sefalosporinler geniş spektrumlu beta laktam antibiyotiklerdir. Etki mekanizmaları penisilinlerle aynıdır. Bakterilerin hücre duvarı sentezini inhibe ederler. Sefalosporinlerin yarılanma ömrü penisilinlerde olduğu gibi kısadır. Birbirinden farklı özellikleri ve moleküler yapıları ile dört farklı kuşakta gruplandırılmaktadır. Birinci kuşak sefalosporinler, en çok aerobik gram pozitif koklara karşı aktiftirler. İkinci kuşak sefalosporinler, seçilmiş gram negatif organizmalara karşı daha aktiftir. Üçüncü kuşak sefalosporinler, en çok gram negatif organizmalara karşı etkilidir ve dördüncü kuşak sefalosporinler, en geniş spektruma sahip olanlardır [Şensoy, 2011]. Şekil 2.6’da sefalosporinlerin sınıflandırılması, Şekil 2.7’de sefalosporinlerin genel formülü verilmiştir.



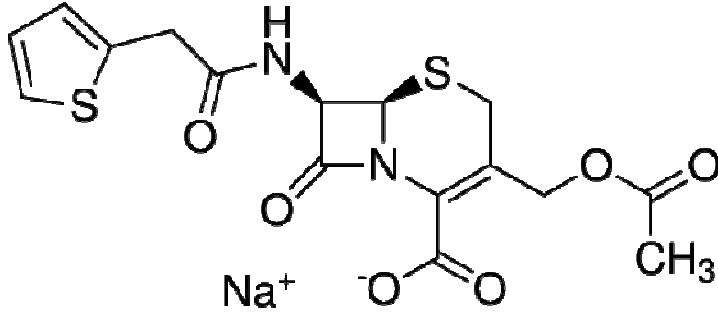
Şekil 2.6. Sefalosporinlerin sınıflandırılması [Nemutlu ve Kır, 2009]



Şekil 2.7. Sefalosporinlerin genel formülü [Nemutlu ve Kır, 2009]

Sefalotinler

Sefalosporin grubuna giren birinci kuşakta yer alan geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Kimyasal formülü “ $C_{16}H_{15}N_2NaO_6S_2$ ” olup, molekül ağırlığı 418,12 g/mol’dür. Şekil 2.8’de sefalotinin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.8. Sefalotinin kimyasal yapısı [<http://www.sigmaaldrich.com>]

2.1.4. Sularda Antibiyotik Arıtımı

Antibiyotiklerin arıtımı son yıllarda gün ışığına çıkan ve araştırılan yeni bir konudur. Antibiyotiklerin yüksek derişimlerinin çevrede bulunması, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimleri ise patojen ve patojen olmayan bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olabildiğinden antibiyotik kirliliğinin kontrol altına alınması önem arz etmektedir.

Günümüzde biyolojik arıtım prosesleri ile ilaç endüstrisi atıksuları arıtımı yapılmaktadır. Atıksu arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Fakat konvansiyonel arıtım prosesleri (aerobik–anaerobik biyolojik arıtım prosesleri) sularda bulunan antibiyotik atıklarını elimine etmede yetersiz kalmaktadır. Atıksuda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler işlevlerini yapamamaktadırlar. Bu tür atıksularda Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)'den çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu amaçla son yıllarda antibiyotiklerin arıtımında ileri arıtım teknikleri ile araştırmalar yapılmaktadır. Membran filtrasyonu (nanofiltrasyon, ters ozmoz v.b.), adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon ve elektrokoagülasyon gibi yöntemler ile antibiyotiklerin giderimi üzerinde çalışılmaktadır. Bu tür atıksuların arıtımında fizikokimyasal

yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bu amaçla, özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve toksisiteyi azaltmak için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır.

2.2. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Ortamdaki hidroksil radikalleri (OH[·]) tüm organik maddeler ile reaksiyona girer ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluştururlar. Hidroksil radikali (OH[·]), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca OH[·] radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bu yüzden en yaygın olarak kullanılan reaktiftir [Loraine ve Glaze, 1992].

İOP'lerin etkinliği; pH, başlangıç oksidan dozajı gibi fizikokimyasal parametrelere, temas süresine, ışınlanma şartları gibi parametrelere bağlıdır. İOP'ler kullanılan katalizörlerin bulunuş şekillerine göre homojen ve heterojen prosesler olarak ikiye ayrılır.

2.2.1. Homojen Prosesler

Tüm reaktiflerin çözünmüş olarak bulunduğu sistemler olarak tanımlanabilir.

Hidroksil radikali üreten homojen prosesler aşağıda verilmiştir :

- H₂O₂ / Fe²⁺ (Fenton)
- H₂O₂ / Fe³⁺ (Fenton-benzeri)
- H₂O₂ / Fe²⁺ (Fe³⁺) / UV (Foto-Fenton)

- O₃ / H₂O₂ (Peroxone)
- O₃ / UV
- H₂O₂ / UV
- O₃ / H₂O₂ / UV

2.2.1.1. Fenton ve fenton benzeri prosesleri

Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe (II) iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.

Fenton prosesi, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir.



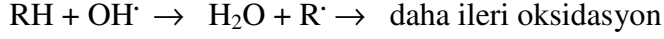
Fe (II), H₂O₂'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Hidroksil radikallerinin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Fe (III) iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



Organik serbest radikaller Fe (III) ile okside edilebilir, Fe (II) ile indirgenebilir.



Fenton prosesi, H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe (II) derişiminin H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

Fenton prosesinin başlıca avantajları şunlardır:

- Demir ve hidrojen peroksitin ucuz olması
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması
- Prosesin teknolojik olarak basit olması

2.2.1.2. Foto – fenton prosesi

Fe(II), H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu foto-fenton proses olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton proses, fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe (II)'e indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe (III)'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe (II)/Fe (III) iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır [Alaton ve Gürses, 2004].

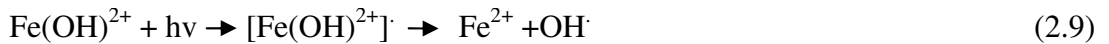


Foto-fenton reaksiyonlar 400 nm'ye yakın fotonları kullanabilirler.

2.2.1.3. Elektro-fenton prosesi

Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: direkt ve indirekt oksidasyon. Direkt oksidasyon anyonik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir [Lin, ve Lo, 1997].

Elektro-fenton yönteminde, katyonik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe (II) iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal (O_2^-) ve hidroperoksit radikal HOO^\bullet oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur. Elektro-fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir.

Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe (III) iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe (II) iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve bu durum teknolojinin ekonomik fizibilitesini arttırmaktadır [Birgül, 2007].

Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler

Fenton prosesini etkileyen faktörler; Fe (II), Fe (III), H_2O_2 derişimleri, pH, sıcaklık, organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir.

pH

Fenton prosesinde kirleticilerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir [Lin, 1997]. Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur [Nevens, 2003]. Daha düşük pH'larda $[Fe^{2+}(H_2O)]^{2+}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. $pH > 4$ olması halinde Fe (II) komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır.

Demir İyonu Derişimi

Demir iyonu derişimlerinin artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli derişiminin üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

Hidrojen Peroksit Derişimi

Hidrojen peroksit derişiminin artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır [Kang, 2000]. Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit derişimi durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit derişimi KO_2 'nin artmasına da neden olmaktadır.

Sıcaklık

Yapılan bir çalışmada $30^\circ C$ sıcaklık optimum olarak bulunmuştur [Lin, 1997]. Sıcaklığın $10^\circ C$ 'dan $40^\circ C$ 'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, $40^\circ C$ üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir [Rivas, 2001].

Kirletici Derişimi

Endüstriyel atıksular için çoğu zaman fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir.

Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir [Benitez, 2001].

2.2.1.4. Ozonlama

Ozonun, OH⁻ ile olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Ozonlama prosesinin mekanizması yüksek pH değerlerinde değişmektedir [Steenken-Richter, 1992]. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalinin yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de ·OH radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır.

2.2.1.5. Ozon / hidrojen peroksit prosesi (O₃/H₂O₂)

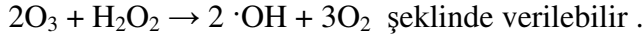
Hidrojen peroksit ozonla başlayan ve ·OH radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklemektedir [Glaze, 1993]. Reaksiyonda temel olarak

kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler.

Bu prosesin temel reaksiyonları :



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



2.2.2. Heterojen Prosesler

Katalizörlerin katı bir yüzeye tutturulması ile sağlanan oksidasyon prosesleridir. Bu tip proseslere yarı iletken metal oksitlerin veya bir yüzeye tutturulmuş olan Fe iyonlarının kullanıldığı katalitik oksidasyonlar dahil edilebilir. Oksidasyon bu şekilde katalitik reaksiyon fotonlarının bulunduğu bir ortamda gerçekleşirse sistem fotokatalitik olur.

Güneş ışınları; gözle görülen ışınlar, kızıl ötesi ışınlar (infrared (IR)) ve mor ötesi (UV) ışınlar olarak üçe ayrılır. UV ışınları, elektromanyetik spektrumun kısa dalga boylu olan bir parçasını oluşturur (200-800 nm). Bu aralığa göre sırasıyla UV-A, UV-B ve UV-C olarak üçe ayrılır [Sacco, 1996].

UV-A : Dalga boyu 315-400 nm arasındadır.

UV-B : Dalga boyu 280-315 nm arasındadır.

UV-C : Dalga boyu 280 nm'den azdır.

2.2.2.1. Hidrojen peroksit/UV prosesi (H₂O₂/UV)

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Ultrasonik işlemde oluşacak olan hidroksil radikalleri diğeri radikallere göre oldukça fazla olduğu için degradasyon (parçalama işlemleri) büyük ölçüde hidroksit radikallerinin oksitleyici etkisi ile gerçekleşir [Wang vd., 2005]. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Sisteme verilen enerji arttırıldığında degradasyonda artar. Yüksek frekans uygulaması radikaller tarafından ortama oksidasyon sağlarlar [Lehne vd., 2001].

H₂O₂'nin maksimum absorpsiyonu 220 nm'de gerçekleşir. Düşük basınçlı civa lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli OH· radikalini üretimi için kullanılacak H₂O₂ miktarının arttırılması gerekmektedir.

2.2.2.2. Ozon/UV prosesi (O₃/UV)

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek ·OH radikali oluşumunu sağlar.

Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar :



2.2.2.3. Ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi (O₃/H₂O₂/UV)

Bu prosese ilave olarak UV ışığının da ortamda kullanılması hidroksil radikalının oluşumuna ayrı bir katkı yapmaktadır. Bu proses, ilave olarak hidrojen peroksidin de ortama katılması sonucu daha iyi hale getirmektedir [Hörçsh, 2000]. Prosesin temel reaksiyon kademeleri şöyledir:



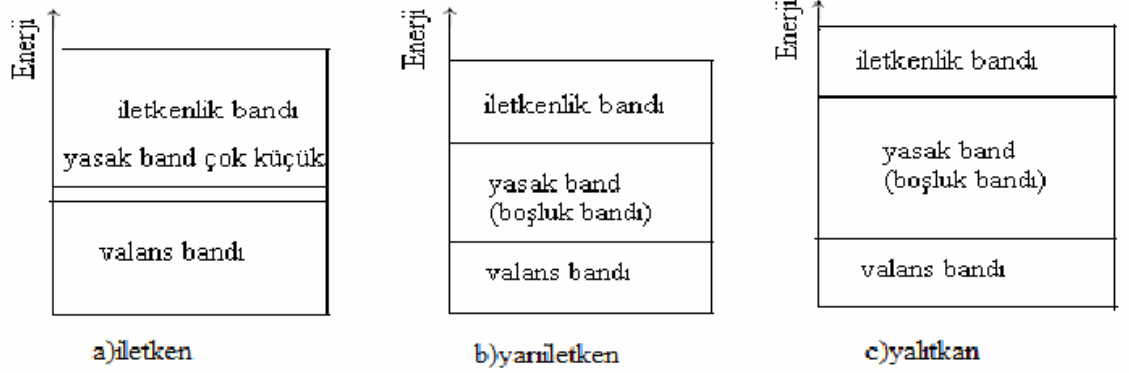
Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrışmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır.



2.2.2.4. UV/TiO₂ prosesi

Bu proste kullanılan radikal kaynakları yarı-iletkenlerdir. Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katı malzemelerdir. Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlanma altında etkili olan fotokatalizörlerdir. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletim bandı (İB) olmak üzere iki farklı enerji bandı ile karakterize edilirler. Elektronlar en düşük enerjilerden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar, fakat atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. İletkenlerden farklı olarak, yarı-iletkenler ve yalıtkanlarda iletim ve valans elektronlarının arasında yasak enerji aralığı denilen bir band bulunmaktadır. Yarı-iletkenlerin tipik yasak enerji aralığı 1 eV civarındayken, yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı elektronun ısı enerjisinden çok büyüktür. Yasak enerji aralığı yarı-iletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların yapısına bağlıdır. Farklı yarı-

iletkenlerin yasak enerji aralığı 0.1 eV' dan 5 eV' a kadar değişebilmektedir. Şekil 2.9'da İletken, yarı iletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı verilmiştir.



Şekil 2.9. İletken, yarı iletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı

Işık bir enerji kaynağıdır ve bir elektronun valans bandından iletim bandına geçişini sağlayarak enerji bandını uyarır. Valans banttaki elektron fotonu absorplar ve absorplanan foton elektronun enerji seviyesini yükseltir. Böylece elektron iletim bandına geçer [Anonim, 1998].

Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanırsa yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır. Düşük enerji valans bandı boşlukları oksitleyici, yüksek enerji iletim bandı elektronları ise indirgeyici olarak hareket etmektedirler [Pelizzetti vd., 1990].

Yarı iletkenlerde OH⁻ oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

- Valans bandı boşluklarının adsorplanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu şeklinde;

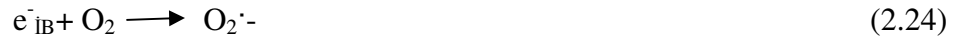




e^-_{IB} : İletkenlik bandındaki elektron

h^+_{VB} : Valans banttaki foton

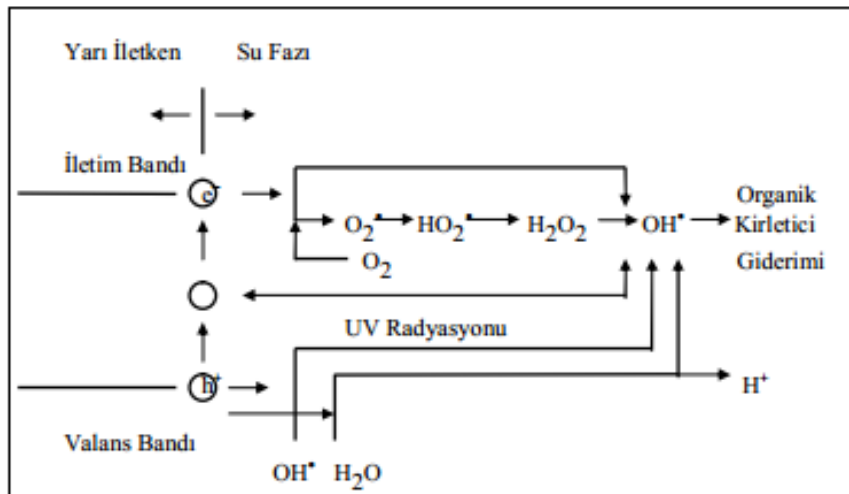
- İletim bandındaki elektron da O_2 ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) iyonlarını oluşturur.



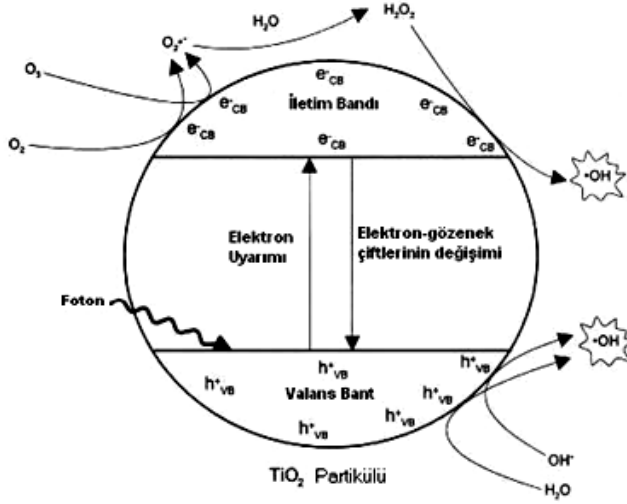
$O_2^{\cdot-}$, H_2O ile reaksiyona girerek H_2O_2 , $\cdot OH$, OH^- ve O_2 oluşturur.



H_2O_2 'nin herhangi bir reaksiyonla parçalanması sonucu OH^- meydana gelir. H_2O_2 , elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH^- meydana getiren elektron alıcısı olarak davranır [Pelizzetti vd., 1990]. Şekil 2.10'da yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması, Şekil 2.11'de ise TiO_2 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10. Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması [Anonim, 1998].



Şekil 2.11. TiO₂'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi [Anonim, 1998].

Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı iletkenler, TiO₂, stronsiyum titanyum trioksit ve ZnO'dur. TiO₂, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotokondüktivitesi, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir.

TiO₂'in anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Hem anatazın hemde rutilin kristal yapısı tetragonaldır. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı bir faz yapısına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brokitin kristal yapısı ise ortorombiktir [Fujishima vd., 1999]. Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3,894 g/cm³ iken rutilin kütle yoğunluğu 4,250 g/cm³'tür [Şam vd.,2007; Anonim, 2009].

Anataz formundaki TiO_2 , diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının sebebi bant enerji yapılarındaki farklılıklardır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3,2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplar. Rutilin ise yasak bant aralığı enerjisi 3,0 eV ve 413 nm dalga boyundadır. Bu da daha düşük dalga boylarında ki ışınları absorplayabildiği anlamını taşımaktadır [Şam vd., 2007].

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket eder. OH^* iyonları ve H_2O molekülleri TiO_2 yüzeyine adsorplanır. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^* ve H_2O gruplarının TiO_2 'nin valans bant boşlukları ile OH^* oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [Turchi ve Ollis, 1990].

2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Balcıoğlu ve Ötker; iki farklı insan antibiyotiği ve bir veteriner antibiyotiği olmak üzere üç farklı antibiyotik içeren sentetik atıksuların ozonlama yöntemi ile biyolojik parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Bu çalışmada pH, başlangıç Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Derişimi, Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ve aromatik bileşiklerin ozonlama işlemine etkileri araştırılmış ve Toplam Organik Karbon (TOK), Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve KOİ gibi parametrelerin bu yöntemdeki etkileri değerlendirilmiştir. Buna göre; veteriner antibiyotiği atıksuyunda BOİ/KOİ oranının 0,077'den 0,38'e; birinci insan antibiyotiği atıksuyunda bu oranın 0'dan 0,1'e; ikinci insan antibiyotiği içeren atıksu içinde 0'dan 0,27'e yükseldiği belirlenmiştir. Bu araştırma sonuçları ozon işleminin KOİ giderim seviyelerini arttırdığı ve doğal pH değerlerinde aromatik bileşiklerin giderimini gerçekleştirdiği gözlenmiştir [Balcıoğlu ve Ötker, 2002].

Alaton ve Gürses ; Penisilin G antibiyotiği içeren atıksuların fenton benzeri (Fe^{3+}/H_2O_2) ve foto-fenton benzeri ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) oksidasyon teknikleri ile giderimini araştırmışlardır. Çalışmada, başlangıç Fe (III) ve H_2O_2 konsantrasyonları, reaksiyon süresi ve UV-A ışımaya oranları etkileri ve buna bağlı olarak TOK, KOİ, BOİ ve akut toksisite parametreleri incelenmiştir. Optimum reaksiyon koşullarında ($Fe^{3+} = 1,5$ mM, $H_2O_2 = 25$ mM, pH = 3) (Fe^{3+}/H_2O_2) prosesi ile 30 dakikalık arıtım süresinde %56 KOİ, %42 TOK giderimi; ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) tekniği ile aynı koşullarda %44 KOİ, %35 TOK giderimi olduğu saptanmıştır. Akut toksisite test sonuçlarında da foto-fenton benzeri oksidasyonla daha iyi verim alındığı belirlenmiştir. Böylece UV-A'in fenton oksidasyonundaki üstünlüğü anlaşılmıştır. Ayrıca 30 dk'lık reaksiyon süresinde ortama 1214 mg/L klorit iyonu eklendiğinde gerçekleştirilen giderim işleminde her iki oksidasyon yöntemi için de KOİ giderimlerinin %56'dan %17'e, %44'ten %14'e azaldığı gözlenmiştir. Bu da Penisilin G türü için hidroksil radikallerinin ana oksitleyici özellik taşıdığını göstermektedir [Alaton ve Gürses, 2004] .

