

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**MİKROKİRLETİCİLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE  
GİDERİM YÖNTEMLERİNİN  
SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK AÇISINDAN ARAŞTIRILMASI**

**Sevde ÜSTÜN ODABAŞI**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SAMSUN  
2019**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Sevde ÜSTÜN ODABAŞI tarafından hazırlanan “Mikrokirlleticilerin Çevresel Etkileri ve Giderim Yöntemlerinin Sürdürülebilirlik Açısından Araştırılması” adlı tez çalışması .../07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** Prof. Dr. Hanife Büyükgüngör  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri

**Başkan** Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** Prof. Dr. Feryal AKBAL .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** Dr. Öğr. Üyesi Levent GÜREL .....  
Pamukkale Üniversitesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK .....  
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../07/2019**

.....

**Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK**  
Enstitü Müdürü

## ETİK BEYANI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

../07/2019

.....  
Sevde ÜSTÜN ODABAŞI

## ÖZET

Doktora Tezi

### MİKROKİRLETİCİLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE GİDERİM YÖNTEMLERİNİN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK AÇISINDAN ARAŞTIRILMASI

Sevde ÜSTÜN ODABAŞI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Sürdürülebilir bir çevre için mikrokirleticilerin kontrol edilmesi gerekmektedir. Klasik atıksu arıtma tesisleri bu kirleticilerin giderimi için yetersiz kalmaktadır. Sucul çevreyi korumak ve onu gelecek nesillere sağlıklı bir şekilde aktarmak için atıksuyun tamamen arıtılmasına ihtiyaç vardır. Bu kapsamda son zamanlarda sıklıkla kullanılan ileri oksidasyon prosesleri mikrokirleticilerin atıksudan gideriminde umut verici bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak beş farklı mikrokirletici madde (diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, parasetamol ve triklosan) incelenmiştir. Çalışmada kullanılan ileri oksidasyon prosesleri, Fenton, Ultraviyole, Ultraviyole/Hidrojen peroksit ve Heterojen fotokataliz yöntemleridir. Çalışma sırasında mikrokirleticilerin giriş ve çıkış konsantrasyonları LCMS/MS cihazı kullanılarak ölçülmüştür. İleri oksidasyon prosesleri ile optimum reaktif miktarları belirlenerek giderim verimleri hesaplanmıştır. Ayrıca, maliyet hesabı yapılarak giderim verimlerine karşılık maliyet açısından da en uygun reaktiflerin ve çalışma koşullarının seçimine karar verilmiştir. İlk olarak, Fenton prosesi, 30 dakika reaksiyon süresi ile pH <3,5'te farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları denenerek tüm mikrokirleticilerin yaklaşık %99,9 giderimi elde edilmiştir. İkinci olarak sadece UV prosesi denenmiş ve giderim verimleri diklofenak %90,03, ibuprofen %85,62, parasetamol %86,17, karbamazepin %40,07 ve triklosan %85,24 olarak bulunmuştur. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları denenerek tüm mikrokirleticilerin yaklaşık %99,9 giderimi elde edilmiştir. Son olarak, UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları denenerek tüm mikrokirleticilerin yaklaşık %99,9 giderimi elde edilmiştir. Ayrıca UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> prosesleri için kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

Temmuz 2019, 148 sayfa

Anahtar kelimeler: Atıksu, İleri Oksidasyon Prosesleri, LCMS/MS, Mikrokirleticiler, Sürdürülebilirlik

## ABSTRACT

Doctoral Dissertation

### INVESTIGATION OF ENVIRONMENTAL EFFECTS OF MICROPOLLUTANTS AND ITS REMOVAL IN FRAME OF SUSTAINABILITY

Sevde ÜSTÜN ODABAŞI

Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Micropollutants need to be controlled for a sustainable environment. Conventional wastewater treatment plants are often insufficient in removing these pollutants. In order to protect the aquatic environment and to transfer it to the next generation in a healthy way, wastewater must be completely purified. In this context, advanced oxidation processes are a promising method in the removal of micropollutants.

In this work, five different micropollutants diclofenac, ibuprofen, carbamazepine, paracetamol and triclosan were investigated by using advanced oxidation processes. Advanced oxidation processes used in the study are, Fenton, Ultraviolet, Ultraviolet/Hydrogen peroxide and heterogeneous photocatalysis methods. The initial and final concentrations of micropollutants were measured using LCMS/MS. Advanced oxidation processes were used to calculate the removal efficiencies. In addition to this, cost analysis was done to determine the optimum quantities of reagents and working conditions. Firstly, Fenton process was performed with 30 minutes reaction time by using different  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  concentrations at  $pH < 3.5$  and 99.9% removal efficiency was obtained for all micropollutants. Secondly, ultraviolet was applied to selected micropollutants with a reaction time of 30 minutes. As a result, diclofenac 90.03%, ibuprofen 85.62%, paracetamol 86.17%, carbamazepine 40.07% and triclosan 85.24% removal efficiencies were obtained. UV/ $H_2O_2$  process was performed with 30 minutes reaction time by using different  $H_2O_2$  and 99.9% removal efficiency was obtained for all micropollutants. Finally, UV/ $TiO_2$  process was performed with 60 minutes reaction time by using different  $TiO_2$  and 99.9% removal efficiency was obtained for all micropollutants. In addition, kinetic calculations were made only for UV, UV/ $H_2O_2$  and UV/ $TiO_2$  processes.

July 2019, 148 pages

Key Words: Wastewater, Advanced oxidation processes, LCMS/MS, Micropollutants, Sustainability

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik yaşantım boyunca değerli fikirleri ve yardımlarını benden esirgemeyen ve doktora tez çalışmam sırasında her zaman desteğini hissettiğim danışman hocam sayın Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana destek sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Rukiye AYDIN ve Uzm. Tolga BAHADIR'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Nilgün ÖZDEMİR, Arş. Gör. Cengiz Görkem DENGİZ başta olmak üzere bütün arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca desteğini sağlayan Ondokuz Mayıs Üniversitesi proje yönetim ofisi (PYO.MUH.1904.17.014) ve Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (KİTAM) kurumuna teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, hayatım boyunca benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve bana sonsuz sevgilerini veren canım annem Semra ÜSTÜN ve sevgili babam Ahmet ÜSTÜN'e ve değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez çalışmam süresince de desteği ve sabrı ile beni teşvik eden sevgili eşim Dr. Alparslan ODABAŞI'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019, Samsun

Sevde ÜSTÜN ODABAŞI

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	İ
ABSTRACT.....	İİ
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	İİİ
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	İV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	Vİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	Vİİİ
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. MİKROKİRLETİCİLER.....	4
2.1. Mikrokirleticilerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.1. Farmasötik kalıntılar.....	5
2.1.2. Endokrin bozucu kimyasallar.....	5
2.1.3. Kişisel bakım ürünleri.....	6
2.2. Mikrokirleticiler ve Sürdürülebilirlik.....	6
2.3. Mikrokirleticilerin Sucul Çevredeki Oluşumu.....	8
2.3.1. Mikrokirleticilerin atıksudaki durumu.....	9
2.3.2. Mikrokirleticilerin yüzey suyundaki durumu.....	11
2.3.3. Mikrokirleticilerin içme suyundaki durumu.....	12
2.3.4. Mikrokirleticilerin yeraltı suyundaki durumu.....	13
2.4. Mikrokirleticilerin Canlı Yaşamı Üzerine Etkileri.....	14
2.5. Steroid Olmayan Anti-inflamatuar İlaçlar.....	16
2.5.1. Diklofenak (DFC).....	16
2.5.2. İbuprofen (İBU).....	18
2.5.3. Parasetamol (PRC).....	18
2.6. Antiepileptikler.....	19
2.6.1. Karbamazepin (CBZ).....	19
2.7. Dezenfektanlar.....	21
2.7.1. Triklosan (TRC).....	21
2.8. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	23
2.8.1. Fenton prosesi.....	25

2.8.2. Ultraviyole (UV) .....	26
2.8.3. Heterojen fotokataliz prosesler .....	28
2.9. İleri Oksidasyon Prosesi Literatür Çalışmaları .....	30
3. MATERYAL VE METOT .....	34
3.1. Çalışmada Kullanılan Mikrokirleticiler ve Özellikleri .....	34
3.2. Çalışmada Kullanılan Musluk Suyunun Özellikleri .....	35
3.3. Analitik Yöntemler.....	36
3.4. Çalışmada Uygulanan Prosesler.....	41
3.4.1. Fenton prosesi .....	41
3.4.2. Ultraviyole (UV) prosesleri .....	42
3.4.3. Heterojen fotokataliz prosesler .....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	47
4.1. Fenton Prosesi ile Giderim Çalışmalarının İncelenmesi.....	47
4.1.1. Diklofenak (DFC) .....	47
4.1.2. İbuprofen (İBU) .....	50
4.1.3. Parasetamol (PRC).....	52
4.1.4. Karbamazepin (CBZ).....	54
4.1.5. Triklosan (TRC).....	56
4.2. Ultraviyole Prosesleri ile Giderim Çalışmalarının İncelenmesi.....	58
4.2.1. Diklofenak (DFC) .....	59
4.2.2. İbuprofen (İBU) .....	65
4.2.3. Parasetamol (PRC).....	72
4.2.4. Karbamazepin (CBZ).....	79
4.2.5. Triklosan (TRC).....	86
4.3. Heterojen Fotokataliz Prosesler ile Giderim Çalışmalarının İncelenmesi .....	93
4.3.1. Diklofenak (DFC) .....	93
4.3.2. İbuprofen (IBU) .....	95
4.3.3. Parasetamol (PRC).....	97
4.3.4. Karbamazepin (CBZ).....	99
4.3.5. Triklosan (TRC).....	101
4.4. Mikrokirleticilerin Kinetik Çalışması .....	103
4.4.1. Diklofenakın kinetik çalışmaları .....	104
4.4.2. İbuprofenin kinetik çalışmaları .....	105
4.4.3. Parasetamolün kinetik çalışması .....	106



4.4.4. Karbamazepinin kinetik çalışması .....	106
4.4.5. Triklosanın kinetik çalışması .....	107
4.5. Maliyet Analizi.....	108
4.5.1. Diklofenak (DFC) .....	108
4.5.2. İbuprofen (IBU) .....	108
4.5.3. Parasetamol (PRC).....	119
4.5.4. Karbamazepin (CBZ).....	121
4.5.5. Triklosan (TRC).....	123
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	126
KAYNAKLAR .....	130
ÖZGEÇMİŞ .....	148



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### SİMGELER

cm	Santimetre
dk	Dakika
FeSO <sub>4</sub>	Demirsülfat
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
krş	Kuruş
kWh	Kilovatsaat
L	Litre
mM	Milimolar
NaOH	Sodyum hidroksit
ng	Nanogram
m/z	Kütle/yük
nm	Nanometre
rpm	Dakikada devir
TiO <sub>2</sub>	Titanyum oksit
TL	Türk lirası
UV	Ultraviyole
µg	Mikrogram
µS	Mikrosiemens
°C	Santigrat derece
%	Yüzde

### KISALTMALAR

APCI	Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon
CBZ	Karbamazepin
DFC	Diklofenak
ESI	Elektrosprey İyonizasyon
IFAT	Uluslararası Alternatif Ticaret Federasyonu
İBU	İbuprofen
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
LCMS/MS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi/Kütle Spektrometresi
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Nicelik Limiti
PRC	Parasetamol
SNR	Gürültü Sinyali
TRC	Triklolan

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Mikrokirleticilerin çevresel ortamdaki dağılımı .....	9
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri .....	27
Şekil 2.3. TiO <sub>2</sub> basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması .....	29
Şekil 3.1. Diklofenak, ibuprofen ve karbamazepin kalibrasyon eğrisi .....	39
Şekil 3.2. Parasetamol ve triklosanın kalibrasyon eğrisi .....	40
Şekil 3.3. Fenton prosesi deney düzeneği .....	42
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan UV cihazı ve peristaltik pompa.....	43
Şekil 3.5. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> deney düzeneğinin şematik görünümü .....	45
Şekil 3.6. UV/TiO <sub>2</sub> deney düzeneğinin şematik görünümü.....	46
Şekil 4.1. Fenton prosesi ile diklofenak giderim verimi .....	49
Şekil 4.2. Fenton prosesi ile ibuprofen giderim verimi.....	51
Şekil 4.3. Fenton prosesi ile parasetamol giderim verimi.....	53
Şekil 4.4. Fenton prosesi ile karbamazepin giderim verimi.....	55
Şekil 4.5. Fenton prosesi ile triklosan giderim verimi .....	57
Şekil 4.6. Sadece UV prosesi ile diklofenak giderimi .....	59
Şekil 4.7. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile diklofenak giderimi.....	61
Şekil 4.8. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile diklofenak giderimi.....	62
Şekil 4.9. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile diklofenak giderimi.....	63
Şekil 4.10. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile diklofenak giderimi.....	64
Şekil 4.11. Sadece UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile diklofenak giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	65
Şekil 4.12. Sadece UV prosesi ile ibuprofen giderimi .....	66
Şekil 4.13. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi .....	67
Şekil 4.14. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi .....	68
Şekil 4.15. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi .....	69
Şekil 4.16. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi .....	70
Şekil 4.17. Sadece UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile ibuprofen giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	71
Şekil 4.18. Sadece UV prosesi ile parasetamol giderimi .....	73
Şekil 4.19. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile parasetamol giderimi.....	74

Şekil 4.20. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile parasetamol giderimi.....	75
Şekil 4.21. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile parasetamol giderimi.....	76
Şekil 4.22. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile parasetamol giderimi.....	77
Şekil 4.23. Sadece UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile parasetamolün giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	78
Şekil 4.24. Sadece UV prosesi ile karbamazepin giderimi .....	80
Şekil 4.25. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi.....	81
Şekil 4.26. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi.....	82
Şekil 4.27. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi.....	83
Şekil 4.28. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi.....	84
Şekil 4.29. Sadece UV ve UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile karbamazepin giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	85
Şekil 4.30. Sadece UV prosesi ile triklosan giderimi .....	87
Şekil 4.31. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile triklosan giderimi .....	88
Şekil 4.32. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile triklosan giderimi .....	89
Şekil 4.33. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile triklosan giderimi .....	90
Şekil 4.34. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile triklosan giderimi .....	91
Şekil 4.35. Sadece UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile triklosan giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	92
Şekil 4.36. Diklofenakın UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	94
Şekil 4.37. İbuprofenin UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması.	96
Şekil 4.38. Parasetamolün UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	98
Şekil 4.39. Karbamazepinin UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	100
Şekil 4.40. Triklosanın UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması	102

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerindeki durumu .....	10
Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan mikrokirleticilerin içme suyu arıtma tesisindeki durumu .....	13
Çizelge 2.3. Diklofenakın fizikokimyasal özellikleri .....	17
Çizelge 2.4. İbuprofenin fizikokimyasal özellikleri .....	18
Çizelge 2.5. Parasetamolün fizikokimyasal özellikleri .....	19
Çizelge 2.6. Karbamazepinin fizikokimyasal özellikleri .....	20
Çizelge 2.7. Triklosanın fizikokimyasal özellikleri .....	21
Çizelge 2.8. Asidik ortamlardaki bazı oksidanların standart redüksiyon potansiyelleri .....	23
Çizelge 2.9. Klasik İOP'lerinin sınıflandırılması .....	24
Çizelge 3.1. Samsun Atıksu Arıtma Tesisi izleme sonucu seçilen hedef kirleticiler ve konsantrasyonları .....	34
Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan cihazlar .....	35
Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan musluk suyu analiz sonuçları .....	36
Çizelge 3.4. Gradient Programı.....	37
Çizelge 3.5. Metot doğrulama değerleri.....	40
Çizelge 4.1. Fenton prosesi ile diklofenak gideriminde optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $H_2O_2$ :0,105 mM, pH<3,5, Başlangıç DFC derişimi:27,9 $\mu g/L$ ) .....	48
Çizelge 4.2. Fenton prosesi ile diklofenak gideriminde optimum $H_2O_2$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $Fe^{2+}$ :0,070 mM, pH<3,5, Başlangıç DFC derişimi:27,9 $\mu g/L$ ) .....	48
Çizelge 4.3. Fenton prosesi ile ibuprofen gideriminde optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $H_2O_2$ :0,105 mM, pH<3,5, Başlangıç İBU derişimi:28,8 $\mu g/L$ ) .....	50
Çizelge 4.4. Fenton prosesi ile ibuprofen gideriminde optimum $H_2O_2$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $Fe^{2+}$ :0,210 mM, pH<3,5, Başlangıç İBU derişimi:28,8 $\mu g/L$ ) .....	51

Çizelge 4.5. Fenton prosesi ile parasetamol gideriminde optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $H_2O_2$ :0,070 mM, pH<3,5, Başlangıç PRC derişimi:28,6 $\mu g/L$ ) .....	52
Çizelge 4.6. Fenton prosesi ile parasetamol gideriminde optimum $H_2O_2$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $Fe^{2+}$ :0,105 mM, pH<3,5, Başlangıç PRC derişimi:28,6 $\mu g/L$ ) .....	53
Çizelge 4.7. Fenton prosesi ile karbamazepin gideriminde optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $H_2O_2$ :0,140 mM, pH<3,5, Başlangıç CBZ derişimi:27,4 $\mu g/L$ ) .....	54
Çizelge 4.8. Fenton prosesi ile karbamazepin gideriminde optimum $H_2O_2$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $Fe^{2+}$ :0,280 mM, pH<3,5, Başlangıç CBZ derişimi:27,4 $\mu g/L$ ) .....	55
Çizelge 4.9. Fenton prosesi ile triklosan gideriminde optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $H_2O_2$ :0,140 mM, pH<3,5, Başlangıç TRC derişimi:23,8 $\mu g/L$ ) .....	56
Çizelge 4.10. Fenton prosesi ile triklosan gideriminde optimum $H_2O_2$ konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit $Fe^{2+}$ :0,210 mM, pH<3,5, Başlangıç TRC derişimi:23,8 $\mu g/L$ ) .....	57
Çizelge 4.11. Sadece UV prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 $\mu g/L$ ).....	59
Çizelge 4.12. UV/ $H_2O_2$ (0,035 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 $\mu g/L$ ) .....	60
Çizelge 4.13. UV/ $H_2O_2$ (0,070 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 $\mu g/L$ ) .....	61
Çizelge 4.14. UV/ $H_2O_2$ (0,105 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 $\mu g/L$ ) .....	62
Çizelge 4.15. UV/ $H_2O_2$ (0,140 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 $\mu g/L$ ) .....	63
Çizelge 4.16. Sadece UV prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 $\mu g/L$ ).....	66
Çizelge 4.17. UV/ $H_2O_2$ (0,035 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 $\mu g/L$ ) .....	67
Çizelge 4.18. UV/ $H_2O_2$ (0,070 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 $\mu g/L$ ) .....	68

Çizelge 4.19. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L) .....	69
Çizelge 4.20. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L) .....	70
Çizelge 4.21. Sadece UV prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L).....	72
Çizelge 4.22. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L) .....	73
Çizelge 4.23. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L) .....	75
Çizelge 4.24. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L) .....	76
Çizelge 4.25. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L) .....	77
Çizelge 4.26. Sadece UV prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L).....	79
Çizelge 4.27. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L).....	81
Çizelge 4.28. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L).....	82
Çizelge 4.29. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L).....	83
Çizelge 4.30. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L).....	84
Çizelge 4.31. Sadece UV prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L).....	86
Çizelge 4.32. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L) .....	87
Çizelge 4.33. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L) .....	88
Çizelge 4.34. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L) .....	90
Çizelge 4.35. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L) .....	91

Çizelge 4.36. Diklofenakın UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 27,3 µg/L).....	94
Çizelge 4.37. İbuprofenin UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç IBU derişimi: 29,2 µg/L).....	95
Çizelge 4.38. Parasetamolün UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 24 µg/L).....	97
Çizelge 4.39. Karbamazepinin UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 28 µg/L).....	99
Çizelge 4.40. Triklosanın UV/TiO <sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 30 µg/L).....	101
Çizelge 4.41. Diklofenakın UV, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve UV/TiO <sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları .....	105
Çizelge 4.42. İbuprofenin UV, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve UV/TiO <sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları .....	105
Çizelge 4.43. Parasetamolün UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve UV/TiO <sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları .....	106
Çizelge 4.44. Karbamazepinin UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve UV/TiO <sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.....	107
Çizelge 4.45. Triklosanın UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve UV/TiO <sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları .....	107
Çizelge 4.46. Diklofenak arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı .....	115
Çizelge 4.47. Diklofenak arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m <sup>3</sup> için).....	116
Çizelge 4.48. İbuprofen arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı.....	118
Çizelge 4.49. İbuprofen arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m <sup>3</sup> için).....	118
Çizelge 4.50. Parasetamol arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı.....	120
Çizelge 4.51. Parasetamol arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m <sup>3</sup> için).....	121
Çizelge 4.52. Karbamazepin arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı.....	122
Çizelge 4.53. Karbamazepin arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m <sup>3</sup> için) .....	123
Çizelge 4.54. Triklosan arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı .....	124



Çizelge 4.55. Triklosan arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m<sup>3</sup> için)..... 125



## 1. GİRİŞ

Dünya’da her geçen gün daha fazla insanın ihtiyaçlarının karşılanması sonucu oluşan mikrokirleticiler sebebiyle sucul çevre sürdürülebilirliğinin risk altında olduğu görülmektedir. Özellikle doğal çevrenin fiziki elemanlarından olan sucul çevreyi, insanoğlu farkına varmadan kirletmektedir. Bu durumun sonucunda doğal döngüsü bozulan sucul çevredeki canlılar tam olarak işlevlerini yerine getirememektedir. Son yıllarda, ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri, sucul ortamdaki kalıcı yapılarından dolayı öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır (Barbosa vd., 2016). 1990’lı yılların sonlarında ise farmasötik maddelerin durumu ile ilgili yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır (Petrović vd., 2003). İlaçlar ve kişisel bakım ürünleri tıbbi ve veterinerlik alanında, tedavi, korunma ve bakım amaçlı kullanılan ürünlerdir. Artan nüfusa paralel olarak bu ürünlerin kullanımında da artış olmaktadır. Bu kirleticiler çevrede  $\mu\text{g/L}$  ya da  $\text{ng/L}$  gibi düşük konsantrasyonlarda bulunmasından dolayı mikrokirletici olarak adlandırılmaktadır. Mikrokirleticiler, evsel atıksulardan, hastane atıksu deşarjlarından, düzensiz üretim yapan endüstrilerden ve atıksu arıtma tesislerinden sucul çevreye karışmaktadır (Mompelat vd., 2009).

Mikrokirleticiler sucul çevreye deşarjları sonucunda orijinal yapılarını ve konsantrasyonlarını koruyabilmekte veya değişime uğrayarak diğer aktif veya inaktif bileşiklere dönüşebilmektedir (Kim ve Zoh, 2016; Luo vd., 2014). Atıksu arıtma tesisleri genellikle organik maddelerin giderimi ve askıda katı maddelerin minimum deşarj standartlarının altına indirilmesi amacıyla dizayn edilmiştir (Lishman vd., 2006). Bu nedenle atıksu arıtma tesisine gelen mikrokirleticiler tam olarak giderilememekte ve bu şekilde alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Alıcı ortamdan yüzey sularına, yeraltı sularına ve hatta içme sularına karışabilmektedir. Günümüze kadar Avrupa ülkelerinin yaptığı çeşitli çalışmalarda 80’in üzerinde ilaç bileşimine rastlandığı belirtilmiştir (Heberer, 2002). Çoğu makalede mikrokirleticilerin ekotoksikolojik etkileri ve su ortamındaki durumları incelenmiştir. Bunun sonucunda balıklarda cinsiyet oranlarının değişimi, cinsiyet tersinimleri, gelişim geriliği, popülasyonun ve yumurtlama oranının azalması gibi bazı etkiler görülmüştür (Kabak, 2008). Mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerindeki durumu ve giderim mekanizması

hala tam olarak anlaşılammıştır. Ayrıca yasaların sert olmayışı ve yönetmeliklerin tam olmayışı nedeniyle etkili bir giderim yöntemi oluşturulamamıştır.

İleri oksidasyon prosesleri mikrokirleticilerin sucul ortamdan gideriminde etkili bir giderim metodu olarak karşımıza çıkmaktadır. İleri oksidasyon prosesi organik maddelerin parçalanması için seçici olmayan ve yüksek reaktif özelliğine sahip olan hidroksil radikallerinin üretimine dayanan bir prosestir (Kanakaraju vd., 2018). İleri oksidasyon prosesleri arasında en etkili olan prosesler ozon, suyun fotolizine dayanan hidrojen peroksit gibi serbest hidroksil radikallerine sahip olan proseslerdir (Klavarioti vd., 2009). Fizikokimyasal ve biyolojik proseslerle kıyaslandığında kirleticiyi başka bir faza geçirme veya tehlikeli çamur gibi başka bir kirletici oluşturmadan arıtım sağladığından dolayı çevresel açıdan dost bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çalışmanın ana amacı evsel ve endüstriyel atıksuların yeniden kullanımında mikrokirleticilerin varlığının tespiti ve kontrolüne yönelik teknolojik çözümlerin geliştirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda sürdürülebilirlik kapsamında mikrokirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile giderim verimlerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada steroid olmayan anti-inflamatuvar grubuna giren diklofenak, ibuprofen ve parasetamol ilaçları, anti-epileptik gruba giren karbamazepin ilacı ve dezenfeksiyon amacıyla kullanılan kişisel bakım ürünleri grubuna giren triklosan maddesinin giderimleri ultraviyole prosesler (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), heterojen fotokataliz prosesler (UV/TiO<sub>2</sub>) ve Fenton prosesleri (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) uygulanarak araştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı, mikrokirleticilerin gideriminde uygulanan prosesler için optimum çalışma koşullarının belirlenmesini ve mikrokirleticilerin giderimlerinin %99,9 verim ile gerçekleştirilmesini sağlamaktır. Çalışmada ayrıca ultraviyole, ultraviyole/hidrojen peroksit, ultraviyole/titanyum oksit prosesleri için zamana bağlı olarak kinetik çalışmalar yapılarak reaksiyon derecelerinin belirlenmesi ve maliyet analizlerinin yapılması da amaçlanmıştır.

Daha önce yapılan çalışmaların bir çoğunda yüksek konsantrasyonlara sahip mikrokirleticilerin atıksudan giderimi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ancak gerçekte atıksu arıtma tesislerinde mikrokirletici konsantrasyonları µg/L ve ng/L aralığında bulunmaktadır ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan çalışmalar gerçeği yansıtmamaktadır. Bu tez çalışmasında mikrokirletici konsantrasyonları düşük konsantrasyonlar seçilerek gerçekleştirildiği için diğer çalışmalara kıyasla literatürden

farklıdır. Ayrıca tez çalışması öncesi PYO.ÇEV.1901.16.001 numaralı proje kapsamında atıksu arıtma tesisinden bir yıl boyunca örnekler alınarak mikrokirleticilerin konsantrasyonları izlenmiş ve yaygın bulunan mikrokirleticilere göre hedef kirleticilerin seçimine karar verilmiştir. Bu nedenle çalışma diğer çalışmalardan özgün olup literatürdeki boşluğu doldurmaktadır.



## 2. MİKROKİRLLETİCİLER

Son yıllarda sucul ortamda eser miktarda bulunan mikrokirleticiler çevresel kaygının artmasına neden olarak çevresel ortamda sürdürülebilirliğin ilerlemesini engellemektedir. Bu nedenle mikrokirleticilerin sucul çevredeki akıbeti dünya çapında bir konu haline gelmiştir. Mikrokirleticiler, insan faaliyetlerinden kaynaklanan, toksik, dayanıklı ve biyoakümülyasyon özelliklerine sahip olan, çevre ve ekosisteme zarar veren organik veya mineral maddelere verilen addır. Bu maddelere mikrokirletici denilmesinin sebebi sucul ortamdaki konsantrasyonlarının oldukça düşük (ng/L veya µg/L) olmasıdır (Heberer, 2002; Jiang vd., 2013). Bu kirleticiler antropojenik ve doğal maddelerin genişleyen diziliminden oluşur. İlaçlar, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, pestisitler ve diğer tehlikeli birçok bileşik mikrokirletici kaynakları arasındadır (Luo vd., 2014).

Düşük konsantrasyonlarına rağmen bu kirleticilerin ekosisteme etkileri çok fazladır ve bu etkileri değerlendirmek ise oldukça zordur. Yönetmeliklerdeki esneklikler, gelişen teknolojiye paralel daha çok kimyasal madde kullanımı ve giderim metotlarının tam olarak bilinmemesi mikrokirleticilerin çevreye hızla yayılmasını sağlamıştır. Çevre ve sucul ekosistemde sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi için bu mikrokirleticilerin kontrol altına alınması gerekmektedir. Aksi takdirde sucul çevrede yaşayan canlılar üzerinde geri döndürülemez istenmeyen etkilere sebep olurlar. Bu etkilerden bazıları kısa süreli ve uzun süreli toksisite, cinsiyet oranlarının değişmesi, cinsiyet tersinimleri, populasyonun azalması, sucul organizmaların sinir sisteminde tahribat, alglerin fotosentezine etki, endokrin bozucu etkiler ve mikroorganizmaların antibiyotik direncini arttırıcı birçok olumsuz etkilerdir (FOEN, 2012; Kabak, 2008; Luo vd., 2014).

Mikrokirleticiler sucul çevreye çeşitli yollarla karışabilmektedir. Bu yolların başında atıksu arıtma tesisleri gelmektedir (Heberer, 2002; Ternes, 2002). Klasik atıksu arıtma tesisleri askıda katı maddelerin, parçalanabilir organik maddelerin ve nütrientlerin giderimi üzerine projelendirilmiştir (FOEN, 2012; Sönmez, 2015). Bu mikrokirleticilerden bazıları atıksu arıtma tesisinde giderilirken büyük çoğunluğu giderilememektedir. Potansiyel olarak çevreye zararlı olan bu maddeler biyolojik olarak parçalanamayıp, kolayca adsorbe edilemediği için giderimleri oldukça zordur

(Barbosa vd., 2016; Vymazal vd., 2017). Bu nedenle atık su arıtma tesisinde giderilemeyen bu kirleticiler alıcı ortama deşarj edilmektedir (Yang vd., 2017). Deşarj edilen mikrokirleticiler yüzey sularına, yeraltı sularına ve hatta içme sularına karışmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde toprak ve sedimanlarda da mikrokirletici birikimi olduğu tespit edilmiştir (Kalyva, 2017; Luo vd., 2014; Pfluger ve Dietrich, 2001). Sucul çevreye karışan bu mikrokirletiler kullanım durumlarına göre sınıflandırılmaktadır.

## **2.1. Mikrokirleticilerin Sınıflandırılması**

Farmasötik kalıntılar, endokrin bozucu kimyasallar ve kişisel bakım ürünleri mikrokirleticilerin genel kaynakları arasında yer almaktadır.

### **2.1.1. Farmasötik kalıntılar**

Farmasötikler insan ve hayvanlarda tedavi edilmesi, bir fonksiyonun düzeltilmesi ve hastalıklardan korunması amacıyla kullanılmaktadır (Kabak, 2008). Farmasötikler, aktif maddeler ve biyotransformasyon ürünleri içermesi nedeniyle, sucul çevrede birikerek çeşitli etkilere sebep olabilirler. Farmasötik maddelerin çeşitleri uygulama alanına göre sınıflandırılabilir. Antiepileptikler, antihistaminikler, antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçlar, betablokerlar, kolesterol ilaçları, sitostatik ilaçlar, sentetik steroidler, v.b. çeşitli araştırmalarla ekosistemde tespit edilen farmasötiklerdir (Ruhoy ve Daughton, 2008). Farmasötikler genel olarak biyolojik olarak aktif bileşikler olup suda kolay parçalanamayan ve bazen suda çözünebilen maddeler oldukları için doğal sularda ve alıcı ortamlarda kolaylıkla bulunabilirler (Jiang vd., 2013). Bu nedenle farmasötiklerin atıksu arıtma tesislerinde giderimi ve kimyasal konsantrasyonları oldukça önemlidir.

### **2.1.2. Endokrin bozucu kimyasallar**

Canlı bünyesine dışarıdan alınan, doğal veya endüstriyel kökenli olan endokrin bozucu kimyasallar, doğal hormonları taklit ederek normal sentezlenmelerini, fonksiyonlarını engelleyerek veya bu hormonları devre dışı bırakarak balıkların ve diğer sucul hayvanların endokrin sistemini etkileyen bileşiklerdir (İmren, 2011). Bu etkiler kümülatif olup, sonraki nesillerde ortaya çıkmaktadır ve ortaya çıkan bu etkilerin geri

dönüşü olmamaktadır. Endokrin bozucu kimyasallar doğum kontrol hapları, steroidler, temizlik maddeleri, endüstriyel kimyasallar, böcek ilaçları (herbisitler ve pestisitler), mantar ilaçları, tarım ilaçları (dikloro difenil trikloroethan, dieldrin, lindan, atrazin), evsel ve endüstriyel atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler, fitalat asit esterler, poliaromatik hidrokarbonlar, katı atık deponilerindeki yakma sistemlerinde oluşan poliklorlu dioksinler, bifeniller vb. maddelerden oluşmaktadır (Goldman vd., 2000; Tran vd., 2019).

### **2.1.3. Kişisel bakım ürünleri**

Kişisel bakım ürünleri, kişisel bakım amaçlı aktif ve inert maddeler içeren geniş bir bileşik grubunu temsil etmektedir. Bu maddelere parfümler, spreyleyler, deodorantlar, güneş koruyucuları, şampuanlar ve kozmetikler örnek olarak verilebilir (Orhon, 2014). Kişisel bakım ürünlerinin birçoğu, orijinal veya biyolojik formu değişmiş olarak atık suya deşarj edilir ve oradan da atık su arıtma tesislerine ulaşır. Atıksu arıtma tesislerine gelen bu maddeler ve yan ürünlerinin bir kısmı metabolize edilirken bir kısmı katı maddelere çamur olarak tutunmakta veya orjinal olarak bir değişikliğe uğramadan alıcı ortama deşarj edilmektedirler (Jiang vd., 2013). Kişisel bakım ürünlerinden antiseptik özelliğe sahip olan maddeler atıksu arıtma tesisinin biyolojik arıtma kısmında bulunan bakterilere karşı direnç sağladığı için buradaki işleyişi bozmaktadır. Ayrıca bu maddeler, sucul çevredeki canlıların hücrelerinde değişimine sebep olmaktadır (Foran vd., 2000).

### **2.2. Mikrokirleticiler ve Sürdürülebilirlik**

Sürdürülebilirlik kavramı genellikle belirsiz bir süre boyunca bir durum veya sürecin devam ettirilmesi durumudur. Sürdürülebilirlik, temelde ise ekoloji ve ekolojik sistemlerini, fonksiyonlarını, süreçlerini ve üretkenliğini gelecekte de devam ettirebilme yeteneğidir. Doğal kaynakların hızla tükenmesi ve dünya nüfusunun artması sonucu sürdürülebilirliğin sağlanması güçleşmektedir. Çünkü sürdürülebilirlik doğanın sunduğu imkânların aynı hızda kullanılması ile devam ettirilebilmektedir. Ayrıca, sürdürülebilirlik bugünkü neslin ihtiyaçlarını gelecek neslin ihtiyaç karşılama hakkını engellemeden ilerlemesi olarak tanımlanmaktadır (Yavuz, 2010).

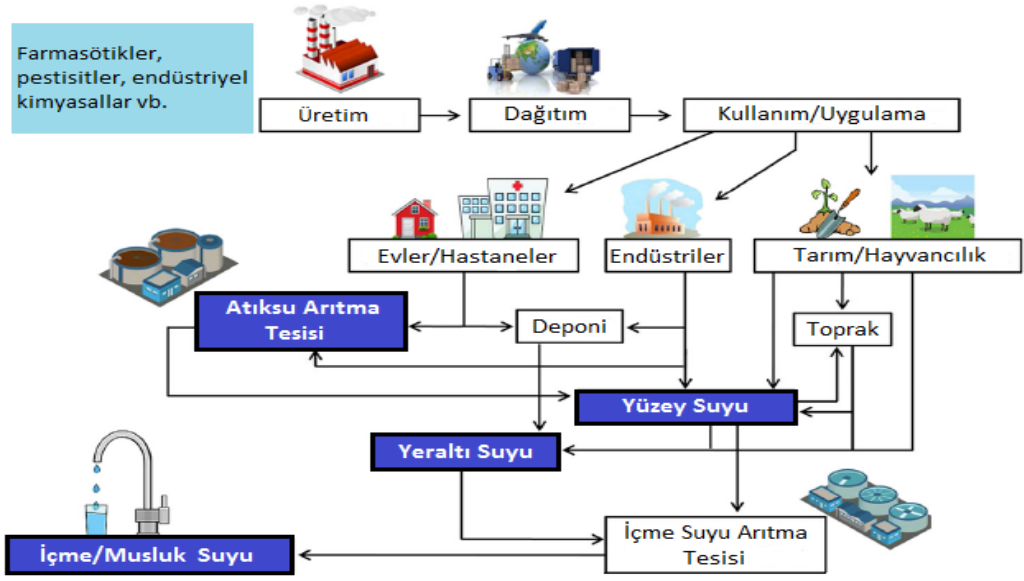
Su kaynaklarının yönetimi, sürdürülebilirliği ve su kalitesinin korunmasının sağlanması genel olarak atıksu arıtımına bağlıdır. Bununla birlikte son zamanlarda ortaya çıkan mikrokirletici gibi kirliliklerin atıksudan arıtımının yönetimi konusunda deneyimsizlikler mevcuttur (Metz ve Ingold, 2014). Mevcut sistemlerle giderilemeyen mikrokirleticiler sürekli olarak alıcı ortama deşarj edilerek sucul çevreye karışırlar. Mikrokirleticilerin atıksudan arıtımı için gerekli olan enerji ve maliyet sürekli olarak artmaktadır. Bunun en önemli sebebi mikrokirletici kaynaklarının nüfusa paralel olarak artış göstermesidir. Günümüzde aktif karbon, ozonlama, membran sistemler gibi ileri arıtım teknolojileri ile giderilebilen mikrokirleticilerin büyük ölçekte uygulamada sıkıntıları mevcuttur. Bunun en önemli nedeni, mikrokirleticilerin tamamının gideriminde net bir metot olmayışı ve mikrokirleticilerin zıt etkileşimlerinden dolayı her yöntemin giderim prosesi olarak kullanılamamasıdır. Bir diğer önemli nedeni ise maliyettir. Mikrokirleticilerin sürdürülebilirlik açısından ana problemi ise dünyaca kabul edilen bir yönetmeliğinin olmamasıdır. Bu yönetmelik ve kriterlerin oluşturulamamasının en önemli sebebi dördüncül bir arıtım basamağına ihtiyaç duyulmasıdır. Günümüzde klasik atıksu arıtma tesisleri üçüncül arıtma basamağına kadar giderim yapmaktadır. Dördüncül bir arıtma basamağı yapılması demek ciddi bir maliyet oluşması demektir. IFAT fuarında yapılan toplantıda Avrupa Birliği ülkeleri atıksu arıtma tesislerine ek bir arıtma (dördüncül bir basamak) yapılmasının kaçınılmaz olduğunu, ancak maddi olarak böyle bir sistemi tüm tesislere kurmalarının imkânsız olduğunu ve bunun için hazır olmadıklarını belirtmişlerdir (Anonymous, 2018). Avrupa Birliği mevzuatı Su Çerçeve Direktifi (2000/60/EC) ve Çevresel Kalite Standartları (2008/105/EC) kapsamında alıcı ortamda sağlanması gereken kalite kriterlerini içeren bir direktif yayınlanmıştır. Mikrokirleticilerin sucul çevredeki akıbetlerinin kısıtlanması ve sürdürülebilir sucul ortamın sağlanması amacıyla bu direktif oluşturulmuştur. Su Çerçeve Direktifi, öncelikli maddeler ve spesifik kirleticiler için alıcı ortam standartlarının belirlenmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda, AB izleme listesi (Watch List) 2015/495/EU, spesifik kirleticiler ve öncelikli maddeler ile ilgili bir liste hazırlamıştır (Sousa vd., 2018). Öte yandan ülkemizde de mikrokirletici kontrolü hedefine yönelik olarak, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, çalışmalar yürütmektedir. Ülkemizde Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (RG:28483,30.11.12) ve Yüzeysel Sular ve Yeraltı Sularının İzlenmesine Dair Yönetmelik (RG:28910,11.02.2014) ile AB mevzuatının su kalitesi ve sınıflandırılması kısımları büyük ölçüde mevzuata aktarılmıştır. Bu bilgiler ışığında



sucul ortamdaki canlıların yaşamlarının sürdürülebilirliğinin devam edebilmesi için mikrokirleticiler ve metabolitlerinin arıtım tekniklerinin kısa sürede geliştirilmesi, bu kirleticilerin farklı arıtma proseslerindeki akıbetlerinin araştırılması, bu kapsamda teknolojik çözümlerin az maliyetle üretilmesi amaçlanmaktadır. Su ve Çerçeve Direktifi'ne uyum kapsamında, bu çalışmaların devam ettirilmesi, bu kirleticilerin sürekli olarak izlenmesi, alıcı ortamdaki düzeylerinin belirlenmesi ve sürdürülebilirliğin sağlanması amaçlanmaktadır.

### **2.3. Mikrokirleticilerin Sucul Çevredeki Oluşumu**

Evlerde ve hastanelerde kullanılan tıbbi ilaçlar, hormonlar ve kişisel bakım ürünleri vücuda alınıp kullanıldıktan sonra, idrar, dışkı ve duşlarla yıkanması sonucu metabolit ya da hammadde olarak atılarak kanalizasyon sistemine deşarj edilirler. Buradan da atıksu arıtma tesislerine ulaşırlar. Hastaneler ve evlerde kullanılan ilaçların yanı sıra hiç kullanılmadan da doğrudan çöplere atılabilirler. Çöpe atılan bu ilaçlar deponi tesislerinde sızıntı suyuna karışarak sucul sisteme dağılırlar. Diğer bir mikrokirletici kaynağı ise veterinerlik uygulamalarında kullanılan ürünlerdir. Bu ürünler hayvanların dışkılarından elde edilen gübreleme sonucunda toprağa sızarak yeraltı suyuna karışabilirler. Endüstrilerden kaynaklanan mikrokirleticiler kanalizasyona deşarj edilerek atıksu arıtma tesislerine ulaşırlar. Atıksu arıtma tesisleri, genel olarak azot, fosfor gibi nütrientlerin giderimi üzerine dizayn edildiği için mikrokirleticilerin giderimi için etkili değildirler. Atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderimi olmayan bu kirleticiler alıcı ortama deşarj edilerek akarsulara, göllere, denizlere ulaşırlar ve oradan da yeraltısularına ve hatta içme sularına karışarak su kaynaklarının kirlenmesine neden olurlar. (Caliman ve Gavrilescu, 2009; Jiang vd., 2013; Kim ve Zoh, 2016). Şekil 2.1'de mikrokirleticilerin çevresel ortamdaki dağılımları görülmektedir.



Şekil 2.1. Mikroirleticilerin çevresel ortamdaki dağılımı (Barbosa vd., 2016)

### 2.3.1. Mikroirleticilerin atıksudaki durumu

Atıksu arıtma tesisleri mikroirleticilerin yüzeY suyuna karışmasındaki birincil adım olarak görölmektedir (Migowska vd., 2012). İleri arıtım prosesi olmayan atıksu arıtma tesislerinde mikroirletici giderimleri çok zordur (Heberer, 2002). Bunun en önemli nedeni zaten her biri giderimi zor ve kalıcı kirleticidir ve bunların bazıları değişmeden atıksu arıtma tesisine deşarj edilirken bazıısı ise metabolitlerine ayrılarak atıksu arıtma tesisine ulaşırlar ve tüm bu bileşikler kendi içlerinde de kompleks bileşikler oluşturarak arıtımı daha zor olan maddelere dönüşürler. Bu nedenle bir mikroirletici için işe yarayan giderim metodu diğer mikroirletici için işe yaramamaktadır. Bu zorluklar yüzünden günümüzde halen mikroirleticiler için tek bir giderim metodu belirlenememiştir. Çizelge 2.1’de mikroirleticilerin atıksu arıtma tesislerindeki durumları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerindeki durumu

<b>Mikrokirletici</b>	<b>Giriş (µg/L)</b>	<b>Çıkış (µg/L)</b>	<b>Verim (%)</b>	<b>Yer</b>	<b>Kaynak</b>
<b>İbuprofen</b>	0,066	0,0013	98,03	Fransa	(Vulliet ve Cren-Olivé, 2011)
	0,28	0,11	60,71	Polonya	(Migowska vd., 2012)
	936	8,20	99,12	İspanya	(Santos vd., 2009)
	237	48,6	79,49	Çin	(Q Sun vd., 2014)
	2,265	0,040	98,23	Kore	(Behera vd., 2011)
<b>Diklofenak</b>	21	0,006	99,97	A.B.D.	(Yu vd., 2011)
	0,46	0,12	73,9	Polonya	(Migowska vd., 2012)
	3,2	BDL	>99,9	A.B.D.	(Yu vd., 2011)
	6,21	0,183	97,05	Çin	(Bo vd., 2015)
	0,380	0,132	62,2	Türkiye	(Özdemir, 2015)
<b>Parasetamol</b>	0,131	0,024	81,4	Kore	(Behera vd., 2011)
	6,17	2,02	67,2	İspanya	(Santos vd., 2009)
	7,460	0,010	99,9	Kore	(Behera vd., 2011)
	99,6	90,5	9,1	Suudi Arabistan	(Shraim vd., 2017)
	2,964	BDL	>99	Çin	(Q Sun vd., 2014)
<b>Karbamazepin</b>	BDL	BDL	-	Polonya	(Migowska vd., 2012)
	77	0,18	99,7	A.B.D.	(Yu vd., 2011)
	2,452	0,305	87,5	Yunanistan	(Papageorgiou vd., 2016)
	0,072	0,055	23	Kore	(Behera vd., 2011)
	0,48	0,56	-	İspanya	(Santos vd., 2009)
<b>Triklosan</b>	0,350	0,720	-	Finlandiya	(Vieno vd., 2007)
	0,033	0,008	75	Fransa	(Vulliet ve Cren-Olivé, 2011)
	1,230	0,100	92	İsrail	(Dotan vd., 2016)
	0,547	0,112	79,6	Kore	(Behera vd., 2011)
	4,7	0,07	98,5	A.B.D.	(Heidler ve Halden, 2007)
	1,2	0,057	95,2	Almanya	(Bester, 2003)
	1,8	0,2	88,9	İspanya	(Gómez vd., 2007)

Yapılan çalışmalar incelendiğinde parasetamol ve ibuprofen mikrokirleticilerinin atıksu arıtma tesislerindeki giderimlerinin çok kolay olduğu görülmektedir. Parasetamolün biyolojik parçalanmasının biyolojik arıtım aşamasında hızlı olduğu bilinmektedir. Clara vd. (2005), atıksu arıtma tesisindeki biyolojik arıtma sırasında ibuprofen konsantrasyonunda %99 oranında bir azalma olduğunu bildirmiştir. Ancak karbamazepin ve diklofenak mikrokirleticilerinin giderimleri için aynı durum söz konusu değildir. Karbamazepinin giderim veriminin düşük olmasının sebebi kalıcı özellikleri ve sudaki çözülebilir yapısı ile açıklanmaktadır. Aktif çamur ( $K_d$ ) ve yalancı birinci derece bozunma hızı sabiti ( $K_{bio}$ ) değeri üzerindeki düşük emilim sabiti, karbamazepinin adsorpsiyonu ve biyodegradasyonunun düşük olduğunu göstermiştir. Kosma vd. (2010), insanlarda çok yüksek bir dereceye kadar metabolize olan ve 2,47'lik bir  $\log K_{ow}$  değerine sahip olan karbamazepinin göreceli olarak arıtım aşamasında giderilmediği ve hatta bazen giriş konsantrasyonundan daha yüksek atıksu çıkış konsantrasyonlarına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Diklofenak atıksu arıtma tesislerinde düşük giderim verimine sahip olan mikrokirleticilerdendir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, diklofenakın genellikle %20-80 giderim verimlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Zhang vd., 2008). Diklofenak pKa değerinin 4,15 olması nedeniyle sıvı fazda bulunma eğilimi taşımaktadır. Genel olarak klasik atıksu arıtma tesislerinde diklofenakın karmaşık matrisinden dolayı akıbetinin belirlenmemesi sonucu düşük arıtım verimleri elde edilmiştir (Özdemir, 2015). Bazı çalışmalarda diklofenakın aktif çamur sistemi ile arıtıma karşı direnç gösterdiği belirtilmiştir (Buser, 1998). Triklosan maddesi, atıksu arıtma tesislerinin biyolojik arıtım kısmında bulunan bakteriler üzerinde inhibisyon etkisi yaptığı için atıksu arıtma tesislerinde orta düzeyde giderildiği belirtilmektedir (Sun vd., 2014).

