β-laktam Grubu Bazı Antibiyotiklerin Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Fanar SHAKIR

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

β-laktam Grubu Bazı Antibiyotiklerin Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Fanar SHAKIR

Doç. Dr. Taner YONAR
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Fanar SHAKIR tarafından hazırlanan "β-laktam Grubu Bazı Antibiyotiklerin Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Taner YONAR

Başkan : Doç. Dr. Taner YONAR — İmza
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Feza Karaer — İmza
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Nurtaç ÖZ — İmza
Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin AKSEL EREN
Enstitü Müdürü
../../....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24/05/2019

Fanar SHAKIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

β-LAKTAM GRUBU BAZI ANTİBİYOTİKLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Fanar SHAKIR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Taner YONAR

Bu çalışmada, Ampisilin (AMP) antibiyotik içeren sentetik atık su örneklerinin elektrokimyasal oksidasyon ile atık su arıtma proseslerinde sınırlı kullanım sahip yeni nesil ve stabil Sn/Sb/Ni-Ti anotların uygulanabilirliği araştırılmıştır. Sentetik atıksu, 0.05 g AMP antibiyotiği 1000 ml ultra-saf suda çözülerek hazırlanmıştır ve 24 saat boyunca karanlık ve soğuk bir yerde ± 4 bekletilmıştir. Ampisilin giderim etkinliği, Ultra-Performans Sıvı Kromatografisi (UPLC) kullanılarak ölçülmüştür. Tuz türü ve konsantrasyonu (NaCl: 1000-2500, KCl: 250-1000 mg/L), pH (3-10) ve akımsal yoğunluk (10-50 mA/cm^2) gibi bir çok parametrenin değerlendirilmesine rağmen, KOİ, TOK, ve AMP elektrokimyasal giderimi için en etkili parametre tuz türü ve konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada iki farklı tuz türü kullanılmıştır: Sodyum Klorür NaCl ve Potasyum Klorür KCL, ancak NaCl ile karşılaştırıldığında, KCl varlığında KOİ, TOK, ve AMP giderimi daha verimli ve avantajlı olduğu gözlenlenmiştir. 750 mg/L KCL varlığında (pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunluk) KOİ, TOK, ve AMP sırasıyla 60 ve 5 dk sonra tamamen giderilmiştir, ancak 2000 mg/L NaCl konsantrasyonunda (pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunluk) KOİ, TOK ve AMP sırasıyla 120 ve 5 dakikada tamamen giderilmiştir. Sonuç olarak, KOİ, TOK, ve AMP giderimi için optimum koşullar 750 mg/L KCl, pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunluk olarak seçilmiştir. AMP molekülündeki azot ve organik karbonun salınması ve mineralleşmesi, anodik oksidasyonun bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal oksidasyon, anot, katod, Sn/Sb/Ni-Ti, ampisilin, KOİ, TOK, atıksu
2019, vii + 63 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

Investigation of Electrochemical Treatability of β-lactam Group Some Antibiotics

Fanar SHAKIR

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc.Prof. Dr. Taner YONAR

In this study, we investigated the electrochemical oxidation of synthetic wastewater samples containing ampicillin antibiotic (AMP) with new generation and stable Sn/Sb/Ni-Ti anodes, which have limited usage in wastewater treatment processes. Ampicillin solution of 0.05 g/L was prepared and incubated for 24 hours in a dark and cold place at ±4 ^{0}C. Ampicillin removal efficiency was measured using Ultra-Performance Liquid Chromatography (UPLC). Although several parameters have been evaluated such as salt type and concentration (NaCl: 1000-2500 mg/L, KCl: 250-1000 mg/L), pH (3-10) and current density (10-50 mA/cm^2), salt type and concentration has been detected as the most effective parameter for electrochemical removal of COD, TOC and AMP. Two different type of salts were used in this study: Sodium Chloride NaCl and Potassium Chloride KCL, however, COD, TOC and AMP removal were more efficient and advantageous in the presence of KCl when compared to NaCl. In the presence of KCl, complete removal of COD, TOC and AMP were obtained after 60 and 5 min respectively, while using NaCl, 120 min and 5 min were necessary for complete COD, TOC and AMP removal, respectively. As a result, the optimum conditions for COD, TOC and AMP removal have been chosen as 750 mg/L KCl, pH 8,1 and 50 mA/cm^2 of current density. Release and mineralization of nitrogen and organic carbon in the AMP molecule were resulted as a consequence of anodic oxidation.

Key words: Electrochemical oxidation, anode, cathode, Sn/Sb/Ni-Ti, ampicillin, COD, TOC, wasrewater
2019, vii + 63 pages

TEŞEKKÜR

Bu tezin deneysel çalışmalar ve yazılması sırasında yanımda olan maddi manevi desteğini benden esirgemeyen babam Najat Shakir, annem Nahlah Shakir, ablam Sahar Shakir, Abim Sameer Shakir ve aramızdan çok erken yaşta ayrılan değerli kardeşim Abdullah Shakir'e sonsuz teşekkür ederim.

Türkiye'ye geldiğim günden beri her zaman yanımda olan; maddi manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen; bu okuldaki en büyük şansım yüksek lisansımı danışmanlığı altında yürüttüğüm çok değerli danışmanım Doç. Dr. Taner Yonar'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve bu süreçte deneysel çalışmaları birlikte yürüttüğümüz çalışma arkadaşlarım Hande Helvacıoğlu ve Esra Neşelen'e, ben ve çalışma arkadaşlarıma bilimsel katkısından dolayı sayın Dr. Ayşe Kurt'a teşekkürlerimi sunarım.

Aldığım yüksek lisans diplomasını bu diplomayı ve daha yüksek ünvanlar almamı çok isteyen değerli anne ve babama ithaf ediyorum.

Fanar SHAKIR
22/05/2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT. ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 7
3. MATERYAL VE YÖNTEM 13
3.1. Teorik Yaklaşım 13
3.2. Kimyasallar, Solventler ve Malzemeler 14
3.3. Analitik Yöntemler 15
3.4. Antibiyotik Sulu Çözelti 16
3.5. Anotların Hazırlanması ve Temizlenmesi 16
3.6. Anotların Katalist Kaplaması 17
3.7. Kullanılan Ekipmanlar 18
3.8.Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle KOİ, TOK, ve AMP Giderimi ve Analatik Ölçümler 23
3.9. Tuz Tipi ve Konsantrasyonunun Etkisi 25
3.10. pH'ın Etkisi 25
3.11. Akımsal Yoğunluğun Etkisi 25
4. BULGULAR 26
4.1. Elektrolit Olarak NaCl ile Yapılan Çalışmalar 26
4.1.1. NaCl Tuz İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi 26
4.1.2. pH'ın Etkisi 30
4.1.3. Akımsal Yoğunluğun Etkisi 34
4.2. Elektrolit Olarak KCl ile Yapılan Çalışmalar 38
4.2.1. KCl Tuz İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi 38
4.2.2. pH'ın Etkisi 42
4.2.3. Akımsal Yoğunluğun Etkisi 46
4.3. Anodik Oksidasyon Yönteminde Kullanılan NaCl ve KCl Tuzunun Arıtım Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması 49
5. SONUÇ 511
5.1. NaCl Tuzu ile Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları 51
5.2. KCl Tuzu ile Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları 52
5.3.Anodik Oksidasyon Yönteminde Kullanılan NaCl ve KCl Tuzunun Arıtım Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırıma Sonuçları 533
KAYNAKLAR 54
ÖZGEÇMİŞ 63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$C_2H_2O_4$	Oksalik Asit
C_2H_5OH	Etanol
Cl	Klor
Cl^-	Klor İyonu
Cl^{3-}	Triklorür İyonunun
ClO_3^-	Klorat
e^-	Elektron
Fe^{2+}	Ferrus İyonu
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
$HOCl^-$	Hypochlorous Asit
I	Akımsal Yoğunluk
Ir	kızılötesi Spektroskopi
KCl	Potasyum Klorür
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NiO	Nikel oksit
nZVI veya nFe^0	Nanopartikülat Zerovalent Demir Tozu
O_2	Oksijen
O_3	Ozon
OCl^-	Hypochlorite
OH^-	Hidroksil Radikal
Ru	Rutenyum
Sb_2O_3	Antimon Trioksit
$SnCl_2.2H_2O$	Kalay (II) Klorid Pentahidrat
TiO_2	Titanyum Diyoksit
USD	Amerikan Doları
UV	Ultraviyole
ZnO	Çinko Oksit
ZVI veya Fe^0	Zerovalent Demir Tozu
β	Beta

Kısaltmalar	Açıklama
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AMP	Ampisilin
$BOİ_5$	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇOK	Çözünmüş Organik Karbon

EDK	(1-etil-3- (3-dimetilaminopropil) Karbodiimid Hidroklorür
FAB	Farmasötik Olarak Aktif Bileşiklerin
FSS	Fresh water Sewage System/Tatlı Su kanalizasyon Sistemi
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection
KMO	Karışık Metal Oksitler
KOİ/COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC	Svı Kromatografisi
MED	Membran Elektrot Düzeneği
MİK	Minimum Inhibitör Konsantrasyonu
OYD	Ortalama Yükseltgenme Durumu
PDA	Çoklu Dalga Boyu Detektörü
Sn/Sb/Ni-Ti	Nikel ve antimon kalay oksit kaplı titanyum anotlar
SSS	Saline Water Sewage System/Tuzlu su Kanalizasyon Sistemi
TOK/TOC	Toplam Organik Karbon
UPLC	Ultra-Performance Liquid Chromatography

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Ampisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı……....6
Şekil 3.1. Sentetik atıksuyun kromatogramı……16
Şekil 3.2. Titanyum örgünün hazırlanması ve kaplanmasının şematik görünümü……..17
Şekil 3.3. Anotların katalist kaplama prosedürünün şematik gösterimi……..……18
Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı……18
Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarda kullnılan terazi…….....…19
Şekil 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan pH metre…….....……20
Şekil 3.7. Deneyse çalışmalarda kullanılan punta kaynak makinası……..……21
Şekil 3.8. Deneyse çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo…….....…22
Şekil 3.9. UPLC cihazı…….....…23
Şekil 3.10. Anodik oksidasyon ile AMP gideriminde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.....24
Şekil 4.1. NaCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2) ……28
Şekil 4.2. Sentetik atıksu ile yapılan NaCl kons. optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının NaCl kons. ile değişimi…….....…….....……28
Şekil 4.3. NaCl ilavesinin AMP giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2) ……..29
Şekil 4.4. NaCl ilavesinin TOK giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2) ……...30
Şekil 4.5. pH değişiminin KOİ giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)….....31
Şekil 4.6. Sentetik atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının pH ile değişimi……32
Şekil 4.7. pH değişiminin TOK giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2) ……33
Şekil 4.8. pH değişiminin AMP giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)……..….34
Şekil 4.9. Deneysel çalışmalarda 75 mA/cm^2 ve üzeri akım uygulandıktan sonra anotlardaki yanma ve kopmayı göstermektedir (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1).. ……...35
Şekil 4.10. Akımsal yoğunluğun KOİ giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)..…….....36
Şekil 4.11. Sentetik atıksu ile yapılan akımsal yoğunluk optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının akımsal yoğunluk ile değişimi.....36
Şekil 4.12. Akımsa yoğunluğun TOK giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)……...37
Şekil 4.13. Akımsal yoğunluğun AMP giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)……..……38
Şekil 4.14. KCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2) ……39
Şekil 5.15. Sentetik atıksu ile yapılan KCl kons. optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının NaCl kons. ile değişimi…….……..……40
Şekil 4.16. KCl ilavesinin TOK giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2) ….……41
Şekil 4.17. KCl ilavesinin AMP giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2) ..……41
Şekil 4.18. pH değişiminin KOİ giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)……..……..……43
Şekil 4.19. Sentetik atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının pH ile değişimi…….....……43

Şekil 4.20. pH değişiminin TOK giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)……..……45
Şekil 4.21. pH değişiminin AMP giderimine etkisi (KCl kons. 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)…….……..45
Şekil 4.22. Akımsal yoğunluğun KOİ giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1).....47
Şekil 4.23. Sentetik atıksu ile yapılan akımsal yoğunluk optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının akımsal yoğunluk ile değişimi…….....47
Şekil 4.24. Akımsa yoğunluğun TOK giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1)……..……48
Şekil 4.25. Akımsal yoğunluğun AMP giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1)……..……49
Şekil 4.26. KCL ve NaCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (pH 8 ve I= 50 mA/cm^2)…50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Elektrokimyasal oksidasyon ile NaCl dozu ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik verileri (pH 8 ve I= 50 mA/cm^2).....29

Çizelge 4.2. Elektrokimyasal oksidasyon ile pH ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (NaCl kons. 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)…….32

Çizelge 4.1. Elektrokimyasal oksidasyon ile akımsal yoğunluk ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (NaCl kons. 2000 mg/L ve pH 8)…….....……..37

Çizelge 4.2. Elektrokimyasal oksidasyon ile KCl dozu ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (pH 8 ve I= 50 mA/cm^2).....40

Çizelge 4.3. Elektrokimyasal oksidasyon ile pH ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (KCl kons. 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2).....44

Çizelge 4.4. Elektrokimyasal oksidasyon ile akımsal yoğunluk ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1).....48

1. GİRİŞ

Yeraltısularının farmasötik maddeler (analjezik, antibiyotikler, antidepresanlar, antidiyabetikler, doğum kontrol hapları, büyüme düzenleyicileri, cinsel güçsüzlük ilaçları, sakinleştiriciler, ve ağrı kesiciler) tarafından kirlenmesi yaygın bir çevresel sorun haline gelmiştir (Robinson ve ark. 2007, Ternes ve ark. 2007).

Son yıllarda, sucul ortamda farmasötik olarak aktif bileşiklerin (FAB) oluşumu ve akıbeti, çevre kimyasında ortaya çıkan sorunlardan biri olarak kabul edilmiştir (Stan ve Heberer 1997, Halling-Sørensen ve ark. 1998, Daughton ve Ternes 1999, Daughton ve Jones-Lepp 2001, Kümmerer 2001, Verstraeten ve ark. 2002).

Farmasötikler, tıpta, reçetesiz ilaçlarda ve veteriner ilaçlarında bulunabilen sentetik veya doğal kimyasallardır. Farmasötikler, farmakolojik etkilere sahip olacak ve topluma önemli faydalar sağlayacak şekilde tasarlanmış aktif maddeler içerir. Atık sudaki ilaçların varlığını yıldan yıla arttığını gösteren çok sayıda çalışma ve rapor bulunmaktadır (Ternes 1998).

Farmasötikler, insanlarda ve hayvanlarda hastalıkların tedavisi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Daughton ve Ternes 1999, Sarmah ve ark. 2006). Bu nedenle, farmasötiklerin atık sudaki varlığını belirlemek için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir.

Çevrede ve doğal su döngüsünde ilaçların varlığı son on yılda yaygın bir şekilde tartışılmış ve yayınlanmıştır. Bir çok rapor, ilaç atıklarında ve yüzey sularında yeni ortaya çıkan kirletici maddelerin varlığının, kamu ve düzenleyici kurumlarda önemli bir endişe yarattığını belirtmiştir. İnsanlar ve yaban hayat için potansiyel riskten dolayı, bu kirletici maddelerin uzaklaştırılması, hastanelerde, çevreyi ve insan sağlığını korumak için klinik atıklarda daha önemli hale gelecektir (Ternes 1998).

Çevre kirliliğine neden olan tüm farmasötik ilaçlar arasında, hem veteriner hem de insan tıbbında yüksek tüketim oranları nedeniyle antibiyotikler önemli bir yer tutmaktadır (Walter ve ark. 1985).

Antibiyotikler dünyanın en yaygın kullanılan ilaçları arasındadır. Gelişmekte olan ülkelerin sağlık bütçelerinin %35'i antibiyotiklere harcanmaktadır (Isturiz ve ark. 2000). Antibiyotikler, insan ya da hayvan vücudundaki bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek ya da önlemek için 100.000 tonun üzerinde bir yıllık tüketim artışı ile kullanılan farmasötik maddelerdir. (Kümmerer 2009, Homem ve Santos 2011, Rahardjo ve ark. 2011).

Antibiyotikler, doğal veya sentetik olarak ortaya çıkan kompleks moleküler kimyasallardır. Bunlar; Tetrasiklinler, ß-laktamlar, makrolitler, kinolonlar ve sülfonamidler gibi çeşitli sınıflara kategorize edilebilirler (Kümmerer 2009a).

Antibiyotikler, bakteriyel spektruma (geniş ve dar), uygulama yoluna (oral, lokal veya enjekte edilebilir), aktivite tipine (bakteriyostat ve bakteriyostatik) ve menşe (doğal veya sentezlenmiş) göre sınıflandırılabilir. Ancak, sınıflamanın en kullanışlı yolu kimyasal yapıya dayanmaktadır. Yapısal bir sınıf içerisindeki antibiyotikler genellikle benzer etki, toksisite ve alerjik potansiyele sahiptir.

Antibiyotikler son zamanlarda düşük konsantrasyonlarda alg ve bakterilere karşı yüksek toksisiteleri ve doğal bakteri popülasyonları arasında direnç oluşturma potansiyeli nedeniyle öncelikli bir risk grubu olarak sınıflandırılmıştır (Hernando ve ark. 2004). Çevrede düşük konsantrasyonlarda antibiyotiklerin bulunmasıyla ortaya çıkabilecek en kritik problemlerden birisi ise, antibiyotiğe dirençli bakterilerin gelişmesidir (Walter ve ark. 1985).

Son yıllarda antibiyotiğe dirençli bakterilerin oranı artmıştır ve bir çok kişi artışın antibiyotik kullanımına bağlı olduğuna inanmaktadır. Ayrıca, atık sulardaki antibiyotiklerin varlığı geçtiğimiz yıllarda artmış ve yakın gelecekte azaltılması zorlaşacaktır (Sarmah ve ark. 2006).

Çevrede bulunan antibiyotik gibi ilaç kalıntılarının çevreye ve insanlara zarar vermektedir ve bu nedenle dünya çapında büyük ilgi görmektedir (Zhang ve ark. 2011, Heuer ve ark. 2011, Gibs ve ark. 2013, Zhu ve ark. 2013).

Çevredeki antibiyotikler; kümes ve çiftlik hayvanları, ilaç fabrikaları, evsel ve hastane atıksularından, insan ve hayvan dışkısı, atık su atığı, arıtılmış atık su arıtma çamuru, ve sızıntı suyundan kaynaklanmaktadır (Ternes 1998, Sarmah ve ark. 2006, Brown ve ark. 2006, Chang ve ark. 2010).

Daha sonra bu antibiyotikler kentsel atıksu arıtma tesislerine (AAT) girer (Giger ve ark. 2003). Ancak, birçok çalışma, geleneksel AAT'lerinde antibiyotiklerin tamamen giderilmediğini göstermiştir (Golet ve ark. 2002, Kümmerer 2003, McArdell ve ark. 2003, Miao ve ark. 2004, Göbel ve ark. 2005, Xu ve ark. 2007) ve son olarak atık su veya çamur yoluyla çevreye girmektedir. Bu nedenle, AAT'leri, antibiyotiklerin etken kirlilik kaynaklarından biridir (Gulkowska ve ark. 2008).

Çevredeki antibiyotik kalıntılarının konsantrasyonu düşük olmasına rağmen, doğal su (Diaz-Cruz ve ark. 2008), atık sularda (Watkinson ve ark. 2007) ng/L'den µg/L'ye , toprak (Hamscher ve ark. 2002) ve çamurda mg/kg'dan mg/kg seviyesinde (Golet ve ark. 2003) ortaya çıkan kirleticiler olarak kabul edilirler, çünkü antibiyotikler ve onların dönüşüm ürünleri uzun vadede antibiyotik dirençli bakterilerin ve antibiyotik dirençli genlerin geliştirilmesi/sürdürülmesi/transferi/yayılması ile sonuçlanabilir ve ekosistem üzerinde ciddi etkileri oluşturmaktadır (Boxall ve ark. 2003, Hernando ve ark. 2004, Göbel ve ark. 2005, Martinez ve ark. 2008).

Çeşitli ortamlarda farmasötiklerin giderilmesi veya indirgenmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Klasik arıtma yöntemleri (fiziksel, kimyasal, biyolojik) bu farmasötik ilaçların gideriminde yetersiz kalmaktadır. (Ternes 1998, Kümmerer 2001, Heberer 2002).

Aktif karbon adsorpsiyonu, hava sıyırma, ters osmoz (Chamarro ve ark. 2001), ve UV / ZnO fotokatalitik processler (Elmolla ve Chaudhuri 2010) gibi yöntemler verimsiz kalmaktadır, çünkü bu yöntemler kirletici maddeleri yok etmeden bir fazdan diğerine aktarır.

Diğer giderim teknikleri ise: membran adsorpsiyonu kullanılarak endokrin bozucu bileşikler gibi farmasötik maddelerin uzaklaştırılması için test edilmiştir (Comerton ve arkadaşları 2007); kum filtrasyonu ve ozonlama (Esplugas ve ark 2007, Nakada ve ark.

2007); naproksen, nonilfenol ve karbamazepin giderimi için aktif karbon adsorpsiyonu (Yu ve ark., 2008); hormonlar ve antibiyotiklerin eliminasyonu için nanofiltrasyon membranları (Koyuncu ve ark., 2008); tetrasiklinlerin eleminasyonu için koagülasyon ve granüler aktif karbon filtrasyonu (Choi ve ark. 2007, 2008); amoksisilin (Andreozzi ve ark. 2005) ve oksitetrasiklin için ozonlama (Li ve ark. 2008), ve photon-assisted Fenton mineralizasyonu ile siprofloksasin degradasyonu (Bobu ve ark. 2008).

Uçucu veya yarı geçirgen / nötr / hidrofobik ve uçucu olmayan / polar / hidrofilik organik bileşikler de dahil olmak üzere çok sayıda klorlu dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ'ler) oluşumu kamu kaygılarına neden olmasına rağmen, düşük maliyetli nedenyle klorlama hala yaygın olarak yıllardır dünya çapında AAT'lerde dezenfeksiyon prosesi olarak kullanılmaktadır. (Zhang ve ark. 2002, Dodd ve ark. 2005, Qiang ve ark. 2006, Wang ve ark. 2011, Huang ve ark. 2012).