Çokgör ve arkadaşları; KOİ₀ 710 mg/L olan penisilin içeren atık suya 40 dakika boyunca pH 3-11'de O₃ (2,75 mg/L.h O₃) prosesi uyguladıklarında pH artışıyla degradasyonun arttığını, KOİ₀ 710 mg/L ve TOK₀ 200 mg/L olan sülfamisilin içeren atıksuya ozonlama prosesi uyguladıklarında ise pH 11'de %33 KOİ ve %24 TOK giderimi elde ettiklerini raporlamışlardır [Çokgör vd., 2004].

Huber ve arkadaşları; makrolid ve sülfonamid grubu antibiyotikleri içeren atıksu ile yaptıkları çalışmada pH 7'de 0,5-5 mg/L O₃ uyguladıkları ozonlama prosesi ile ozon değerinin 2 mg/L'den yüksek olduğu durumda % 90-99 arasında degradasyon gerçekleştirildiğini ifade etmişlerdir. pH 7'de azitromisin içeren atıksuya ozon uygulandığında ise azitromisinin tamamen dönüşümünün gerçekleştiği sonucuna varmışlardır [Huber vd., 2005].

Barlas ve Sert; bir ilaç hammadde fabrikasının arıtma tesisi çıkışından alınan numunenin KOİ değeri 572 mg/L, renk parametresi değerlerini 436 nm'de 90,5 m⁻¹, 525 nm'de 43,2 m⁻¹ ve 620 nm'de 29,2 m⁻¹ olarak bulmuşlardır. Renk ve KOİ giderim verimi için en uygun reaksiyon şartlarını sağlayan optimum değerleri belirlemek için denemeler yapılmıştır. Optimum pH değerinin belirlenebilmesi için yapılan denemelerin sonucunda en iyi renk ve KOİ giderimi pH 4 değerinde elde edilmiştir. 200 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ dozlarının optimum olarak belirlenmesinin ardından, karıştırma süresi 30 dakika, çökme süresi 90 dakika ve en uygun reaksiyon sıcaklığı da 35°C olarak bulunmuştur. En uygun reaksiyon şartlarında KOİ değeri 149 mg/L'ye indirgenerek %74 verim sağlanmıştır. Renk değerleri de 436 nm'de 4,6 m⁻¹, 525 nm'de 1,1 m⁻¹ ve 620 nm 0,5 m⁻¹e indirgenmiştir. Böylelikle 436 nm de %95, 525 nm de %97 ve 620 nm'de %98 renk giderim verimi elde edilmiştir [Barlas ve Sert, 2006].

Keskinler ve Keriş; ilaç sanayi atıksuyunun kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Bu aşamada atıksuyun yüksek KOİ içeriğinin giderilmesi için öncelikli olarak Fenton oksidasyonu denenmiştir. Çeşitli pH değerlerinde, farklı katalizör (FeSO₄.7H₂O) ve hidrojen peroksit (H₂O₂)

miktarlarında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve optimum değerler maliyette göz önünde bulundurularak elde edilmiştir. En uygun alternatifin pH 4’de %5 H₂O₂ ve 20 g/L FeSO₄.7H₂O kullanımının olacağı bulunmuştur. Fenton oksidasyonu ile %75 KOİ giderim verimi eldesinden sonra istenilen deşarj değerlerinin sağlanması için anaerobik arıtım uygulanmıştır. Anaerobik arıtım deneyleri sonucunda %95’e varan verim elde edilmiştir [Keskinler ve Keriş, 2008].

Kuixiao Li ve arkadaşları; oksitetrasiklin antibiyotiği içeren sularda yaptıkları çalışmada, 100 mg/L ve 200 mg/L oksitetrasiklin derişimlerinde, pH 3, 7 ve 11’de 11 mg/L O₃ ozonlama prosesi ile antibiyotik degradasyonuna farklı pH değerlerinin etkisini incelemişlerdir. Buna göre, pH=11’de 60 dakika ozonlama prosesinin ardından oksitetrasiklin çözeltilerinin (100 mg/L ve 200 mg/L) BOİ₅/KOİ oranlarının sırasıyla 0,69 ve 0,52 olduğunu belirtmişlerdir. KOİ giderim hızının, yüksek pH değerlerinde gelişmiş ozon ayrışma hızına bağlı olarak pH artışı ile arttığı sonucuna varmışlardır [Kuixiao Li vd., 2008].

Elmolla ve Chaudhuri; amoksisilin, ampisillin ve kloksasilin antibiyotiklerinin hazırlanan sulu çözeltilerde fotofenton oksidasyon tekniği ile giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada optimum işlem koşulları; pH=3, H₂O₂/KOİ = 1,5 mM , H₂O₂/Fe²⁺ = 20 mM sağlanmış olup, antibiyotik türlerinin bu koşullarda giderimi gerçekleştirilmiştir. 50 dk’lık reaksiyon süresinde BOİ/KOİ oranının 0’dan 0,4’e yükseldiği, %80,8 KOİ ve %58,4 Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) giderimi olduğu gözlenmiştir. Foto-fenton oksidasyonunun, antibiyotik molekülündeki organik karbon ve nitrojenin salınımı ve mineralizasyonu ile sonuçlandığı görülmüştür. Buna bağlı olarak ÇOK gideriminin %58,4 arttığı, amonyak (NH₃) derişiminin 8’den 13,5 mg/L’e, nitrat (NO₃⁻) derişiminin ise 0,3’den 14,2 mg/L’e yükseldiği sonucuna varılmıştır [Elmolla ve Chaudhuri, 2009].

Azbar ve Karaalp; laboratuvar koşullarında hazırlanan oksitetrasiklin (OTC) içeren sentetik atık suya UV, US, O₃, H₂O₂ ve US/UV, US/O₃, US/H₂O₂ ile kombine sistemleri uygulamışlardır. Buna göre pH, sıcaklık, hacim, uygulama zamanı, OTC

derişimi gibi parametrelerin, bu proseslerin %OTC giderim verimlerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, bu prosesler için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlarda uygulanan İOP'ler ile %55-96 arasında giderim verimi elde edilmiştir [Azbar ve Karaalp, 2010].

Gürkan ve arkadaşları; sefazolin antibiyotiğinde hem UV hem de güneş ışığında, N katkılı, N katkısız TiO₂ çözeltileri ve anataz Degussa P25 TiO₂ ile fotokatalitik bozunmayı araştırmışlardır. UV/TiO₂ prosesinde 60 dakikada %53 bozunma sağlamışlardır. Bu prosede N katkılı TiO₂'ın Degussa P25 TiO₂'e göre 50 dakikada %76 sefazolin indirgenmesi ile daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Direk güneş ışığı altında N katkılı TiO₂ ile gerçekleştirilen fotokatalitik proses sonunda 30 dakikada %80 giderim sağlamışlardır [Gürkan vd., 2012].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

3.1.1.1. Antibiyotikler

Çalışmada,

- Sigma-Aldrich (A8523-5) Amoksisilin(penisilin grubu) : $C_{16}H_{19}N_3O_5S$; Molekül ağırlığı 365,4 g/mol;
- Sigma-Aldrich (C4520-250) Sefalotin Sodyum tuzu (sefalosporin grubu) : $C_{16}H_{15}N_2NaO_6S_2$; Molekül ağırlığı 418,12 g/mol olan antibiyotikler kullanılmıştır.

3.1.1.2. Demir Sülfat HeptaHidrat

Araştırmada Fe (II) iyonu sağlayıcı olarak Merck (1.03965.1000) (%99,5) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oksidasyon deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

3.1.1.3. Potasyum İyodür

Araştırmada Merck (1.05043.1000) KI, kalıntı H_2O_2 miktarını belirlemede kullanılmıştır.

3.1.1.4. Amonyum Hepta Molibdat Tetrahidrat

Araştırmada Merck (1.01180.0250) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ kalıntı H_2O_2 miktarını belirlemede kullanılmıştır.

3.1.1.5. Sülfürik Asit

Araştırmada Merck (1.00748.2500) (%98) H₂SO₄ pH ayarlama ve kalıntı H₂O₂ miktarını belirlemede kullanılmıştır.

3.1.1.6. Mangan (IV) Oksit

Araştırmada Merck (1.05957.1000) (%90) MnO₂ oksidasyon deneylerinde kullanılmıştır.

3.1.1.7. Sodyum Tiyosülfat

Araştırmada Merck (1.00512.2500) (%97 saflıkta) Na₂S₂O₃, kalıntı H₂O₂ miktarını belirlemede kullanılmıştır.

3.1.1.8. Titanyum dioksit

Araştırmada Merck (1.00808.1000) (%99 saflıkta) TiO₂ oksidasyon deneylerinde kullanılmıştır.

3.1.1.9. Hidrojen Peroksit

Araştırmada Merck (1.08597.2500) (%30) H₂O₂ oksidasyon deneylerinde oksidan madde olarak kullanılmıştır.

3.1.1.10. Sodyum Hidroksit

Araştırmada Merck (1.06462.1000) (%97) NaOH pH ayarlamaları için kullanılmıştır.

3.1.1.11. KOİ Test Kiti

Araştırmada Hach Lange (21259-51) (0-1500 ppm) test kitleri (KOİ) derişimlerini belirlemede kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. pH Metre

Yapılan kesikli deneylerde numunelerin pH ayarı için WTW Multi 340i portatif multiparametre ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı

Kesikli yürütülen çalışmada oksidasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için Ika-Werke RT 5 Power çoklu manyetik karıştırıcı ve reaktör deneyleri için Yellow Line ısıtıcılı tekli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.2.3. Santrifüj Cihazı

Fenton oksidasyon deneylerinde oluşan çamurun numuneden ayrılarak duru faz elde edilmesi için Hettich EBA 20 santrifüj cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.4. T90+UV/Visible Spektrofotometre

Sentetik olarak hazırlanan antibiyotik çözeltilerinin dalga boylarını belirlemede kullanılmıştır.

3.1.2.5. KOİ Reaktörü

Numunelerde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) derişimini belirlemek için ısıtma işleminde, Hach KOİ ısıtıcı reaktör kullanılmıştır. Bu işlem, 2 saat süre ve 150 °C’de sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.6. Portatif Spektrofotometre

Numunelerin kolorimetrik metot ile KOİ değerlerini belirlemek için Hach DR 2010 portatif spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.7. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Yapılan deneylerde analiz sonrası oluşan kalıntı demir miktarını belirlemede Agilent 7500ce ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.8. UV-A Ultraviyole Lamba

Reaktörde kullanılmak üzere fotokatalitik deneylerinde UV kaynağı olarak 315–400 nm dalga boylarında 6 W’lık ışık yayabilen 24 cm boyunda bir UV-A siyah ışık lamba (Black Light Bulb) kullanılmıştır.

3.1.2.9. Cam Reaktör

Fotokatalitik deneylerinin gerçekleştirilmesi için 2 L kapasiteli 100x320 mm boyunda, 6 girişli, GL 45 ve 2xGL 18 vidalı, 19/26 şilifi olan 32x380 mm boyunda iç bölmesinde kuartz tüpü olan ve ateşten etkilenmeyen silindirik yapıda borosilikat cam reaktör kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Cam reaktörün üç boyutlu görüntüsü

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Antibiyotik Çözeltilerinin Hazırlanması

Model kirletici olarak incelenen amoksisilin ve sefalotin antibiyotik çözeltileri, 500 mg amoksisilin distile su ile 1 litreye ve 200 mg sefalotin sodyum tuzu distile su ile 1 litreye tamamlanarak haftalık olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler meydana gelebilecek olası bozunmaları önlemek için +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Çalışmalar sırasında çözeltiler istenen derişimlerde seyreltilerek kullanılmıştır.

3.2.2. Antibiyotiklerin Dalga Boylarının Belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan amoksisilin ve sefalotin sodyum antibiyotiklerinin T90+UV/VIS marka spektrofotometre cihazından 200–800 nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır. Antibiyotiklerin maksimum absorbands gösterdikleri dalga

boyları, amoksisilin için 230 nm ve sefalotin sodyum için 236 nm olarak bulunmuştur. Bu dalga boylarında her iki antibiyotik çözeltisinden standartlar hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çıkarılmış ve okumalar yapılmıştır.

3.2.3. Fenton Oksidasyon Deneyleri

Antibiyotik gideriminde fenton oksidasyon veriminin maksimum olarak saptanması için farklı pH (2-7), Fe (II) derişimleri (0,5-5 mM), H₂O₂ (5-50 mM), başlangıç antibiyotik derişimleri: amoksisilin (10-100 mg/L), sefalotin (5-75 mg/L), farklı reaksiyon süreleri (5-60 dk) ve farklı sıcaklık (20°C–60°C) aralıklarında uygulanarak bu parametrelerin oksidasyon giderim verimlerine etkileri araştırılmış ve en uygun değerler saptanmıştır.

Kesikli oksidasyon deneyleri Ika-Werke RT 5 Power marka manyetik karıştırıcıda 200 mL kapasiteli beherlerde, 100 mL reaksiyon ortamında 1 dakika 300 rpm hızlı karıştırma, 29 dakika 120 rpm yavaş karıştırma olacak şekilde 30 dakika reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda numunelerin pH'ları 1 N NaOH ile 9,5-10 civarına getirilerek reaksiyon sonlandırılmış ve 60 dakika süre ile çökmeye bırakılmıştır. Çöktürme işleminin sonunda 15 mL kapasiteli santrifüj tüplerine numunelerin üstte kalan düşük yoğunluklu sıvı kısmından 10 mL alınarak Hettich EBA 20 marka santrifüj cihazında 6000 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. Deneyler 3 paralelde gerçekleştirilmiş olup, sonuçların ortalama değerleri alınmıştır.

Fenton metoduyla numunelere uygulanan işlemler aşağıdaki sırada gerçekleşmiştir [Kang and Hwang, 2000]:

1. İlk olarak pH'ı 2–7 aralığında optimize edebilmek için 2 N H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.
2. Optimum pH değerinin saptanmasının ardından antibiyotik ile hazırlanmış çözeltilere belirli derişimlerde (0,5-5 mM) önce Fe (II) tuzları eklenerek

manyetik karıştırıcıda homojen karışım oluşana kadar karıştırma yapılmış, sonra H₂O₂ ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulmuş ve oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüştürülmüştür. Fe (II) iyonunun bu sırada Fe (III) iyonuna yükseltgenmesi sağlanmıştır. Uygun Fe (II) derişimi de belirlendikten sonra optimum H₂O₂ derişimini bulmak için (5-50 mM) deneyler yürütülmüştür.

3. 30 dakikalık karıştırma işleminden sonra, 1 NaOH çözeltisi ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe(OH)₃ floklarının en uygun çökelebilmeye aralığı olan pH'e getirilmiştir (pH 9,5-10).
4. Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe(OH)₃ floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin (60 dk) sonunda örnekler 6000 rpm'de 15 dk santrifüjlenerek oluşan duru faz çamurdan ayrılmıştır. İşlem sonunda KOİ tayini kolorimetrik kapalı reflux metoduna göre yapılmıştır [APHA, AWWA, WPCF, 2005]. Antibiyotik giderimi ise UV/VIS spektrofotometrede maksimum absorbans gösterdiği dalga boyuna göre belirlenmiştir.
5. Ortamda kalan H₂O₂'in ve demir miktarının KOİ deneylerine girişim yapıp yapmadığını anlamak için, tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, [Jeffery vd. (1989) ve Kang vd. (1997)] tarafından verilen iyodometrik titrasyon yöntemi ile analiz sonrası antibiyotik numunelerine H₂O₂ tayini yapılmıştır.

İyodimetrik titrasyon yönteminde izlenen işlem basamağı aşağıdaki gibidir:

— 250 mL kapasiteli erlenmayer içerisine 10 mL numune, 100 mL H₂SO₄ çözeltisi, 20 mL KI çözeltisi ve birkaç damla amonyum molibdat çözeltisi eklenerek yavaş bir şekilde karıştırılmıştır.

— Mevcut karışımı 0,1 N sodyum tiyosülfat titrasyon çözeltisi ile titre etmeden önce birkaç damla nişasta indikatörü eklenmiş ve titrasyon sırasında iyot kayıplarını minimize etmek için hassas bir karıştırma ile analiz gerçekleştirilmiştir.

— Rengin koyu lacivert konumundan renksiz hale geçtiği ilk dönüm noktasında titrasyon kesilmiştir.

—Yukarıda anlatılan işlemler aynı hacimde şahit numune için de tekrarlanarak ölçüm tamamlanmıştır. Aşağıdaki formüle göre gerekli hesaplamalar yapılmış ve H₂O₂ derişimleri hesaplanmıştır.

Hesaplama:

$$H_2O_2 \text{ (mg/L)} = \frac{[(A_{\text{Numune}} - A_{\text{Şahit}}) \times Na_2S_2O_3 \text{ Normalitesi} \times 17000]}{\text{mL numune}}$$

A numune: Numune için harcanan Na₂S₂O₃ sarfiyatı (mL)

A şahit : Şahit için harcanan Na₂S₂O₃ sarfiyatı (mL)

KOİ Tayini için 0-1500 mg/L aralığında Hach Lange marka KOİ Test kitleri kullanılmıştır. Oksidasyon işlemi sonunda KOİ sonuçlarına H₂O₂'nin girişim etkisi yaratmasını önlemek için numunelere 0,02 g MnO₂ eklenerek askıda kalan floklarında çökmesi sağlanmış ve çözeltinin üst duru kısmından 2 mL numune alınarak test kitlerine konulmuştur. Hazırlanan kitler 120 dakika boyunca 150°C'de ısıtılmıştır. KOİ değerlerinin ölçülmesi için öncelikle Hach DR 2010 spektrofotometre cihazı, 435 numaralı program koduna ve 620 nm dalga boyuna ayarlanmış ve sıfırlama işlemi, saf su ile hazırlanan köre göre yapılmıştır. Bu işlemin ardından, numunelerin işlem öncesi ve sonrası KOİ değerleri ölçülerek KOİ giderimleri belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de antibiyotik çözeltileri için uygulanan fenton oksidasyon deney seti verilmiştir.

Çizelge 3.1. Antibiyotik çözeltileri için fenton oksidasyon deney seti

	Seri I	Seri II	Seri III	Seri IV	Seri V	Seri VI
pH	Araştırılan parametre (değişken)	Optimum pH (sabit)	Optimum pH (sabit)	Optimum pH (sabit)	Optimum pH (sabit)	Optimum pH (sabit)
Fe²⁺ (mM)	(sabit)	Araştırılan parametre (değişken)	Optimum Fe ²⁺ (sabit)	Optimum Fe ²⁺ (sabit)	Optimum Fe ²⁺ (sabit)	Optimum Fe ²⁺ (sabit)
H₂O₂ (mM)	(sabit)	(sabit)	Araştırılan parametre (değişken)	Optimum H ₂ O ₂ (sabit)	Optimum H ₂ O ₂ (sabit)	Optimum H ₂ O ₂ (sabit)
Antibiyotik Derişimi (mg/L)	(sabit)	(sabit)	(sabit)	Araştırılan parametre (değişken)	Optimum Derişim (sabit)	Optimum Derişim (sabit)
Sıcaklık (°C)	(sabit)	(sabit)	(sabit)	(sabit)	Araştırılan parametre (değişken)	Optimum sıcaklık (sabit)
Zaman (dakika)	(sabit)	(sabit)	(sabit)	(sabit)	(sabit)	Araştırılan parametre (değişken)

3.2.4. Fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO₂) deneyleri

Fotokatalitik Oksidasyon (UV/TiO₂) işlemleri için laboratuvar ölçeğinde bir fotoreaktör tasarlanmıştır ve deneyler bu reaktörde kesikli sistemle gerçekleştirilmiştir. Bunun için 2 L kapasiteli 100x320 mm boyunda, 6 girişli, GL 45 ve 2xGL 18 vidalı, 19/26 şilifi olan 32x380 mm boyunda iç bölmesinde quartz tüpü olan ve ateşten etkilenmeyen silindirik yapıda borosilikat cam reaktör kullanılmıştır. UV kaynağı olarak 315-400 nm dalga boylarında 6 W'lık ışık yayabilen T5 UV-A lamba (Black Light Bulb) kullanılmıştır. Lambanın boyu 24 cm ve çapı 1,2 cm'dir. UV-A siyah ışık lambası reaktörün içinde yer alan quartz tüpün içerisine konularak, dikey bir şekilde reaktöre yerleştirilmiştir. Tüpün çevresine, lambadan gelecek fazla ısınmayı engellemek ve sıcaklığı oda sıcaklığında tutmak için soğutma ceketi yerleştirilmiştir. Reaktörün üst kısmında numune koyma ve alma yeri, sıcaklık ölçme ve soğutma suyu giriş ve çıkışları bulunmaktadır. Sıcaklık kontrolü baget tipi civalı -10/+110°C ölçüm aralığına sahip hassasiyeti 1°C olan termometre ile yapılmıştır. Sabit hızda karışımı sağlamak için reaktörün altına manyetik karıştırıcı konulmuştur. Karıştırma işlemi 1 dakika hızlı karıştırma 300 rpm, 29 dakika yavaş karıştırma 120

rpm hızda, 25°C oda sıcaklığında yapılmıştır. Deneysel düzeneğin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO₂) deneylerinin gerçekleştirildiği reaktör

pH, TiO₂ ve antibiyotik derişimlerinde için belirlenen optimum değerlerde reaksiyon süresinin etkisinin araştırılması amacıyla 60 dakikalık sürede reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kaydedilmiştir.