### **2.3.2. Mikrokirleticilerin yüzey suyundaki durumu**

Yüzeysel sulara mikrokirletici karışmasının en önemli basamağı atıksu arıtma tesisi çıkış suları deşarjlarından kaynaklanmaktadır (Yang vd., 2017). Çin'de yapılan bir çalışmada nehirlerden su örnekleri toplanarak 36 mikrokirletici çeşidi incelenmiştir. Bunlardan 28 tanesine yüzey suyunda rastlanmış ve bu kirleticilerden en yüksek konsantrasyonlarda olanları ise sülfadimetoksin (164 ng/L), sülpirid (77,3 ng/L) ve atenolol (52,9 ng/L) olarak tespit edilmiştir (Wang vd., 2015). Spongberg vd. (2011) yılında Kosta Rika'da yaptıkları bir çalışmada 86 adet yüzey suyundan örnekler alarak

34 farklı mikrokirletici çeşidini incelemişlerdir. Yüzey suyunda en fazla saptanan mikrokirleticiler ise antibiyotik gruplarından doksisisiklin (%77) ve sülfadimetoksin (%43); steroid olmayan anti-inflamatuvar grubundan aspirin (salisilik asit) (%41); dezenfektan olarak ise triklosan (%34)'dır. Ayrıca yüzeysel sulardan alınan örneklerde en yüksek konsantrasyona sahip olan steroid olmayan anti-inflamatuvar grubundan ilaçları ise ibuprofen (37 µg/L) ve parasetamol (13 µg/L) olarak tespit etmişlerdir (Spongberg vd., 2011). Yapılan çalışmalar incelendiğinde yüzeysel sularda karbamazepinin çok yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu ve nehirlerdeki kalıcı kirlilik kaynaklarının izlenmesi için kullanıldığı görülmektedir (Yang vd., 2017). Kim vd. (2007) Güney Kore'de yaptıkları bir çalışmada karbamazepin konsantrasyonun yüzeysel sularda çok yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu (yaklaşık olarak >%80 sıklıkta) tespit etmişlerdir. Yine Hernando vd. (2006) ve Ashton vd. (2004) karbamazepinin yüzeysel sularda ng/L-µg/L aralığında yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu tespit etmişlerdir.

### **2.3.3. Mikrokirleticilerin içme suyundaki durumu**

Mikrokirleticilerin içme suyunda bulunması ile ilgili yapılan çalışmalar atıksular ile karşılaştırıldığında oldukça az sayıdadır. Bunun en önemli sebebi içme suyunda bulunan mikrokirleticilerin ng/L veya daha düşük konsantrasyonlara sahip olması nedeniyle tespit edilmesinin zor olmasıdır (Mompelat vd., 2009). Ancak günümüzde ilerleyen teknoloji sayesinde çok düşük konsantrasyonlarda dahi hassas tespit sınırına sahip ölçüm aletleri mevcuttur.

Yeraltı suları ve içme suları fiziksel olarak birbiri ile yakından bağlantılıdır. Bu bileşenlerden birinin kirlenmesi diğ erinin de kirlenmesine sebep olmaktadır. Örneğin hayvancılık ve tarımsal uygulamalar sonucu topraktan yeraltı suyuna sızan mikrokirleticiler yeraltı suyunun ve dolayısıyla içme suyunun kirlenmesine sebep olurlar. Arıtılmış atıksuyun yeniden kullanımı veya yüzey suyuna deş arjı sonucunda da yeraltı suları kirlenmekte ve içme sularına karışabilmektedir (Jux vd., 2002). Stackelberg vd. (2007) klasik bir içme suyu arıtma tesisinde (durulama/filtrasyon/dezenfeksiyon) %98 oranında parasetamol ve %85 oranında karbamazepin giderimi olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara bakıldığında içme suyu arıtma tesislerinde tam olarak giderim yapılamadığı görülmektedir. Çizelge

2.2’de içme suyu arıtma tesislerinde bulunan hedef mikrokirleticiler ile ilgili çalışmalar derlenmiştir.

Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan mikrokirleticilerin içme suyu arıtma tesisindeki durumu

<b>Mikrokirletici</b>	<b>Maksimum konsantrasyon (ng/L)</b>	<b>Yer</b>	<b>Kaynak</b>
<b>Diklofenak</b>	58	İspanya	(Azzouz ve Ballesteros, 2013)
	2,5	Fransa	(Togola ve Budzinski, 2008)
<b>İbuprofen</b>	35	Almanya	(Heberer vd., 2004)
	3	Almanya	(Stumpf vd., 1996)
	0,6	Fransa	(Togola ve Budzinski, 2008)
<b>Karbamazepin</b>	8,5	Finlandiya	(Vieno vd., 2005)
	1350	Amerika	(Loraine ve Pettigrove, 2006)
	24	Kanada	(Ontario Ministry of the Environment, 2006)
	258	Amerika	(Stackelberg vd., 2007)
	43,2	Fransa	(Togola ve Budzinski, 2008)
<b>Parasetamol</b>	46	İspanya	(Azzouz ve Ballesteros, 2013)
	54	İspanya	(Huerta-Fontela vd., 2011)
	37,1	Çin	(Lin vd., 2016)
	60	Almanya	(Heberer vd., 2004)
	210,1	Fransa	(Togola ve Budzinski, 2008)
<b>Triklosan</b>	15	İspanya	(Azzouz ve Ballesteros, 2013)
	37,1	Çin	(Lin vd., 2016)
	734	Amerika	(Loraine ve Pettigrove, 2006)

#### 2.3.4. Mikrokirleticilerin yeraltı suyundaki durumu

Mikrokirleticilerle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; yüzey suyuna kıyasla, yeraltı suyunun daha az kirlendiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, yeraltı suyundaki

mikrokirleticilerin varlığı daha az vurgulanmaktadır. Yeraltı suyundaki mikrokirleticilerin kirlilik kaynağı temel olarak depolama sahalarındaki sızıntı sularının sızması, yüzey suyu ve yeraltı suyu etkileşimleri, tarımsal uygulamalar sonucu oluşan sızmalardan ve foseptik ve kanalizasyon tesislerinde sızmalar sonucu oluşmaktadır (Lapworth vd., 2012). Fransa’da yeraltı suyu kuyularından alınan örneklerde 211 ng/L parasetamol konsantrasyonuna rastlanmıştır (Rabiet vd., 2006). Yine Almanya’da yapılan bir çalışmada ise yeraltı suyundan 5 m ile 10 m derinliklerde alınan örneklerde 465 ng/L’ye kadar karbamazepin konsantrasyonuna rastlamışlardır (Heberer vd., 2004).

#### **2.4. Mikrokirleticilerin Canlı Yaşamı Üzerine Etkileri**

Sucul çevreye karışan mikrokirleticiler, çevre ve insan sağlığına olan etkileri nedeniyle endişe yaratmaktadır. Mikrokirleticiler atıksu arıtma tesislerinde tam olarak arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmekte oradan da nehirlere, göllere ve yeraltı suyuna karışmaktadır. Mikrokirleticilerin sucul çevrede bulunan canlılara olumsuz etkileri bulunmakta ve insanlarda ise bilinmeyen uzun süreli etkilere sebep olmaktadır (Yang vd., 2017). Bu etkilerden bazıları, cinsiyet oranlarının değişmesi, cinsiyet tersinimleri, popülasyonların azalması, yumurtlama ve canlı kalma oranlarının azalmasıdır (Kabak, 2008). Diklofenak antiinflamatuvar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut etkiye sahip kimyasal olması nedeniyle çevresel risk açısından büyük önem taşımaktadır (Kümmerer, 2010).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde diklofenakın böbrek ve sindirim sistemi dokuları üzerinde zararlı etkilere neden olduğu tespit edilmiştir (Özdemir, 2015; Sarı, 2013). Asya’da kazara diklofenağa maruz kalan akbabaların böbrek yetmezliği sonucunda ölümlerinin gerçekleştiği bildirilmiştir (EEA, 2010; Naidoo ve Swan, 2009). Yine sucul sistemde diklofenak konsantrasyonuna maruz kalan sucul mikroorganizmaların kas, böbrek ve akciğer dokularında değişimlerin gözleendiği, balıklarda ise yumurtlama süresinde gecikmeler ve başarısızlıkların oluştuğu ve alglerde ise çoğalmalarının inhibisyona uğradığı yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (DeLorenzo ve Fleming, 2008; Lee vd., 2011; Sarı, 2013).

Parasetamolün hem hayvan hem de insanlar üzerindeki toksisiteleri geniş bir şekilde belgelenmiştir (Antunes vd., 2013). Sucul ortamda bulunan canlılar yüksek filtrasyon kapasitesine sahip olup onları metabolize edebilme yetenekleri zayıftır. Bu

nedenle parasetamol gibi bileşiklere karşı savunmasız hale gelmektedirler. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, parasetamolün balıkların embriyonik gelişimine, üremesi, büyümesi, davranışı, hayatta kalma ve endokrin sistemi işleyişine müdahalede bulunduğu görülmektedir (Minnesota Department of Health, 2011). Parasetamolün olumsuz etkileri temel olarak, genetik materyal bozukluğu, hücre zarındaki lipitleri okside eden ve sonuçta hücre ölümü ile sonuçlanan toksik etkilere neden olmasıdır (Brandão vd., 2011).

İbuprofen sürekli olarak insan faaliyetleri sonucu çevreye salınan bir ilaçtır. Çevrede bulunma risklerinin tam olarak bilinmeyişinin yanında yüksek derişimlerde yüzey sularında bulunmaları canlı yaşamı üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Sucul canlılara ibuprofenin nasıl etki ettiğine dair birçok çalışma yapılmıştır. Schwaiger vd. (2004) yaptıkları çalışmada ibuprofene maruz kalmanın balık solungaç ve böbrekleri üzerinde mikroskobik anatomik değişikliklere neden olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca vücutta emildikten sonra endokrin bozucu kimyasallar gibi davranarak hormonları taklit etmekte ve vücudun normal işleyişini bozmaktadır. Yüksek ibuprofen konsantrasyonunun Japon Medaka balık türlerinin yumurtlama sistemine etki ederek daha az sıklıkta yumurtladıkları ya da daha fazla yumurta üretimine neden olduğu görülmüştür (Moynan ve Welsh, 2012). İnsanlarda ise ibuprofenin uzun süreli kullanımında gastrointestinal, kardiyovasküler, böbrek ve beyin sisteminin etkilenebildiği görülmüştür (Kristensen vd., 2018).

Triklosanın etkileri incelendiğinde ise, insanlarda, triklosan gastrointestinal sistemden hızla ve tamamen emilirken, dermal olarak daha düşük bir oran ile emilmektedir. Triklosan insan kanında, plazmada ve sütte bulunmuştur. Bazı çalışmalarda triklosanın biyolojik olarak birikimi olduğu ve endokrin sisteminin bozulmasına sebep olduğu, cilt tahrişine, alerji duyarlılığına ve ayrıca su ve karasal çevreye karşı diğer ekolojik sistemlerde toksisitelere neden olduğu tespit edilmiştir (Öztamer, 2016). Foran vd. (2000) yaptıkları bir çalışmada triklosanın balıklarda yüzgeç uzunluğunda ve cinsiyet oranlarında değişikliklere neden olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca Triklosanın hayvanlarda tiroit sistemini bozduğu belirtilmiştir. Crofton vd. (2007) yaptığı çalışmada triklosanın sığınların dolaşım sistemindeki tiroksin konsantrasyonunu azalttığını bildirmişlerdir. Rauty ve Angus (2010) yaptıkları çalışmada triklosana maruz kalan balıkların sperm sayısında azalma olduğunu tespit etmişlerdir.



Karbamazepin, hem lipfilik hem de hidrofilik eğilimleri ifade etmesine rağmen, membranları kolayca geçebilse de lipofilik olarak tanımlanmaktadır. Karbamazepin yüzey sularına karıştıktan sonra sucul canlıların hedef alıcıları insanlarınkine benzer yapıda ise biyolojik etkileri olabilmektedir. Karbamazepin, kısa vadede omurgasız canlılara ve balıklara etki etmektedir. Uzun vadede ise sırasıyla omurgasızlar, balıklar, su bitkileri ve alglere etki etmektedir. Karbamazepinin en fazla etki ettiği canlı türü omurgasız canlılardır (Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 2018).  $\text{Log}_{\text{Kow}}$  değeri 2,45 olan karbamazepin, yüzeysel suların sedimanlarında ve atıksu arıtma tesislerinin çamur kısımlarında tutunmaktadır (Oetken vd., 2005). Pfluger ve Dietrich (2001) yaptıkları akut testler sonucunda karbamazepinin zebra balıkları, amfibiler ve daphneler üzerinde orta derecede toksisiteye neden olduğunu belirlemişlerdir. Yine Ferrari vd. (2003) tarafından *D. Magna* üzerine yapılan akut ve kronik toksisite testleri incelendiğinde karbamazepinin akut toksisite testlerinde sınırlı etkilere sebep olurken, kronik testlerde akut testlere göre daha büyük toksisiteye neden olduğunu tespit etmişlerdir (Zhang vd., 2008).

Çalışmada steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlardan diklofenak, ibuprofen ve parasetamol, anti epileptik ilaçlardan karbamazepin ve dezenfektan madde olan triklosanın kimyasal yapıları, çevresel akıbetleri ve canlı yaşamına etkileri incelenmiştir.

## **2.5. Steroid Olmayan Anti-inflamatuar İlaçlar**

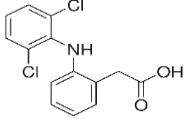
Steroid olmayan anti-inflamatuar ilaçlar, kısaca NSAİ ilaçlar, analjezik (ağrı kesici), antipiretik (ateş düşürücü) ve anti-inflamatuar (inflamasyon azaltıcı) etkileri nedeniyle ilaç sektöründe kullanılan ana ilaçlardır (Gündoğdu, 2009). Steroid olmayan anti-inflamatuar ilaçlar genellikle ağrı ve inflamasyonun olduğu yerdeki akut ve kronik durumun tedavisinde kullanılmaktadır (Erden, 2016). Steroid olmayan anti-inflamatuar ilaçlardan en yaygın olarak kullanılanlar, parasetamol, ibuprofen ve diklofenaktır (Heberer, 2002; Kim ve Zoh, 2016).

### **2.5.1. Diklofenak (DFC)**

Diklofenak, 2-[(2,6-diklorofenil)amino]fenilasetik asit, suda çözülebilen (polar) ve kalıcı yapıya sahip steroid olmayan anti-inflamatuar bir ilaçtır (Bartels ve von

Tümping, 2007). Diklofenak piyasada sodyum ve potasyum tuzları halinde bulunmaktadır (Özdemir, 2015). Diklofenakın fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.  $K_{ow}$  değeri, organik bileşiklerin hidrofobiklik veya hidrofiliklik açısından sorpsiyon potansiyelini gösterir. Güçlü hidrofobik özelliğe sahip olan organik kirleticiler su içerisinden büyük ölçüde (>%85) giderilirken, hidrofilik özelliğe sahip olan kirleticilerin giderimi ise oldukça düşüktür (<%20) (Sui vd., 2010). Diklofenak  $K_{ow}$  ve pKa değerinin düşük olması nedeniyle sulu fazda kalma eğilimi gösterir (Jones vd., 2005; Stevens-Garmon vd., 2011). Bu nedenle diklofenakın sudan giderimi oldukça zordur. Antienflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut toksisiteye sahip kimyasalın diklofenak olduğu belirtilmiştir (Kümmerer, 2010). AB izleme listesinde son on yıl boyunca en çok çalışılan 2. maddenin diklofenak olduğu bildirilmiştir (Barbosa vd., 2016). Diklofenakın biyolojik olarak parçalanabilirliği çok düşüktür ve klasik atık su arıtma tesislerinde tam olarak giderilememektedir. Atıksu arıtma tesisinden diklofenakın giderim verimi %0-80 arasında değişmektedir. Bu nedenle sucül çevreye kolayca dağılarak yüzey suyu, yeraltı suyu ve içme sularına karışmaktadır (Mavragani vd., 2016).

Çizelge 2.3. Diklofenakın fizikokimyasal özellikleri (Ternes ve Joss, 2006; Zhang vd., 2008)

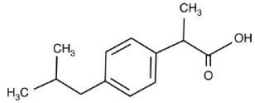
<b>Özellikleri</b>	
CAS numarası	015307-86-5
Kullanım	Analjezik, anti-inflamatuar
Molekül Formülü	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	296,16 g/mol
Log $K_{ow}$	0,7-4,5 (pH’a bağlı)
pKa	4,15
Sudaki Çözünürlük	2,37 mg/L (25 °C)
Henry Sabiti	$4,37 \times 10^{-12}$ atm·m <sup>3</sup> /mol (25 °C)

Diklofenak vücuda alındıktan sonra sadece %15’i değişmeden salınır, diğer kısımları ise 3 ve 4 hidroksi diklofenağa dönüşür (Sarı, 2013). Diklofenak çoğunlukla, insanlarda hidroksile ve metoksile edilmiş türevlerine metabolize edilir ve daha çok glukoronidler ile birleştirilir. Bu metabolitler 4’-OH-DFC, 3’-OH-DCF, 5’-OH-DCF, 4’-5-diOH-DCF ve 3’-OH-4’metoksi diklofenak’tır (Stülten vd., 2008).

### 2.5.2. İbuprofen (İBU)

İbuprofen, [3-2(metilpropil)fenil]propiyonik asit, analjezik, antipiretik ve anti-inflamatuar özelliklere sahip olan ve sıklıkla kullanılan bir steroid olmayan anti-inflamatuar ilaçtır (Thokchom vd., 2015). İbuprofen vücuda alınıp sindirildikten sonra metabolitlerine dönüşür. İbuprofenin birincil metabolitleri karboksi-İBU ve hidroksil-İBU'den oluşur (Buser vd., 1999; Heberer, 2002). Winkler vd. (2001) hidroksil-İBU'nun arıtımının ibuprofen ve karboksi-İBU'ya göre daha inatçı olduğunu belirtmişlerdir. Henry sabiti ve su oktanol katsayısı ( $K_{ow}$ ) ile bileşiğin uçuculuğu (atıksu arıtma çamurunda tutunma) arasında bir ilişki vardır. Henry sabiti  $<10^{-4}$  ve Henry sabiti/ $K_{ow} <10^{-9}$  ise o bileşiğin uçuculuğunun düşük olduğu bilinmektedir. Eğer bir bileşiğin  $\log K_{ow} < 2,5$  ise bu bileşiğin arıtım çamurunda tutunma oranının zayıf olduğu bilinmektedir (Rogers, 1996). Bu nedenle fizikokimyasal özellikler ilacın atıksudan arıtımında çok önemlidir. İbuprofenin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir. Çizelge 2.4'e göre ibuprofenin uçuculuğu düşük ve atıksu arıtma çamurunda tutunması zayıftır.

Çizelge 2.4. İbuprofenin fizikokimyasal özellikleri (Scheytt vd., 2005)

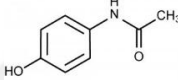
Özellikleri	
CAS numarası	15687-27-1
Kullanım	Analjezik, antipiretik, anti-inflamatuar
Molekül Formülü	$C_{13}H_{18}O_2$
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	206,3 g/mol
$\log K_{ow}$	3,97
pKa	4,91
Sudaki Çözünürlük	21 mg/L (25°C)
Henry Sabiti	$1,5 \times 10^{-7}$ atm-m <sup>3</sup> /mol (25°C)

### 2.5.3. Parasetamol (PRC)

Parasetamol, N-(4hikroksifenil)etanamid, ya da asetaminofen, analjezik ve antipiretik özelliğe sahip yan etkisinin az olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan steroid olmayan anti-inflamatuar ilaçtır. Parasetamol ağızdan alındığında gastrointestinal sistemde hızla emilir ve karaciğerde %90 oranında metabolize edilir. Plazmada yarı

ömrü ise 1-4 saat arasındadır. Parasetamolün %1-3 oranında değişmeden idrarla atılımı gerçekleşir (Keskin, 2009). Parasetamol doygun çözeltilerde asidik özellik gösterir ve aseton, metanol, etanol ve suda iyi çözünmektedir (Dalgıç, 2013). Parasetamolün en yaygın metabolitleri APAP-S asetaminofen sülfonat, APAP-G, asetaminofen-glukorodirat ve N-asetil-p-benzokinon'dur (Ben-Shachar vd., 2012). Parasetamolün Çizelge 2.5'te fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Parasetamolün fizikokimyasal özellikleri (Dalgıç, 2013)

<b>Özellikleri</b>	
CAS numarası	103-90-2
Kullanım	Analjezik, antipiretik
Molekül Formülü	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	151,2 g/mol
LogK <sub>ow</sub>	0,46
pKa	9,71
Sudaki Çözünürlük	14 mg/ml (20°C)
Henry Sabiti	5x10 <sup>-9</sup> atm·m <sup>3</sup> /mol (25°C)

## 2.6. Antiepileptikler

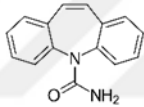
Antiepileptik ilaçlar, epilepsi gibi öngörülmeleyen nöbetlerin tekrarlanması sonucu oluşan kronik bozuklukları önlemek amacıyla kullanılır. Antiepileptik ilaçların etki etmesi için, plazma proteinine bağlanmaması, emiliminin taşıyıcıya bağlı olarak gerçekleşmemesi, metabolizmaya uğramaması ve metabolizmanın doyurulabilir olmaması gerekmektedir (Yayla Uzun, 2017). Antiepileptik ilaçlardan en sık kullanılan ve su ortamında en fazla rastlanılan ilaç ise karbamazepindir.

### 2.6.1. Karbamazepin (CBZ)

Karbamazepin, (5H-dibenzo[b,f]azepine-5-carboxamide), antikonsulvan ve ruh halini stabilize eden esas olarak epilepsi, bipolar bozukluk tedavisinde kullanılan bir ilaçtır (Monsalvo vd., 2015). Karbamazepinin kimyasal yapısı trisiklik antidepresanlara benzer (Sezer, 2008). En yaygın olarak reçete edilen dibenzazepin türevlerinden biri olan karbamazepin, yaygın kullanımı ve kalıcı özelliklerinden dolayı su ortamlarında sıklıkla saptanmaktadır (Wang ve Zhou, 2016). Karbamazepinin su ortamından

giderimde en inatçı ilaçlardan biri olması ve çevrede mikrobiyal parçalanma ve fotoparçalanmaya karşı dirençli olması nedeniyle klasik atıksu arıtma tesislerinden arıtımı oldukça güçtür (Pan vd., 2017). Karbamazepinin düşük biyolojik parçalanması dışında aktif çamura tutunma potansiyelininde zayıf olması nedeniyle klasik atıksu arıtma tesislerinde %10'un altında giderilebilmektedir (Dwivedi vd., 2016; Monsalvo vd., 2015; Sun vd., 2013). Atıksu arıtma tesislerinde arıtılmadığından dolayı kolayca su ortamına geçerek yüzey suyu, yeraltı suyu ve hatta içme sularına karışabilmektedir (Clara vd., 2004; Dwivedi vd., 2016). Bu nedenle çoğu araştırmacı tarafından karbamazepin, su ortamlarındaki antropojenik izleyici olarak kullanılmaktadır ve öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır (Dwivedi vd., 2016). Karbamazepinin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Karbamazepinin fizikokimyasal özellikleri (Kosma vd., 2010)

<b>Özellikleri</b>	
CAS numarası	298-46-4
Kullanım	Antiepileptik, antikonsulvan
Molekül Formülü	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	236 g/mol
LogK <sub>ow</sub>	2,45
pKa	13,9
Sudaki Çözünürlük	17,6 mg/L
Henry Sabiti	1,08x10 <sup>-10</sup>

Karbamazepinin vücuda alındıktan sonra emilimi kararsız ve yavaş olarak gerçekleşmektedir (Yayla Uzun, 2017). Karbamazepin karaciğerde metabolize edilerek metabolitlerine ayrılmaktadır. Daha sonra %72'si idrar ve %28'i dışkı yolu ile atılımı gerçekleşmektedir. Karbamazepinin 30'dan fazla metaboliti bulunmaktadır. Karbamazepinin sadece %13'ü değişmeden atılmaktadır (Bahlmann vd., 2014). Farmakolojik olarak aktif olmayan metabolitleri trans-10,11-dihidro-10,11-dihidroksi karbamazepin ve farmakolojik olarak aktif karbamazepin-10,11 epoksit'tir (Karpinska vd., 2015). Çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda, atık su içerisinde DiOH-CBZ, 2-OH-CBZ, 3-OH-CBZ, EP-CBZ, ayrıca OxCBZ ve 10-OH-CBZ tespit edilmiştir (Bahlmann vd., 2014). Karbamazepinin yarılanma ömrü çok uzun olup insanlarda ilk

alındığında 24-45 sa, uzun süreli kullanımlarda ise 15-24 sa aralığında değişmektedir (Karpinska vd., 2015).

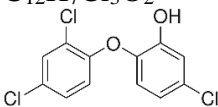
## 2.7. Dezenfektanlar

Dezenfeksiyon, cansız nesnelere üzerinde bulunan potansiyel patojenleri elimine eden fakat genellikle endosporları yok etmeyen bir işlemdir. Dezenfeksiyon işleminde kullanılan kimyasal maddelere dezenfektan denir (Eryılmaz ve Akın, 2008). Triklosan, dünyada yaygın olarak kullanılan dezenfektan madde olup, su ve atıksularda sıklıkla bulunmaktadır.

### 2.7.1. Triklosan (TRC)

Triklosan, 1960'lı yılların başında sentezlenen geniş spektrumlu anti-mikrobiyal bir ajandır. Triklosan poliklorinlenmiş aromatikler grubuna dahil olup kimyasal yapısı 5-kloro-2-(2,4-diklorofenoksi) fenol şeklindedir (Görenoğlu, 2013). Günümüzde sıklıkla kullanılan triklosan, kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde (örneğin sabun, diş macunu, gargara, şampuan, deodorant, saç kremi, krem, jel, vücut spreyi), endüstriyel temizlik ürünleri (örneğin deterjan, yumuşatıcı, dezenfektan, yüzey temizleyici), tekstil (örneğin ayakkabı, havlu, yastık, çorap, giysi), plastik üreticileri (örneğin mutfak eşyaları, oyuncaklar), ilk yardım malzemeleri, bilgisayar donanımları ve diğer birçok endüstriyel ve ev ürünlerinde bulunmaktadır (Orhon, 2014). Triklosanın fizikokimyasal özellikler Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Triklosanın fizikokimyasal özellikleri (Görenoğlu, 2013; Orhon, 2014)

Özellikleri	
CAS numarası	3380-34-5
Kullanım	Dezenfektan
Molekül Formülü	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	289,54 g/mol
LogK <sub>ow</sub>	4,76
pKa	7,8
Sudaki Çözünürlük	$1 \times 10^{-5}$ g/mL (20°C)
Henry Sabiti	$1,5 \times 10^{-7}$

Çizelge 2.7'den de anlaşılacağı gibi, triklosan, 4,76 gibi yüksek  $\log K_{ow}$  değerinde yüksek hidrofobik bir doğaya sahiptir ve yüksek organik karbon içerikli sedimanlara tutulması muhtemeldir (Gautam vd., 2014). Triklosan kişisel bakım ürünlerinde ürün ağırlığının %0,1-0,3'ü oranında bulunmakta ve küresel toplam kullanım miktarı 1500 ton/yıl'ı geçmektedir. Triklosanın bazı ülkelerde kullanımı kısıtlandırılmış olsa da küresel kısıtlamadan söz etmek mümkün değildir. Triklosan içeren ürünler kullanıldıktan sonra %96 oranında atıksuya karışmaktadır (Görenoğlu, 2013). Triklosan antimikrobiyal bir ajan olması nedeniyle aktif çamur sisteminde yaşayan bakteriler üzerine olumsuz etki etmektedir. Bu nedenle atıksu arıtma tesisinde giderimi tam olarak gerçekleşmemektedir (Sun vd., 2014). Ayrışmış Triklosan, 1 saatten daha az bir yarı ömre sahip, güneş ışığı altında kolayca ayrışabilir; bununla birlikte, Ayrışmamış Triklosan ve Metil Triklosan, foto-bozulmaya karşı nispeten kararlıdır. Triklosanın yaklaşık yarısı, biyolojik metilasyon yoluyla bilinmeyen metabolitlere ve/veya dönüşüm ürünlerine veya güçlü şekilde bağlarla (örn., Metil Triklosan) dönüştürülür ve son olarak atık su boşaltımı yoluyla su ortamlarına bırakılır (Yang vd., 2017). Triklosanın yüzeysel sularda en fazla rastlanılan metaboliti 2,8-diklorodibenzo-o,dioxin (2,8-DCDD) fotokimyasal dönüşümler sonucu oluşmaktadır (Orhon, 2014). 2,4-diklorofenol, 2,7-diklorodibenzo-p-dioksin, 4-klorokatekol ve 4-kloro-2,4-dihidroksidifenileter, literatürde bildirilen triklosanın diğer fotokimyasal dönüşümlerin yan ürünleridir (Orhon, 2014). Triklosanın diğer yan ürünleri, Triklosan 2,4,4' - trikloro-2'-hidroksidifenil eter, Eter, 2'-hidroksi-2,4,4'-triklorodipehenil, Fenil eter, 2'hidroksi-2,4,4'-trikloro, 2',4',4'-Trikloro-2-hidroksidifenil eter, 2', 4,4'-Trikloro-2-hidroksidifenil eter, 2'-Hidroksi-2,4,4'-triklorodifenil eter, 2,2'-oksibis (1'.5'-diklorofenil-5-klorofenol), 2-Hidroksi-2',4,4'-triklorodifenil eter, 3-Kloro-6-(2,4-diklorofenoksi)fenol, 4-Kloro-2-hidroksifenil2,4-diklorofeni olarak örneklendirilebilir (Görenoğlu, 2013).

Son zamanlarda, mikrokirleticilerin sucul çevrede kontrol altına alınması için ileri oksidasyon prosesleri sıklıkla tercih edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri güçlü oksitleme özelliği nedeniyle çoğu mikrokirleticilerin gideriminde etkin rol oynamaktadır. İleri oksidasyon prosesleri ile ilgili detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

## 2.8. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal ve biyolojik proseslerin yetersiz kalması sonucunda ileri oksidasyon prosesleri (İOP) alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yirmi yıldır, İOP'leri pestisitler, yüzey aktif maddeler, boyar maddeler, farmasötik maddeler ve endokrin bozucu kimyasallar gibi kalıcı/inatçı organik bileşikler içeren atık suların arıtılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, biyolojik atık su arıtma sistemlerinin işleyişini engelleyen toksik organik bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltmak için ön arıtma yöntemleri olarak başarıyla kullanılmaktadır (Hernández, 2014).

İOP'leri, organiklerin oksidatif yıkımını başlatmak için hidroksil radikallerinin üretimine dayanan, ortam sıcaklığına bağlı basınçlı su arıtma işlemleri olarak tanımlanmaktadır. İOP'ler güçlü oksidanların oluşumu (örneğin hidroksil radikalleri) ve bu oksidanların sudaki organik kirleticilerle reaksiyonu olmak üzere iki oksidasyon aşamasını içermektedir (Azbar vd., 2004). İOP'lerinin temeli güçlü bir oksidan olan, seçici olmayan, üretimi kolay, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikali (OH•) üretimi ve oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikali (OH•) ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girmektedir (Sönmez, 2015).

Çizelge 2.8. Asidik ortamlardaki bazı oksidanların standart redüksiyon potansiyelleri (Hunsberger, 1977)

Oksidant	Standart Redüksiyon Potansiyeli (V ve NHE)
Flor (F <sub>2</sub> )	3,03
Hidroksil Radikali (•OH)	2,80
Oksijen Atomu	2,42
Ozon (O <sub>3</sub> )	2,07
Hidrojen Peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Potasyum Permanganat (K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> )	1,67
Hipobromöz asit (HBrO)	1,59
Klor dioksit (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Klor (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Brom (Br <sub>2</sub> )	1,09

Çizelge 2.8'de asidik ortamlardaki bazı oksidanların standart redüksiyon potansiyelleri verilmiştir. Hidroksil radikali (OH•) flordan sonra ikinci yüksek



oksidasyon gücüne sahiptir. Flor gazı yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımında kullanılmamaktadır. Hidroksil radikali (OH•), organik maddelerin tam bir mineralizasyonunu sağladığı ve daha az toksik özellik gösterdiği için tercih edilmektedir (Sönmez, 2015).

İOP'ler, tam mineralleşme durumunda düşük molekül ağırlıklı (MW) veya karbondioksit ve su içeren yeni oksitlenmiş ara ürünler oluşturmaktadır. Çizelge 2.8'deki bu radikaller hemen hemen her organik bileşiği karbondioksit ve suya okside edebilmektedir (Hernández, 2014). İOP'leri arasında en etkili olanlar, serbest hidroksil radikalleri üretenlerdir.

Organik bileşikleri parçalamak için seçilebilecek birçok İOP türü vardır. Sınıflandırmaları çoğu zaman zordur ve radikallerin üretimi için izlenen mekanizma, fazların sayısı, bunların maliyeti veya diğerleri arasındaki verimliliği gibi farklı yönlerine bakılarak seçim yapılabilir (Camí, 2010). Ozon, hidrojen peroksit, UV ışığı ve katı katalizörler tipik olarak geleneksel İOP'lerin çoğunda hidroksil radikalleri üretmek için kullanılır (Pera-titus vd., 2004). Çizelge 2.9 klasik İOP'leri oksidasyon kaynağına ve hidroksil radikali üretimlerine göre listelenmiştir.

Çizelge 2.9. Klasik İOP'lerinin sınıflandırılması (Camí, 2010)

	<b>Fotoliz Kaynaklı Prosesler</b>
	UV
	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Kaynaklı Prosesler</b>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV
	Fenton: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup>
	Fenton benzeri: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>3+</sup> / Mn <sup>n+</sup>
<b>Homojen Prosesler</b>	Foto-fenton (benzeri): H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> / Mn <sup>n+</sup> + UV
	<b>O<sub>3</sub> Kaynaklı Prosesler</b>
	O <sub>3</sub>
	O <sub>3</sub> +UV
	O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> +UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Heterojen (Foto) Kataliz Prosesler</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>n+</sup> - katı
	TiO <sub>2</sub> /ZnO/CdS+UV

Çizelge 2.9'da, mevcut İOP'lerin ayrıntılı bir özeti olmayıp, yalnızca en çok kullanılan klasik İOP'lerini özetlemektedir. Birden fazla hidroksil radikal üretimi (örneğin O<sub>3</sub>+UV) içeren işlemler sadece bir kategoride gruplandırılmıştır. Klasik olmayan İOP'leri, Çizelge 2.9'da gösterilmeyen, ultrases, elektrokimyasal oksidasyon,

iyonlaştırıcı radyasyon, mikrodalgalar, darbeli plazma veya ferrat radyasyonunu içerebilir (Klavarioti vd., 2009).

Çalışma kapsamında Fenton prosesi, ultraviyole prosesler ve heterojen fotokatalitik prosesler kullanılarak hedef mikrokirleticilerin giderim verimliliği incelenmiştir. Bu prosesler ile ilgili ayrıntılı bilgiler aşağıda verilmektedir.

### 2.8.1. Fenton prosesi

Fenton prosesi, 1894 yılında İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe (II) iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil (OH•) radikalleri oluşmaktadır.

Fenton prosesi, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama (nötralizasyon), oksidasyon reaksiyonu, koagülasyon-flokülasyon ve çöktürmedir (Koyuncu, 2012).

Fenton proseslerinde, Fe<sup>2+</sup> tarafından H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in hızla katalizi sonucunda hidroksil radikalleri üretilmektedir.



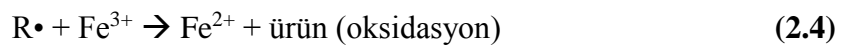
Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in ayrışmasını başlatır, kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Hidroksil radikallerinin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



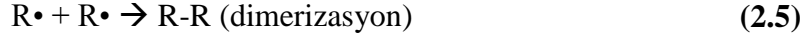
Oluşan OH• radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır.



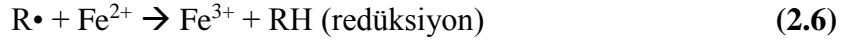
Bundan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:



veya



veya



Fenton reaksiyonunun avantajı, düşük maliyetli olması, reaktiflerin toksisitesinin olmaması, fotokimyasal proseslerden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının girişimine bağlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesi, homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması ve nispeten basit teknolojiye sahip olması nedeniyle cazip bir yöntemdir (Birgül, 2006; Koyuncu, 2012; Sönmez, 2015; Wang, 2008)

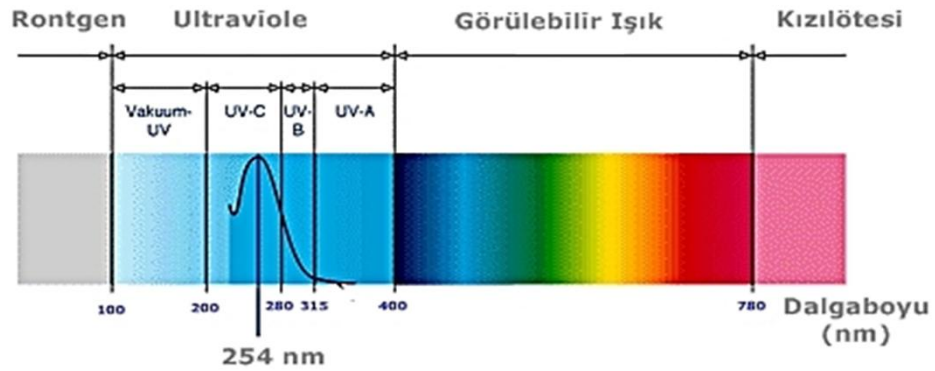
Fenton prosesi ile kirleticilerin parçalanmasında pH etkin bir parametre olup asidik aralık olan 2 ile 5 arasında gerçekleşmektedir. Bununla birlikte pH 2'den küçük olursa kompleks demir bileşiklerinin oluşumu yavaşlar veya  $(Fe^{2+}(H_2O))^{+2}$  oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali oluşur. pH>4 durumlarında ise  $Fe(OH)_3$  komplekslerinin oluşumu nedeniyle reaksiyon yavaşlar. Bu nedenle yapılan çalışmalarda optimum değer pH 3 civarında olduğu bulunmuştur (Sönmez, 2015).

Diğer önemli parametre ise hidrojen peroksit konsantrasyonudur. Hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça buna paralel olarak kirleticilerin parçalanma hızı da artış göstermektedir (Kang ve Hwang, 2000). Ancak ortamda gereğinden fazla hidrojen peroksit konsantrasyonunun bulunması, hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek proses performansını düşüreceği için tavsiye edilmemektedir (Sönmez, 2015).

### 2.8.2. Ultraviyole (UV)

Elektromanyetik dalgalar, boşlukta çok hızlı bir şekilde dalga boyu ve enerjilerine göre geniş bir alana yayılan dalgalardır. Ultraviyole (UV) dalgalar görünür ışıktan daha düşük dalga boyuna sahip olup dalga boyları 100-400 nm arasında değişmektedir. Vakum UV (100-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-A (315-400 nm) olarak dört bölüme ayrılmaktadır. Şekil 2.2'de elektromanyetik spektrum bölgeleri verilmiştir. Dezenfekte etkisi açısından dalga boyu 245-285nm UV aralığında etki etmektedir (Karaalp, 2010).

Ultraviyole lambaları, içinde argon gibi inert gaz bulunan ve çok az miktarda civa dolu kuvars tüplerden oluşmaktadır. UV enerjisi elde edebilmek için elektronlar iyonize civa buharı içerisinde geçmektedir. Yöntem, fotoaktif katalizörler yardımıyla çeşitli dalga boylarında yapılan ışımaya ile oksidatif bozunmayı hedef almaktadır. Organik maddelere UV lambası aracılığı ile yapılan hidroksil radikali ilavesi, organik maddelerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlar (Karaalp, 2010). Su içerisinde düşük derişimlerde bulunan organik kirleticiler hidrojen peroksit gibi oksidantlar ve kısa dalga boylu UV ışığının etkisi ile mineralize olmakta ve parçalanma hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. UV ışını altında hidrojen peroksitin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil ( $\text{OH}\cdot$ ) iyonu oluşmaktadır. Bu parçalanmalarda dikkat edilecek husus hidrojen peroksit konsantrasyonudur. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun yeterli olması durumunda hidroksil ( $\text{OH}\cdot$ ) radikal üretimi hızlanırken, fazla konsantrasyonda ise radikal parçalanmalarını engellemektedir (Benitez vd., 1996; Sönmez, 2015).



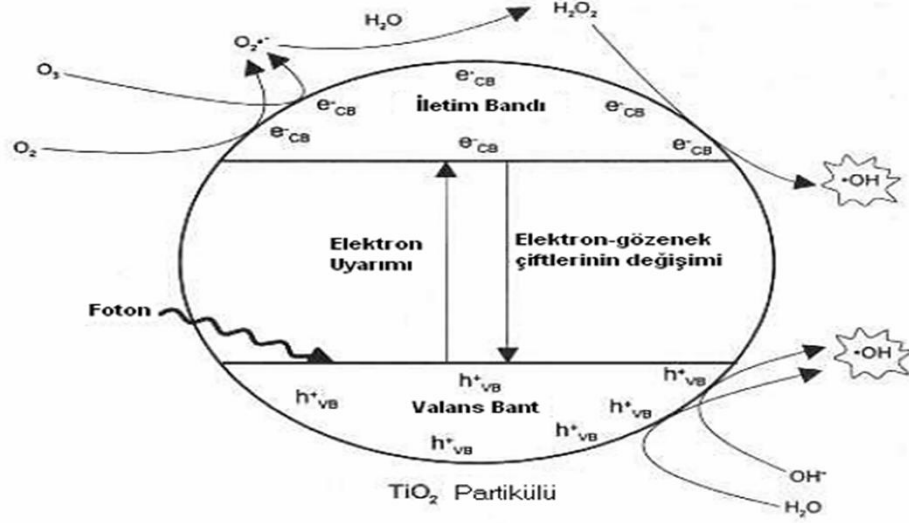
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri (Aydın, 2009)

UV ışımalarının katalizör yüzeyine homojen bir şekilde dağılımının sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla sistem içerisine silindirik UV lambası veya sistem dışına saydam kaba etki edecek şekilde UV ışınlarının gönderimi ile etkin dağılım sağlanmaktadır (Gogate ve Pandit, 2004).

UV ışığı ile arıtım gerçekleştirilen sistemlerdeki en önemli problem yüksek elektrik enerjisi tüketimidir. Bu nedenle işletme masrafları yüksek olmaktadır ve bu durumu minimize etmek için işletme koşullarının (kimyasal madde ilavesi, pH, debi, kirletici konsantrasyonu vb.) uygun olarak seçilmesi gerekmektedir (Çatalkaya vd., 2004).

### 2.8.3. Heterojen fotokataliz prosesler

Fotokataliz prosesler, bir katalist varlığı ile bir fotoreaksiyonun hızlandırılması olarak tanımlanmaktadır (Şam vd., 2007). UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma organik kirleticilerin mineralizasyonunda önemli bir yoldur (Akbal ve Balkaya, 2002). Bu proseste kullanılan radikal kaynakları yarı iletkenlerdir. Yarı iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır (Birgül, 2006). Yarı iletkenler (ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, SrTiO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>NbO<sub>17</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, SiC, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vb.) elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranmaktadırlar. Yarı iletkenler, düşük enerji valans bandı ve yüksek enerji iletim bandı olmak üzere iki farklı enerji bandıyla karakterize edilirler. Enerji bantlarının enerji düzeyleri arasındaki ayırım küçük ve genellikle sürekli bir spektrum formundadır. Yarı iletkenler arasında TiO<sub>2</sub> fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenidir (Şam vd., 2007). TiO<sub>2</sub>, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotoiletkenliği, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir. Tüm bu uygulamaların yanı sıra TiO<sub>2</sub> sadece UV ışığı ile aktive edilebilmektedir. TiO<sub>2</sub>'i gün ışığında aktif edebilmek için yabancı maddelerle katkılandırılması gerekmektedir. TiO<sub>2</sub> geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir ve korozyona neden olmamaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002). TiO<sub>2</sub>'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Çalışmalarda anataz formun en yüksek hidroksil (OH•) üretme kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. TiO<sub>2</sub> için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. Fotokatalitik reaksiyonlar TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar. TiO<sub>2</sub>, ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar (Şam vd., 2007). TiO<sub>2</sub> basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. TiO<sub>2</sub> basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması (Birgül, 2006)

Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (CB) meydana gelmektedir.