Elektrokimyasal yöntemler antibiyotik ilaçların uzaklaştırılması için en iyi yöntem olduğu düşünülmektedir çünkü bu yöntemlerde reaktiflerin (fazla kimyasalların) eklenmesine gerek kalmadan elektrotlarda meydana gelen eşzamanlı oksidasyon-redüksiyon işlemi ile antibiyotiklerin parçalanmasını sağlar. Elektrokimyasal yöntemler, atık su ve atık sulardaki böcek ilacı, ilaç ve EDK (1-etil-3- (3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür) gibi zararlı organik maddelerin giderilmesinde faydalı bir yöntem olarak önerilmiştir.

Elektrokimyasal yöntemler (elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, vb.) su arıtımında büyük ilgi görmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon farklı organik kirleticiler (Chen ve ark. 2010) ve pestisitleri (Bouya ve ark. 2012) degrede etmek için başarıyla uygulanmıştır.

Sulu ve sulu olmayan elektrolitlerdeki geniş potansiyeli, kimyasal ve fiziksel stabilite ve küçük ters akım gibi elektrokimyasal özellikler onları bu alanda popüler bir seçim haline getirmiştir (Lima-Neto ve ark. 2010).

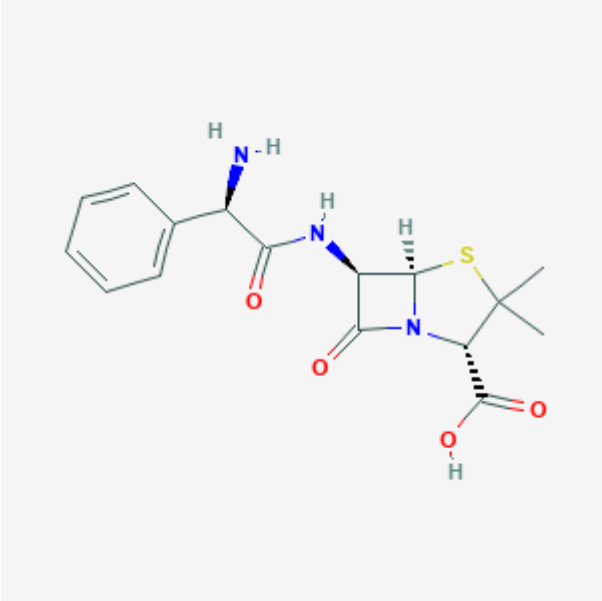
Yaygın olarak kullanılan elektrot materyallerinin çoğu, bu uygulama için toksisiteleri (örneğin cıva), kararsızlık veya yüksek maliyetleri nedeniyle uygun değillerdir. Bunlara karşın, Sn/Sn/Ni-Ti anotlarının benzersiz özellikleri bu sorunları başarılı bir şekilde

aşmaktadır. Bu anotlar, ozon üretimi ve elektrokimyasal oksidasyon alanında çok umut verici sonuçlar vermektedir. (Perret ve ark. 1998, Foord ve ark. 2001, Choi ve ark. 2005, Christensen ve ark. 2009, Xiupei ve ark. 2009).

Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada, çeşitli kirletici maddelerin uzaklaştırılması için etkinliği iyi bilinen Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile β-laktam grub antibiyotiklerin (ampisilin) eliminasyonuna odaklanılmaktadır.

AMPİSİLİN ($C_{16}H_{19}N_3O_4S$)

Ampisilin (AMP), Penisilin sınıfı bir antibakteriyeldir. AMP'in kimyasal sınıflandırması Penisilinlerdir (Anonim 2005a). Penisilin, 1928 yılında Alexander Fleming tarafından keşfedilmiştir ve ilk kez 1942 yılında yapılan klinik çalışmalarında kullanılmıştır. Benzilpenisilin molekülüne bir amino grubunun eklenmesi, geniş bir aktivite spektrumuna sahip bir ilaç olan ampisilin oluşturulmasına neden olmuştur. AMP, gram pozitif ve gram negatif mikroorganizmalara karşı etkili bir pensilin türevidir. Aside karşı dayanıklı olduğu için ağız yoluyla verilebilir. Tıbbi açıdan önemli mikroorganizmaların çoğuna karşı iyi minimum inhibitör konsantrasyonu (MİK) göstermektedir (Finch ve ark. 2003). Amp'in etkinliğini arttırmak, ilaç direnç gelişimini azaltmak ve antimikrobiyal kapsama süresini uzatmak için diğer antimikrobiyallerle (aminoglikozitler, β-laktamaz inhibitörü) birlikte kullanılmaktadır (Katzung ve ark. 2012). Şekil 1.1 de ampisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı gösterilmektedir (Anonim 2005b)



Şekil 1.1. Ampisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı (Anonim 2005b)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Zhou ve diğ. (2006) anaerobik şartlar altında anaerobik kesikli reaktörler ve anaerobik bölgesel reaktör kullanarak AMP (3,2 mg/L) ve oreomisin (1 mg/L) dahil olmak üzere 1,25 günde sırasıyla %16,1 ve %31,3 kısmi bakteriyel giderim elde etmişlerdir, ve daha yüksek bir kısmi bakteriyel uzaklaştırma verimi 2,5 günde elde edilmiştir (AMP % 42,1 ve oreomisin %31,3). Aynı yazarlar, biyofilm dolgu reaktörünün kullanımının giderim için yetersiz olduğunu göstermişlerdir (sadece % 10).

Bir başka çalışmada ise, Zerovalent demir tozu (ZVI veya Fe^0) ve nanopartikülat ZVI (nZVI veya nFe^0) kullanılarak Amoksilin (AMX) ve Ampisilin (AMP) 'nin tamamen giderildiği gösterildi. ZVI, sulu antibiyotiklerin giderilmesi için uygun maliyetli malzemeler olarak önerilmiştir. Verim testleri, ZVI aktivitesinin, özellikle 3 saat reaksiyondan sonra oksik çözeltide önemli ölçüde azaldığını gösterdi. Ancak, reaktif maddeye halojenürler eklendiğinde ZVI aktivitesi en az 9 saat boyunca sürdürülebilmektedir (Ghauch ve ark. 2009).

Li ve Zhang'ın (2010) yaptığı çalışmada ise ampisilin ve sefaleksin dahil olmak üzere 11 antibiyotiğin giderimi aktif çamur yöntemi ile araştırılmıştır. Biyodegradasyon ve adsorpsiyon reaksiyonları bu çalışmadaki hedef antibiyotiklerin eleminasyonunda kullanılan yöntemlerdir (Buharlaşma ve hidroliz ihmal edilmiştir). 11 hedef antibiyotik arasında, sefaleksin ve iki sülfonamid, hem tatlı su hem de tuzlu su arıtma sistemlerinde biyogegredasyon ile baskın olarak uzaklaştırılmıştır. Sefaleksin, tatlı su kanalizasyon sisteminde (FSS) ve tuzlu su kanalizasyon sisteminde (SSS) 10 saat içinde gecikme olmaksızın biyodegredasyon yoluyla önemli ölçüde (%97,3'e kadar) giderilmiştir. β-laktam halkasının kararsız olduğu için β-laktamazlar (bakterilerdeki yaygın enzimlerden oluşan bir grup) tarafından parçalanabilmektedir (Andreozzi ve ark. 2004).

Farklı bir çalışmada AMP ve diğer antibiyotikler esas olarak adsorpsiyonla giderildi. AMP'nin sırasıyla %56,8 ve % 38,7'si tatlı su kanalizasyon sisteminde (FSS) ve salin kanalizasyon sisteminde (SSS)'de ilk 15 dakika boyunca aktif çamur tarafından hızla adsorbe edildi ve her iki sistem için de 10 saat sonra adsorpsiyon dengesine ulaşıldı (Li ve ark. 2010).

Atık su arıtma işlemlerinde β-laktamların transformasyonu ve akıbeti hakkındaki sınırlı çalışmalar, amoksisilin, benzilpenisilin ve seftriakson da dahil olmak üzere, bu sınıftaki diğer antibiyotiklerin uzaklaştırılma yollarının büyük olasılıkla değişkenlik gösteren farklı kimyasal yapıları nedeniyle büyük ölçüde değiştiğini göstermiştir. Amoksisilin, aktif çamur kullanılarak standart hale getirilmiş batch testlerinde 5 saatte biyodegradasyon ve adsorpsiyon yoluyla %90 oranında uzaklaştırılmış ve uzaklaştırmaya biyolojik bozunma hakim olmuştur (Andreozzi ve ark. 2004).

Wirzal ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada elektroanalitik teknikler kullanılarak çeşitli tipte antibiyotik ilaçların elektrokimyasal özelliklerini incelemek ve anodik oksidasyon ile ilaçların bozunması için ticari Karışık Metal Oksitler (KMO) elektrodlarının etkinliğini değerlendirilmiştir. Ampisilin ve penisilin G'nin bozulması, anot olarak KMO elektrotları kullanılarak oksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. (Ru-Ir-TiO_2 (20:30:50) -10 mikron) bazlı KMO elektrotlarda ampisilin bozunması için en iyi ortam pH 4 olup 15 dakikada % 100 bozunma sağlanmıştır. Pensilin G bozunması için ise en iyi ortam pH 10 olarak gözlenmiştir. (Ru-Ir-TiO_2 (40:10:50)-10 micron) için benzer sonuçlar elde edilmiştir.

2009 yılında yapılan bir çalışmada, amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin antibiyotiklerinin sulu çözelti içinde foto-Fenton prosesi ile bozunması incelenmiştir. Sırasıyla 104, 105 ve 103 mg/L amoksisilin, ampisilin ve koksasilin içeren sulu bir çözeltiler için optimum çalışma koşulları, H_2O_2/KOİ molar oranı 1.5, H_2O_2/Fe^{2+} molar oranı 20 ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, optimum çalışma koşullarında amoksisilin, ampisilin ve koksoksilin tamamen bozunmasının 2 dakika içinde gerçekleştiğini göstermiştir. Biyolojik bozunma ($BOİ_5$/KOİ oranı), 0'dan 0,4'e kadar artmıştır, KOİ ve çözünmüş organic karbon (ÇOK) degradasyonu, 50 dakika içinde sırasıyla %80,8 ve % 58,4 olmuştur. Anodik oksidasyon, antibiyotik moleküllerinde organik karbon ve azotun salınmasına ve mineralleşmesine neden olur. Organik karbon ve azot mineralizasyonu sonucunda amonyak, nitrat konsantrasyonunda artış ve ÇOK degradasyonu gözlenmiştir. 50 dakikada ÇOK degradasyonu % 58,4'e, amonyak 8'den 13,5 mg/L'ye ve nitrat 0,3'ten 14,2 mg/L'ye yükselmiştir (Elmolla ve ark. 2009)

Li ve Zhang (2013) altı sınıfa ait 12 antibiyotiğe klorlama işlemi uygulayarak giderim potansiyellerini belediye atıksuyu şartlarında araştırmıştır. Sefotaksim, sefaleksin, ampisilin ve tetrasiklin antibiyotiklerine uygulanan tüm serbest klor dozlarında tamamen giderimi sağlanmıştır (5 mg/L, 10 mg/L ve 15 mg/L). Sülfatoksazol, sülfadiazin, roksitromisin, anhidro-eritromisin, ofloksasin ve trimetoprimin giderim verimleri serbest klor konsantrasyonuyla bağlantılıdır. Serbest klor konsantrasyonu 0.75 mg/L'nin altına düştüğünde bile belirgin bir kütle uzaklaştırması gözlemlenmemiştir. Norfloksasin ve siprofloksasin dışında, diğer 10 antibiyotiğin uzaklaştırma davranış ve karakterizasyonu 2-15 mg/L arasında değişen amonyak azot konsantrasyonları altında, ilk 5 dakika boyunca serbest klor ile temas ettiklerinde hızlı bir ilk uzaklaştırma oranı göstermiş (spesifik antibiyotik ve amonyak azot konsantrasyonuna bağlı olarak) ve sonra çok daha yavaş uzaklaştırma oranı göstermiştir.

Bor Katkılı Elmas (BKE) elektrotlar kullanarak AMP antibiyotiğinin elektrokimyasal oksidasyonu, bir kesikli elektrokimyasal reaktöründe araştırılmıştır. Ampisilin konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı gibi çalışma parametrelerinin etkisi, yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak belirlenen maliyet güdümlü kısıtlamalar altında elektrokimyasal oksidasyon sürecini optimize etmek için analiz edildi. Elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğu, sulu fazda OCl^- ve HOCl'nin redoks reaktiflerinin yerinde üretiminden ve bor katkılı elmas anotta üretilen zayıf adsorbe edilmiş hidroksil radikallerinin üretilmesine bağlı olarak ampisilin ve KOİ'nin uzaklaştırılma verimlilikleri üzerinde pozitif etkiler göstermiştir. Proses, kütle taşınımı ile kontrol edilebilmesi için 42°C'lık reaksiyon sıcaklığının altında çalıştırılmalıdır. Optimum çalışma koşulları 618 mg/L ampisilin konsantrasyonu, 3,6 g/L elektrolit konsantrasyonu, 13,4 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 36°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, ampisilin giderimi, KOİ giderimi ve enerji tüketimi sırasıyla %97,1, %92,5 ve 71,7 kWh/kg KOİ olarak elde edildi. Ancak bu yöntemi en büyük dezavantajı üretim maliyetinin yüksek olması ve bu nedenle AAT'lerinde kullanılmamaktadır.

Rozas ve ark. 2015 yılında yaptıkları çalışmad Fenton ve foto-Fenton yöntemleri kullanarak AMP giderimini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda 3 farklı parametre test edilmiştir: pH, H_2O_2 ve Fe(II). Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları için optimum

koşullar çok benzer değerler göstermiştir: pH 3,5, yaklaşık 400 mol/L H_2O_2 ve 87 mol/L Fe (II). Optimize edilmiş koşullar altında, %100 AMP giderimi, sırasıyla Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları için 10 dakika ve 3 dakika sonra ulaşılmıştır. Her iki sistemde de 2'inci dakikada yüksek oranda (% 90'a yakın) bozunma gözlenmiştir, ancak 2 dakikalık bir işlemden sonra, Fenton reaksiyonu yavaşlamış ve IR ürün analizi farklı oksidasyon ara maddelerinin oluşumunu göstermiştir. Ortalama Yükseltgenme Durumu (OYD), foto-Fenton uygulandıktan sonra oksidasyon ara ürünleri daha hızlı üretildiğini göstermiştir.

Kumar ve ark. (2013) belirttiği gibi beyaz çürüklüklü mantar (Verticillium leptobactrum KCTC 26026) kullanılarak ilk defa yapılan bu çalışmalarında β-laktam grubu olan AMP giderimin araştırmışlardır. Beyaz çürüklüklü mantara (Verticillium leptobactrum KCTC 26026) dirençli AMP antibiyotiği üç farklı konsantrasyonda hazırlandı: 0,5 mg/L, 1 mg/L, ve 2 mg/L. hazırlanan AMP çözeltisi 7 gün laboratuvar şartlarında inkübe edilmiştir. HPLC-DAD sonuçlarına göre AMP'nin 14 gün beyaz çürüklüklü mantarda (Verticillium leptobactrum KCTC 26026) inkübasyonundan sonra %100 oranında tükenimi sağlanmıştır.

Hong Kong'ta yapılan bir araştırmada iki AAT'nde yedi sınıftan 20 antibiyotiğin giderimi araştırılmıştır. Bu çalışma 6 β-laktam (ampisilin, oksasilin, seftazidime, sefazolin, sefotaksim ve sefaleksin), 3 sülfonamid (sülfametoksazol, sülfadiazin ve sülfametazin), 3-florokinolon (norfloksasin, siprofloksasin ve siprofloksasin), 3 tetrasiklin (tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin), 2 makrolid (roksitromisin ve eritromisin), 1 glikopeptit (vankomisin) ve 2 diğer (trimethoprim ve kloramfenikol) antibiyotiğini kapsamaktadır. iki yıl süresince 24 saatlik akış orantılı kompozit numuneler kullanılarak, bir yılın farklı mevsimlerinde incelenmiştir. Bu antibiyotikler, 3,2-1718 ng/L, 1,3-1176 ng/L ve 1,1-233 ng/L konsantrasyonlarında tespit edilmiştir. Tespit edilen tüm antibiyotiklerin Shatin ve Stanley AAT'lerinin atık sularından günlük toplam deşarjı sırasıyla 470-710 ve 3,0-5.2 g/gün olarak tespit edilmiştir. Aktif çamur prosesi ile ampisilin, sefekseksin, sülfadiazin, sülfametoksazol, klortetrasiklin, sülfametazin, ve vankomisin belirgin bir şekilde %52-100 oranında giderilmiştir. Buna karşın dezenfeksiyon prosesi daha verimli sonuçlar göstererek ampisilin ve sefaleksini %91-99 oranında elemine etmiştir (Li ve Zhang 2011).

Yonar ve Kurt (2017) tarafından yapılan çalışmada Fenton ileri oksidasyon uygulayarak antibiyotik içeren atıksu örneklerinin arıtımı araştırılmıştır. Bu antibiyotiklerin β-laktamlar (sefexeksin, sefazolin, sefoperazon, sefaklor, sefuroksim) ve penisilinleri (ampisilin) içermektedir. Fenton proseslerinin tasarımı için Taguchi'nin Ortogonal Dizisi L9 Deney Tasarımı kullanılmıştır. [H_2O_2 / Fe^{2+}]: 6,6 ve pH 3 koşullarında % 86,26 KOİ giderimi ve % 67,5 TOK mineralizasyonu elde edilmiştir. Ayrıca, [H_2O_2 / Fe^{2+}]: 10 ve pH 3,5 koşullarında %81,6 KOİ giderimi ve % 62,35 TOK mineralizasyonu elde edilmiştir.

Abbasi ve ark. (2015) Sn/Sb/Ni nanokomposit ile kaplı Ti bazlı anotlarının uygulanabilirliği araştırmışlardır. Çalışmada geri dönüşümlü bir elektrokimyasal ozon jeneratörü sistemi kullanılarak bir ozonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 192 mg/saat sabit bir akış hızı ile üretilen ozonun sulu çözeltideki hedef kirletici olan Rhodamine B molekülleriyle temas etmesi için ozonlama reaktörüne girmiştir. Ozonlama prosesi için başlangıç boya (Rhodamine B) konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametreler değerlendirilmiştir. 30 dakikalık gidrim işlemi sonunda optimum koşul olarak belirlenen 8 mg/L boya konsantrasyonu pH 3,7 ve 45°C'ta %99,5 verim elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar, ikinci dereceden bir denklemin ozonlamayı farklı sıcaklıklarda yeterince iyi tanımlayabildiğini göstermiştir.

Sn/Sb/Ni anotları kararlı oldukları için yaygın olarak ozon üretiminde kullanılmaktadır. Christensen ve ark. (2009) yaptıkları çalışmalar ile bu gerçeği desteklemektedirler. Yaptıkları çalışmada aynı elektrokimyasal hücreyi kullanılarak hem akış hem de geri dönüşüm sistemlerinde 0,5 M H_2SO_4 içine batırılmış Ni/$SbSnO_2$ anotları tarafından ozonun elektrokimyasal üretimi yapmışlardır. Optimum mol oranı 500: 8: 3 Sn:Sb:Ni ve 2,7 V optimum voltajda, anotların oda sıcaklığında ve akış koşulları altında ozon üretiminde %50'ye varan akım verimi gösterdiği bulunmuştur. Akış ve geri dönüşüm koşulları altında elde edilen verilerin bir karşılaştırması, anolit içerisindeki ozon varlığının oluşumunu inhibe ettiğini göstermektedir. 18 kWh/kg 'lık elde edilen minimum elektrik enerjisi maliyeti, genel olarak bildirilen Soğuk Korona Deşarjı için tahmini maliyetlerle olumlu şekilde karşılaştırılmaktadır. Özellikle elektrokimyasal ozon üretiminin çok önemli avantajları göz önüne alındığında.

Elektrokimyasal ozon üretimi ile ilgili yapılan bir başka çalışmada ise %33 akım verimi ve 25 kWh/kg O_3 gibi düşük güç tüketimine sahip membran elektrot düzeneğinde (MED) platinli nafyon katodlarla ayrılan Ni/Sb/SnO_2 anotları kullanılarak oda sıcaklığında ozon üretimi yapılmıştır. Zakaria ve Christensen (2014) 200 ml hacimdeki 100 mg/L Reactive Blue 50 boyası içeren atıksuyun tam olarak renk giderimi 8 dakika içerisinde 2.7 V ve 100% akımsal verimlilik altında giderilebildiği bildirmişlerdir. İlk 5 dakika içerisinde MEA hücre için harcanan minimum enerjinin ise 8 kWh/kgCOD olduğu bildirilmektredir. Bu çalışma esnasında ortaya çıkan yan ürünler incelenmiş ve çeşitli organic asitlerin oluştuğu da gözlemlenmiştir.

Yonar ve Sivrioğlu (2016) tarafından yürütülen çalışmada Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanarak tekstil atıksularından KOİ ve renk giderimi araştırılmıştır. Bu anotların kararlı olması ve ozon üretiminde umut verici sonuçlar vermesi onları bu alanlarda sık kullanılır hale getirmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda en verimli giderim koşullarını belirlemek için 4 parametre (Başlangıç boya kons., NaCl tuz kons., pH, akımsal yoğunluk, ve temas süresi) farklı değerlerde denenmiştir. Yüksek NaCl konsantrasyonlarında daha iyi verim elde edilmesine rağmen daha sonra yaratabileceği çevresel ve yüksek maliyet problemleri nedeniyle 1 g/L NaCl konsantrasyonu optimum tuz kons. olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda pH 3 ve 30 dakikalık elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ ve renk giderimi sırasıyla %98 ve %99 olaraka hesaplanmıştır. Atıksuyun natural pH'ı (7,2) asidik ortamlara (özellikle pH 3'e) göre nispeten daha düşük verim (%3) vermesine rağmen, pH ayarlama ve kimyasal maliyetinden kaçınmak için atıksuyun kendi pH'ı (7,2) optimum olarak seçilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Teorik Yaklaşım

Atıksularda bulunan organik kirleticilerin giderimi dolaylı ve doğrudan elektrokimyasal mekanizmalar ile gerçekleştirilebilir (Brillas ve ark. 2003, Pletcher ve Walsh 1990, Rajeshwar ve Ibanez 1997, Panizza ve Cerisola 2009, Martinez-Huitle ve Brillas 2009). Doğrudan oksidasyonda, organik kirleticilerin anot yüzeyine adsorpsiyonundan sonra elektronun katılımıyla okside olurlar; bu durum oksijen oluşumundan önce düşük potansiyellerde teorik olarak mümkün olur (Panizza ve Cerisola 2009).

