



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SENTETİK VE HASTANE ATIKSULARINDAN ÇEŞİTLİ ANTİBİYOTİK  
BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Ayşe KURT**

Doç. Dr. Taner YONAR  
(Danışman)

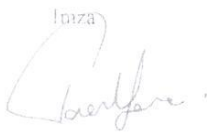





DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2018

## TEZ ONAYI

Ayşe KURT tarafından hazırlanan "SENTETİK VE HASTANE ATIKSULARINDAN ÇEŞİTLİ ANTİBİYOTİK BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Taner YONAR

Başkan :	Doç. Dr. Taner YONAR	İmza
	Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
Üye :	Prof. Dr. Ayşe ELMACI	İmza
	Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
Üye :	Doç. Dr. N. Kamil SALIHOĞLU	İmza
	Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Berna K. MERT	İmza
	Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Esra C. DOĞAN	İmza
	Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
	Yukarıdaki sonuçları onaylıyorum Prof. Dr. Ali BAYRAM Enstitü Müdürü [6.12.18.(Tarih)]	



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

- 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.**

**16/02/2018**



**Ayşe KURT**

## ÖZET

Doktora Tezi

### SENTETİK VE HASTANE ATIKSULARINDAN ÇEŞİTLİ ANTİBİYOTİK BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayşe KURT

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Taner YONAR

Bu çalışmada, ileri oksidasyon prosesleri ile antibiyotik içeren hastane atıksuları ve sentetik atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır. İOP'ler için deneysel tasarımların gerçekleştirilmesinde analizlerin basitleştirilmesi ve hesaplamaların sadeleştirilmesi açısından Taguchi'nin L25 (ham atıksu) ve L9 ortogonal (sentetik atıksu) deneysel tasarım yöntemlerinden yararlanılmıştır. Hastane atıksularında sefalosporin ve penisilin grubuna ait antibiyotik bileşiklerin tespiti yapılmış ve bu atıksuların; Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ve sentetik atıksuların; Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için parametre optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ham atıksu için gerçekleştirilen çalışmada: Fenton prosesi için, 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,3 mM Fe<sup>+2</sup> ile pH 4 koşullarındaki proses en iyi sonucu vermiş, % 91,8 KOİ ve % 70,8 TOK giderim oranları elde edilmiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için, 3,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 30 dakika UV reaksiyon süresi şartlarında en iyi sonuçlar olarak; % 91,8 KOİ ve % 91 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için, 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 90 dakika reaksiyon süresi şartlarında en iyi sonuç olarak; % 89 KOİ ve % 64,5 TOK giderim verimleri gözlenmiştir. Sentetik atıksu için gerçekleştirilen çalışmada Fenton prosesi için optimum koşullar olan pH 3, Fe<sup>2+</sup>: 1mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 40mM şartlarında; % 86,26 KOİ, % 67,5 TOK ve % 99,7 antibiyotik etken madde giderimleri tespit edilmiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum koşullar olan pH: 3,25; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons.; 20mM ve UV oksidasyon süresi: 30 dak. da; % 45 KOİ ve % 47,3 TOK giderimleri ve % 98,4 antibiyotik etken madde giderimi elde edilmiştir. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum koşullar olan pH 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mM ve reaksiyon süresi: 30 dak. şartlarında; % 36,9 KOİ ve % 29,8 TOK giderim oranları ve % 97,9 antibiyotik etken madde giderimi tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre Taguchi deneysel tasarımıyla optimizasyon metodu, kısa sürede yüksek verimliliklerin eldesi ve analizlerin sadeleştirilerek basitleştirilmesi nedeniyle antibiyotik içeren ham atıksular ve sentetik atıksuların arıtımı için ileri oksidasyon proseslerinin tasarımında oldukça yararlı bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** İleri oksidasyon, ozon, hidrojen peroksit, Fenton, sefalosporin, ortogonal dizi

**2018, xii + 137 sayfa.**

## ABSTRACT

PhD Thesis

### INVESTIGATION OF REMOVAL OF VARIOUS ANTIBIOTIC COMPOUNDS FROM SYNTHETIC AND HOSPITAL WASTEWATERS BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Ayşe KURT

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

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Taner YONAR

In this study, treatability of hospital wastewaters and synthetic wastewaters containing antibiotics with advanced oxidation processes was investigated. For the experimental designs of İOPs, Taguchi's L25 (real wastewater) and L9 orthogonal (synthetic wastewater) experimental design methods were used for simplification of the analysis and calculations. First, antibiotic compounds of cephalosporin and penicillin group were determined in hospital wastewaters. Then optimization of parameters for the Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the hospital wastewaters and Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the synthetic wastewaters were carried out. For the hospital wastewater: for the Fenton processes under the conditions of pH 4 with 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0,3 mM Fe<sup>2+</sup>; %91,8 COD and % 70,8 TOC removal efficiencies were obtained as the best results. For the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes with 3,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, for 30 min. UV reaction time; 91,8 % COD and 91% TOC removal efficiencies were obtained as the best. For the O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes the best results were; 89 % COD and 64,5 % TOC removal efficiencies in the reaction time of 90 minutes with 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. For the synthetic wastewater, for the Fenton processes at the conditions of pH 3, Fe<sup>2+</sup>: 1 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 40 mM; 86,26 % COD, 67,5 % TOC and 99,7 % antibiotic active substance removals were determined. For the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, pH 3,25, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conc.: 20 mM and UV reaction time: 30 min. considered as optimum conditions for 45% COD, 47,3 % TOC removal efficiencies and 98,4 % antibiotic active substance treatment. Optimum conditions for the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes were pH 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mM and the reaction time of 30 min. and 36,9 % COD, 29,8 % TOC removal rates and 97,9 % antibiotic active substance removal were determined. According to the results of the study, the optimization method with Taguchi's experimental design was found to be very useful in design of the advanced oxidation processes for treatability of raw wastewaters and synthetic wastewaters containing antibiotics, due to the simplification of the analysis and calculations for obtaining high yields in a short time.