$e^-_{\text{CB}}$ : İletkenlik bandındaki elektron

$h^+_{\text{VB}}$ : Valans banttaki foton

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H<sub>2</sub>O ya da yüzey OH<sup>-</sup> grupları ile reaksiyonu yoluyla;

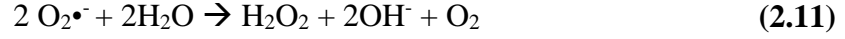
Yarı iletkenlerde OH• oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır. TiO<sub>2</sub> taneciği yüzeyinde, bant boşlukları H<sub>2</sub>O ve OH<sup>-</sup> ile ayrılmaya girerek aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi OH• radikalini oluştururlar.



2. O<sub>2</sub><sup>-</sup>'den, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumu yoluyla; Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) iyonlarını oluşturur.



O<sub>2</sub><sup>•-</sup> 'de H<sub>2</sub>O ile reaksiyona girerek OH•, OH<sup>-</sup> ve O<sub>2</sub> oluşturur.



Ayrıca denklem (2.11)'de oluşan  $\text{OH}^-$ 'de fotonla reaksiyona girerek  $\text{OH}\cdot$  radikalini oluşturur.

## 2.9. İleri Oksidasyon Prosesi Literatür Çalışmaları

Literatürde diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, parasetamol, triklosan gideriminde ileri oksidasyon proseslerinden; Fenton, UV ve heterojen fotokatalik proseslerin kullanıldığı birçok çalışma rapor edilmiştir.

Vogna vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada sucül çözeltide bulunan diklofenak mineralizasyonu UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesleri ile incelenmiştir. Çalışmada  $10^{-3}$  M diklofenak içeren ve pH'ı 7 olan çözelti 90 dakikalık süre boyunca konsantrasyonu  $5 \times 10^{-3}$  M olan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile UV ışınına maruz bırakılmıştır. 90 dakikalık süre boyunca %40 civarında TOK giderimi gözlemlenmiştir. Sadece UV prosesi ile diklofenak giderimi gerçekleşmezken  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile giderim veriminin arttığını gözlemlenmiştir.

Kim vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada farmasötikler ve kişisel bakım ürünlerinin UV ve UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesleri ile giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada parasetamol, diklofenak ve karbamazepinin giderim verimleri UV prosesleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre; sadece UV prosesi ile giderimin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile giderime göre oldukça yetersiz kaldığını tespit etmişlerdir. UV lambasının verimli ve en düşük maliyette kullanılabilmesi için  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile arıtım gerektiğini belirlemişlerdir.

Muroz vd. (2012) Fenton benzeri prosesler ile triklosan maddesinin mineralizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada triklosan konsantrasyonu 10 mg/L olup, 1 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$  konsantrasyonu ve 10, 20, 25 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları 60 dakika süre boyunca  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta denenerek optimum şartların bulunmasını amaçlamışlardır. Çalışma sonucunda 25 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu ile 15 dakikada %100 triklosan giderimi, 20 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu için 30. dakikada %100 giderim verimlerini elde etmişlerdir. 10 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu için ise 60. dakika sonunda %100'e yakın giderim verimi elde etmişlerdir.

De La Cruz vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada kentsel atıksu arıtma tesisi biyolojik arıtım çıkış suyundan alınan örneklerin karbamazepin, parasetamol, triklosan, diklofenak ve ibuprofen konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonuçlara göre sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fenton proseslerini uygulayarak bu maddelerin giderim verimlerini hesaplamışlardır. Öncelikle 10 dakika boyunca sadece UV prosesi denenmiştir. Bunun sonucunda karbamazepin, parasetamol, triklosan, diklofenak ve ibuprofen giderim verimlerini sırası ile; %23, %34, tespit edilemedi, %100 ve %29 olarak belirlemişlerdir. 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ilavesi ile 10 dakika boyunca gerçekleştirilen UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile elde edilen giderim verimleri ise sırasıyla; %75, %100, tespit edilemedi, %100, %100 olarak bulmuşlardır. Aynı proses 30 dakika süre içerisinde denendiğinde ise sırasıyla; %100, %100, tespit edilemedi, %100, %100 olarak hesaplamışlardır. Yine De La Cruz vd. aynı örnekler için Fenton prosesi ile giderim verimlerini incelemişlerdir. Fenton prosesi işletme şartlarını Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 5 mg/L ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu ise 50 mg/L olarak belirlemişlerdir. Örneklerin pH ayarlaması yapılmayıp kendi pH değerlerinde 30 dakikalık çalışma süresi ile Fenton prosesi uygulanmıştır. Çalışma sonunda giderim verimlerini sırasıyla; %37, %0, tespit edilemedi, %24, %0 olarak bulunmuştur.

Dominguez vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada 4,98 mg/L karbamazepin içeren çözeltiliye homojen Fenton prosesi uygulanmıştır. Optimum çalışma koşulları olan; pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda optimum koşullar; pH 3,52, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,39x10<sup>-4</sup> mol/L ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu ise 1,25x10<sup>-5</sup> mol/L olarak belirlemiş ve reaksiyon süresini 20 dk olarak seçmişlerdir. Bu şartlar altında karbamazepinin tamamen giderilmesi sağlanmıştır.

Dalgıç (2013) yaptığı çalışmada ilaç fabrikasından alınan atıksuyun içerisindeki parasetamolün Fenton prosesi ile giderimini incelemiştir. Parasetamolün mineralizasyonu için KOI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı ile 1/1-1/70 set belirlenmiş ve Fenton prosesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda %99,1 parasetamol giderimi, %92 KOI ve TOK giderimi elde edilmiştir.

De Luna vd. (2013) yaptıkları çalışmada 5 mM parasetamol içeren çözeltiliye homojen Fenton prosesi uygulayarak giderim veriminin ölçülmesini amaçlamışlardır. Çalışma koşullarını pH 3, Fe<sup>2+</sup> 0,5 mM ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25 mM konsantrasyonlarında 20 dakika reaksiyon süresi olarak belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda %99,6 oranında parasetamol giderimi elde etmişlerdir.



Liu vd. (2015) tarafından yürütülen çalışmada, homojen bazlı UV oksidasyon prosesleri ile karbamazepinin mineralizasyonu incelenmiştir. Sadece UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile karbamazepinin giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisinin karbamazepin bozunmasını arttırdığını tespit etmişlerdir (Liu ve diğ. 2015).

Carabin vd. (2015) yaptıkları çalışmada karbamazepin içeren sentetik su çözeltisine beş farklı ticari (P90, P25, UV100, PC500 ve ST01) TiO<sub>2</sub>'in ilave edilerek 365 nm dalga boyunda UV prosesi ile mineralizasyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda pH 5'te 18 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda 1.5 g/L konsantrasyonunda TiO<sub>2</sub> çeşitleri denenmiştir. Çalışmanın sonucunda optimum ticari TiO<sub>2</sub> çeşidini P90 olarak belirlemişlerdir. 90 dakikalık UV/TiO<sub>2</sub> prosesinde karbamazepin giderim verimi %99 ve TOK verimini ise %74 olarak tespit etmişlerdir.

Sönmez ve Işık (2015) tarafından yapılan çalışmada parasetamol içeren sentetik atıksuyun UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimi incelemiştir. 30 dakikalık çalışma süresi içerisinde sadece UV prosesi ile %100 parasetamol giderimi elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca UV prosesine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisini belirlemek amacıyla aynı işletme şartları altında 1-3-5mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları ilave edilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile UV prosesinde 30. dakikada verim %90,12, 3 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 30. dakikada %94,72 verim ve 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 7,5 dakikada %100 giderim verimi elde etmişlerdir. Çalışmada optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 5 mg/L olarak seçilmiştir. Bunun nedeni ise elektrik tüketimini minimum seviyede tutarak maliyeti azaltmaktır.

Alalm vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada 100 mg/L ayrı ayrı parasetamol ve diklofenak içeren sentetik çözelti hazırlamışlardır. Deneyle, borsilikat tüplü ve kapasitesi 4 litre olan parabolik solar reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ışınlanma süresi, pH ve Fenton reaktiflerinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada ışınlanma süresi 10-120 dakika, pH değeri 3-10, Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 100-750 mg/L ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ise 500-2000 mg/L arasında denenmiştir. Farmasötiklerin giderimi, asidik koşullar altında (pH 3) etkili sonuç vermiştir. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları sırasıyla 1500 mg/L ve 500 mg/L olarak bulunmuştur. Parasetamol 60 dakika içerisinde tamamen giderilirken, diklofenakın tamamen parçalanması 120 dakika sonunda gerçekleşmiştir. Deney sonuçlarına göre maliyet analizi yapılarak 30 m<sup>3</sup>/günlük tam ölçekli solar foto-oksidadasyon sistemine karar vermişlerdir.

Afonso-Olivares vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada 23 farmasötik bileşiğin kentsel atıksu arıtma tesisinin biyolojik arıtım kısmından alınmış örneklerin UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile giderim verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. 45 dakikalık UV-C ışınına maruz kalan ilaç bileşiklerinden karbamazepin, diklofenak ve ibuprofen giderim verimleri sırasıyla; %18,90, %>99,0 ve %63,59 olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın diğer kısmında ise, 5-15-20 ve 25 mg/L konsantrasyonlarında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile 45 dakika boyunca UV-C ışını etkisi ile giderim verimleri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu etkisi ile giderim verimleri bir önceki sıraya göre, %52, %>99 ve %67; 15 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonun etkisi ile sırasıyla, %98, %>99 ve %>99; 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonun etkisi ile sırasıyla, %93, %>99 ve %>99 ve 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonun etkisi ile sırasıyla, %>99, %>99 ve %>99 olarak tespit edilmiştir.

Chen vd. (2018) yaptıkları çalışmada ibuprofen giderim verimini UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fenton prosesleri ile incelemişlerdir. İbuprofen konsantrasyonu 0,15 mmol/L olup proses süreleri 30 dakika olarak seçilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,5 mmol/L, Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu ise 0,05 mmol/L olarak belirlenmiştir. 30 dakika süre boyunca sadece UV prosesi ile %2, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile %3, Fenton prosesi ile ise %57 giderim verimi elde etmişlerdir.

Hinojosa Guerro vd. (2019) yaptıkları çalışmada parasetamol ve amoksilinin güneş ışığı altında Fenton prosesini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada hem sentetik su hemde atık su kullanılmıştır. Atıksu örnekleri El Ejido atıksu arıtma tesisinden alınmıştır. Fenton prosesi için Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve EDDS demir ajanı farklı dozlarda uygulanmıştır. Çalışma sonunda mikrokirletici giderim verimlerinin sentetik su ile %90'ın üzerinde ve atıksu ile ise %80'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Mikrokirleticiler ve Özellikleri

Tez kapsamında Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), Ultraviyole (UV), Ultraviyole/Hidrojen peroksit ( $UV/H_2O_2$ ), Ultraviyole/Titanyum oksit ( $UV/TiO_2$ ) ileri oksidasyon prosesleri ile diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, parasetamol ve triklosan maddelerinin atıksudan giderimi gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılacak olan mikrokirletici seçimi yapılırken Samsun ilinde çoğunlukla tüketimi olan ilaç grupları üzerinde durulmuştur. Aile hekimi ve eczacılar ile görüşülerek en çok reçetelenen ilaçlar seçilmiştir. Ayrıca PYO.ÇEV.1901.16.001 numaralı proje kapsamında Samsun ili Atıksu Arıtma Tesisindeki mikrokirletici konsantrasyonları incelenerek hedef mikrokirleticilerin seçimine karar verilmiştir (Büyükgüngör vd., 2017). Çizelge 3.1’de izleme sonuçları görülmektedir. Bu kapsamda ağrı kesici gruplarından etkin olarak kullanılan diklofenak, ibuprofen ve parasetamol seçilmiştir. Diğer bir ilaç çeşidi ise, günümüzde oldukça tüketimi fazla olan antidepresan ilaç grubundan karbamazepin maddesi seçilmiştir. Tez çalışması için seçilen bir diğer mikrokirletici ise dezenfektan maddeler ve kişisel bakım ürünleri içerisinde bulunan triklosan maddesidir.

Çizelge 3.1. Samsun Atıksu Arıtma Tesisi izleme sonucu seçilen hedef kirleticiler ve konsantrasyonları

Mikrokirletici	Çıkış Suyu Ortalama Konsantrasyon ( $\mu g/L$ )
Diklofenak	$0,13 \pm 0,02$
İbuprofen	$2,77 \pm 0,23$
Parasetamol	$2,31 \pm 0,24$
Karbamazepin	$78,80 \pm 1,025$
Triklosan	$0,58 \pm 0,12$

İleri oksidasyon prosesleri ile sucul ortamdan giderimi planlanan diklofenak, ibuprofen, parasetamol ve karbamazepin içeren ilaçlar piyasada satışı olan reçeteli ilaçlardan temin edilmiştir. Triklosan için ise standart madde deneysel analizlerde kullanılmıştır. Piyasadan elde edilen ilaçlardan parasetamol “Parol” adıyla serum

formunda ve diklofenak “Dikloron” adıyla ampül ilaçların içerdikleri etkin madde konsantrasyonları hesaplanarak ultra saf su ile stok çözeltiler hazırlanmıştır. İbuprofen “Brufen” adıyla ve karbamazepin “Tegretol” adıyla draje formu şeklinde piyasadan temin edilmiştir. Bu ilaçların hesabı için ise bir adet draje ağırlığı ölçülmüş ve sonrasında draje toz haline getirilerek içerdiği etkin madde konsantrasyonuna göre hesaplamalar yapılarak ultra saf su ile stok çözeltiler hazırlanmıştır. Triklosan stok çözeltisi ise “Sigma Aldrich” markasından temin edilen standarttan etkin madde konsantrasyonu hesaplanarak stok çözelti hazırlanmıştır.

Hazırlanan stok çözeltiler istenilen derişimlere ise musluk suyu ile seyreltilmiştir. Çalışmalar sırasında her bir maddenin ölçümü LCMS/MS cihazında yapılarak proses öncesi hazırlanan derişimlerin doğrulukları kontrol edilmiştir. LCMS/MS cihazında kullanılan stok çözeltiler ise Sigma Aldrich firmasından temin edilen standart maddeler kullanılarak hazırlanmıştır. Diklofenak (safılık $\geq$ 98,5), ibuprofen (safılık $\geq$ 98), karbamazepin (safılık $\geq$ 99), parasetamol (European Pharmacopoeia Reference Standard), triklosan (Pharmaceutical Secondary Standard Traceable to USP) olarak seçilmiştir.

### 3.2. Çalışmada Kullanılan Musluk Suyunun Özellikleri

Tez çalışmasında sentetik atık suyun hazırlanmasında kullanılan musluk suyunun düzenli olarak analizleri yapılmıştır. Analizler yapılırken kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de ve musluk suyunun analiz sonuçları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan cihazlar

<b>Analiz</b>	<b>Cihazın markası</b>
pH ve Elektriksel İletkenlik Ölçümü	Thermo Orion Star A121
Çözünmüş Oksijen Ölçümü	Hach HQ430D Flexi
Bulanıklık Ölçümü	Velp Scientifica TB1
Toplam Organik Karbon Ölçümü	Apollo 9000 Combustion TOC Anaylzer
Sülfat, Amonyum Ölçümü	TR 320 Termoreaktör, T70 UV/VIS Spektrofotometre

Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan musluk suyu analiz sonuçları

Parametreler	Birim	Sonuçlar							Ort.S. sapma
pH	-	7,51	7,62	7,58	7,65	7,55	7,53	7,59	7,58 ±0,05
Elektriksel İletkenlik	µS/cm	286	298	276	290	278	281	284	284,71 ±6,98
Çözünmüş Oksijen	mg/L	8,90	8,85	8,92	8,87	8,78	8,90	8,92	8,88 ±0,05
Bulanıklık	NTU	0	0,77	0	0,58	0	0	0	0,19 ±0,31
TOK	mg/L	1,95	2,22	1,85	2,35	1,96	2,01	1,96	2,042 ±0,16
Sülfat (SO <sub>4</sub> )	mg/L	30	35	32	39	33	38	32	34,14± 3,09
Amonyum (NH <sub>4</sub> -N)	mg/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-

### 3.3. Analitik Yöntemler

Tez çalışması kapsamında tüm proseslerin giriş ve çıkış numuneleri LCMS/MS cihazında ölçülerek mikrokirleticilerin giderim verimlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometri Sistemi (LCMS/MS), kromatografi ve spektrometri sistemlerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulmuş bir sistemdir. Sistem, sıvı kromatografisi ve üçlü kuadropolden (kütle spektrometrisi 1-kollizyon hücresi, 2- kütle spektrometrisi) oluşmaktadır. Sistemin iki adet iyonlaştırma kaynağı bulunmaktadır. Birincisi ESI (elektrosprey iyonizasyon) ikincisi ise APCI (atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon) dır. Moleküller, iyonlaştırma kaynağında iyonlaşarak (gaz) kütle spektrometrisine geçer. Birinci kütle spektrometride oluşan ana iyonlar m/z (kütle/yük) oranına göre belirlenir. Oluşan bu iyon kollizyon hücresinde kollizyon gazı (azot) ile parçalanır ve parçalanma sonucu oluşan iyonlar ikinci kütle spektrometrisinde m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılır. Parçalanma iyonları verileri ile yüksek bir duyarlılık ve kesinlikle kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir (Anonim, 2019).

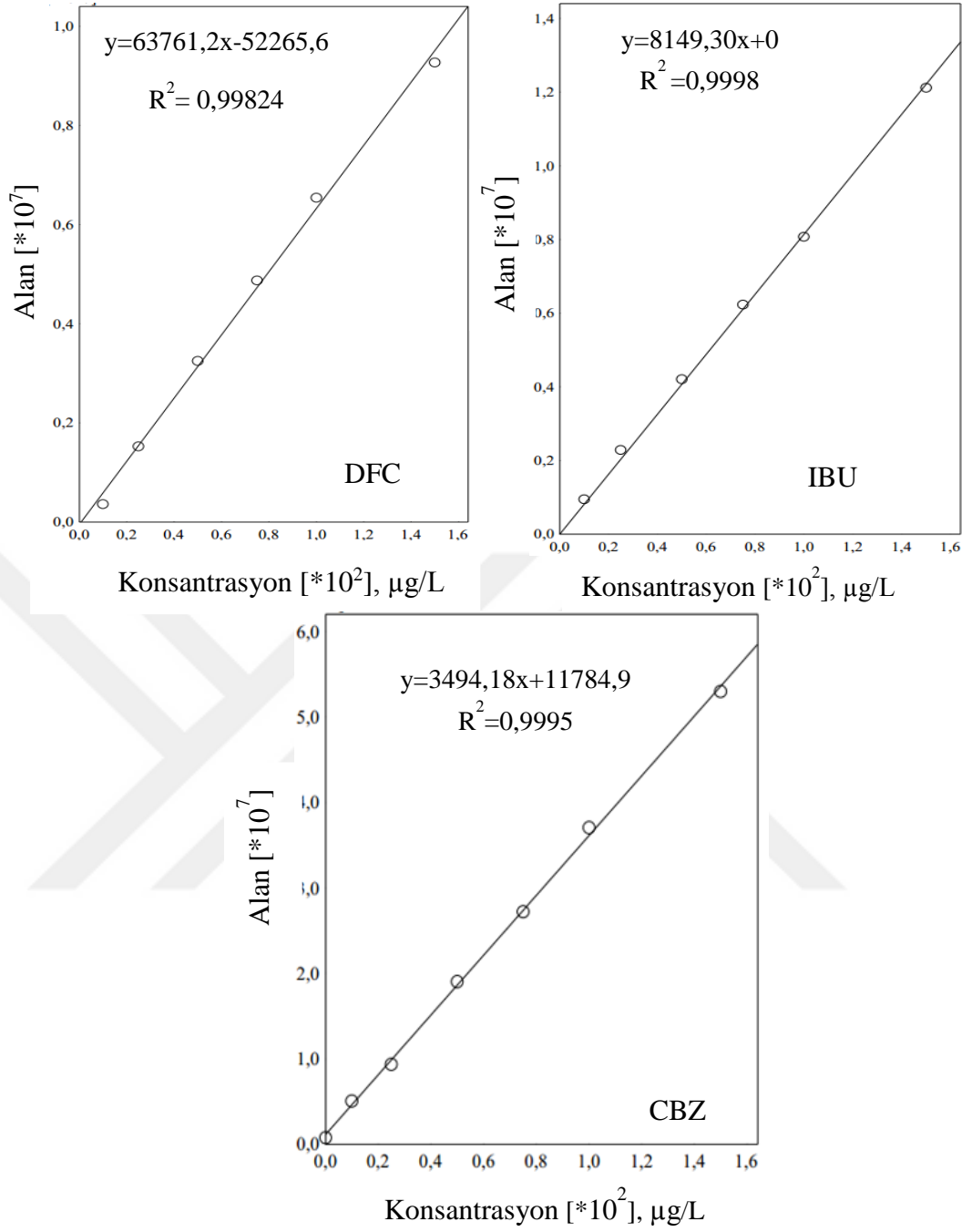
Çalışmada mikrokirleticilerin tayini için sıvı kromatografisi sıralı kütle spektrofotometresi (LCMS/MS; Liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Shimadzu LCMS 8040) kullanılmıştır. MS/MS sisteminin özellikleri; kuru gaz olarak

350°C sıcaklıkta, ibuprofen 2,5 L/dk, diklofenak, karbamazepin, parasetamol ve triklosan ise 3 L/dk akışta ve 660 bar basınçta argon (Ar) gazı ve nebulizer gazı olarak 250°C sıcaklıkta, ibuprofen 10 L/dk, diklofenak, karbamazepin, parasetamol ve triklosan ise 15L/dk akışta azot (N<sub>2</sub>) gazı kullanılmıştır. Kapiler voltaj triklosan için 3500 volt, diğer maddeler için 4500 volt'tur. Kolon olarak Raptor Biphenyl LC kolon (Raptor Biphenyl LC Column, Restek, 50mm x 30mm x 2,7µm, Bellefonte, PA, USA) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı ibuprofen maddesi için 50°C, diğer maddeler için 40°C, enjeksiyon hacmi 20 µL'dir. İyonizasyon modu, triklosan maddesi için ESI (-), diğer maddeler için ESI (+) 'dir. Alınma süresi diklofenak (2,452 dk), ibuprofen (0,7 dk), karbamazepin (3,072 dk), parasetamol (1,012 dk) ve triklosan (3,36 dk) olarak belirlenmiştir. Mobil A ve Mobil B fazlarının kolondan zamana bağlı geçişleri her madde için farklı olmasından dolayı Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Gradient Programı

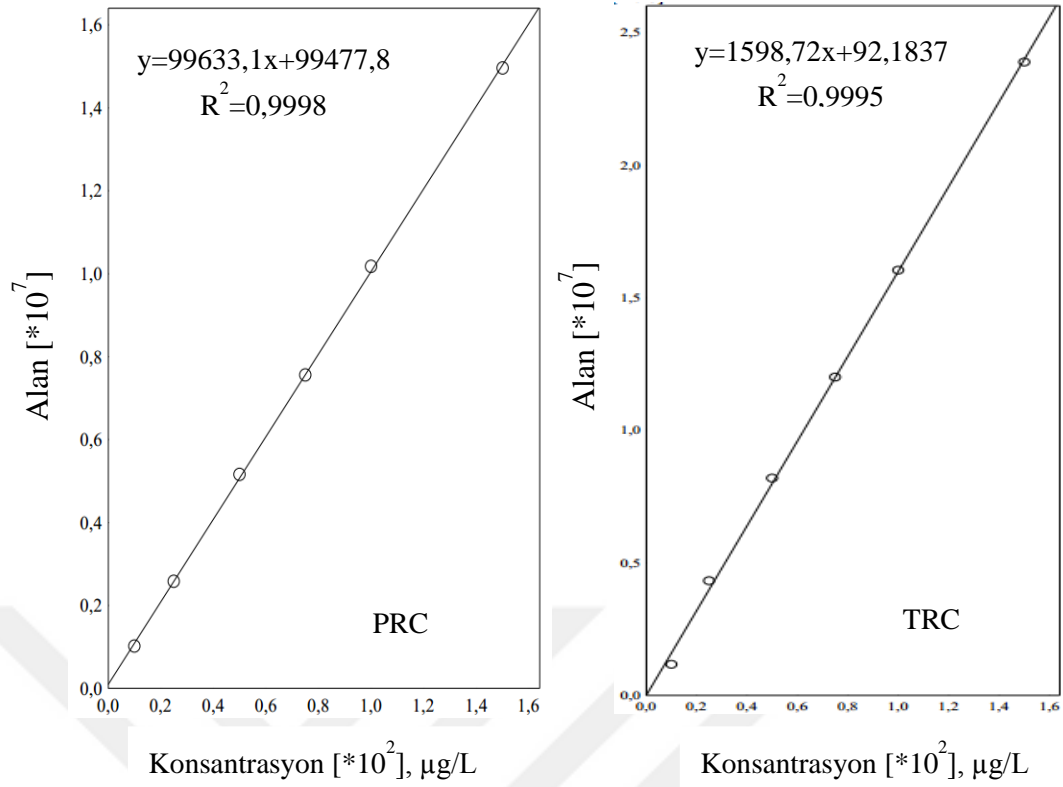
Mikrokirletici	Zaman (dk)	Mobil Faz A (%)	Mobil Faz B (%)
<b>Diklofenak</b> (%A 0,0045 NH <sub>4</sub> OH %B CH <sub>3</sub> OH)	T=0	70	30
	T=1	70	30
	T=1,5	5	95
	T=4,5	5	95
	T=4,51	70	30
	T=6	70	30
<b>İbuprofen</b> (%A saf su+2µm HCO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> +500µL CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % B CH <sub>3</sub> OH)	T=0	95	5
	T=3	5	95
	T=5	5	95
	T=5,01	95	5
<b>Karbamazepin</b> (% A (V/V:20/80) C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N/saf su + %0,1 NH <sub>4</sub> Ac, %B (V/V:80:20) C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N/saf su +%0,1 NH <sub>4</sub> Ac)	T=3	5	95
	T=6	5	95
	T=6,01	95	5
	T=7	95	5
<b>Parasetamol</b> (% A 0,0045 NH <sub>4</sub> OH % B CH <sub>3</sub> OH)	T=0	70	30
	T=1	70	30
	T=1,50	5	95
	T=4,50	5	95
	T=4,51	70	30
	T=6,00	70	30
<b>Triklosan</b> (%A %0,1 CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %B C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	T=0	95	5
	T=3	5	95
	T=6	5	95
	T=6,01	95	5
	T=10	95	5

Cihaz kalibrasyon aşaması, her bir mikrokirletici çeşidi için LCMS/MS cihazında optimum çalışma değerlerinin belirlenmesi ve cihaza mikrokirleticilerin tanıtılması aşamasıdır. Kalibrasyon için stok çözeltiler; ibuprofen ve triklosan metanol ile karbamazepin, diklofenak ve parasetamol 1:9 oranında asetonil/saf su ile hazırlanmıştır. Seyreltmeler ise kalibrasyon için hazırlanan aynı çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri ve analizi yapılan örneklerin her biri 0,45 µm çapındaki membran şırınga uçlu filtrelerden geçirilerek LCMS/MS cihazında mikrokirleticilerin derişimleri ölçülmüştür. Her bir mikrokirletici çeşidi için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Kalibrasyon eğrileri 10-25-50-75-100-150 µg/L arasında hazırlanmış ve kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Kalibrasyonu oluşturan tüm mikrokirleticilerin korelasyon katsayıları 0,99'dan büyük ( $R^2 > 0,99$ ) hesaplanmıştır. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, parasetamol ve triklosan için oluşturulan kalibrasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.1. Diklofenak, ibuprofen ve karbamazepin kalibrasyon eğrisi





Şekil 3.2. Parasetamol ve triklosanın kalibrasyon eğrisi

LCMS/MS cihazında yapılan analizlerin metot doğrulaması için tespit limiti-LOD (limit of detection) ve ölçüm limiti-LOQ (limit of quantification) değerleri hesaplanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.5’de verilmiştir. Ölçüm limiti ve tespit limiti hesaplaması sinyal gürültü oranı SNR (signal to noise) ile yapılmaktadır. Her bir ilacın pik değeri için SNR değeri oluşur ve her bir ilacın pik değeri için LOD, SNR oranı ile konsantrasyonun 3 ile çarpılmasından; LOQ, ise SNR oranı ile konsantrasyonun 10 ile çarpılmasından bulunur.

Çizelge 3.5. Metot doğrulama değerleri

Mikrokirletici	Regresyon Katsayısı ( $R^2$ )	LOD (Tespit Limiti- $\mu\text{g/L}$ )	LOQ (Ölçüm Limiti- $\mu\text{g/L}$ )	Ahkonma Süresi (dakika)
Diklofenak	0,9982	0,1612	0,5376	2,452
İbuprofen	0,9998	30,7191	102,3973	0,7
Karbamazepin	0,9995	2,5598	8,5327	3,072
Parasetamol	0,9998	1,7346	5,7821	1,012
Triklosan	0,9995	0,6739	2,2464	3,36

### 3.4. Çalışmada Uygulanan Prosesler

Tez çalışması kapsamında üç farklı proses çeşidi kullanılmıştır. Bu prosesler Fenton prosesi, ultraviyole prosesler (UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve heterojen fotokatalitik (UV/TiO<sub>2</sub>) proseslerdir. Bu prosesler ile ilgili deneysel işleyiş adımları aşağıda verilmiştir.

#### 3.4.1. Fenton prosesi

Çalışmada ilk olarak musluk suyu kullanılarak hazırlanan sentetik atıksuyun içerisindeki mikrokirletici konsantrasyonlarının Fenton prosesi ile giderim çalışmaları yapılmıştır. Fenton prosesi için uygun pH, FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları, karıştırma hızı ve süresinin belirlenmesi ile ilgili daha önceden yapılmış olan çalışmalardan ve literatürden yararlanılmıştır (Alalm vd., 2016; Changotra vd., 2017; Sönmez, 2015; Üstün Odabaşı ve Büyükgüngör, 2017; Üstün Odabaşı vd., 2018) Fenton prosesi düşük pH'larda etkili olmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalar pH (3-3,5) değerleri arasında gerçekleştirilmiştir (De la Cruz vd., 2012; Mirzaei vd., 2017). Tekrar optimum pH denemesi yapılmamıştır.

Fenton prosesinde kullanılan kimyasallar ve cihazlar:

- Hidrojen peroksit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%35 Merck)
- Demir sülfat FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (%99.5 Sigma Aldrich)
- Sülfürik asit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%98 Merck)
- Sodyum hidroksit NaOH (%>99 Merck)
- Portatif pH metre (Thermo Orion Star A121)
- Jar testi (Velp JLT6)

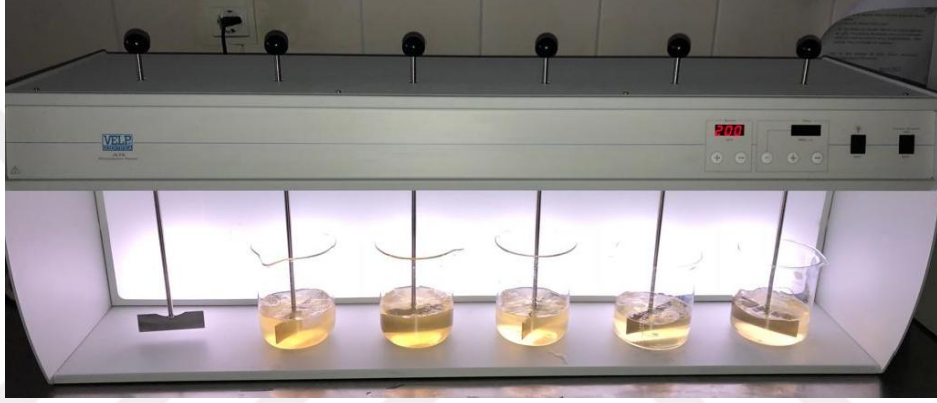
Fenton prosesinde kullanılan kimyasallar ile stok çözeltiler hazırlanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi için 1000 mg/L derişiminde ve FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O çözeltisi için ise 250 mg/L derişiminde stok çözeltiler hazırlanmıştır. Fenton prosesi için pH 3-3,5 koşulunu sağlamak için 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi, prosesi sonlandırmak amacıyla pH değerini yükseltmek için ise 6 N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Fenton deneylerinin yapıldığı düzenek Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Fenton prosesi çalışmasının amacı, her bir mikrokirletici için en yüksek giderim veriminin sağlandığı optimum Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerini belirlemektir. Analizlerin

başlangıcında atık su numunesi membran şırınga uçlu filtreden geçirilerek LCMS/MS cihazına verilmiş ve her bir mikrokirleticinin başlangıç konsantrasyonları ölçülmüştür.

İlk aşama, mikrokirletici derişimi bilinen atıksuyun optimum  $Fe^{2+}$  derişimini belirlemektir. Bu amaçla mikrokirletici türlerine göre sabit  $H_2O_2$  konsantrasyonu belirlenip, 0,0175-0,280 mM aralığında  $Fe^{2+}$  derişimleri denenmiştir. Bu aşama sonunda optimum  $Fe^{2+}$  derişimi seçilmiştir.

İkinci aşama, mikrokirletici derişimi bilinen ve optimum  $Fe^{2+}$  değeri belirlenmiş olan atıksuya 0,0175-0,280 mM aralığında  $H_2O_2$  derişimleri verilmiş ve optimum derişime karar verilmiştir.



Şekil 3.3. Fenton prosesi deney düzeneği

Fenton prosesinde kullanılan atıksuyun hacmi 250 mL olup pH (3-3,5) yaklaşık olarak 3,25 değerlerinde çalışılmıştır. 5 dakika 200 rpm devirde hızlı ve 25 dakika 15 rpm devirde yavaş karıştırma olacak şekilde toplam 30 dakika süre ile jar testi cihazı kullanılarak karışım gerçekleştirilmiştir. Belirlenen karışım süresi sonunda hidroksil radikali oluşumunu önlemek ve reaksiyonu durdurmak amacıyla 6 N NaOH çözeltisi ilave edilerek pH 8-8,5 değerine yükseltilmiştir ve atıksu çökmesi için 120 dakika süre ile bekletilmiştir. Tüm bu işlemlerin ardından numunelerin üst kısmından örnekler alınarak, 0,45  $\mu$ m boyutundaki membran şırınga uçlu filtreler ile süzülerek LCMS/MS cihazında derişimleri belirlenmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

### 3.4.2. Ultraviyole (UV) prosesleri

Çalışmanın ikinci aşamasında, ultraviyole prosesleri kullanılarak mikrokirletici giderim verimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda sadece UV, UV/ $H_2O_2$  ve UV/ $TiO_2$  ile giderim olmak üzere üç farklı proses ile mikrokirleticilerin giderim

çalışması gerçekleştirilmiştir. Mikrokirletici içeren atıksuların her birine ayrı olarak UV prosesleri uygulanmıştır. Çalışmalar yapılırken pH ayarı yapılmayıp numunelerin kendi pH değerinde çalışmalar yapılmıştır. Her bir mikrokirletici çözeltisi için prosesin başında ve sonunda düzenli olarak pH ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonunda belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bu nedenle pH ayarı ile ilgili herhangi bir kimyasal madde ilavesi yapılmamıştır.

Çalışmada, Tetra marka, Purfect 01 model, 50 Hz, 254 nm dalga boyunda ışık yayan bir UV reaktörü kullanılmıştır. UV reaktörü numune giriş ve çıkış kısımları olan silindirik şeklindedir ve iç hacmi ise 350 mL'dir. Şekil 3.4'te çalışmada kullanılan UV reaktörünün görseli verilmektedir. UV reaktörüne numuneler Watson Marlow 505L marka pompa ile verilmiştir. Sistem sürekli olarak çalıştırılmıştır. Çalışmalarda sabit 10 rpm hız ve 11,6 mL/dk debi ile çözelti UV reaktörüne verilmiştir. Tüm çalışmalar süresince numunelerin giriş ve çıkış pH ölçümleri Thermo Orion Star A121 portatif çoklu ölçer cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan UV cihazı ve peristaltik pompa

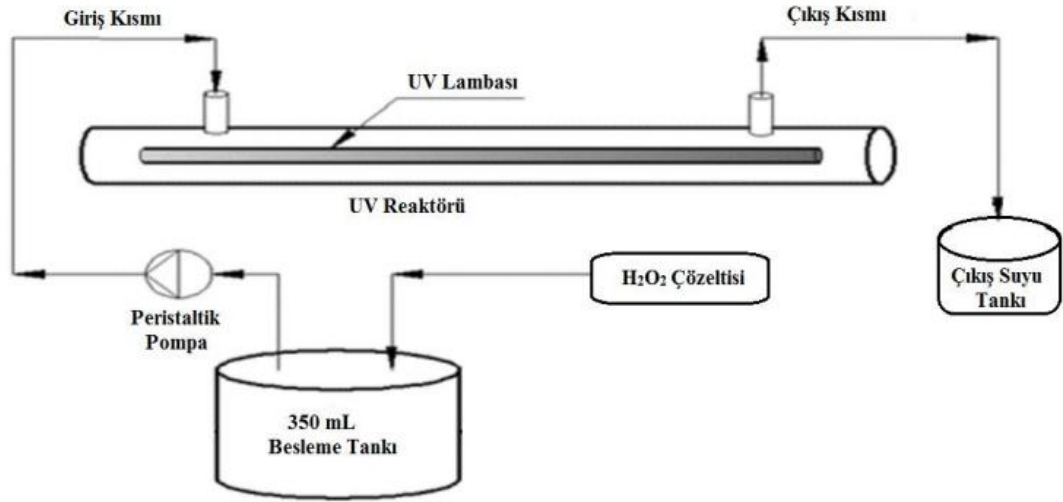
#### UV prosesinin uygulanması

Çalışmanın ilk aşamasında UV reaktörünün tek başına kullanılması halinde mikrokirletici konsantrasyonlarına etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin deney başlangıcında derişim ve pH'larının ölçümü için örnekler alınmıştır. Daha sonra UV

reaktörü içerisine peristaltik pompa ile verilen 350 mL hacmindeki örnekler 30 dakika süre ile çalıştırılarak önceden belirlenen sürelerde (0-5-10-15-20-25-30 dk) reaktör çıkışından örnekler alınmıştır. Çalışma sonunda belirlenen sürelerde reaktör çıkışından alınan örneklerin mikrokirletici derişimi LCMS/MS cihazında ölçülerek “ $\mu\text{g/L}$ ” cinsinden belirlenmiş ve giderim verimlerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Ayrıca alınan örneklerin pH'ı da ölçülmüştür ve önemli bir değişime rastlanmamıştır. Her mikrokirleticinin giderim çalışmalarının devamında kinetik çalışması da yapılarak her bir mikrokirleticinin kaçınıcı dereceden reaksiyon kinetiğine karşılık geldiği ve reaksiyon hız sabiti (k) değerlerinin hesaplanması amaçlanmıştır.

#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin uygulanması

UV prosesi çalışmasının ikinci aşamasında mikrokirletici giderimlerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinin etkisi araştırılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde UV prosesine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin giderim verimini arttırdığı görülmüştür (De la Cruz vd., 2012; Gonzalez vd., 2007). Çalışmada kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarına ve işletme sürelerine daha önceden yapılan çalışmalara göre karar verilmiştir (Sönmez, 2015). Bu kapsamda, çalışmada uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri 0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM olarak seçilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisi hazırlanırken Merck firmasından temin edilen %35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmış ve derişimi 100 mg/L olan çözelti hazırlanmıştır. Belirlenen derişimleri sağlayacak şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltileri numuneye ilave edilmiştir. İşlemlerin tümü manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deney başlangıcında hazırlanan çözeltilerin derişim ve pH'ları ölçülmüştür. İşletme süreleri 0-5-10-15-20-25 ve 30 dk olup belirlenen sürelerde örnekler alınmış ve toplamda her bir çalışma 30 dakikada tamamlanmıştır. Alınan örnekler, LCMS/MS cihazında  $\mu\text{g/L}$  olarak ölçülmüştür. Ayrıca alınan örneklerin pH'ı da ölçülmüştür ve önemli bir değişime rastlanmamıştır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için de mikrokirleticilerin giderimleri hesaplandıktan sonra kinetik çalışmaları yapılarak reaksiyon dereceleri ve hız sabitlerinin hesaplanması yapılmıştır. Çalışılan sistem ile ilgili şematik görsel Şekil 3.5'de verilmiştir.



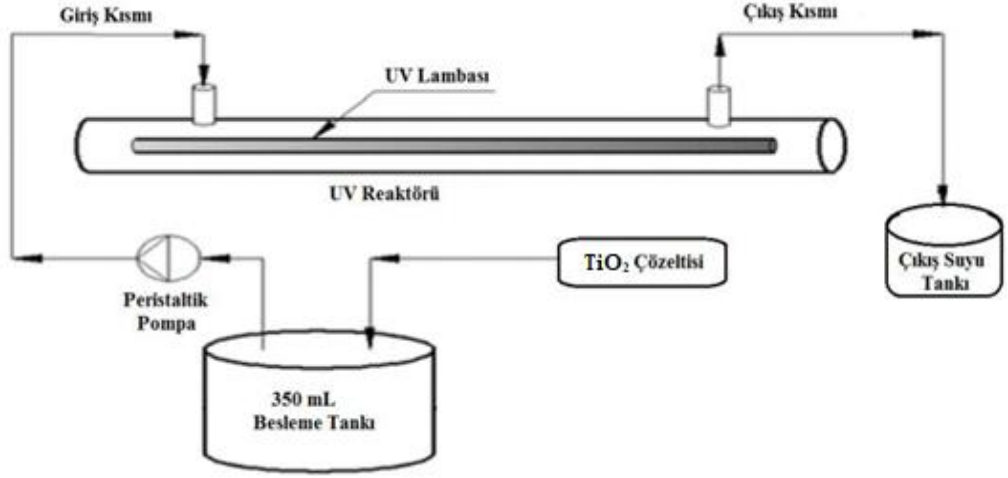
Şekil 3.5. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deney düzeneğinin şematik görünümü

### 3.4.3. Heterojen fotokataliz prosesler

#### UV/TiO<sub>2</sub> prosesinin uygulanması

UV prosesi çalışmasının üçüncü aşamasında mikrokirletici giderimlerine TiO<sub>2</sub> çözeltisinin etkisi araştırılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde UV prosesine TiO<sub>2</sub> ilavesinin giderim verimini arttırdığı görülmüştür (Achilleos vd., 2010; Mirzaei vd., 2017; Tokumura vd., 2016). Çalışmada kullanılan TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ve işletme süreleri seçilirken daha önceden yapılan çalışmalara göre karar verilmiştir (Achilleos vd., 2010; Anupama ve Shrihari, 2018; Braz vd., 2014). Bu kapsamda, çalışmada uygulanan TiO<sub>2</sub> derişimleri mikrokirletici konsantrasyonlarına göre uygun aralıklarda 0,006, 0,012, 0,024 ve 0,048 mM seçilmiştir. TiO<sub>2</sub> stok çözeltisi hazırlanırken Merck firmasından temin edilen TiO<sub>2</sub> (safılık >%99) kullanılmış ve derişimi 100 mg/L olan çözelti hazırlanmıştır. Belirlenen derişimleri sağlayacak şekilde TiO<sub>2</sub> stok çözeltileri numuneye ilave edilmiştir. İşlemlerin tümü manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin deney başlangıcında derişim ve pH'larının ölçümü için örnekler alınmıştır. İşletme süreleri 0-10-20-30-40-50 ve 60 dk olup belirlenen sürelerde örnekler alınmış ve toplamda her bir çalışma 60 dakikada tamamlanmıştır. Alınan örnekler, LCMS/MS cihazında µg/L olarak ölçülmüştür. Ayrıca alınan örneklerin pH'ı da ölçülmüştür ve önemli bir değişime rastlanmamıştır. UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için de mikrokirleticilerin giderimleri hesaplandıktan sonra kinetik çalışmaları yapılarak reaksiyon dereceleri ve hız

sabitlerinin hesaplanması yapılmıştır. Çalışılan sistem ile ilgili şematik görsel Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. UV/TiO<sub>2</sub> deney düzeneğinin şematik görünümü

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Fenton Prosesi ile Giderim Çalışmalarının İncelenmesi

Fenton prosesinin mikrokirleticilerin giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda mikrokirleticilerin başlangıç konsantrasyonları 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde belirlenmiştir. Deneylein birinci aşamasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi sabit tutularak optimum Fe<sup>2+</sup> derişimi, daha sonra belirlenen optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu sabit tutularak optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için yapılan hesaplamalara göre, beherlerde istenilen derişimlere uygun olarak 250 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltileri ilave edilmiştir. Tüm Fenton çalışmalarda pH değeri 3-3,5 aralığında (pH<sub>o</sub>=3,25) gerçekleşmiştir. Çalışma sonunda reaksiyonu durdurmak amacıyla pH 7,5-8'e yükseltilmiştir. Bu pH koşullarının 3-4 arasında olduğu yapılan çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Bae vd., 2013; Alalm vd., 2016). Reaksiyon 30 dakika boyunca (5 dakika hızlı 200 rpm, 25 dakika yavaş 15 rpm) jar testinde gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.5'te hedef mikrokirleticilerin Fenton prosesleri ile gideriminde optimum Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının maliyet analizi yapılmıştır.

#### 4.1.1. Diklofenak (DFC)

Fenton prosesinin diklofenak giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç diklofenak konsantrasyonu 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde 27,9 µg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu sabit tutularak, çalışılması planlanan konsantrasyonun ortası olan 0,105 mM seçilmiştir. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları olarak ise 0,035, 0,070, 0,105, 0,140 ve 0,210 mM denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% 91,32) giderim verimi 0,070 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,070 mM olarak bulunmuştur.