Doğrudan elektrokimyasal oksidasyon, anot malzemesinin elektrokatalitik aktivitesine bağlıdır; bununla birlikte, tepkimeye girmeyen anotlardaki oksidasyon reaksiyonları, sınırlayıcı reaksiyon kinetiği nedeniyle yavaştır (Pletcher ve Walsh 1990, Rajeshwar ve Ibanez 1997, Panizza ve Cerisola 2009, Martinez-Huitle ve Brillas 2009). Panizza ve Cerisola (2009), sabit anodik potansyelde elektrokimyasal oksidasyonun ana problemi elektrotun katalitik aktivitesinde azalma olduğunu bildirmiştir. Dolaylı oksidasyon kullanımı, elektrotun kirlenmesini önler ve organiklerle anot yüzeyi arasında doğrudan elektron değişimini önler. Dolaylı elektrolizde, organik kirleticiler elektrokimyasal olarak üretilen redoks reaktiflerinin aracılığıyla oksitlenir. Anodik olarak üretilen güçlü oksitleyici kimyasallar sayesinde aktif klor su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Panizza ve Cerisola 2009, Martinez-Huitle ve Brillas 2009).

Bu nedenle, çoğu elektrokimyasal yöntem dolaylı elektrolize dayanarak organik kirleticinin çözelti içinde geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz bir işlemle üretilen aktif türler tarafından giderilmektedir ve redoks reaktifi anodik veya katodik proses ile elektrokimyasal olarak üretilmektedir (Brillas ve ark. 2003, Pletcher ve Walsh 1990, Rajeshwar ve Ibanez 1997, Panizza ve Cerisola 2009).

Dolaylı oksidasyon işlemi klor gazı tarafından bölünmüş bir hücrede NaCl destekleyici bir elektrolit kullanıldığında başlar. Hidroliz ve iyonlaşma geri dönüşümsüz reaksiyonları sulu fazda meydana gelir (Körbahti ve Artut 2010, Panizza ve Cerisola 2009, Martinez-Huitle ve Brillas 2009, Do ve Yeh 1996, Lin ve ark. 1998, Tchobanoglous ve Burton 1991, Vlyssides ve ark. 1997, Vlyssides ve ark. 1999,

Israilides ve ark. 1997, Körbahti ve Tanyolac 2009) ve anodik olarak üretilen OCl^- ve HOCl redoks reaktifleri organik kirleticiyi dolaylı olarak oksitleyebilir. (Vlyssides ve ark. 1997, Vlyssides ve ark. 1999, Israilides ve ark. 1997, Comninellis ve Nerini 1995). Sudaki OCl^- ve HOCl miktarları aktif klor olarak bilinir ve yüzde dağılımlarının çözeltinin pH'ına bağlıdır (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Martinez-Huitle ve Brillas (2009) triklorür iyonunun (Cl^{3-}) pH 4.0'e kadar çok düşük konsantrasyonda oluştuğunu bildirirken, Cl_2 baskın türlerde pH 3.0'e kadar, HOCl pH 3-8 arasında ve $OCl^- > 8.0$ değerlerinde oluştuğunu belirtmektedir.

$$2Cl \rightarrow Cl_2 + 2e \quad (1.1)$$

$$Cl_2 \rightarrow H_2O + HOCl + H^+ + Cl^- \quad (1.2)$$

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^- \quad (1.3)$$

$$6OCl^- + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 3/2O_2 + 6e^- \quad (1.4)$$

$$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^- \quad (1.5)$$

Elektrokimyasal olarak üretilen OCl^- redoks reaktifinin konsantrasyonu, klorit iyonuna anodik oksidasyonu ile sınırlandırılabilir. Bu türlerin klorat ve perklorat iyonlarına oksidasyonu, anotun elektrokatalitik aktivitesine, klorit konsantrasyonuna, karıştırmaya veya akış hızına, sıcaklığa ve akıma yoğunluğuna bağlıdır (Martinez-Huitle ve Brillas 2009). Nötr ile orta pH çözeltilerinde, başlangıçtaki klorür konsantrasyonunun sabit kalmasına neden olan bir klorür-klorin-hipoklorit klorür döngüsü oluşmaktadır. Güçlü alkali çözeltilerde, kararlı ClO_3 üretimi nedeniyle klorür-klorin-klorür döngüsü bloke edilir. Düşük pH değerlerinde aktif klor üretimi ile klorürler azalırken, yüksek pH değerlerinde klorürler oksitlenir ve kloratlar üretilir (Israilides ve ark. 1997).

3.2. Kimyasallar, Solventler ve Malzemeler

Ana malzeme olarak 2,5 cm x 2,5 cm büyüklüğünde titanium örgü ve titanyum telleri (3Ti7-077FA mesh, Dexmet, ABD) kullanılmıştır. Katot olarak 5 x 5 cm platinize titanyum elektrot (NRK Electrochem) sağlanmış ve kullanılmıştır (DuPont Corp., ABD). Sodyum klorür NaCl (Merck), potasyum klorür KCl (Merck), kalay (II) klorid

pentahidrat $SnCl_2.2H_2O$ (Merck), antimony trioksit Sb_2O_3 (Emsure), nikel oksit NiO (Alfa Aeser), hidroklorik asit HCI (Merck), sodium hidroksit NaOH (Merck), sülfürik asit H_2SO_4 (Merck), etanol C_2H_5OH (Merck), oksalik asit $C_2H_2O_4$ (Merck) herhangi bir ekstra saflaştırmaya tabi tutulmaksızın doğrudan kullanılmıştır. Tüm çözeltiler Millipore Milli-Q (18MΩ cm) ultra saf su ile hazırlanmıştır. Sigma-Aldrich'den ampisilin antibiyotiği temin edilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında, 20-25°C'ta hazırlanan bir sentetik antibiyotik (AMP) çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Analitik Yöntemler

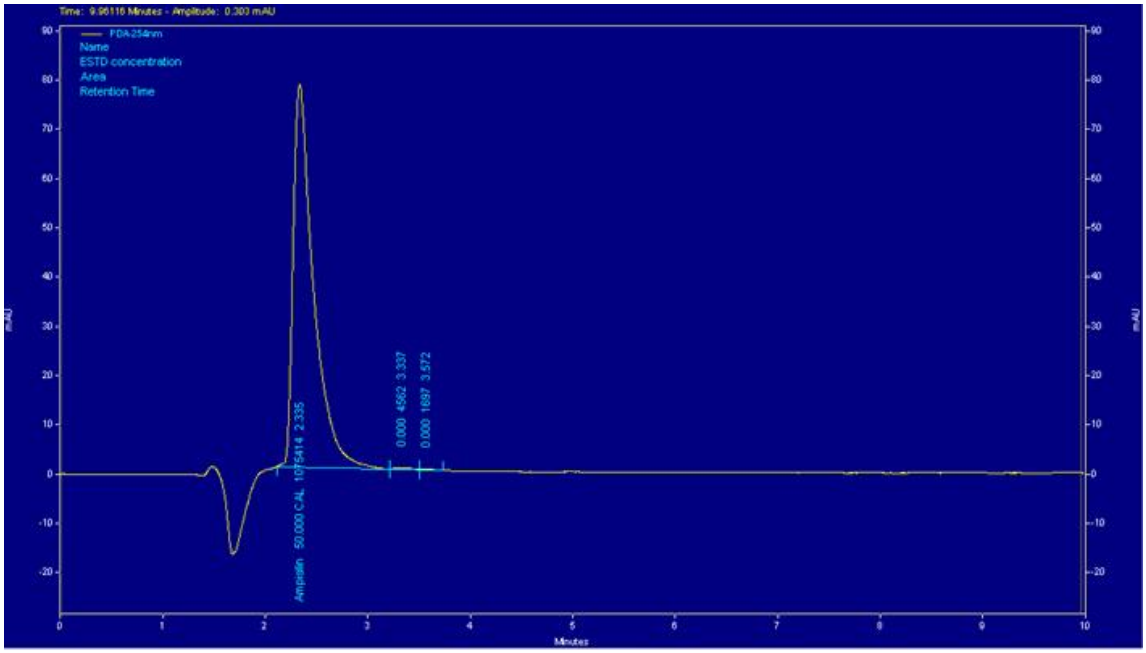
Deneysel çalışmalarda KOİ ölçümleri, standart yöntemlere göre kapalı reflü metodu, titrimetrik metot (Anonim 1998) ile belirlenmiştir. TOK analizi, TOK analizörü (TOK-L, Shimadzu, Kyoto, Japonya) ile belirlenmiştir.

Bir çok antibiyotik, yüksek moleküler ağırlıklı uçucu madde özelliğine sahip olmayan maddelerdir ve bu da bunları analizlere gaz kromatografisi (GC) yerine sıvı kromatografisi (LC) ile daha uygun hale getirme eğilimindedir (Choi ve ark. 2007a). Floresans ve ultraviyole (UV) absorbansı da dahil olmak üzere, sıvı kromotografisi LC ile antibiyotik kalıntılarının belirlenmesi bir çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Choi ve ark. 2007a, Esponda ve ark. 2009, Golet ve ark. 2002b, Jen ve ark. 1998, Li ve ark. 2007, Peng ve ark. 2008).

Bu çalışmada AMP konsantrasyonu, mikro-vakum gazı giderici (Agilent 1100 Serisi), dördüncül pompa, diyot dizisi ve dalga boyu 254 ve 270 nm'de çoklu dalga boyu detektörü (PDA) (Thermo-scientific, Massachusetts, USA) ile donatılmış UPLC (Agilent 1100 Serisi) ile belirlenmiştir. Veriler chemistation yazılımıyla kaydedilmiştir. Kolon Hypersil GOLD, C-18 (50 x 2,1 mm; 1,9 mm) (Thermo-scientific, Massachusetts, USA) ile çalışıldı ve kolon sıcaklığı 35°C dereceye ayarlandı. Mobil faz çözeltisi % 0,1 formik asit ve metanol, [MeOH: H_2O]: 40: 60 (h / h)] içeren ultra-safsu ile hazırlandı. 0,2 ml/dakika akış hızında çalışıldı.

3.4. Antibiyotik Sulu Çözelti

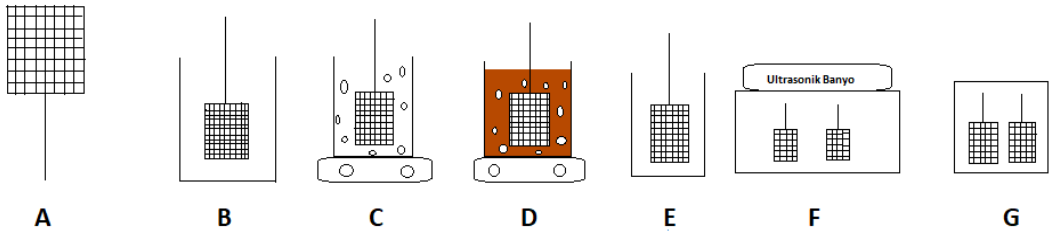
Sentetik atıksu, 0,05 g AMP antibiyotiği 1000 ml ultra-saf suda çözülerek hazırlanmıştır ve 24 saat boyunca karanlık ve soğuk bir yerde ± 4 bekletilmiştir. Çalışmalar 23-24 ^{o}C oda sıcaklığında sürdürülmüştür. Şekil 3.1'de sentetik atıksuyun kromatogramı verilmiştir.



Şekil 3.1. Sentetik atıksuyun kromatogramı

3.5. Anotların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Sn/Sb/Ni-Ti anotları 2,5 x 2,5 titanyum örgüler ve telleri kesilerek hazırlanmaya başlanmıştır. Titanyum tel titanyum örgünün tam ortasına gelecek şekilde puntolanır. Kaplama öncesi safsızlıklarından (titanyum örgülerini kesme işleme sürecinden dolayı mevcut olabilir) arındırmak amacıyla %10 kaynayan oksalik asit çözeltisinde 30-40 dakika bekletildiler. Titanyum örgülerini temizleme işlemi (Şekil 3.2) titanyum örgülerini 3 kez 10 dakikalık bir süreç ile ultrasonik banyoda (S 80 H Elmasonic) tutarak gerçekleştirildi ve daha sonra 103^{0}C derecede etüvde (Binder E 115) kurutuldular ve kaplamaya hazır hale geldiler.



A. Ti Örgü

B. Ti örgünün oksalik asite koyulması

C. Ti örgülerin %10'luk oksalik asitte kaynatılması

D. Oksalik asitte kaynatılan Ti örgülerin 30 dakika sonraki hali

E. Ti örgülerin ultra-saf su da temizlenmesi

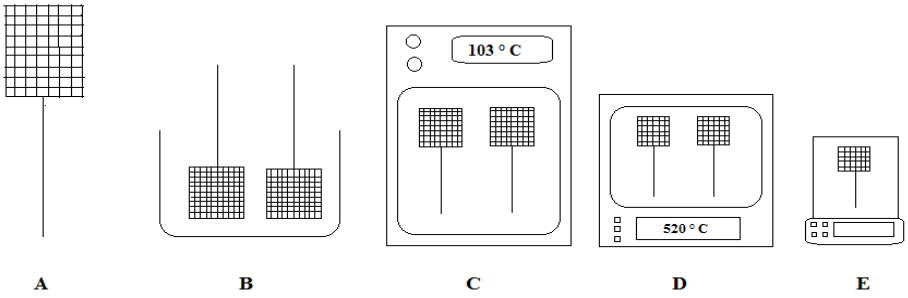
F. Ti örgülerin ultrasonik banyoda 3 defa temizlenmesi

G. Ti örgülerin 103^{o}C'ta etüv de kurutulması

Şekil 3.2. Titanyum örgünün hazırlanması ve kaplanmasının şematik görünümü

3.6. Anotların Katalist Kaplaması

Kaplama işlemi önce 500:8:1 molar oranında Sn/Sb/Ni piroliz solüsyonu hazırlanır. Bu solüsyon hazırlamak için 0,585 gr Sb_2O_3, 28,2 gr $SnCl_2.2H_2O$, ve 0,02 gr NiO tartarız. Tartılan kimyasalların çözülmesi için balon jojelerde 100 ml etanol'da ultrasonik banyoda muamele edilirler. Hazırlanan örgüler hazırlanmış 500:8:1 molar oranında Sn/Sb/Ni piroliz solüsyonunda 2 dakika bekletildiler. Titanyum örgüleri solüsyondan çıkarıldıktan sonra önceden ısıtılmış etüvde 103°C'ta 15 dakika inkübe edildi ve daha sonra 15 dakika 520°C'ta ısıtılmış bir fırına (Mikrotek Dental MFX-1005) yerleştirildi. Kaplama işleminin sadece ilk döngüsü için titanyum örgüler fırında 20 dakika tutuldu. Kaplama işlemi 20 kez tekrarlandı ve son döngü için fırının sıcaklığı 520°C'ta ayarlandı ve titanyum örgüler 75 dakika fırında tutuldu ve anotlar kullanıma hazır hale getirildi (Wang et al., 2005; Christensen et al., 2013). Ti örgülerin dip kaplama yöntemiyle hazırlanması Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Katot olarak, 5 x 5 cm platinize titanyum elektrot (NRK Electrochem) sağlandı ve kullanıldı (DuPont Corp., ABD).



A. Temizlenmiş ve kaplanmaya hazır hale getirilmiş Ti Örgü

B. Titanyum örgüler piroliz solüsyonunda 2 dakika bekletilir ve üstünde fazla solüsyon kalmayacak şekilde temizlenir

C. Titanyum örgüler 103^{o}C'ta etüv'de 15 dakika muamele edilir

D. Titanyum örgüler 520^{o}C'ta fırında 15 dakika muamele edilir

E. Titanyum örgüler tartılır

Şekil 3.3. Anotların katalist kaplama prosedürünün şematik gösterimi

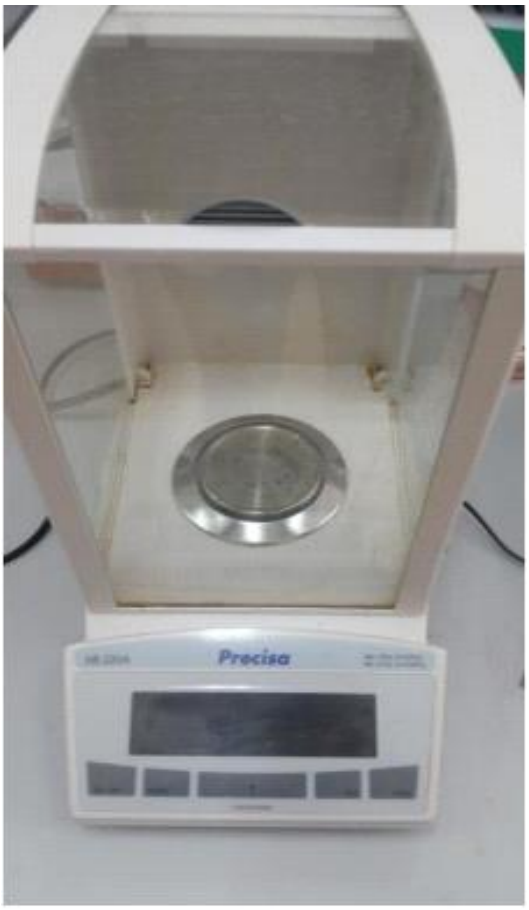
3.7. Kullanılan Ekipmanlar

Yapılan çalışmalarda doğru akım güç kaynağı sağlamak için Extech kullanıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı

Terazi ve pH metre sırasıyla Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarda kullnılan terazi



Şekil 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan pH metre

Şekil 3.7. Titanyum örgü ve tellerini puntolamak için kullanılan punto kaynak makinasını göstermektedir.



Şekil 3.7. Deneyse çalışmalarda kullanılan punta kaynak makinası

Anot hazırlama, temzleme, ve kaplama sırasında kullanılan ultrasonik banyo Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Deneyse çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo

Anodik oksidasyon prosesi sırasında alınan numunelerin kalıntı AMP konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan UPLC cihazı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



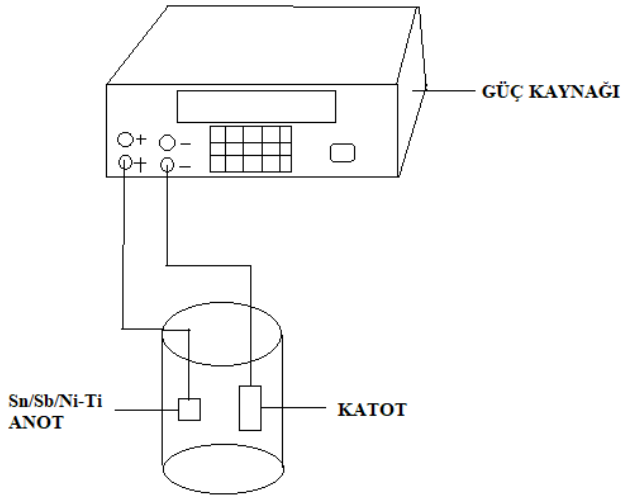
Şekil 3.9. UPLC cihazı

3.8. Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle KOİ, TOK, ve AMP Giderimi ve Analatik Ölçümler

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle KOİ, TOK, ve AMP giderimi için kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Bu düzenek; doğru akım

sağlayan güç kaynağı, katot, anot ve elektrolitten (anot ve katot arasında iyon taşıma mekanizmasını sağlayan bir ortam) oluşmaktadır. KOİ, TOK, ve AMP giderim çalışmaları Şekil 3.10'da gösterilen 2,5 x 2,5 cm anot ve 5 x 5 cm platinize katot düzeneğini sentetik atıksuyun içine direk daldırılarak yapılmıştır. KOİ, TOK ve AMP giderimi için optimum şartları belirlemek için sırasıyla; tuz tipi ve konsantrasyonu (NaCl: 1000-2500 mg/L; KCl: 250-1000 mg/L), pH (3-10) ve akımsal yoğunluk (25-50 mA cm^{-2}) olarak belirlenmiştir. Çalışma esnasında test edilen tüm parametrelerde 0, 5, 15, 30, 60, 90, ve 120'inci dakikalarda numune alınarak izlenmiştir ve KOİ, TOK, ve AMP konsantrasyon değerleri ölçülmüştür.

Hazırlanan anot ve katot 250 ml sentetik atıksu (50 mg/L AMP) içeren beherin içine direk daldırılarak elektrokimyasal arıtma yapılmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon sırasında alınan numuneler KOİ ve TOK gideriminin izlenmesi için tüplere alınmış ve standart metotlara göre yapılmıştır. KOİ ölçümleri kapalı refluks titrimetrik metodu kullanılarak yapılmıştır. TOK analizi TOK analizatör ile yapılmıştır (TOC-L, Shimadzu, Kyoto, Japan). Ayrıca AMP kalıntı konsantrasyonunun izlenmesi için numuneler küvete alınmış ve UPLC ile kalıntı konsantrasyonları ölçülmüştür. Cyberscan 10 pH metre ile pH ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.10. Anodik oksidasyon ile AMP gideriminde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

3.9. Tuz Tipi ve Konsantrasyonunun Etkisi

Deneyse çalışmalarda iki farklı tuz türü farklı konsantrasyonları denenmiş (NaCl ve KCl) ve elektrokimyasal arıtım üzerindeki etkileri derğerlendirilmiştir (Sabit pH ve akımsal yoğunlukta). NaCl 1000-2500 mg/L; KCl: 250-1000 mg/L konsantrasyon aralıklarında eklenmiştir.

3.10. pH'ın Etkisi

Optimum tuz türü ve konsantrasyonu ve akımsal yoğunluk farklı pH değerlerinin (3-10) elektrokimyasal arıtım üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve optimum pH değeri belirlenmiştir.