Çalışılan bu yöntemlerde, farklı pH (2-7) değerinde, farklı antiboyik derişimlerinde (amoksisilin 10-100 mg/L, sefalotin 5-75 mg/L) ve TiO₂ (200–1000 mg/L) derişimlerinde denemeler yapılmıştır. Numuneler, pH ve derişim ayarlamaları reaktör dışında yapıldıktan sonra reaktöre verilmiştir. Ultrasonik banyoda, 30 dakika boyunca karanlık ortamda, çözeltilere istenilen derişimlerde (TiO₂) ilave edilerek homojen şekilde karışması sağlanmıştır. Bu ön işlemden sonra örnekler reaktöre

aktarılmış ve UV lambası çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında (60 dk), numuneler alınarak önce pH analizleri yapılmış ve optimum değer saptanmıştır. UV/TiO₂ deneyleri için optimum pH belirlendikten sonra optimum TiO₂ derişimi, antibiyotik derişimi ve en iyi giderimin sağlandığı reaksiyon süresi saptanmıştır. Reaktör içerisindeki çözeltinin sıcaklığı termometre ile ölçülmüş ve sıcaklık oda koşullarında tutulmuştur (25°C). Fenton oksidasyonunda olduğu gibi duru fazdan alınan 10 mL örneklerde 6000 rpm 15 dk'da santrifüjleme işleminden sonra kapalı reflux metoduna göre KOİ tayini yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın sonunda elde edilen veriler değerlendirilerek antibiyotik içeren suların ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımında en etkili olan yöntemi ve optimum değerler belirlenmiştir.

3.2.5. Antibiyotik Giderim Veriminin Saptanması

Antibiyotik derişimindeki azalış T90 marka UV/VIS spektrofotometrede amoksisilin için 230 nm dalga boyu, sefalotin için 236 nm dalga boyunda ki absorbans azalışıyla saptanmıştır.

Antibiyotik giderimi % olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Antibiyotik Giderimi (\%)} = \frac{\text{ABS}_1 - \text{ABS}_2}{\text{ABS}_1} \times 100$$

ABS₁: Ortama başlangıçta eklenen antibiyotiğin absorbansı

ABS₂: Reaksiyon sonunda ortamda ölçülen antibiyotik absorbansı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

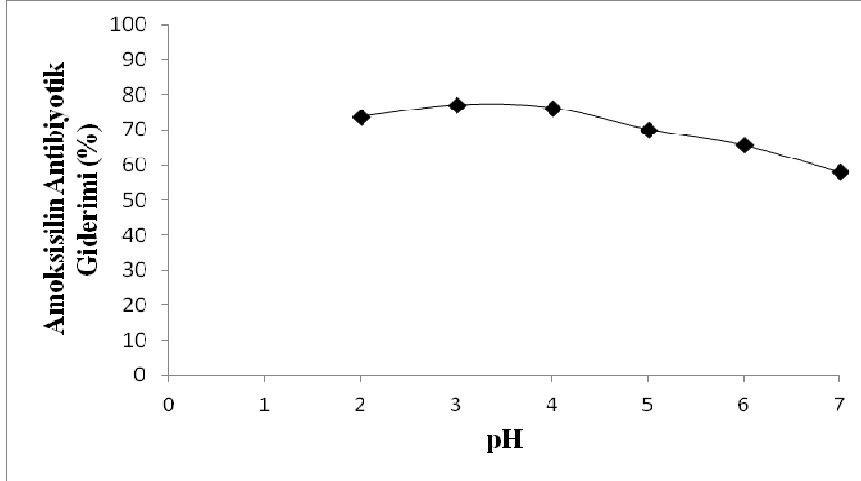
4.1. FENTON OKSİDASYON DENEY SONUÇLARI

Fenton oksidasyonu ile sularda antibiyotik gideriminde farklı pH, demir(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hidrojen peroksit derişimi (H_2O_2), farklı başlangıç antibiyotik derişimleri, sıcaklık ve reaksiyon süresi çalışılmıştır.

4.1.1. pH'nın Etkisi

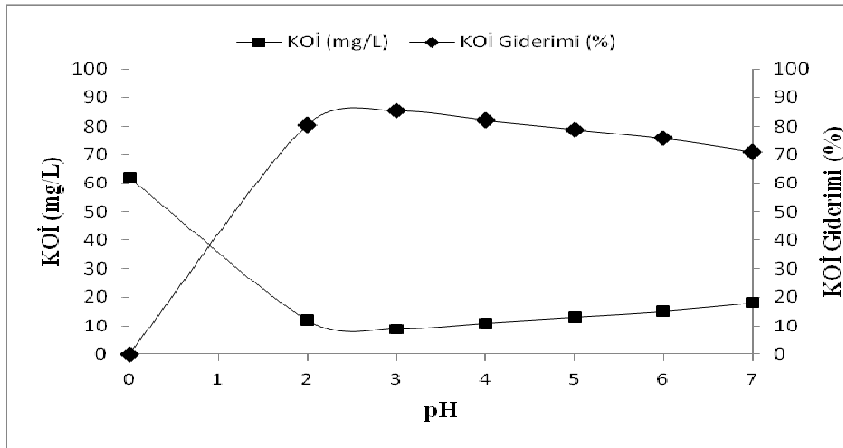
Amoksisilin ve sefalotinin sulardan fenton oksidasyonu ile giderimini belirleme deneylerine optimum pH değerini belirlemekle başlanmıştır. Bunun için Ika Werke marka çoklu manyetik karıştırıcıda (2-3-4-5-6-7) pH değerlerinde kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonunda katalizör olarak demir (II) kaynağı ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve oksidan olarak H_2O_2 kullanılmıştır.

Amoksisilinin fenton oksidasyonu ile gideriminde 50 mg/L antibiyotik derişimi, 1,5 mM Fe^{2+} , 30 mM H_2O_2 ve 25°C sıcaklık sabit olarak tutulmuş en uygun giderimin olduğu pH değerini belirlemek için numunelerin pH'ları (2-3-4-5-6-7) 2 N H_2SO_4 ve 1 N NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. Hazırlanan 100 mL çözeltiler 30 dakika reaksiyon ortamında işleme tabi tutulmuştur. Aynı işlemler sefalotin antibiyotik türü içinde gerçekleştirilmiştir. Sefalotin antibiyotiği için başlangıç değerleri 25 mg/L antibiyotik derişimi, 1,5 mM Fe^{2+} , 30 mM H_2O_2 ve 25°C sıcaklık, pH değerleri 2-3-4-5-6-7'dir. 30 dakikalık işlem sonunda amoksisilin için yapılan çalışmanın bulguları Şekil 4.1.a. ve Şekil 4.1.b.'de; sefalotin için yapılan çalışmanın bulguları ise Şekil 4.2.a. ve Şekil 4.2.b.'de verilmiştir.



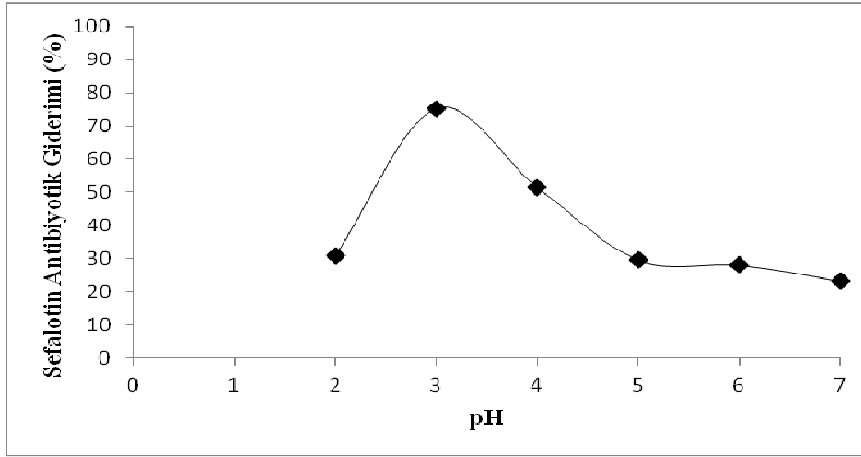
Şekil 4.1.a. Amoksisilin gideriminde pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H₂O₂, 50 mg/L Amoksisilin, 25 °C)

Şekil 4.1.a.'da görüldüğü üzere amoksisilin içeren sentetik atıksuya uygulanan oksidasyon işlemi sonunda pH 2'de %74, pH 3'de %77'lik maksimum giderim sağlanmıştır. pH değeri yükseldikçe ise giderim veriminde azalma olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni fenton prosesinde düşük pH değerlerinde (2-5), demir suda daha iyi çözünme eğilimi gösterir. pH'a bağlı amoksisilin giderim %'si daha önceki yapılan çalışmalarla kıyaslandığında Homem vd., (2011)'in, Elmolla ve Chaudhuri (2009)'ın da bulguları ile uyumluluk göstermektedir.

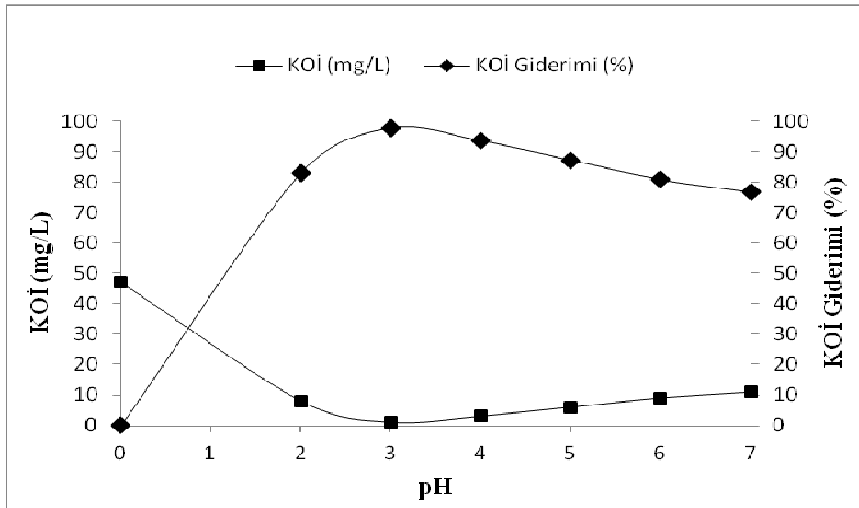


Şekil 4.1.b. Amoksisilin antibiotik türü için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimine pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H₂O₂, 50 mg/L Amoksisilin, 25 °C)

Şekil 4.1.b. Amoksisilin için fenton işlemi sonunda elde edilen KOİ giderimini, işlem öncesi ve sonrası kalan KOİ değerlerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde pH 3 için 50 mg/L amoksisilin çözeltisinde başlangıç KOİ değeri 62 mg/L'den 9 mg/L'e kadar azalmıştır. Maksimum pH 3'de %86'lık bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. pH arttıkça KOİ giderimininde de bir azalma olduğu gözlenmiştir. Giderim verimi pH 7 de %70'e kadar düşmüştür. Bu yüzden pH 3 amoksisilin antibiyotik türü için fenton oksidasyonunda optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.2.a. Sefalotin gideriminde pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H₂O₂, 25 mg/L Sefalotin, 25 °C)

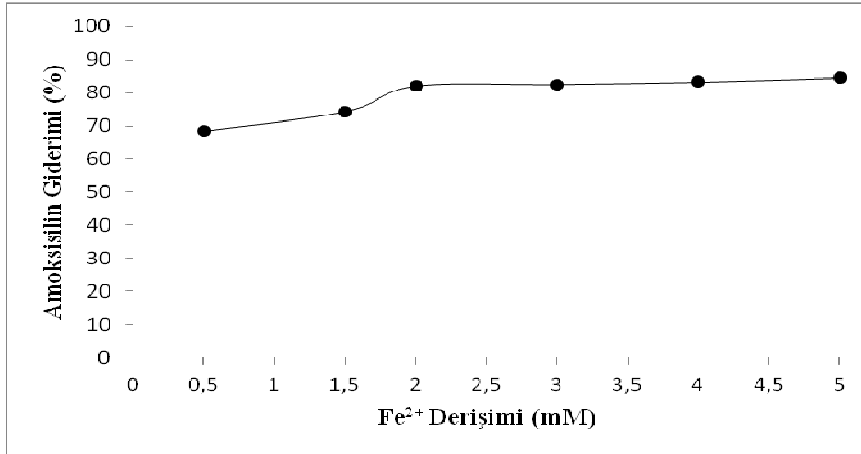


Şekil 4.2.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine pH'nın etkisi (1,5 mM Fe(II), 30 mM H₂O₂, 25 mg/L Sefalotin, 25 °C)

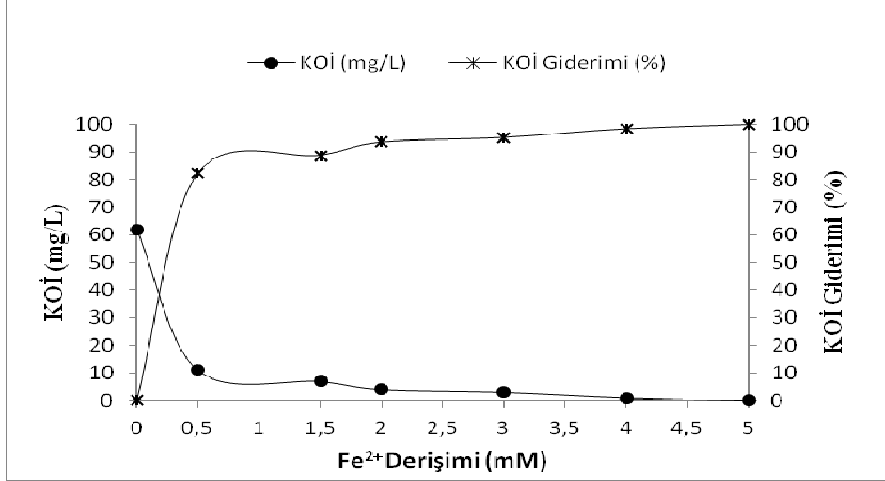
Şekil 4.2.a. ve 4.2.b.'de Sefalotin antibiyotik çözeltisine uygulanan fenton işlemi sonucunda elde edilen bulgular görülmektedir. Buna göre amoksisilin türünde olduğu gibi sefalotin türünde de en iyi pH 3'de giderim sağlanmıştır. pH 3'de bulunan değer %75'tir. Sefalotin için KOİ giderim verimi ise pH 3'de %98 olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Fe (II) İyonunun Etkisi

Her iki antibiyotik türü için optimum pH değerleri belirlendikten sonra en uygun giderim sağlayan Fe (II) derişiminin etkisini bulmak amacıyla farklı derişimlerde (0,5-1,5-2-3-4-5 mM) Fe (II) içeren 100'er mL'lik antibiyotik çözeltileri hazırlanmıştır. Deneyler amoksisilin için 50 mg/L, sefalotin için 25 mg/L antibiyotik derişimlerinde, her iki antibiyotik için 30 mM H₂O₂ içeren ve sıcaklığın 25°C'de tutulduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pH'ı ise 2 N H₂SO₄ çözeltisi ile 3'e ayarlanmıştır. 30 dakikalık işlem sonunda amoksisilin için elde edilen veriler Şekil 4.3.a. ve Şekil 4.3.b.'de; sefalotin için ise Şekil 4.4.a. ve Şekil 4.4.b.'de gösterilmiştir.

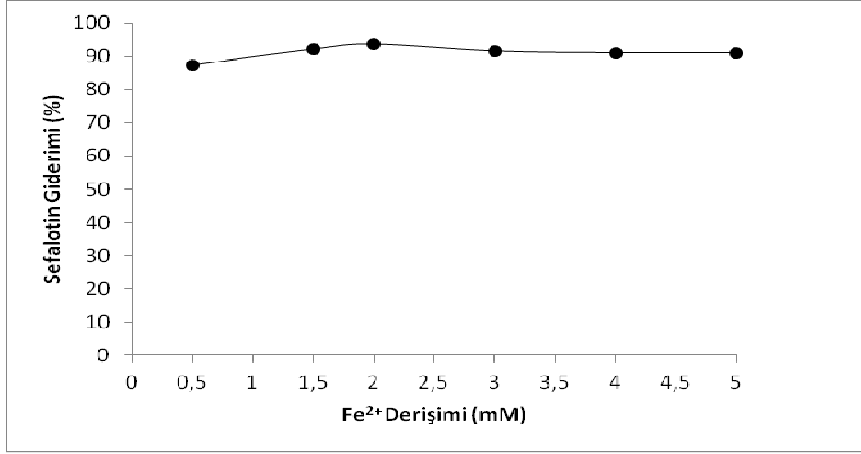


Şekil 4.3.a. Amoksisilin giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 50 mg/L Amoksisilin, 30 mM H₂O₂, 25 °C)

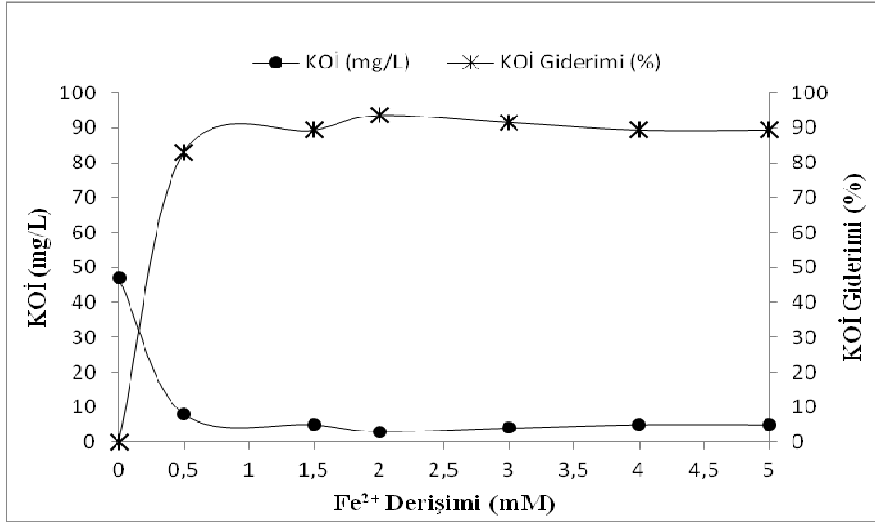


Şekil 4.3.b Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 50 mg/L Amoksisilin, 30 mM H₂O₂, 25 °C)

Amoksisilin ve sefalotin antibiyotikleri için pH 3 değerinin en uygun olduğu belirlendikten sonra Şekil 4.3.a. ve 4.3.b.'de görüldüğü üzere amoksisilin içeren çözeltiye farklı derişimlerde Fe(II) uygulanmıştır. Amoksisilin için en düşük Fe(II) derişimi olan 0,5 mM'da %68 giderim sağlandığı, demir derişimi arttıkça giderimde de artış olduğu görülmektedir. 2 mM Fe (II) derişiminde %82 mM için %83 mM için %83 ve 5 mM için %84'lük bir verim elde edilmiştir. Grafiktende anlaşıldığı üzere demir miktarının artması ile belli bir noktadan sonra giderim üzerinde bir değişiklik olmamaktadır. Amoksisilin çözeltisinde Fe(II)'nin KOİ giderimi üzerine etkisi incelendiğinde 30 dakikalık işlem süresi sonunda en düşük derişim olan 0,5 mM'da %82, en yüksek derişim 5 mM'da ise %100'lük verim sağlanmıştır. Fe(II) derişiminin artması ile birlikte KOİ giderim veriminde arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4.a. Sefalotin giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 25 mg/L Sefalotin, 30 mM H₂O₂, 25 °C)