Homojen Fenton proseslerinde reaktif konsantrasyonları çok önemlidir. Bu reaktiflerin fazlalığı veya eksikliği, işlemin etkinliğini önemli ölçüde azaltabilir



(Bautitz ve Nogueira, 2007). Ayrıca, uygun reaktif konsantrasyonlarının kullanılması, fazla miktarda reaktif kullanımından kaynaklanabilecek ekstra işletme maliyetlerini önleyecektir ve atıksu standartlarına göre fazla demirin gideriminde karşılaşılan zorlukları azaltacaktır (Mirzaei vd., 2017)

Çizelge 4.1. Fenton prosesi ile diklofenak gideriminde optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit  $H_2O_2$ :0,105 mM, pH<3,5, Başlangıç DFC derişimi:27,9  $\mu g/L$ )

$Fe^{2+}$ Konsantrasyonu (mM)	DFC Konsantrasyonu ( $\mu g/L$ )	Verim (%)
<b>0,035</b>	3,887	86,06
<b>0,070</b>	2,421	91,32
<b>0,105</b>	2,784	90,01
<b>0,140</b>	2,756	90,12
<b>0,210</b>	3,051	89,06

Çalışmanın ikinci kısmında optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda bulunan optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu (0,070 mM) sabit tutularak,  $H_2O_2$  konsantrasyonları (0,035, 0,070, 0,105, 0,140 ve 0,210 mM) denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Fenton prosesi ile diklofenak gideriminde optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit  $Fe^{2+}$ :0,070 mM, pH<3,5, Başlangıç DFC derişimi:27,9  $\mu g/L$ )

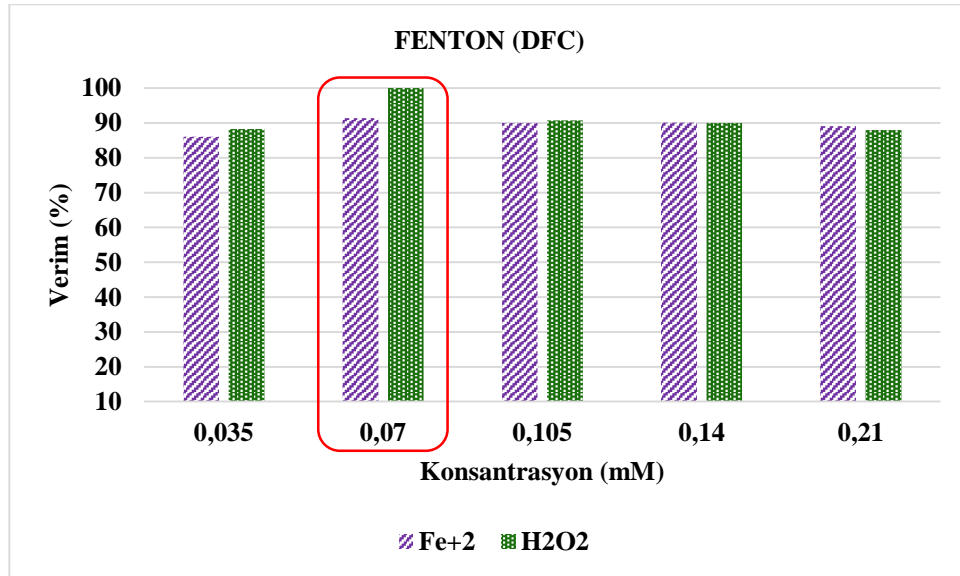
$H_2O_2$ Konsantrasyonu (mM)	DFC Konsantrasyonu ( $\mu g/L$ )	Verim (%)
<b>0,035</b>	3,282	88,23
<b>0,070</b>	T.E.	>99,9
<b>0,105</b>	2,600	91,32
<b>0,140</b>	2,797	89,63
<b>0,210</b>	3,363	87,94

T.E. : Tespit Edilemedi

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,070 mM olarak bulunmuştur.

Fenton tabanlı işlemlerde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in varlığı esastır, çünkü OH• radikallerinin ana kaynağını oluşturmaktadır (Bobu vd., 2008). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in yüksek konsantrasyonlarda radikal temizleme etkisinden dolayı ve hemen O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'a otomatik ayrışmasından dolayı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu kullanımı Fenton tabanlı işlemlerde çok önemlidir (Vergili ve Gencdal, 2015). Ayrıca, yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı KOI giderim verimini azaltmaktadır (Elmolla ve Chaudhuri, 2009). Potansiyel toksisite etkileri nedeniyle, dönüştürülmemiş H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geri kazanılamaz ve bu yüzden atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarjından önce giderilmesi gerekmektedir (Bautista vd., 2010). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketimi, Fenton işlemlerinin işletme maliyetine büyük katkısı nedeniyle de dikkat edilmesi gereken bir konudur (Vergili ve Gencdal, 2015).

Sonuçlar karşılaştırıldığında, optimum Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları 0,070 mM olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyonlar için giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. Şekil 4.1'de giderim verimleri grafik olarak verilmiştir. Fenton prosesi ile diklofenak gideriminin uygun bir proses olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Fenton prosesi ile diklofenak giderim verimi

#### 4.1.2. İbuprofen (İBU)

Fenton prosesinin ibuprofen giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç ibuprofen konsantrasyonu 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde 28,8 µg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu sabit tutularak, çalışılması planlanan konsantrasyonun ortası olan 0,105 mM seçilmiştir. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları olarak ise 0,035, 0,070, 0,105, 0,140 ve 0,210 mM denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Fenton prosesi ile ibuprofen gideriminde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:0,105 mM, pH<3,5, Başlangıç İBU derişimi:28,8 µg/L)

Fe <sup>2+</sup> Konsantrasyonu (mM)	İBU Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
0,035	25,281	12,21
0,070	13,768	52,19
0,105	9,824	65,88
0,140	5,415	81,19
0,210	T.E.	>99,9

T.E. : Tespit Edilemedi

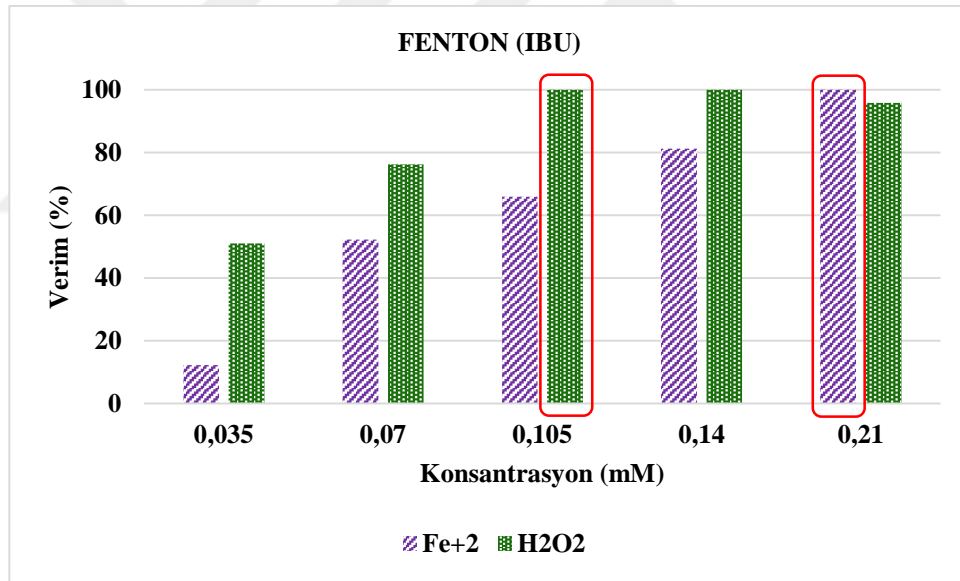
Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,210 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,210 mM olarak bulunmuştur. Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin (OH•) oluşumu Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonuna bağlıdır. Bu sebeple, Fe<sup>2+</sup>'nin yüksek konsantrasyonu, çözeltideki kirleticilerin hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayan hidroksil radikallerinin üretimini artırabilir (De Luna vd., 2013; Li vd., 2006). Chen vd. (2018) yaptıkları çalışmada 5 dakikada Fenton prosesi ile ibuprofenin %60'ının giderilebildiğini tespit etmişlerdir.

Çalışmanın ikinci kısmında optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda bulunan optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu (0,210 mM) sabit tutularak, farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları (0,035, 0,070, 0,105, 0,140 ve 0,210 mM) denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.2'de giderim

verimleri grafik olarak verilmiştir. Fenton prosesi ile ibuprofen gideriminin uygun bir proses olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Fenton prosesi ile ibuprofen gideriminde optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit  $Fe^{2+}$ :0,210 mM,  $pH < 3,5$ , Başlangıç İBU derişimi:28,8  $\mu g/L$ )

$H_2O_2$ Konsantrasyonu (mM)	İBU Konsantrasyonu ( $\mu g/L$ )	Verim (%)
0,035	14,120	50,97
0,070	6,850	76,21
0,105	T.E.	>99,9
0,140	T.E.	>99,9
0,210	1,19	95,86



Şekil 4.2. Fenton prosesi ile ibuprofen giderim verimi

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,105 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,105 mM olarak bulunmuştur.  $H_2O_2$  konsantrasyonundaki artış parçalanma hızını azaltmaktadır ve hidroksil radikallerinin ( $OH\bullet$ ) çözülden süpürülmesine neden olmaktadır (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012). Bu nedenle daha az  $H_2O_2$  tüketimi tercih edilmelidir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu 0,210 mM ve  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,105 mM olarak

bulunmuştur. Bu konsantrasyonlar için giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur.

#### 4.1.3. Parasetamol (PRC)

Fenton prosesinin parasetamol giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç parasetamol konsantrasyonu 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde 28,6 µg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu sabit tutularak, çalışılması planlanan konsantrasyonun ortası olan 0,070 mM seçilmiştir. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları olarak ise 0,0175, 0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Fenton prosesi ile parasetamol gideriminde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:0,070 mM, pH<3,5, Başlangıç PRC derişimi:28,6 µg/L)

Fe <sup>2+</sup> Konsantrasyonu (mM)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
0,0175	10,520	63,21
0,035	7,960	72,16
0,070	1,30	95,45
0,105	T.E.	>99,9
0,140	T.E.	>99,9

\*T.E. : Tespit Edilemedi

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,105 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,105 mM olarak bulunmuştur. Parasetamol diğer mikrokirletici çeşitlerine göre daha kolay parçalanabildiği için belirlenen reaktif konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyon seçilerek analizler yapılmıştır (Fernández vd., 2014; Pereira vd., 2015; Vymazal vd., 2017).

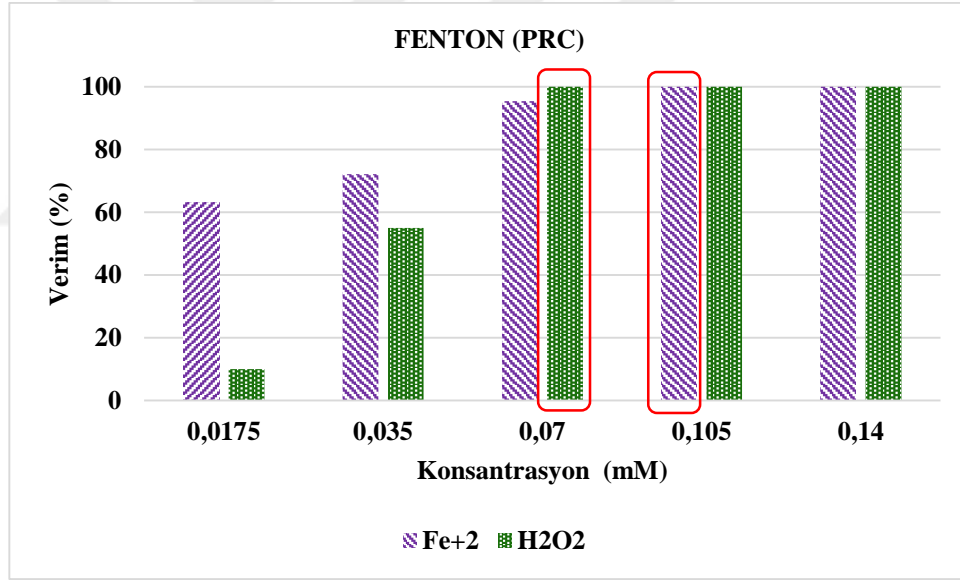
Çalışmanın ikinci kısmında optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda bulunan optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu (0,105 mM) sabit tutularak, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları (0,0175, 0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM)

denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.3’te Fenton prosesi ile parasetamol giderimi verilmiştir.

Çizelge 4.6. Fenton prosesi ile parasetamol gideriminde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit Fe<sup>2+</sup>:0,105 mM, pH<3,5, Başlangıç PRC derişimi:28,6 µg/L)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonu (mM)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
0,0175	25,760	9,93
0,035	12,80	54,96
0,070	T.E.	>99,9
0,105	T.E.	>99,9
0,140	T.E.	>99,9

\*T.E. Tespit Edilemedi.



Şekil 4.3. Fenton prosesi ile parasetamol giderim verimi

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,070 mM olarak bulunmuştur. Diğer mikrokirleticilerin sonuçları ile karşılaştırıldığında en düşük reaktif konsantrasyonları ile giderimin gerçekleştiği belirlenmiştir. Parasetamol farklı fonksiyonel gruplara (amino, karbonil ve hidroksil grupları) sahip olduğu için, birkaç oksidatif atak geçirebilir ve bu nedenle diğer mikrokirleticilere göre daha kolay parçalanabilmektedir

(Hinojosa Guerra vd., 2019). Sönmez (2015) Fenton prosesi ile parasetamol giderimini incelemiş ve ilk 5 dakikada giderim veriminin büyük oranda arttığını proses süresi sonunda %99,1 oranında parasetamol giderimi elde edildiğini bildirmiştir. Luna vd. (2013) ve Su vd. (2013) parasetamolün Fenton prosesi ile giderimini incelemişler sırasıyla %99,6 ve %99 oranında parasetamol giderimini gözlemlemişlerdir. Yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde parasetamolün Fenton prosesi ile yüksek verimlerde giderildiği görülmektedir.

#### 4.1.4. Karbamazepin (CBZ)

Fenton prosesinin karbamazepin giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç karbamazepin konsantrasyonu 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde 27,4 µg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu sabit tutularak, çalışılması planlanan konsantrasyonun ortası olan 0,140 mM seçilmiştir. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları olarak ise 0,070, 0,105, 0,140, 0,210 ve 0,280 mM denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Fenton prosesi ile karbamazepin gideriminde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:0,140 mM, pH<3,5, Başlangıç CBZ derişimi:27,4 µg/L)

Fe <sup>2+</sup> Konsantrasyonu (mM)	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
0,070	15,568	43,18
0,105	12,917	52,85
0,140	11,562	57,80
0,210	6,449	76,46
0,280	5,174	81,11

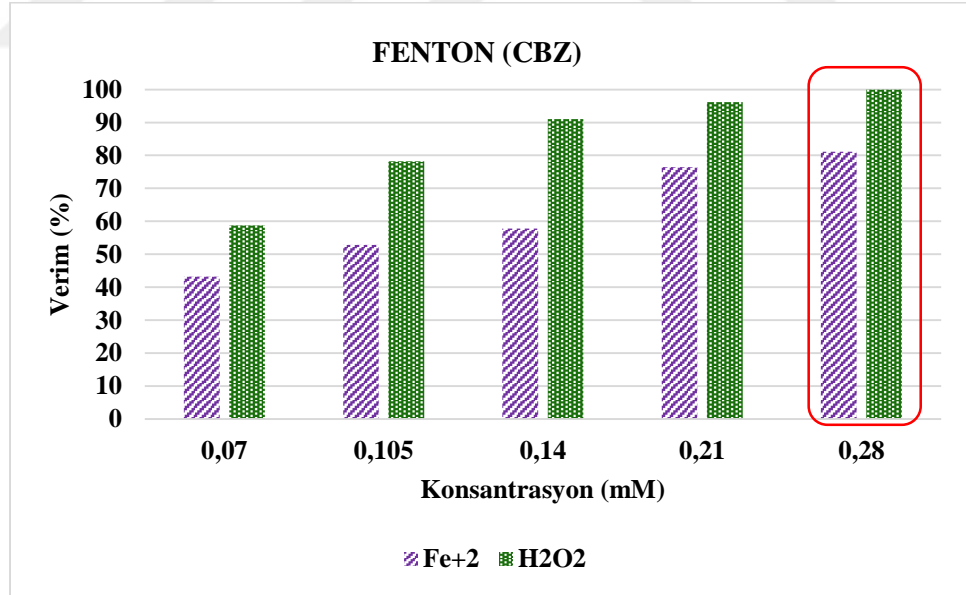
Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% 81,11) giderim verimi 0,280 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,280 mM olarak bulunmuştur. Dai vd. (2012) yaptıkları çalışmada ilk 7 dakika içinde 1 mg/L karbamazepin konsantrasyonunun 2 mM Fe<sup>2+</sup>, 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ile %60’ını gidermişlerdir.

Çalışmanın ikinci kısmında optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda bulunan optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu (0,280 mM) sabit tutularak,  $H_2O_2$  konsantrasyonları (0,070, 0,105, 0,140, 0,210 ve 0,280 mM) denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.4’de Fenton prosesi ile karbamazepin giderimi verilmiştir.

Çizelge 4.8. Fenton prosesi ile karbamazepin gideriminde optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit  $Fe^{2+}$ :0,280 mM, pH<3,5, Başlangıç CBZ derişimi:27,4  $\mu$ g/L)

$H_2O_2$ Konsantrasyonu (mM)	CBZ Konsantrasyonu ( $\mu$ g/L)	Verim (%)
0,070	11,312	58,71
0,105	5,985	78,15
0,140	2,464	91,00
0,210	1,047	96,17
0,280	T.E.	>99,9

T.E. Tespit Edilemedi.



Şekil 4.4. Fenton prosesi ile karbamazepin giderim verimi

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,280 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,280 mM olarak bulunmuştur.



Farmasötiklerin atıksudaki biyobozunmalarının sınıflandırmasında, karbamazepinin giderilme durumu "giderim yok" olarak sınıflandırılmıştır (Joss vd., 2006). Buradan anlaşılacağı üzere karbamazepin çok kararlı ve kalıcı bir kirliliktir. Fenton prosesi ile giderimde seçilen en yüksek reaktif konsantrasyonları ile çalışılmıştır ve bu konsantrasyonlarda %99'a yakın giderim verimi bulunabilmiştir. Dominguez vd. (2012) yaptıkları çalışmada Fenton prosesi ile karbamazepinin tamamını gidermeyi başarmışlardır.

#### 4.1.5. Triklosan (TRC)

Fenton prosesinin triklosan giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç triklosan konsantrasyonu 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde 23,8 µg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu sabit tutularak, çalışılması planlanan konsantrasyonun ortası olan 0,140 mM seçilmiştir. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları olarak ise 0,070, 0,105, 0,140, 0,210 ve 0,280 mM denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Fenton prosesi ile triklosan gideriminde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:0,140 mM, pH<3,5, Başlangıç TRC derişimi:23,8 µg/L)

Fe <sup>2+</sup> Konsantrasyonu (mM)	TRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
0,070	20,920	12,10
0,105	15,820	33,52
0,140	8,762	63,18
0,210	4,560	80,84
0,280	4,273	82,04

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% 80,84) giderim verimi 0,210 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. 0,210 ve 0,280 mM konsantrasyonlarının verimleri birbirine yakın olduğundan daha az kimyasal kullanmak için 0,210 mM konsantrasyon optimum konsantrasyon olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyonun seçilmesinin nedeni; optimum konsantrasyonu

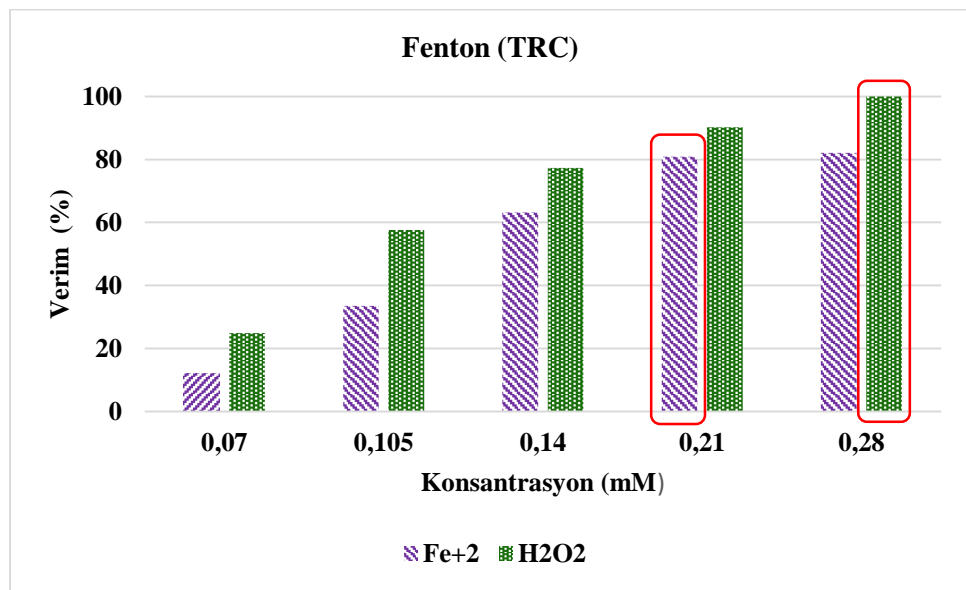
üstündeki demir iyonu dozajındaki ilave artışlar, sadece kirletici maddelerin ayrışmasında sınırlı bir iyileşmeye yol açmayacak, aynı zamanda fazla demir varlığına bağlı olarak çözeltinin bulanıklılığına yol açacaktır (Badawy vd., 2006; Alalm vd., 2016).

Çalışmanın ikinci kısmında optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda bulunan optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu (0,210 mM) sabit tutularak,  $H_2O_2$  konsantrasyonları (0,070, 0,105, 0,140, 0,210 ve 0,280 mM) denenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.5'de Fenton prosesi ile triklosanın giderimi verilmiştir.

Çizelge 4.10. Fenton prosesi ile triklosan gideriminde optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonunun belirlenmesi (sabit  $Fe^{2+}$ :0,210 mM, pH<3,5, Başlangıç TRC derişimi:23,8  $\mu$ g/L)

$H_2O_2$ Konsantrasyonu (mM)	TRC Konsantrasyonu ( $\mu$ g/L)	Verim (%)
0,070	17,877	24,88
0,105	10,092	57,59
0,140	5,392	77,34
0,210	2,328	90,21
0,280	T.E.	>99,9

T.E. Tespit Edilemedi.



Şekil 4.5. Fenton prosesi ile triklosan giderim verimi

Fenton prosesi sonucunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek (% >99,9) giderim verimi 0,280 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,280 mM olarak bulunmuştur. Mikrokirleticilerin içerisinde triklosan, giderimi kolay olmayan maddeler arasında yer almaktadır. Fenton prosesleri ile triklosanın gideriminde bir dizi ara ürün (4,6-dikloro-1,2-benzendiol ve 4,6-dikloro-1,3-benzendiol) oluşur ve en son nihai ürün olarak CO<sub>2</sub> ve oksalik asit açığa çıkar (Munoz vd., 2012). Literatürde triklosan içeren kentsel atık suların arıtılması için klorlama, ozonlama veya UV/TiO<sub>2</sub> fotokataliz ile kimyasal oksidasyonu içeren proseslere yer verilmiştir. Ancak triklosan bu arıtım metotları ile bazı yan ürünler oluşturmaktadır. Bu ürünler toksik ürünler olup, klorlu fenoksi-fenoller, klorlu fenoller, tetraslosan, pentaklosan 2,8-dikloro dibenzo-p-dioksin ve trihalometanlardır (Canosa vd., 2005; Zhang vd., 2005). Bu nedenle Fenton prosesi ile triklosan giderimi çevresel açıdan daha masum bir giderim yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır.

#### **4.2. Ultraviyole Prosesleri ile Giderim Çalışmalarının İncelenmesi**

Çalışmanın bu aşamasında Fenton prosesinden sonra ultraviyole yöntemleri sadece UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile belirlenen mikrokirleticilerin (DFC, IBU, CBZ, PRC ve TRC) giderim çalışması yapılmış ve optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar yapılırken giriş ve belirlenen çıkış sürelerinde (0-5-10-15-20-25-30 dk) örnekler alınarak LCMS/MS cihazında konsantrasyon belirleme çalışmaları yapılmıştır. Toplam çalışma süresi 30 dakika olarak seçilmiştir. UV prosesleri ile gideriminin ikinci aşamasında UV reaktörüne ek olarak hidroksil radikali (OH•) oluşumunu arttırmak ve daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Çalışmada farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM) ilave edilerek artan hidroksil radikalinin (OH•) hedef mikrokirleticilerin giderimine etkisi incelenmiştir. UV proseslerinin, mikrokirleticilerin giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda mikrokirleticilerin başlangıç konsantrasyonları 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde belirlenmiştir. Hangi prosesin giderim ve maliyet açısından en etkili ve en tercih edilebilir olduğunun belirlenebilmesi için proses verimleri ile maliyet analizinin karşılaştırılması gerekmektedir. Bölüm 4.5'te mikrokirleticilerin giderim proseslerinin maliyet analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu belirlenmiştir.

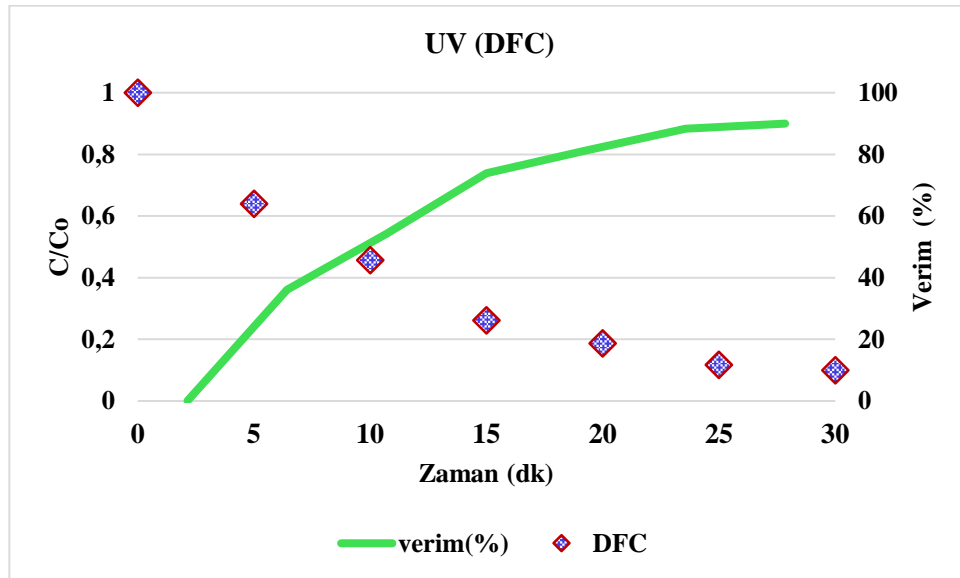
#### 4.2.1. Diklofenak (DFC)

##### Sadece UV prosesi ile giderim

Çalışmanın ilk aşamasında sadece UV reaktörü kullanılarak UV ışığı ile diklofenakın mineralizasyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç diklofenak konsantrasyonu 28 µg/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.6'da sadece UV prosesi ile diklofenak giderim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.11. Sadece UV prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 µg/L)

Zaman (dk)	DFC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	17,90	36,07
10	12,80	54,28
15	7,32	73,85
20	5,24	81,28
25	3,28	88,28
30	2,79	90,03



Şekil 4.6. Sadece UV prosesi ile diklofenak giderimi

UV reaktörü ile diklofenak giderimi incelendiğinde 30 dakika sonunda diklofenakın tamamının giderilmediği tespit edilmiştir. Çizelge 4.11'de giderim

verimleri ve konsantrasyon değişimleri görölmektedir. Sonuçlar kıyaslandığında sadece UV prosesi ile diklofenak gideriminin yeterli olmadığı düşünölmektedir. Benzer bir çalışma ise, Lekkerkerker-Teunissen vd. (2012) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada diklofenakın orta ve yüksek basınçlı UV lambası ile çalışan reaktörde giderim verimlerini karşılaştırmışlar ve giderim verimlerini sırasıyla %97, %85 olarak tespit etmişlerdir.

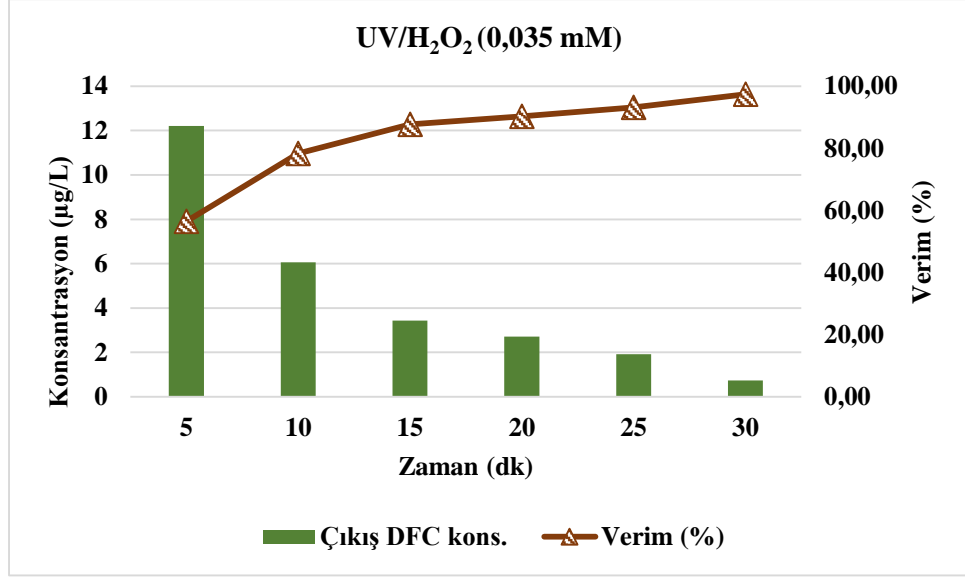
#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim

Diklofenakın UV prosesleri ile gideriminin ikinci aşamasında UV reaktörüne ek olarak hidroksil radikali (OH•) oluşumunu arttırmak ve daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. İlk olarak UV prosesine ilave 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi ile diklofenak giderimi araştırılmıştır. Giderim sonuçları izelge 4.12 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 µg/L)

Zaman (dk)	DFC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	12,202	56,42
10	6,053	78,38
15	3,429	87,75
20	2,705	90,34
25	1,921	93,14
30	0,734	97,38

Sonuçlara göre prosese 0,035 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile proses verimliği artmış ve sadece UV prosesine göre daha fazla diklofenak giderimi gerçekleşmiştir. Prosesin ilk 5 dakikası içerisinde yaklaşık %50 diklofenak giderimi gerçekleşmiştir. Ancak tamamen giderim elde edilememiştir. 30 dakika süre sonunda yaklaşık %97 oranında diklofenak giderimi gerçekleşmiştir. Sonuçlar bize daha yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile diklofenak giderimi

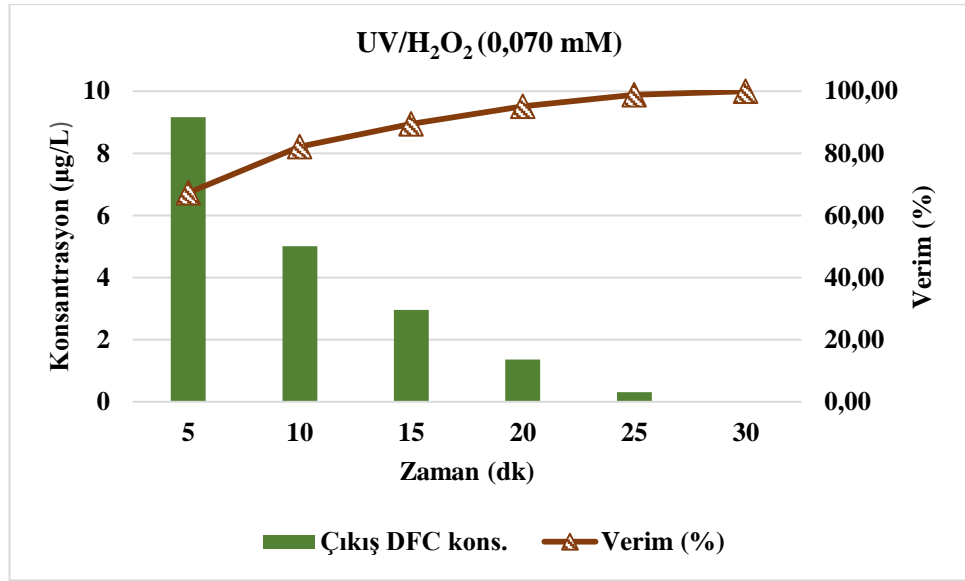
Çalışmanın ikinci adımında ise 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile diklofenak giderimi incelenmiştir. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile hidroksil radikali oluşumu hızlanıp daha fazla diklofenak konsantrasyonunun parçalanmasını sağlamıştır. Çizelge 4.13 ve Şekil 4.8'de UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) ilavesi ile giderim verimi görülmektedir.

Çizelge 4.13. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 µg/L)

Zaman (dk)	DFC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	9,167	67,26
10	5,012	82,10
15	2,954	89,45
20	1,354	95,16
25	0,31	98,89
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

Sonuçlar incelendiğinde ilk 5 dakikada diklofenakın yaklaşık %70'inin giderimi gerçekleştiği görülmektedir. Prosesin 30. dakikasında diklofenak konsantrasyonu tespiti yapılamamıştır. Bu sonuçlara göre 30. dakikada %99,9'a yakın diklofenak konsantrasyonu giderimi olduğu belirlenmiştir. 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin diklofenakın tamamen parçalanmasına etki ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.8. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile diklofenak giderimi

Üçüncü adımda ise, UV reaktörüne 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak diklofenakın giderimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.14 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Sonuçlara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin diklofenak giderimini hızlandırdığı ve daha kısa sürede diklofenak gideriminin gerçekleştiği söylenebilmektedir.

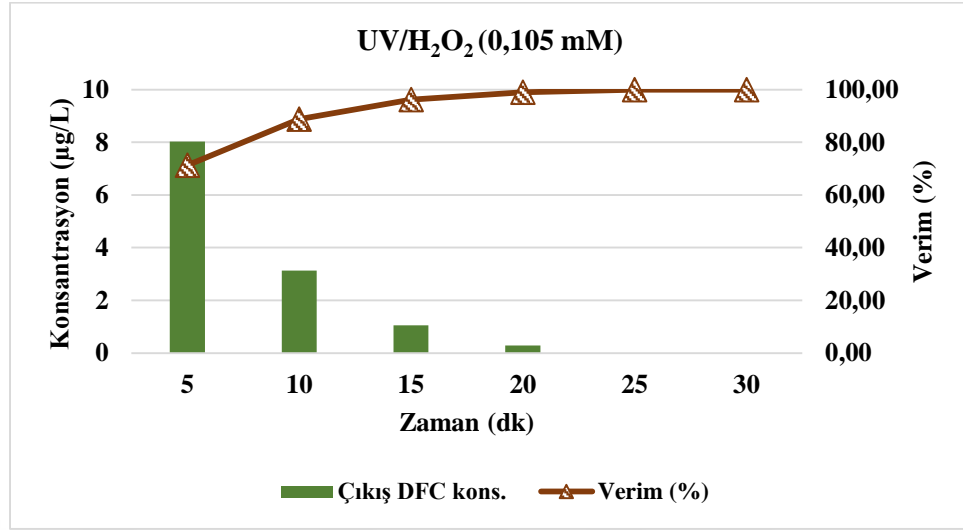
Çizelge 4.14. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 µg/L)

Zaman (dk)	DFC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	8,024	71,34
10	3,135	88,80
15	1,054	96,24
20	0,29	98,96
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

Sonuçlar incelendiğinde, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden 5. dakika sonra diklofenakın yaklaşık %70'inin giderildiği tespit edilmiş ve prosesin 25. dakikasından sonra ise diklofenak konsantrasyonu tespit edilememiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin artması ile daha fazla hidroksil radikali diklofenak konsantrasyonuna etki ederek daha kısa sürede

parçalanmanın gerçekleşmesini sağlamıştır. 25. dakika sonrasında diklofenakın yaklaşık olarak tamamı parçalanmış ve %99,9'a yakın giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.9. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile diklofenak giderimi

Çalışmanın dördüncü adımında ise UV reaktörüne 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi gerçekleşmiş ve diklofenakın indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.15 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile diklofenak çok daha kısa sürede indirgenmiştir.

Çizelge 4.15. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile diklofenak giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 28 µg/L)

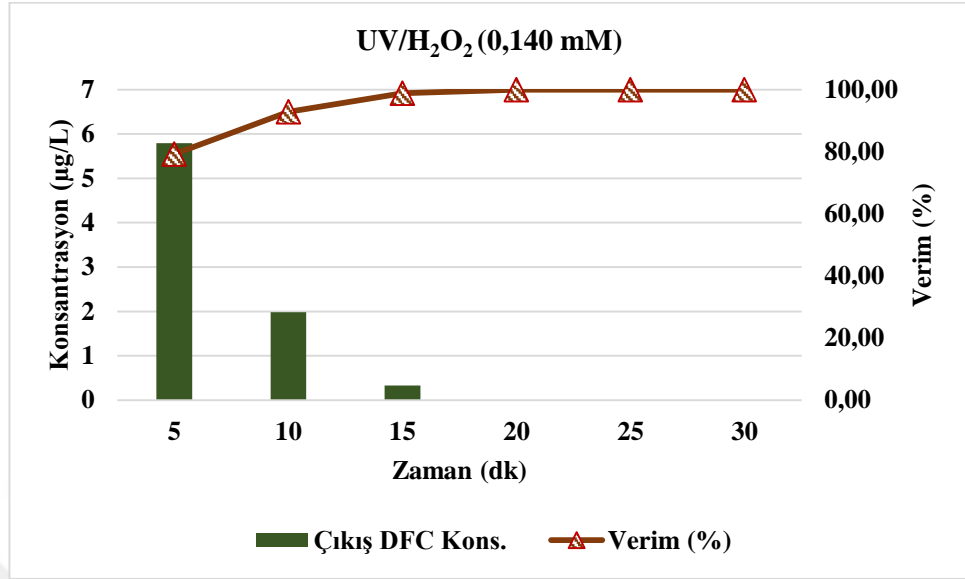
Zaman (dk)	DFC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	5,795	79,30
10	1,984	92,91
15	0,33	98,82
20	T.E.	>99,9
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

Analiz sonuçlarına göre 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile prosesin ilk 5 dakikasında diklofenak konsantrasyonunun %80 oranında parçalanması gerçekleşmiştir. Prosesin 20. dakikasından sonra diklofenak konsantrasyonu tespit edilememiş ve diklofenakın



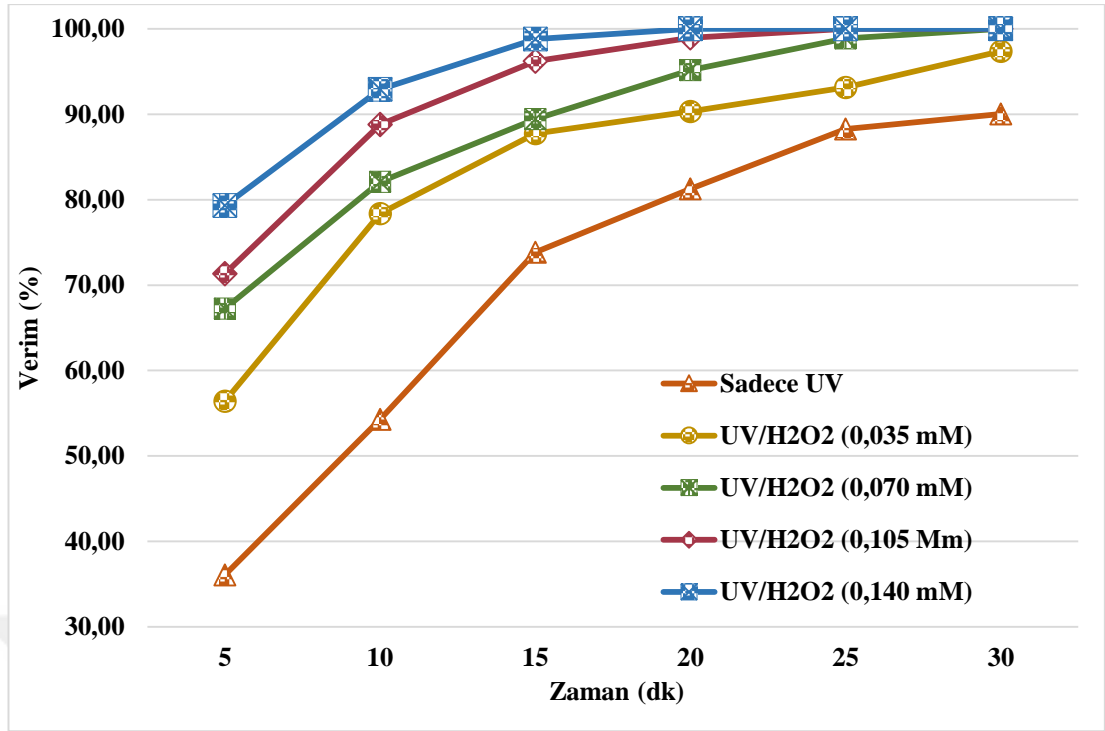
tamamen parçalanması gerçekleşmiş olup yaklaşık olarak %99,9'a yakın verim elde edilmiştir.



Şekil 4.10. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile diklofenak giderimi

Çalışma sonuçları yorumlanacak olursa UV prosesinin etkinliğini arttırmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda (0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile diklofenakın mineralizasyonu incelenmiştir. Şekil 4.11'de diklofenak mineralizasyonu ile ilgili sadece UV ve farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.11 incelendiğinde sadece UV prosesi ile artıma göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim veriminin arttığı görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları ilavesinden sonra 5-10 dakika aralıklarında diklofenakın yaklaşık %80'inin parçalandığı gözlemlenmektedir. Bu sayede daha kısa sürede daha yüksek giderim verimi ile daha hızlı diklofenak giderimi sağlanabilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin UV arıtımını hızlandırdığı ve olumlu yönde etki ettiği görülmektedir (Kim vd., 2009). Giri vd. (2011) tarafından yapılan benzer bir çalışmada 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda diklofenakın yaklaşık %99,9'a yakını giderilmiştir. Kim ve Tanaka (2009) yaptıkları çalışmada ise yine UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile diklofenakın %99,9'a yakınının giderildiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 4.11. Sadece UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile diklofenak giderim verimlerinin karşılaştırılması

Diklofenak atıksu arıtma tesislerinde kalıcı yapılarından dolayı kolay giderimi olmayan bir mikrokirletici çeşidir (Afonso-Olivares vd., 2017; Papageorgiou vd., 2016). Ancak çalışma sonuçları incelendiğinde diklofenakın tamamının gideriminin gerçekleştirildiği ve yaklaşık %99,9'a yakın giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir. Buser vd. (1998) yaptıkları bir çalışmada diklofenakın UV arıtımı ile kolay bozunabildiğini belirtmişlerdir. Yapılan analiz sonuçları, UV proseslerinin diklofenak gideriminde etkili bir proses olduğunu kanıtlamaktadır.

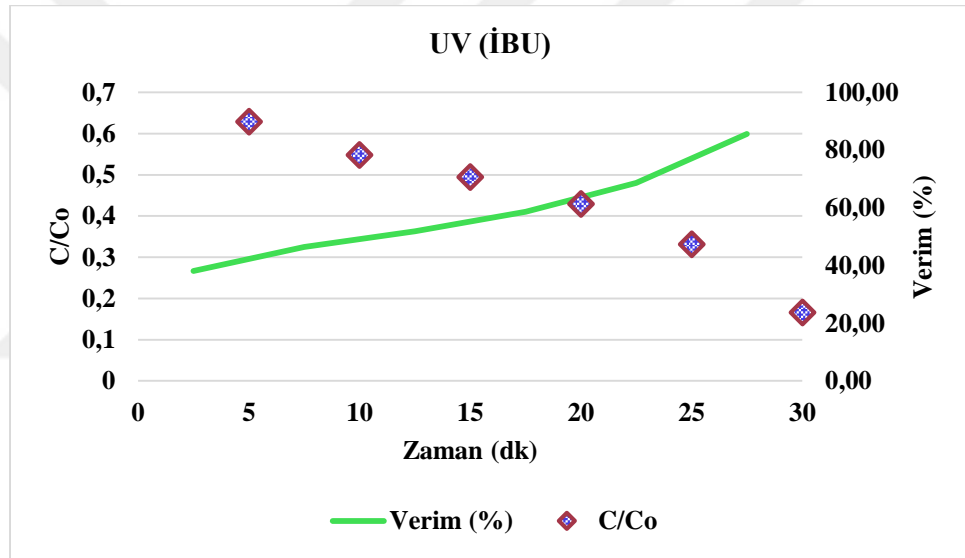
#### 4.2.2. İbuprofen (İBU)

##### Sadece UV prosesi ile giderim

Çalışmanın ilk aşamasında sadece UV reaktörü kullanılarak UV ışığı ile ibuprofenin mineralizasyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç ibuprofen konsantrasyonu 23 µg/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.12'de sadece UV prosesi ile ibuprofen giderim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.16. Sadece UV prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L)

Zaman (dk)	İBU Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	14,462	38,12
10	12,613	46,37
15	11,38	51,88
20	9,869	58,62
25	7,621	68,66
30	3,822	85,62



Şekil 4.12. Sadece UV prosesi ile ibuprofen giderimi

UV reaktörü ile ibuprofen giderimi incelendiğinde 30 dakika sonunda ibuprofenin tamamının giderilmediği tespit edilmiştir. Çizelge 4.16'da giderim verimleri ve konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Sonuçlar kıyaslandığında sadece UV prosesi ile ibuprofen gideriminin yeterli olmadığı düşünülmektedir. Benzer bir çalışma ise, Kwon vd. (2015) tarafından yapılmış olup sadece UV reaktörü ile ibuprofenin %60'ını gidermişlerdir.