**Keywords:** Advanced oxidation, ozone, hydrogen peroxide, Fenton, cephalosporine, orthogonal array

**2018, xii + 137 pages.**

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Dünya genelinde artan endüstriyel üretim ve bunun sonucu olarak açığa çıkan sentetik kimyasal atıklar doğal su kaynaklarımızın kirletilmesinde oldukça fazla olumsuz etkiye sahiptir ve bu konuda mevcut analiz ve arıtma teknolojileri yetersiz kalmaktadır. Açığa çıkan sentetik kimyasal atıklardan farmasötik aktif maddeler olarak da bilinen antibiyotikler Türkiye ve dünya genelinde tüketimi en yaygın olan ilaçlar arasında yer almaktadır. Bu bileşikleri içeren atıksuların arıtımı yapılmamakta veya kapasite açısından yetersiz olan klasik arıtma sistemlerine verilmekte ve doğrudan alıcı ortama geçişleri sağlanmaktadır. Bu konuda ileri oksidasyon prosesleri (İOP), etkin ve ucuz oluşu nedeniyle alternatif yeni yöntemler olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında, antibiyotik etken madde içeren hastane atıksuları ve sentetik atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Analizlerin basitleştirilmesi ve hesaplamaların sadeleştirilmesi açısından ileri oksidasyon prosesleri için deneysel tasarımların gerçekleştirilmesinde Taguchi'nin ortogonal deney tasarım yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Bu tez çalışması süreci boyunca ve her zaman yanımda olup, maddi ve manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli aileme; annem Elmas KURT'a, babam Yusuf KURT'a ve kardeşim Zeycan KURT İMSAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamızın hazırlanması sırasındaki yardımları, motivasyonu, anlayışlı ve sabırlı iletişim tavrından dolayı değerli danışman hocam Doç. Dr. Taner YONAR'a çok teşekkür ederim. Çalışmanın istatistiksel alt yapısının hazırlanması ve bilimsel açıdan değerlendirilmesinde olumlu katkıları olan ve sürekli yardımları olan değerli jüri üyesi hocalarım Yrd. Doç. Dr. Berna KIRIL MERT ve Doç. Dr. N. Kamil SALİHOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında her türlü teknik bilgi ve desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Aşkın BİRGÜL'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Tez teslim aşamasındaki çalışmalarımız sırasında özverili bir şekilde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Burak ÇALIŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Ayşe KURT

16/02/2018

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	4
2.1. Antibiyotikler ve Çevresel Etkileri .....	4
2.2. Beta-laktam Grubu Antibiyotikler .....	8
2.2.1. Penisilinler .....	9
2.2.2. Sefalosporinler .....	12
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri .....	16
2.3.1. Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri .....	19
2.3.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri .....	29
2.4. İleri Oksidasyon Prosesleriyle Su ve Atıksulardan Antibiyotik Giderimi Uygulamaları.....	44
2.5. Taguchi Ortogonal Dizi Deneysel Tasarımı .....	58
2.5.1. Varyans hesaplamaları .....	61
2.5.2. Etkin parametre belirleme .....	62
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	63
3.1. Hastane Atıksuyunun Karakterizasyonu .....	63
3.2. Sentetik Atıksuyun Hazırlanışı ve Karakterizasyonu .....	64
3.3. Standart Maddeler ve Diğer Kimyasallar .....	66
3.4. Katı-faz Ekstraksiyonu .....	66
3.5. Yüksek-performanslı Sıvı Kromatografisi .....	67
3.6. Deneysel Tasarım .....	67
3.6.1. Ham atıksu (hastane atıksuyu) için deneysel tasarım .....	67
3.6.2. Sentetik atıksu için deneysel tasarım .....	69
3.7. İleri Oksidasyon Proseslerinde Kullanılan Reaktörler .....	70
3.8. Deneysel Çalışmalar Sırasında İzlenen Parametreler .....	72
3.8.1. KOİ ölçümleri .....	72
3.8.2. Toplam fosfor ve toplam azot ölçümleri .....	73
3.8.3. BOİ <sub>5</sub> ölçümleri .....	73
3.8.4. TOK ve NPOC (DOC) ölçümleri .....	73
3.8.5. İletkenlik, pH ve ÇO ölçümleri .....	73
3.8.6. Kalıntı hidrojen peroksitin belirlenmesi .....	74
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	74
4.1. Ham Atıksu İçin Deney Sonuçları .....	74
4.1.1. Fenton .....	75
4.1.2. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	81
4.1.3. O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	86



4.1.4. Ham atıksu için varyans analizi sonuçları.....	90
4.2. Sentetik atıksu için deney sonuçları.....	91
4.2.1. Fenton .....	91
4.2.2. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	101
4.2.3. O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	109
4.2.4. Sentetik atıksu için varyans analizi sonuçları .....	117
5. SONUÇLAR .....	119
5.1. Ham Atıksu İçin Elde Edilen Sonuçlar .....	119
5.2. Sentetik Atıksu İçin Elde Edilen Sonuçlar.....	121
KAYNAKLAR .....	123
ÖZGEÇMİŞ .....	137



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

MeOH	metil kol
HCl	hidroklorük asit
MnO <sub>2</sub>	mangan dioksit
CO <sub>2</sub>	karbondioksit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hidrojen peroksit
•OH	hidroksil radikali
UV	ultraviyole
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	süperoksit anyonu
O <sub>3</sub>	ozon
TiO <sub>2</sub>	titanyum dioksit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hidrojen peroksit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	demir (III) oksit
ClO <sub>2</sub>	klordioksit
Cl <sub>2</sub>	klor
O <sub>2</sub>	oksijen
O ( <sup>1</sup> D)	tek oksijenli
OH <sup>-</sup>	hidroksil iyonu
+ M	molekül (değerlik içeren)
kd'	görünür birinci derece hız sabiti
C <sub>A</sub>	organik madde konsantrasyonu
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	perhidroksil iyonu
HO <sub>2</sub> •	perhidroksil radikali
H <sup>+</sup>	hidrojen iyonu
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	oksijen iyonu
O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ozon iyonu
Fe <sup>3+</sup>	ferrik iyonu
Fe <sup>2+</sup>	ferrus iyonu
HOO•	perhidroksil radikali
HOO <sup>-</sup>	perhidroksil iyonu
R•	radikal
FeSO <sub>4</sub>	demir sülfat
hv	plank sabiti
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	hidronyum iyonu
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	ferrik hidroksi kompleksi
eV	elektrovolt
u	foton enerjisi
v	frekans
λ	dalga boyu
V	dalga sayısı
c	ışık hızı
h	Planck sabiti
Na	Avagadro sayısı
U	enerji