3.11. Akımsal Yoğunluğun Etkisi

Akımsal yoğunluğun etkisini belirlemek için 10, 25, 50, 75 mA/cm^2 değerlerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada, akımsal yoğunluk enerji maliyetini hesaplamak için kullanılmaktadır. Optimum akımsal yoğunluk değeri, sabit tuz konsantrasyonu ve pH'ta belirlenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda AMP içeren sentetik atıksu (50 mg/L AMP) kullanılmıştır. Tuz tipi ve konsantrasyonu, pH ve akımsal yoğunluğun elektrokimyasl oksidasyon üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Sentetik atıksuya yapılan deneysel çalışmalarda kontrol parametersi olarark KOİ, TOK, ve kalınıtı AMP giderimi baz alınmıştır. TOK ve AMP kısa sürede benzer eğilimler/trentler göstermiştir, ancak KOİ grafikleri daha net sonuçlar göstermiştir. Buna ilaveten arıtım sürecinde ve sonrasında oluşabilecek yan ürünlerin tam eleminasyonu için bu çalışmada optimum giderim koşullarının belirlenmesi için KOİ ana parametre olarak seçilmiştir.

Standar metotlarla elde edilen KOİ ve TOK sonuçları ve AMP kalıntı konsantrasyon değerlerine ilave olarak optimum koşulları (Tuz tipi ve kons., pH ve akımsal yoğunluk) belirlemek, daha kesin ve spesifik sonuçlar göstermek üzere birinci derece kinetik katsayısı k_d değerleri hesaplanmıştır.

4.1. Elektrolit Olarak NaCl ile Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada iki farklı elektrolit türü ve miktarı elektrokimyasal KOİ, TOK, ve AMP giderimi için test edilmiş (NaCl 1000-2500 mg/L ve KCl 250-1000 mg/L), diğer kontrol parametreleri ile birlikte etkileri değerlendirilmiş ve optimum giderim koşulları belirlenmiştir. Tüm sonuçlar birinci derece kinetik katsayısı k_d ile desteklenmiştir.

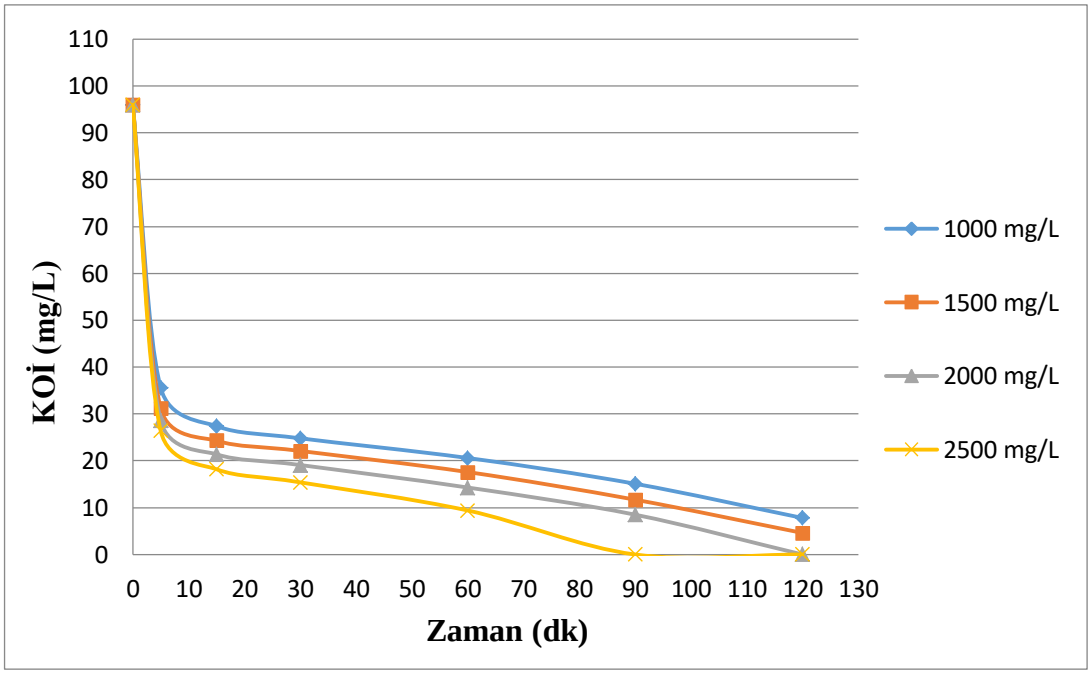
4.1.1. NaCl Tuz İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi

Tuz ilavesi elektrokimyasal proseslerde aktif ve önemli yer almaktadır çünkü tuz ilavesi suyun iletkenliğini artırır (Basiriparsa ve ark. 2014, Pillai ve Gupta 2016). Deneysel çalışmalarda Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanarak KOİ, TOC ve AMP gideriminde NaCl tuzunun etkisi 1000-2500 mg/L aralığında AMP içeren bir sentetik atıksu numunesi kullanarak test edilmiştir (Sabit pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2). Şekil 4.1'de görüldüğü üzere tuz ilavesi belirgin bir şekilde KOİ giderimini arttırmaktadır ve tuz miktarı arttıkça giderim verimliliği artmaktadır. Ayrıca yüksek tuz miktarlarında daha kısa sürede tam giderim sağlanmaktadır (Şekil 4.1). Yonar ve Sivrioğlu (2016) Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanarak tekstil atıksularından renk ve KOİ giderimi için yaptıkları çalışmada 1 g/L

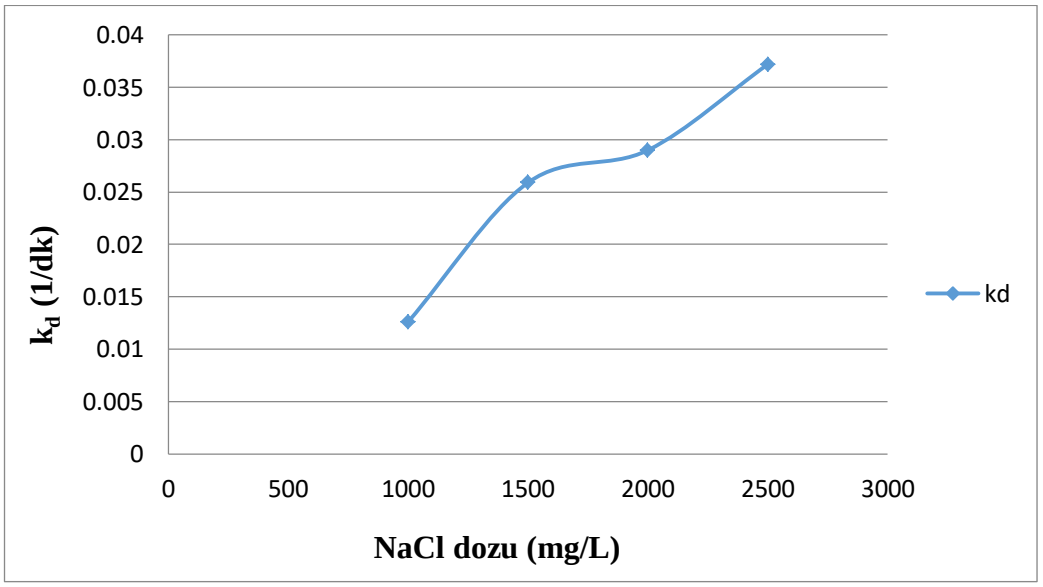
NaCl ilavesinin belirlene optimum koşullarda giderim verimini arttırdığını göstermektedir. Yüksek akımlarda Na_2SO_4 ve NaCl gibi destekleyici elektrolit ilavesi organik yükün mineralleşmesini arttırmaya ve tamamen CO_2'ye dönüşmesini sağlamaktadır (Candia-Onfray ve ark. 2018).

Körbahti ve Taşyürek'in (2015) BKE kullanarak AMP giderim çalışmalarında NaCl ilavesinin sulu çözeltide OCl^- ve HOCl reaktiflerin oluşumundan dolayı KOİ giderim verimini pozitif olarak etkilediğini belirtmiştir. Buna karşın, Comninellis ve Nerini (1995) yaptığı çalışmada anodik oksidasyon yöntem ile Ti/IrO_2 anotları kullanarak fenol ve KOİ eliminasyonunu atraştırmış ve giderim verimlerinin NaC1 konsantrasyonundan bağımsız olduğunu ve katalitik NaCl konsantrasyonlarında bile oluştuğunu belirtmiştir. Yüksek NaCl konsantrasyonu hipoklorit ve klor gazı gibi önemli oksidantlar oluşturmaktadır (Pillai ve Gupta 2016).

Tuz içeriğinin yüksek olması elektrokimyasal sistemlerde voltajı düşmesine neden olur ve enerji tüketimini düşürür. Ancak bu tuzun daha sonra geri kazanımını, işlem maliyetini, ve yaratabileceği çevresel problemleri göz önünde bulundurularak daha kısa zamanda yüksek verim vermesine rağmen 2500 mg/L NaCl yerine 2000 mg/L NaCl KOİ giderimi için optimum tuz miktarı olarak seçilmiştir. Belirlenen NaCl tuzu varlığında KOİ'nin %100 giderimi 120'nci dakikada sabit pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunlukta gerçekleşmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. NaCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2)



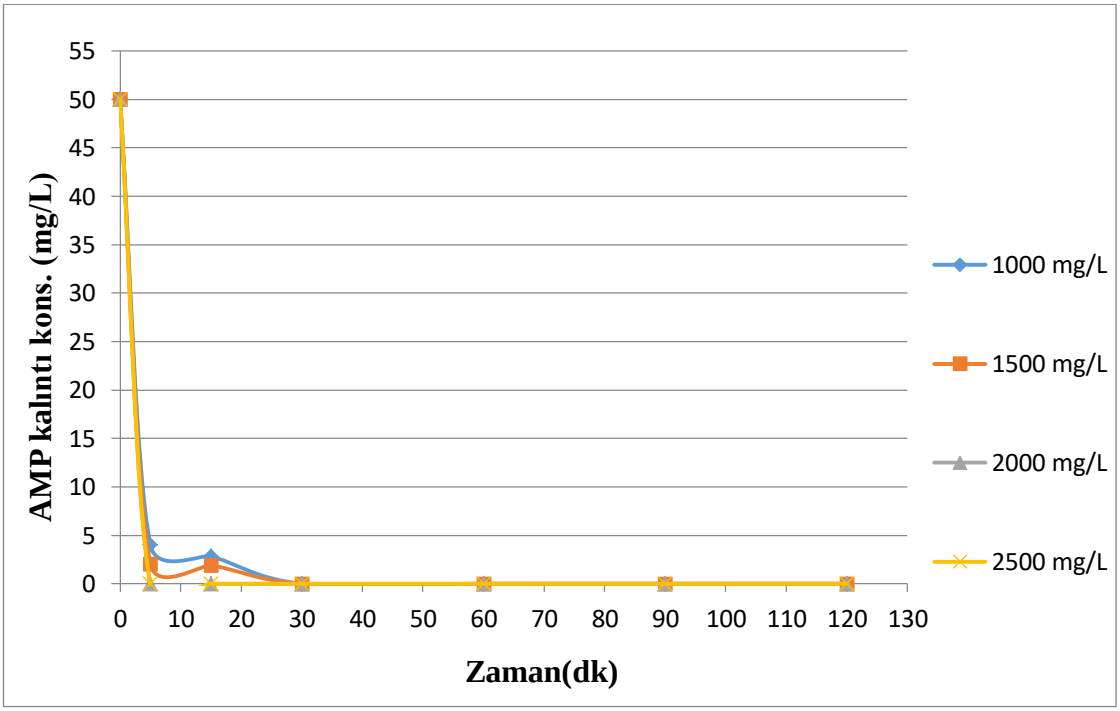
Şekil 4.2. Sentetik atıksu ile yapılan NaCl kons. optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının NaCl kons. ile değişimi

Birinci-derece kinetik katsayı grafiği incelendiğinde (Şekil 4.2) KOİ grafiğinden elde edilen sonuçları destekleyen sonuçlar görülmektedir. K_d katsayıları NaCl ilavesinin giderim verimini belirgin bir şekilde arttırdığını göstermektedir. Çizelge 4.1'de NaCl dozuna bağlı değişen birinci-derce kinetik veriler verilmiştir.

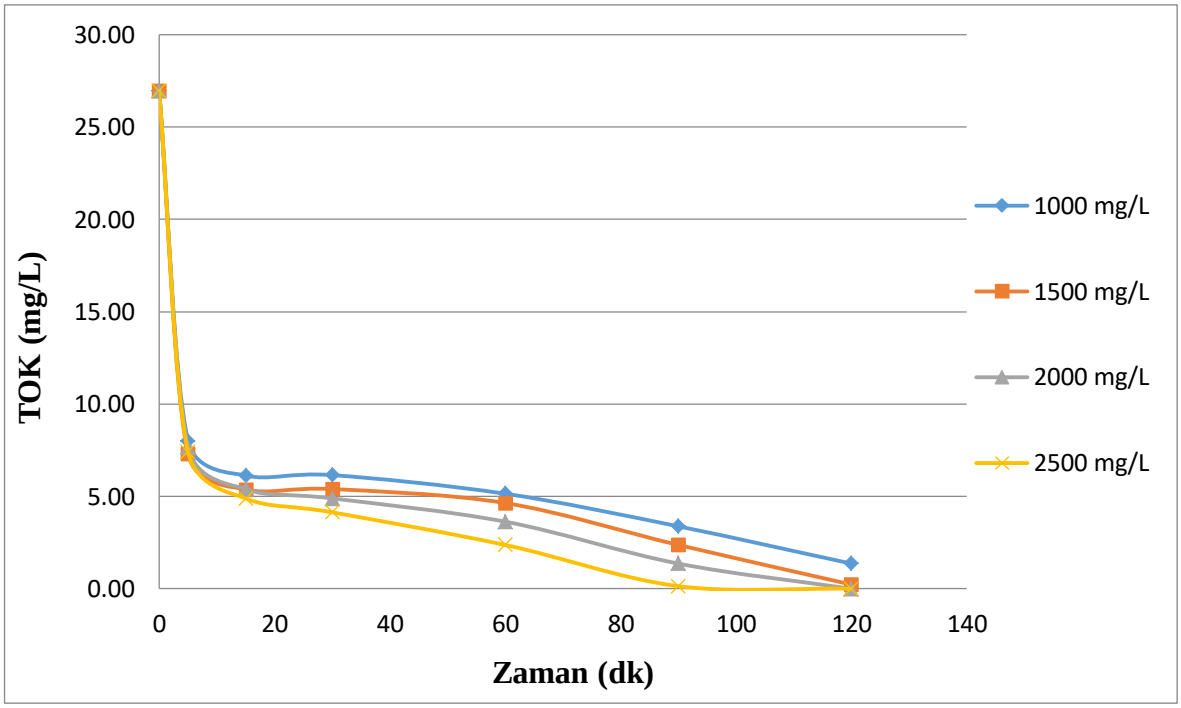
Çizelge 4.1. Elektrokimyasal oksidasyon ile NaCl dozu ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik verileri (pH 8 ve I= 50 mA/cm^2)

NaCl dozu (mg/L)	k_d (1/dk)	R^2
1000	0.0126	0.9933
1500	0.0259	0.9983
2000	0.029	0.9995
2500	0.0372	0.998

UPLC sonuçlarına göre etken madde AMP'nin %100 eleminasyonu için 30 dakika yeterli olmuştur (Şekil 4.3). Ancak TOK'un tam mineralizasyonu 120 dakikalık oksidasyon işleminden sonra gerçekleşmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. NaCl ilavesinin AMP giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2)



Şekil 4.4. NaCl ilavesinin TOK giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2)

4.1.2. pH'ın Etkisi

Elektrokimyasal proseslerde pH değişikliği önemli bir rol oynamaktadır. Asidik ve bazik pH aralıklarında organiklerin eleminasyonu teorik olarak desteklemektedir. Asidik şartlarda anot yüzeyinde hidroksil radikalleri (HCO_3^- ve CO_3^-) oluşmaktadır ve bu radikaller organic kirleticilerin giderimini sağlamaktadır. Alkali şartlarda ise oluşan klor gazı ve hipoklorit iyonu çözeltideki organiklerin eleminasyonunu sağlamaktadır (Li ve ark. 2001, Deng ve Englehardt 2007).

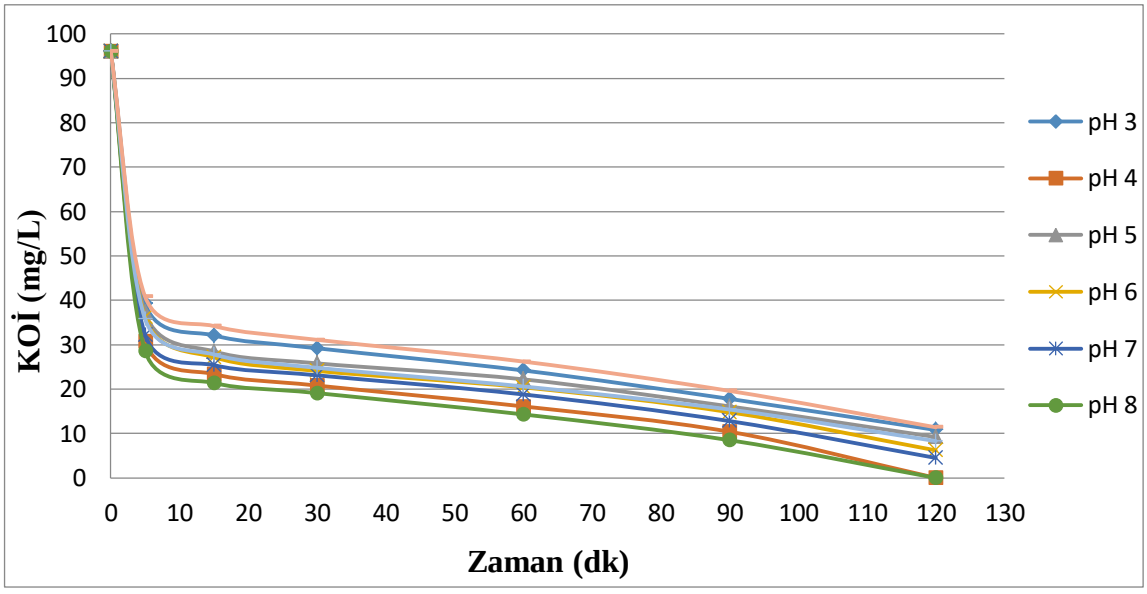
Bu çalışmada pH'ın etkisi 3-10 aralığında test edilmiştir (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2). Asidik şartlarda, pH 3, 5, 6, ve 7'de KOİ yakın değerler vermiş ve 120 dakikalık oksidasyon işleminden sonra bile tamamen giderimi sağlanmamıştır, sadece düşük KOİ konsantrasyonlar elde edilmiştir. pH 3, 5, 6, ve 7'deki giderim verimlilikleri sırasıyla %89, %90, %93, ve %95 olarak hesaplanmıştır.

Bande ve ark. (2008) atık suyun 6,65'lik natural pH değerinden düşürülmesinin, yağ giderim verimliliğini arttırdığını ve pH 4,72'de 40 dakikalık elektrokimyasal işlemden sonra %91,46 yağ uzaklaştırma verimi elde ettiğini bildirmiştir. Asidik şartlara benzer

şekilde pH 9 ve 10'da KOİ'nin tamamen giderimi iki saatlik anodik oksidasyon işlemi sonunda gerçekleşmemiştir. pH 9'da %91 ve pH 10'da %88 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. En iyi giderim verimi pH 4 ve 8'de elde edilmiştir. Bu pH'larda 120 dakikalık bir işlem sonunda sırasıyla %100 ve %99,8 KOİ eleminasyonu ve TOK mineralizasyonu sağlanmıştır (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).

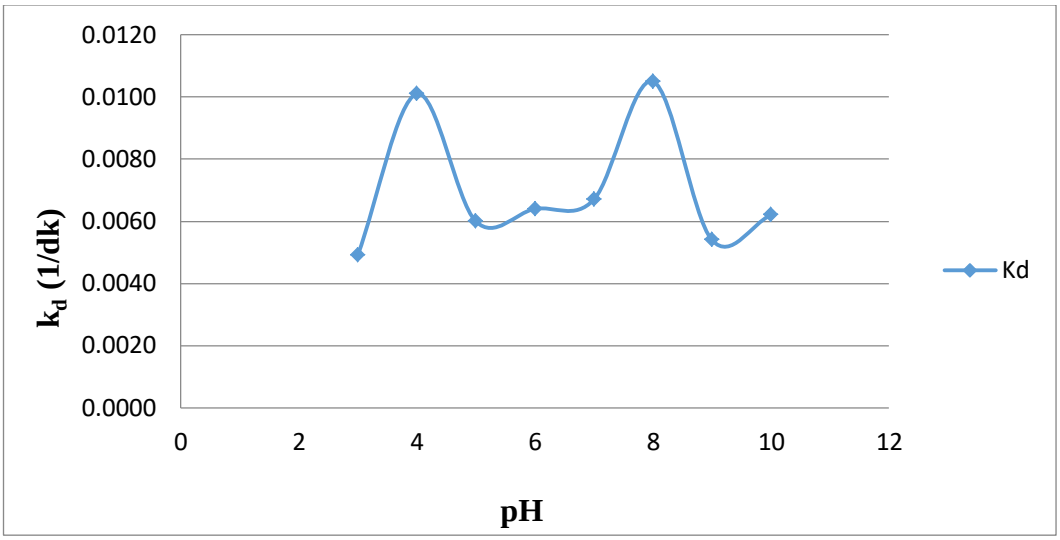
Wei ve ark. (2010) Ti/Sb0.10Sn0.90O_2 anotları kullanarak ağır petrol rafineri atık suyunun elektrokimyasal ön arıtımını işlemi üzerinde çalışmalar yaparak nötr veya asidik çözeltilerde daha yüksek KOİ giderim verimi elde etmiştir. Yazarlar, asidik çözeltiler anotlarda organik kirleticilerin hem doğrudan hem de dolaylı oksidasyonu için genel akım verimliliğini arttırmak amacıyla oksijen oluşumunu kolayca kontrol ettiği sonucuna varmıştır.

H_2O'nun katodik indirgenmesi pH'ı ve ayrıca atıkta bulunan türlerin asit-baz dengesini arttırır ve H_2O'nun otoprotolizi pH kütlesini önemli ölçüde etkileyebilir (Canizares ve ark. 2007, 2008). Ancak bu çalışmada pH ayarlaması için ekstra işletme ve kimyasal (HCl) maliyetinden kaçınmak için sentetik atıksuyun kendi pH'ı (pH 8,1) optimum pH olarak seçilmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).