#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim

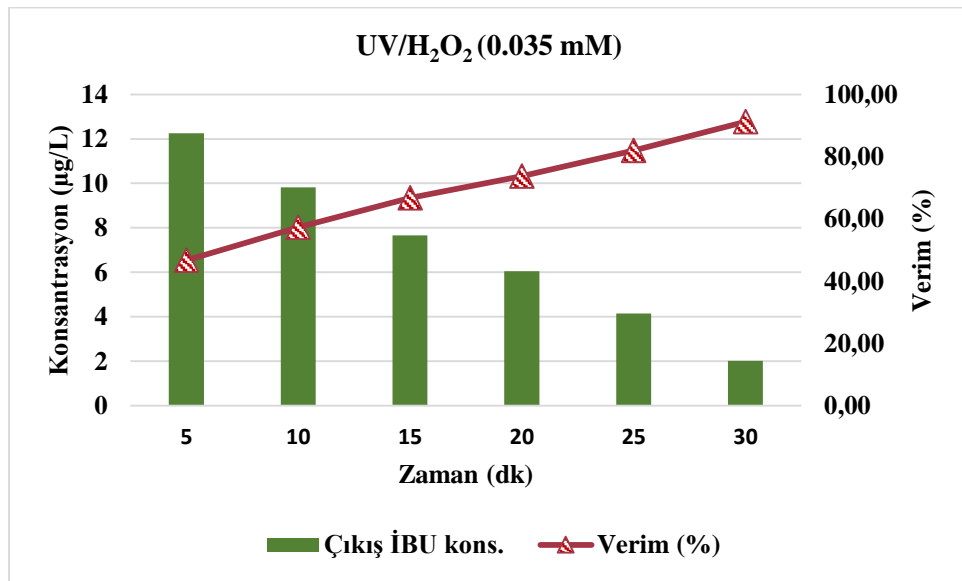
İbuprofenin UV prosesleri ile gideriminin ikinci aşamasında UV reaktörüne ek olarak hidroksil radikali (OH•) oluşumunu arttırmak ve daha fazla giderim verimi elde etmek

için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. İlk olarak UV prosesine ilave 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi ile ibuprofen giderimi araştırılmıştır. Giderim sonuçları Çizelge 4.17 ve Şekil 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.17. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L)

Zaman (dk)	İBU Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	12,25	46,74
10	9,825	57,28
15	7,655	66,72
20	6,040	73,74
25	4,145	81,98
30	2,014	91,24

Sonuçlara göre prosese 0,035 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile proses verimliliği artmış ve sadece UV prosesine göre daha fazla ibuprofen giderimi gerçekleşmiştir. Prosesin ilk 5 dakikası içerisinde yaklaşık %50 ibuprofen giderimi gerçekleşmiştir. Ancak %100 giderim verimi elde edilememiştir. 30 dakika süre sonunda yaklaşık %91 oranında ibuprofen giderimi gerçekleşmiştir. Sonuçlar bize daha yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi

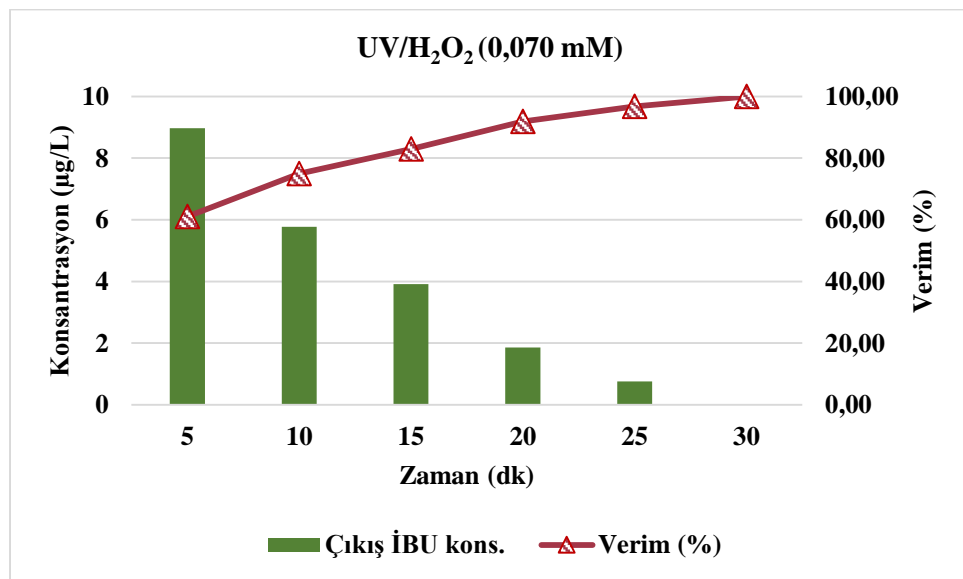
Çalışmanın ikinci adımında ise 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile ibuprofen giderimi incelenmiştir. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile hidroksil radikali oluşumu hızlanıp daha fazla ibuprofen konsantrasyonunun parçalanmasını sağlamıştır. Çizelge 4.18 ve Şekil 4.14'te UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) ilavesi ile giderim verimi görülmektedir.

Çizelge 4.18. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L)

Zaman (dk)	İBU Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	8,965	61,02
10	5,768	74,92
15	3,915	82,98
20	1,863	91,90
25	0,754	96,72
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

Sonuçlar incelendiğinde ilk 5 dakikada ibuprofenin yaklaşık %60'ının gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Prosesin 30. dakikasında ibuprofen konsantrasyonu tespiti yapılamamıştır. Bu sonuçlara göre 30. dakikada %99,9'a yakın ibuprofen konsantrasyonu giderimi olduğu belirlenmiştir. 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin ibuprofenin tamamen parçalanmasına etki ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.14. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi

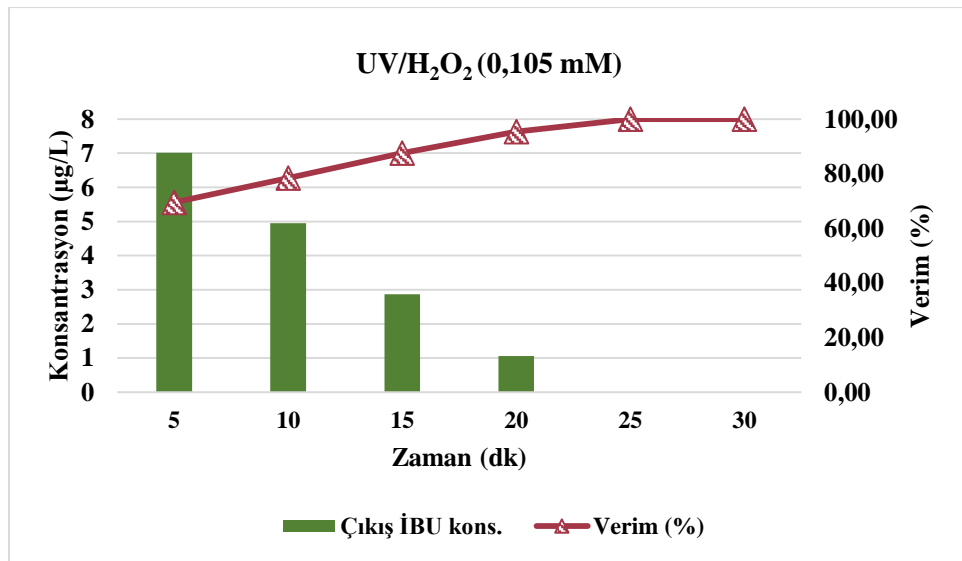
Üçüncü adımda ise, UV reaktörüne 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak ibuprofenin giderimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.19 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Sonuçlara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin ibuprofen giderimini hızlandırdığı ve daha kısa sürede ibuprofen gideriminin gerçekleştiği söylenebilmektedir.

Çizelge 4.19. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L)

Zaman (dk)	İBU Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	7,015	69,50
10	4,954	78,46
15	2,871	87,52
20	1,053	95,42
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

Sonuçlar incelendiğinde, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden 5. dakika sonra ibuprofenin yaklaşık %70’inin giderildiği tespit edilmiş ve prosesin 25. dakikasından sonra ise ibuprofen konsantrasyonu tespit edilememiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin artması ile daha fazla hidroksil radikali ibuprofen konsantrasyonuna etki ederek daha kısa sürede parçalanmanın gerçekleşmesini sağlamıştır. 25. dakika sonrasında ibuprofenin yaklaşık olarak tamamı parçalanmış ve %99,9’a yakın giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.15. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi

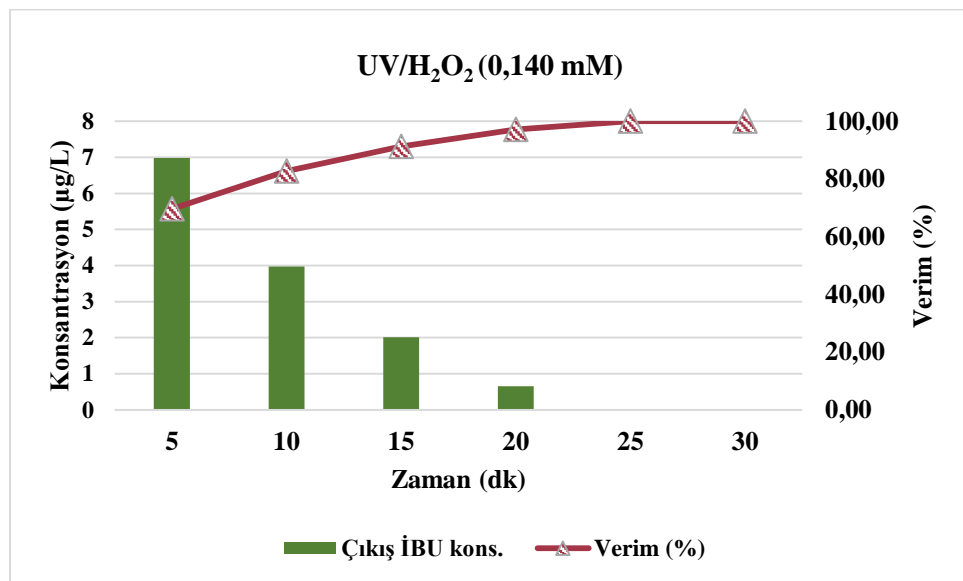
Çalışmanın dördüncü adımında ise UV reaktörüne 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi gerçekleşmiş ve ibuprofenin indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 4.20 ve Şekil 4.16’da verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile ibuprofen çok daha kısa sürede indirgenmiştir.

Çizelge 4.20. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi (Başlangıç İBU derişimi: 23 µg/L)

Zaman (dk)	İBU Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	6,984	69,63
10	3,971	82,73
15	2,014	91,24
20	0,65	97,17
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

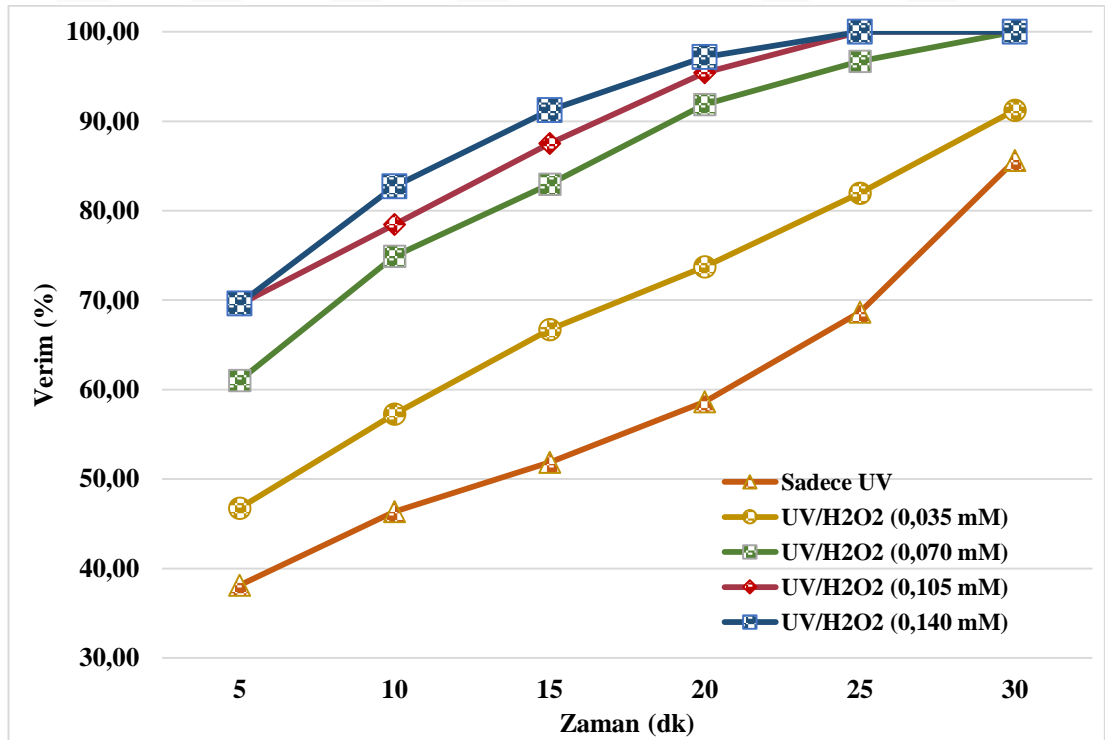
Analiz sonuçlarına göre 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile prosenin ilk 5 dakikasında ibuprofen konsantrasyonunun %80 oranında parçalanması gerçekleşmiştir. Prosesin 25. dakikasından sonra ibuprofen konsantrasyonu tespit edilememiş ve ibuprofenin tamamen parçalanması gerçekleşmiş olup yaklaşık olarak %99,9’a yakın verim elde edilmiştir.



Şekil 4.16. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile ibuprofen giderimi

Çalışma sonuçları yorumlanacak olursa UV prosesinin etkinliğini arttırmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda (0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile ibuprofenin mineralizasyonu incelenmiştir. Şekil 4.17’de ibuprofenin mineralizasyonu ile ilgili sadece UV ve farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmalar sonucunda Şekil 4.17 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi arttıkça ibuprofen gideriminin de arttığı gözlemlenmektedir. 10. dakikadan sonra sadece UV ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) yaklaşık %50 civarında diğer proseslerin ise %75-80 civarında ibuprofen giderimine neden olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde, sadece UV gideriminde ibuprofenin tamamının gideriminin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir (Chen vd., 2018; Su vd., 2018). Kwon vd. (2015) yılında yaptıkları benzer bir çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ibuprofen gideriminde arttığını gözlemlemiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile birlikte yaklaşık olarak %75 ibuprofen giderimi gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ilgili diğer benzer çalışmalarda Peng vd. (2017) ve Su vd. (2018) sırasıyla %82,4 ve %97,33 ibuprofen giderimi elde etmişlerdir.



Şekil 4.17. Sadece UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile ibuprofen giderim verimlerinin karşılaştırılması



Tüm analiz sonuçları ve yapılan çalışmalar incelendiğinde UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin ibuprofen gideriminde etkili olduğunu ancak sadece UV prosesi ile giderimde aynı etkiyi koruyamadığı tespit edilmiştir. Su vd. (2018) yaptığı çalışmada ibuprofen bozunma hızının, UV reaktörüne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendikten sonra önemli ölçüde arttığını ve hidroksil iyonunun (OH•) birincil rol oynadığını tespit etmişlerdir. Yapılan çalışma sonuçlarında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin ibuprofen gideriminde etkin görev aldığı tespit edilmiştir.

#### 4.2.3. Parasetamol (PRC)

##### Sadece UV prosesi ile giderim

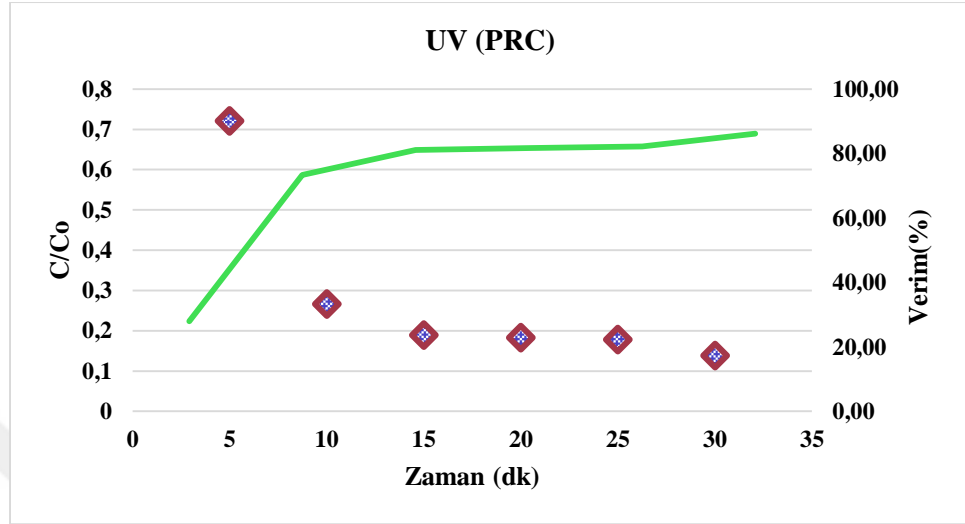
Çalışmanın ilk aşamasında sadece UV reaktörü kullanılarak UV ışığı ile parasetamolün mineralizasyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç parasetamol konsantrasyonu 26 µg/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.21 ve Şekil 4.18’de sadece UV prosesi ile parasetamol giderim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.21. Sadece UV prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	18,731	27,96
10	6,929	73,35
15	4,908	81,12
20	4,756	81,71
25	4,618	82,24
30	3,595	86,17

Yapılan analiz sonuçları incelendiğinde 30 dakika içerisinde parasetamolün tamamının giderilmediğini ancak %86 gibi büyük bir oranda gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Parasetamol farklı fonksiyonel gruplara (amino, karbonil ve hidroksil grupları) sahip olduğu için mikrokirleticiler içerisinde ileri oksidasyon prosesleri ile kolay parçalanabilir gruba girmektedir (Hinojosa Guerra vd., 2019). Atıksu arıtma tesislerinin mikrokirletici giderim verimlerinin karşılaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda da parasetamolün klasik atıksu arıtma tesislerinden diğer mikrokirletici

çeşitlerine göre kolay giderildiği tespit edilmiştir (Behera vd., 2011; Migowska vd., 2012). Sönmez ve Işık (2017) yaptıkları benzer bir çalışmada 30 dakikalık süre içerisinde sadece UV prosesi ile parasetamol konsantrasyonunun tamamının giderildiğini ve yaklaşık %100 verim elde edildiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 4.18. Sadece UV prosesi ile parasetamol giderimi

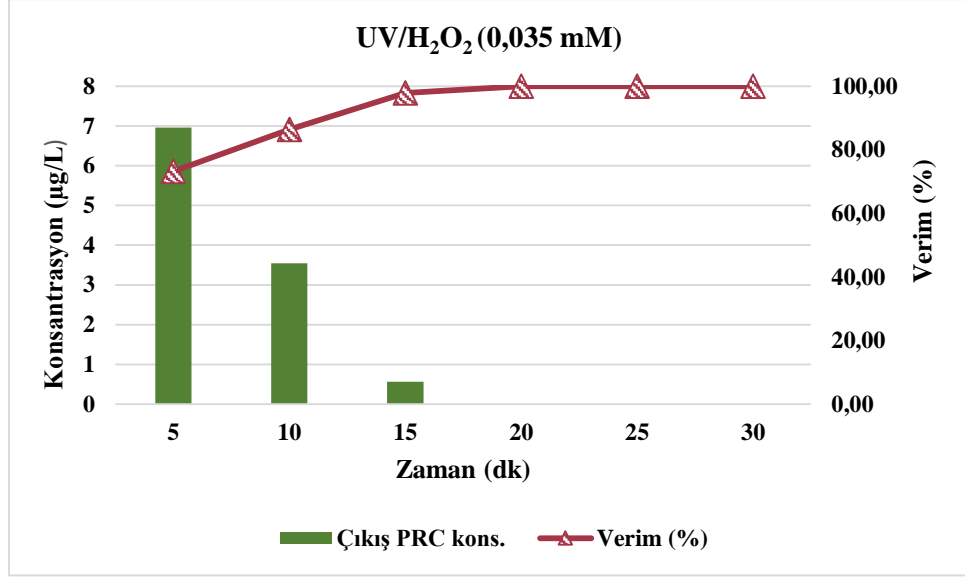
#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim

Parasetamolün UV prosesleri ile gideriminin ikinci aşamasında UV reaktörüne ek olarak hidroksil radikali (OH•) oluşumunu arttırmak ve daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. İlk olarak UV prosesine ilave 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi ile parasetamol giderimi araştırılmıştır. Giderim sonuçları Çizelge 4.22 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.22. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	6,959	73,23
10	3,542	86,38
15	0,561	97,84
20	T.E.	>99,9
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

T.E. : Tespit Edilemedi



Şekil 4.19. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile parasetamol giderimi

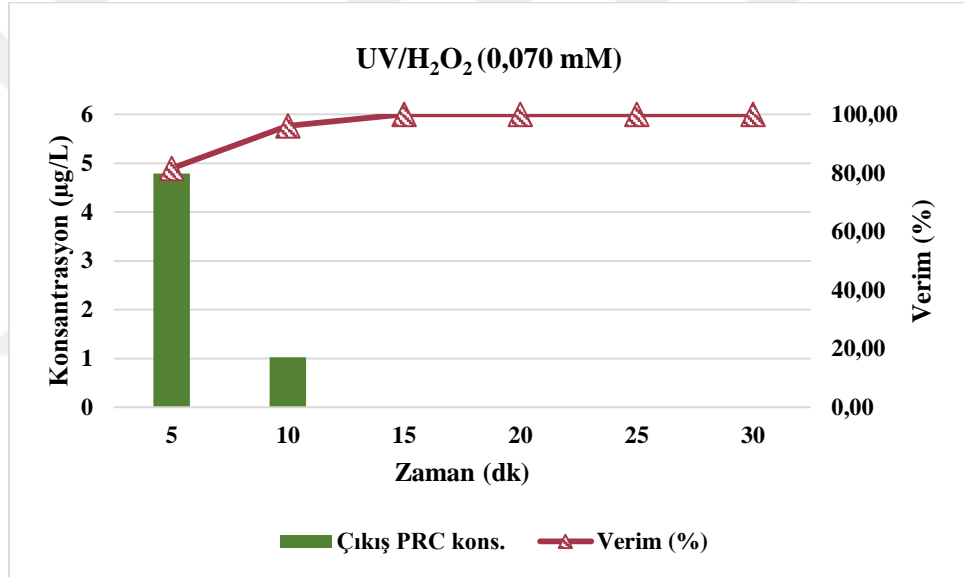
Sonuçlara göre prosese 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile proses verimliliği artmış ve sadece UV prosesine göre çok yüksek oranda parasetamol giderimi gerçekleşmiştir. Andreozzi vd. (2003) yaptıkları benzer bir çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin parasetamol giderim verimini büyük ölçüde etkilediğini tespit etmişlerdir. Çalışmamızda 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden sonra ilk 5 dakikada parasetamolün %70'inin giderildiği tespit edilmiştir. 20. dakika sonunda ise parasetamol konsantrasyonuna rastlanmamış olup giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci adımında ise 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile parasetamol giderimi incelenmiştir. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile hidroksil radikali oluşumu hızlanıp daha fazla parasetamol konsantrasyonunun parçalanmasını sağlamıştır. Çizelge 4.23 ve Şekil 4.20'de UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) ilavesi ile giderim verimi görülmektedir.

Çizelge 4.23. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	4,789	81,58
10	1,023	96,07
15	T.E.	>99,9
20	T.E.	>99,9
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.20. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile parasetamol giderimi

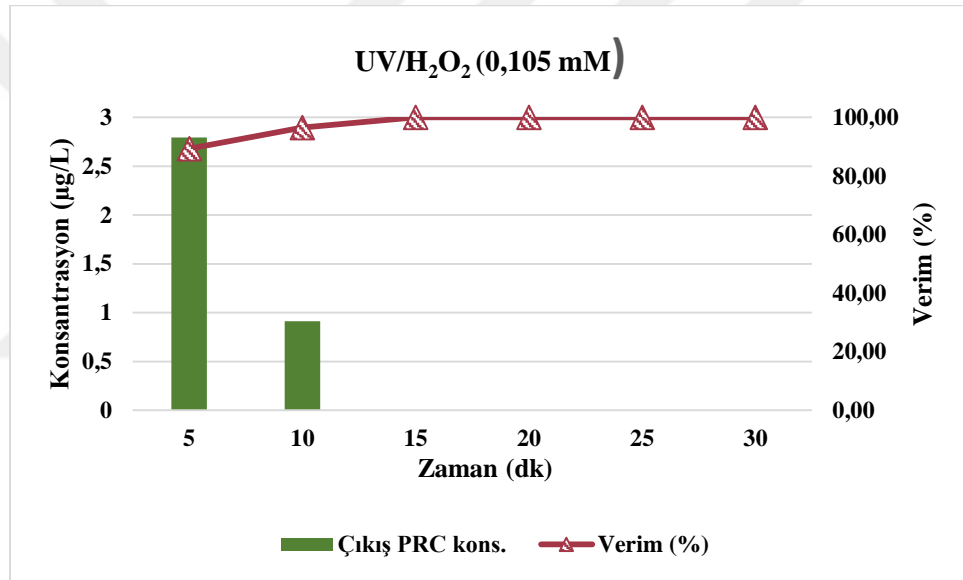
Sonuçlar incelendiğinde ilk 5 dakikada parasetamolün yaklaşık %80'inin gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Prosesin 15. dakikasında ise parasetamol konsantrasyonu tespiti yapılamamıştır. Bu sonuçlara göre 15. dakikada %99,9'a yakın parasetamol konsantrasyonu giderimi olduğu belirlenmiştir. 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin parasetamolün tamamen parçalanmasına etki ettiği düşünülmektedir.

Üçüncü adımda ise, UV reaktörüne 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak parasetamolün giderimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.24 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Sonuçlara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin parasetamol giderimini hızlandırdığı ve daha kısa sürede parasetamol gideriminin gerçekleştiği söylenebilmektedir.

Çizelge 4.24. Sadece UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile parasetamol giderimi  
(Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	2,794	89,25
10	0,912	96,49
15	T.E.	>99,9
20	T.E.	>99,9
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.21. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile parasetamol giderimi

Sonuçlar incelendiğinde, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden 5. dakika sonra parasetamolün yaklaşık %90'ının giderildiği tespit edilmiş ve prosesin 15. dakikasından sonra ise parasetamol konsantrasyonu tespit edilememiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin artması ile daha fazla hidroksil radikali parasetamol konsantrasyonuna etki ederek daha kısa sürede parçalanmanın gerçekleşmesini sağlamıştır. 15. dakika sonrasında parasetamolün yaklaşık olarak tamamı parçalanmış ve %99,9'a yakın giderim verimi elde edilmiştir.

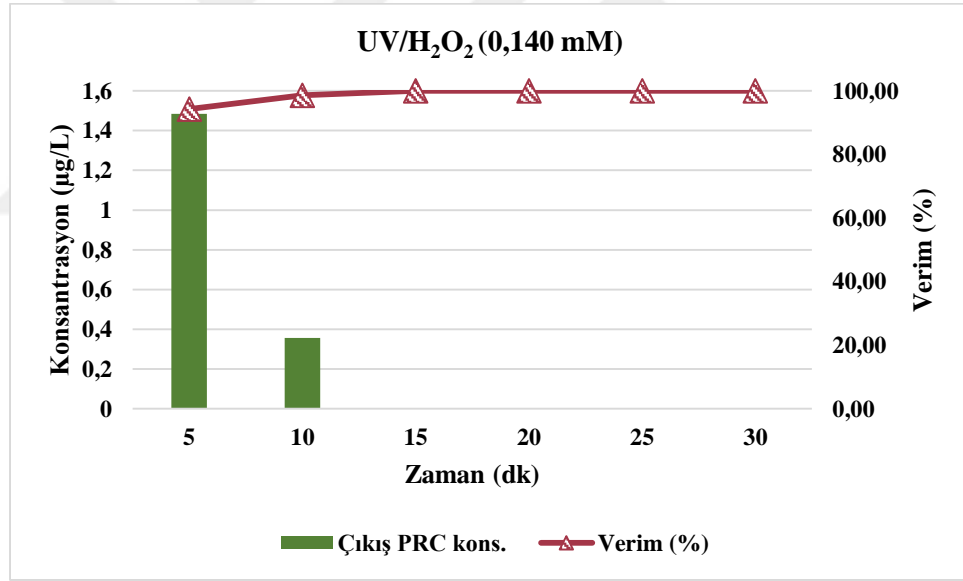
Çalışmanın dördüncü adımında ise UV reaktörüne 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi gerçekleşmiş ve parasetamolün indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge

4.26 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile parasetamol çok daha kısa sürede indirgenmiştir.

Çizelge 4.25. Sadece UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile parasetamol giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	PRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	1,484	94,29
10	0,356	98,63
15	T.E.	>99,9
20	T.E.	>99,9
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

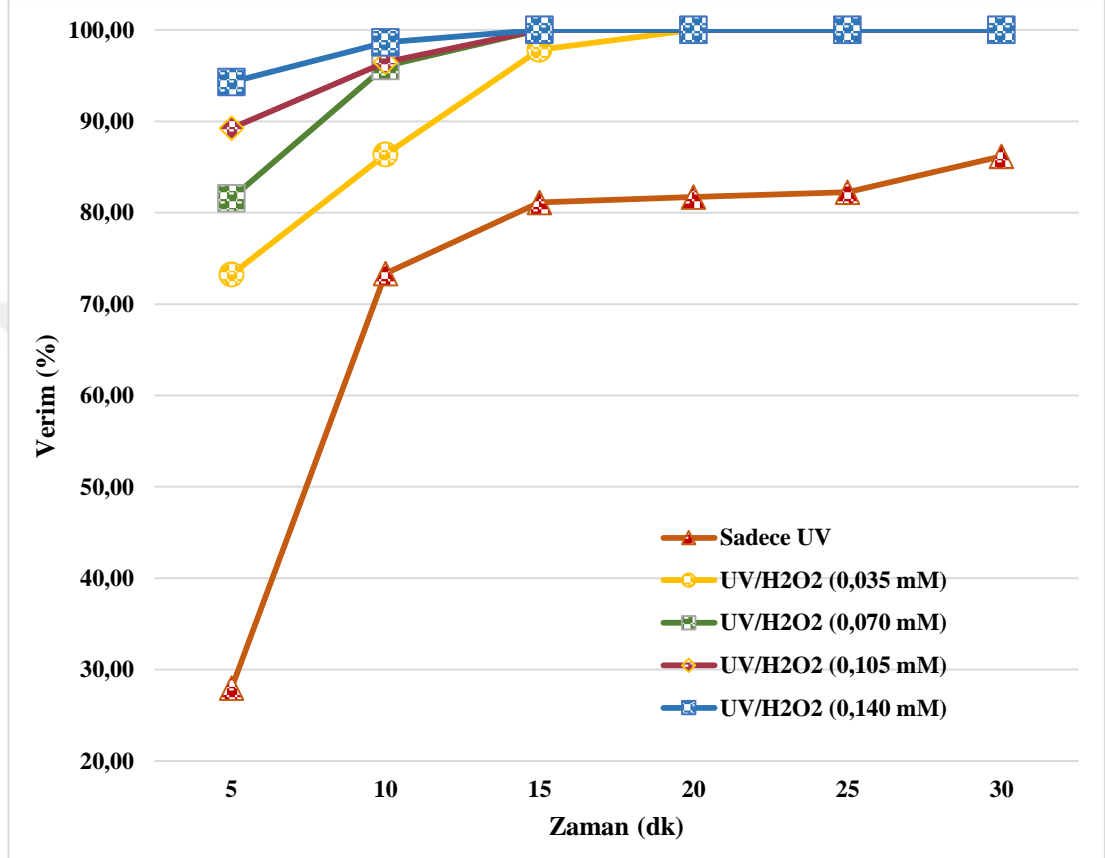


Şekil 4.22. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile parasetamol giderimi

Analiz sonuçlarına göre 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile prosesin ilk 5 dakikasında parasetamolün %95 oranında parçalanması gerçekleşmiştir. Prosesin 15. dakikasından sonra parasetamol konsantrasyonu tespit edilememiş ve parasetamolün tamamen parçalanması gerçekleşmiş olup yaklaşık olarak %99,9 giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışma sonuçları yorumlanacak olursa UV prosesinin etkinliğini arttırmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda (0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi

ile parasetamolün mineralizasyonu incelenmiştir. Şekil 4.23’de parasetamolün mineralizasyonu ile ilgili sadece UV ve farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde parasetamolün UV prosesleri ile gideriminde çok yüksek giderim oranları elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Sadece UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile parasetamolün giderim verimlerinin karşılaştırılması

Çalışma sonuçları incelendiğinde sadece UV prosesi ile ilk 5 dakikalık süreç içerisinde yaklaşık %30’luk bir giderim gerçekleşirken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile gerçekleştirilen proseslerde %70-95 oranında giderim verimleri elde edilmiştir. Andreozzi vd. (2003) yılında yaptıkları çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin proses verimliliğine büyük oranda etki ettiğini tespit etmişlerdir. Sönmez ve Işık (2017) yaptıkları benzer çalışmada ise UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5mg/L) ilavesi ile gerçekleştirilen prosesin 7,5 dakikasında %99,9 giderim verimi elde etmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde parasetamol gideriminin diğer mikrokirleticilere göre daha az kimyasal ve daha az UV ışığına ihtiyaç duyarak daha kısa sürede gideriminin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

#### 4.2.4. Karbamazepin (CBZ)

##### Sadece UV prosesi ile giderim

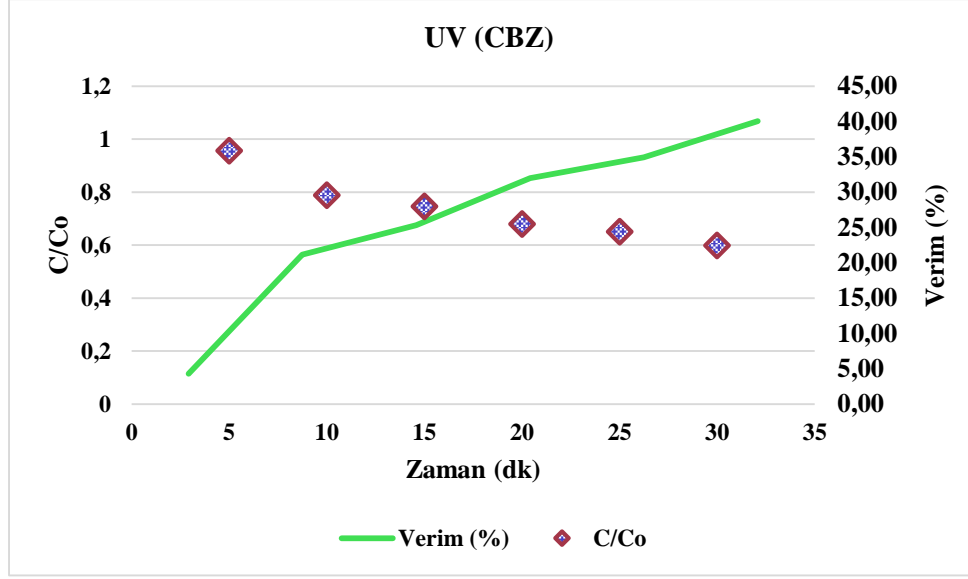
Çalışmanın ilk aşamasında sadece UV reaktörü kullanılarak UV ışığı ile karbamazepinin mineralizasyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç karbamazepin konsantrasyonu 27 µg/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.26 ve Şekil 4.24’de sadece UV prosesi ile karbamazepin giderim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.26. Sadece UV prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L)

Zaman (dk)	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	25,837	4,31
10	21,281	21,18
15	20,159	25,34
20	18,365	31,98
25	17,567	34,94
30	16,181	40,07

UV reaktörü ile karbamazepin giderimi incelendiğinde 30 dakika sonunda karbamazepinin sadece %40’ının giderilebildiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.26 incelendiğinde ilk 5 dakikada ise sadece %5’inden az bir kısmının mineralizasyona uğradığı görülmektedir.





**Şekil 4.24.** Sadece UV prosesi ile karbamazepin giderimi

Şekil 4.24'e göre sonuçlar kıyaslandığında sadece UV prosesi ile karbamazepin gideriminin yeterli olmadığı düşünülmektedir. Lekkerkerker-Teunissen vd. (2012) yaptıkları çalışmada karbamazepinin UV ışığı altındaki mineralizasyonunun %22'den az olduğunu tespit etmişlerdir. Daha önceden yapılan çalışmalarda ile karbamazepinin UV ışığı altında çok düşük fotoliz olduğu belirlenmiştir (Vogna vd., 2004). Bu sonuçlara göre sadece UV prosesi ile karbamazepinin arıtımı uygun bir seçenek değildir.

#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim

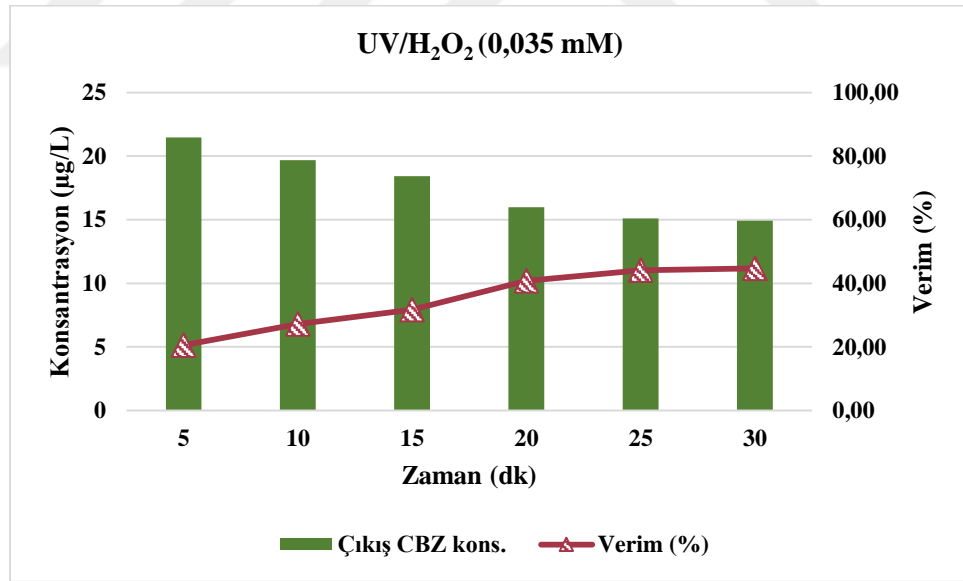
Karbamazepinin UV prosesi ile gideriminin ikinci aşamasında UV reaktörüne ek olarak hidroksil radikali (OH•) oluşumunu arttırmak ve daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır.

İlk olarak UV prosesine ilave 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi ile karbamazepin giderimi araştırılmıştır. Giderim sonuçları Çizelge 4.27 ve Şekil 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.27. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L)

Zaman (dk)	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	21,457	20,53
10	19,678	27,12
15	18,432	31,73
20	15,983	40,80
25	15,098	44,08
30	14,931	44,70

Sonuçlara göre prosese 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile proses verimliği çok az artmıştır. Buna göre ilave edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu karbamazepinin tam olarak mineralizasyonu için yetersiz kalmaktadır. 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile karbamazepin giderim verimi yaklaşık %45 olarak bulunmuştur. Sonuçlar bize daha yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.



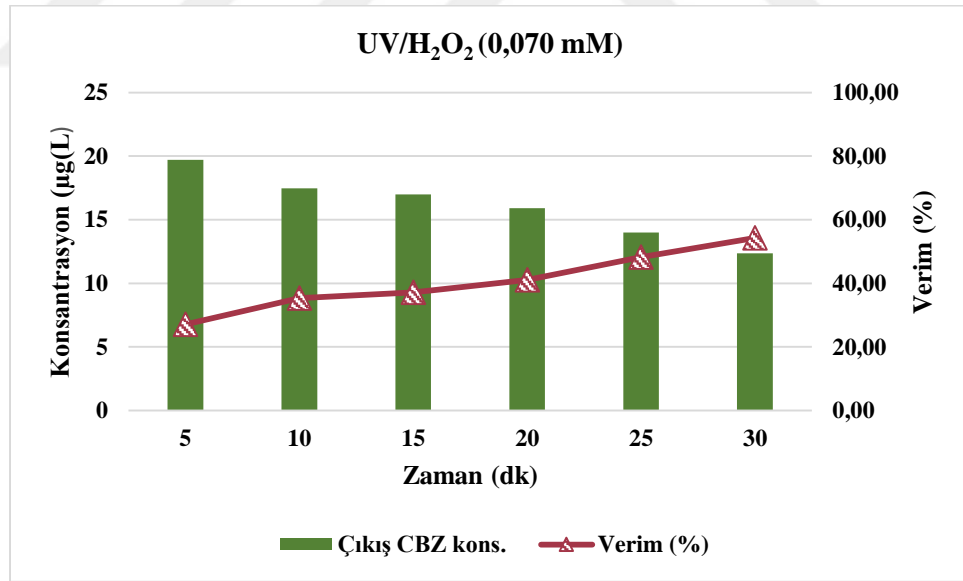
Şekil 4.25. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi

Çalışmanın ikinci adımında ise 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile karbamazepin giderimi incelenmiştir. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile hidroksil radikali oluşumu hızlanıp daha fazla karbamazepin konsantrasyonunun mineralizasyonu sağlanmıştır. Çizelge 4.28 ve Şekil 4.26'da UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) ilavesi ile giderim verimi görülmektedir.

Çizelge 4.28. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L)

Zaman (dk)	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	19,698	27,04
10	17,456	35,35
15	16,983	37,10
20	15,908	41,08
25	13,983	48,21
30	12,345	54,28

Sonuçlar incelendiğinde ilk 5 dakikada karbamazepinin yaklaşık %30'unun gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Prosesin 30. dakikasında karbamazepin konsantrasyonunun yaklaşık %55'i giderilebilmiştir. UV reaktörüne ilave edilen 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun karbamazepinin tam olarak mineralizasyonunda etkili olmadığı görülmektedir.



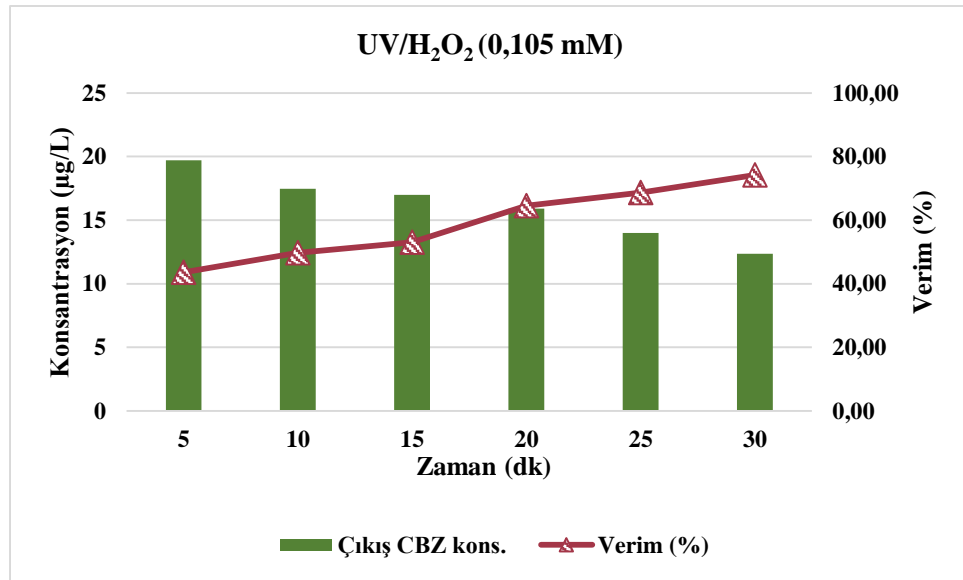
Şekil 4.26. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi

Üçüncü adımda ise, UV reaktörüne 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak karbamazepinin giderimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.29 ve Şekil 4.27'de verilmiştir. Sonuçlara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin karbamazepin giderimini hızlandırdığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.29. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L)

Zaman (dk)	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	15,234	43,58
10	13,567	49,75
15	12,678	53,04
20	9,567	64,57
25	8,456	68,68
30	6,983	74,14

Sonuçlar incelendiğinde, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden 5. dakika sonra karbamazepinin yaklaşık %43'ünün giderildiği tespit edilmiştir. Prosesin 30. dakikasında ise karbamazepinin tam olarak mineralizasyonu gerçekleşmeyip %75'i giderilebilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin artması ile daha fazla hidroksil radikali karbamazepin konsantrasyonuna etki ederek daha kısa sürede parçalanmanın gerçekleşmesini sağlamıştır. Ancak istenilen giderim verimine ulaşılamamış ve karbamazepinin tamamının mineralizasyonu gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.27. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi

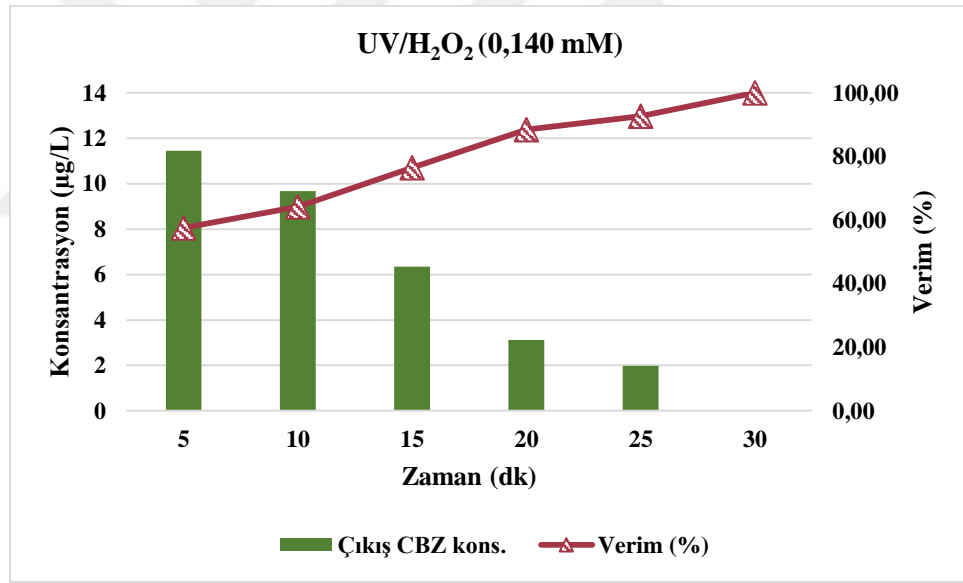
Çalışmanın dördüncü adımında ise UV reaktörüne 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi gerçekleşmiş ve karbamazepinin indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma sonuçları

Çizelge 4.30 ve Şekil 4.28’de verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile karbamazepinin tam olarak mineraliasyonu gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.30. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 27 µg/L)

Zaman (dk)	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	11,456	57,57
10	9,678	64,16
15	6,352	76,47
20	3,123	88,43
25	1,982	92,66
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

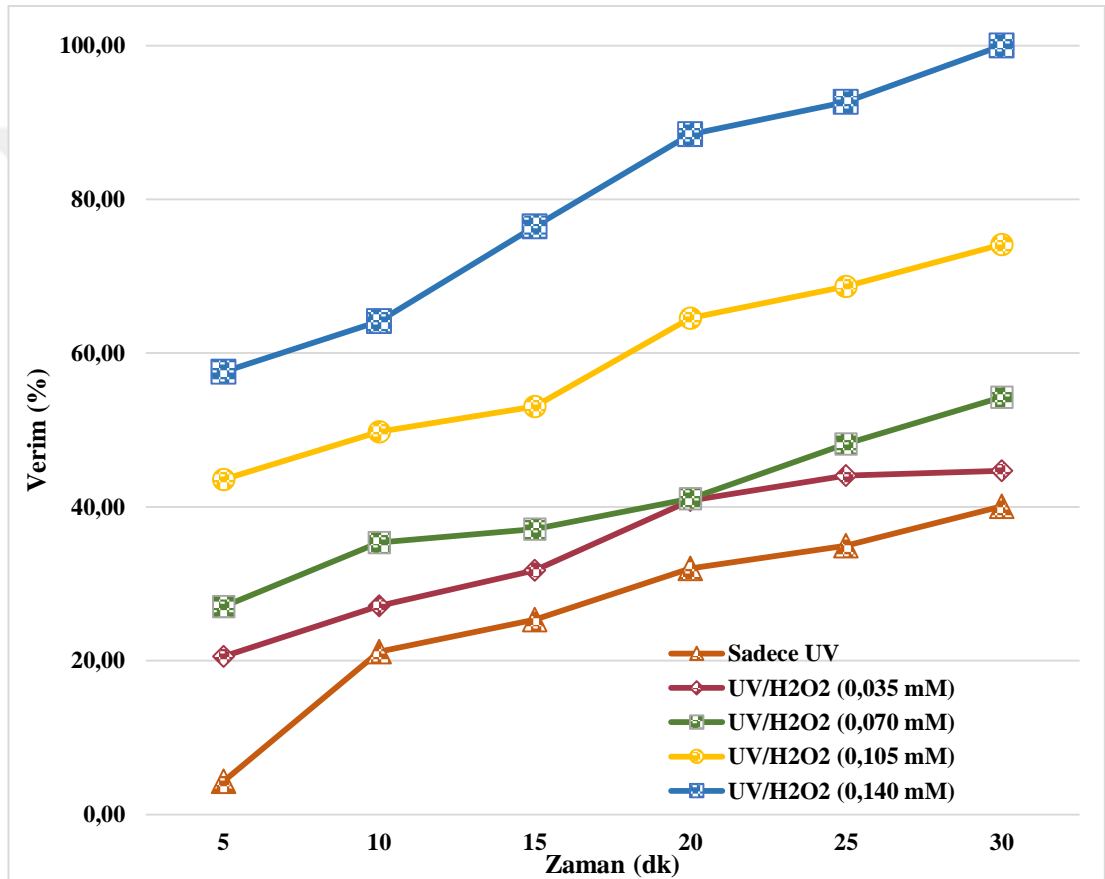


Şekil 4.28. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile karbamazepin giderimi

Analiz sonuçlarına göre 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile prosenin ilk 5 dakikasında karbamazepinin %57 oranında giderimi gerçekleşmiştir. Prosesin sonunda ise (30. dakika) karbamazepin konsantrasyonu tespit edilememiş ve karbamazepinin tamamen mineralizasyonu gerçekleşmiş olup yaklaşık olarak %99,9 verim elde edilmiştir. Karbamazepin giderimi tam olarak gerçekleşse de diğer mikrokirleticilere kıyasla giderimi oldukça zor gerçekleşmektedir. Literatür çalışmaları da karbamazepinin

oldukça kalıcı ve giderimi zor olan bir bileşik olduğunu desteklemektedir (Keen vd., 2012; Somathilake vd., 2018).