ZnO	çinko oksit
SrTiO <sub>3</sub>	stronsiyum titanat
e <sup>-</sup> <sub>CB</sub>	iletkenlik bandı elektronu
h <sup>+</sup> <sub>VB</sub>	valans banda ait foton
y <sub>i</sub>	i. gözlenen sonuç
n	deney sayısı
$\bar{y}$	gözlenen sonuçların ortalama değeri
S <sup>2</sup>	gözlenen sonuçların varyansı
k <sub>A</sub>	A parametresinin seviye sayısı
A <sub>i</sub>	A <sub>i</sub> seviyesindeki gözlemlerin toplamı
n <sub>Ai</sub>	A <sub>i</sub> seviyesi altındaki gözlem sayısı
c	etkileşimli parametrelerin kombinasyon sayısı
AxB	etkileşimli parametresinin i. koşul altındaki verilerin toplamı
SS <sub>T</sub>	toplam kareler toplamı
SS <sub>A</sub>	A parametresine ait kareler toplamı
SS <sub>B</sub>	B parametresine ait kareler toplamı
SS <sub>AxB</sub>	AxB etkileşimine ait kareler toplamı
SS <sub>C</sub>	C parametresine ait kareler toplamı
N	gözlemlerin toplam sayısı
T	tüm gözlemlerin toplamı
V <sub>A</sub>	A parametresinin serbestlik derecesi
V <sub>B</sub>	B parametresinin serbestlik derecesi
V <sub>AxB</sub>	AxB etkileşiminin serbestlik derecesi
V <sub>e</sub>	hata varyansı
v <sub>e</sub>	hatanın serbestlik derecesi
SS <sub>E</sub>	hatanın kareleri toplamı
F <sub>A</sub>	A parametresine ait F değeri
α	risk
1-α	güven aralığı
v <sub>1</sub>	payın serbestlik derecesi
v <sub>2</sub>	paydanın serbestlik derecesi
SS' <sub>A</sub>	A parametresine göre kareler toplamının beklenen değeri
P	deneye katkı yüzdesi
F	F testi
P	olasılık düzeyi
sd	serbestlik derecesi

## Kısaltmalar

## Açıklama

AKM	askıda katı madde
AMP	ampisilin
AMS	amoksisilin
ATC	Who Collaborating Centre for Drug Statistics Methodology'ye göre verilmiş kodlar
BOİ <sub>5</sub>	5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı
ÇO	çözünmüş oksijen
ÇOK	çözünmüş organik karbon
DDD	defined daily doses
DNA	deoksiribonükleik asit
ERT	eritromisin
HPLC	high performed liquid chromatography
IMS	Intercontinental Medical Statistics
IV	intravenöz
İOP	ileri oksidasyon prosesleri
KLM	klaritromisin
KLS	kloksasilin
KO	kareler ortalaması
KOİ	kimyasal oksijen ihtiyacı
KT	kareler toplamı
NF	nanofiltrasyon
OKZ	okzasilin
OFL	ofloksasin
RKS	roksitromisin
RNA	ribonükleik asit
S/N	sinyal/gürültü
SFL	sefaleksim
SFZ	sefazolin
SFP	sefoperazon
SFK	sefaklor
SFS	sefuroksim
SİP	siprofloksasin
SMZ	sülfametoksazol
TKN	toplam Kjeldahl azotu
TMP	trimetoprim
TO	ters ozmoz
TOK	toplam organik karbon
VUV	vakum UV oksidasyonu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Antibiyotik kalıntılarının çevreye yayılma profili .....	5
Şekil 2.2. Penisilinlerin temel yapı çekirdeği .....	9
Şekil 2.3. Antibakteriyel etki alanlarına göre sefalosporin kuşakları .....	13
Şekil 2.4. Sefalosporin grubu antibiyotiklerin temel yapı çekirdeği.....	14
Şekil 2.5. Ozonlama prosesinin oksitleme mekanizmaları .....	20
Şekil 2.6. 25°C ortam sıcaklığında Fe <sup>2+</sup> oranları ve pH'a bağlı denge içindeki türler ....	23
Şekil 2.7. pH ile ilişkili dengedeki Fe <sup>3+</sup> türlerinin oranı .....	24
Şekil 2.8. pH 3'te Fe <sup>3+</sup> 'nın çözünürlüğü ve diğer türleri .....	24
Şekil 2.9. Foto-Fenton prosesi şematizasyonu .....	36
Şekil 2.10. UV/TiO <sub>2</sub> proses mekanizması.....	40
Şekil 2.11. Yarı iletkenlerde •OH radikali oluşumu.....	41
Şekil 3.1. Düzce ilinde bulunan bir araştırma hastanesinin çıkışından alınan atıksuyun kromatogramı .....	64
Şekil 3.2. Sentetik atıksuyun kromatogramı .....	65
Şekil 3.3. Reaktörde kullanılan lamba için UV dağılım grafiği.....	70
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan UV reaktörü şematizasyonu .....	71
Şekil 3.5. Ozonlama proseslerinde kullanılan reaktör tasarımı.....	72
Şekil 4.1. Reaksiyon süresine bağlı olarak antibiyotik etken madde giderim oranları ...	74
Şekil 4.2. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği .....	77
Şekil 4.3. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için TOK giderim verimleri temel etki grafiği .....	78
Şekil 4.4. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	79
Şekil 4.5. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	80
Şekil 4.6. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> oranlarının KOİ giderim verimlerine etkisi .....	81
Şekil 4.7. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> oranlarının TOK giderim verimlerine etkisi .....	81
Şekil 4.8. Ham atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği .....	83
Şekil 4.9. Ham atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği .....	84
Şekil 4.10. Ham atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	85
Şekil 4.11. Ham atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	86
Şekil 4.12. Ham atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği .....	88
Şekil 4.13. Ham atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği .....	89
Şekil 4.14. Ham atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	89