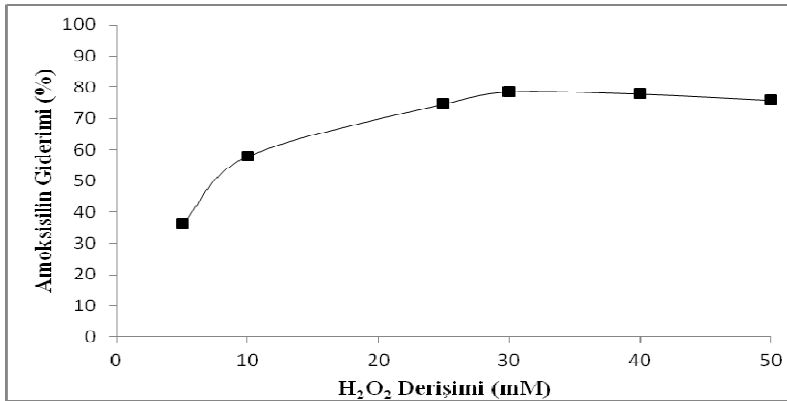
Şekil 4.4.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine Fe (II)'nin etkisi (pH 3, 25 mg/L Sefalotin, 30 mM H₂O₂, 25 °C)

Sefalotin çözeltisine Fe (II) etkisi incelendiğinde ise 0,5 mM derişimde en düşük %87, en fazla ise 2 mM Fe (II) derişiminde %93'lük giderim bulunmuştur. Giderimde demir derişimi arttıkça bu antibiyotik türü için hafif azalma meydana gelmiş, ama bununda çok büyük değişiklik yaratmadığı gözlenmiştir. Sefalotinin KOİ giderimine bakıldığında ise maksimum 2 mM Fe (II)'de %94'lük verim elde edilmiştir. Başlangıç KOİ değerinin 47 mg/L'den 3 mg/L'e kadar azaldığı belirlenmiştir. Fenton oksidasyonunda aşırı demir kullanılması sonucu, demir

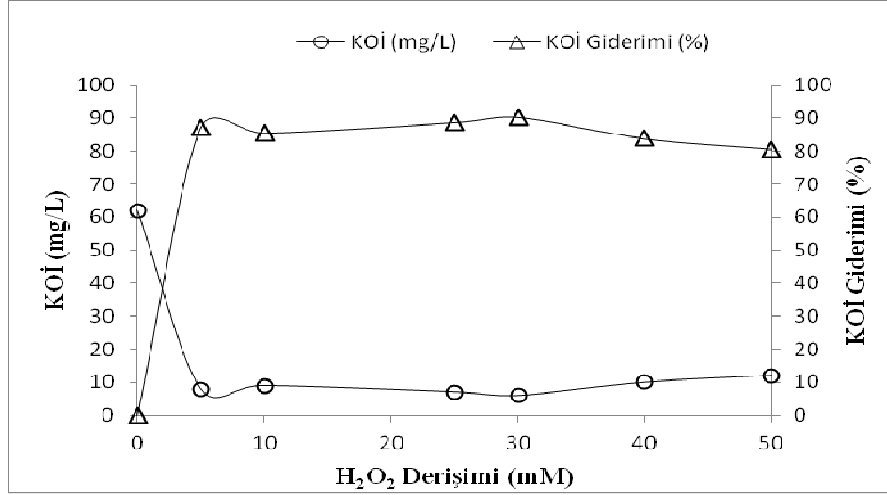
reaksiyonda radikal tutucu olarak davranmaktadır. Arıtma sonrası $Fe(OH)_3$ çamur oluşumu gözleendiğinden çamurun tekrar arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Daha az çamur oluşumu sağlaması ve daha az miktarda kimyasal madde kullanarak işletme maliyetini düşürmesi yönünden 2 mM Fe (II) derişimi çalışmada amoksisilin ve sefalotin antibiyotikleri için en uygun değer olarak alınmıştır.

4.1.3. Hidrojen Peroksit (H_2O_2)'in Etkisi

Amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerinin gideriminde optimum pH ve Fe (II) derişimleri belirlendikten sonra fenton oksidasyonunun üçüncü basamağı olarak hidrojen peroksitin (H_2O_2) giderim üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı H_2O_2 derişimlerinde (5-10-25-30-40-50 mM), 50 mg/L amoksisilin ve 25 mg/L sefalotin çözeltilerinden 100'er mL hazırlanmıştır. 30 dakika boyunca pH 3, 25°C ve 2 mM Fe^{2+} derişiminde hazırlanan çözeltilerde belirlenen peroksit derişimlerinde ilavesi ile oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda 60 dakika çökelmeye bırakılan numunelerin üst duru faz kısmından alınan 10 mL örnekte 6000 rpm'de 15 dakikalık santrifüjleme işlemi sonunda peroksitin anitibiyotikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca işlem sonunda ne kadar H_2O_2 'in tepkimeye girmeyerek ortamda kaldığı iyodometrik H_2O_2 tayini ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar amoksisilin için Şekil 4.5.a. ve Şekil 4.5.b.'de; sefalotin için de Şekil 4.6.a. ve Şekil 4.6.b.'de gösterilmiştir.

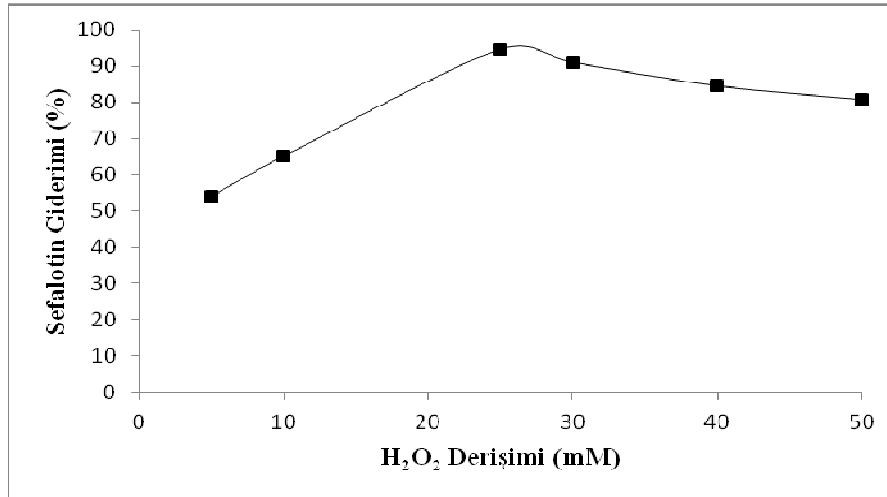


Şekil 4.5.a. Amoksisilin giderimine H_2O_2 derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 50 mg/L Amoksisilin, 25 °C)

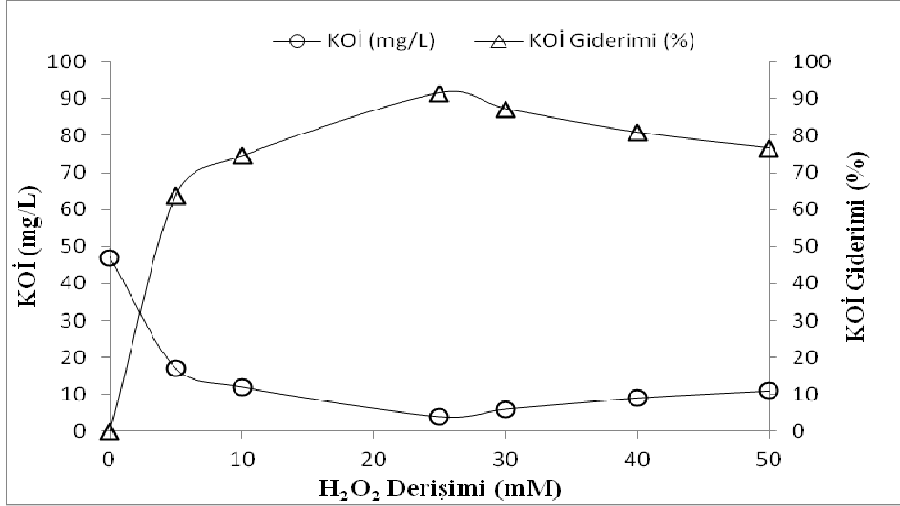


Şekil 4.5.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine H₂O₂ derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 50 mg/L Amoksisilin, 25°C)

Şekil 4.5.a ve Şekil 4.5.b.'e bakıldığında amoksisilin için en düşük H₂O₂ derişimi olan 5 mM'da %36 giderim sağlanırken, 10 mM için %57, 25 mM için %75, 30 mM için %79 giderim olduğu 40 ve 50 mM derişimlerinde bu değerin biraz azaldığı ama önemli bir düşüş göstermediği görülmektedir. H₂O₂'in KOİ giderimine etkisine bakıldığında ise en iyi 30 mM derişimde 62 mg/L'den 6 mg/L'e azalış ile %90 verim sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.6.a. Sefalotin giderimine H₂O₂ derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mg/L Sefalotin, 25°C)



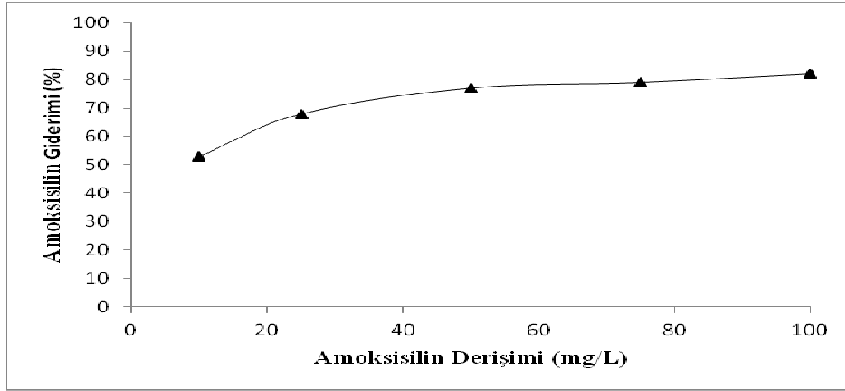
Şekil 4.6.b Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine H₂O₂ derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mg/L Sefalotin, 25°C)

Şekil 4.6.a. ve Şekil 4.6.b. ise bize sefalotin antibiyotik türüne H₂O₂ reaktanın giderim üzerine etkisini göstermektedir. Buna göre, 5 mM'da %53 giderim olurken, 10 mM'da %65, 25 mM'da ise %92 lik bir giderim olduğu bulunmuştur. 25 mM'dan sonra giderimin bir miktar azaldığı belirlenmiştir. En yüksek derişim olan 50 mM'da %80'e düşmüştür. KOİ giderimine bakıldığında en düşük derişim olan 5 mM'da %63'lük, en yüksek derişim olan 50 mM'da ise %77'lik giderim sağlanmıştır. Maksimum verim ise 25 mM derişimde %92 olarak hesaplanmıştır. H₂O₂ yüksek derişimlerde iyi bir arıtım sağlar fakat fazla miktarda kullanılması sonucu demir gibi radikal tutucu olarak davranır ve arıtma verimini düşürür. Ayrıca arıtılan sularda demirle reaksiyona girmeyen ve ortamda kalan fazla H₂O₂ girişim yaparak KOİ değerinin yüksek çıkmasına neden olabilir. Ekonomik nedenler ve arıtma verimliliği göz önüne alındığında amoksisilin için 30 mM, sefalotin için ise 25 mM H₂O₂ derişimleri en uygun değer olarak kabul edilmiştir.

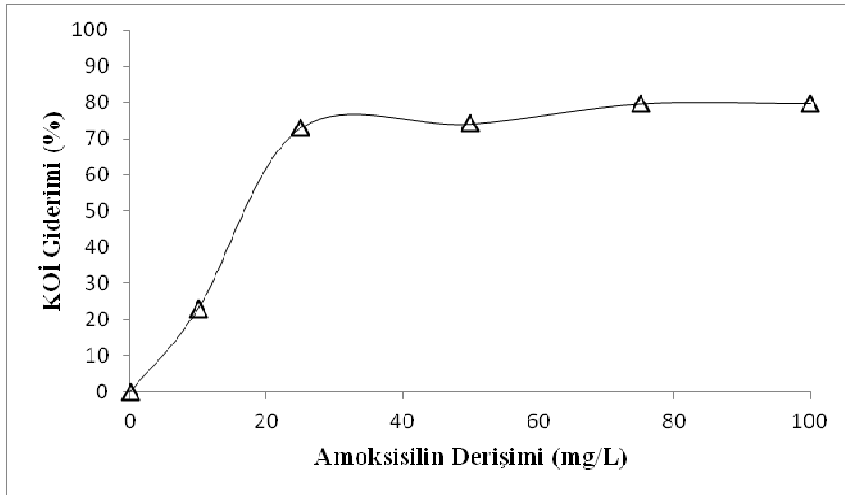
4.1.4. Antibiyotik Derişimlerinin Etkisi

Her iki antibiyotik türü için fenton oksidasyonunda optimum olarak belirlenen pH 3, Fe(II) derişimleri 2 mM, H₂O₂ derişimleri amoksisilin için 30 mM ve sefalotin için 25 mM'a ayarlandıktan sonra farklı antibiyotik derişimlerinde

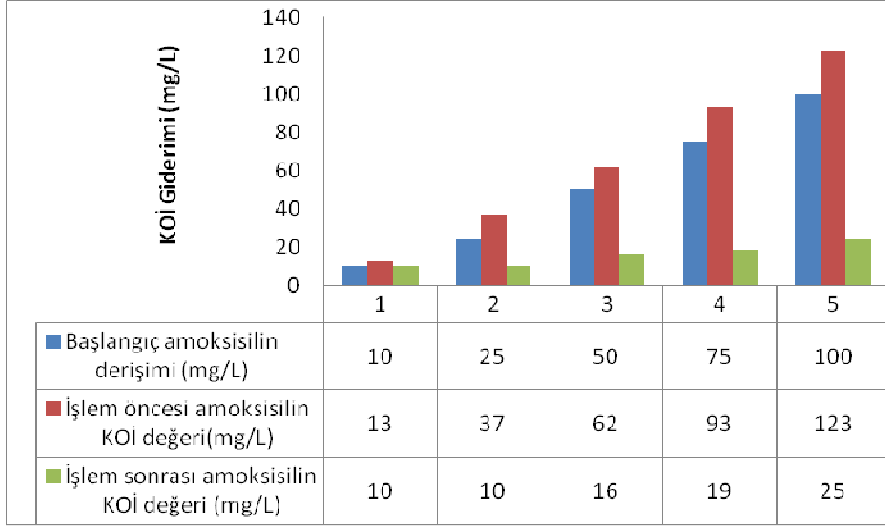
amoksisilin için (10-25-50-75-100 mg/L), sefalotin için ise (5-10-25-50-75 mg/L) olacak şekilde 100'er mL'lik çözeltiler hazırlanmış ve 30 dakikalık süre ile 25°C'de oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 60 dakikalık çökeltme süresinin sonunda numunelerin üst duru fazından alınan 10'ar mL örnekte 6000 rpm'de 15 dakikalık santrifüj işlemi uygulanmış ve cihazda yapılan okumalar sonucunda farklı derişimlerde hazırlanan antibiyotik çözeltilerindeki antibiyotik ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri belirlenmiştir. Şekil 4.7.a., Şekil 4.7.b. ve Şekil 4.7.c.'de amoksisilin için, Şekil 4.8.a., Şekil 4.8.b. ve Şekil 4.8.c.'de ise sefalotin için elde edilen sonuçlar grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.7.a. Amoksisilin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 30 mM H₂O₂, 25°C)

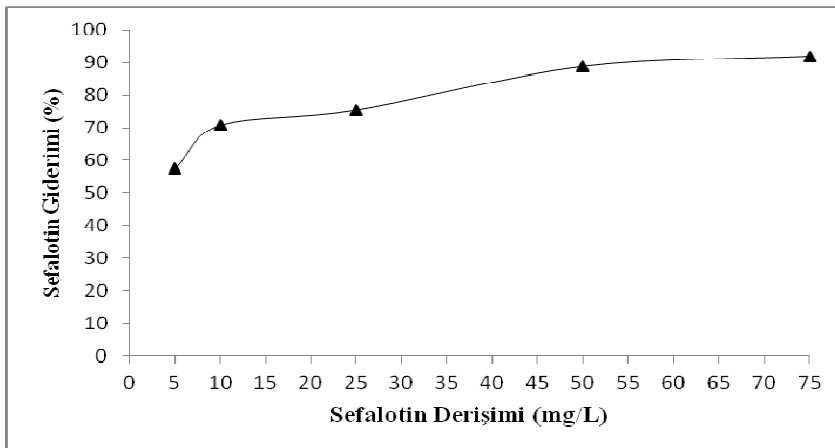


Şekil 4.7.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 30 mM H₂O₂, 25°C)

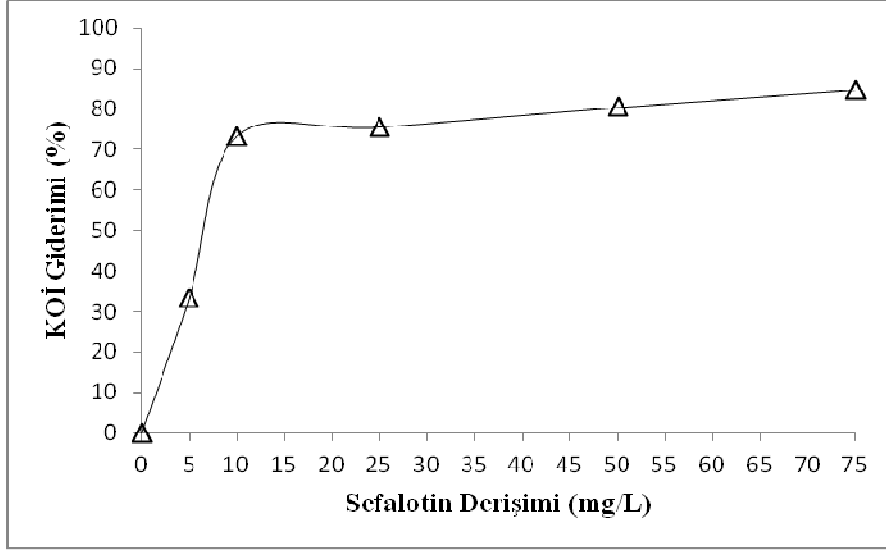


Şekil 4.7.c. Farklı amoksisilin derişimlerinde fenton oksidasyonunun KOİ üzerine etkisi

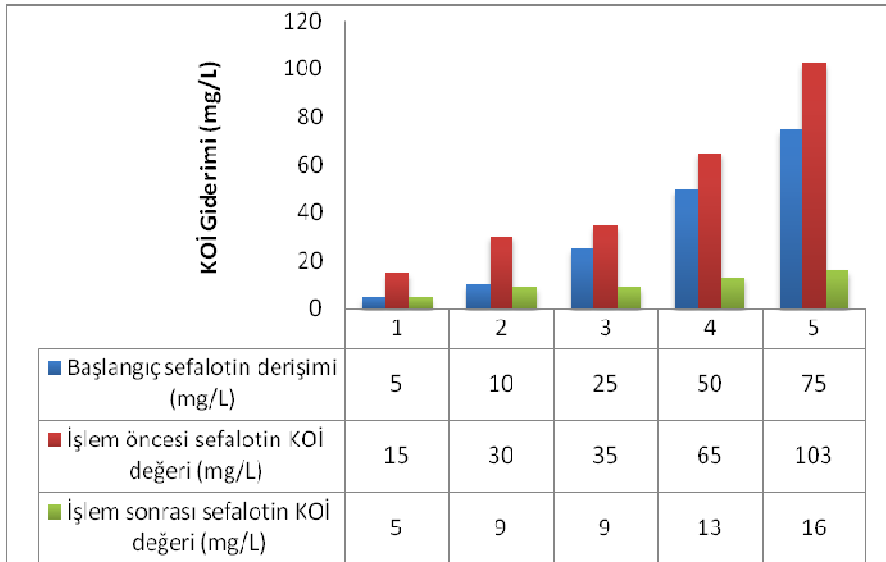
Amoksisilin içeren sentetik atıksuda antibiyotik derişiminin fenton prosesi üzerine etkisine bakıldığında, en iyi 100 mg/L derişimde %82 antibiyotik giderimi ve KOİ değerinde 100 mg/L antibiyotik derişiminde 123 mg/L'den 25 mg/L'e düşerek %80 olduğu saptanmıştır. Şekil 4.7.a.'da da görüldüğü üzere antibiyotik derişimi arttıkça daha iyi verim alınmaktadır. Elde edilen bulguların Elmolla ve Chaudhuri (2009)'ın bulguları ile paralel olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde amoksisilin antibiyotiği için 100 mg/L derişim optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.8.a. Sefalotin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H₂O₂, 25 °C)



Şekil 4.8.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 3, 2 mM Fe(II), 25 mM H₂O₂, 25°C)



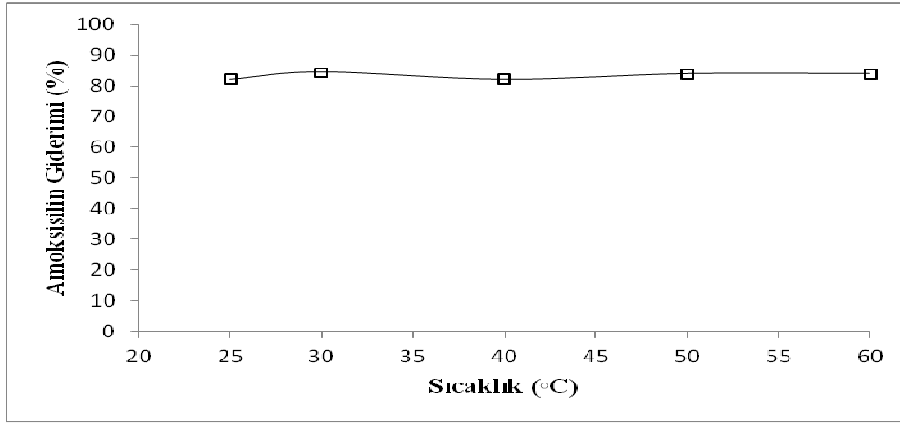
Şekil 4.8.c. Farklı sefalotin derişimlerinde fenton oksidasyonunun KOİ üzerine etkisi

Sefalotin için ise Şekil 4.8.a. 4.8.b. ve 4.8.c'e bakıldığında, en düşük derişim olan 5 mg/L'de %57, en yüksek derişim olan 75 mg/L'de ise %92 giderim sağlandığı görülmektedir. Sefalotinin KOİ sonuçları incelendiğinde ise yine giderim verimin artan antibiyotik derişimi ile paralel olarak arttığı ve 75 mg/L'de KOİ değerinin 103 mg/L'den 16 mg/L'e düşerek %85 giderim sağlandığı belirlenmiştir.