Şekil 4.5. pH değişiminin KOİ giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

K_d katsayıları ile pH değişimi gözlendiğinde, pH değişiminin KOİ giderim verimi üzerinde belirgin bir etki göstermemiştir (Şekil 4.6). Ayrıca pH değişimi ile elde edilen birinci-derece kinetic verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



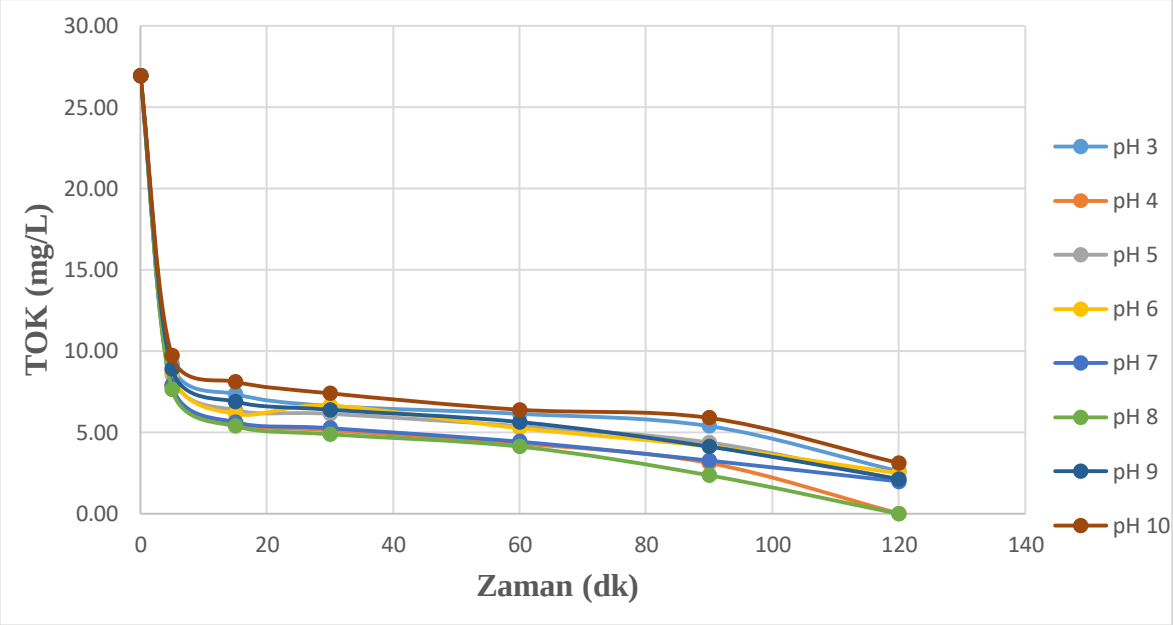
Şekil 4.6. Sentetik atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının pH ile değişimi

Çizelge 4.2. Elektrokimyasal oksidasyon ile pH ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (NaCl kons. 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

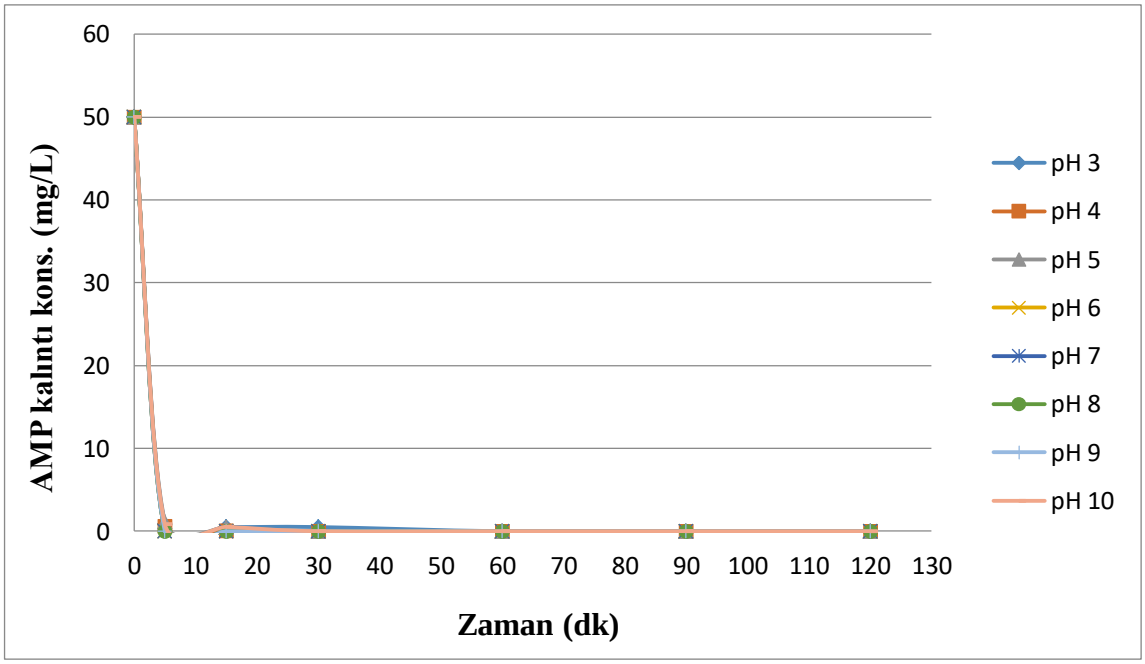
pH	k_d (1/dk)	R^2
3	0.0049	0.9962
4	0.0101	0.9958
5	0.006	0.9966
6	0.0064	0.9958
7	0.0067	0.9958
8	0.0105	0.9973
9	0.0054	0.9966
10	0.0062	0.9957

Şekil 4.5 ve Şekil 4.7'de görüleceği gibi TOK sonuçları KOİ'ye yakın zamanlarda tamamen giderilmiş ve tam mineralizasyon gerçekleşmiştir

pH 8,1'de Etken madde AMP giderimi KOİ'ye göre çok daha kısa bir sürede gerçekleşmiştir (5'inci dakikada %100 AMP giderimi elde edilmiştir) (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. pH değişiminin TOK giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)



Şekil 4.8. pH değişiminin AMP giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

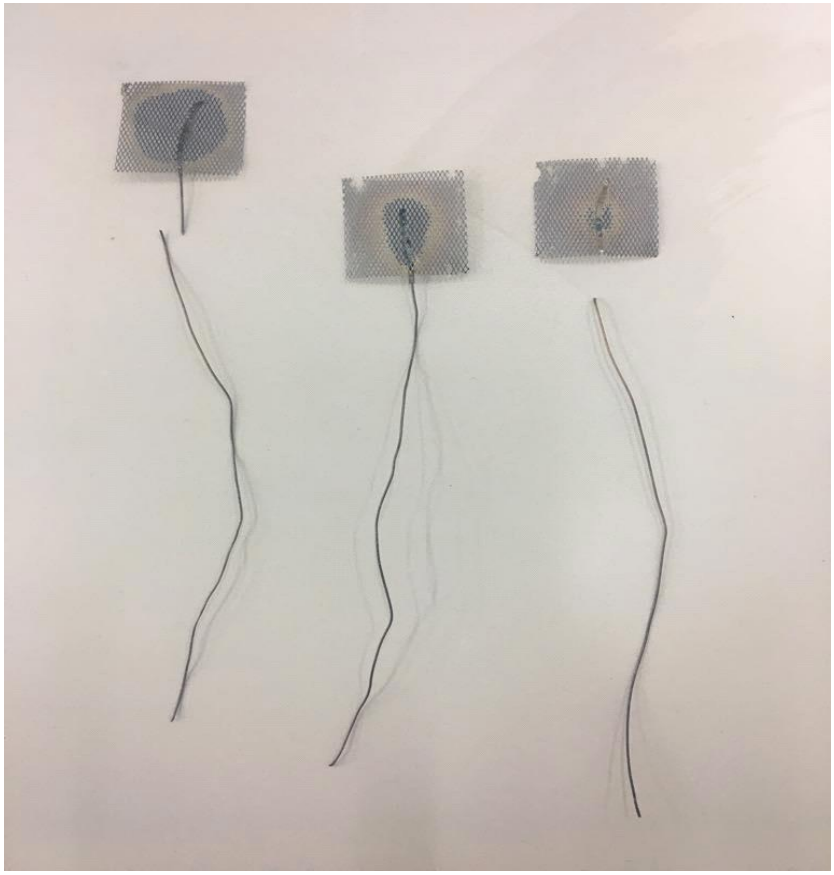
4.1.3. Akımsal Yoğunluğun Etkisi

Akımsal yoğunluk elektrokimyasal proseslerde reaksiyon oranı kontrolü için önemli bir parametredir (Deng ve Englehardt 2007). Bir çok yazar ve araştırmacı çeşitli organik bileşiklerin elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmıştır ve artan akım yoğunluğunun organik bileşiklerin ve KOİ giderimini ve enerji tüketimini arttırdığını bildirmiştir (Bellagamba ve ark. 2002, Weiss ve ark. 2006, 2008, Louhichi ve ark. 2008, Panizza ve ark. 2005, González ve ark. 2011).

Bu çalışmada anodik oksidasyon prosesinde akımsal yoğunluğun KOİ, TOK, ve AMP giderimi üzerindeki etkisini belirlemek için sırasıyla sentetik atıksu numunesine 10, 25, 50 ve 75 mA/cm^2 değerleinde akım uygulanaerak test edilmiştir (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1).

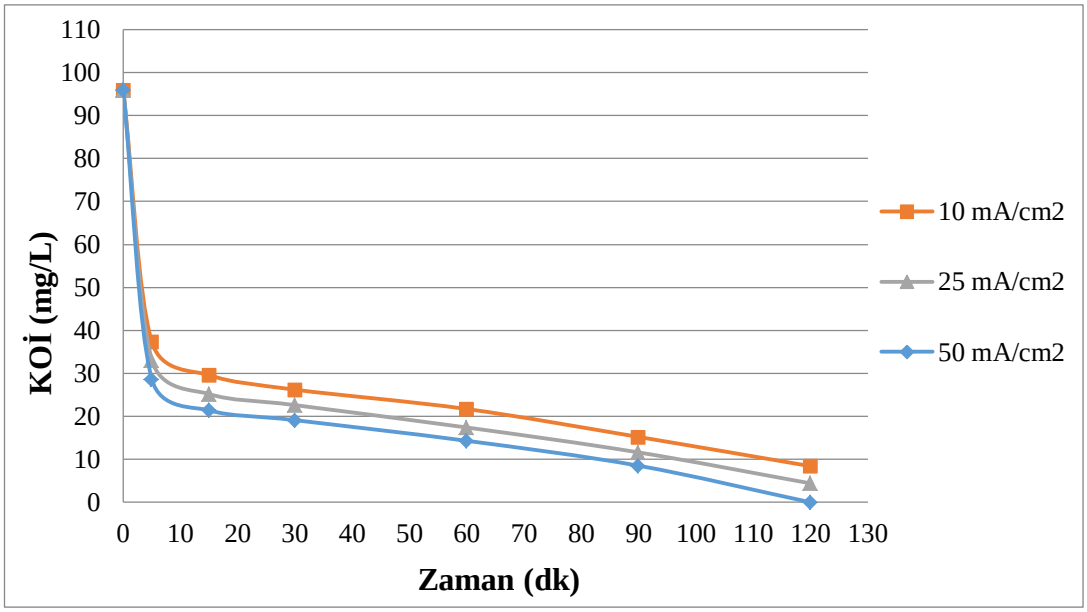
Xu ve ark. 2016 KOİ ve renk giderimi için yaptıkları çalışmada akımsal yoğunluk artıkkça giderim verimini arttığını belirtmiştir. Bu olayın ana nedeni yüksek akımsal yoğunluk değerlerinde aktif oksitleyici maddelerin üretiminin artmasıdır. Deneysel

çalışmalarda 75 mA/cm^2 ve üzeri akımsal yoğunlukta anot yanması ve kopması gerçekleştiği için 50 mA/cm^2 akımdan yüksek bir değerde çalışılmamıştır (Şekil 4.9).

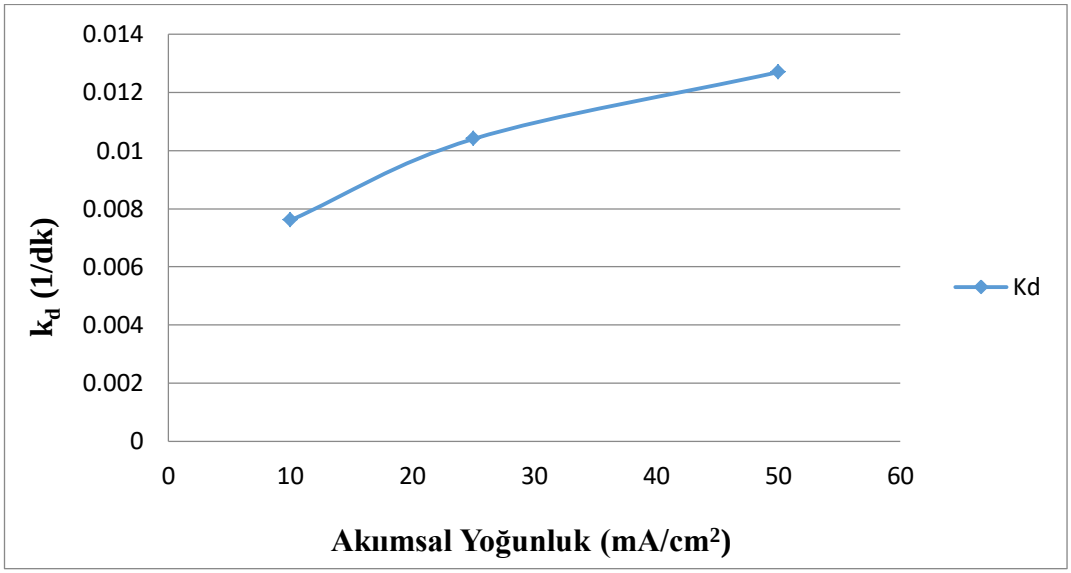


Şekil 4.9. Deneysel çalışmalarda 75 mA/cm^2 ve üzeri akım uygulandıktan sonra anotlardaki yanma ve kopmayı göstermektedir (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)

Şekil 4.10'da 10 ve 25 mA/cm^2'lik akımsal yoğunlukta 120 dakikalık bir elektrokimyasal arıtım sürecici KOİ'yin tamamem eleminasyonu için yeterli olmadığını göstermektedir. Akımsal yoğunluk 10 ve 25 mA/cm^2 için sırasıyla %91 ve %95 verim elde edilmiştir. KOİ'nin %100 giderimi 50 mA/cm^2 de görülmüş olup KOİ ve diğer giderim parametreleri için optimum akımsal yoğunluk değeri olarak seçilmiştir (Sabit NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1'de) (Şekil 4.10). 50 mA/cm^2 optimum akımsal yoğunluk değeri birinci derece kinetik katsayısı k_d ile desteklenmiştir (Şekil 4.11). Çizelge 4.3'te farklı akımsal yoğunluk değerlerinden elde edilen birinci-derece kinetic verileri verilmiştir.



Şekil 4.10. Akımsal yoğunluğun KOİ giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)

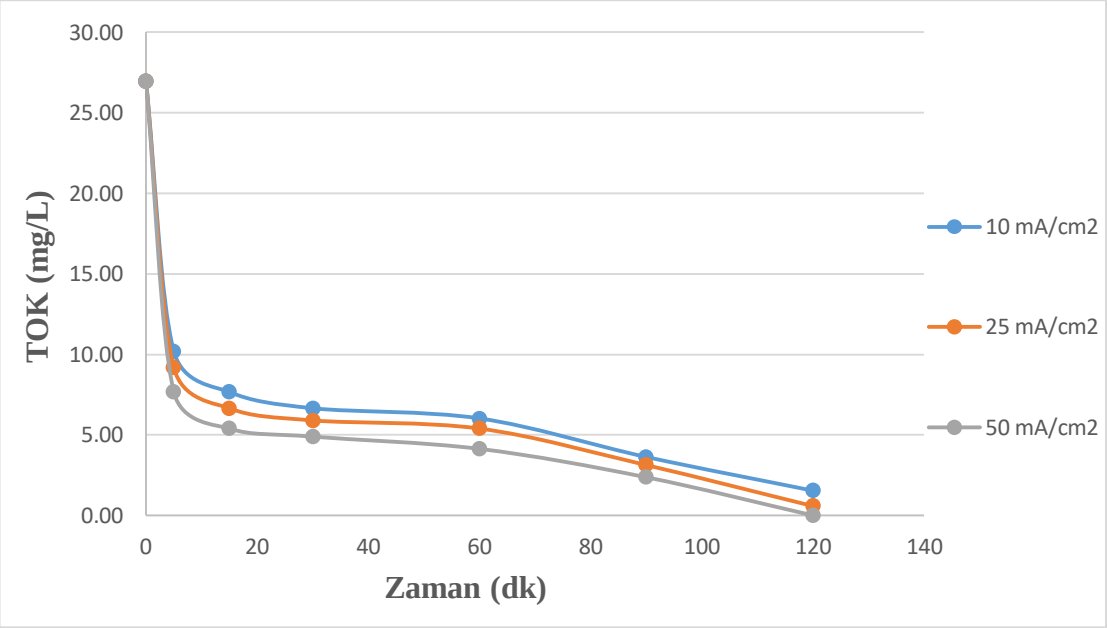


Şekil 4.11. Sentetik atıksu ile yapılan akımsal yoğunluk optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının akımsal yoğunluk ile değişimi

Çizelge 4.5. Elektrokimyasal oksidasyon ile akımsal yoğunluk ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (NaCl kons. 2000 mg/L ve pH 8)

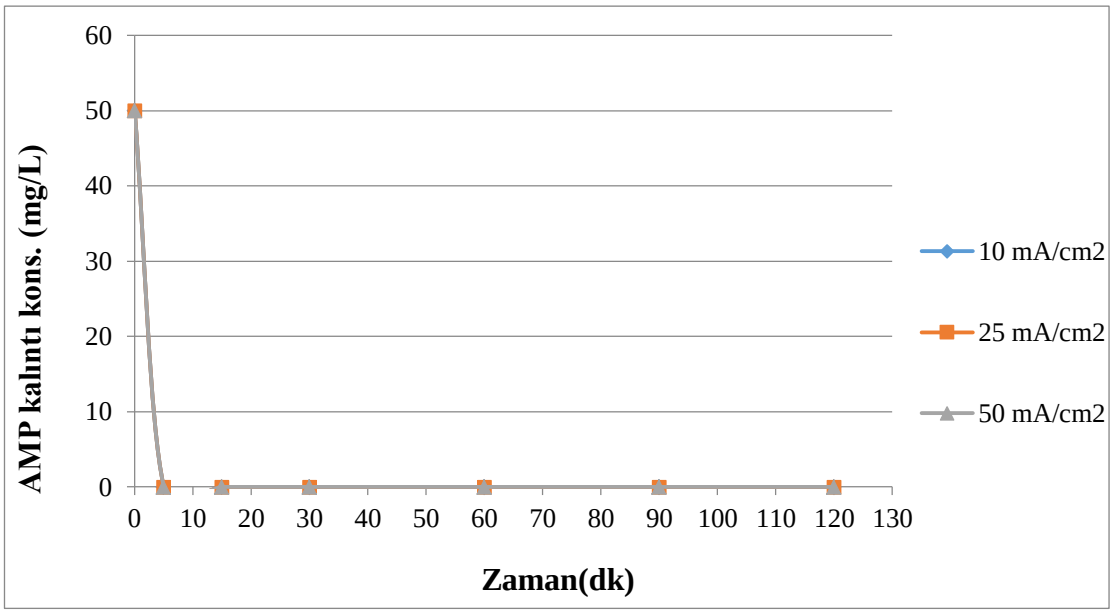
Akımsal yoğunluk (mA/cm^2)	k_d (1/dk)	R^2
10	0.0076	0.9966
25	0.0104	0.9967
50	0.0127	0.9973

TOK'un 120 dakikalık elektrokimyasal işlemden sonra %100 giderimi 25 ve 50 mA/cm^2 de sağlanmaktadır (Şekil 4.12) ancak bu çalışmanın ana hedefi atıksudaki organik ve inorganik bileşikleri gidermek olduğu için KOİ ana parametre olarak belirlenmiştir ve 50 mA/cm^2 optimum akımsal yoğunluk olarak seçilmiştir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Akımsa yoğunluğun TOK giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)

Etken madde AMP'nin %100 giderimi ilk 5 dakikada 10, 25, ve 50 mA/cm^2 de gerçekleşmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Akımsal yoğunluğun AMP giderimine etkisi (NaCl kons.: 2000 mg/L ve pH 8,1)

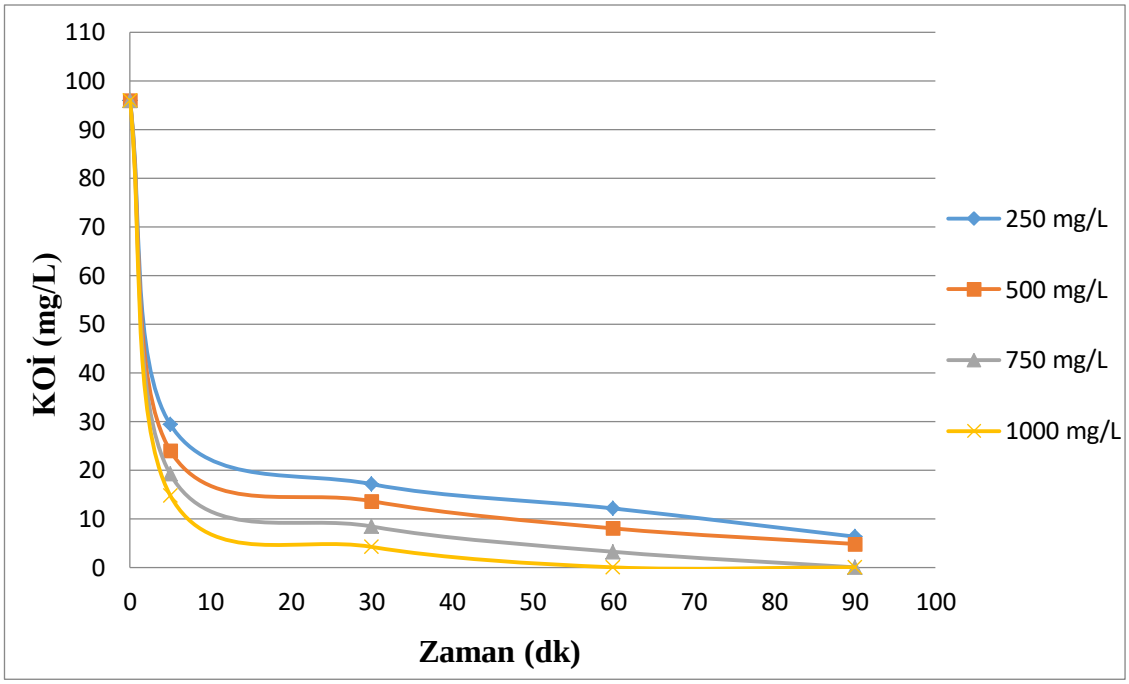
4.2. Elektrolit Olarak KCl ile Yapılan Çalışmalar

Farklı tuz türlerinin elektrokimyasal oksidasyon üzerindeki etkilerini belirlemek için NaCl tuzuna ilaveten KCl tuzu ile de giderim çalışmaları yapılmıştır. KOİ, TOK ve AMP giderimi için KCl tuzu 250-1000 mg/L konsantrasyon aralıklarında denenmiştir. Bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyon yönteminde KCl tuzu çok verimli sonuçlar vermiştir ve yapılan literatür araştırmalarında KCl tuzunun elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinde kullanımının çok kısıtlı olduğu görülmüştür.