Şekil 4.15. Ham atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	90
Şekil 4.16. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ giderim verimleri temel-etki grafiği.....	93
Şekil 4.17. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği.....	94
Şekil 4.18. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	95
Şekil 4.19. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen pH, Fe <sup>+2</sup> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	96
Şekil 4.20. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> oranlarının KOİ giderim verimlerine etkisi.....	97
Şekil 4.21. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> oranlarının TOK giderim verimlerine etkisi.....	98
Şekil 4.22. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesinde KOİ giderim verimlerini etkileyen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> oranları için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	98
Şekil 4.23. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için pH, Fe <sup>+2</sup> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi – temel etki grafiği.....	99
Şekil 4.24. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> parametresinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi - temel etki grafiği.....	100
Şekil 4.25. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	101
Şekil 4.26. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> oranlarının etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	102
Şekil 4.27. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği.....	103
Şekil 4.28. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği.....	104
Şekil 4.29. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	105
Şekil 4.30. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesini etkileyen pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	107
Şekil 4.31. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimleri– temel etki grafiği.....	108
Şekil 4.32. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	109
Şekil 4.33. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerini etkileyen pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	110
Şekil 4.34. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği.....	112
Şekil 4.35. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği.....	113
Şekil 4.36. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	114
Şekil 4.37. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için giderim verimlerini etkileyen pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	115

Şekil 4.38. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi – temel etki grafiği .....	116
Şekil 4.39. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri.....	117
Şekil 4.40. Sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerini etkileyen pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları.....	118



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Türkiye’de en fazla kullanılan antibiyotik gruplarının oransal dağılımı .....	7
Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan beta laktam sınıfına ait antibiyotik bileşiklerinin kimyasal yapı karakterizasyonları .....	15
Çizelge 2.3. Su ve atıksu arıtımında kullanılan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri .....	18
Çizelge 2.4. Su ve atıksudaki organik bileşiklerin, O <sub>3</sub> ve •OH ile oksidasyonu için hız sabitleri .....	19
Çizelge 2.6. Çeşitli antibiyotiklerin su ve atıksulardan ileri oksidasyon prosesleriyle giderime yönelik yapılan çalışmaların özeti .....	32
Çizelge 2.5. Dalga boylarına göre fotokimyasal spektral limitleri .....	44
Çizelge 2.7. Ortogonal dizi belirleme çizelgesi .....	59
Çizelge 2.8. Varyans hesabı formülleri tablosu .....	61
Çizelge 3.1. Hastane atıksuyunun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu .....	63
Çizelge 3.2. Sentetik atıksuyun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu .....	65
Çizelge 3.3. Taguchi L25 ortogonal tasarıma göre faktör ve seviyeler .....	68
Çizelge 3.4. Taguchi L25 ortogonal tasarım tablosu .....	68
Çizelge 3.5. Taguchi L9 ortogonal tasarıma göre faktör ve seviyeler .....	69
Çizelge 3.6. Taguchi L9 ortogonal tasarım tablosu .....	69
Çizelge 4.1. Ham atıksu için Fenton prosesinde elde edilen giderim verimleri .....	76
Çizelge 4.2. Ham atıksu için UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde elde edilen giderim verimleri .....	82
Çizelge 4.3. Ham atıksu için O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde elde edilen giderim verimleri .....	87
Çizelge 4.4. Hastane atıksuyunda KOİ ve TOK giderimleri için varyans analizi çizelgesi .....	91
Çizelge 4.5. Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri .....	92
Çizelge 4.6. Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri .....	102
Çizelge 4.7. Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri .....	111
Çizelge 4.8. Sentetik atıksuda KOİ ve TOK giderimleri için varyans analizi çizelgesi .....	120
Çizelge 4.9. Sentetik atıksuda antibiyotik etken madde giderimleri için varyans analizi çizelgesi .....	120



## 1. GİRİŞ

Günümüzde artan endüstriyel üretim çeşitliliğine bağlı olarak açığa çıkan sentetik kimyasal bileşiklerin türleri ve miktarında özellikle son yıllarda oldukça büyük bir artış yaşanmaktadır. Dolayısıyla, doğal su kaynaklarımızı kirleten maddelere her geçen gün farklı çeşitlilikte ve yeni kirletici türleri dahil olmakta, bu türlerin farklı ve karmaşık kimyasal yapılarından dolayı mevcut analiz ve arıtma teknolojileri kirliliğin kontrolünde yetersiz kalmaktadır. Yetersiz kontrol ve uygun olmayan arıtma yöntemlerinden (klasik arıtma metotları) dolayı kontrolsüz bir şekilde iyi arıtılmamış olan atıksular alıcı ortama salınarak ekosistem için büyük bir tehdit unsuru oluşturmakta, özellikle ilk aşamada sucul ekosistem çok ciddi şekilde olumsuz etkilenmektedir. Uygun olmayan yöntemlerle deşarj edilen bu atıksular bünyelerinde yüksek oranlarda ağır metaller, toksik organik kirleticiler, radyoaktif maddeler ve farmasötik aktif maddeler içermektedir (Gupta ve diğerleri 2009, Kajitvichyanukul ve Suntronvipart 2006).

Alıcı ortama kontrolsüz bir şekilde deşarj edilen ve mevcut arıtma teknolojileriyle yetersiz arıtılmış olan atıksularda yüksek oranlarda bulunan farmasötik kirleticiler, insan ve çevre sağlığı üzerinde son derece olumsuz etkilere sahiptir (Daughton ve Ruhoy 2009). Bu sentetik bileşiklerin ayrıca toksik ve endokrin bozucu özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir (Walsh 2003, Sanderson ve diğerleri 2004, Kim ve Aga 2007, de Souza ve ark. 2009, Yu ve ark. 2009). Endokrin bozucu ve toksik özelliğe sahip olan bu farmasötik bileşikler arasında yer alan antibiyotik grupları mikroorganizma direnci ve çevrede biyoakümülyasyona sebep olması nedeniyle en tehlikeli kirletici türleri olarak kabul edilmektedir (Petrovic ve ark. 2005, Blackwell ve ark. 2004).