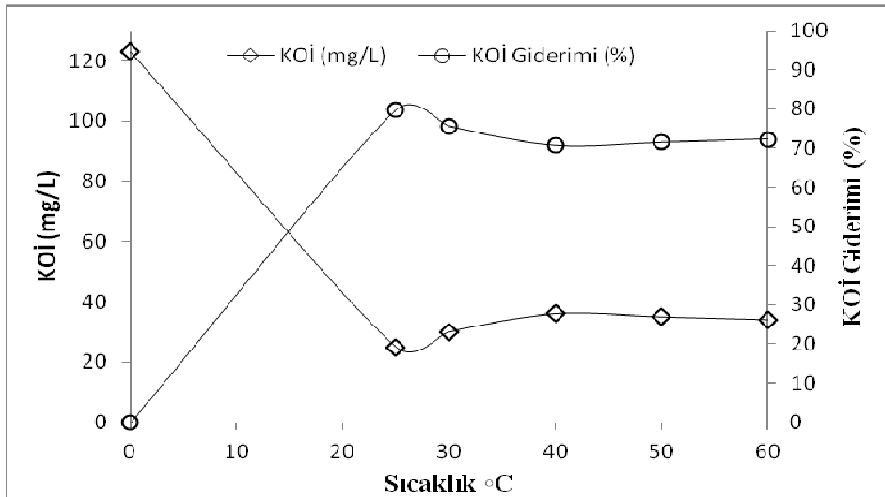
Sonuç olarak sefalotin antibiyotik türü için 75 mg/L antibiyotik derişimi optimum değer olarak alınmıştır.

4.1.5. Sıcaklık Etkisi

Fenton prosesine sıcaklığın etkisini belirlemek üzere farklı sıcaklık değerlerinde (25-30-40-50-60°C) kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar amoksisilin için Şekil 4.9.a. ve Şekil 4.9.b.'de, sefalotin için Şekil 4.10.a. ve Şekil 4.10.b'de verilmiştir.

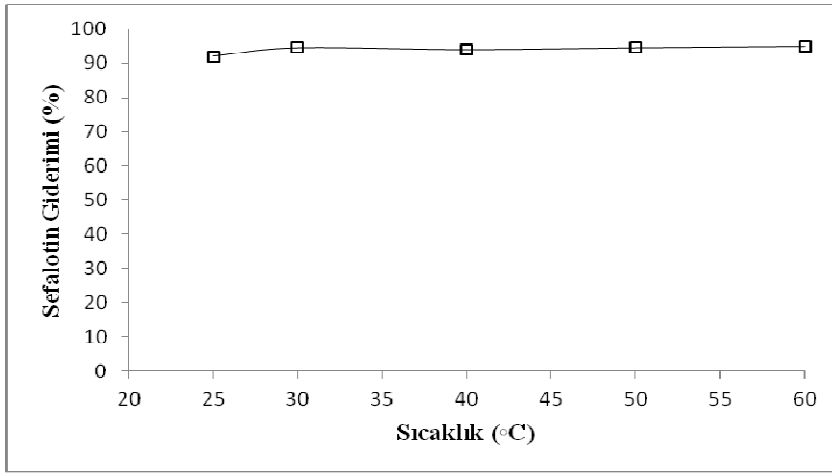


Şekil 4.9.a. Amoksisilin giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H₂O₂, 100 mg/L Amoksisilin)

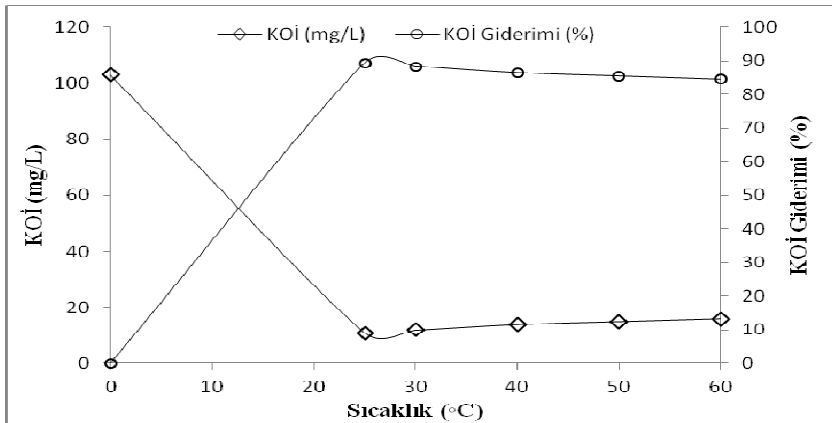


Şekil 4.9.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H₂O₂)

Optimum olarak belirlenen 100 mg/L amoksisilin derişimi için yapılan sıcaklık çalışmalarında grafiklerde görüldüğü üzere en düşük ve en yüksek sıcaklık değerlerinde birbirine yakın giderim sonuçları alınmıştır. Buna göre 25°C sıcaklık, ideal sıcaklık olarak kabul edilmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen giderim %82'dür. KOİ değerlerine bakıldığında, 100 mg/L amoksisilin derişimi için 123 mg/L'den 25 mg/L'e düşerek en iyi 25°C'de %79'luk giderim verimi elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça giderimde fark edilir bir artış gözlenmediği için amoksisilin antibiyotik türünde 25 °C optimum sıcaklık değeri olarak alınmıştır.



Şekil 4.10.a. Sefalotin giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H₂O₂, 75 mg/L Sefalotin)

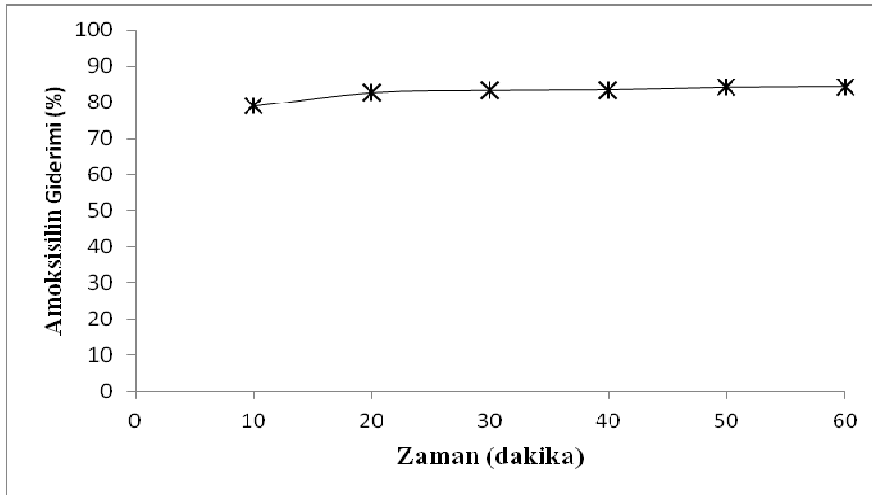


Şekil 4.10.b. Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine sıcaklık etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H₂O₂)

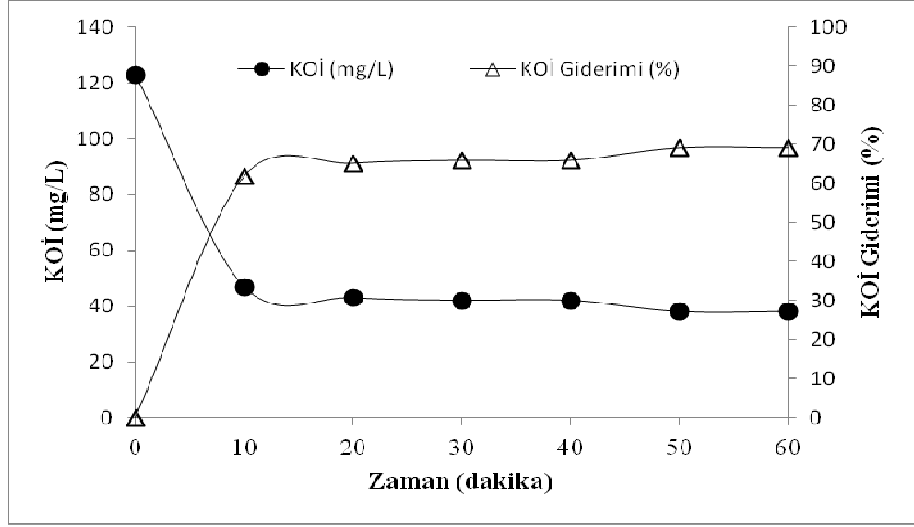
Sefalotin antibiyotik türü üzerine sıcaklığın etkisi değerlendirildiğinde, amoksisilinde olduğu gibi antibiyotik giderimi üzerine sıcaklık değişiminin çok az bir etkisi vardır. % 92'lik antibiyotik giderimi ve %89'luk KOİ giderimi ile 25°C optimum sıcaklık değeri olarak kabul edilmiştir. Sıcaklıkla yapılan çalışmaların sonuçlarının literatürde yer alan çalışmalarda elde edilen bulgularla paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Buna göre homojen oksidasyon proseslerinde işletme sıcaklığı olarak oda sıcaklığı öngörülmektedir [Andreozzi vd., 2001, Beltran vd. 1994]. Lin ve Lo (1997) tarafından yapılan bir çalışmada da Fenton prosesi için optimum sıcaklığın 30 °C olduğu bildirilmiştir.

4.1.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Her iki antibiyotik türü için bütün optimum değerler belirlendikten sonra zamana karşı antibiyotik giderimi ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresinde 10 dakikada bir numune alınarak okumalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar grafikte değerlendirilmiştir. Amoksisilin için bulgular Şekil 4.11.a. ve Şekil 4.11.b.'de ,sefalotin için Şekil 4.12.a. ve Şekil 4.12.b.'de sunulmuştur.

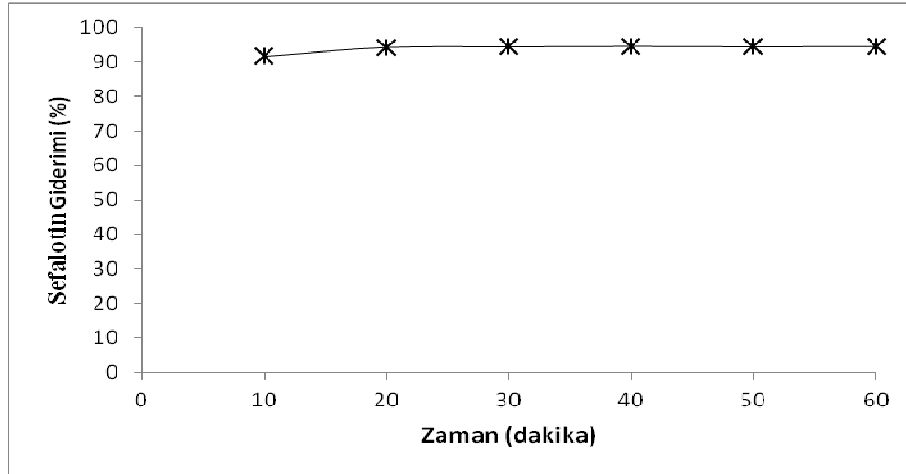


Şekil 4.11.a. Amoksisilin giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H₂O₂, 100 mg/L Amoksisilin, 25°C)

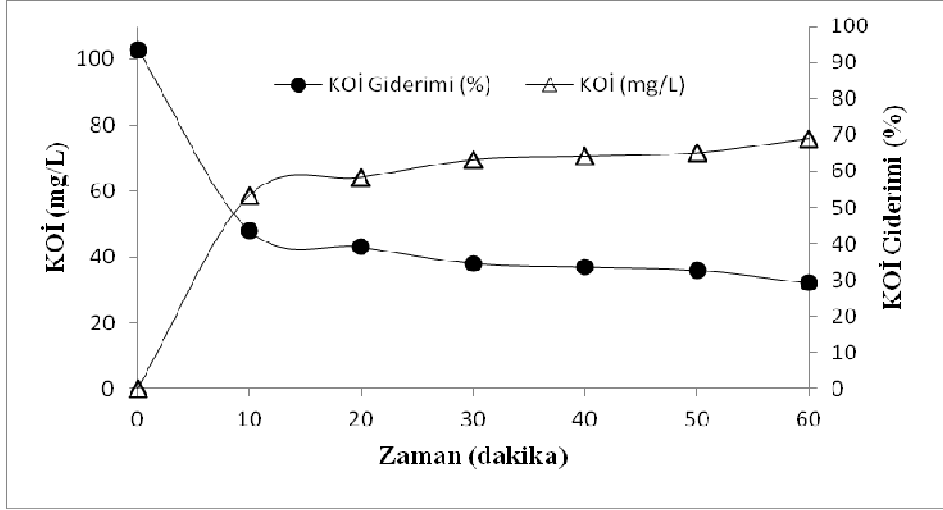


Şekil 4.11.b. Amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 30 mM H₂O₂, 25°C)

Şekil 4.11.a. ve 4.11.b.'de anlaşıldığı üzere, 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca maksimum %84 amoksisilin giderimi, %69 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu süre boyunca giderimlerde fark edecek bir artış gözlenmediği için 20 dakikalık reaksiyon süresi optimum süre olarak değerlendirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde amoksisilin için Trovo vd., (2010)'un 90 dakikalık reaksiyon süresinde %64 amoksisilin giderimi elde ettiği bulunmuştur.



Şekil 4.12.a Sefalotin giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H₂O₂, 75 mg/L Sefalotin, 25°C)



Şekil 4.12.b Sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine zamanın etkisi (pH 3, 2 mM Fe (II), 25 mM H₂O₂, 25°C)

Sefalotin antibiyotik türüne 60 dakikalık reaksiyon süresinde fenton oksidasyonunun etkisi incelenildiğinde amoksisilin türünde olduğu gibi giderimlerde çok fazla bir değişim olmadığı ancak amoksisiline göre daha iyi giderim elde edildiği görülmektedir. Sefalotin için ilk 10 dakikada %92 giderim sağlanmıştır. 20. dakikada bu değer %95'e yükselmiştir. KOİ değeri ise 103 mg/L'den 43 mg/L'e düşerek 20.dakikada %58'lik KOİ giderimi sağlanmıştır. Süre arttıkça KOİ verimi artmış, fakat fark edilir bir değişim gözlenmediği için 20 dakikalık reaksiyon süresi sefalotin türü içinde optimum değer olarak kabul edilmiştir.

4.1.7. Kalıntı Hidrojen Peroksitin Belirlenmesi

Fenton reaksiyonlarında H₂O₂ reaktanı kullanımı sonucunda bir miktar kalıntı H₂O₂, arıtılmış sularda girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır [Gürses, 2004]. Bu amaçla numunelerin KOİ değerleri belirlenmeden önce, [Jeffery vd. (1989) ; Kang vd. (1997)] tarafından verilen iyodometrik titrasyon yöntemi ile analiz sonrası antibiyotik numunelerine H₂O₂ tayini uygulanmıştır. Sonuç olarak amoksisilin antibiyotik türü için optimum sağlanan koşullarda, minimum %72, maksimum %93 H₂O₂'nin fenton oksidasyonunda reaksiyona girdiği; sefalotin antibiyotiği içinde minimum %60 maksimum %95 H₂O₂'nin reaksiyona

girdiği söylenebilir. Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de yapılan ölçümün sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Amoksisilin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı hidrojen peroksit sonuçları

Parametre	Reaksiyon öncesi H ₂ O ₂ değeri (mg/L)	Reaksiyon sonrası H ₂ O ₂ değeri (mg/L)
pH (3)	1020	102
Fe ²⁺ (2 mM)	1020	153
H ₂ O ₂ (30 mM)	1020	289
Antibiyotik Derişimi (100mg/L)	1020	85
Sıcaklık (25°C)	1020	68
Zaman (20 dakika)	1020	153

Çizelge 4.2. Sefalotin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı hidrojen peroksit sonuçları

Parametre	Reaksiyon öncesi H ₂ O ₂ değeri (mg/L)	Reaksiyon sonrası H ₂ O ₂ değeri (mg/L)
pH (3)	1020	102
Fe ²⁺ (2 mM)	1020	51
H ₂ O ₂ (25 mM)	1020	408
Antibiyotik Derişimi (75mg/L)	850	153
Sıcaklık (25°C)	850	68
Zaman (20 dakika)	850	153

4.1.8.Kalıntı Demir Miktarının Belirlenmesi

Fenton oksidasyonu sonunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotik türleri için Agilent 7500ce İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazında demir analizi yapılmıştır. Reaksiyon sonrasında numunelerde kalan demir miktarı belirlenmiştir. Buna göre; amoksisilin antibiyotik türü için optimum sağlanan koşullarda Fe(II) derişiminin %98-99'nun,sefalotin antibiyotiği için de %96-98'nin

tepkimeye girmiş olduğu söylenebilir. Ölçüm sonuçları amoksisilin için Çizelge 4.3.'de ve sefalotin için Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Amoksisilin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı demir derişimi sonuçları

Parametre	Oksidasyon Öncesi Demir Derişimi (ppb)	Oksidasyon Sonrası Demir Derişimi (ppb)
pH (3)	42*10 ³	2,598
Fe ²⁺ (2 mM)	56*10 ³	3,844
H ₂ O ₂ (30 mM)	56*10 ³	0,852
Antibiyotik Derişimi (100 mg/L)	56*10 ³	3,356
Sıcaklık (25°C)	56*10 ³	5,099
Zaman (20 dakika)	56*10 ³	3,241

Çizelge 4.4. Sefalotin antibiyotik türü için optimum koşulların sağlandığı numunelere ait kalıntı demir derişimi sonuçları

Parametre	Oksidasyon Öncesi Demir Derişimi (ppb)	Oksidasyon Sonrası Demir Derişimi (ppb)
pH (3)	42*10 ³	0,747
Fe ²⁺ (2 mM)	56*10 ³	1,074
H ₂ O ₂ (25 mM)	56*10 ³	4,793
Antibiyotik Derişimi (75 mg/L)	56*10 ³	5,994
Sıcaklık (25°C)	56*10 ³	1,497
Zaman (20 dakika)	56*10 ³	0,825

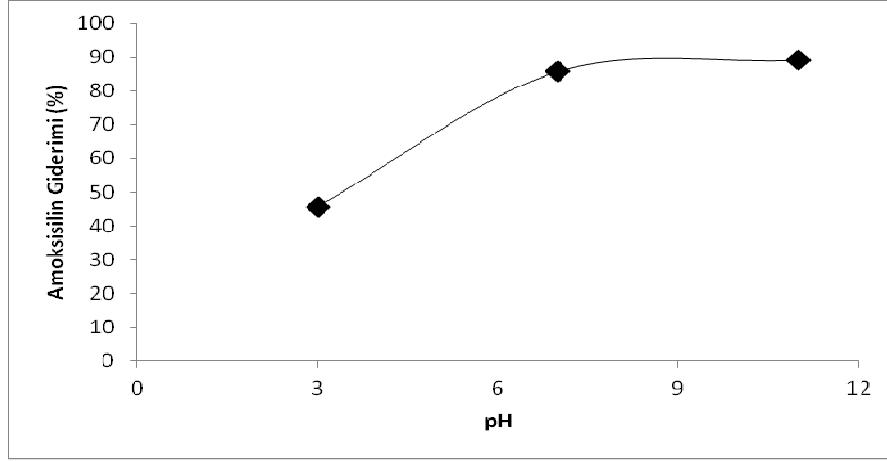
4.2.UV / TiO₂ FOTOKATALİTİK OKSİDASYON DENEY SONUÇLARI

Sularda antibiyotik gideriminde UV /TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu prosesinde farklı pH, farklı TiO₂ derişimleri, farklı başlangıç antibiyotik derişimleri ve reaksiyon süresinin UV/TiO₂ prosesine olan etkileri araştırılmıştır.