Çalışma sonuçları yorumlanacak olursa UV prosesinin etkinliğini arttırmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda (0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile karbamazepinin mineralizasyonu incelenmiştir. Şekil 4.29 'da karbamazepinin mineralizasyonu ile ilgili sadece UV ve farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim verimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.29. Sadece UV ve UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile karbamazepin giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.29 incelendiğinde, sadece UV prosesi ile ilk 5 dakikada yalnızca %5 oranında karbamazepin giderimi gerçekleşirken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile yapılan çalışmalarda ilave edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon oranına paralel olarak %20-60 arasında giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin karbamazepin giderimine olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Ancak karbamazepinin tam mineralizasyonu ilave

edilen en yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) konsantrasyonunda ve 30 dakikalık proses süresi sonunda gerçekleşmiştir. Buna göre karbamazepin gideriminin oldukça zor olduğu görülmektedir. Snyder vd. (2007) ve Zheng vd. (2015) yaptıkları benzer çalışmada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderimde sırasıyla >%99 ve %96 oranında verim elde etmişlerdir. Buna karşılık düşük verim elde edilen çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Lekkerkerker vd. (2012) yaptıkları çalışmada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile karbamazepin giderimini % 22 olarak bulmuşlardır. Yine, Dai vd. (2012) yaptıkları çalışmada sadece UV prosesi ile giderimi % 14,2 ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimi % 40,6 olarak tespit edilmiştir.

#### 4.2.5. Triklosan (TRC)

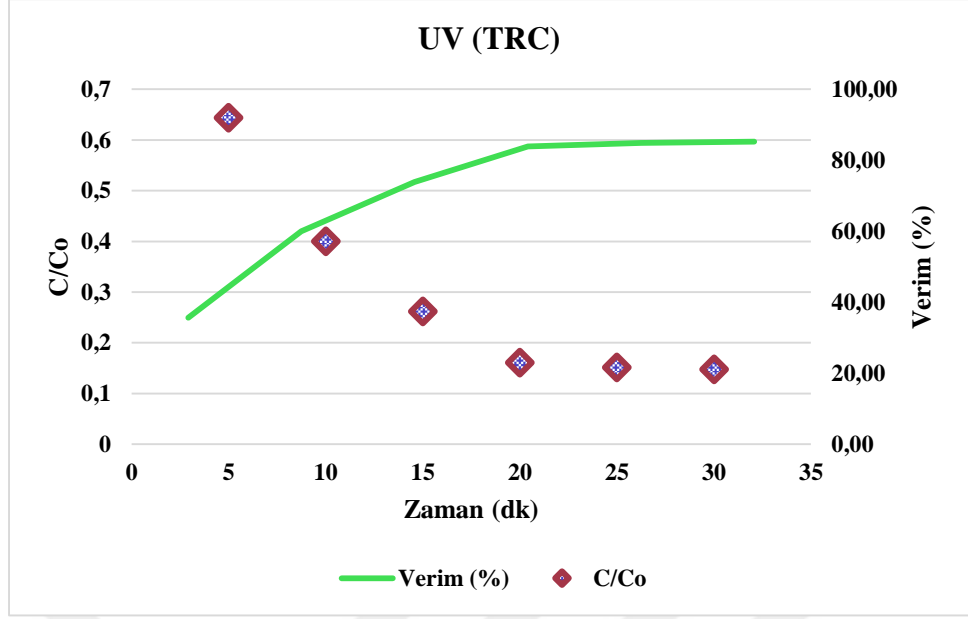
##### Sadece UV prosesi ile giderim

Çalışmanın ilk aşamasında sadece UV reaktörü kullanılarak UV ışığı ile triklosanın mineralizasyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç triklosan konsantrasyonu 26 µg/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.31 ve Şekil 4.30'da sadece UV prosesi ile triklosan giderim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.31. Sadece UV prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	TRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	16,740	35,62
10	10,394	60,02
15	6,800	73,85
20	4,184	83,91
25	3,936	84,86
30	3,837	85,24

UV reaktörü ile diklofenak giderimi incelendiğinde 30 dakika sonunda triklosanın tamamının giderilmediği tespit edilmiştir. Şekil 4.30'da giderim verimleri ve konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Sonuçlar kıyaslandığında sadece UV prosesi ile triklosan gideriminin yeterli olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.30. Sadece UV prosesi ile triklosan giderimi

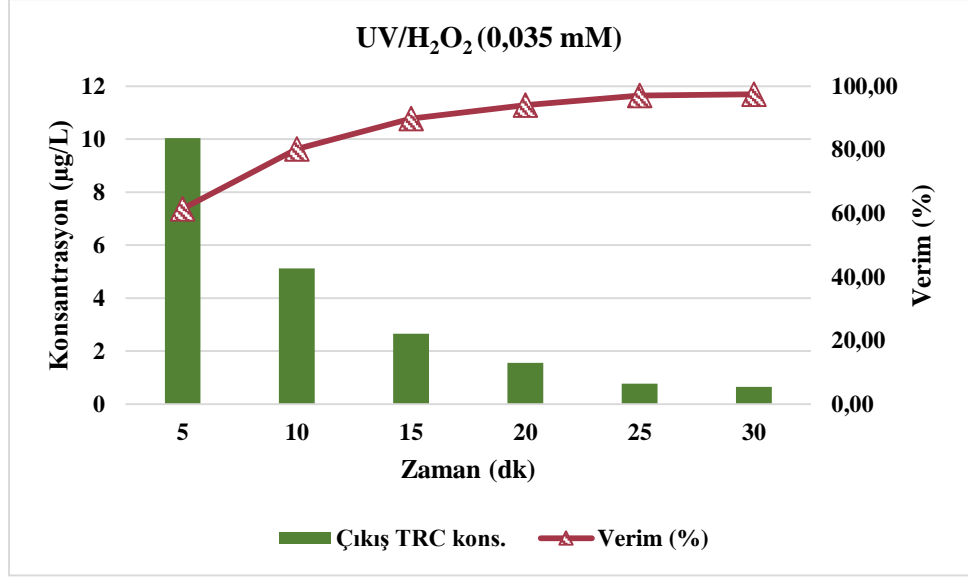
#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim

Triklosanın UV prosesleri ile gideriminin ikinci aşamasında UV reaktörüne ek olarak hidroksil radikali (OH•) oluşumunu arttırmak ve daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. İlk olarak UV prosesine ilave 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile triklosan giderimi araştırılmıştır. Giderim sonuçları Çizelge 4.32 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.32. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	TRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	10,042	61,38
10	5,123	80,30
15	2,653	89,80
20	1,556	94,02
25	0,772	97,03
30	0,656	97,48





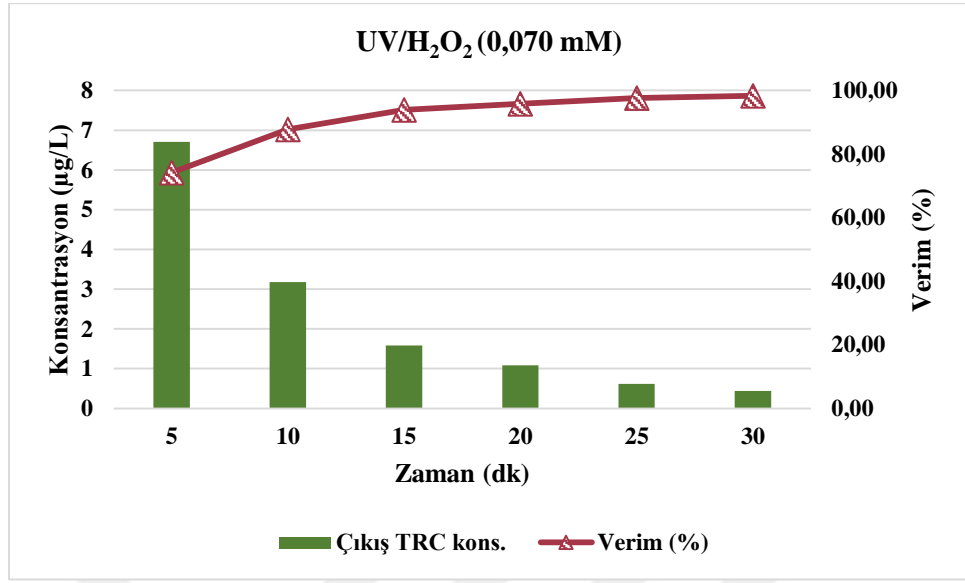
Şekil 4.31. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 mM) prosesi ile triklosan giderimi

Sonuçlara göre prosese 0,035 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile proses verimliliği artmış ve sadece UV prosesine göre daha fazla triklosan giderimi gerçekleşmiştir. Prosesin ilk 5 dakikası içerisinde yaklaşık %60 triklosan giderimi gerçekleşmiştir. Ancak triklosanın tamamı giderilememiştir. 30 dakika süre sonunda yaklaşık %97 oranında triklosan giderimi gerçekleşmiştir. Sonuçlar bize daha yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

Çalışmanın ikinci adımında ise 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile triklosan giderimi incelenmiştir. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile hidroksil radikali oluşumu hızlanıp daha fazla triklosan konsantrasyonunun parçalanması sağlanmıştır. Çizelge 4.33 ve Şekil 4.32'de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) ilavesi ile giderim verimi görülmektedir.

Çizelge 4.33. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	TRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	6,709	74,20
10	3,176	87,78
15	1,586	93,90
20	1,081	95,84
25	0,620	97,62
30	0,439	98,31



Şekil 4.32. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070 mM) prosesi ile triklosan giderimi

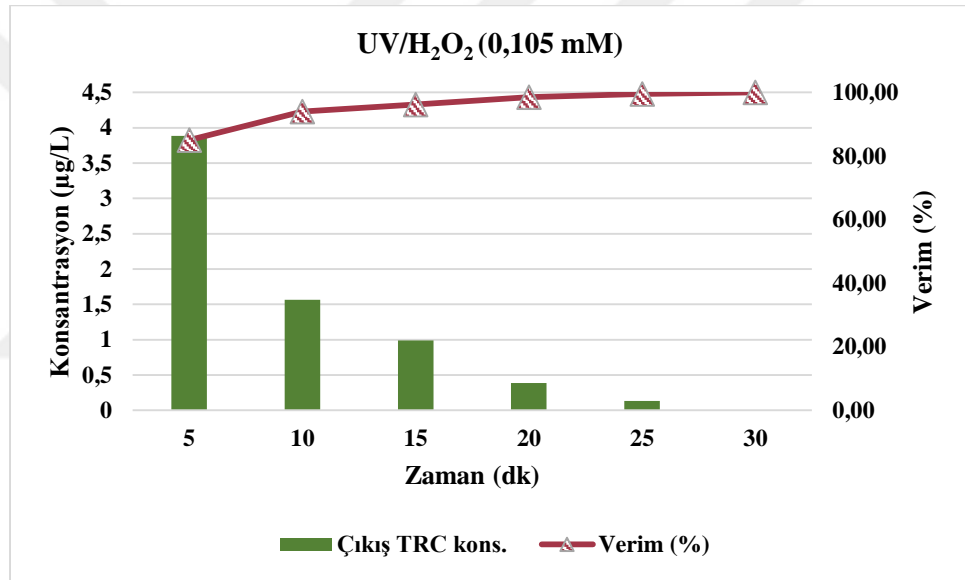
Sonuçlar incelendiğinde ilk 5 dakikada triklosanın yaklaşık %75'inin gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Prosesin 30. dakikasında triklosan giderim verimi %98 olarak bulunmuştur. 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin triklosanın tamamen parçalanmasında etkili olmadığı ve daha yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesine ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır.

Üçüncü adımda ise, UV reaktörüne 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak triklosanın giderimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.34 ve Şekil 4.33'de verilmiştir. Sonuçlara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin triklosan giderimini hızlandırdığı ve daha kısa sürede triklosan gideriminin gerçekleştiği söylenebilmektedir.

Çizelge 4.34. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	TRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	3,883	85,07
10	1,563	93,99
15	0,989	96,20
20	0,387	98,51
25	0,135	99,48
30	T.E.	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.33. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105 mM) prosesi ile triklosan giderimi

Sonuçlar incelendiğinde, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden 5. dakika sonra triklosanın yaklaşık %85'inin giderildiği tespit edilmiş ve prosesin 30. dakikasında ise triklosan konsantrasyonu tespit edilememiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin artması ile daha fazla hidroksil radikali triklosan konsantrasyonuna etki ederek daha kısa sürede parçalanmanın gerçekleşmesini sağlamıştır. 30. dakikada triklosanın yaklaşık olarak tamamı parçalanmış ve %99,9'a yakın giderim verimi elde edilmiştir.

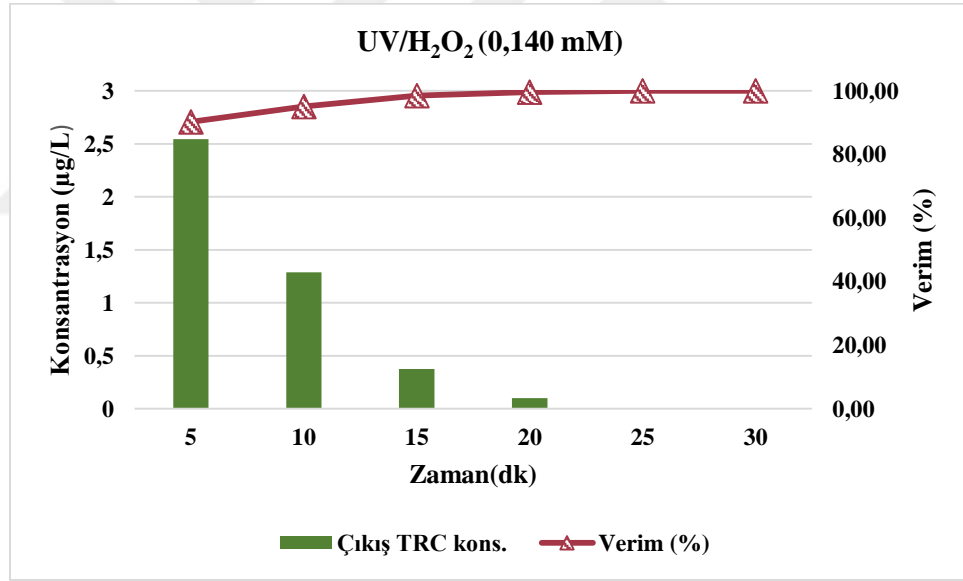
Çalışmanın dördüncü adımında ise UV reaktörüne 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi gerçekleşmiş ve triklosanın indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge

4.35 ve Şekil 4.34’de verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile triklosanın çok daha kısa sürede indirildiği görülmektedir.

Çizelge 4.35. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile triklosan giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 26 µg/L)

Zaman (dk)	TRC Konsantrasyonu (µg/L)	Verim (%)
5	2,543	90,22
10	1,288	95,05
15	0,377	98,55
20	0,102	99,61
25	T.E.	>99,9
30	T.E.	>99,9

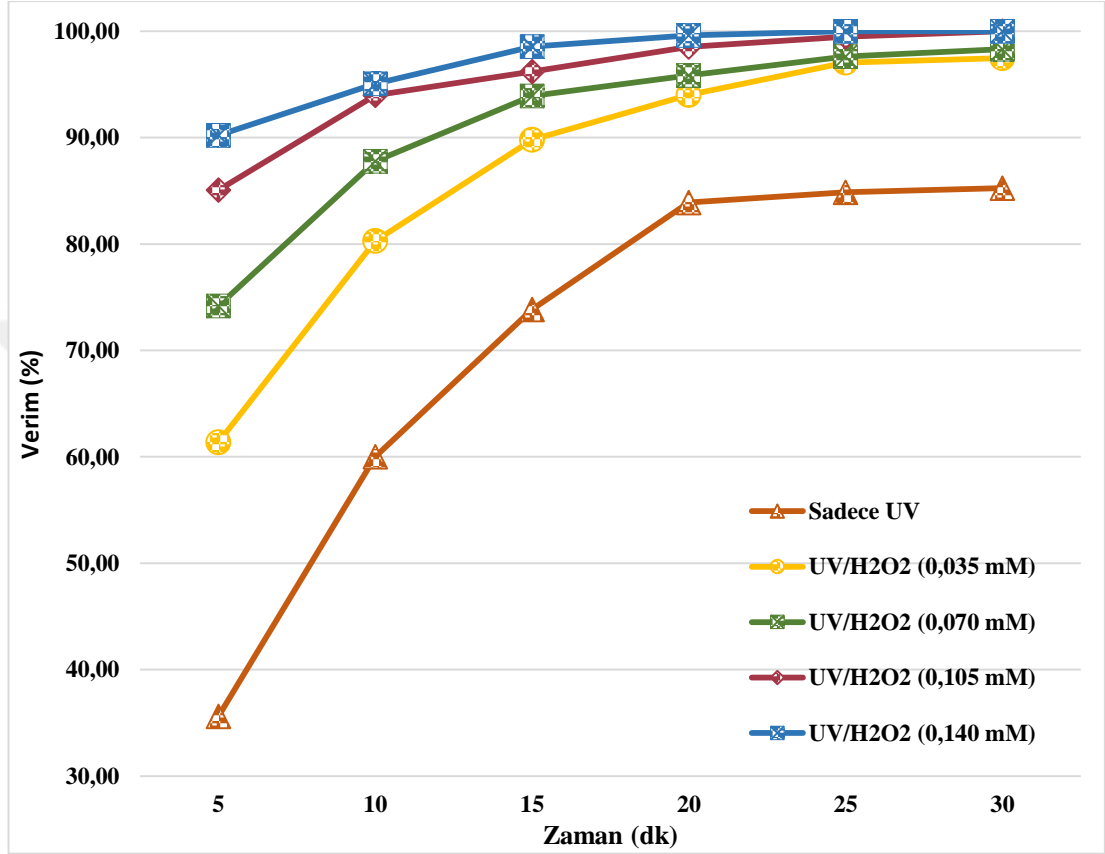
\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.34. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140 mM) prosesi ile triklosan giderimi

Analiz sonuçlarına göre 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile prosesin ilk 5 dakikasında triklosan konsantrasyonunun %90 oranında mineralizasyonu gerçekleşmiştir. Prosesin 25. dakikasından sonra triklosan konsantrasyonu tespit edilememiş ve triklosanın tamamen parçalanması gerçekleşmiş olup yaklaşık olarak %99,9’a yakın giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışma sonuçları yorumlanacak olursa UV prosesinin etkinliğini arttırmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda (0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile triklosanın mineralizasyonu incelenmiştir. Şekil 4.35'te triklosan mineralizasyonu ile ilgili sadece UV ve farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile giderim verimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.35. Sadece UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile triklosan giderim verimlerinin karşılaştırılması

Çalışmalar sonucunda Şekil 4.35 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi arttıkça triklosan gideriminde arttığı gözlemlenmektedir. 5. dakikadan sonra sadece UV yaklaşık %35 civarında verim alınırken UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ilave edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna paralel olarak ise %60-90 civarında giderim verimi elde edilmiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine 0,105 mM ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde sırasıyla 30. dakika ve 25. dakikadan itibaren %99,9'a yakın giderim verimi elde edilmiştir. Yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde, sadece UV ile triklosanın tamamının gideriminin gerçekleşmediği ancak %90'ının gideriminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Carlson vd., 2015). Rozas vd. (2016) yaptıkları çalışmada triklosanın UV ışınmasından büyük ölçüde

etkilendiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları çalışmada nehir suyundan %80 oranında triklosan giderimini elde etmişlerdir. Snyder vd. (2007) yaptıkları bir başka çalışmada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile %60 oranında triklosan giderimi elde etmişlerdir.

### **4.3. Heterojen Fotokataliz Prosesler ile Giderim Çalışmalarının İncelenmesi**

Çalışmanın son aşamasında UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile giderimden sonra belirlenen mikrokirleticilerin (DFC, IBU, CBZ, PRC ve TRC) fotokatalitik bozunmalarının incelenmesi amaçlanmıştır. Fotokatalizör olarak en çok kullanılan TiO<sub>2</sub> yarı iletkeninin değişik konsantrasyonlarda (0,006-0,048 mM) giderim verimleri ve optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma süresi 60 dakika seçilip belirlenen sürelerde (0-10-20-30-40-50 ve 60 dk) çıkıştan örnekler alınarak giderim verimleri kıyaslanmıştır. Çalışmalar yapılırken giriş ve belirlenen çıkış sürelerinde örnekler alınarak LCMS/MS cihazında konsantrasyon belirleme çalışmaları yapılmıştır. UV proseslerinin, mikrokirleticilerin giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda mikrokirleticilerin başlangıç konsantrasyonları 20-30 µg/L arasında kalacak şekilde belirlenmiştir.

Hangi prosesin giderim ve maliyet açısından en etkili ve en tercih edilebilir olduğunun belirlenebilmesi için proses verimleri ile maliyet analizinin karşılaştırılması gerekmektedir. Bölüm 4.5'te mikrokirleticilerin giderim proseslerinin maliyet analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu belirlenmiştir.

#### **4.3.1. Diklofenak (DFC)**

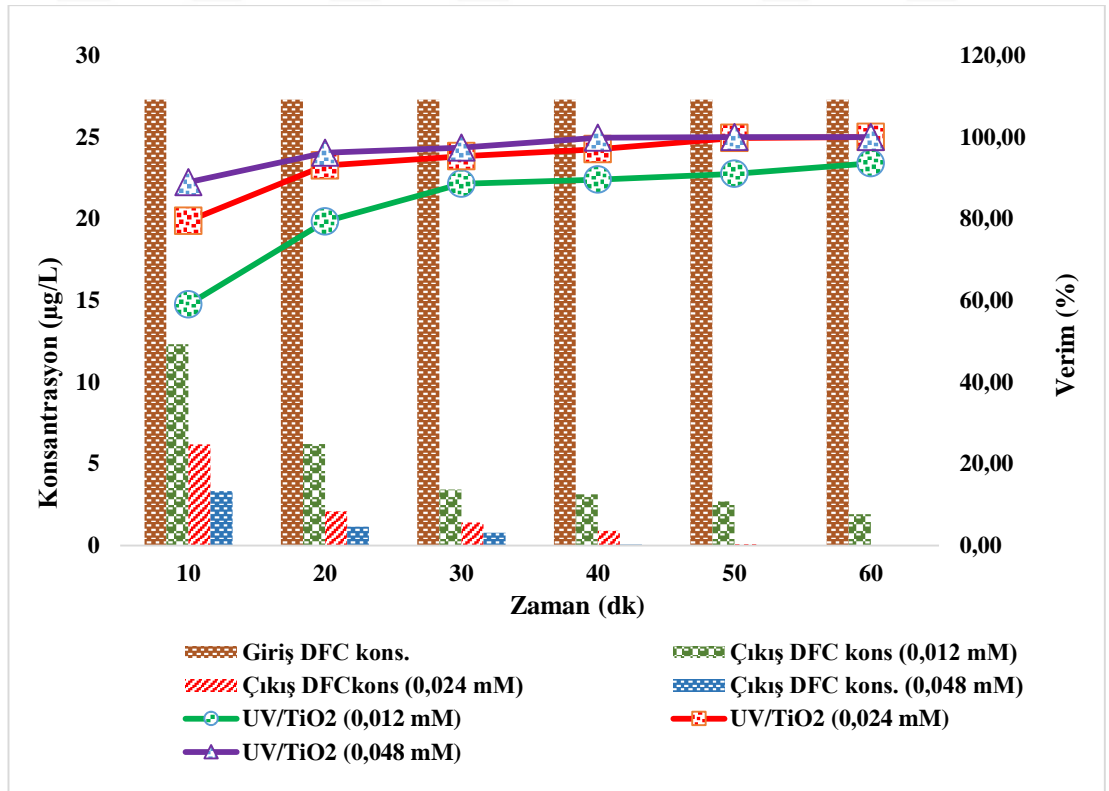
Çalışmada, diklofenakın fotokatalitik bozunması için 0,012, 0,024 ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları UV reaktörüne ilave edilerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç diklofenak konsantrasyonu 27,3 µg/L olarak belirlenmiştir. Analizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.36 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça diklofenak giderimininde hızlandığı tespit edilmiştir. Daha kısa sürede daha fazla diklofenak bozunması gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.36. Diklofenakın UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç DFC derişimi: 27,3 µg/L)

Zaman (dk)	TiO <sub>2</sub> konsantrasyonu (mM)					
	0,012	0,024	0,048	0,012	0,024	0,048
	DFC Konsantrasyonu (µg/L)			Verim (%)		
10	12,314	6,176	3,328	58,95	79,41	88,91
20	6,202	2,092	1,152	79,33	93,03	96,16
30	3,429	1,41	0,781	88,57	95,30	97,40
40	3,13	0,89	0,05	89,57	97,03	99,83
50	2,705	0,074	T.E.	90,98	99,75	>99,9
60	1,921	T.E.	T.E.	93,60	>99,9	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi

Şekil 4.36 incelendiğinde ilk 10 dakika içerisinde diklofenakın 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile %60, 0,024 mM konsantrasyon ilavesinde %80 ve 0,048 mM konsantrasyon ilavesinde ise yaklaşık %90'ının bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.36. Diklofenakın UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması

Temas süresi arttıkça diklofenak giderim verimlerinde arttığı tespit edilmiştir. 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 30 dakika sonunda %93,60 giderim verimi elde edilmiştir. 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60. dakikada ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 50. dakikada diklofenak konsantrasyonu tespit edilemeyip giderim verimi yaklaşık %99,9 olmuştur. Yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde UV/TiO<sub>2</sub> birlikteliği ile diklofenak gideriminin etkili olduğu görülmektedir (Capodaglio vd., 2018). Achilleos vd. (2010) ve Tokumura vd. (2016) yaptıkları çalışmada UV reaktörüne TiO<sub>2</sub> ilavesi ile sırasıyla 60 dakika ve 20 dakika temas sürelerinde diklofenakın tamamını gidermişlerdir. Buna karşın diklofenak konsantrasyonu arttıkça giderim verimlerinin çok etkili olmadığı da yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir. Michael vd. (2014) yaptıkları çalışmada 10 mg/L sucül çözeltide bulunan diklofenakın TiO<sub>2</sub> ilavesi ve 120 dakika temas süreleri içerisinde yaklaşık %21'inin giderildiğini tespit etmişlerdir.

#### 4.3.2. İbuprofen (IBU)

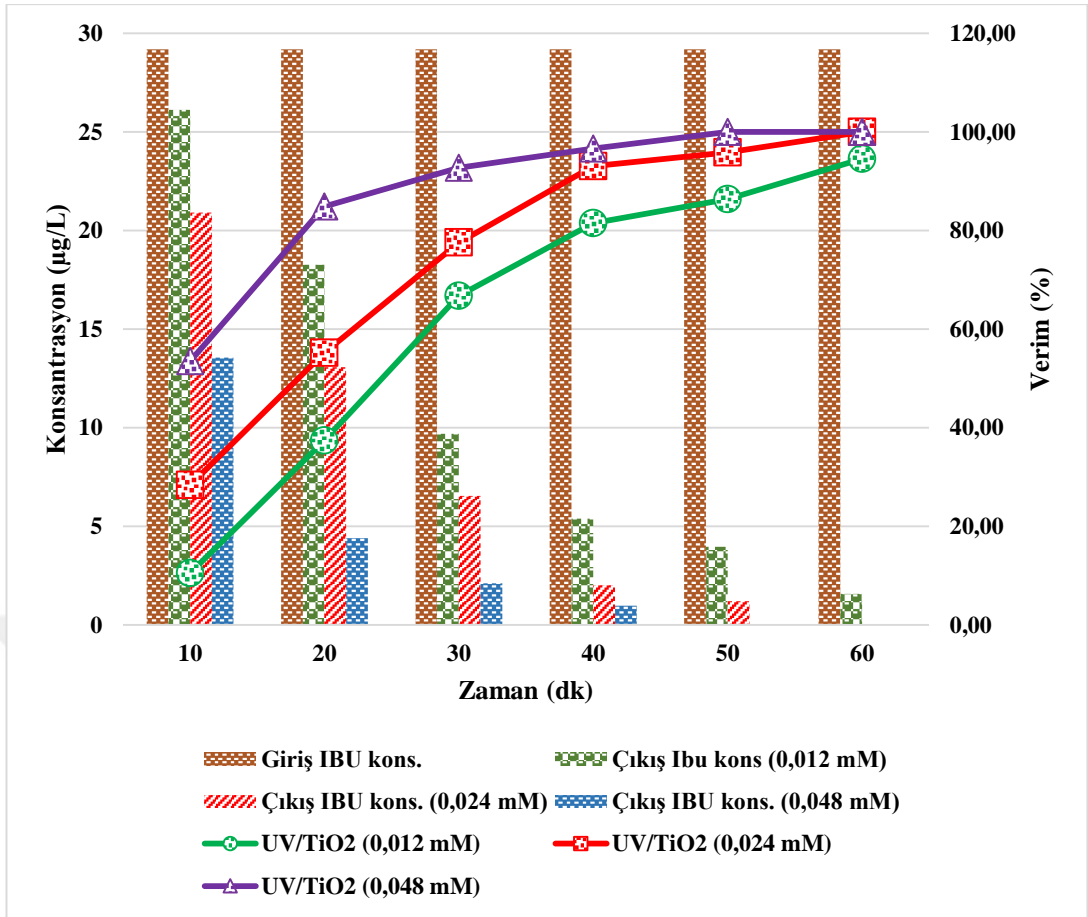
Çalışmada, ibuprofenin fotokatalitik bozunması için 0,012, 0,024 ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları UV reaktörüne ilave edilerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Analizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.37 ve Şekil 4.37'de verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça ibuprofen gideriminin de hızlandığı tespit edilmiştir. Daha kısa sürede daha fazla ibuprofen bozunması gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.37. İbuprofenin UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç IBU derişimi: 29,2 µg/L)

Zaman (dk)	TiO <sub>2</sub> konsantrasyonu (mM)					
	0,012	0,024	0,048	0,012	0,024	0,048
	İBU Konsantrasyonu (µg/L)			Verim (%)		
10	26,122	20,915	13,566	10,54	28,37	53,54
20	18,266	13,073	4,402	37,45	55,23	84,92
30	9,692	6,545	2,112	66,81	77,59	92,77
40	5,402	2,012	0,980	81,50	93,11	96,64
50	3,970	1,213	T.E.	86,40	95,85	>99,9
60	1,575	T.E.	T.E.	94,61	>99,9	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi





Şekil 4.37. İbuprofenin UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.37 incelendiğinde ilk 10 dakika içerisinde ibuprofenin 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile %10, 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde %30 ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde ise yaklaşık %50'sinin bozunduğu görülmektedir. Temas süresi arttıkça ibuprofenin bozunması artmaktadır. 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60 dakika sonunda %94,61 giderim verimi elde edilmiştir. 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60. dakikada ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 50. dakikada giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. Braz vd. (2014) yaptıkları benzer bir çalışmada konsantrasyonu 5 mg/L olan çözeltiliye 20 mg/L TiO<sub>2</sub> ilave etmiş ve nötral pH seviyelerinde 60 dakikadan kısa sürede yaklaşık %99,9 giderim elde etmişlerdir. Jimenez-Salcedo vd. (2019) ibuprofen içeren çözeltiliyi kendi pH değerinde 10 dakikalık süre içerisinde UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile birlikte yaklaşık %100'ünü gidermişlerdir. Ancak bazik pH seviyeleri için denendiğinde istenen performans sağlanamamış ve bozunması çok yavaş olmuştur. Araştırmaya göre ibuprofen en iyi nötr ve asidik ortamlarda UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile daha hızlı sürede ve yüksek verimlerde giderilmektedir.

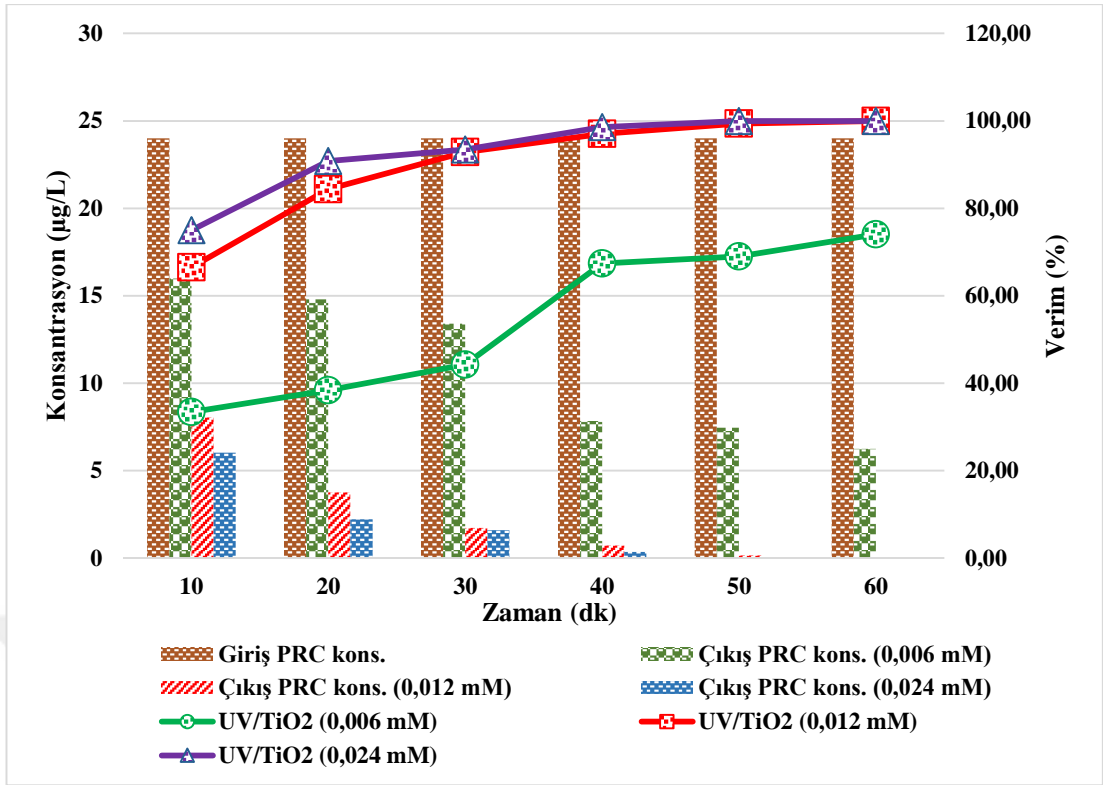
### 4.3.3. Parasetamol (PRC)

Çalışmada, parasetamolün fotokatalitik bozunması için 0,006, 0,012 ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları UV reaktörüne ilave edilerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç parasetamol konsantrasyonu 24 µg/L olarak belirlenmiştir. Analizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.38 ve Şekil 4.38'de verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça parasetamol gideriminde hızlandığı tespit edilmiştir. Daha kısa sürede daha fazla parasetamol bozunması gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.38. Parasetamolün UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç PRC derişimi: 24 µg/L)

Zaman (dk)	TiO <sub>2</sub> konsantrasyonu (mM)					
	0,006	0,012	0,024	0,006	0,012	0,024
	PRC Konsantrasyonu (µg/L)			Verim (%)		
<b>10</b>	15,99	8,041	6,012	33,38	66,50	74,95
<b>20</b>	14,79	3,756	2,212	38,38	84,35	90,78
<b>30</b>	13,39	1,716	1,578	44,21	92,85	93,43
<b>40</b>	7,83	0,703	0,35	67,38	97,07	98,54
<b>50</b>	7,44	0,146	T.E.	69,00	99,39	>99,9
<b>60</b>	6,24	T.E.	T.E.	74,00	>99,9	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.38. Parasetamolün UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.38 incelendiğinde ilk 10 dakika içerisinde parasetamolün 0,006 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile %33'ünün, 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde %66'sının ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde ise yaklaşık %74'ünün bozunduğu görülmektedir. Temas süresi arttıkça parasetamolün bozunması artmaktadır. 0,006 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60 dakika sonunda %99,9 giderim verimi elde edilememiş ve parasetamolün %74'ü mineralize olmuştur. 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60. dakikada ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 50. dakikada giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. Yang vd. (2008) yaptığı benzer çalışmada UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile parasetamolün 80 dakikada %95'i mineralize olmuştur. Jallouli vd. (2017) UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile yaptıkları çalışmada %90 parasetamol giderimi elde etmişlerdir. Gonzalez vd. (2015) yaptıkları benzer çalışmada ise 300 dakikalık reaksiyon süresinde parasetamolün sadece %60'ının bozunduğunu tespit etmişlerdir. Parasetamolün UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile bozunma reaksiyonunun optimum pH aralığının 5,5-9 arasında etkili olduğu belirtilmiştir. Nötr pH seviyelerinde parasetamolün iyonik olmayan formda olmasından dolayı, parasetamolün sudaki çözünürlüğünün minimum ve katalizör üzerindeki adsorpsiyonunun ise maksimum olduğunu belirtmişlerdir (Jallouli vd., 2017). Buna bağlı olarak nötr pH seviyelerinde parasetamolün giderim verimi maksimum düzeydedir.

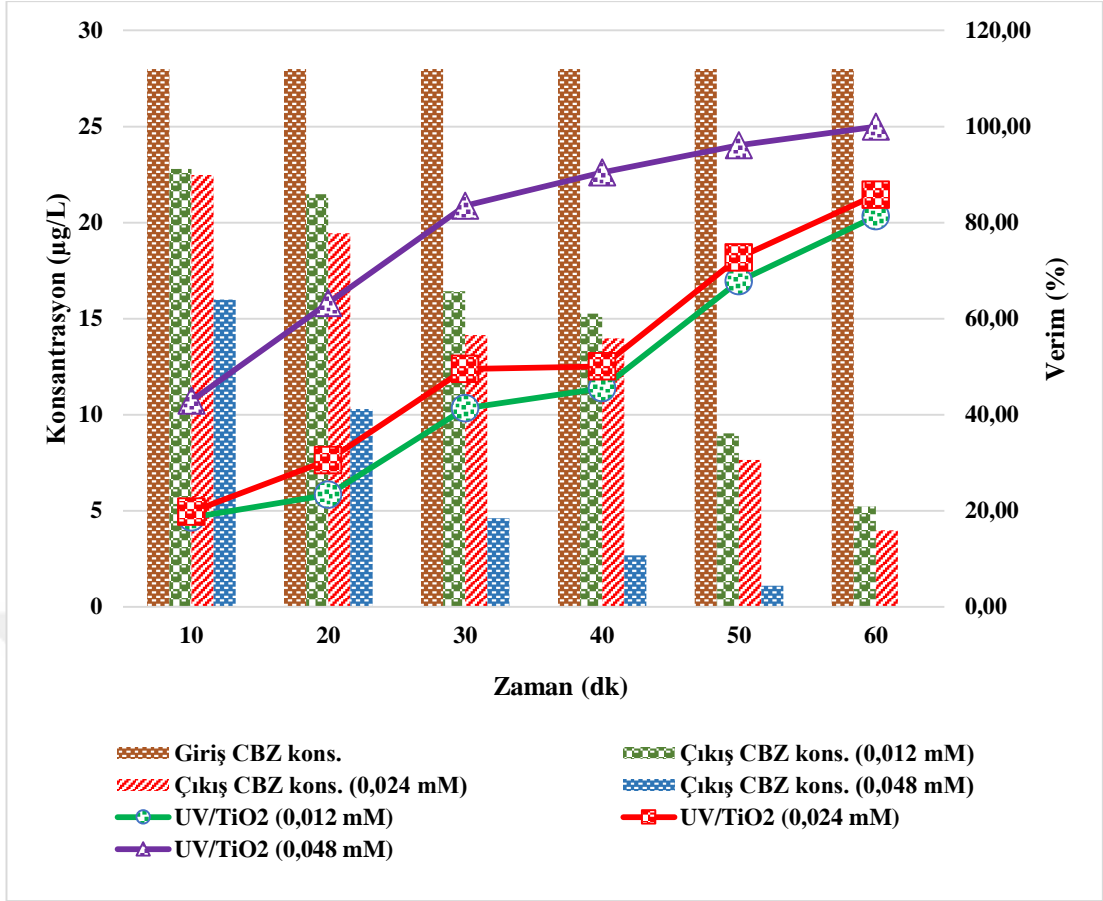
#### 4.3.4. Karbamazepin (CBZ)

Çalışmada, karbamazepinin fotokatalitik bozunması için 0,012, 0,024 ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları UV reaktörüne ilave edilerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç karbamazepin konsantrasyonu 28 µg/L olarak belirlenmiştir. Analizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.39 ve Şekil 4.39'da verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça karbamazepin gideriminde hızlandığı tespit edilmiştir. Ancak karbamazepinin mineralizasyonu diğer mikrokirleticilere göre oldukça zordur. Çizelge 4.39 incelendiğinde yavaş mineralize olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.39. Karbamazepinin UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç CBZ derişimi: 28 µg/L)

Zaman (dk)	TiO <sub>2</sub> konsantrasyonu (mM)					
	0,012	0,024	0,048	0,012	0,024	0,048
	CBZ Konsantrasyonu (µg/L)			Verim (%)		
10	22,800	22,468	15,991	18,57	19,76	42,89
20	21,475	19,448	10,288	23,30	30,54	63,26
30	16,428	14,140	4,615	41,33	49,50	83,52
40	15,253	13,983	2,673	45,53	50,06	90,45
50	9,025	7,645	1,099	67,77	72,70	96,08
60	5,229	3,986	T.E.	81,33	85,76	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.39. Karbamazepinin UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.39 incelendiğinde ilk 10 dakika içerisinde karbamazepinin 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile %18'inin ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile %19'unun ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde %42'sinin bozunduğu görülmektedir. Temas süresi arttıkça karbamazepinin bozunması artmaktadır. 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60 dakika sonunda %99,9 giderim verimi elde edilememiş ve sırasıyla karbamazepinin %81 ve %85'i mineralize olmuştur. 0,048 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60. dakikada giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. UV/TiO<sub>2</sub> ile yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde Doll ve Frimmel (2005) yaptıkları çalışmada 9 dakikada karbamazepinin %75'i giderilirken, Dai vd. (2012) yaptıkları çalışmada %70,4 giderim gerçekleşmiştir. Achilleos vd. (2010) yaptıkları çalışmada ise 90 dakika sonunda karbamazepinin %70'i bozunmuş ve yine Tokumura vd. (2016) yaptıkları çalışmada ise karbamazepinin 120 dakikada %83'ü bozunduğunu belirtmişlerdir.