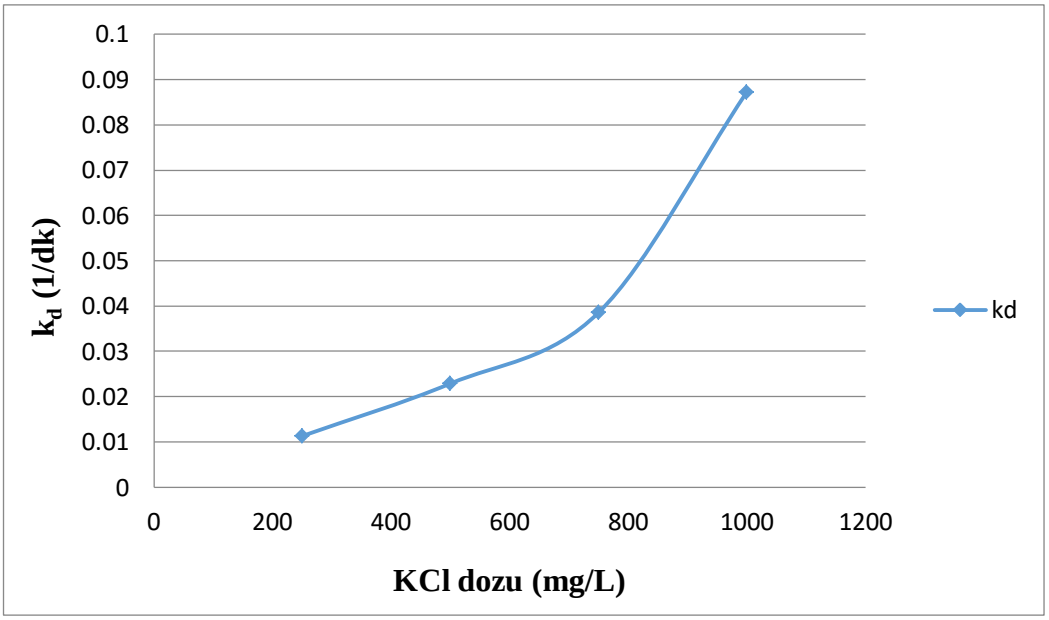
4.2.1. KCl Tuz İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi

Bu çalışmada NaCl tuzuna ilaveten KCl tuzunda da elektrokimyasal arıtım yapılmıştır. NaCl tuzunda yürütülen deneysel çalışma prosedürüne benzer şekilde KCl tuzunun etkisi sabit pH, akımsal yoğunluk'ta test edilmiştir. KCl tuzunu etkisi sırasıyla 250, 500, 750, ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında ilave edilmiştir (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2). Şekil 4.14'te görüldügü üzere tuz miktarı arttıkça KOİ giderim verimliliği artmaktadır.

KOİ giderim verimliliği 90'ıncı dakikada 250 ve 500 mg/L KCl için sırasıyla %93 ve %95 olarak hesaplanmıştır. Ancak %100 KOİ giderim 750 mg/L KCl tuzunda 90'ıncı dakikada ve 1000 mg/L KCl tuzunda 60 dakikada gerçekleşmiştir. KCl tuzunun nispeten yüksek maliyetinden dolayı 1000 mg/L KCl yerine 750 mg/L KCl optimum tuz konsantrasyonu olarak seçilmiştir. Şekil 4.15 ve Çizelge 4.4'te KCl dozuna bağlı birinci-derece kinetik derğerler verilmiştir.



Şekil 4.14. KCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2)

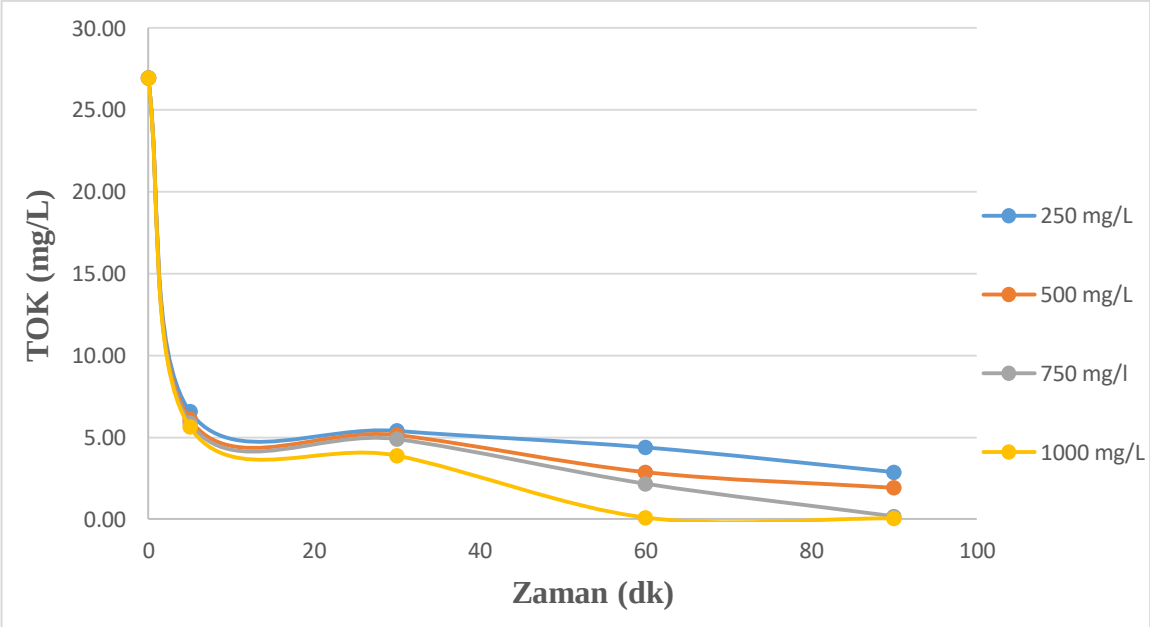


Şekil 4.15. Sentetik atıksu ile yapılan KCl kons. optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının NaCl kons. ile değişimi

Çizelge 4.6. Elektrokimyasal oksidasyon ile KCl dozu ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (pH 8 ve I= 50 mA/cm^2)

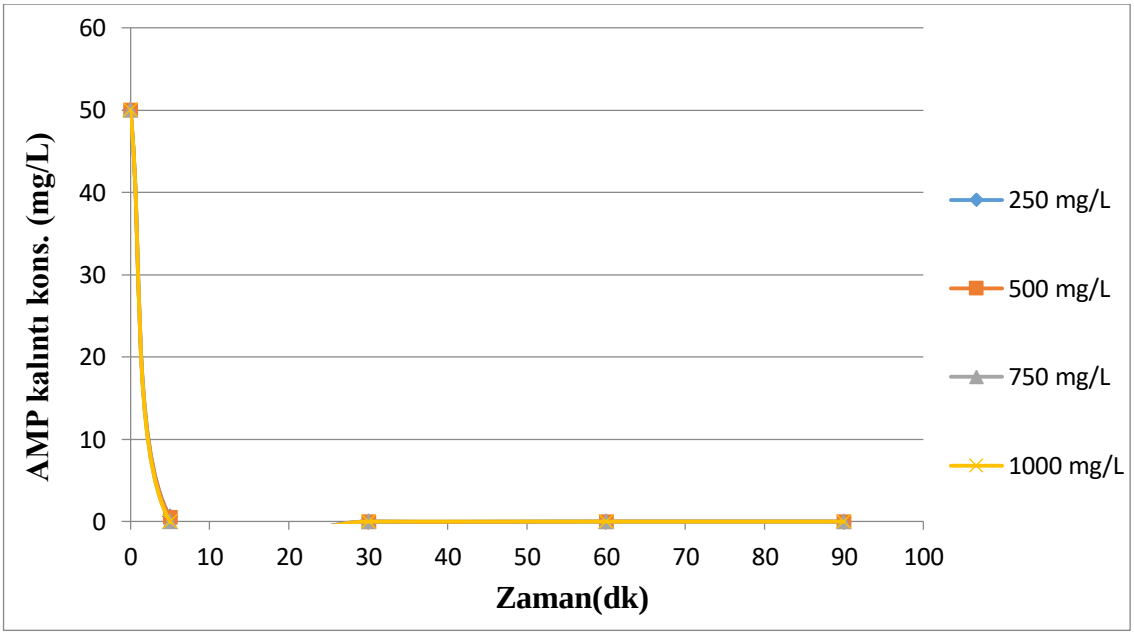
KCl dozu (mg/L)	k_d (1/dk)	R^2
250	0.0113	0.9882
500	0.0229	0.9889
750	0.0386	0.9888
1000	0.0873	0.9996

Şekil 4.16'da TOK KOİ'ye yakın sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir. TOK'un %100 giderimi 750 ve 1000 mg/L KCL'de sırasıyla 60 ve 90 dakikada gerçekleşmiştir.



Şekil 4.16. KCl ilavesinin TOK giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2)

KCl varlığında ≤ %98 AMP giderimi 250 ve 500 mg/L KCl konsantrasyonunda 5 dakikada ulaşılmıştır. Ancak 750 ve 1000 mg/L KCl konsantrasyonunda ilk 5 dakikalık bir arıtım sonrası %100 giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. KCl ilavesinin AMP giderimine etkisi (pH 8,1 ve I= 50 mA/cm^2)

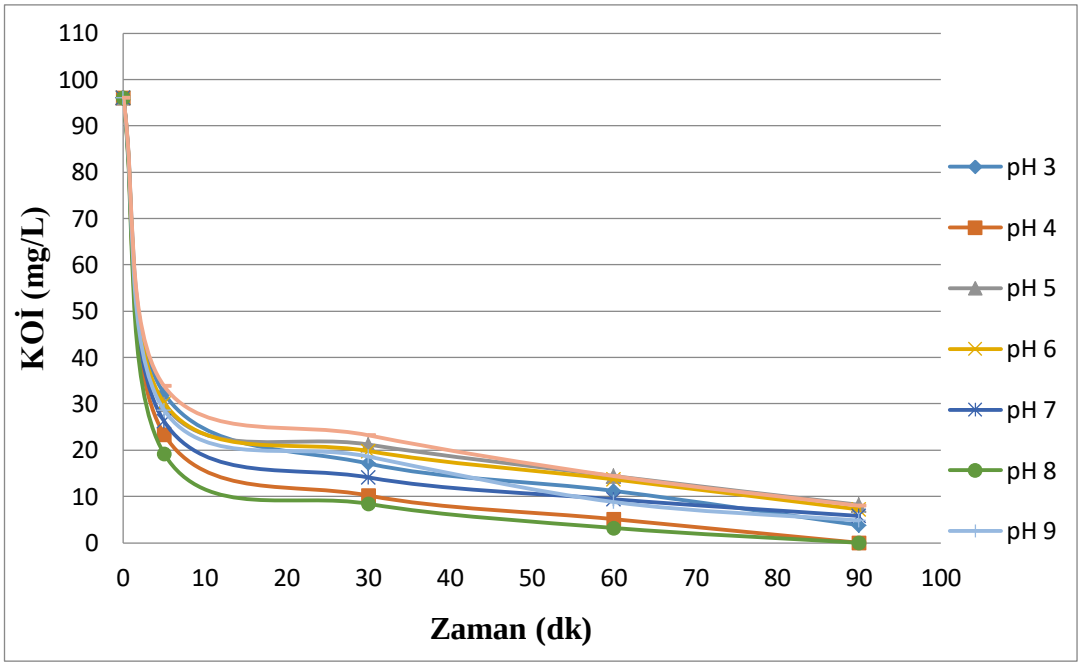
4.2.2. pH'ın Etkisi

Bu alanda bir çok araştırmacı farklı anotlar kullanarak pH değişiminin değişik türlerdeki organik kirleticilerin giderimi üzerindeki etkisini araştırmıştır (Lin ve ark. 2013, Borras ve ark. 2010, Yoshihara ve Murugananthan 2009, Samet ve ark. 2006). Su oksidasyon prosesinde anotta yüksek proton oluşumu ve yerel asidik pH oluşumuna yol açarken; su redoks prosesinde katotta hydroksil ion oluşumuna ve yerel alkalin pH oluşumuna yol açmaktadır (Canizares ve ark. 2007, 2008).

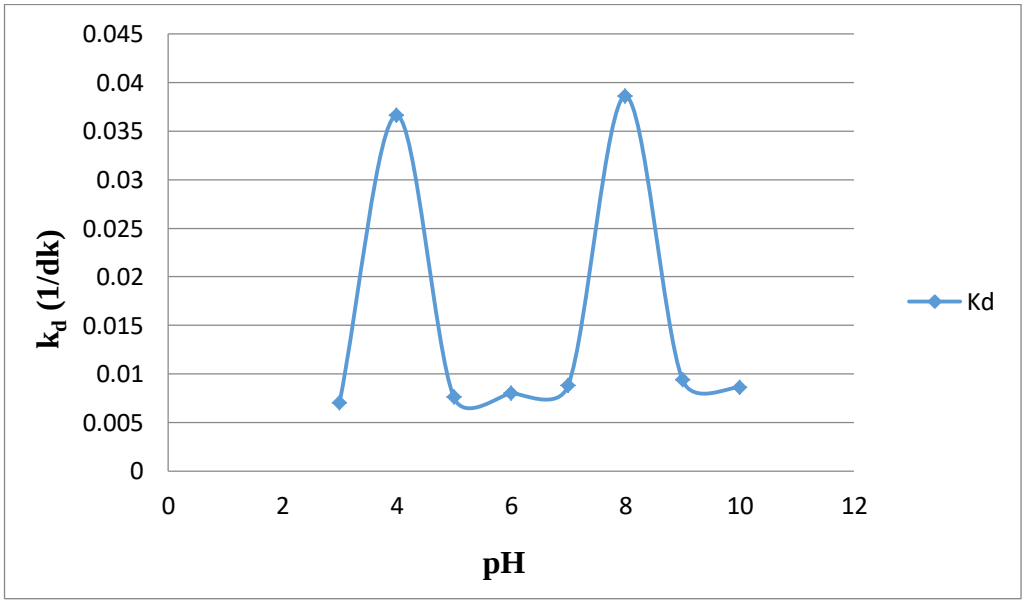
Deneysel çalışmalarda pH'ın KOİ, TOK ve AMP giderimi üzerindeki etkisini belirlemek için pH 3-10 arasında KCl tuzu ilave ederek denenmiştir (KCl kons.: 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2). Elde edilen sonuçlara göre pH değişimi giderim verimi üzerinde belirgin bir etki göstermemiştir. En iyi verim pH 4'te ve sentetik atıksuyun kendi pH'ında (pH 8.1'de) elde eilmiştir (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). pH ayarlama ve kimyasal ilave maliyetinden kaçınmak için deneysel çalışmalar sentetik atıksuyun kendi pH'ında (pH 8.1'de) yürütülmüştür.

Xu ve ark. 2016 yaptıkları çalışmada Ti/SnO_2-Sb anotları kullanarak pH'ın Acid Red 73 giderimi üzerinde belirgin bir etki göstermediğini belirtmiştir ve başlangıç pH 8,03 iken anodik oksidasyon sonrası aniden düşmüştür. Ayrıca pH değişimine bağlı birinci-derece kinetik değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Daha önce de belirttildiği gibi bu çalışmada gerçek hastane ve ilaç endüstri atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtılmasında pH'ın etkisi literatürde limitli ve açıkça belirtilmemiştir.



Şekil 4.18. pH değişiminin KOİ giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

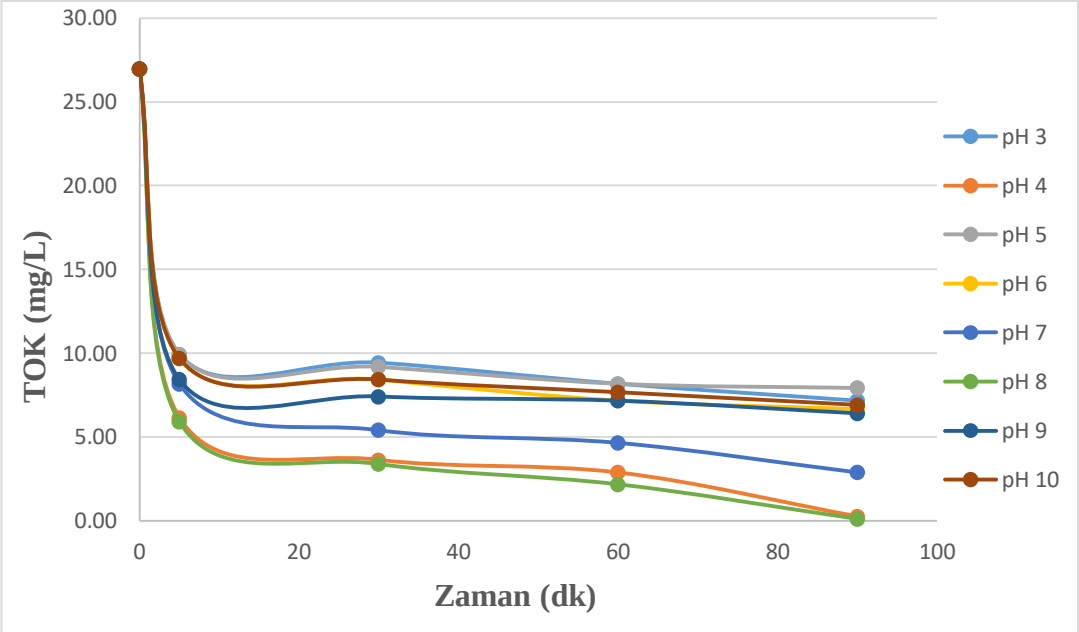


Şekil 4.19. Sentetik atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının pH ile değişimi

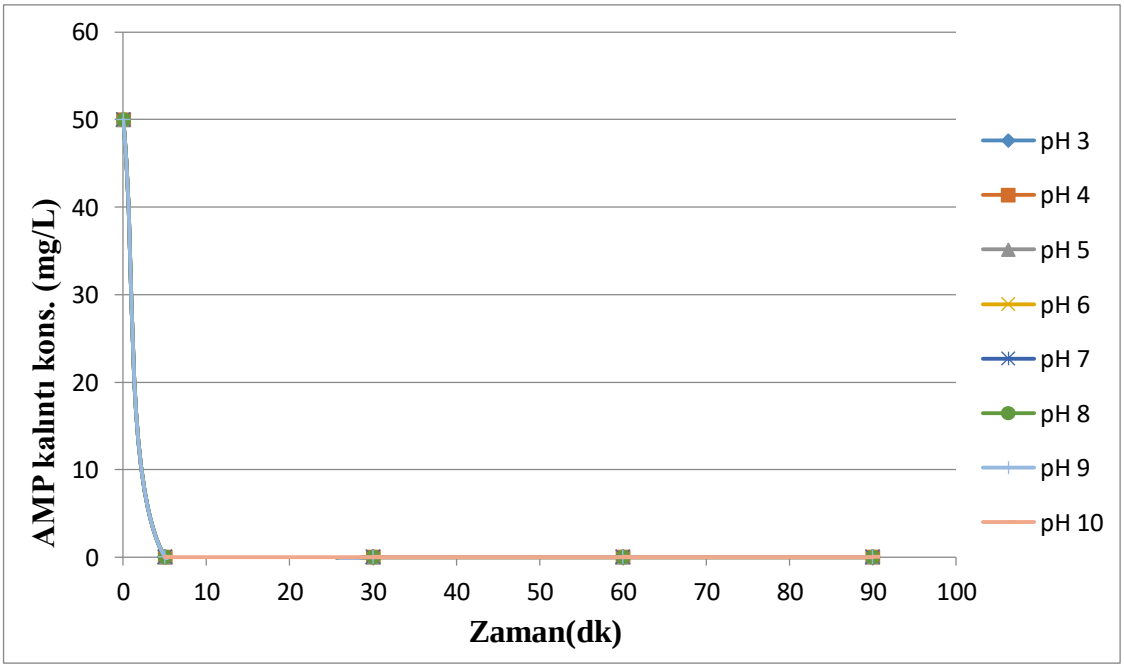
Çizelge 4.7. Elektrokimyasal oksidasyon ile pH ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (KCl kons. 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

pH	**k_d (1/dk)**	**R^2**
3	0.007	0.9881
4	0.0366	0.9889
5	0.0076	0.9887
6	0.008	0.988
7	0.0088	0.9881
8	0.0386	0.9888
9	0.0094	0.9882
10	0.0086	0.9885

KOİ'ye benzer şekilde en iyi TOK giderim verimi pH 4 ve pH 8.1'de elde edilmiştir (Şekil 4.20). pH 4 ve pH 8.1 için 90 dakikalık arıtım sonrası TOK giderim verimleri sırasıyla %99,5 ve %99,8 olarak hesaplanmıştır. Ancak Şekil 4.21'de gösterildiği üzere etken madde AMP, KOİ ve TOK'a göre pH 4 ve pH 8.1'de çok daha kısa bir zamanda tükenmiştir (5 dakika).