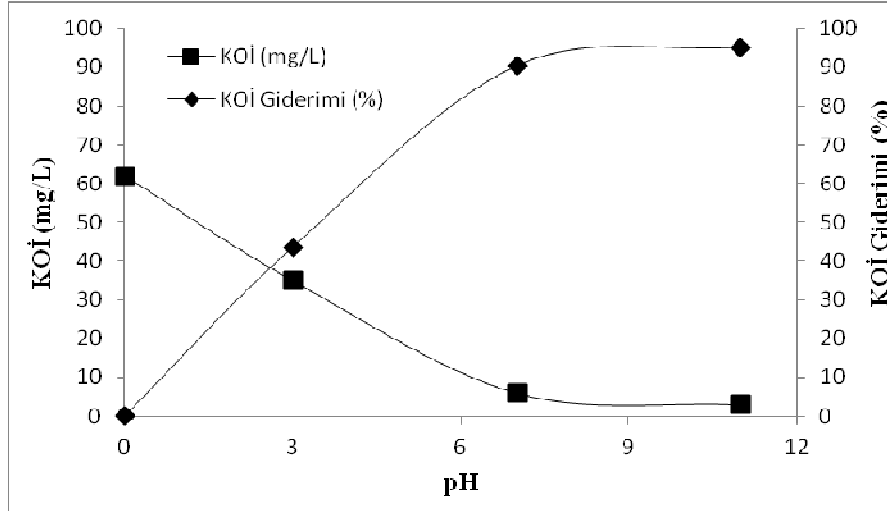
4.2.1. pH Etkisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda çözeltilerin pH değeri TiO₂ yüzeyinin elektrostatik yükünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerinin fotokatalitik oksidasyonla giderimi çalışmalarına optimum giderimin sağlandığı pH değerini belirlemekle başlanmıştır. Deneyler özel olarak tasarlanmış olan borosilikat silindirik cam reaktörde ve Yellow Line ısıtıcılı tekli manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 3, 7 ve 11 olmak üzere 3 farklı pH değeri incelenmiştir. Sıcaklık oda koşullarında tutulmuştur (25 °C).

Amoksisilin fotokatalitik oksidasyonu ile gideriminde 50 mg/L amoksisilin, yarı iletken malzeme olarak 500 mg/L TiO₂, 6 W gücünde UV-A lamba kullanılmıştır. Numunelerin pH'ları 2 N H₂SO₄ ve 1 N NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. pH ve derişim ayarlamaları reaktör dışında yapıldıktan sonra reaktöre verilmiştir. Hazırlanan 1000 mL'lik çözeltilerde 30 dakika reaksiyon süresi boyunca giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Sefalotin antibiyotik türü için de 25 mg/Lsefalotin, 500 mg/L TiO₂, 6 W gücünde UV-A lamba ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar amoksisilin için Şekil 4.13.a. ve Şekil 4.13.b.'de ; sefalotin için Şekil 4.14.a. ve Şekil 4.14.b.'de verilmiştir.



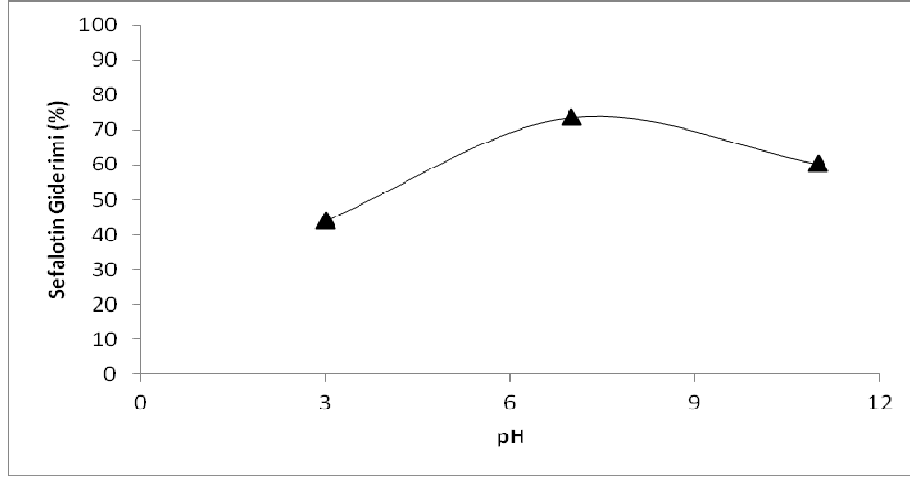
Şekil 4.13.a. UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin giderimine pH etkisi (50 mg/L Amoksisilin, 500 mg/L TiO₂, 25 °C)



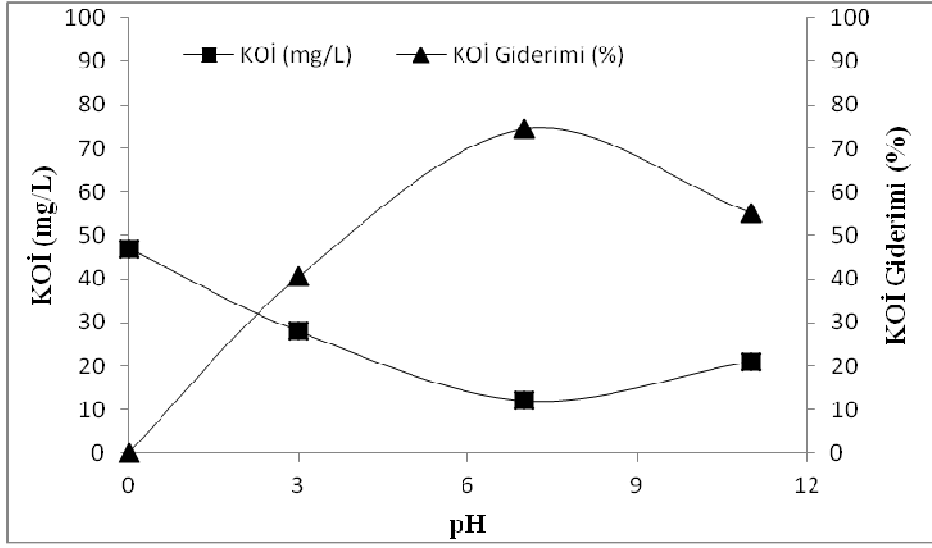
Şekil 4.13.b. UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine pH etkisi (50 mg/L Amoksisilin, 500 mg/L TiO₂, 25 °C)

Şekil 4.13.a. ve Şekil 4.13.b.'de amoksisilin antibiyotik türünde, TiO₂ yarı iletkeni ve Ultraviyole (UV-A) ışının pH üzerine oldukça etkisi olduğu görülmektedir. Titanyumdioksitin kullanıldığı fotokatalitik reaksiyonlarda en iyi giderim bazik pH'larda sağlanmıştır. TiO₂ partikülleri sulu ortamda dağınık haldeyken topaklaşma eğilimi göstermektedir. French vd., (2009) tarafından yapılan bir çalışmada titanyumdioksit katalizörünün sularda topaklaşma eğiliminde olmasının çözeltinin pH'ına ve iyonik gücüne bağlı olduğu belirtilmiştir. Li ve ark.,

(2010) tarafından yapılan çalışmada da TiO_2 partiküllerinin aglomerasyonunun (topaklaşmasının) asidik koşullarda nötral koşullara göre azaldığı raporlanmıştır. Grafik incelendiğinde pH 3'de %46 antibiyotik giderimi, KOİ %44 giderim sağlanırken; pH 7 ve pH 11'de giderimlerin arttığı görülmektedir. pH 7'de %86 antibiyotik giderimi, KOİ %90 giderim; pH 11'de ise %89 antibiyotik giderimi, KOİ %96 giderim elde edilmiştir. pH'nın 7'den 11'e yükselmesinin amoksisilinin bozunmasında fazla bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Bu sonuç, Elmolla ve Chaudhuri, (2010); Klauson vd., (2010) tarafından yapılan çalışmalar ile de uyum göstermektedir. pH 7 ve pH 11 arasındaki giderimde çok büyük bir fark sağlanmadığı için amoksisilinle yürütülen optimizasyon çalışmalarında pH 7 optimum değer olarak alınmıştır.



Şekil 4.14.a. UV/ TiO_2 prosesinde sefalotin giderimine pH etkisi (25 mg/L Sefalotin, 500 mg/L TiO_2 , 25 °C)



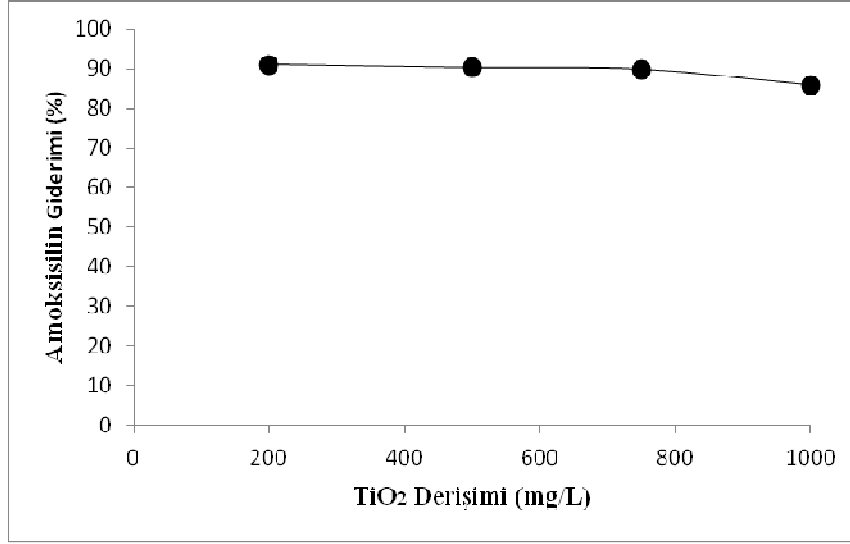
Şekil 4.14.b. UV/TiO₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine pH etkisi (25 mg/L Sefalotin, 500 mg/L TiO₂, 25 °C)

Şekil 4.14.a. ve Şekil 4.14.b.'de ise sefalotin için fotokatalitik prosesle en uygun pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Sefalotin antibiyotiği için yapılan giderim çalışmalarında da asidik pH'larda oksidasyonun etkili olmadığı, bazik pH'larda daha iyi verim sağlandığı gözlenmiştir. pH 3'de %44 antibiyotik giderimi, %40 KOİ giderimi; pH 7'de %74 antibiyotik giderimi, %75 KOİ giderimi; pH 11'de ise %60 antibiyotik giderimi, %55 KOİ giderimi elde edilmiştir. Buna göre pH 7 sefalotin türü antibiyotik deneylerinde en uygun pH değeri olarak seçilmiştir.

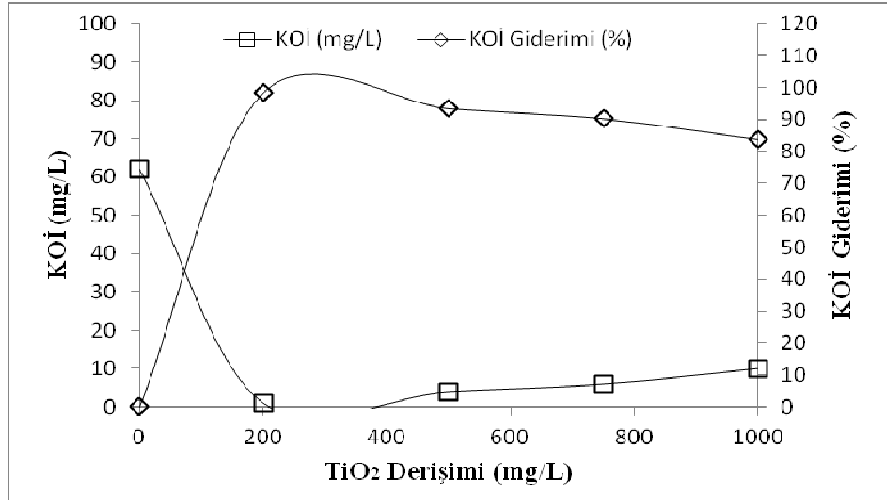
4.2.2. Titanyum dioksit (TiO₂) Etkisi

Amoksisilin ve sefalotin antibiyotik türleri için yapılan fotokatalitik oksidasyon deneylerinde yarı iletken malzeme olarak ucuz olması, kolay bulunması ve su arıtımında iyi verim sağlaması gibi nedenlerle Titanyumdioksit (TiO₂) tercih edilmiştir. TiO₂'in oksidasyon deneylerine etkisini görmek üzere yapılan çalışmalarda sağlanan koşullar; amoksisilin antibiyotik deneyleri için 50 mg/L amoksisilin, pH 7, 6 W gücünde UV-A ışını ve 25°C sıcaklık; sefalotin antibiyotik deneyleri için de 25 mg/L sefalotin, pH 7, 6 W gücünde UV-A ışını ve 25 °C

sıcaklıktır. Her iki deney setinde kullanılan TiO_2 miktarı ise 200-500-750 ve 1000 mg/L derişimleridir. Yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 4.15.a. ve Şekil 4.15.b.'de amoksisilin için, Şekil 4.16.a. ve Şekil 4.16.b.'de sefalotin antibiyotikleri için verilmiştir.

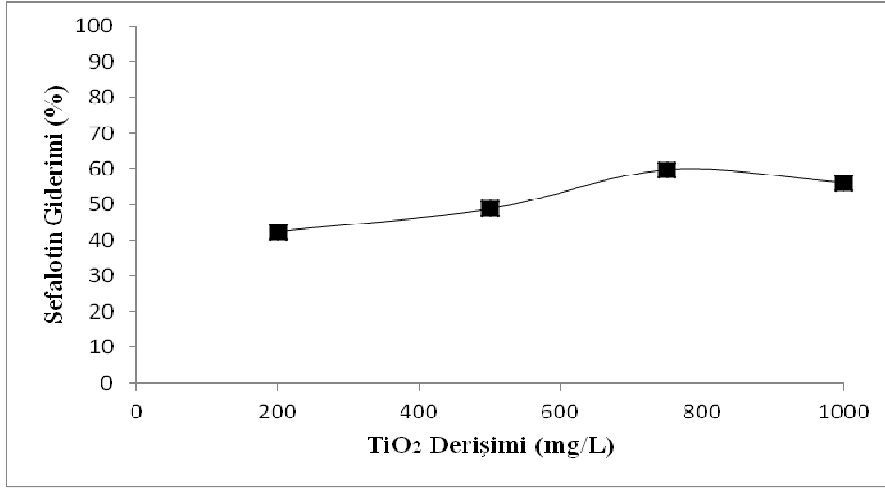


Şekil 4.15.a. UV/ TiO_2 prosesinde amoksisilin giderimine TiO_2 derişiminin etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 25 °C)

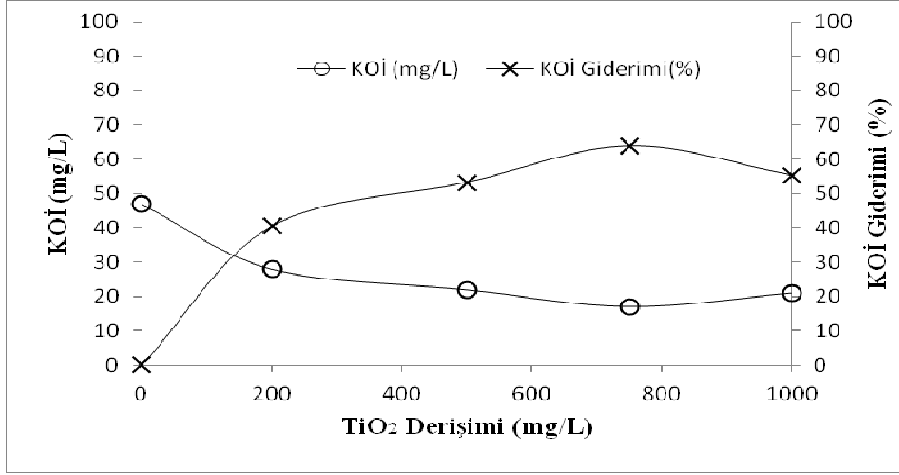


Şekil 4.15.b. UV/ TiO_2 prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine TiO_2 etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 25 °C)

Amoksisilin için yürütülen deneylerde Şekil 4.15.a. ve Şekil 4.15.b.'de görüldüğü üzere TiO_2 derişimi arttıkça antibiyotik ve KOİ giderimleri bir miktar azalmaktadır. Bunun nedeni artan TiO_2 derişiminin, antibiyotik derişimi ile doğru orantılı olarak etki göstermiş olabileceği şeklinde yorumlanabilir. TiO_2 derişimi arttıkça antibiyotik derişimi de artarsa daha iyi sonuç alınabileceği düşünülmektedir. Çalışmada, en iyi antibiyotik ve KOİ giderimlerinin 200 mg/L TiO_2 derişiminde %91 antibiyotik, %99 KOİ olduğu belirlenmiştir. TiO_2 derişimi arttıkça verim yüksek oranda sağlanmaktadır. Fakat daha az kimyasal madde kullanımının maliyet açısından avantaj sağlayacağı düşünüldüğünden TiO_2 derişimi olarak 200 mg/L optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.16.a. UV/ TiO_2 prosesinde sefalotin giderimine TiO_2 derişiminin etkisi (25 mg/L Sefalotin, 500 mg/L TiO_2 , 25 °C)



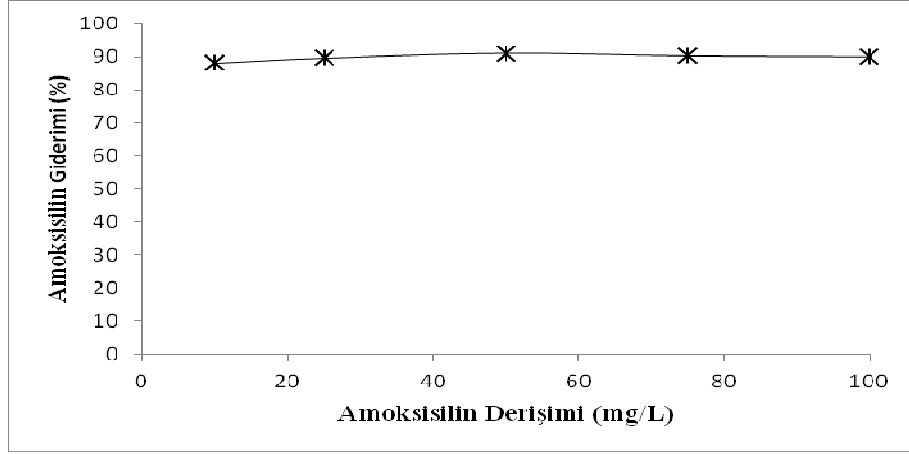
Şekil 4.16.b. UV/TiO₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine TiO₂ etkisi (25 mg/L Sefalotin, pH 7, 25 °C)

Sefalotin antibiyotik türü üzerine TiO₂'nin etkisi incelendiğinde bozunmanın daha zor olduğu gözlenmiştir. Amoksisilin için yürütülen deney sonuçlarına kıyasla sefalotin için düşük TiO₂ derişimlerinde fazla bir giderim olmadığı görülmektedir. Bunun nedeninin iki antibiyotik türünün farklı kimyasal bağ yapılarına sahip olması, düşük derişimlerde kullanılan TiO₂'in ve UV ışınının sefalotin antibiyotiğini parçalamada yeterli güce sahip olmaması olarak söylenebilir. TiO₂ derişimi arttıkça bir miktar verim artışı sağlanmıştır. Minimum TiO₂ derişimi olan 200 mg/L'de %42 antibiyotik ve %40 KOİ giderimi sağlanırken, en iyi 750 mg/L derişimde %60 antibiyotik giderimi ve %64 KOİ giderimi sağlanmıştır. Sonuç olarak 750 mg/L TiO₂ derişimi sefalotin antibiyotiği için optimum derişim olarak belirlenmiştir.