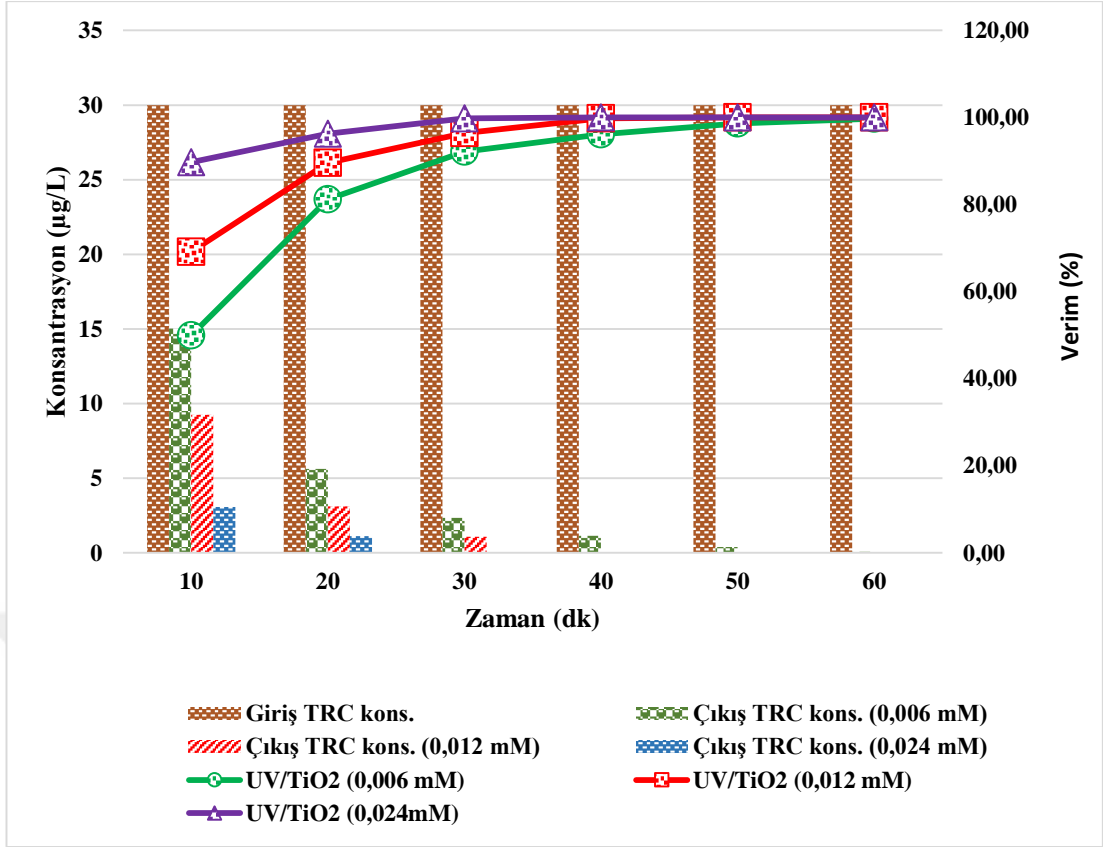
#### 4.3.5. Triklosan (TRC)

Çalışmada, triklosanın fotokatalitik bozunması için 0,006, 0,012 ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları UV reaktörüne ilave edilerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç triklosan konsantrasyonu 24 µg/L olarak belirlenmiştir. Analizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.40 ve Şekil 4.40'da verilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça triklosan giderimininde hızlandığı tespit edilmiştir. Daha kısa sürede daha fazla triklosan bozunması gerçekleştiği görülmektedir. Çalışmalar incelendiğinde triklosan ve parasetamol giderimleri için daha düşük konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> derişimi ile yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.40. Triklosanın UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderimi (Başlangıç TRC derişimi: 30 µg/L)

Zaman (dk)	TiO <sub>2</sub> konsantrasyonu (mM)					
	0,006	0,012	0,024	0,006	0,012	0,024
	TRC Konsantrasyonu (µg/L)			Verim (%)		
10	15,012	9,246	3,079	49,96	69,18	89,74
20	5,633	3,120	1,124	81,22	89,60	96,25
30	2,350	1,081	0,051	92,17	96,40	99,83
40	1,152	0,047	T.E.	96,16	99,84	>99,9
50	0,400	T.E.	T.E.	98,67	>99,9	>99,9
60	0,082	T.E.	T.E.	99,73	>99,9	>99,9

\*T.E.: Tespit Edilemedi



Şekil 4.40. Triklosanın UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.40 incelendiğinde ilk 10 dakika içerisinde triklosanın 0,006 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile %50'sinin, 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde %70'inin ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesinde ise yaklaşık %90'ının bozunduğu görülmektedir. Temas süresi arttıkça triklosanın bozunması artmaktadır. 0,006 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 60 dakika sonunda %99,9 giderim verimi elde edilememiş ancak triklosanın %99,73'ü mineralize olmuştur. 0,012 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 50. dakikada ve 0,024 mM TiO<sub>2</sub> ilavesi ile 40. dakikada giderim verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile triklosan giderimi ile ilgili benzer çalışmalar incelendiğinde Son vd. (2009) %82, Giri vd. (2010) yaklaşık %100 ve Anupama ve Shrihari (2018) yaklaşık %100 triklosan gideriminin olduğunu tespit etmiştir.

#### 4.4. Mikrokirleticilerin Kinetik Çalışması

Çalışmanın bu bölümünde her bir mikrokirletici çeşidi için ultraviyole prosesler ve heterojen fotokatalitik prosesler sonucunda elde edilen optimum koşullar için kinetik çalışması yapılması ve mikrokirleticilerin reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Reaksiyonlar sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir.

Sıfıncı derece reaksiyonlarda reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin derişimlerinden bağımsızdır. Sıfıncı dereceden bir reaksiyon yatay bir çizgi oluşturur ve reaksiyon hızı konsantrasyondan bağımsız olur ve herhangi bir giren konsantrasyonunda da aynıdır. Sıfıncı dereceden kinetiğe göre C konsantrasyonunun değişimi;

$$-\frac{dC}{dt} = K \quad (4.1)$$

C = Herhangi bir zamandaki konsantrasyon

K = Reaksiyon hız sabiti

İntegral sabiti t=0 olduğunda C=Co olduğundan, Co integral sabiti olur

C=Co-Kt Olarak elde edilir.

Birinci dereceden reaksiyonlarda reaksiyon hızı, reaksiyona giren maddelerden, sadece birinin derişimine bağıdır. Sabit koşullarda bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin derişimleri ile orantılıdır.

$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad (4.2)$$

Bu ifadenin integrali alınır ve t=0 olduğunda C=Co olduğundan,

$$\ln \left[ \frac{C_o}{C} \right] = -Kt \quad (4.3)$$

Bu ifade lineer bir hale getirilirse,

$\ln[C] = \ln [Co] - Kt$  elde edilir.



İkinci derece reaksiyonlarda reaksiyon hızı, reaksiyona giren iki aynı veya farklı molekülün derişimine bağıdır. Reaksiyon derecesi farklı hız kanunlarındaki reaktan konsantrasyonlarının üssel toplamı olarak ifade edilir.

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^2 \quad (4.4)$$

Bu ifadenin integrali alınır ve düzenlenirse

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + Kt \quad (4.5)$$

Tek bir reaktan içeren bir reaksiyon göz önüne alındığında, ikinci dereceden bir reaksiyon reaktan konsantrasyonunun ikinci kuvvetine orantılı bir hızda ilerler (Acartürk vd., 2005).

#### **4.4.1. Diklofenakın kinetik çalışmaları**

Diklofenakın sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin optimum değerleri için reaksiyon kinetiği çalışması yapılmıştır. İlk önce sadece UV prosesinin kinetik çalışması yapılmıştır. Daha sonra UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine geçilmiş ve bu proses için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,140 mM olarak belirlenerek kinetik çalışma yapılmıştır. Son olarak ise UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,048 mM olarak belirlenmiş ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kinetik çalışmaların sonunda tüm prosesler içinde diklofenak mineralizasyonunun birinci dereceden reaksiyon düzeyinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.41’de proseslerin sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (k) ve regresyon katsayıları (R<sup>2</sup>) verilmiştir. Bu reaksiyonlar; bileşende zamanla meydana gelen artma veya azalma, o bileşenin ortamda bulunduğu miktarla doğru orantılı olan reaksiyonlardır (Sönmez, 2015).

Çizelge 4.41. Diklofenakın UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları

Reaksiyon Derecesi/Birimi	UV		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV/TiO <sub>2</sub>	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
0 mol/L.s	4,0154	0,8791	8,6821	0,7604	5,7047	0,5965
1 1/s	<b>0,4002</b>	<b>0,99</b>	<b>1,4394</b>	<b>0,9917</b>	<b>1,4055</b>	<b>0,9389</b>
2 L/mol.s	0,0564	0,9409	0,9315	0,7272	4,0907	0,5553

\*k:Reaksiyon hız sabiti, R<sup>2</sup>: Regrasyon katsayıları

#### 4.4.2. İbuprofenin kinetik çalışmaları

İbuprofenin sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin optimum değerleri için reaksiyon kinetiği çalışması yapılmıştır. İlk önce sadece UV prosesinin kinetik çalışması yapılmıştır. Daha sonra UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine geçilmiş ve bu proses için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,105 mM olarak belirlenerek kinetik çalışma yapılmıştır. Son olarak ise UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,048 mM olarak belirlenmiş ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kinetik çalışmaların sonunda tüm prosesler içinde ibuprofenin mineralizasyonunun birinci dereceden reaksiyon düzeyinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.42’de proseslerin sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (k) ve regrasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) verilmiştir.

Çizelge 4.42. İbuprofenin UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları

Reaksiyon Derecesi/Birimi	UV		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV/TiO <sub>2</sub>	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
0 mol/L.s	2,6414	0,8953	4,8038	0,7454	6,7894	0,8287
1 1/s	<b>0,2468</b>	<b>0,9048</b>	<b>0,7061</b>	<b>0,9653</b>	<b>0,8649</b>	<b>0,9945</b>
2 L/mol.s	0,0286	0,7375	0,2018	0,7867	0,2372	0,8596

\*k:Reaksiyon hız sabiti, R<sup>2</sup>: Regrasyon katsayıları

#### 4.4.3. Parasetamolün kinetik çalışması

Parasetamolün sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin optimum değerleri için reaksiyon kinetiği çalışması yapılmıştır. İlk önce sadece UV prosesinin kinetik çalışması yapılmıştır. Daha sonra UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine geçilmiş ve bu proses için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,070 mM olarak belirlenerek kinetik çalışma yapılmıştır. Son olarak ise UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,024 mM olarak belirlenmiş ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kinetik çalışmaların sonunda sadece UV prosesi ile parasetamolün mineralizasyonunun ikinci dereceden reaksiyon düzeyinde, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin ise birinci dereceden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.43'de proseslerin sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (k) ve regrasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) verilmiştir.

Çizelge 4.43. Parasetamolün UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları

Reaksiyon Derecesi/Birimi	UV		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV/TiO <sub>2</sub>	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
0 mol/L.s	3,4862	0,7318	12,489	0,8601	5,1734	0,6927
1 1/s	0,3254	0,8347	<b>1,6177</b>	<b>0,9993</b>	<b>0,9793</b>	<b>0,968</b>
2 L/mol.s	<b>0,0397</b>	<b>0,921</b>	0,4695	0,8808	0,6098	0,6948

\*k:Reaksiyon hız sabiti, R<sup>2</sup>: Regrasyon katsayıları

#### 4.4.4. Karbamazepinin kinetik çalışması

Karbamazepinin sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin optimum değerleri için reaksiyon kinetiği çalışması yapılmıştır. İlk önce sadece UV prosesinin kinetik çalışması yapılmıştır. Daha sonra UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine geçilmiş ve bu proses için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,140 mM olarak belirlenerek kinetik çalışma yapılmıştır. Son olarak ise UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,048 mM olarak belirlenmiş ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kinetik çalışmaların sonunda sadece UV prosesi ile karbamazepinin mineralizasyonunun ikinci dereceden reaksiyon düzeyinde, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin ise birinci dereceden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.44'te proseslerin sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (k) ve regrasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) verilmiştir.

Çizelge 4.44. Karbamazepinin UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları

Reaksiyon Derecesi/Birimi	UV		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV/TiO <sub>2</sub>	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
0 mol/L.s	1,854	0,9429	4,3833	0,8081	5,1466	0,8902
1 1/s	0,0877	0,9655	<b>0,4965</b>	<b>0,9755</b>	<b>0,6388</b>	<b>0,9898</b>
2 L/mol.s	<b>0,0042</b>	<b>0,9802</b>	0,0883	0,8657	0,155	0,7645

\*k:Reaksiyon hız sabiti, R<sup>2</sup>: Regrasyon katsayıları

#### 4.4.5. Triklosanın kinetik çalışması

Triklosanın sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin optimum değerleri için reaksiyon kinetiği çalışması yapılmıştır. İlk önce sadece UV prosesinin kinetik çalışması yapılmıştır. Daha sonra UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine geçilmiş ve bu proses için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,140 mM olarak belirlenerek kinetik çalışma yapılmıştır. Son olarak ise UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,024 mM olarak belirlenmiş ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kinetik çalışmaların sonunda sadece UV prosesi ile triklosanın mineralizasyonunun ikinci dereceden reaksiyon düzeyinde, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin ise birinci dereceden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.45'te proseslerin sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (k) ve regrasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) verilmiştir.

Çizelge 4.45. Triklosanın UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub> prosesleri ile bozunmasının reaksiyon hız sabitleri ve regrasyon katsayıları

Reaksiyon Derecesi/Birimi	UV		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV/TiO <sub>2</sub>	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
0 mol/L.s	3,511	0,822	5,3962	0,5818	7,9802	0,6954
1 1/s	0,3409	0,932	<b>1,2991</b>	<b>0,9681</b>	<b>1,971</b>	<b>0,963</b>
2 L/mol.s	<b>0,0428</b>	<b>0,9458</b>	2,179	0,7133	5,9273	0,6351

\*k:Reaksiyon hız sabiti, R<sup>2</sup>: Regrasyon katsayıları

#### 4.5. Maliyet Analizi

Çalışmada uygulanan tüm proseslerin giderim veriminin yaklaşık %99,9 olduğu değerler için maliyet analizi yapılmıştır. Maliyet analizi hesaplamalarına göre optimum değer belirlenmiştir. Maliyet hesaplamaları, Fenton prosesi, Ultraviyole prosesler ve Heterojen fotokataliz proselerinde kullanılan  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  ve  $TiO_2$  konsantrasyonlarının optimum değerlerinin belirlenmesi ve kıyaslanması amacıyla yapılmıştır. Kullanılan kimyasalların miktarları gözönüne alınarak bir maliyet hesabı yapılmıştır. Ayrıca UV reaktörünün ve kullanılan peristaltik pompanın kullandığı elektrik enerjisinin de maliyet hesaplamaları yapılmıştır. Buna göre optimum süre ve kimyasalların seçimi yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında düşük miktarlarda kimyasal maddeler ve elektrik enerjisi tüketimi gerçekleşse de büyük ölçekli projelere uygulandığında maliyet analizi çok önemli bir yere sahiptir.

Maliyet analizi yapılırken Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası kurları Amerikan Doları için 5,3442 \$ ve Euro ise 6,0762 € belirlenmiştir (Anonim, 2019).

##### 4.5.1. Diklofenak (DFC)

###### Fenton prosesi ile DFC arıtımı maliyet hesabı

Fenton prosesi ile diklofenak gideriminde  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonları önemli rol oynamaktadır. Bu kapsamda diklofenakın Fenton prosesi ile giderimde kullanılan optimum değerlerin maliyet hesaplaması yapılmıştır.

Fenton prosesinde optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu için 250 mg/L çözelti kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu 0,070 mM olarak bulunmuştur. Buna göre sonuçlar şu şekildedir:

Sigma Aldrich marka  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'unun 1kg ambalaj fiyatı 170 TL'dir.

278,05g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  içerisinde 56g  $Fe^{2+}$  vardır.

278,05 g    56 g  $Fe^{2+}$  varsa

X            250 mg

$X = 250 * 278,05 / 56 = 1,24g$

1,24 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  1L suda çözünmektedir. 250 mg/L  $Fe^{2+}$  çözeltisi şu şekilde hesaplanır:

$7 \times 10^{-5} \text{ M Fe}^{2+}$  değeri için kaç g  $\text{Fe}^{2+}$  gerekeceği hesaplanır.

$$7 \times 10^{-5} \text{ M} = \frac{X \text{ g}}{\frac{56 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}}} = 3,92 \times 10^{-3} \text{ g Fe}^{2+} \text{ gerekir}$$

1,24 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ile 250 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  hazırlanırsa

X  $3,92 \times 10^{-3}$  g/L  $\text{Fe}^{2+}$  için

---

$$X = 0,019 \text{ g}$$

1000 g 170 TL

0,019g X

---

$$X = 3,23 \times 10^{-3} \text{ TL} = 0,323 \text{ krş}$$

Fenton prosesinde yapılan analizler sonucunda optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu 0,070 mM olarak bulunmuştur. Buna göre sonuçlar şu şekildedir:

Kullanılan  $\text{H}_2\text{O}_2$  %35 saflıkta olup yoğunluğu  $1,13 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Merck marka  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin 1 L 'lik ambalaj fiyatı 43 TL'dir.

$$m = d \cdot V \rightarrow m = 1,13 \text{ g/cm}^3 \times 0,35 \times 1000 \text{ cm}^3 = 395,59 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{m_a} = \frac{395,59 \text{ g}}{34 \text{ g/mol}} = 11,63 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{11,63 \text{ M}}{1 \text{ L}} = 11,63 \text{ M}$$

11,63 M içinde 395,5 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  varsa,

$7 \times 10^{-5} \text{ M}$  için X

---

$$X = 2,38 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}_2$$

1 L çözeltide 395,5 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  varsa

X  $2,38 \times 10^{-3}$  g

---

$$X = 6,017 \times 10^{-6} \text{ L H}_2\text{O}_2$$

1 L 43 TL

$6,017 \times 10^{-6} \text{ L}$  X

---

$$X = 2,587 \times 10^{-4} \text{ TL} = 0,0258 \text{ krş}$$

Fenton prosesi ile 250 ml hacmindeki numunenin arıtımı için toplam maliyet:  $0,323 + 0,0258 = 0,3488$  krş'tur.  $1 \text{ m}^3$  için 13,952 TL maliyeti vardır.

#### Ultraviyole prosesler ile DFC arıtımı maliyet hesabı

İlk olarak sadece UV prosesi ile diklofenak gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Bu aşamada kimyasal madde kullanılmayıp UV reaktörünün ve peristaltik pompanın tükettiği elektrik enerjisinin maliyet hesaplaması yapılmıştır. UV reaktörü ve peristaltik pompa 30 dakika süre ile çalıştırılmıştır. Analizlerde kullanılan çözelti hacmi 350 ml 'dir. Buna göre maliyet analizi şu şekildedir:

Cihazlardan alınan bilgilere göre reaktörün içerisindeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi tüketimi 16 watt'tır ve peristaltik pompanın ise saatlik enerji tüketimi 100 watt'tır. Elektrik birim fiyatı ise 1 kWh 'i 44,63 kuruştur (Anonim, 2018). Sistem 30 dakika işletme süresi ile çalıştırılmıştır. Buna göre UV lambasının 30 dakikalık elektrik enerjisi tüketimi 8 watt, peristaltik pompanın ise 50 watt'tır. Toplamda  $8 + 50 = 58$  watt enerji tüketimi olmuştur.

1kwh                      44,63 krş

58 wh                      X

X=2,588 krş (350 ml atıksu) için harcanmıştır.  $1 \text{ m}^3$  için 73,94 TL maliyeti vardır.

İkinci olarak ise UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile diklofenak gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Bu kapsamda UV reaktörü ve peristaltik pompanın kullandığı elektrik enerjisinin maliyeti dışında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kimyasal maddesinin de maliyeti ilave edilmiştir. Diklofenak arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,070, 0,105 ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında diklofenak arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 30 dakika işletme süresi, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 25 dakika işletme süresi ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için ise 20 dk işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her üç konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. Buna göre maliyet analizi şu şekildedir:

Kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> %35 saflıkta olup yoğunluğu  $1,13 \text{ g/cm}^3$  'tür. Merck marka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'in 1 L 'lik ambalaj fiyatı 43 TL 'dir.

$$m = d \cdot V \rightarrow m = 1,13 \text{ g/cm}^3 \times 0,35 \times 1000 \text{ cm}^3 = 395,59 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{m_a} = \frac{395,59 \text{ g}}{34 \text{ g/mol}} = 11,63 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{11,63 \text{ M}}{1 \text{ L}} = 11,63 \text{ M}$$

- 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için hesap;

11,63 M içinde 395,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varsa,

$$\frac{7 \times 10^{-5} \text{ M mM için} \quad X}{}$$

$$X = 2,38 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}_2$$

1 L çözeltilde 395,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varsa

$$\frac{X \quad 2,38 \times 10^{-3} \text{ g}}{}$$

$$X = 6,017 \times 10^{-6} \text{ L H}_2\text{O}_2$$

1 L 43 TL

$$\frac{6,017 \times 10^{-6} \text{ L} \quad X}{}$$

$$X = 2,587 \times 10^{-4} \text{ TL} = 0,0258 \text{ krş}$$

Reaktörün içerisindeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi tüketimi 16 watt'tır. Peristaltik pompanın ise saatlik enerji tüketimi 100 watt 'tır. Elektrik birim fiyatı ise 1 kWh'i 44,63 kuruştur. Sistem 30 dakika işletme süresi ile çalıştırılmıştır. Buna göre UV lambasının 30 dakikalık elektrik enerjisi tüketimi 8 watt, peristaltik pompanınki ise 50 watt'tır. Toplamda 8+50=58 watt enerji tüketimi olmuştur.

1kwh 44,63 krş

58 wh X

X=2,588 krş (350 ml atıksu) için harcanmıştır.

0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için toplam maliyet: 0,0258+2,588=2,6138 krş olarak bulunur. 1 m<sup>3</sup> için 74,68 TL maliyet bulunur.



- 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için hesap;

11,63 M içinde 395,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varsa,

$$\frac{1,05 \times 10^{-4} \text{ M için}}{\quad} \quad X$$

$$X = 3,57 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}_2$$

1 L çözeltilde 395,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varsa

$$\frac{X}{\quad} \quad \frac{3,57 \times 10^{-3} \text{ g}}{\quad}$$

$$X = 9,026 \times 10^{-6} \text{ L H}_2\text{O}_2$$

1 L 43 TL

$$\frac{9,026 \times 10^{-6} \text{ L}}{\quad} \quad X$$

$$X = 3,88 \times 10^{-4} \text{ TL} = 0,0388 \text{ krş}$$

Reaktörün içerisindeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi tüketimi 16 watt'tır. Peristaltik pompanın ise saatlik enerji tüketimi 100 watt'tır. Elektrik birim fiyatı ise 1 kWh'i 44,63 kuruştur. Sitem 25 dakika işletme süresi ile çalıştırılmıştır. Buna göre UV lambasının 25 dakikalık elektrik enerjisi tüketimi 6,67 watt, peristaltik pompanınki ise 41,7 watt 'tır. Toplamda 6,67+41,7=48,37 watt enerji tüketimi olmuştur.

1kwh 44,63 krş

$$\frac{48,37 \text{ wh}}{\quad} \quad X$$

$$X = 2,158 \text{ krş (350 ml atıksu) için harcanmıştır.}$$

0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için toplam maliyet: 0,0388+2,158=2,1968krş olarak bulunur. 1 m<sup>3</sup> için 62,76 TL maliyet bulunur.

- 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için hesap;

11,63 M içinde 395,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varsa,

$$\frac{1,4 \times 10^{-4} \text{ M mM için}}{\quad} \quad X$$

$$X = 4,76 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}_2$$

1 L çözeltide 395,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varsa

$$\frac{X}{4,76 \times 10^{-3} \text{ g}}$$

$$X = 1,203 \times 10^{-5} \text{ L H}_2\text{O}_2$$

1 L 43 TL

$$\frac{1,203 \times 10^{-5} \text{ L}}{X}$$

$$X = 5,17 \times 10^{-4} \text{ TL} = 0,0517 \text{ krş}$$

Reaktörün içerisindeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi tüketimi 16 watt'tır. Peristaltik pompanın ise saatlik enerji tüketimi 100 watt'tır. Elektrik birim fiyatı ise 1 kWh'i 44,63 kuruştur. Sitem 20 dakika işletme süresi ile çalıştırılmıştır. Buna göre UV lambasının 20 dakikalık elektrik enerjisi tüketimi 5,34 watt, peristaltik pompanınki ise 33,34 watt'tır. Toplamda  $5,34 + 33,34 = 38,68$  watt enerji tüketimi olmuştur.

1kwh 44,63 krş

38,68 wh X

$$X = 1,726 \text{ krş (350 ml atıksu) için harcanmıştır.}$$

0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için toplam maliyet:  $0,0517 + 1,726 = 1,7777$  krş olarak bulunur. 1 m<sup>3</sup> için 50,79 TL maliyet bulunur.

#### Heterojen fotokataliz prosesi ile DFC arıtımı maliyet hesabı

UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile diklofenak gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Bu kapsamda UV reaktörü ve peristaltik pompanın kullandığı elektrik enerjisinin maliyeti dışında TiO<sub>2</sub> kimyasal maddesinin de maliyeti ilave edilmiştir. Diklofenak arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,024 ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında diklofenak arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,024 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 60 dakika işletme süresi, 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu için 50 dakika işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her iki konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. Analizlerde kullanılan çözelti hacmi 350 mL'dir. Buna göre maliyet analizi şu şekildedir:

Merck marka TiO<sub>2</sub>'in 500 g ambalaj fiyatı 735 TL'dir.

- 0,024 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu için maliyet analizi:

$$2,4 \times 10^{-5} \text{ M} = \frac{\frac{X \text{ g}}{79,866 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L}} \times 10^3 = 1,916 \times 10^{-3} \text{ g TiO}_2$$

500 g TiO<sub>2</sub> 735 TL ise

$$\frac{1,916 \times 10^{-3} \text{ g}}{\quad} \times$$

$$X = 2,817 \times 10^{-3} \text{ TL} = 0,281 \text{ krş}$$

Reaktörün içerisindeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi tüketimi 16 watt'tır. Peristaltik pompanın ise saatlik enerji tüketimi 100 watt'tır. Elektrik birim fiyatı ise 1 kWh'i 44,63 kuruştur. Sitem 60 dakika işletme süresi ile çalıştırılmıştır. Buna göre UV lambasının 60 dakikalık elektrik enerjisi tüketimi 16 watt, peristaltik pompanınki ise 100 watt'tır. Toplamda 16+100=116 watt enerji tüketimi olmuştur.

1kwh 44,63 krş

116 wh X

$$X = 5,177 \text{ krş (350 ml atıksu) için harcanmıştır.}$$

Toplam maliyet: 0,281+5,177=5,458 krş olarak bulunur. 1 m<sup>3</sup> için 155,96 TL maliyet bulunur.

- 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu için maliyet analizi:

$$4,8 \times 10^{-5} \text{ M} = \frac{\frac{X \text{ g}}{79,866 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L}} \times 10^3 = 3,689 \times 10^{-3} \text{ g TiO}_2$$

500 g TiO<sub>2</sub> 735 TL ise

$$\frac{3,689 \times 10^{-3} \text{ g}}{\quad} \times$$

$$X = 5,422 \times 10^{-3} \text{ TL} = 0,542 \text{ krş}$$

Reaktörün içerisindeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi tüketimi 16 watt'tır. Peristaltik pompanın ise saatlik enerji tüketimi 100 watt'tır. Elektrik birim fiyatı ise 1 kWh'i 44,63 kuruştur. Sitem 50 dakika işletme süresi ile çalıştırılmıştır. Buna göre UV lambasının 50 dakikalık elektrik enerjisi tüketimi 13,34 watt, peristaltik pompanınki ise 83,34 watt'tır. Toplamda 13,34+83,34=96,68 watt enerji tüketimi olmuştur.

1kwh 44,63 krş

96,68 wh X

X=4,314 krş (350 ml atıksu) için harcanmıştır.

Toplam maliyet: 0,542+4,314=4,856 krş olarak bulunur. 1 m<sup>3</sup> için 138,74 TL maliyet bulunur.

Çizelge 4.46'da diklofenak arıtımı için kullanılan tüm proseslerin maliyet hesapları verilmiştir.

Çizelge 4.46. Diklofenak arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı

<b>PROSES GİDERLERİ</b>						
<b>PROSESLER</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> Maliyeti krş</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>TiO<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>Elektrik Enerjisi Maliyeti krş</b>	<b>Toplam Maliyet krş</b>	<b>Toplam Maliyet (1m<sup>3</sup>) TL</b>
<b>Fenton</b>	0,331	0,0258			0,3568	13,95
<b>Sadece UV</b>				2,588	2,588	73,94
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070mM)</b>		0,0258		2,588	2,6138	74,68
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105mM)</b>				2,158	2,1968	62,76
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140mM)</b>				1,726	1,777	50,79
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,024mM)</b>				5,177	5,458	155,96
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,048mM)</b>				4,314	4,855	138,74

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile diklofenak gideriminde maliyete göre optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon 0,140 mM değeri olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde sistem 20 dakika işletme süresi ile çalıştırılmaktadır. Bu sonuç incelendiğinde çalışılan en yüksek konsantrasyon değeri olması nedeniyle diğer konsantrasyon değerlerine göre daha fazla kimyasal madde tüketimi olmaktadır. Ancak tüketilen elektrik enerjisi daha az olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda daha fazla OH• radikali oluştuğu için fazla kimyasal az kullanılan elektrik enerjisi tarafından dengelenmekte ve hatta daha ekonomik olmaktadır.

UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile diklofenak gideriminde maliyete göre optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyon 0,048 mM değeri olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde sistem 50 dakika işletme süresi ile çalıştırılmaktadır. Bu sonuç incelendiğinde çalışılan en yüksek konsantrasyon değeri olması nedeniyle diğer konsantrasyon değerlerine göre daha fazla kimyasal madde tüketimi olmaktadır. Ancak tüketilen elektrik enerjisi daha az olmaktadır. Bu nedenle maliyet açısından daha ekonomik olmaktadır.

Çizelge 4.47’de optimum prosesler için maliyet hesaplaması 1 m<sup>3</sup> atıksu düşünülerek yapılmıştır. Ayrıca diklofenak giderimi için maliyet analizine göre seçilen optimum prosesleri verilmiştir. Sonuçlara göre maliyet açısından en uygun proses Fenton prosesi olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.47. Diklofenak arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyeti (1 m<sup>3</sup> için)

Proses Adı	Optimum Değerler	Giderim Verimi	Maliyet Hesabı		
Fenton Prosesi	Fe <sup>2+</sup> :0,070 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,070 mM	%99,9	13,95 TL	2,61\$	2,29€
Sadece UV prosesi	T:30 dk	%90,03	73,94 TL	13,83\$	12,68€
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,140 mM T:20 dk	%99,9	50,79 TL	9,503\$	8,35€
Heterojen Fotokatalik Prosesi (UV/TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> :0,048 mM T:50 dk	%99,9	138,74 TL	25,96\$	22,83€

#### 4.5.2. İbuprofen (IBU)

Maliyet analizinin ayrıntılı hesabı Bölüm 4.5.1. Diklofenak başlığı altında verilmiştir. Analizlerin tümünde kullanılan stok çözeltilerin konsantrasyonları sabittir. İbuprofen maliyet hesaplamaları için detaylı hesaplamalara yer verilmeyip hesaplamalar sadece özetlenmiştir.

##### Fenton prosesi ile IBU arıtımı maliyet hesabı

İbuprofenin Fenton prosesi ile giderimde kullanılan optimum değerlerin maliyet hesaplaması yapılmıştır. Analizlerde kullanılan çözelti hacmi 250 mL’dir. Fenton prosesinde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,210 mM olarak ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

konsantrasyonu 0,105 mM olarak bulunmuştur. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.48'de verilmiştir.

#### Ultraviyole prosesler ile IBU arıtımı maliyet hesabı

İlk olarak sadece UV prosesi ile ibuprofen gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Sadece UV prosesi ile ibuprofenin tamamen giderimi olmadığı için sistem 30 dakika çalıştırılmıştır.

İkinci olarak ise UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ibuprofen gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. İbuprofen arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,070, 0,105 ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında ibuprofen arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,070 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 30 dakika işletme süresi, 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 25 dakika işletme süresi ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için ise 25 dk işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her üç konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.48'de verilmiştir. Çizelge 4.48'e göre, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ibuprofen gideriminde maliyete göre optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon 0,105 mM değeri olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde sistem 25 dakika işletme süresi ile çalıştırılmaktadır.

#### Heterojen fotokataliz prosesi ile IBU arıtımı maliyet hesabı

UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile ibuprofen gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. İbuprofen arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,024 ve 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında ibuprofen arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,024 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 60 dakika işletme süresi, 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu için 50 dakika işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her iki konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile ibuprofen gideriminde maliyete göre optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyon 0,048 mM değeri olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde sistem 50 dakika işletme süresi ile çalıştırılmaktadır. Bu sonuç incelendiğinde çalışılan en yüksek konsantrasyon değeri olması nedeniyle diğer konsantrasyon değerlerine göre daha fazla kimyasal madde tüketimi olmaktadır. Ancak tüketilen elektrik enerjisi daha az olmaktadır. Bu nedenle maliyet açısından daha ekonomik olmaktadır.

Çizelge 4.48. İbuprofen arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı

PROSES GİDERLERİ						
PROSESLER	Fe <sup>2+</sup> Maliyeti krş	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Maliyeti krş	TiO <sub>2</sub> Maliyeti krş	Elektrik Enerjisi Maliyeti krş	Toplam Maliyet krş	Toplam Maliyet (1 m <sup>3</sup> ) TL
Fenton	0,911	0,0388			1,0299	41,19
Sadece UV				2,5880	2,5880	73,94
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,070mM)		0,0258		2,5880	2,6138	74,68
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,105mM)		0,0388		2,1580	2,1968	62,76
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,140mM)		0,0517		2,5180	2,2097	63,13
UV/TiO <sub>2</sub> (0,024mM)			0,281	5,177	5,458	155,94
UV/TiO <sub>2</sub> (0,048mM)			0,542	4,314	4,856	138,74

Çizelge 4.49'da ibuprofen arıtımı için kullanılan optimum proseslerin maliyet hesapları 1 m<sup>3</sup> atıksu için yapılmıştır. Ayrıca ibuprofen giderimi için maliyet analizine göre seçilen optimum prosesleri verilmiştir. Buna göre maliyet açısından en uygun proses Fenton prosesi olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.49. İbuprofen arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m<sup>3</sup> için)

Proses Adı	Optimum Değerler	Giderim Verimi	Maliyet Hesabı		
Fenton Prosesi	Fe <sup>2+</sup> :0,210 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,105 mM	%99,9	41,19 TL	7,70\$	6,77€
Sadece UV prosesi	T:30 dk	%86,62	73,94 TL	13,83\$	12,16€
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,105mM T:25 dk	%99,9	62,76 TL	11,74\$	10,32€
Heterojen Fotokatalik Prosesi (UV/TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> :0,048 mM T:50 dk	%99,9	138,74 TL	25,96\$	22,83€

### 4.5.3. Parasetamol (PRC)

Maliyet analizinin ayrıntılı hesabı Bölüm 4.5.1. Diklofenak başlığı altında verilmiştir. Analizlerin tümünde kullanılan stok çözeltilerin konsantrasyonları sabittir. Parasetamolün maliyet hesaplamaları için detaylı hesaplamalara yer verilmeyip hesaplamalar sadece özetlenmiştir.

#### Fenton prosesi ile PRC arıtımı maliyet hesabı

Parasetamolün Fenton prosesi ile gideriminin maliyet hesaplaması yapılmıştır. Fenton prosesinde optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu 0,105 mM olarak ve optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,070 mM olarak bulunmuştur. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.50'da verilmiştir.

#### Ultraviyole prosesler ile PRC arıtımı maliyet hesabı

İlk olarak sadece UV prosesi ile parasetamol gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. UV reaktörü ve peristaltik pompa 30 dakika süre ile çalıştırılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.50'de verilmiştir.

İkinci olarak ise UV/ $H_2O_2$  prosesi ile parasetamol gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Parasetamol arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,035, 0,070, 0,105 ve 0,140 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında parasetamol arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,035 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için 20 dakika işletme süresi, 0,070 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için 15 dakika işletme süresi, 0,105 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için 15 dakika işletme süresi ve 0,140 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için ise 15 dk işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her dört konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.50'de verilmiştir. Çizelge 4.50'e göre, UV/ $H_2O_2$  prosesi ile parasetamol gideriminde maliyete göre optimum  $H_2O_2$  konsantrasyon 0,070 mM değeri olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde sistem 15 dakika işletme süresi ile çalıştırılmaktadır. Maliyet açısından en ekonomik konsantrasyon değeri 0,070 mM olarak bulunmuştur.

#### Heterojen fotokataliz prosesi ile PRC arıtımı maliyet hesabı

UV/ $TiO_2$  prosesi ile parasetamol gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Parasetamol arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,012 ve 0,024 mM  $TiO_2$  konsantrasyonlarında parasetamol arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,012 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için 60 dakika işletme süresi, 0,024 mM  $TiO_2$



konsantrasyonu için 50 dakika işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her iki konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.50’de verilmiştir. UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile parasetamol gideriminde maliyete göre optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyon 0,024 mM değeri olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde sistem 50 dakika işletme süresi ile çalıştırılmaktadır. Hesaplamalara göre, 0,024 mM konsantrasyon daha ekonomik bulunmuştur.

Çizelge 4.50. Parasetamol arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı

<b>PROSES GİDERLERİ</b>						
<b>PROSESLER</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> Maliyeti krş</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>TiO<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>Elektrik Enerjisi Maliyeti krş</b>	<b>Toplam Maliyet krş</b>	<b>Toplam Maliyet (1 m<sup>3</sup>) TL</b>
<b>Fenton</b>	0,4947	0,0258			0,5205	20,82
<b>Sadece UV</b>				2,5880	2,5880	73,94
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035mM)</b>		0,0129		1,7260	1,7389	49,68
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,070mM)</b>		0,0258		1,2940	1,3198	37,70
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105mM)</b>		0,0388		1,2940	1,3328	38,08
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140mM)</b>		0,0517		1,2940	1,3457	38,44
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,012mM)</b>			0,140	5,1770	5,317	151,91
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,024mM)</b>			0,281	4,3140	4,595	131,28

Çizelge 4.51’de parasetamol arıtımı için kullanılan optimum proseslerin maliyet analizi 1 m<sup>3</sup> atıksu için hesaplanmıştır. Ayrıca parasetamol giderimi için maliyet analizine göre seçilen optimum prosesleri verilmiştir. Buna göre maliyet açısından en uygun proses Fenton prosesi olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.51. Parasetamol arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı  
(1 m<sup>3</sup> için)

Proses Adı	Optimum Değerler	Giderim Verimi	Maliyet Hesabı		
Fenton Prosesi	Fe <sup>2+</sup> :0,105 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,070 mM	%99,9	20,82 TL	3,89\$	3,42€
Sadece UV prosesi	T:30 dk	%86,17	73,94 TL	13,83\$	12,16€
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,070 mM T:15 dk	%99,9	37,70 TL	7,05\$	6,20€
Heterojen Fotokatalik Prosesi (UV/TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> :0,024 mM T:50 dk	%99,9	131,28 TL	24,56\$	21,60€

#### 4.5.4. Karbamazepin (CBZ)

Maliyet analizinin ayrıntılı hesabı bölüm 4.5.1. Diklofenak başlığı altında verilmiştir. Analizlerin tümünde kullanılan stok çözeltilerin konsantrasyonları sabittir. Karbamazepinin maliyet hesaplamaları için detaylı hesaplamalara yer verilmeyip hesaplamalar sadece özetlenmiştir. Karbamazepinin arıtımı güç olduğu için tüm proseslerin maksimum konsantrasyonlarda %99,9 giderim verimi elde edilebilmiştir.

##### Fenton prosesi ile CBZ arıtımı maliyet hesabı

Karbamazepinin Fenton prosesi ile gideriminde kullanılan optimum değerlerin maliyet hesaplaması yapılmıştır. Fenton prosesinde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,280 mM olarak ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,280 mM olarak bulunmuştur. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.52’de verilmiştir.

##### Ultraviyole prosesler ile CBZ arıtımı maliyet hesabı

İlk olarak sadece UV prosesi ile karbamazepin gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. UV reaktörü ve peristaltik pompa 30 dakika süre ile çalıştırılmıştır.

İkinci olarak ise UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile karbamazepin gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Karbamazepin arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonda karbamazepin arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 30 dakika işletme süresi ile çalışılmış ve maliyet hesabı yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.52’de verilmiştir.

### Heterojen fotokataliz prosesi ile CBZ arıtımı maliyet hesabı

UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile karbamazepin gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Karbamazepin arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,048 mM TiO<sub>2</sub> konsantrasyonunda karbamazepin arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,048 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 60 dakika işletme süresi ile çalışılmış ve maliyet hesabı yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.52’de verilmiştir.

Çizelge 4.52. Karbamazepin arıtımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı

<b>PROSES GİDERLERİ</b>						
<b>PROSESLER</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> Maliyeti krş</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>TiO<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>Elektrik Enerjisi Maliyeti krş</b>	<b>Toplam Maliyet krş</b>	<b>Toplam Maliyet (1 m<sup>3</sup>) TL</b>
<b>Fenton</b>	1,309	0,1032			1,412	56,48
<b>Sadece UV</b>				2,5880	2,5880	73,94
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140mM)</b>		0,0517		2,5880	2,6397	75,42
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,048mM)</b>			0,542	5,177	5,719	163,40

Çizelge 4.53’te karbamazepin arıtımı için kullanılan optimum proseslerin maliyet analizi 1 m<sup>3</sup> atıksu için hesaplanmıştır. Ayrıca karbamazepin giderimi için maliyet analizine göre seçilen optimum prosesleri verilmiştir. Sonuçlara göre maliyet açısından en uygun proses Fenton prosesi olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.53. Karbamazepin arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m<sup>3</sup> için)

Proses Adı	Optimum Değerler	Giderim Verimi	Maliyet Hesabı		
Fenton Prosesi	Fe <sup>2+</sup> :0,280 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,280 mM	%99,9	56,48 TL	10,56 \$	9,29€
Sadece UV prosesi	T:30 dk	%40,07	73.94 TL	13,83\$	12,16€
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,140mM T:30 dk	%99,9	75,42 TL	14,11\$	12,41€
Heterojen Fotokatalik Prosesi (UV/TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> :0,048 mM T:60 dk	%99,9	163,40 TL	30,05\$	26,89€

#### 4.5.5. Triklosan (TRC)

Maliyet analizinin ayrıntılı hesabı bölüm 4.5.1. Diklofenak başlığı altında verilmiştir. Analizlerin tümünde kullanılan stok çözeltilerin konsantrasyonları sabittir. Triklosanın maliyet hesaplamaları için detaylı hesaplamalara yer verilmeyip hesaplamalar sadece özetlenmiştir.

##### Fenton prosesi ile TRC arıtımı maliyet hesabı

Triklosanın Fenton prosesi ile triklosan gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları önemli rol oynamaktadır. Fenton prosesinde optimum Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 0,210 mM olarak ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,280 mM olarak bulunmuştur. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.54'te verilmiştir.

##### Ultraviyole prosesler ile TRC arıtımı maliyet hesabı

İlk olarak sadece UV prosesi ile triklosan gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. UV reaktörü ve peristaltik pompa 30 dakika süre ile çalıştırılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.54'te verilmiştir.

İkinci olarak ise UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile triklosan gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Triklosan arıtımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,105 ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında triklosan arıtım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,105 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 30 dakika işletme süresi ve 0,140 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu için ise 25 dk işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her iki konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır Hesaplama sonuçları Çizelge 4.54'te verilmiştir.Çizelge 4.54'e göre, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile

triklosan gideriminde maliyete göre optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,140 mM olarak bulunmuştur. Hesaplama sonuçlarına göre, tüketilen elektrik enerjisi daha az olduğu için çalışılan en yüksek konsantrasyon maliyet açısından en ekonomik olmaktadır.

#### Heterojen fotokataliz prosesi ile TRC artımı maliyet hesabı

UV/ $TiO_2$  prosesi ile triklosan gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Triklosan artımı için UV reaktörüne ilave edilen 0,012 ve 0,024 mM  $TiO_2$  konsantrasyonlarında triklosan artım verimi yaklaşık %99,9 olarak bulunmuştur. 0,012 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için 50 dakika işletme süresi, 0,024 mM  $TiO_2$  konsantrasyonu için 40 dakika işletme süresi ile çalışılmıştır. Optimum değeri bulabilmek için her iki konsantrasyon içinde maliyet hesabı yapılmıştır. Çizelge 4.54'te triklosan artımı için kullanılan tüm proseslerin maliyet hesapları verilmiştir. UV/ $TiO_2$  prosesi ile triklosan gideriminde optimum  $TiO_2$  konsantrasyonu 0,024 mM olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.54. Triklosan artımında kullanılan proseslerin maliyet hesabı

<b>PROSES GİDERLERİ</b>						
<b>PROSESLER</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> Maliyeti krş</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>TiO<sub>2</sub> Maliyeti krş</b>	<b>Elektrik Enerjisi Maliyeti krş</b>	<b>Toplam Maliyet krş</b>	<b>Toplam Maliyet (1 m<sup>3</sup>) TL</b>
<b>Fenton</b>	0,9911	0,1035			1,0946	43,76
<b>Sadece UV</b>				2,5880	2,5880	73,94
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,105mM)</b>		0,0388		2,5880	2,6268	75,05
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,140mM)</b>		0,0517		2,1580	2,2097	63,13
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,012mM)</b>			0,281	4,3140	4,595	131,28
<b>UV/TiO<sub>2</sub> (0,048mM)</b>			0,542	3,4510	3,993	114,08

Çizelge 4.55'te triklosan artımı için kullanılan optimum proseslerin maliyet analizi 1 m<sup>3</sup> için hesaplanmıştır. Ayrıca triklosan giderimi için maliyet analizine göre seçilen optimum prosesleri verilmiştir. Buna göre maliyet açısından en uygun proses Fenton prosesi olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.55. Triklosan arıtımında kullanılan optimum prosesler ve maliyet hesabı (1 m<sup>3</sup> için)

<b>Proses Adı</b>	<b>Optimum Değerler</b>	<b>Giderim Verimi</b>	<b>Maliyet Hesabı</b>		
Fenton Prosesi	Fe <sup>2+</sup> :0,210 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,280 mM	%99,9	43,76TL	8,18\$	7,20€
Sadece UV prosesi	T:30 dk	%85,24	73,94 TL	13,83\$	12,16€
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,140mM T:25 dk	%99,9	63,13 TL	11,81\$	10,38€
Heterojen Fotokatalik Prosesi (UV/TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> :0,024 mM T:40 dk	%99,9	114,08 TL	21,34\$	18,77€

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Evsel ve endüstriyel atıksuların geri kazanımında geri kazanılmış suların içerisindeki mikrokirleticilerin varlığı, bu suların tekrar kullanımı için önemli bir unsurdur. Sürdürülebilir bir çevre açısından sucul ortamdaki canlı yaşantısının korunması ve gelecek nesillere sağlıklı bir şekilde aktarılabilmesi için tam olarak arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, son zamanlarda kullanılan ileri oksidasyon prosesleri mikrokirleticilerin gideriminde umut verici bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında su ve atıksularda yaygın olarak tespit edilen beş farklı mikrokirletici diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, parasetamol ve triklosan için ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak atıksudan giderim verimleri araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan ileri oksidasyon prosesler Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), Ultraviyole (UV), Ultraviyole/Hidrojen peroksit (UV/ $H_2O_2$ ) ve Heterojen fotokataliz (UV/ $TiO_2$ ) yöntemleridir. Çalışma sırasında mikrokirleticilerin giriş ve çıkış konsantrasyonları sıvı kromatografisi kütle spektrometresi/kütle spektrometresi (LCMS/MS) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. İleri oksidasyon prosesleri ile optimum reaktif miktarları belirlenerek giderim verimleri hesaplanmıştır. Ayrıca, maliyet hesabı yapılarak giderim verimlerine karşılık maliyet açısından da en uygun reaktiflerin ve çalışma koşullarının seçimine karar verilmiştir.