Antibiyotikler insan ve hayvan sağlığının korunması ve tedavisi ve tarımsal proseslerin iyileştirilmesinde yaygın bir şekilde tercih edilmekte olup, yüksek oranlarda ve kontrolsüz olarak kullanılabilir (Oberlé ve diğerleri 2012). Bu açıdan çevresel boyutta neden olduğu tahribatın etkileri oldukça tehlikeli düzeylere ulaşmakta, insan ve çevre sağlığı açısından bu durum tehdit edici boyutlara ulaşmaktadır. Bu bileşikler, canlı organizmaların metabolizma faaliyetleri ve tarımsal faaliyetlerle alıcı ortama salınmaktadır.

Sucul ekosistemi çoğunlukla uygun olmayan su ve atıksu deşarjlarıyla kirletmektedirler. Bu kirleticileri içeren atıksular, mevcut klasik arıtma teknolojileriyle iyi arıtılamamaktadır. Dolayısıyla bu bileşikler arıtma tesislerinden arıtılmadan olduğu gibi alıcı ortama salınmakta yada çok az bir miktarda arıtılmaktadır. Bu sorunun çözümü için ileri arıtma teknolojilerinden faydalanarak bu kirleticileri yoğun bir şekilde içeren hastane ve ilaç endüstrisi gibi kurumların atıksularını ayrı bir şekilde uygun ileri arıtma teknolojileriyle arıtmaları gerekmektedir. Ancak bu şekilde alıcı ortama veya merkezi atıksu arıtma tesislerine gönderilmeleri uygun olmaktadır. Bu konuda ileri oksidasyon prosesleri (İOP), etkinliği ve ucuzluğu nedeniyle hastane atıksularının tedavisinde umut veren alternatif yeni yöntemler olarak kabul görmektedir (Wols ve Hofman-Caris 2012, Sirés ve Brillas 2012).

Çin ve Japonya gibi bazı ülkeler patojen risklerine karşı hastane atıksularını ayrı bir şekilde membran biyoreaktörlerle arıtıma tabi tutarak deşarj etmektedir (Liu ve diğerleri 2010, Pauwels and Verstraete 2006). Avrupa'da Yanya Adası'nda bulunan bir hastane (Yunanistan) (Kosma ve ark. 2010), Marienhospital Gelsenkirchen ve Waldbrol hastaneleri (Almanya), Zwolle'de Isala klinikleri (Hollanda), Kantonal Hastanesi (İsviçre) (Anonim 2012) ve Herlev Hastanesi (Danimarka) (Nielsen ve ark. 2013) farmasötiklerin uzaklaştırılması için atık sularını ayrı olarak özel koşullarda arıtmaktadır.

Antibiyotikler, Türkiye ve dünyada tüketimi yaygın olan ilaçlar arasında üst sıralarda yer almaktadır (Balcıoğlu ve Arslan 1997). Türkiye'de bu bileşiklerin insan ve hayvan sağlığı alanındaki uygulamaları Kuzey Avrupa ülkelerinden çok daha yüksektir (IMS 2013 ve IMS 2014). IMS (2013-2014) verilerine göre sefalosporinler, penisilinler ve kinolon gruplarının Türkiye'de tüketimlerinin ilk sıralarda olan antibiyotik grupları olduğu tespit edilmiştir. Ancak ülkemizdeki mevcut koşullarda bu sentetik bileşikleri içeren hastane atıksuları kaynağında ayrı bir şekilde arıtımı yapılmadan klasik arıtma sistemlerine verilmekte yada doğrudan alıcı ortama salınmaktadır.

Bu nedenle, bu çalışmada ileri oksidasyon prosesleri ile antibiyotik içeren hastane atıksuları ve sentetik atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır. İleri oksidasyon prosesleri için deneysel tasarımların gerçekleştirilmesinde Taguchi L25 (ham atıksu) ve L9 (sentetik atıksu) ortogonal deney tasarım yöntemlerinden yararlanılmıştır. Analizlerin basitleştirilmesi ve hesaplamaların sadeleştirilmesi açısından yöntem uygun görülmüştür. Hastane atıksularında sefalosporin ve penisilin grubuna ait antibiyotik bileşiklerin tespiti yapılmış ve bu antibiyotikleri içeren hastane atıksuları ve sentetik atıksularda arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmadaki uygulamaların literatürdeki örnekleri araştırılmış, materyal ve yöntem açısından Türkiye’de ilk defa uygulandığı ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde yurt dışında yapılan uygulamaların sayısı da çok kısıtlıdır. Çalışmanın yapılan diğer benzer çalışmalardan farkı ileri oksidasyon prosesi uygulamalarının aynı antibiyotik etken maddeleri içeren ham hastane atıksuyu ve sentetik atıksularının her ikisi için de gerçekleştirilmiş olması ve bu işlemler için Taguchi’nin deneysel tasarım ve optimizasyon yöntemlerinden yararlanılmasıdır.