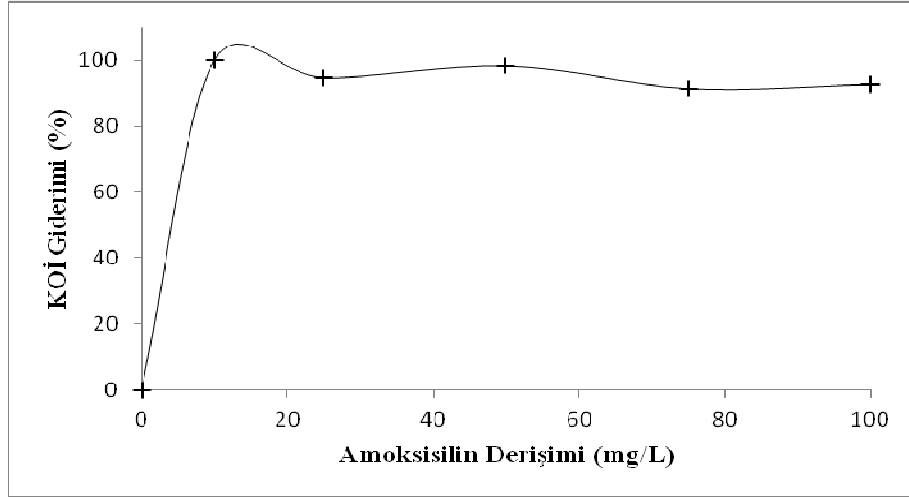
4.2.3. Antibiyotik Derişimi Etkisi

UV/TiO₂ prosesinin antibiyotik derişimi üzerine etkisini belirlemek için farklı antibiyotik derişimlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, amoksisilin için pH 7, 200 mg/L TiO₂ derişimi, 25 °C sıcaklık, 30 dakika reaksiyon süresinde, 10-25-50-75 ve 100 mg/L antibiyotik derişimlerinde, sefalotin için ise pH

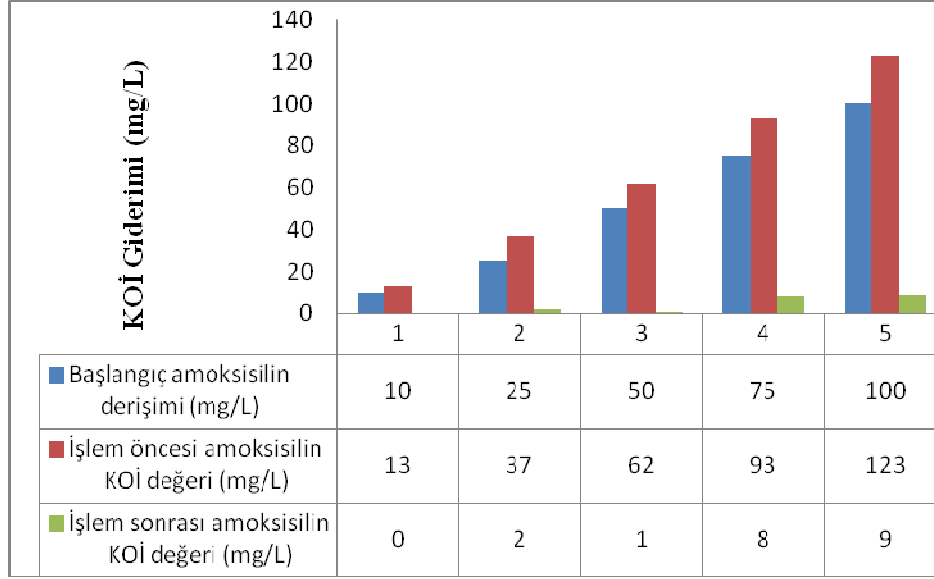
7, 750 mg/L TiO₂ derişimi, 25 °C sıcaklık, 30 dakika reaksiyon süresinde, 5-10-25-50 ve 75 mg/L antibiyotik derişimleri koşulları sağlanmıştır. Sonuçlar amoksisilin için Şekil 4.17.a., Şekil 4.17.b. ve Şekil 4.17.c'de, sefalotin için Şekil 4.18.a., Şekil 4.18.b. ve Şekil 4.18.c.'de verilmiştir.



Şekil 4.17.a. UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 7, 200 mg/L TiO₂, 25 °C)

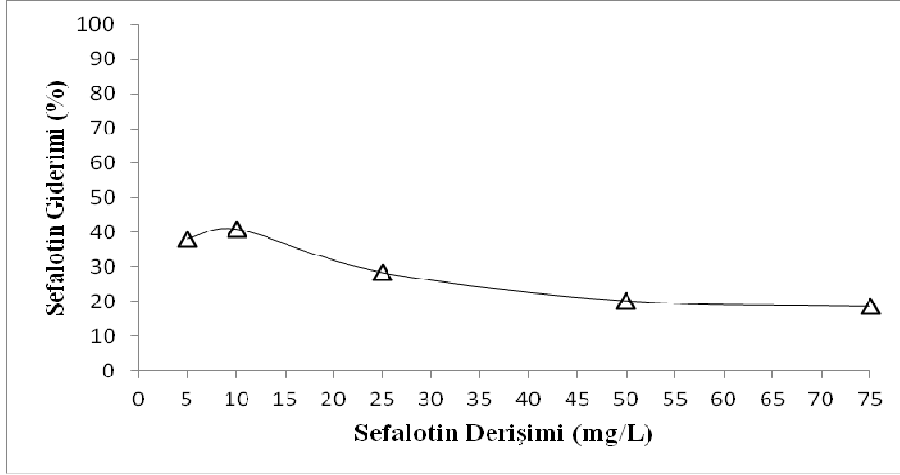


Şekil 4.17.b. UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 7, 200 mg/L TiO₂, 25 °C)

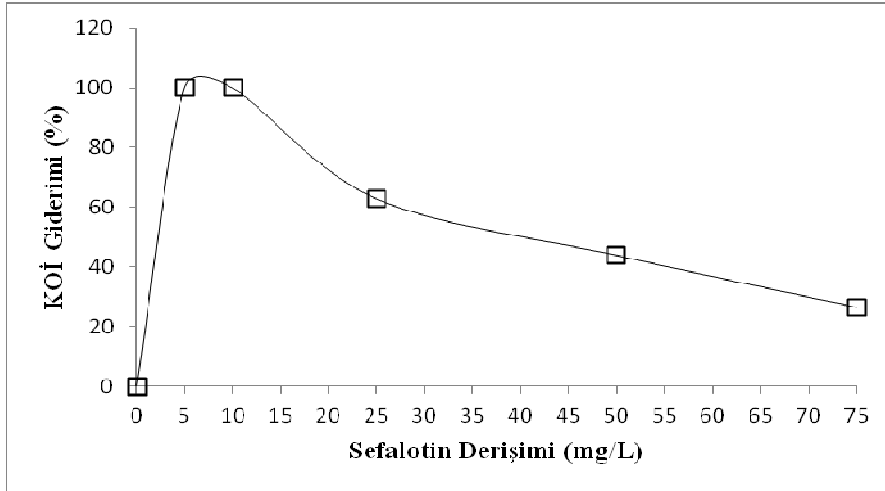


Şekil 4.17.c. Farklı amoksisilin derişimlerinde UV/TiO₂ prosesinin KOİ üzerine etkisi

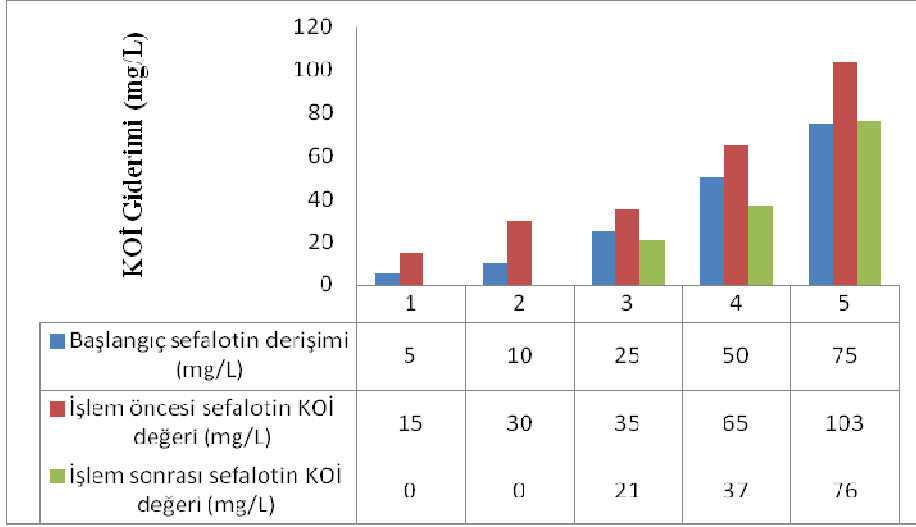
Amoksisilin için grafiklerde görüldüğü üzere en düşük derişim 10 mg/L' de %88 antibiyotik ve %100 KOİ giderimi sağlanmıştır. En iyi giderimin ise %91 antibiyotik ve %98 KOİ değeri ile 50 mg/L antibiyotik derişiminde gerçekleştiği söylenebilir. Şekillere bakıldığında, derişim arttıkça giderimlerde fazla bir artış olmadığı sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu da pH 7 ve 200 mg/L TiO₂ derişiminin belirlenen antibiyotik derişim aralığı için uygun değerler olabileceğini ifade etmektedir.



Şekil 4.18.a. UV/TiO₂ prosesinde sefalotin giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (750 mg/L TiO₂, pH 7, 25 °C)



Şekil 4.18.b. UV/TiO₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine antibiyotik derişiminin etkisi (pH 7, 750 mg/L TiO₂, 25 °C)



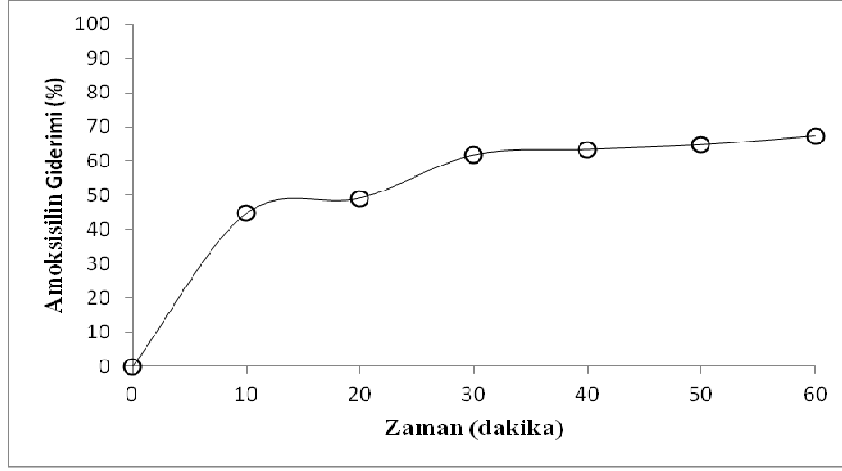
Şekil 4.18.c. Farklı sefalotin derişimlerinde UV/TiO₂ prosesinin KOİ üzerine etkisi

Sefalotin türü için grafikler incelendiğinde ise amoksisilin antibiyotiğine göre daha az verim elde edildiği görülmektedir. Ayrıca derişim arttıkça giderimin azaldığı belirlenmiştir. En düşük antibiyotik derişimi olan 5 mg/L’de 30 dakikada %38 antibiyotik giderimi ve %100 KOİ giderimi sağlanmıştır. 10 mg/L’de ise %41 antibiyotik ve %100 KOİ giderimi olmuştur. Bu da bize sefalotin antibiyotik türünde belirlenen pH’nın ve TiO₂ derişiminin düşük derişimlerde daha verimli olabileceğini göstermektedir. Bu yüzden sefalotin antibiyotik türünde 10 mg/L antibiyotik derişimi optimum değer olarak kabul edilmiştir.

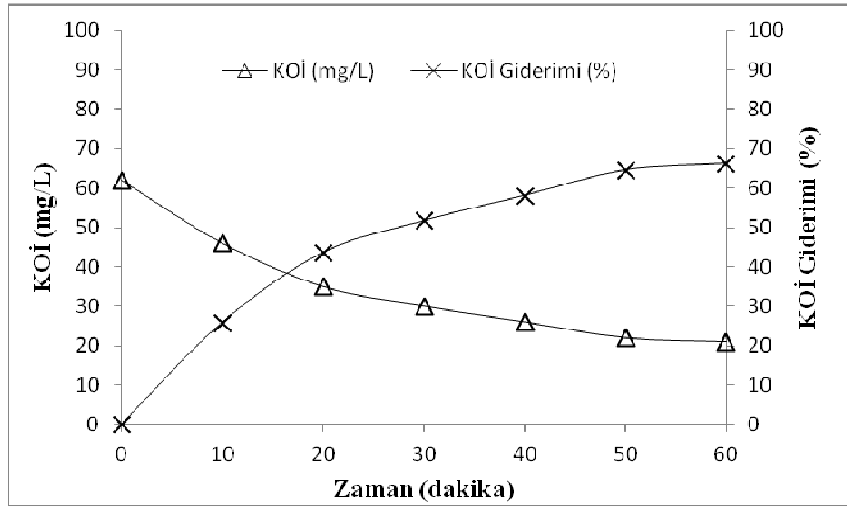
4.2.4.Reaksiyon Süresinin Etkisi

UV/TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyona zamanın etkisini belirlemek için her iki antibiyotik türü için ayrı ayrı setler kurularak 60 dakikalık sürede giderim değerleri ölçülmüştür. Her 10 dakikada bir numune alınarak filtreleme işlemi yapılmış ve 230 nm dalga boyunda amoksisilin için, 236 nm dalga boyunda ise sefalotin için okumalar gerçekleştirilmiştir. Bulgular Şekil 4.19.a. ve Şekil 4.19.b.’de

amoksisilin antibiyotiği, Şekil 4.20.a. ve Şekil 4.20.b.'de sefalotin antibiyotiği için verilmiştir.



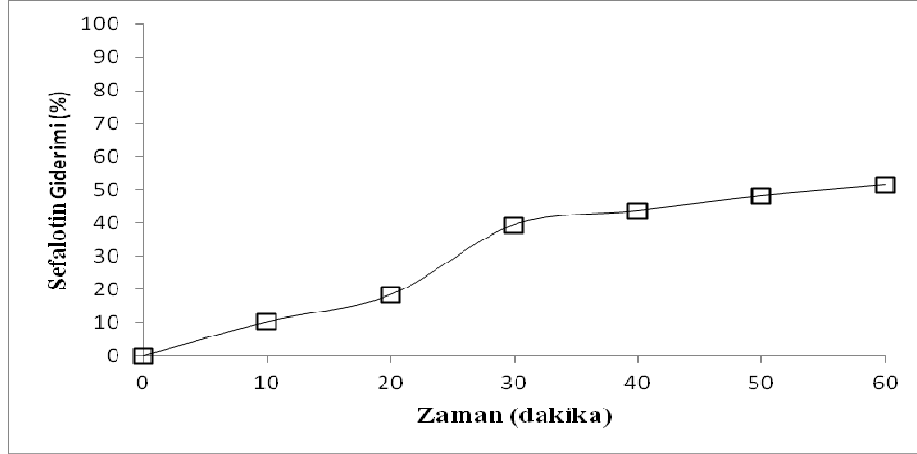
Şekil 4.19.a. UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin giderimine zamanın etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 200 mg/L TiO₂, 25 °C)



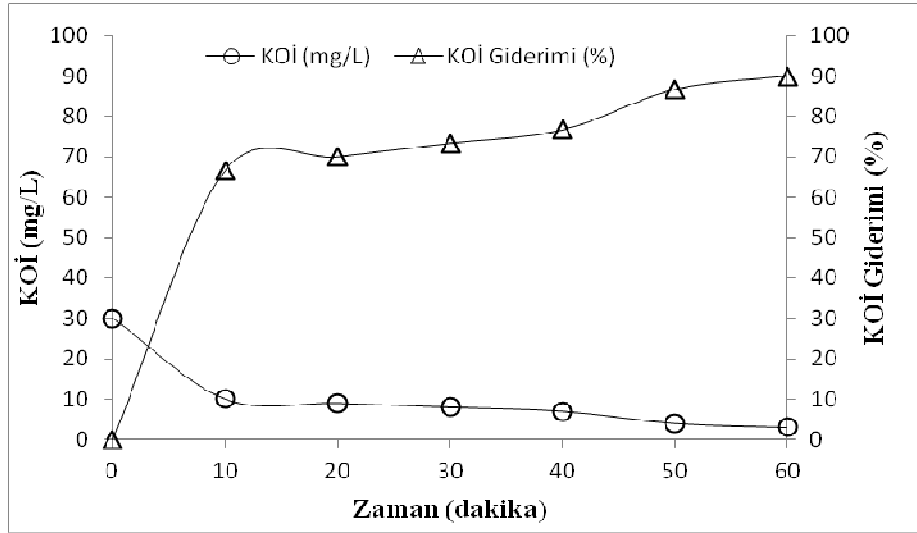
Şekil 4.19.b. UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin antibiyotik türü için KOİ giderimine zaman etkisi (50 mg/L Amoksisilin, pH 7, 200 mg/L TiO₂, 25 °C)

Amoksisilin antibiyotik türü üzerine reaksiyon süresinin etkisine bakıldığında ilk 10 dakikada %45 antibiyotik, %26 KOİ giderimi sağlanmıştır. 30. dakikada ise bu değer %62 antibiyotik ve %52 KOİ şeklinde artmıştır. Zaman ilerledikçe bu değerlerde belirli oranlarda artış olduğu gözlenmektedir. 60.dakikada

yapılan ölçümde ise %67 antibiyotik ve %66 KOİ giderimi bulunmuştur. Bu sonuçlara göre 30 dakikadan sonra giderimin devam ettiği ancak parçalanmanın yavaş gerçekleştiği söylenebilir. Bu yüzden amoksisilin için 30 dakikalık reaksiyon süresi optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.20.a.UV/TiO₂ prosesinde sefalotin giderimine zaman etkisi (10 mg/L Sefalotin, 750 mg/L TiO₂, pH 7, 25 °C)



Şekil 4.20.b. UV/TiO₂ prosesinde sefalotin antibiyotik türü için KOİ giderimine zaman etkisi (10 mg/L Sefalotin, pH 7, 750 mg/L TiO₂, 25 °C)

Sefalotin üzerine zamanın etkisi incelendiğinde de amoksisilinde olduğu gibi süre arttıkça gideriminde arttığı ancak amoksisilin antibiyotik türüne göre daha az artışlarda giderimin gerçekleştiği gözlenmiştir. KOİ değerlerine bakıldığında ise sefalotin antibiyotiginde amoksisilin antibiyotigine göre daha iyi giderim sağlandığı belirlenmiştir. İlk 10 dakikada %10 antibiyotik ve %67 KOİ giderimi sağlanırken 60.dakikada %51 antibiyotik ve %90 KOİ giderimi elde edilmiştir. İlk 20 dakikada %20 'lik kısmın parçalandığı görülürken 30 dakika ve sonrasında %40 değerinde bozunma olmuştur. Bu nedenle sefalotin antibiyotik türü için de 30 dakikalık reaksiyon süresi en uygun süre olarak belirlenmiştir.