Şekil 4.20. pH değişiminin TOK giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

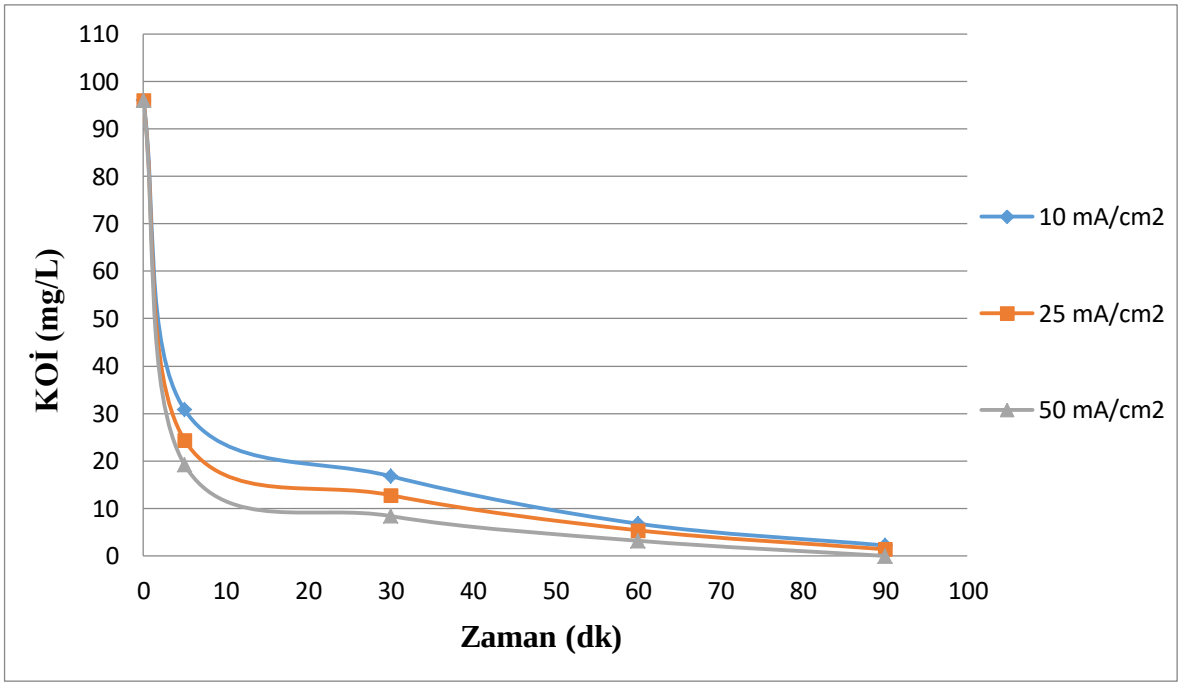


Şekil 4.21. pH değişiminin AMP giderimine etkisi (KCl kons. 750 mg/L ve I= 50 mA/cm^2)

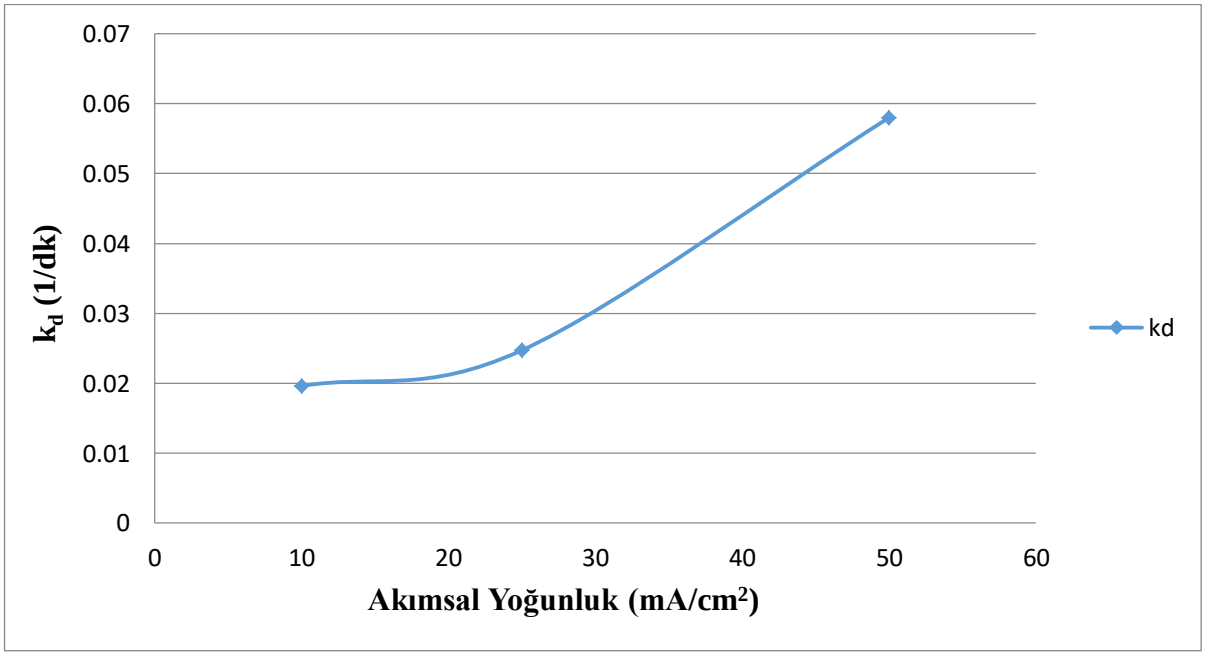
4.2.3. Akımsal Yoğunluğun Etkisi

Bu çalışmada farklı değerlerdeki akımsal yoğunluğun KOİ, TOK ve AMP giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (sabit KCl dozu ve pH). Sentetik atıksuda akımsal yoğunluk sırasıyla 10, 25, 50 ve 75 mA/cm^2 değerlerinde denenmiştir (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8.1). Literatürde daha önce de belirtildiği gibi 75 mA/cm^2 ve üzeri akımsal yoğunluk değerlerinde anotta yanma ve kopma meydana geldiği için 50 mA/cm2 de yüksek bir değerde çalışmaya devem edilmemiştir (Şekil 4.9). Akımsal yoğunluğundaki artış, Sn/Sb/Ni-Ti anotta OH radikalleri ve reaksiyon ortamında HOCl/OCl$^-$ oksitleyici reaktifler üreterek proses verimliliğini arttırmaktadır. Akımsal yoğunluğunun arttırılması elektrokimyasal proses verimliliğini arttırsa da, uygulanan akımın çoğu çok yüksek hücre voltajlarında gaz oluşumu ve yan reaksiyonlar tarafından tüketilmektedir (Shen ve ark. 2006).

KOİ eleminasyonu için deneysel çalışmalardan elde edilen KOİ giderim ve birinci-derece kinetik grafikleri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te gösterilmiştir. KOİ giderim 90 dakikalık anodik oksidasyon sonrası verimi 10, 25 ve 50 mA/cm^2 için sırasıyla %97,7 %98,5 ve %100 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak 50 mA/cm2 optimum akımsal yoğunluk olarak seçilmiştir. Çizelge 4.6'da akımsal akımsal yoğunluğa bağlı birinci-derece kinetik değerler verilmiştir.



Şekil 4.22. Akımsal yoğunluğun KOİ giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1)



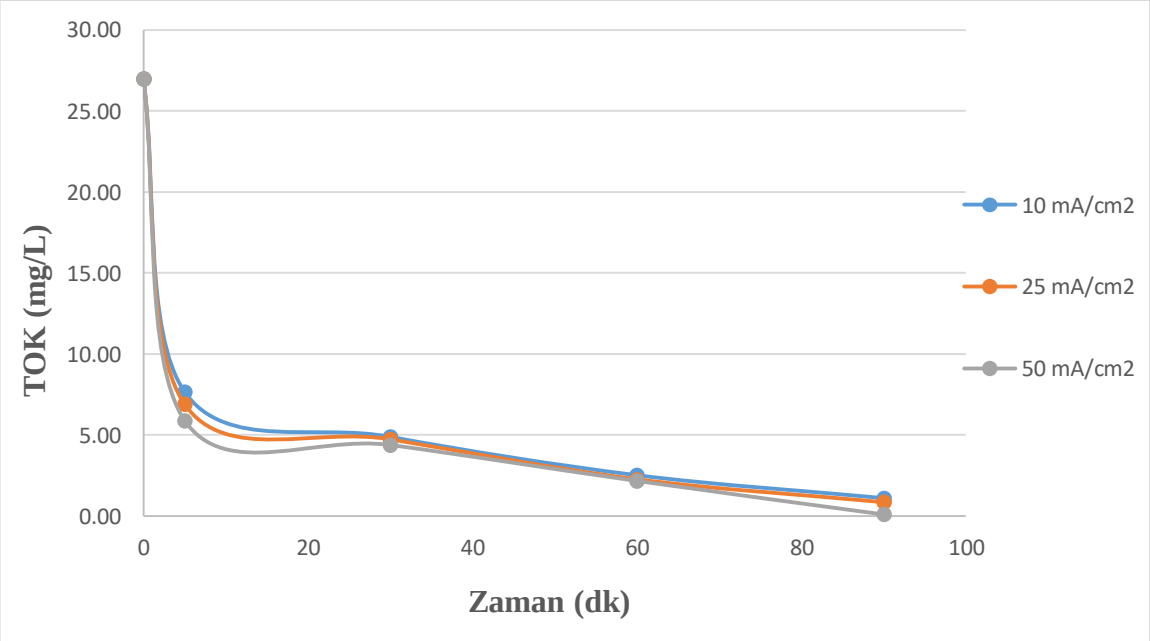
Şekil 4.23. Sentetik atıksu ile yapılan akımsal yoğunluk optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d katsayılarının akımsal yoğunluk ile değişimi

Çizelge 4.8. Elektrokimyasal oksidasyon ile akımsal yoğunluk ptimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derce kinetik veriler ve KOİ giderim verileri (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1)

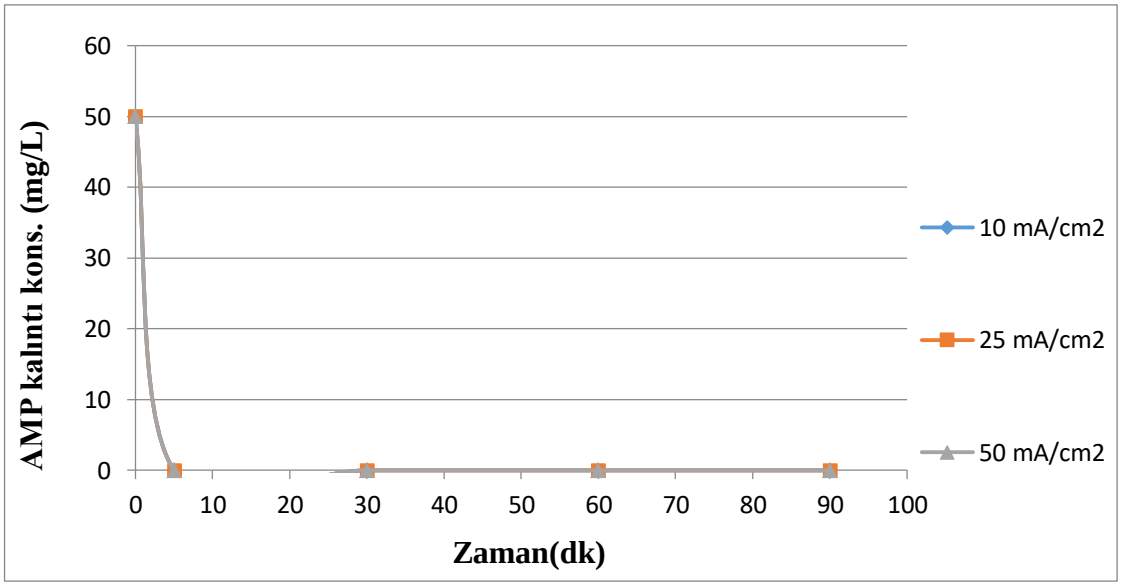
Akımsal Yoğunluk (mA/cm^2)	k_d (1/dk)	R^2
10	0.0096	0.9884
25	0.012	0.9882
50	0.0386	0.9888

25 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunlukta TOK için < %98 giderim verimine 90 dakikada ulaşılmıştır. Şekil 4.24'te TOK giderim trentleri gösterilmektedir.

KOİ ve TOK'a karşın AMP kalıntı konsantrasyonu ilk 5 dakikada 10, 25 ve 50 mA/cm^2 tükenmiştir (Şekil 4.25).



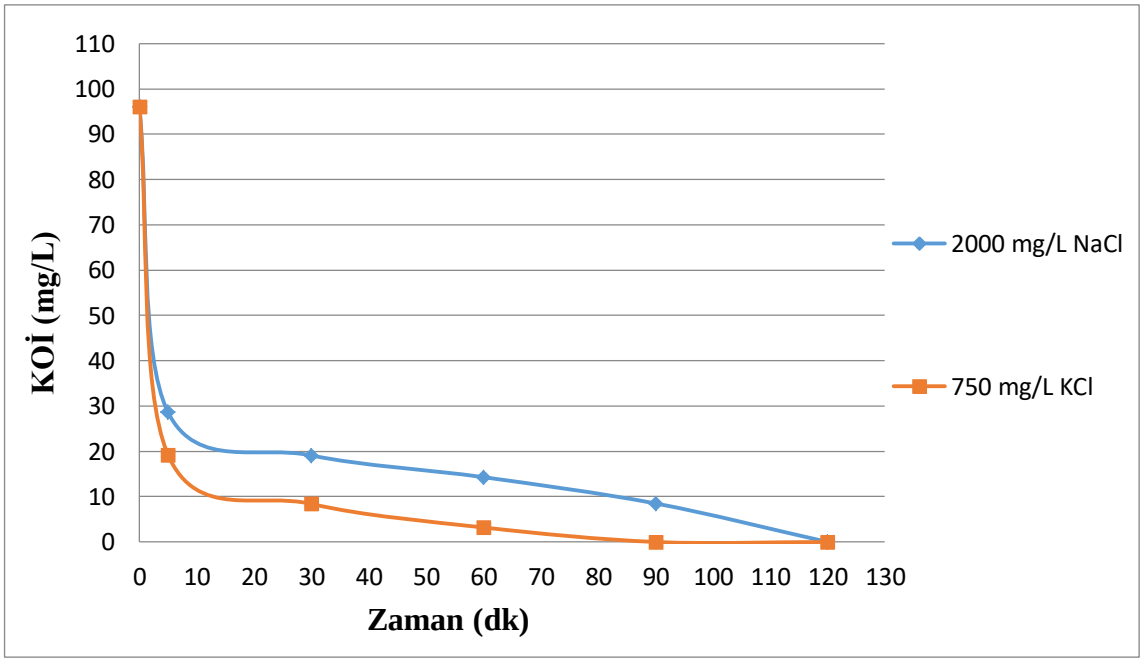
Şekil 4.24. Akımsa yoğunluğun TOK giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1)



Şekil 4.25. Akımsal yoğunluğun AMP giderimine etkisi (KCl kons.: 750 mg/L ve pH 8,1)

4.3. Anodik Oksidasyon Yönteminde Kullanılan NaCl ve KCl Tuzunun Arıtım Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.26'da NaCl ve KaCl tuzunun değerleri karşılaştırılmış ve KCl tuzunun KOİ giderimi üzerindeki verimliliğinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 750 mg/L KCl tuzunda 90 ve 120 dakikalık bir arıtım sonunda sırasıyla %97 ve %100 KOİ giderimi elde edilmiştir (pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunluk). Ancak 2000 mg/L NaCl tuzunda 90 ve 120 dakikalık arıtım sonunda sırasıyla %91 ve %100 KOİ giderimi elde edilmiştir (pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunluk). KCl tuzunu maliyeti NaCl tuzuna göre nispeten daha yüksek olmasına rağmen KCl tuzunun daha az konsantrasyonda kullanımı, kısa arıtım süresi ve bunun sonucunda anotun daha uzun süre kullanımı (anot ömrünü uzatması) ve daha az enerji tüketimi bu çalışmada KCl tuzunun tercih edilme sebeplerindendeir.



Şekil 4.26. KCL ve NaCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (pH 8 ve I= 50 mA/cm^2)

5. SONUÇ

Bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinden biri olan anodik oksidasyon yöntemi ile AMP giderimi araştırılmıştır. Son zamanlarda bir çok araştırmacı tarafından ilgi görmekte olan nikel ve antimon kalay oksit kaplı anotlar anodik matreyal olarak seçilmiştir. Sn/Sb/Ni-Ti anotları 500:8:1 oranında piroliz yöntemiyle kaplanmıştır. Daha önce Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile ozon üretimi ve boya giderimi ile ilgili bir çok çalışma yapılmış ve çok verimli sonuçlar alınmıştır ancak önceki çalışmalarda bu anotları kullanarak antibiyotik giderim çalışmalarının yapılmamış olması bu çalışmayı özgün kılmaktadır.

Arıtım sürecinde ve sonrasında oluşabilecek yan ürünlerin eleminasyonu için sadece AMP parametresi ile yetinilmemiş KOİ ve TOK analizleri de yapılmış ve sonuçlar detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere AMP ve TOK yakın eğilimler/trentler gösterdiği için KOİ ana giderim parametresi olarak seçilmiştir. Buna ilaveten en iyi giderim koşullarını belirlemek ve daha kesin ve spesifik sonuçlar göstermek üzere birinci derece kinetik katsayısı k_d değerleri hesaplanmıştır.

Tuz tipi ve konsantrasyonu, pH ve akımsal yoğunluk gibi bir çok parametre değerlendirilmiş ve tuz tipi ve konsantrasyonunun en etkili parametre olduğu gözlenlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek verim sağlaması, kısa arıtım süresi, anot ömrünü uzatması ve düşük enerji tüketimi sebeplerinden dolayı bu çalışmada KCl tuzu optimum tuz olarak seçilmiştir.

5.1. NaCl Tuzu ile Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları

500:8:1 oranda Sn/Sb/Ni-Ti anot üretiminden sonra 50 mg/L AMP içeren sentetik atıksularda giderim verimleri değerlendirilmiştir. Arıtım esnasında başta tuz konsantrasyonu olmak üzere farklı pH ve akımsal yoğunluk değerlerinin de arıtabilirlilik verimi üzerindeki etkileri test edilmiştir.

KOİ tam eleminasyonu gerçekleşene kadar sentetik atıksuya anodik oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Elektrokimyasal proseslerde tuz ilavesi suyun iletkenliğini arttırmaktadır. Tuz miktarı arttıkça KOİ giderimi artmaktadır. Yüksek NaCl

konsantrasyonlarında daha yüksek verim elde eilmiştir ancak bu tuzun geri kazanmı, oluşturabileceği çevresel problemler ve maliyrtini göz önünde bulundurarak 2000 mg/L NaCl optimum tuz konsantrasyonu olarak seçilmiştir. pH'ın arıtım verimliliğine etkisi 3-10 aralığında test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi KOİ giderim verimine pH 4 ve pH 8,1 de ulaşılmıştır. Fakat pH ayarlama aşamaları ve kimyasal ilave maliyetinden kaçınmak için sentetik atıksuyun kendi pH'ı (pH 8,1) bu çalışmada optimum pH değeri olarak seçilmiştir.

Akımsal yoğunluk sırasıyla 10, 25, 50 ve 75 mA/cm^2 değerlerinde denenmiştir. 75 mA/cm^2 değerinde anotta yanma ve kopma gerçekleştiği için 50 mA/cm2 den yüksek bir değerde çalışılmamıştır. En yüksek giderim verimi 50 mA/cm^2 değerinde elde edilmiştir. Akımsal yoğunluk arttıkça enerji tüketiminde belirgin bir artış görünmektedir. Sonuç olarak NaCl tuzu ile yapılan arıtabilirlilik çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre başta KOİ olmak üzere AMP ve TOK giderimi için optimum koşullar 2000 mg/L NaCl, pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 olarak seçilmiştir. Bu koşullar altında KOİ'nin tam eleminasyonu 120 dakikalık anodik oksidasyon sonunda gerçekleşmiştir.

5.2. KCl Tuzu ile Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları

NaCl tuzunda olduğu gibi KCl tuzu ile de 500:8:1 oranında hazırlanan Sn/Sb/Ni-Ti anotlarla arıtabilirlik çalışmaları yapılmıştır. AMP giderimi için 50 mg/L AMP sentetik atıksuyuna elektrokimyasal işlem uygulanmıştır. KCl konsantrasyonu, pH ve akımsal yoğunluk gibi parametreler farklı değer aralıklarında test edilmiştir.

Bu çalışmada KOİ ana parametre olarak baz alınmıştır ve tam giderimim sağlanana kadar sentetik atıksuya anodik oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu proseslerde tuz ilavesinin suyun iletkenliğini arttırdığı bilinmektedir. KCl miktarı arttıkça KOİ giderim verimliliği artmaktadır. Ancak KCl tuzunun maliyetini göz önünde bulundurarak yüksek tuz konsantrasyonlarından kaçınılmış ve 750 mg/L KCl optimum tuz konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. pH 3-10 aralığında test edilmiştir ve NaCl tuzuna benzer şekilde KCl tuzundada KOİ'nin tam eleminasyonu sentetik atıksuyun kendi pH'ı olan pH 8,1'de ve pH 4'te gerçekleşmiştir. Akımsal yoğunluk 10-75 mA/cm^2 aralığında denenmiş ancak 75 mA/cm^2 değerinde anotta yanma ve kopma olduğu için 50 mA/cm^2

değerin üstünde çalışılmamıştır. 10 ve 25 mA/cm^2 KOİ'nin %100 arıtımı için yeterli olmamıştır. En iyi giderim verimi 50 mA/cm2 de elde edilmiştir. Bu parametrelerin değerlendirme sonucunda KOİ, AMP ve TOK giderimi için optimum koşullar 750 mg/L KCl, pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.