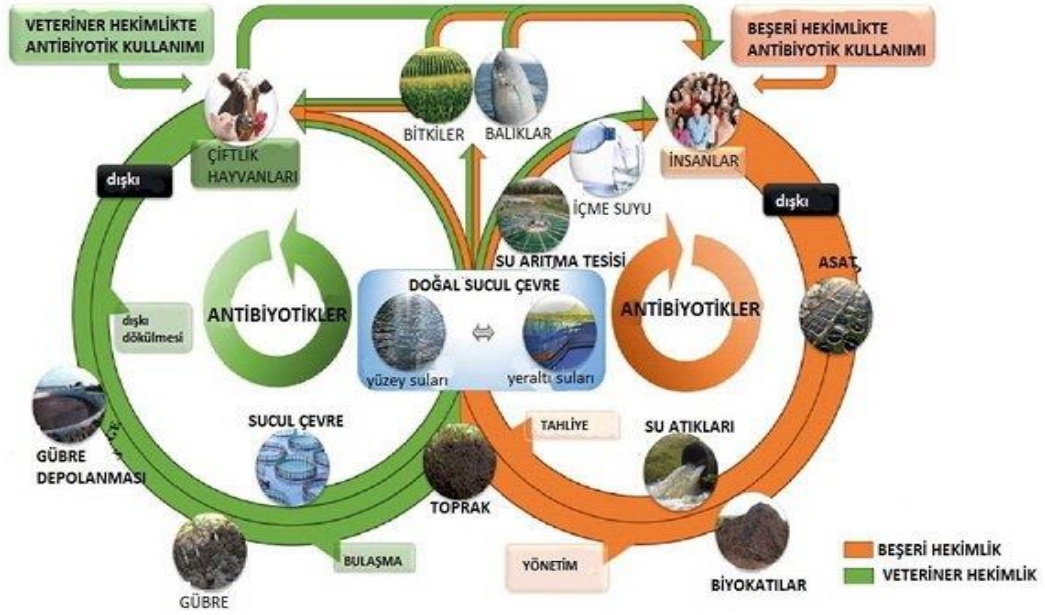
## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Antibiyotikler ve Çevresel Etkileri

Paul Ehrlich'in "seçici toksik etki" kavramını ortaya atmasıyla birlikte 17. yüzyılın başından itibaren kemoterapötik ilaçlar enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. 1935 yılında ilk kez Domogk'un sülfamitleri tedavide kullanmaya başlamasıyla antimikrobiyal tedavinin gelişmesinde önemli aşamalar kaydedilmiştir. Ayrıca 1929'da Fleming'in gözlemleri ve 1940'da Chain ve Flarey'in Penicillium notatum'dan elde ettikleri etken bir madde vasıtasıyla antimikrobiyal etkiye sahip antibiyotik adı verilen bileşikler tedavilerde etkin bir şekilde rol oynamaya başlamıştır (Tekin 2017).

Mikroorganizmaları öldüren yada gelişimini durduran doğal kaynaklı yada sentetik olarak elde edilen biyoaktif maddeler antibiyotik ismini almaktadır. Beşeri ve veteriner uygulamalarda olmak üzere yaygın bir şekilde tüketilen bu bileşikler alıcı ortamlara kontrolsüz bir şekilde salınarak (dışkı, idrar ve tarımsal drenajlar vs.) ekosistemlerin tahribatına yol açmaktadır (Mackie ve ark. 2006, Golet ve ark. 2002). Çevredeki antibiyotik kalıntılarının kaynaklarını genel olarak tıbbi atıklar, endüstriyel ve evsel atıksu deşarjları, tarım ve hayvancılık ve balık çiftliği gibi üretim prosesleri oluşturmaktadır. Günümüzde ülkemizde ve dünya genelinde yaygın bir kullanım alanına sahip olan antibiyotikler, dünya genelinde 100 000 - 200 000 ton/yıl arasında tüketim oranına sahiptir. Tedavi amaçlı kullanılan antibiyotiklerin yaygın ve sık bir şekilde tüketimlerinden dolayı çevrede kalıcı konsantrasyonlarına rastlanabilmektedir. Bu bileşikler konvansiyonel aerobik çamur sistemleri (klasik arıtma sistemleri) ile arıtılmamakta veya çok az bir oranda giderilmektedir. Bu nedenle arıtma tesisi çıkışında ve alıcı ortamlarda konsantrasyonları önemli düzeylerde bulunabilmektedir. Böylece, ekosistemdeki bazı organizmalar ve biyolojik arıtma sistemlerindeki mikroorganizmalarda toksisiteye neden olarak ekosistem dengesini olumsuz yönde etkilemektedirler (Sukul ve ark. 2007, Kim ve ark. 2007).

Ülkemiz ve dünya genelinde insan ve hayvan sağlığının korunması ve tedavi edilmesinde oldukça yüksek oranlarda kullanılan antibiyotik bileşikleri canlı vücudunda tamamıyla metabolize olamamakta, olduğu gibi ya da bir ara ürün şeklinde alıcı ortama atılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamamakta veya çok az miktarda parçalandığından dolayı kimyasal yapılarına bağlı olarak buldukları ortamda biyoakümüle olarak uzun süre kalıcı olabilmekte, doğal ekosistemlerde ciddi tahribata neden olmaktadır (Mompelat ve ark. 2009, Holling 1998, Vergili 2005). Ayrıca son 50 yıl içerisinde antibiyotik tüketiminde meydana gelen hızlı artış birçok zararlı bakteri türü arasında genetik seçilime neden olarak çevresel açılarından son derece tehlikeli bir durum meydana gelmiştir (Petrovic 2005, Blackwell 2004). Antibiyotik kullanımı genel olarak beşeri ve veteriner uygulamalar olarak iki başlıkta ele alınabilmektedir. Beşeri ve veteriner antibiyotik uygulamaları sonucu kalıntıların çevreye yayılma profili Şekil 2.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Antibiyotik kalıntılarının çevreye yayılma profili (Anonim 2017a)