İlk olarak Fenton prosesi 30 dakika reaksiyon süresi ve pH <3,5 değerinde farklı  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonları denenerek gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesi ile beş farklı mikrokirletici giderimi için yaklaşık %99,9 giderim verimi elde edilmiştir. Maliyet hesabı ve giderim verimlerine göre yaklaşık %99,9 giderim veriminin elde edildiği konsantrasyonlar şu şekilde bulunmuştur. Sırasıyla  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları diklofenak için 0,070 mM/0,070 mM, ibuprofen için 0,210 mM/0,105 mM, parasetamol için 0,105 mM/0,070 mM, karbamazepin için 0,280 mM/0,280 mM ve triklosan için 0,210 mM/0,280 mM olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde karbamazepinin Fenton prosesi ile gideriminde diğer mikrokirleticilere göre daha yüksek konsantrasyonlarda reaktif kullanımına ihtiyaç duyduğu görülmektedir.

İkinci olarak ultraviyole prosesleri 30 dakika reaksiyon süresi ile beş farklı mikrokirletici çeşidine ayrı ayrı uygulanmıştır. Çalışma sonucunda sadece UV prosesi ile diklofenak %90,03, ibuprofen %85,62, parasetamol %86,17, karbamazepin %40,07 ve triklosan %85,24 giderim verimleri elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek giderim veriminin diklofenağa ait olduğu görülmektedir. Bunun en önemli nedeni diklofenakın UV ışınlanması altında hızlı bir şekilde mineralize edilebilmesidir. En düşük giderim verimi ise karbamazepin ile yapılan çalışmalardan elde edilmiştir. Literatür çalışmalarında da karbamazepin gideriminin oldukça güç olduğu görülmüştür.

Ultraviyole prosesinin ikinci adımında ise hidrojen peroksit ilavesi ile giderim verimleri kıyaslanmıştır. Maliyet hesabı ve giderim verimlerine göre yaklaşık %99,9 giderim veriminin elde edildiği H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları ve reaksiyon süreleri şu şekilde bulunmuştur. Diklofenak 0,070 mM 30 dakika, ibuprofen 0,070 mM 30 dakika, parasetamol 0,035 mM 20 dakika, karbamazepin 0,140 mM 30 dakika ve triklosan 0,105 mM 30 dakika olarak bulunmuştur. Bu süreler içerisinde mikrokirleticilerin yaklaşık %99,9 oranında verim ile giderildiği tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde parasetamolün düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ve 20 dakika gibi kısa bir zaman içerisinde giderildiği tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde parasetamolün daha kolay mineralize olduğu tespit edilmiştir. Karbamazepin ise çalışan en yüksek konsantrasyonda giderilebilmiştir. Literatürde karbamazepinin kolay giderimi olmadığı ve bu nedenle inatçı bir mikrokirletici çeşidi olduğu görülmektedir.

Son olarak ise heterojen fotokataliz prosesi denenmiş bu kapsamda UV reaktörüne farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Bu proses için optimum konsantrasyon ile reaksiyon süreleri belirlenmiştir. Maliyet hesabı ve giderim verimlerine göre yaklaşık %99,9 giderim veriminin elde edildiği optimum konsantrasyon ve işletme süreleri şu şekilde bulunmuştur. Sırasıyla, diklofenak 0,024 mM 60 dakika, ibuprofen 0,024 mM 60 dakika, parasetamol 0,012 mM 60 dakika, karbamazepin 0,048 mM 60 dakika ve triklosan 0,012 mM 50 dakika olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde triklosanın UV/TiO<sub>2</sub> gideriminde olumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Düşük TiO<sub>2</sub> konsantrasyonunda 50 dakika gibi bir süre içerisinde yaklaşık olarak %99,9 verim ile gideriminin olduğu tespit edilmiştir. Yine UV/TiO<sub>2</sub> prosesi içinde arıtımı en güç olan mikrokirletici çeşidi karbamazepin



olarak bulunmuştur. Karbamazepin çalışılan en yüksek  $TiO_2$  derişiminde ve seçilen en yüksek çalışma süresinde yaklaşık %99,9 oranında verim ile giderilebilmiştir.

Ayrıca sadece UV, UV/ $H_2O_2$  ve UV/ $TiO_2$  prosesleri için kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplara göre sadece UV prosesi için diklofenak ve ibuprofen birinci dereceden reaksiyon kinetiğine, karbamazepin, parasetamol ve triklosan ise ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun bulunmuştur. UV/ $H_2O_2$  ve UV/ $TiO_2$  prosesleri için ise tüm mikrokirleticilerin bozunmalarındaki reaksiyon kinetikleri birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olarak bulunmuştur.

Çalışma sonuçları ileri oksidasyon prosesleri ile mikrokirleticilerin etkin bir şekilde arıtılabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak bölüm 4.5’de yapılan maliyet hesapları da gözönünde bulundurularak gerçek bir atıksu arıtma tesisine hangi prosesin daha etkili uygulanabileceği tartışılmalıdır. Maliyet hesapları kıyaslandığında UV lambasının kullandığı proseslerin yüksek elektrik enerjisi tüketimi nedeniyle büyük ölçekli tesislere uygulanmasının güç olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca UV lambalarının son kullanım ömürlerinin olması ve belli bir zamandan sonra değiştirilmesi gerekmeside bu sistemlerin dezavantajları arasındadır. UV/ $H_2O_2$  ve UV/ $TiO_2$  prosesleri kendi içerisinde karşılaştırıldığında  $TiO_2$ ’in su içerisinde çözünmemesi ve etkili giderim verimleri artı bir avantaj sağlarken,  $TiO_2$ ’in fiyatının pahalı oluşu nedeni ile büyük ölçekli tesislerde kullanımını imkansız hale getiren bir dezavantajdır.  $H_2O_2$ ’in ise sürdürülebilir bir kimyasal olmayışı kalıntı olarak su içerisinde kaldığında zehirli olması önemli dezavantajlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak optimum dozajlar uygun bir şekilde uygulandığında, sistemde kalıntı  $H_2O_2$  olmaması ve fiyatının ucuz olması avantajları arasında yer almaktadır. Maliyet açısından kıyaslandığında  $H_2O_2$ ’in daha uygun bir yöntem olarak tercih edildiği görülmektedir. Tüm maliyet hesaplamalarına göre ise Fenton prosesi büyük ölçekli bir tesise uygulanabilecek en uygun proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Fenton prosesi atıksu arıtma tesislerinde genellikle biyolojik arıtım önüne dizayn edilerek tesise gelecek yükü hafifletmekte ve ön arıtım görevi görmektedir. Yapılan analiz sonuçlarına göre Fenton prosesi hedef mikrokirleticilerin gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ancak Fenton prosesi için dikkat edilmesi gereken en önemli husus kalıntı hidrojen peroksit miktarıdır. Bu nedenle hidrojen peroksit miktarının çok iyi hesaplanarak sisteme verilmesi gerekmektedir. Ayrıca fazla demir konsantrasyonu da bulanıklığa neden olacağı için optimum dozların çok iyi ayarlanması gerekmektedir.

Fenton prosesi, optimum dozlar uygulandığında hedef mikrokirleticilerin gideriminde atıksu arıtma tesisleri için uygun bir yardımcı proses olarak tercih edilebilmektedir.

İleri oksidasyon prosesleri genel olarak mikrokirleticilerin giderimi için uygun bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Klasik atıksu arıtma tesislerine ilave edilen ileri oksidasyon prosesleri ile mikrokirleticilerin birçoğu giderilerek alıcı ortama verilemektedir. Bunun sonucu olarak atıksu arıtma tesislerine dördüncül bir arıtma basamağı yapılması gerekliliği gündeme gelmektedir. Avrupa ülkeleri mikrokirleticilerin kontrolü ile ilgili yaptıkları toplantılarda atıksu arıtma tesislerine dördüncü bir basamağın yapılması konusunda ortak karara varmışlardır. Ancak maddi olarak tüm tesislerine bu basamağın yapılma imkânı olmadığını belirtmişlerdir. Bu nedenle günümüzde halen mikrokirleticiler için genel bir deşarj standardı bulunmamaktadır. Ülkeler bu giderimleri sağlayacak tesislere sahip olamadığı ve maddi açıdan destek veremedikleri için daha uygun alternatif yöntemler denenmektedir.

Mikrokirleticiler ile ilgili bir diğer problem ise mikrokirleticilerin sucul ortama taşınmaları sonucunda metabolitleri ve yan ürünlerine ayrışmalarıdır. Arıtımı yapılan mikrokirleticinin tamamının giderimi yapılmış olsa bile o mikrokirleticinin metabolitinin tamamının giderildiği anlamına gelmemektedir. Bu nedenle mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerindeki metabolitleri ve yan ürünleri incelenerek bu giderim metotları ile etkin bir şekilde arıtılıp arıtılmadığı kontrol edilmelidir. Tez kapsamında çalışılan hedef mikrokirleticilerin metabolitleri ve yan ürünlerinin atıksu ve içme suyu arıtma tesislerindeki akıbetlerinin incelenmesi ve tez çalışması kapsamında çalışılan ileri oksidasyon prosesleri ile giderim verimlerinin incelenmesi gelecekteki hedefler arasında yer almaktadır. Bu şekilde mevcut yöntemler içerisinde en uygun yöntemin seçimi daha gerçekçi olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Acartürk, F., Ağabeyoğlu, İ., Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z., Doğanay, T., Takka, S. ve Tırnaksız, N. 2005. *Modern Farmasötik Teknoloji* (2. baskı). Türk Eczacılar Birliği Akademisi Yayınları, 24-27, Türkiye.
- Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. and Fattakassinos, D. 2010. UV-A and Solar Photodegradation of Ibuprofen and Carbamazepine Catalyzed by TiO<sub>2</sub>. *Separation Science and Technology*, 45:11, 1564-1570. doi:10.1080/01496395.2010.487463
- Achilleos, Antigoni, Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. and Fattakassinos, D. 2010. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 161:1-2, 53-59. doi:10.1016/j.cej.2010.04.020
- Afonso-Olivares, C., Fernández-Rodríguez, C., Ojeda-González, R. J., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J. J. and Rodríguez, J. M. D. 2016. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 130-138. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2016.06.018
- Afonso-Olivares, C., Sosa-Ferrera, Z. and Santana-Rodríguez, J. J. 2017. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). *Science of The Total Environment*, 599-600, 934-943. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.05.058
- Akbal, F. ve Balkaya, N. 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri. *Yıldız Teknik Üniversitesi Sigma Dergisi*, 4, 47-55.
- Alalm, M. G., Tawfik, A. and Ookawara, S. 2016. Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4:2, 1929-1937. doi:10.1016/j.jece.2016.03.023
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R. and Vogna, D. 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Research*, 37:5, 993-1004. doi:10.1016/S0043-1354(02)00460-8
- Anonim 2018. Yepaş. doi:<https://gazelektrik.com/tedarikciler/yepas/birim-fiyat> (Erişim tarihi:06.05.2019)
- Anonim 2019. OMÜ KİTAM. doi:<http://kitam.omu.edu.tr/birimler/goruntuleme-ve-karakterizasyon-birimi/kutle-spektroskopu-laboratuvari> (Erişim Tarihi: 06.05.2019)
- Anonim 2019. Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası

<https://www.tcmb.gov.tr/wps/wcm/connect/tr/tcmb+tr/main+menu/istatistikler/doviz+kurlari/gosterge+niteligindeki+merkez+bankasi+kurlarii> (Erişim Tarihi:06.05.2019)

- Anonymous 2018. IFAT 2018:Call on EU to develop standards for micropollutants in waste water. doi:<https://www.dutchwatersector.com/news-events/news/31396-ifat-2018-call-on-eu-to-develop-standards-for-micropollutants-in-waste-water.html> (Erişim tarihi:06.05.2019)
- Antunes, S. C., Freitas, R., Figueira, E., Gonçalves, F. and Nunes, B. 2013. Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: Edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*. *Environmental Science and Pollution Research*, 20:9, 6658-6666. doi:10.1007/s11356-013-1784-9
- Anupama, S. and Shrihari 2018. Triclosan Removal from Synthetic Wastewater by TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV Processes. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 12:3, 17-20. doi:10.9790/2402-1203021720
- Ashton, D., Hilton, M. and Thomas, K. V. 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of The Total Environment*, 333:1-3, 167-184. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2004.04.062
- Aydin, K. 2009. Ultraviyole Işınları ile Suların Dezenfeksiyonu. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 06-09 Mayıs, Tam metin Kitabı, 989-1004, İzmir, Türkiye.
- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55:1, 35-43. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2003.10.046
- Azzouz, A. and Ballesteros, E. 2013. Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant. *Chemosphere*, 93:9, 2046-2054. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.07.037
- Badawy, M. I., Ghaly, M. Y. and Gad-Allah, T. A. 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194:1-3, 166-175. doi:10.1016/J.DESAL.2005.09.027
- Bae, S., Kim, D. and Lee, W. 2013. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 93-102. doi:10.1016/J.APCATB.2012.12.031
- Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R. J. and Krauss, M. 2014. Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Research*, 57, 104-114. doi:10.1016/J.WATRES.2014.03.022
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R. and Silva, A. M. T. 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257-279.

doi:10.1016/J.WATRES.2016.02.047

- Bartels, P. and von Tümpling, W. 2007. Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. *Science of The Total Environment*, 374:1, 143-155. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2006.11.039
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A. and Rodriguez, J. J. 2010. Oxidation of cosmetic wastewaters with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using a Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Water Science and Technology*, 61:6, 1631-1636. doi:10.2166/wst.2010.872
- Bautitz, I. R. and Nogueira, R. F. P. 2007. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187:1, 33-39. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.09.009
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E. and Park, H.-S. 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment*, 409:20, 4351-4360. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2011.07.015
- Ben-Shachar, R., Chen, Y., Luo, S., Hartman, C., Reed, M. and Nijhout, H. F. 2012. The biochemistry of acetaminophen hepatotoxicity and rescue: a mathematical model. *Theoretical biology & medical modelling*, 9, 55. doi:10.1186/1742-4682-9-55
- Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L. and Gonzalez, T. 1996. Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: Ozone/UV radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV radiation. *Water Research*, 30:7, 1597-1604. doi:10.1016/0043-1354(96)00036-X
- Bester, K. 2003. Triclosan in a sewage treatment process-balances and monitoring data. *Water Research*, 37:16, 3891-3896. doi:10.1016/S0043-1354(03)00335-X
- Birgöl, A. 2006. Tekstil Endüstrisi Atıksu Artımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 122, Bursa.
- Bo, L., Feng, L., Fu, J., Li, X., Li, P. and Zhang, Y. 2015. The fate of typical pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Xi'an city in China. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3:3, 2203-2211. doi:10.1016/J.JECE.2015.08.001
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Schulte-Hostede, S. 2008. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83:1-2, 15-23. doi:10.1016/J.APCATB.2008.01.029
- Brandão, F. P., Pereira, J. L., Gonçalves, F. and Nunes, B. 2011. The impact of paracetamol on selected biomarkers of the mollusc species *Corbicula fluminea*. *Environmental toxicology*, 29:1, 74-83. doi:10.1002/tox
- Braz, F. S., Silva, M. R. A., Silva, F. S., Andrade, S. J., Fonseca, A. L. and Kondo, M. M. 2014. Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using TiO<sub>2</sub> and

- Ecotoxicological Assessment of Degradation Intermediates against Daphnia. *Journal of Environmental Protection*, 05:07, 620-626. doi:10.4236/jep.2014.57063
- Buser, H. R. 1998. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science and Technology*, 32:22, 3449-3456. doi:10.1021/es980301x
- Buser, H. R., Poiger, T. and Müller, M. D. 1999. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 33:15, 2529-2535. doi:10.1021/es981014w
- Büyükgüngör, H., Üstün Odabaşı, S. ve Maryam B. 2017. Mikrokirleticilerin İçme Suyu ve Atıksulardaki Akıbeti ve Kontrolü (Rapor No. PYO.ÇEV.1901.16.001). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Caliman, F. A. and Gavrilescu, M. 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - A review. *Clean - Soil, Air, Water*, 37:4-5, 277-303. doi:10.1002/clen.200900038
- Camí, X. B. 2010. Treatment of biorefractory wastewater through membrane-assisted oxidation processes. Doctoral Dissertation, Universitat Rovira I Virgili, 247, Tarragona, Spain.
- Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life 2018. *Carbamazepine 2018* (Report No. 1299). Environment and Climate Change Canada, Canada.
- Canosa, P., Morales, S., Rodríguez, I., Rubí, E., Cela, R. and Gómez, M. 2005. Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383:7-8, 1119-1126. doi:10.1007/s00216-005-0116-4
- Capodaglio, A. G., Bojanowska-Czajka, A. and Trojanowicz, M. 2018. Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:28, 27704-27723. doi:10.1007/s11356-018-1913-6
- Carabin, A., Drogui, P. and Robert, D. 2015. Photo-degradation of carbamazepine using TiO<sub>2</sub> suspended photocatalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 109-117. doi:10.1016/J.JTICE.2015.03.006
- Carlson, J. C., Stefan, M. I., Parnis, J. M. and Metcalfe, C. D. 2015. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research*, 84, 350-361. doi:10.1016/J.WATRES.2015.04.013
- Çatalkaya, E., Bali, U. ve Şengül, F. 2004. Fenol'ün fotokimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 14:3, 31-41.

- Changotra, R., Rajput, H. and Dhir, A. 2017. Natural soil mediated photo Fenton-like processes in treatment of pharmaceuticals: Batch and continuous approach. *Chemosphere*, 188, 345-353. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.016
- Chen, M., Chu, W., Beiyuan, J. and Huang, Y. 2018. Enhancement of UV-assisted TiO<sub>2</sub> degradation of ibuprofen using Fenton hybrid process at circumneutral pH. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 39:4, 701-709. doi:10.1016/S1872-2067(17)62916-4
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. and Kroiss, H. 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39:19, 4797-4807. doi:10.1016/J.WATRES.2005.09.015
- Clara, M., Strenn, B. and Kreuzinger, N. 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38:4, 947-954. doi:10.1016/J.WATRES.2003.10.058
- Crofton, K. M., Paul, K. B., DeVito, M. J. and Hedge, J. M. 2007. Short-term in vivo exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 24:2, 194-197. doi:10.1016/J.ETAP.2007.04.008
- Cruz-gonzalez, G., Gonzalez-labrada, K., Milian-rodriguez, Y. and Quesada-penate, I. 2015. Enhancement of Paracetamol Degradation by Sono-Fenton Process. *International Journal of Chemical, Material and Environmental Research*, 2:4, 37-45.
- Dai, C., Zhou, X., Zhang, Y., Duan, Y., Qiang, Z. and Zhang, T. C. 2012. Comparative study of the degradation of carbamazepine in water by advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 33:10, 1101-1109. doi:10.1080/09593330.2011.610359
- Dalgıç, G. 2013. Parasetamol İçeren Atıksularda Kirletici Parametrelerin Gideriminde İleri Oksidasyon Yöntemlerinin Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 109, İstanbul.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F. and Pulgarín, C. 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46:6, 1947-1957. doi:10.1016/j.watres.2012.01.014
- De Luna, M. D. G., Briones, R. M., Su, C. C. and Lu, M. C. 2013. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, 90:4, 1444-1448. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.09.003
- De Luna, M. D. G., Briones, R. M., Su, C. C. and Lu, M. C. 2013. Kinetics of

- acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, 90:4, 1444-1448. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.09.003
- DeLorenzo, M. E. and Fleming, J. 2008. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54:2, 203-210. doi:10.1007/s00244-007-9032-2
- Doll, T. E. and Frimmel, F. H. 2005. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Research*, 39:2-3, 403-411. doi:10.1016/J.WATRES.2004.09.016
- Domínguez, J. R., González, T., Palo, P. and Cuerda-Correa, E. M. 2012. Fenton+Fenton-like Integrated Process for Carbamazepine Degradation: Optimizing the System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:6, 2531-2538. doi:10.1021/ie201980p
- Dotan, P., Godinger, T., Odeh, W., Groisman, L., Al-Khateeb, N., Rabbo, A. A., Tal, A. and Arnon, S. 2016. Occurrence and fate of endocrine disrupting compounds in wastewater treatment plants in Israel and the Palestinian West Bank. *Chemosphere*, 155, 86-93. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.04.027
- Dwivedi, R., Singh, M., Kaleekal, T., Gupta, Y. K. and Tripathi, M. 2016. Concentration of antiepileptic drugs in persons with epilepsy: a comparative study in serum and saliva. *International Journal of Neuroscience*, 126:11, 972-978. doi:10.3109/00207454.2015.1088848
- EEA Technical report 2010. Pharmaceuticals in the environment - Results of an EEA workshop. *Annual Review of Environment and Resources* (Report No. 1/2010). EMAS, Copenhagen, Denmark.
- Elmolla, E. S. and Chaudhuri, M. 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 172:2-3, 1476-1481. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.08.015
- Erden, S. M. 2016. Bazı Antienflamatuar İlaç Etken Maddelerinin Spektroskopik Yöntemlerle İyonlaşma Sabitlerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim dalı, 90, Konya.
- Eryılmaz, M. ve Akın, A. 2008. Dezenfeksiyon ve Antisepsi. *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, 37:4, 311-331.
- Federal Office of the Environment FOEN 2012. Micropollutants in municipal wastewater (Report No. 1214). *Federal Office for the Environment FOEN*. Bern, Switzerland.
- Fernández, M., Fernández, M., Laca, A., Laca, A. and Díaz, M. 2014. Seasonal occurrence and removal of pharmaceutical products in municipal wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2:1, 495-502. doi:10.1016/j.jece.2014.01.023



- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. Lo, Pollio, A. and Garric, J. 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55:3, 359-370. doi:10.1016/S0147-6513(02)00082-9
- Foran, C. M., Bennett, E. R. and Benson, W. H. 2000. Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: Triclosan. *Marine Environmental Research*, 50:1-5, 153-156. doi:10.1016/S0141-1136(00)00080-5
- Gautam, P., Carsella, J. S. and Kinney, C. A. 2014. Presence and transport of the antimicrobials triclocarban and triclosan in a wastewater-dominated stream and freshwater environment. *Water Research*, 48:1, 247-256. doi:10.1016/j.watres.2013.09.032
- Giri, R. R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R. and Taniguchi, S. 2010. Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7:2, 251-260. doi:10.1007/BF03326135
- Giri, R. R., Ozaki, H., Takayanagi, Y., Taniguchi, S. and Takanami, R. 2011. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8:1, 19-30. doi:10.1007/BF03326192
- Gogate, P. R. and Pandit, A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8:3-4, 553-597. doi:10.1016/S1093-0191(03)00031-5
- Goldman, J. M., Laws, S. C., Balchak, S. K., Cooper, R. L. and Kavlock, R. J. 2000. Endocrine-disrupting chemicals: Prepubertal exposures and effects on sexual maturation and thyroid activity in the female rat. A focus on the EDSTAC recommendations. *Critical Reviews in Toxicology*, 30:2, 135-196. doi:10.1080/10408440091159185
- Gómez, M. J., Martínez Bueno, M. J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R. and Agüera, A. 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66:6, 993-1002. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.07.051
- Gonzalez, H., Tarras-Wahlberg, N., Strömdahl, B., Juzeniene, A., Moan, J., Larkö, O., Rosén, A. and Wennberg, A. M. 2007. Photostability of commercial sunscreens upon sun exposure and irradiation by ultraviolet lamps. *BMC Dermatology*, 7, 1-9. doi:10.1186/1471-5945-7-1
- Görenoğlu, E. 2013. Determination of Triclosan Toxicity on Two Pure Cultures and Activated Sludge. Master's Thesis, İstanbul Technical University, 87, İstanbul, Turkey.
- Gündoğdu, C. 2009. Non Steroidal Anti-İnflamatuvar İlaçların Yeni Türevlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 84, İzmir.

- Heberer, T. 2002, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
- Heberer, T., Mechlinski, A., Fanck, B. and Kanppe, A. 2004. Field Studies on the Fate and Transport of Pharmaceutical Residues in Bank Filtration. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 24:2, 70-77.
- Heidler, J. and Halden, R. U. 2007. Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere*, 66:2, 362-369. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.04.066
- Hernández, I. G. E. 2014. Membrane-Assisted Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Doctoral Dissertation, Universitat Rovira I Virgili., 207, Tarragona, Spain.
- Hernando, M. D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R. and Barceló, D. 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69:2, 334-342. doi:10.1016/J.TALANTA.2005.09.037
- Hinojosa Guerra, M. M., Oller Alberola, I., Malato Rodriguez, S., Agüera López, A., Acevedo Merino, A., Egea-Corbacho Lopera, A. and Quiroga Alonso, J. M. 2019. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. *Water Research*, 156, 232-240. doi:10.1016/j.watres.2019.02.055
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T. and Ventura, F. 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 45:3, 1432-1442. doi:10.1016/J.WATRES.2010.10.036
- Hunsberger J. 1997. Standart reduction potentials, In RC. Weast (Ed), Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed. CRC Press, Ohio, USA.
- İmren, C. 2011. Endokrin Bozucu Dimetil Fitalatın Sülfat Radikali Bazlı Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimi ve Mühendisliği, 141, İstanbul.
- Jallouli, N., Elghniji, K., Trabelsi, H. and Ksibi, M. 2017. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3640-3645. doi:10.1016/J.ARABJC.2014.03.014
- Jiang, J. Q., Zhou, Z. and Sharma, V. K. 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchemical Journal*, 110, 292-300. doi:10.1016/j.microc.2013.04.014
- Jiménez-Salcedo, M., Monge, M. and Tena, M. T. 2019. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO<sub>2</sub>/UV and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/visible light: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-

- resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, 215, 605-618. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.053
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N. and Lester, J. N. 2005. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35:4, 401-427. doi:10.1080/10643380590956966
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes T. A., Thomsen A. and Siegrist, H. 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40:8, 1686-1696. doi:10.1016/J.WATRES.2006.02.014
- Jux, U., Baginski, R. M., Arnold, H.-G., Krönke, M. and Seng, P. N. 2002. Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 205:5, 393-398. doi:10.1078/1438-4639-00166
- Kabak, H. 2008. Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, 152, Adana.
- Kalyva, M. 2017. *Fate of pharmaceuticals in the environment -A review*. Sweden. doi:10.1016/j.ica.2010.12.018
- Kanakaraju, D., Glass, B. D. and Oelgemöller, M. 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 219, 189-207. doi:10.1016/J.JENVMAN.2018.04.103
- Kang, Y. W. and Hwang, K.-Y. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34:10, 2786-2790. doi:10.1016/S0043-1354(99)00388-7
- Karaalp, D. 2010. İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, 129, İzmir.
- Karpinska, A., Sokół, A. and Karpinska, J. 2015. Studies on the kinetics of carbamazepine degradation in aqueous matrix in the course of modified Fenton's reactions. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106, 46-51. doi:10.1016/J.JPBA.2014.06.033
- Keen, O. S., Baik, S., Linden, K. G., Aga, D. S. and Love, N. G. 2012. Enhanced Biodegradation of Carbamazepine after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation. *Environmental Science & Technology*, 46:11, 6222-6227. doi:10.1021/es300897u
- Keskin, B. 2009. Maleikanhidrit Kopolimerinin Parasetamol ile Kimyasal Modifikasyonu ve Kontrollü Salımının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 83, İstanbul.

- Kim, I. and Tanaka, H. 2009. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International*, 35:5, 793-802. doi:10.1016/J.ENVINT.2009.01.003
- Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H. 2009. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 166:2-3, 1134-1140. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.12.020
- Kim, M. K. and Zoh, K. D. 2016. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research*, 21:4, 319-332. doi:10.4491/eer.2016.115
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. and Snyder, S. A. 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41:5, 1013-1021. doi:10.1016/J.WATRES.2006.06.034
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. and Kassinos, D. 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35:2, 402-417. doi:10.1016/J.ENVINT.2008.07.009
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A. and Albanis, T. A. 2010. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 179:1-3, 804-817. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2010.03.075
- Koyuncu, G. 2012. Sulu çözeltilerde amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerinin ileri oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, 89, Mersin.
- Kristensen, D. M., Desdoits-Lethimonier, C., Mackey, A. L., Dalgaard, M. D., De Masi, F., Munkbøl, C. H., Styrihave, B., Antignach, J. P., Le Bizec, B., Platel, C., Hay-Schmidt, A., Jensen, T. K., Lesné, L., Mazaud-Guittot, S., Kristiansen, K., Brunak, S., Kjaer, M., Juul A. and Jégou, B. 2018. Ibuprofen alters human testicular physiology to produce a state of compensated hypogonadism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115:4, 715-724. doi:10.1073/pnas.1715035115
- Kümmerer, K. 2010. Pharmaceuticals in the environment. *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 57-75. doi:10.2146/ajhp050123
- Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T. M., Lee, J. and Kang, J. W. 2015. Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> processes for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 269, 379-390. doi:10.1016/j.cej.2015.01.125
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E. and Ward, R. S. 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303. doi:10.1016/J.ENVPOL.2011.12.034
- Lee, J., Ji, K., Lim Kho, Y., Kim, P. and Choi, K. 2011. Chronic exposure to diclofenac

- on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74:5, 1216-1225. doi:10.1016/J.ECOENV.2011.03.014
- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M. J., Snyder, S. A. and van Dijk, H. C. 2012. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Separation and Purification Technology*, 96, 33-43. doi:10.1016/J.SEPPUR.2012.04.018
- Li, Y., Lu, Y. and Zhu, X. 2006. Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *Journal of Hazardous Materials*, 132:2-3, 196-201. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2005.07.090
- Lin, T., Yu, S. and Chen, W. 2016. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 152, 1-9. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.02.109
- Lishman, L., Smyth, S. A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee, B., Servos, M., Beland, M. and Seto, P. 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of The Total Environment*, 367:2-3, 544-558. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2006.03.021
- Liu, N., Zheng, M., Sijak, S., Tang, L., Xu, G. and Wu, M. 2015. Aquatic photolysis of carbamazepine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. *Research on Chemical Intermediates*, 41:10, 7015-7028. doi:10.1007/s11164-014-1795-2
- Loraine, G. A. and Pettigrove, M. E. 2006. Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *Environmental Science & Technology*, 40:3, 687-695. doi:10.1021/es051380x
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X. C. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.065
- Mavragani, A., Sampri, A. and Tsagarakis, K. P. 2016. Quantifying the Online Behavior Towards Organic Micropollutants of the EU Watchlist: The Cases of Diclofenac & the Macrolide Antibiotics. *Procedia Engineering*, 162, 576-584. doi:10.1016/J.PROENG.2016.11.103
- Metz, F. and Ingold, K. 2014. Sustainable wastewater management: Is it possible to regulate micropollution in the future by learning from the past? A policy analysis. *Sustainability (Switzerland)*, 6:4, 1992-2012. doi:10.3390/su6041992
- Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Torrens, V. O., Pérez, S., Petrović, M., Barceló, D. and Fatta-Kassinos, D. 2014. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 1015-1027. doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.035

- Migowska, N., Caban, M., Stepnowski, P. and Kumirska, J. 2012. Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection. *Science of The Total Environment*, 441, 77-88. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2012.09.043
- Minnesota department of Health 2011. Acetaminophen in Drinking Water. Environmental Health (Report No. 2014/1). Drinking Water Contaminants of Emerging Concern Program, Minnesota, U.S.A.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F. and Yerushalmi, L. 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes-A review. *Chemosphere*, 174, 665-688. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.019
- Mompelat, S., Le Bot, B. and Thomas, O. 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35:5, 803-814. doi:10.1016/j.envint.2008.10.008
- Monsalvo, V. M., Lopez, J., Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., Mohedano, A. F. and Rodriguez, J. J. 2015. Application of Fenton-like oxidation as pre-treatment for carbamazepine biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 264, 856-862. doi:10.1016/J.CEJ.2014.11.141
- Moynan, A. B. and Welsh, C. A. 2012. The Photodegradation of Ibuprofen and Dissolved Organic Matter in Lake Superior and St. Louis River Water. *Zebrafish*, 9:4, 179-184. doi:10.1089/zeb.2012.0754
- Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A. and Rodriguez, J. J. 2012. Triclosan breakdown by Fenton-like oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 275–281. doi:10.1016/J.CEJ.2012.05.097
- Naidoo, V. and Swan, G. E. 2009. Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion and not renal portal vasoconstriction. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 149:3, 269-274. doi:10.1016/J.CBPC.2008.07.014
- Nidheesh, P. V. and Gandhimathi, R. 2012. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1-15. doi:10.1016/J.DESAL.2012.05.011
- Oetken, M., Nentwig, G., Löffler, D., Ternes, T. and Oehlmann, J. 2005. Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part I. The antiepileptic drug carbamazepine. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49:3, 353-361. doi:10.1007/s00244-004-0211-0
- Ontario Ministry of the Environment 2006. Survey of the occurrence of pharmaceuticals and other emerging contaminants in untreated source and finished drinking water in Ontario (Report No. PIBS 7269e). Ontario, Canada.
- Orhon K. B. 2014. Removal of Triclosan From Surface Waters By Ozonation: Kinetics & Removal Mechanism. Master's Thesis, Middle East Technical University, 133, Ankara, Turkey.

- Özdemir, G. 2015. Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Diklofenak'ın Mevsimsel Giderim Veriminin ve Laboratuvar Ölçekli Anoksik Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilmi ve Mühendisliği, 133, İstanbul.
- Öztamer, M. 2016. Treatment of Triclosan Using Advanced Oxidation Processes. Master's Thesis. Dokuz Eylül University, 82, İzmir, Turkey.
- Pan, Y., Cheng, S., Yang, X., Ren, J., Fang, J., Shang, C., Song, W., Lian, L. and Zhang, X. 2017. UV/chlorine treatment of carbamazepine: Transformation products and their formation kinetics. *Water Research*, 116, 254-265. doi:10.1016/J.WATRES.2017.03.033
- Papageorgiou, M., Kosma, C. and Lambropoulou, D. 2016. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of The Total Environment*, 543, 547-569. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2015.11.047
- Peng, M., Li, H., Kang, X., Du, E. and Li, D. 2017. Photo-degradation ibuprofen by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: response surface analysis and degradation mechanism. *Water Science and Technology*, 75:12, 2935-2951. doi:10.2166/wst.2017.149
- Pera-titus, M., Garc, V., Baños, M. A., Giménez, J. and Esplugas, S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review, 47, 219-256. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.010
- Pereira, A. M. P. T., Silva, L. J. G., Meisel, L. M., Lino, C. M. and Pena, A. 2015. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. *Environmental Research*, 136, 108-119. doi:10.1016/j.envres.2014.09.041
- Petrović, M., Gonzalez, S. and Barceló, D. 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22:10, 685-696. doi:10.1016/S0165-9936(03)01105-1
- Pfluger, P. and Dietrich, D. R. 2001. Effects on Pharmaceuticals in the Environment- an Overview and Principle Considerations. *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer, 1-7, Berlin.
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J. L., Budzinski, H. and Elbaz-Poulichet, F. 2006. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized mediterranean catchment. *Environmental Science and Technology*, 40:17, 5282-5288. doi:10.1021/es060528p
- Rauty, S. A. and Angus, R. A. 2010. Triclosan has endocrine-disrupting effects in male western mosquitofish, *gambusia affinis*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29:6, 1287-1291. doi:10.1002/etc.150
- Rogers, H. R. 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of The Total Environment*,

185:1-3, 3-26. doi:10.1016/0048-9697(96)05039-5

- Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W. F., Rossner, A. and Mansilla, H. D. 2016. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment and toxicity assessment. *Water Research*, 98, 109-118. doi:10.1016/J.WATRES.2016.03.069
- Ruhoy, I. S. and Daughton, C. G. 2008. Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. *Environment International*, 34:8, 1157-1169. doi:10.1016/J.ENVINT.2008.05.002
- Şam, E. D., Ürgen, M. ve Tepehan, F. Z. 2007. TiO<sub>2</sub> Fotokatalistleri. *İTÜ dergisi*, 6:5-6, 81-92.
- Santos, J. L., Aparicio, I., Callejón, M. and Alonso, E. 2009. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 164:2-3, 1509-1516. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.073
- Sarı, S. 2013. Investigation of Seasonal Removal Efficiency of Diclofenac in A Biological Wastewater Treatment Plant and Biodegradability Potential in Lab Scale Anaerobic Reactors. Master's Thesis, İstanbul Technical University, 127, İstanbul.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R. and Heberer, T. 2005. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60:2, 245-253. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.12.042
- Sezer, T. 2008. Epilepsili Çocuklarda Karbamazepin ve Okskarbazepin Tedavisinin Vitamin B12, Folik Asit ve Homosistein Üzerine Etkisinin Araştırılması. Yan Dal Uzmanlık Tezi, Ankara üniversitesi Tıp Fakültesi Çocuk sağlığı ve hastalıkları Bölümü, 62, Ankara.
- Shraim, A., Diab, A., Alsuheimi, A., Niazy, E., Metwally, M., Amad, M., Sioud, S. and Dawoud, A. 2017. Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almadinah Almunawarah. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 719-729. doi:10.1016/J.ARABJC.2012.11.014
- Snyder, S. A., Wert, E. C., Lei, H. D., Westerhoff, P. and Yoon, Y. 2007. Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes. American Water Works Association Research Foundation Report (Report No. 80235-3098). Awwa Research Foundation, Denver, U.S.A.
- Somathilake, P., Dominic, J. A., Achari, G., Langford, C. H. and Tay, J.-H. 2018. Influence of UV dose on the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for the degradation of carbamazepine in wastewater. *Environmental Technology*, 1-9. doi:10.1080/09593330.2018.1464065
- Son, H. S., Ko, G. and Zoh, K. D. 2009. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis of triclosan. *Journal of Hazardous Materials*, 166:2-3, 954-960. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.107



- Sönmez, G. 2015. İleri Oksidasyon Prosesleri ile Bazı İlaç Kalıntılarının Giderimi. Doktora Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 112, Aksaray.
- Sönmez, G. and Işık, M. 2017. Removal of Caffeine and Paracetamol Pharmaceutical Residues By UV and UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Sigma J Eng & Nat Sci*, 8:3, 235-244.
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R. and Silva, A. M. T. 2018. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 146-162. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2017.09.058
- Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E. and Perez, G. 2011. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45:20, 6709-6717. doi:10.1016/J.WATRES.2011.10.004
- Stackelberg, P. E., Gibs, J., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D. and Lippincott, R. L. 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of The Total Environment*, 377:2-3, 255-272. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2007.01.095
- Stevens-Garmon, J., Drewes, J. E., Khan, S. J., McDonald, J. A. and Dickenson, E. R. V. 2011. Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. *Water Research*, 45:11, 3417-3426. doi:10.1016/J.WATRES.2011.03.056
- Stülten, D., Zühlke, S., Lamshöft, M. and Spiteller, M. 2008. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Science of The Total Environment*, 405:1-3, 310-316. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2008.05.036
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Haberer, K., Seel, P. and Baumann, W. 1996. Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser*, 86, 291-303.
- Su, C. C., Bellotindos, L. M., Chang, A. T. and Lu, M. C. 2013. Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44:2, 310-316. doi:10.1016/J.JTICE.2012.11.009
- Su, R., Chai, L., Tang, C., Li, B. and Yang, Z. 2018. Comparison of the degradation of molecular and ionic ibuprofen in a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Water Science and Technology*, 77:9, 2174-2183. doi:10.2166/wst.2018.129
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G. and Fan, Q. 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44:2, 417-426. doi:10.1016/J.WATRES.2009.07.010
- Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X. and Yu, C. P. 2014. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *Journal of Hazardous Materials*, 277, 69-75. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2013.11.056

- Sun, S.-P., Zeng, X. and Lemley, A. T. 2013. Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitritotriacetate complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 155-165. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2013.02.045
- Ternes, T. A. 2002. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32:11, 3245-3260. doi:10.1016/s0043-1354(98)00099-2
- Ternes, T. and Joss, A. 2006. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. *Water Intelligence Online*, IWA Publishing, 475, London.
- Thokchom, B., Kim, K., Park, J. and Khim, J. 2015. Ultrasonically enhanced electrochemical oxidation of ibuprofen. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 429-436. doi:10.1016/J.ULTSONCH.2014.04.019
- Togola, A. and Budzinski, H. 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177:1, 150-158. doi:10.1016/J.CHROMA.2007.10.105
- Tokumura, M., Sugawara, A., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Masunaga, S. 2016. Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 159, 317-325. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.06.019
- Tran, T. K. A., Yu, R. M. K., Islam, R., Nguyen, T. H. T., Bui, T. L. H., Kong, R. Y. C., O'Connor, W. A., Leusch, F. D. L., Andrew-Priestley, M. and MacFarlane, G. R. 2019. The utility of vitellogenin as a biomarker of estrogenic endocrine disrupting chemicals in molluscs. *Environmental Pollution*, 248, 1067-1078. doi:10.1016/J.ENVPOL.2019.02.056
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H.-R. and Schwaiger, J. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Aquatic Toxicology*, 68:2, 151-166. doi:10.1016/j.aquatox.2004.03.015
- Üstün Odabaşı, S. and Büyükgüngör, H. 2017. Investigation and Evaluation of Degradability of Ibuprofen from Wastewater by Using Fenton Process. Publication Info Investigation and Evaluation of Degradability of Ibuprofen from Wastewater by Using Fenton Process. *European journal of engineering and natural sciences*, 2:1, 114-119.
- Üstün Odabaşı, S., Maryam, B. and Büyükgüngör, H. 2018. Fenton Oxidation of Carbamazepine in Wastewater with Fewer Reagents. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 36:1, 289-298.
- Vergili, I. and Gencdal, S. 2015. Applicability of combined Fenton oxidation and nanofiltration to pharmaceutical wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 56:13, 3501-3509. doi:10.1080/19443994.2014.976772
- Vieno, N. M., Härkki, H., Tuhkanen, T. and Kronberg, L. 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking

- water treatment plant. *Environmental Science and Technology*, 41:14, 5077-5084. doi:10.1021/es062720x
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T. and Kronberg, L. 2005. Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. *Environmental Science & Technology*, 39:21, 8220-8226. doi:10.1021/es051124k
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R. and d'Ischia, M. 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Research*, 38:2, 414-422. doi:10.1016/J.WATRES.2003.09.028
- Vulliet, E. and Cren-Olivé, C. 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159:10, 2929-2934. doi:10.1016/J.ENVPOL.2011.04.033
- Vymazal, J., Dvořáková Březinová, T., Koželuh, M. and Kule, L. 2017. Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring. *Ecological Engineering*, 98, 354-364. doi:10.1016/J.ECOLENG.2016.08.010
- Wang, S. 2008. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76:3, 714-720. doi:10.1016/J.DYEPIG.2007.01.012
- Wang, S. ve Zhou, N. 2016. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 156-162. doi:10.1016/J.ULTSONCH.2015.09.008
- Wang, Z., Zhang, X. H., Huang, Y. and Wang, H. 2015. Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China. *Environmental Pollution*, 204, 223-232. doi:10.1016/j.envpol.2015.04.021
- Winkler, M., Lawrence, J. R. and Neu, T. R. 2001. Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Research*, 35:13, 3197-3205. doi:10.1016/S0043-1354(01)00026-4
- Yang, L., Yu, L. E. and Ray, M. B. 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, 42:13, 3480-3488. doi:10.1016/J.WATRES.2008.04.023
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E. and Tsang, Y. F. 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596-597, 303-320. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.102
- Yavuz, A. V. 2010. Sürdürülebilirlik Kavramı ve İşletmeler Açısından Sürdürülebilir Üretim Stratejileri. *Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 7:14, 63-86.

- Yayla Uzun, E. Z. 2017. Karbamazepin verilmiş ratlarda karaciğer süperoksid dismutaz enzim aktivitesinin zamana bağlı olarak değişiminin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 55, Samsun.
- Yu, Y., Huang, Q., Wang, Z., Zhang, K., Tang, C., Cui, J., Feng, J. and Peng, X. 2011. Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13:4, 871-878. doi:10.1039/c0em00602e
- Zhang, J. F., Liu, H., Sun, Y. Y., Wang, X. R., Wu, J. C. and Xue, Y. Q. 2005. Responses of the antioxidant defenses of the Goldfish *Carassius auratus*, exposed to 2,4-dichlorophenol. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 19:1, 185-190. doi:10.1016/J.ETAP.2004.07.001
- Zhang, Y., GeiBen, S.-U. and Gal, C. 2008, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73:8, 1151-1161. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086
- Zheng, M., Xu, G., Zhao, L., Pei, J. C. and Wu, M. H. 2015. Comparison of EB-radiolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of CBZ in pure water and solutions. *Nuclear Science and Techniques*, 26:2, 20302-20307.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Sevde ÜSTÜN ODABAŞI

Doğum Yeri: Kırklareli

Doğum Tarihi: 15.03.1988

Yabancı Dili: İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise: Hayrullah Kefoğlu YDA Lisesi (2006)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (2011)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü (Aralık 2013)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Araştırma Görevlisi (Şubat 2012- Devam Ediyor)

Kurum: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

### Yayımlar

Sevde Üstün Odabaşı, Bareera Maryam, Hanife Büyükgüngör, Fenton ve Fotofenton Prosesleri ile Atıksudaki Aspirinin Giderim Verimliliğinin Karşılaştırılması, Nevşehir Bilim ve Teknik Dergisi, Cilt 6 (ICOCEE 2017 Özel Sayı) 326-332 2017.

Sevde Üstün Odabaşı, Bareera Maryam, Hanife Büyükgüngör, Fenton Oxidation Of Carbamazepine In Wastewater With Fewer Reagents, Sigma J Eng & Nat Sci 36 (1), 289-298, 2018.

Sevde Üstün Odabaşı, Bareera Maryam, Hanife Büyükgüngör, Diklofenak İlaç Kalıntısının UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Yöntemleri ile Gideriminin Karşılaştırılması, KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21(3),272-279, 2018.

Sevde Üstün Odabaşı, İlknur Şentürk, Bareera Maryam, Feryal Akbal, Gülfem Bakan and Hanife Büyükgüngör, Temporal variation of mercury in Turkish Black Sea waters and associated risk assessment, Global NEST Journal, 20 (2), 345-354, 2018.