5.3. Anodik Oksidasyon Yönteminde Kullanılan NaCl ve KCl Tuzunun Arıtım Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırıma Sonuçları

Bu çalışmada iki farklı elektrolit (NaCl ve KCl) denenmiştir ve elektrokimyasal arıtım üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir (pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunlukta). Deneysel çalışmalarda tuz tipi ve konsantrasyonuna ilaveten farklı pH ve akımsal yoğunluğun değerlendirilmesine rağmen tuz tipi ve konsantrasyonunun en etkili parametre olduğu gözlemlenmiştir. Her iki tuz tipi ve konsantrasyonu sabit pH ve akımsal yoğunlukta denenmiş ve optimum KOİ giderim değeri belirlenmiştir. NaCl tuzunda %100 KOİ giderim verimi 2000 mg/L NaCl dozunda 120 dakikalık anodik oksidasyon sonunda gerçekleşmiştir (pH 8,1 ve 50 mA/cm^2 akımsal yoğunlukta). KCl tuzu daha az bir sürede ve KCl konsantrasyonunda daha iyi verim göstermiştir. KCl varlığında %100 KOİ giderimi 750 mg/L KCl konsantrasyonunda 90 dakikada elde edilmiştir. KCl'nin maliyeti NaCl'ye göre nispeten daha yüksek olduğu bilinmektedir, ancak KCl'nin daha düşük dozda kullanımı; kısa arıtım süresine ihtiyaç duyması; ve bunun sonucunda anot ömrünü uzatması ve anot üretim maliyetini düşürmesi bu çalışmada KCl kullanımını avantajlı bir hale getirmiş. Bu avantajlara ilaveten kısa arıtım süresi enerji tüketimini ve bunun sonucunda işlem maliyetini düşürmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada KOİ, AMP ve TOK giderimi için optimum tuz tipi ve konsantrasyonu 750 mg/L KCl olarak seçilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, hızlı oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon prosesi sonunda kirleticilerin tamamen bertaraf edilmesi bu yöntemin geleneksel yöntemlere karşı en önemli avantajlarından biridir. Bu çalışma ilerde gerçek atıksularda uygulanabilirliği test edilebilir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesi gelecekteki uygulamalar için umut verici bir yöntem olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

Abbasi, M., Soleymani, A.R., Parsac, J.B. 2015. Degradation of Rhodamine B by an electrochemical ozone generating system consist of a Ti anode coated with nanocomposite of Sn–Sb–Ni oxide. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 140–148

Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N. 2005. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 243–250.

Andreozzi, R., Caprio, V., Ciniglia, C., De Champdore, M., Lo Giudice, R., Marotta, R., Zuccato, E. 2004. Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environmental Science and Technology*, 38 (24): 6832–6838.

Andreozzi, R., Caprio, V., Ciniglia, C., De Champdore, M., Lo Giudice, R., Marotta, R., Zuccato, E. 2004. Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environmental Science and Technology*, 38 (24): 6832–6838.

Anonim, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington DC, USA.

Anonim, 2005a. https://ncit.nci.nih.gov/ncitbrowser/-(Erişim tarihi 05.04.2018).

Anonim, 2005b. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov.-(Erişim tarihi 05.04.2018).

Bande, R.M., Prasad, B., Mishra, I.M., Wasewar, K.L. 2008. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*, 137, 503-509.

Basiriparsa, J., Golmirzaei, M., Abbasi, M. 2014. Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 689- 694.

Bellagamba, R., Michaud, P., Comninellis, Ch., Vatistas, N. 2002. Electrocombustion of polyacrylates with boron-doped diamond anodes. *Electrochemistry Communications* , 4: 171–176.

Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Schulte-Hostede, S. 2008. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis*, 83, 15–23.

Borras, N., Oliver, R., Arias, C., Brillas, E. 2010. Degreadation of atrazne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Journal of Physical Chemistry A*, 114: 6613-6621.

Bouya, H., Errami, M., Salghi, R., Bazzi, Lh., Zarrouk, A., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., Bazzi, L., Chakir, A. 2012. Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO_2 Anode. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3453 – 3465.

Boxall, A. B. A., Kolpin, D. W., Halling-Sorensen, B., Tolls, J. 2003. Are veterinary medicines causing environmental risks. *Environmental Science and Technology*, 37 (15): 286–294.

Brillas, E.; Cabot, P.L.; Casado, J. 2003. Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media. In: Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications, Tarr, M.A. ed.; Marcel Dekker: NY.

Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T.H., Mawhinney, D.B. 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366, 772–783.

Candia-Onfray, C., Espinoza, N., Sabino da Silva, E.R., Toledo-Neira, C., Espinoza, L.C., Santander, R., García, V., Salazar, R. 2018. Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. *Chemosphere*, 206, 709-717.

Canizares, P., Martinez, F., Jimenez, C., Saez, C., Rodrigo, M.A. 2008. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Material*, 151, 44-51.

Canizares, P., Martinez, F., Lobato, J., Rodrigo, M.A. 2007. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Material*, 145, 233-240.

Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S. 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35, 1047–1051.

Chang, X., Meyer, M.T., Liu, X., Zhao, Q., Chen, H., Chen, J.A., Qiu, Z., Yang, L., Cao, J., Shu, W. 2010. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *Environmental Pollution*, 158, 1444–1450.

Chen, T., Huang, K. 2012. Electrochemical Detection and Degradation of Acetaminophen in Aqueous Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 6877-6892.

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H. 2005. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, 58, 1535-1545.

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H. 2007a. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. *Chemosphere*, 66 (6): 977-984.

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, S.H. 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 38–43.

Choi, K.J., Son, H.J., Kim, S.H. 2007. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Science of the Total Environment*, 387, 247–256.

Christensen, P.A., Lin, W.F., Christensen, H., Imkum, A., Jin, J.M., Li, G., Dyson, C.M. 2009. Room Temperature, Electrochemical Generation of Ozone with 50% Current Efficiency in 0.5M Sulfuric Acid at Cell Voltages < 3V. *Ozone: Science & Engineering*, 31(4): 287-293.

Christensen, P.A., Lin, W.F., Christensen, H., Imkum, A., Jin, J.M., Li, G., Dyson, C.M. 2009. Room Temperature, Electrochemical Generation of Ozone with 50% Current Efficiency in 0.5M Sulfuric Acid at Cell Voltages < 3V. *Ozone: Science & Engineering*, 31(4): 287-293.

Christensen, P.A., Zakaria, K., Christensen, H.C., Yonar, T., 2013. The Effect of Ni and Sb oxide precursors, and of Ni composition, synthesis conditions and operating parameters on the activity, selectivity and durability of Sb-Doped SnO_2 anodes modified with Ni. *Journal of the Electrochemical Society*. 160, 405- 413.

Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M., Yang, P. 2007. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. Journal of Membrane *Science*, 303, 267–277.

Comninellis, C., Nerini, A. 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCI for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 23-28.

Daughton, C.G., Jones-Lepp, T. (Eds.), 2001. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791, American Chemical Society, Washington DC.

Daughton, C.G., Ternes, T.A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives*, 107, 907–938.

Deng,Y., Enhlehardt, J.D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27: 380-388

Diaz-Cruz, M. S., Garcia-Galan, M. J., Barcelo, D. 2008. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatographyquadrupole linear ion trap-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A,* 1193 (1-2): 50–59.

Do, J.S., Yeh, W.C. 1996. Paired electrooxidative degradation of phenol with in situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(6): 673- 678.

Dodd, M.C., Shah, A.D., Von Gunten, U., Huang, C.H. 2005. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways. *Environmental Science & Technology*, 39 (18): 7065-7076.)

Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. 2010. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 445-449.

Emad S. Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476–1481.

Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M. 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631–642.

Esponda, S.M., Padron, M.E.T., Ferrera, Z.S., Rodriguez, J.J.S. 2009. Solid-phase microextraction with micellar desorption and HPLC-fluorescence detection for the analysis of fluoroquinolones residues in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394 (4): 927-935.

Finch, R.G, Greenwood, D., Norrby, S.R, Whitley, R.J. 2003. Antibiotic and Chemotherapy: Anti-infective agents and their use in therapy. 8th edition. Edinburg London: Churchill Livingstone.

Foord, S.J., Holt, B.K., Compton, G.R., Marken, F., Duk-Hyun K. 2001. Mechanistic aspects of the sonoelectrochemical degradation of the reactive dye Procion Blue at boron-doped diamond electrodes**.** *Diamond and Related Materials*, 10, 662-666.

Ghauch, A., Tuqan, A., Abou Assi, H. 2009. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental Pollution*, 157, 1626–1635.

Gibs, J., Heckathorn, H.A., Meyer, M.T., Klapinski, F.R., Alebus, M., Lippincott, R.L. 2013. Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in northern New Jersey, 2008. *Science of the Total Environment,* (458-460): 107–116.

Giger, W., Alder, A. C., Golet, E. M., Kohler, H. P. E., McArdell, C. S., Molnar, E., Siegrist, H., Suter, M. J. F. 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. *Chimia*, 57 (9): 485–491.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Alder, A. C., Giger, W., Theiss, N., Loffler, D., Ternes, T. A. 2005. Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1085 (2): 179–189.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A., Giger, W. 2005. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science and Technology*, 39 (11): 3981–3989.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A., Giger, W. 2005. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science and Technology*, 39 (11): 3981–3989.

Golet, E. M., Alder, A. C., Giger, W. 2002. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 36 (17): 3645–3651.

Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., Giger, W. 2003. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science and Technology*, 37 (15): 3243–3249.

Golet, E.M., Strehler, A., Alder, A.C., Giger, W. 2002b. Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, 74 (21): 5455-5462.

Gonzalez, T., Domínguez, J.R., Palo, P., Sánchez-Martín, J., Cuerda-Correa, E.M. 2011. Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*, 280: 197–202

Gulkowska, A., Leung, H. W., So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeunq, L. W. Y., Richardson, B. J., Lei, A. P., Giesy, J. P., Lam, P. K. S. 2008. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen. China. *Water Research*, 42 (1-2): 395–403.

Halling-Sørensen, B., Nielsen, N., Lansky, P.F., Ingerslev, F., Hansen, L., Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E. 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review. *Chemosphere*, 36, 357–394.

Hamscher, G., Sczesny, S., Hoper, H., Nau, H. 2002. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandemmass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 74 (7): 1509–1518.

Heberer, T., 2002. Occurrence, fate and Removal of Pharmaceuticals Residues on The Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters*, 131 (1/2): 5-17.

Hernando, M. D., Mezcua, M., Fernandez-Alba, A. R., Barcelo, D. 2004. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. In 1st Workshop on Validation of Robustness of Sensors and Bioassays for Screening Pollutants, 02-03 December, 2004, Menorca, Spain.

Heuer, H., Schmitt, H., Smalla, K. 2011. Antibiotic resistance gene spread due to manure application on agricultural fields. *Current Opinion in Microbiology*, 14, 236–243.
Homem, V. ve Santos, L. 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices. *Journal of Environmental Management*, 92, 2304–2347.
Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N., Karvouni, G. 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system**.** *Bioresource Technology*, 61(2): 163-170.
Isturiz, R. ve Carbon, C. 2000. Antibiotic use in developing countries. *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 21(6): 394-7.
Jen, J.F., Lee, H.L., Lee, B.N. 1998. Simultaneous determination of seven sulfonamide residues in swine wastewater by highperformance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 793 (2): 378-382.
Junker, T., Alexy, R., Knacker, T., Kummerer, K. 2006. Biodegradability of 14C-labeled antibiotics in a modified laboratory scale sewage treatment plant at environmentally relevant concentrations. *Environmental Science and Technology*, 40 (1): 318–324.
Katzung, B.G, Masters, S.B, Trevor, A.J. 2012. Basic & Clinical Pharmacology. 12th ed. New Delhi: Tata McGraw Hill Education Private Limited.
Körbahti, B.K., Artut, K. 2010. Electrochemical oil/water demulsification and purification of bilge water using Pt/Ir electrodes. *Desalination*, 258: 219-228.
Körbahti, B.K., Tanyolac, A. 2009. Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor. *Journal of Hazardous Material*, 170: 771-778.
Körbahti, B.K., Taşyürek, S. 2015. Electrochemical oxidation of ampicillin antibiotic at boron-doped diamond electrodes and process optimization using response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 3265–3278.
Koyuncu, I., Arikan, O.A., Wiesner, M.R., Rice, C. 2008. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 309, 94–101.
Kumar, R.R., Park, B.J., Jeong, H.J., Lee, J.T., Cho, J.Y. 2013. Biodegradation of β-lactam antibiotic 'ampicillin' by white rot fungi from aqueous solutions. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 7(4): 3163-3169.
Kümmerer K., 2001. Drugs in the environment: emissions of drugs ,diagnostics aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources. *Chemosphere*, 45, 957-969.
Kümmerer, K. 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45, 957–969.
Kümmerer, K. 2003. Significance of antibiotics in the environment. Journal of Antimicrobial *Chemotherapy*, 52 (1): 5–7.
Kümmerer, K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment-a review-part I. *Chemosphere*, 75, 417–434.
Kümmerer, K. 2009a. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75, 417–434.
Li, B. ve Zhang, T. 2010. Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process. *Environmental Science and Technology*, 44, 3468–3473.
Li, B., Zhang, T. 2011. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 83, 1284–1289.

Li, B., Zhang, T. 2013. Different removal behaviours of multiple trace antibiotics in municipal wastewater chlorination. *Water Research*, 47, 2970-2982.
Li, J.D., Cai, Y.Q., Shi, Y.L., Mou, S.F., Jiang, G.B. 2007. Determination of sulfonamide compounds in sewage and river by mixed hemimicelles solid-phase extraction prior to liquid chromatography-spectrophotometry. *Journal of Chromatography A*, 1139 (2): 178-184.
Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., Hung Wong, M. 2008. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere*, 72, 473–478.
Li, X.M., Wang, M., Jiao, Z.K., Chen, Z.Y. 2001. Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. *China water &Wastewater*, 17(8): 14-17
Lin, H., Niu, J., Xu, J., Li, Y., Pan, Y. 2013. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO2-Sb/ Ce-PbO2 anode: Kinetics, reaction pathways and energy cost evolution. *Electrochimica Acta,* 97: 167-174.
Lin, S.H., Shyu, C.T., Sun, M.C. 1998. Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research*, 32(4): 1059-1066.
Louhichi, B., Ahmadi, M.F., Bensalah, N., Gadri, A., Rodrigo, M.A. 2008. Electrochemical degradation of an anionic surfactant on borondoped diamond anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 430–437.
Martinez, J. L. 2008. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science*, 321 (5887): 365–367.
Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4): 105-145.
McArdell, C. S., Molnar, E., Suter, M. J. F., Giger, W. 2003. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 37 (24): 5479–5486.
Miao, X. S., Bishay, F., Chen, M., Metcalfe, C. D. 2004. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental Science and Technology*, 38 (13): 3533– 3541.
Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41, 4373–4382.
Panizza, M., Cerisola, G. 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12): 6541-6569.
Panizza, M., Delucchi, M., Cerisola, G. 2005. Electrochemical degradation of anionic surfactants. *Journal of Applied Electrochemistry* 35: 357–361.
Peng, X., Tan, J., Tang, C., Yu, Y., Wangt, Z. 2008. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (1): 73-79.
Perret, A., Haenni, W., Baumann, H., Comninellis, C., Gandini, D., Niedermann, P., Skinner, N. 1998. Diamond-sensing microdevices for environmental control and analytical applications. *Diamond and related materials*, 7(2): 569-574.
Pillai, I.M.S., Gupta, A.K. 2016. Anodic oxidation of coke oven wastewater: Multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol. *Journal of Environmental Management*, 176: 45-53.

Pletcher, D., Walsh, F.C. 1990. Industrial Electrochemistry, 2nd Ed.: Chapman and Hall: London.
Qiang, Z.M., Macauley, J.J., Mormile, M.R., Surampalli, R., Adams, C.D. 2006. Treatment of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in swine wastewater with free chlorine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (21): 8144-8154.
Rahardjo, A.K., Susanto, M.J.J., Kurniawan, A., Indraswati, N., Ismadji, S. 2011. Modified ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *Journal of Hazardous Material*, 190, 1001–1008.
Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. 1997. Environmental Electrochemistry; Academic Press: NY.
Robinson, I., Junqua, G., Van Coillie, R., Thomas, O. **2007.** Trends in the detection of pharmaceutical products, and their impact and mitigation in water and wastewater in North America. *Bioanalytical Chemistry*, 387, 1143–1151.
Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M., Pérez-Moyac, M., Mansilla, H.D. 2010. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1025–1030.
Samet, Y., Elaoud, S.C., Ammar, S., Abdelhedi, R. 2006. Electrochemical degradation of 4-chloroguaicpş for wastewater treatment using PbO2 anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 138: 614-619.
Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, 725–759.
Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, 725–759.
Shen, Z.M., Wu, D., Yang, J., Yuan, T., Wang, W.H., Jia, J.P. 2006. Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 131: 90–97.
Stan, H.J., Heberer, Th. 1997. Pharmaceuticals in the aquatic environment, in Suter, M.J.F., ed., Dossier Water Analysis. *Analusis*, 25, 20–23.
Tchobanoglous, G., Burton, F.L. 1991. Wastewater Engineering-Treatment-Disposal and Reuse. Metcalf and Eddy, Inc., USA.
Ternes, T. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11): 3245-3260.
Ternes, T.A., 1998. Occurrence of Drugs in German Sevage Treatment Plants and Rivers. *Water Research*, 32 (l1): 3245-3260.
Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R. 2007. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66, 894–904.
Verstraeten, I. M., Heberer, T., Scheytt, T. 2002. Occurrence, characteristics and transport and fate of pesticides, pharmaceutical active compounds, and industrial and personal care products at bank-filtration sites. In Riverbank filtration improving source water quality (eds C. Ray, G. Melin & R.B. Linsky). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publisher.
Vlyssides, A.G., Israilides, C.J., Loizidou, M., Karvouni, G., Mourafeti, V. 1997. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water Science and Technology*, 36: 271-278.

Vlyssides, A.G., Karlis, P.K., Zorpas, A.A. 1999. Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes. *Environmental International*, 25(5): 663-670.

Walter, M.V., Vennes, J.W. 1985. Occurrence of Multiple-Antibiotic-Resistant Enteric Bacteria in Domestic Sewage and Oxidation Lagoons. *Applied and Environmental Microbiology*, 50, 930–933

Wang, P., He, Y.L., Huang, C.H. 2011. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. *Water Research*, 45(4): 1838-1846.

Wang, P., He, Y.L., Huang, C.H. 2012. Oxidation of antibiotic agent trimethoprim by chlorine dioxide: reaction kinetics and pathways. *Journal of Environmental Engineering*, 138, 360-366.

Wang, Y.H., Cheng, S.A., Chan, K.Y., Li, X.Y., 2005. Electrolytic generation of ozone on antimony- and nickel-doped tin oxide electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 197- 200.

Watkinson, A. J., Murby, E. J., Costanzo, S. D. 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41 (18): 4164–4176.

Wei, L., Guo, S., Yan, G., Chen, C., Jiang, X. 2010. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a threedimensional electrode reactor. *Electrochimica Acta*, 55: 8615-8620.

Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A. 2006. Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9: 249–256.

Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A. 2008. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38: 329–337.

Wirzal, M.D.H., Yusoff, A.M., Zima, J., Barek, J. 2013. Degradation of Ampicillin and Penicillin G using Anodic Oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 8978 – 8988.

Xiupei, Y., Ruyi, Z., Feng, H., Duochang, C., Dan, X. 2009. Preparation and characterization of Ti/SnO_2–Sb_2O_3–Nb_2O_5/ PbO^2 thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Material*, 164, 367–373.

Xu, L., Sun, Y., Zhang, L., Zhang, J., Wang, F. 2015. Electrochemical oxdation of C.I. Acid Red 73 wastewater using Ti/SnO2-Sb electrodes modified by carbon nanotube. *Desalination and Water treatment*, 57, 8815-8825.

Xu, W. H., Zhang, G., Li, X. D., Zou, S. C., Li, P., Hu, Z. H., Li, J. 2007. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research*, 41 (19): 4526–4534.

Yonar, T., Kurt, A. 2017. Treatability Studies of Pharmaceutical Wastewaters Containing Antibiotics by Fenton Process with Taguchi's Orthogonal Array Design. *Global NEST Journal*, 19, 505-510.

Yonar, T., Sivrioğlu, Ö. 2016. Electrochemical Degradation of Textile Effluent Using Novel Ozone Generating Sn-Sb-Ni Anodes. *International Journal of Environmental Engineering*, 3(3): 2374-1724.

Yoshihara, S., Murugananthan M. 2009. Decomposition of various endocrinedisrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 54: 2031- 2038

Yu, Z., Peldszus, S., Huck, P.M. 2008. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon. *Water Research*, 42, 2873–2882.
Zakaria, K. and Christensen, P.A. 2014. The Use of Ni/Sb–SnO2-based Membrane Electrode Assembly for Electrochemical Generation of Ozone and the Decolourisation of Reactive Blue 50 Dye Solutions. *Electrochimica Acta*, 135, 11–18.
Zhang, Q., Lambert, G., Liao, D., Kim, H., Robin, K., Tung, C.K., Pourmand, N., Austin, R.H. 2011. Acceleration of emergence of bacterial antibiotic resistance in connected microenvironments. *Science*, 333, 1764–1767.
Zhang, X.R., Minear, R.A. 2002. Characterization of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 36, 4033-4038.
Zhou, P., Su, C., Li, B., Qian, Y. 2006. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes. *Journal of Environmental Engineering Science*, 132, 129–136.
Zhu, Y.G., Johnson, T.A., Su, J.Q., Qiao, M., Guo, G.X., Stedtfeld, R.D., Hashsham, S.A., Tiedje, J.M. 2013. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 3435–3440.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Fanar SHAKIR
Doğum Yeri ve Tarihi	:	Irak/1994
Yabancı Dil	:	İngilizce/Arapça/Türkçe
Eğitim Durumu		
Lise	:	Kerkük Kız Lisesi
Lisans	:	Kerkük Teknik Üniversitesi
Yüksek Lisans	:	
Çalıştığı Kurum/Kurumlar	:	
İletişim (e-posta)	:	fanarnajat@yahoo.com
Yayınları	:	

Yonar T., Shakir F., Kurt A. 2018. Investigation of electrochemical color removal from organized industrial district (OID) wastewater treatment plants using new generation Sn/Sb/Ni-Ti anodes. Global NEST Journal, 21(2): 106-112.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Fanar SHAKIR
Tez Adı	β-laktam Grubu Bazı Antibiyotiklerin Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması
Enstitü	FEN BİLİMLERİ
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Tez Türü	YÜKSEK LİSANS
Tez Danışman(lar)ı	Doç. Dr. Taner YONAR
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	☒ Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum ☐ Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum ☐ Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	☒ Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 7.07.2019

İmza :