Antibiyotiklerin tüketimlerini kısıtlayacak bazı politik uygulama ve çabalara rağmen tüketimleri hızla artış göstermektedir. Top ve Tarcan (2004) dünya genelindeki ilaç kullanımı üzerine bir araştırma yapmış ve sonuç olarak; ilk sırada kalp-damar sistemi ilaçları (% 19,3), ikinci sırada merkezi sinir sistemi ilaçları (% 16,9) tüketilmiş olup bunları sırasıyla metabolizma ve sindirim sistemi ilaçları (% 15,3), solunum sistemi ilaçları ve antibiyotikler (% 8,9) izlemiştir. Oysa bu araştırmaların yapıldığı aynı tarihlerde ülkemiz için bu durumun çok daha vahim sonuçlara sahip olduğu ve antibiyotik (% 18,1) tüketiminin ilk sırada olduğu belirtilmiştir. Ülkemiz için 2003-2006 yılları arasına ait ilaç tüketimi verileri incelendiğinde ise, antibiyotik tüketiminin yine ilk sırada olduğu kaydedilmiştir (Karabay ve Hosoglu 2008). DDD (Defined Daily Doses, DDD) bazlı araştırma sonuçlarına göre ülkemizdeki antibiyotik tüketimi oranları Kuzey Avrupa ülkelerine göre oldukça yüksek bulunmuştur. Yine aynı çalışma sonuçlarına göre Bulgaristan'daki toplam antibiyotik tüketimi 20,4 DDD/1000 iken, bu oran Danimarka'da 11,3 ve Hollanda'da 19,6 DDD/1000 olarak saptanmıştır (Popova ve ark. 1997). 2006 yılı için ülkemiz genelinde bu oran 31,4 DDD/1000 olarak hesaplanmıştır. Türkiye'de penisilin, kinolon ve sefalosporin türü antibiyotiklerin tüketimi yine birçok Avrupa ülkesine oranla oldukça yüksektir. Sağlık politikalarında yapılan reform niteliğindeki son değişikliklerle ülkemizde zaten yüksek olan antibiyotik tüketimi daha da artış göstermiştir. 2006 yılında gerçekleştirilen sosyal güvenlik reformuyla birlikte ülkemiz insanlarının neredeyse büyük çoğunluğunun (% 70) hekime ve ilaca ulaşması kolaylaşmış ve bu durum antibiyotiklerin tüketimindeki artışı tetiklemiştir. Aşağıda DDD (Daily Defined Dose) günlük kullanım dozunun hesaplama formülasyonu belirtilmiştir (Monnet ve ark. 2004).

$$\text{DDD miktarı} = \left[ \frac{\text{Kutu sayısı} \times \text{Kutudaki tablet sayısı} \times \text{Gram olarak tablet ağırlığı}}{\text{Antibiyotiğin gram olarak DDD değeri}} \right] \quad (2.1.)$$

Çizelge 2.1'de Türkiye'de en fazla kullanılan antibiyotik gruplarının oransal olarak dağılımı (%) gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Türkiye’de en fazla kullanılan antibiyotik gruplarının oransal dağılımı (Anonim 2013, 2014)

	ATC*	Antibiyotik Grubu	Depolardan eczanelere satış
2013 yılına ait veriler	J01CR	Beta laktamazinh-Penisilin komb.	59 219 445
	J01DD	3. Kuşak sefalosporinler	29 423 061
	J01DC	2. Kuşak sefalosporinler	28 548 085
	J01DB	1. Kuşak sefalosporinler	17 218 183
	J01FA	Makrolitler	15 433 618
	J01MA	Fluorokinolonlar	9 060 821
	J01CA	Geniş spektrumlu penisilinler	7 031 916
	J01CE	Beta laktamaza duyarlı penisilinler	6 661 526
	J01FF	Linkozamitler	5 649 491
	J01XX	Diğer antibakteriyeller	3 845 953
	J01GB	Diğer aminoglikozitler	3 585 678
	J01AA	Tetrasiklinler	2 789 631
	J01EE	Sülfonamid ve trimetoprim komb.	1 924 482
	J01XE	Nitrofuran türevleri	1 855 355
	J01XC	Steroid yapılı antibakteriyeller	702 676
	J01GA	Streptomisinler	326 073
	J01XD	Imidazol türevleri	287 928
	J01XA	Glikopeptid antibakteriyeller	203 701
	J01DH	Karbapenemler	130 632
	J01XB	Polimiksinler	48 405
J01BA	Amfenikoller	32 865	
J01CG	Beta laktamaz inh.	9 214	
J01DE	4. Kuşak Sefalosporinler	3 099	
	Toplam=		193 991 838
2014 yılına ait veriler	J01BA	Amfenikoller	6 910
	J01CE	Beta laktamaza duyarlı penisilinler	7 182 484
	J01CR	Beta laktamazinh-Penisilin komb.	64 947 073
	J01DB	1. Kuşak sefalosporinler	39 025 015
	J01DC	2. Kuşak sefalosporinler	35 300 611
	J01DH	Karbapenemler	153 823
	J01E	Sülfonamid ve trimetoprim komb.	1 848 681
	J01FA	Makrolidler	22 036 078
	J01GB	Diğer aminoglikozitler	6 051 868
	J01MA	Fluorokinolonlar	11 157 950
	J01XA	Glikopeptid antibakteriyeller	208 345
	J01XB	Polimiksinler	46 643
	J01XC	Steroid yapılı antibakteriyeller	921 541
	Toplam=		188 887 22

\*Who Collaborating Centre for Drug Statistics Methodology’ye göre verilmiş kodlardır.

Türkiye ve Avrupa ülkeleri genelinde en çok kullanılan antibiyotik bileşikleri arasında olmasından dolayı çalışmamızda ele alınmış olan antibiyotik grupları  $\beta$ -laktam (sefaleksim, sefazolin, sefoperazon, sefaklor, sefuroksim) ve penisilin (ampisilin) gruplarıdır. Bu sentetik kirleticilerin arıtımında konvansiyonel arıtma tesisleri yetersizdir. Bu nedenle karbon adsorpsiyonu, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve modern basınç tahrikli membran prosesleri ters ozmoz ve nanofiltrasyon (NF/TO) önerilmektedir (Kosutic ve ark. 2007). Bu çalışmanın amacı, antibiyotik bileşiklerinin hastane atıksularında tespiti ve bu antibiyotikleri içeren hastane atıksuları ve sentetik atıksularda arıtılabilirlik çalışmalarının ileri oksidasyon yöntemleriyle, Taguchi deneysel tasarımı yardımıyla gerçekleştirilmesidir.