Sudaki amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerini derişimlerinin değişimi TiO₂ yüzeyinde adsorbe olan antibiyotik miktarının değişimine neden olmuştur. Daha yüksek antibiyotik derişimlerinde kirleticiler fotokatalizörün yüzeyinde aktif bölgeleri kaplayabilir ve •OH radikallerinin oluşumunun azalmasına neden olabilirler. Bu da antibiyotiklerin indirgenmesini azaltabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sulu çözeltilerde amoksisilin (penisilin grubu) ve sefalotin (sefalosporin gurubu) antibiyotik türlerinin fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/H_2O_2) ve fotokatalitik oksidasyon (UV/ TiO_2) ile giderimi araştırılmıştır. Kesikli olarak yürütülen fenton deneylerinde maksimum seviyede giderim verimi elde edebilmek için , farklı pH (2-3-4-5-6-7), Fe (II) derişimleri (0,5-1,5-2-3-4-5 mM), H_2O_2 derişimleri (5-10-25-30-40-50 mM), antibiyotik derişimleri (amoksisilin için 10-25-50-75-100 mg/L; sefalotin için 5-10-25-50-75 mg/L),sıcaklık (25-30-40-50-60°C), reaksiyon süresi (60 dakika) gibi parametrelerle çalışılmıştır.Çizelge 5.1.'de fenton oksidasyonu sonucunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotikleri için elde edilen optimum değerler verilmiştir.

Çizelge 5.1. Fenton oksidasyonu sonucunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotikleri için elde edilen optimum değerler

Parametre	Amoksisilin (Penisilin Grubu)	Sefalotin (Sefalosporin Grubu)
pH	3	3
Fe (II) Derişimi (mM)	2	2
H_2O_2 Derişimi (mM)	30	25
Antibiyotik Derişimi (mg/L)	100	75
Sıcaklık (°C)	25	25
Zaman (dakika)	20	20
Fe^{2+} / H_2O_2 molar oranı	1:15	1:12,5

Fe^{2+}/H_2O_2 fenton oksidasyonu için optimum belirlenen değerlerde amoksisilin antibiyotik türünde %83 amoksisilin giderimi ve %66 KOİ giderimi sağlanmıştır. Sefalotin antibiyotik türünde ise %95 sefalotin giderimi ve %58 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyonun amoksisilin ve sefalotin antibiyotik

türleri üzerindeki etkisine bakıldığında sefalotin türünde amoksisiline göre daha yüksek antibiyotik giderimi gözlenirken, KOİ gideriminin amoksisilin üzerinde çalışılan parametre ve değer aralıklarında daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum iki antibiyotik türünün farklı kimyasal bağ yapısına sahip olması, farklı parçalanma şekilleri göstermeleri şeklinde yorumlanabilir. Sonuçlar iki antibiyotik türü arasında ve literatürde yapılan diğer çalışmalarla paralellik göstermektedir. Bu durum bize fenton oksidasyonun antibiyotiklerle kirletilmiş suların arıtımında kullanılabilecek alternatif bir arıtma yöntemi olabileceğini göstermektedir.

UV/TiO₂ fotokatalitik oksidasyon deneylerinde farklı pH (3-7-11), farklı TiO₂ derişimleri (200-500-750 ve 1000 mg/L), farklı anitibiyotik derişimleri (amoksisilin 10-25-50-75 ve 100 mg/L, sefalotin 5-10-25-50 ve 75 mg/L) ve farklı reaksiyon sürelerinde çalışılmıştır. Çizelge 5.2.'de UV/TiO₂ fotokatalitik oksidasyonu sonucunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotik türleri için elde edilen optimum değerler sunulmuştur.

Çizelge 5.2. UV/TiO₂ fotokatalitik oksidasyonu sonucunda amoksisilin ve sefalotin antibiyotik türleri için elde edilen optimum değerler

Parametre	Amoksisilin (Penisilin Grubu)	Sefalotin (Sefalosporin Grubu)
pH	7	7
TiO ₂ Derişimi (mg/L)	200	750
Antibiyotik Derişimi (mg/L)	50	10
Zaman (dakika)	30	30

UV/TiO₂ prosesinde amoksisilin için %62 antibiyotik ve %52 KOİ giderimi sağlanmıştır. Sefalotin antibiyotik türünde ise %40 antibiyotik giderimi ve %73 KOİ giderimi olarak bulunmuştur.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde elde edilen verim fenton oksidasyonuna göre daha düşüktür. Bunun nedeninin yarı iletken olarak kullanılan TiO_2 'nin anataz yerine %99 saflıkta olması, kullanılan UV-A lambanın enerjisinin (6 W) amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerini parçalamada yeterince etkili olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak çalışılan antibiyotik derişimleri doğada saptanan değerlerin üzerinde olduğu için ve elde edilen verimlerin 30 dakika gibi kısa sürede sağlanması göz önüne alındığında, her iki oksidasyon yöntemi de ilaçla kirlenmiş atıksuların, yüzey ve yer altı sularının arıtılmasında alternatif bir işlem olarak tercih edilebilir.

5.2. ÖNERİLER

Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve Fe (II) tuzları karışımının doğrudan atıksuya ilave edildiği, demir sülfat ve hidrojen peroksitin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerini oluşturması esasına dayandığı bir ileri oksidasyon yöntemidir.

Yöntem, işletimi kolay, sistemi basit ve geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilirliği nedeniyle günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Oluşan $OH\cdot$ Radikalleri RH gibi organik maddelerle hızlı ve etkili bir şekilde tepkimeye girerler. Oksidasyon adımıında oluşan Fe (III) tuzları koagülasyon ve sedimantasyonla diğer kirleticilerin giderimini de sağlamaktadır. Dolayısıyla fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirmesi bakımından çift arıtım etkisine sahiptir. Fenton oksidasyonunda kullanılan hidrojen peroksit su içerisindeki oksijen miktarını da arttırabilir. Bu prosesin tek dezavantajı Fe (II)'nin Fe (III) formuna yükseltgenerek ortamdaki $OH\cdot$ radikalleri ile birleşip $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesidir. Bunu için de ayrıca bir arıtma prosesi uygulanması gerekebilir.

Fotokatalitik oksidasyon ise, su içinde düşük derişimlerde bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan proseslerdir. Fotokatalitik oksidasyonda organik moleküllerin, hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidanlar ve kısa dalga boylu UV ışını radyasyonu ile okside olup mineralizasyonun gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Bu prosesde önemli olan TiO_2 'nin yapısı, absorplama sağladığı dalga boyu, pH ve reaksiyon süresidir. Yapılan UV/ TiO_2 çalışmalarında en iyi giderimin bazik pH'larda sağlandığı, 60 dakikalık reaksiyon süresinde antibiyotiklerin %50-70'nin giderebildiği ve antibiyotik derişimi arttıkça kullanılan yarı iletken malzemeninde miktarının artırılması gerektiği belirlenmiştir. Kullanılan TiO_2 , suda çözünmemektedir. Bu da çıkış suyu kalitesini bozabilir. Bu yüzden TiO_2 'in arıtma sonrası giderimi için ekstra bir yatırım gerekmektedir.

İleri oksidasyon prosesleri içerisinde uygulanabilirliği en kolay olan yöntem fenton oksidasyonudur. Ozonlamanın yapılan çalışmalarda yüksek giderim verimi sağladığı gözlenmiştir. Ancak ozon pahalı bir sistemdir. Aynı şekilde elektrofenton yöntemi de iyi giderim sağlamakta fakat fazla elektrik tüketimi bakımından işletme maliyetini arttırabileceği düşünülmektedir. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda da antibiyotiklerin arıtılması işleminde membran filtrasyonu, elektrokoagülasyon gibi yeni teknolojiler denenmektedir. Bu yöntemlerle de yüksek verim elde edilmektedir, fakat bu teknolojilerin işletim maliyetleri yüksektir. Ayrıca fazla elektrik tüketimi, filtre tıkanması, alan gereksiniminin fazla olması ekstra bir maliyeti beraberinde getirmektedir. Genel anlamda ileri oksidasyon yöntemleri, ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması çalışmalarında, günümüzde kullanılan kimyasal arıtım işlemleri içerisinde uygulanması en kolay, düşük maliyetli, arıtma için tesis içinde fazla alan gerektirmeyen, kullanılabilirliği uzun ömürlü olan ve yüksek verim elde edilebilen bir arıtım tekniğidir.

Yapılan çalışmada elde edilen verilerle, Fe^{2+}/H_2O_2 fenton oksidasyonu, ilaç endüstrisi atıksularının arıtım tesislerinde biyolojik arıtım öncesinde uygulanabilecek bir ön işlem olarak düşünülebilir. Böylece biyolojik yolla parçalanamayan dirençli

organik maddeler kimyasal ön işlem ile belli oranda mineralize edildikten sonra biyolojik yöntemlerle ayrıştırılabilirler. Böylece bu yöntemin arıtılmış suyun kalitesini ve sistem maliyetini büyük ölçüde iyileştirebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Akkan, H.A., Karaca, M., “Veteriner İç Hastalıklarında Antibiyotiklerin Kullanımı”.YYÜ Vet. Fak. Derg 14(2), 72-77 (2003).

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Longo, G. ve Tufano, V. “Photocatalytic Oxidation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO₂ Slurries” : An Experimental Validation of Literature Kinetic Models.J.Chem Tect Biotech, 75: 131-142 (2001).

Anonim, “Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US. EPA, Washington, DC, (1998).

Anonim, <http://www.superbilgiler.com> (09.08.2009).

Arslan-Alaton, I., Gurses, F. “Photo-Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Oxidation of Procaine Penicillin G Formulation Effluent”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 165–175 (2004).

Balcioglu Akmehmet, I., Otker, M. “Oxidative Treatment of Antibiotic Formulation Effluents”, Istanbul, 23-25 September, Fifth Specialized Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems (2002).

Barlas, H., Sert, D. “İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi”, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul (2006).

Beltran, F.J., Garcia- Araya, F. ve Acedo, B. “Advanced Oxidation Attrazine in Water : Part I : Ozonation”. Water Res ; 28 (10) : 2153-2160 (1994).

- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. and Leal, A.I. “ The Role of Hydroxyl Radicals for the Decomposition of P-hydroxy Phenylacetic Acid in Aqueous Solutions. Water Research 35, 1338-1343, (2001).
- Birgül, A., Solmaz, SKA., “Investigation of COD and Colour Removal on a Textile Industry Wastewater Using Advanced Oxidation and Chemical Treatment Processes”, Ekoloji, 16(62), 72-80, (2007).
- Brock, T.D., Madigan, M.T., Martinko, J.M. ve Parker, J., “Biology of Microorganisms,Tenth Edition”, Prentice-Hall International, London, (2003).
- Cars, O., Mölstad, S., Melander, A., “ Variation in Antibiotic Use in the European Union”, The Lancet, 357,1851-1853 (2001).
- Çokgör, U.E., Alaton, İ., Karahan, O., Doğruel, S. and Orhon, D., “Biological Treatability of Raw and Ozonated Penicillin Formulation Effluent”, Journal of Hazardous Materials, B116 ,159-166 pp (2004).
- Demirden, P., “Treatability of Pharmaceutical Industry Wastewaters Containing Antibiotic in Anaerobic/Aerobic Sequential Processes”, PhD-thesis, İzmir (2005).
- Dökmeci, İ., Akçasu, A., Banoglu, N., Berkarda, S. “Farmakoloji İlaç Uygulamalarında Temel Kavramlar”, Nobel Tıp Kitabevleri, 705-785 (1992).
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed.”, APHA-AWWA-WEF, Washington, D.C (2005).

Elmolla, Emad S., Chaudhuri, M. “Degradation of the Antibiotics Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin in Aqueous Solution by the Photo-Fenton Process”, *Journal of Hazardous Materials* 172 1476– 1481 (2009).

French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Lee Penn, R., Baveye, P.C., “Influence of Ionic Strength,pH and Cation Valance on Aggregation Kinetics of Titanium dioxide Nanoparticles”. *Environ. Sci. Technol.*43, 1354-1359 (2009).

Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., “TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications”, BKC, Inc Publishers, Japan (1999).

Glaze, W. H., Kenneke, J. F., Ferry, J. L., "Cholorinated Byproducts from the TiO₂- Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 27, 177-184, (1993).

Gurkan, Y.Y., Turkten, N, Hatipoglu, A., Cinar, Z., “Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of the Reaction Paths via Conceptual DFT”, *Chemical Engineering Journal* 184 113– 124 (2012).

Gürses, F. “Antibiyotik Formülasyon Atıksularının Fenton-Benzeri ve Foto- Fenton - Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi” İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Maslak, İstanbul (2004).

Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C.,Jorgensen, S.E., “Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment”,*Chemosphere*, 36, 357–393 (1998).

Homem, V., Santos, L., “Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices” Review.J.Environ.Manage.92, 2304-2347 (2011).

Hörsch, F., “Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers mit Ozon und UV/H₂O₂”. Vom Wasser 95: p. 119–130. (2000).

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a8523?lang=en®ion=TR>
(18.10.2011).

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/c3050?lang=en®ion=TR>
(18.10.2011).

Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. and Von Gunten, U., “Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipalwastewater Effluents: A Pilot Study”, Environ. Sci. Technol., 39, 4290 pp (2005).

Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., and Deney, R.C., “Vogel’s Textbook of Quantitative Chemical Analysis”. Longman Scientific and Technical. UK. (1989).

Kang, Y.W. and Hwang, K.Y., “Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process”. Water Research, 34(10), 2786-2790 (2000).

Kang, S. and Chang, H., “Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton’s Reagent”, Water ScienceTechnology, 36(12), 215-222 (1997).

Karaalp, D., Azbar, N., “İleri Oksidasyon Prosesleri ile Bazı Farmasötiklerin Parçalanmasının İncelenmesi" Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, (2010).

- Karabay, O., Hosoglu, S., “Increased Antimicrobial Consumption Following Reimbursement Reform in Turkey” *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 61, 1169–1171 (2008).
- Karcı, A., Uslu, Ö., Balcıoğlu, I. “Gübrede Antibiyotik Kirliliği ve Giderimi”, İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu (2010).
- Kayaalp, O., “Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji”, 6. baskı. Feryal Matbaacılık, Ankara, 826- 863 (1991).
- Keskinler, B., Keriş, Ü.D., “Yüksek KOİ İçeriğine Sahip İlaç Sanayi Atık Sularının Arıtılabilirlik Çalışmaları” Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Gebze (2008),
- Klauson, D., Babkina, J., Stepanova, K., Krichevskaya, M., Preis, S., “Aqueous Photocatalytic Oxidation of Amoxicillin” *Catal.Today* 151, 39-45 (2010).
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., “Biodegradability of Some Antibiotics, Elimination of the Genotoxicity and Affection of Wastewater Bacteria in a Simple Test”, *Chemosphere*, 40, 701–710 (2000).
- Lehne, G., Müller,A.J., Schwedes, J., “Mechanical Disintegration of Sewage Sludge”, *Water Science&Technology* 43,1,19-26 (2001).
- Li, K., Yediler, A., Min Yang, M., Hostede, S.S. and Wong, M.H., “Ozonation of Oxytetracycline and Toxicological Assessment of its Oxidation by-products”, *Chemosphere*, 72, 473–478 pp (2008).
- Li, G., Lv, L., Fan, H., Ma, J., Li, Y., Wan, Y., Zhao, X.S., “Effect of the Agglomeration of TiO₂ Nanoparticles on their Photocatalytic Performance in the Aqueous Phase” *J.Colloid Interface Sci.*348, 342-347 (2010).

Lin, S.H. ve Lo, C.C. “Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater”,
Water Res. 31: 2050-2058 (1997).

Lorraine, G.A., W.H. Glaze, “Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by
Means of Ultraviolet Photolysis” 47th Purdue Industrial Waste Conference
Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, USA,
(1992).

Martinez- Carbello, E.,Gonzalez- Barrerio,C., Scharf,S.,Gans, O. “Environmental
Monitoring Study of Selected Veterinary Antibiotics in Animal Manure
And Soils in Austria”, Environmental Pollution, 148, 570-579 (2007).

Nemutlu, E., Kır, S., “Üçüncü ve Dördüncü Kuşaktan Seçilmiş Sefalosporinlerin
İnsan Kaynaklı Biyolojik Materyallerden HPLC ile Tayinleri” Hacettepe
University Journal of the Faculty of Pharmacy, vol. 28(2), 185-207 (2009).

Neyens, E. and Baeyens, J, “A Rewiev of Classic Fenton’s Peroxidation as an
Advanced Oxidation Technique” Journal of Hazardous Materials. B98 33-
50. (2003).

Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C., et.al., “Sunlight Photocatalytic Degradation
of Organic Pollutants in Aquatic Systems”, Waste Management, 10,65-71,
(1990).

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Frades, J., “Treatment of Olive Oil Mill
Wastewater by Fenton's Reagent”, Journal of Agricultural and Food
Chemistry, (4), 1873-1880, (2001).

Sacco A., “Advanced Oxidation Processes for Water Treatment – Ozone UV”
(1996).

- Samsunlu, A., “Atıksuların Arıtılması, 3.Baskı”, Birsen Yayınevi, İstanbul, 3 s., (2006).
- Şam, E., D., Ürgen, M., Tepehan, F., Z., “TiO₂ Fotokatalistleri”, İTÜ Dergisi, Cilt:6, Sayı:5-6, 81-92, İstanbul (2007).
- Steenken-Richter, I.and W. D. Kermer., “Decolorising Textile Effluents” J.Soc. Dyers Color., 108: 182-186. (1992).
- Şensoy, G., “Yeni Sefalosporinler” Ondokuz Mayıs Üniversitesi Tıp Fakültesi,Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Çocuk Enfeksiyon Hastalıkları Bilim Dalı, Samsun (2011).
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., “Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants : Mechanisim Involving Hydroxyl Radical Attack”, J.Catalysis, 122, 178-192 (1990).
- Trovo, G., Nogueira R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba R. ve Malato S. “Degradation of the Antibiotic Amoxicilin by Photo-Fenton Process - Chemical and Toxicological Assessment” (2010).
- Ungemach, F. R., Müller-Bahrtd, D., Abraham, G., “Guidelines for Prudent Use of Antimicrobials and their Implications on Antibiotic Usage in Veterinary Medicine”, International Journal of Medical Microbiology, 296, 33-38 (2006).
- Vergili, İ., Kaya, Y., Gönder, B.Z., Barlas, H., “İlaç Aktif Maddelerinin Sucul Çevrede Bulunuşları, Davranışları ve Etkileri” İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul (2007).

Wang, F., Wang, Y., Ji, M., “Mechanisms and Kinetics Models for Ultrasonic Waste Activated Sludge Disintegration”, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 145-150 (2005).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Gamze KOYUNCU

Doğum Tarihi: 08/05/1985

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Okul	Yıl
Lise	Matematik / Fen	Ankara Cumhuriyet Süper Lisesi	1999-2003
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Mersin Üniversitesi	2003-2007
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı	Mersin Üniversitesi	2009-2012

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü	2009-

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Kumbur, H., Koyuncu, G., “Mersin Kent Merkezinde Karayolu Ulaşımından Kaynaklanan Gürültü Kirliliğinin Araştırılması” Karayolu Trafik Sempozyum ve Fuarı, Ankara, 06-07 Mayıs, P : 76 (2010).
2. Kumbur, H., Ünal, E. D., Koyuncu, G., “Mersin Körfezi'nde Pestisit Kirliliği”, Çevre ve Toksikoloji Sempozyumu, Mersin, S03, P : 4 (2010).

- 3.** Kumbur, H., Arslan, H., Koyuncu, G., “Concentrations in Drinking Water in The City of Mersin to Investigate Trihalomethane”, International Sustainable Water and Wastewater Management Symposium, Konya, Cilt I ISBN 978-605-389-037-9, P : 324-330 (2010).
- 4.** Kumbur, H., Koyuncu, G., Ünel, F., “Mersin İli Erdemli İlçesi Yayla Köyleri Entegre Katı Atık Yönetimi”, Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi (UKAY), Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti, ISBN 978-975-518-332-9, P : 7 (2011).
- 5.** Kumbur, H., Arslan, H., Koyuncu, G., Ünel, F., “Mersin İl Merkezi Elektromanyetik Kirlilik Haritasının Çıkarılması”, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Elazığ, ISSN : 1308-9072, P : 179-191 (2012).