## **2.2. Beta-laktam Grubu Antibiyotikler**

Beta-laktam grubu antibiyotikler kimyasal yapı ve antibakteriyel özelliklerine bağlı olarak, farmokinetik özellikleri birbirinden farklı birçok antibiyotik çeşidini geniş bir aralıkta içinde barındırmaktadır. Bu gruptaki antibiyotiklerin yapısında birer beta-laktam halkası bulunmakla beraber etki mekanizmaları aynıdır. Bu grupta yer antibiyotik türleri: penisilinler, sefalosporinler, monobaktamlar, karbapenemler ve betalaktam/betalaktamaz inhibitörleridir. Beta-laktamların etki mekanizması, bakterilerdeki penisilin bağlayıcılar olarak da bilinen hücre duvarı sentezinden sorumlu proteinlerin transpeptidaz aktivitesinin bloke edilerek peptidoglikan sentezinin engellenmesi şeklindedir. Bakteri hücre duvarı sentezi yapamayacak hale gelerek lizis gerçekleşmekte ve bu durum ölümle sonuçlanmaktadır (Ulusoy 2017). Bu çalışmada beta laktam grubuna ait, ülkemizde ve Avrupa ülkelerinde kullanım oranı yüksek olan penisilin ve sefalosporin grubu antibiyotikler kullanılmıştır.

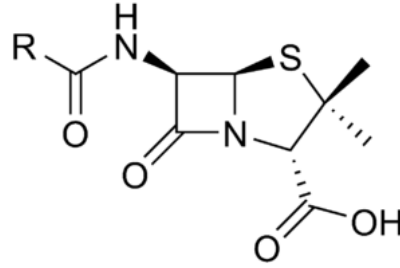


### 2.2.1. Penisilinler

Penisilin ilk kez Fleming tarafından 1928’de *Penicillium notatum* adındaki bir mantardan elde edilmiştir. Bu mantarın salgıladığı stafilokokların lizisine neden olan bir antibakteriyel madde tespit edilmiş ve bu madde penisilin adını almıştır. 1940 lı yıllar içerisinde tedavi amaçlı olarak profesyonel anlamda klinik kullanım alanına girmiştir. Şekil 2.2’de penisilinlerin temel yapı çekirdeği verilmiştir (Ulusoy 2017).

Penisilinler beş ayrı grupta incelenmektedir:

1. Doğal penisilinler,
2. Aminopenisilinler,
3. Karboksipenisilinler,
4. Üreidopenisilinler ve
5. Antistafilokoksik penisilinler (Penisilinaza dirençli).



Şekil 2.2. Penisilinlerin temel yapı çekirdeği (Anonim 2017b)

#### Doğal penisilinler

Bu gruptaki penisilinler; penisilin G ve penisilin V’dir (fenoksimetilpenisilin). Penisilin G midede mide asidinden dolayı inaktive olduğundan dolayı kullanımı yalnızca parenteral yollarla mümkün olabilmektedir. Klinik kullanım için üç ayrı forma sahiptir.

1. *Kristalize penisilin G*: Yüksek serum seviyesi ve hızlı etki gereken durumlarda (menenjit, endokardit ve pasteurella enfeksiyonları vs.) kullanılır. İntravenöz (IV) yollardan kullanımı uygundur. Kısa yarılanma ömründen dolayı 4-6 saat aralıklarında, sık kullanımlarda etkili olur.

2. *Prokain penisilin G*: Uzun süreli etki istenen durumlarda (çeşitli aktinomikoz tedavileri, antraks, erizipeloid vs.) kullanılmakla beraber sadece intramusküler yollarla kullanımı uygundur. Sifiliz ve romatizmal ateş profilaksisi tedavisi gibi klasik kullanım alanlarına sahiptir.

Penisilin G grubu antibiyotiklerin A, B, C ve G grubu streptokokların neden olduğu enfeksiyonlar, menenjit (*S. Pneumoniae* ve *N. meningitidis*'den kaynaklı), pnömoni (*S. pneumoniae*), gonore, sifilis, tetanoz, şarbon, aktinomikoz vs. enfeksiyonlarında kullanımları uygundur.

3. *Penisilin V (fenoksimetilpenisilin)*: Hafif ve orta şiddetteki üst solunum yolu ve yumuşak doku enfeksiyonlarında oral yolla kullanılabilir. Yüksek şiddetli sistemik enfeksiyonlarda kullanılması yüksek serum düzeylerine ulaşamadığından dolayı uygun değildir.

Doğal penisilinler genel olarak A-grubu beta-hemolitik streptokoklar ve pnömokoklar başta olmak üzere gram-pozitif bakteri türleri üzerinde etkilidir. Stafilokoklar (penisilinaz enzimi salgılayarak penisilinleri inaktive ederler) üzerinde ve gram-negatif enterik bakterilerde etkili değildir. Başlıca etkin oldukları bakteri türleri arasında Meningokok ve Gonokoklar, *Bacillus anthracis*, *Clostridium spp.* ve spiroketler yer almaktadır (Ulusoy 2017).

## **Aminopenisilinler**

Penisilinlerin genel etki spektrumlarına ek olarak E.coli, P. mirabilis, Salmonella ve Shigella gibi bazı gram-negatif bakteri türleri üzerinde de etkili olup enterokoklara karşı çok daha fazla etki etmektedirler. Listeria monocytogenes üzerinde çok fazla etkilidir. P.aeruginosa ve Beta-laktamaz üreten bakteriler üzerinde etkileri yok denecek kadar azdır. Ampisilin, amoksisilin ve bakampisilin antibiyotikleri bu gruba aittir. Ampisilin hem oral hem de parenteral yollardan kullanılabilirken diğer türlerin yalnız oral yoldan kullanımları mümkündür. Biyoetkinlik açısından amoksisilin ampisiline göre faydası daha fazladır (Ulusoy 2017).

Menajit (H. İnfluenzae ve Listeria monocytogenes'den kaynaklı), otitis media, sinüzit ve pnömoni infeksiyonları, üriner sistem infeksiyonları, tifo ve basilli dizanteri infeksiyonları için kullanımı uygundur. Bu çalışmada penisilin grubu antibiyotik bileşiklerinden aminopenisilinler alt grubuna ait ampisilin bileşiği kullanılmıştır.

## **Karboksipenisilinler**

Tikarsilin ve karbenisilin türleri bu gruba dahildir. Aminopenisilinlerin etki ettiği türler dahil olmak üzere P. aeruginosa, Serratia ve Enterobacter bakteri türleri üzerinde de etki göstermektedir. Yüksek direnç oranları ve yüksek oranda tuz içerikleri nedeniyle günümüzde uygulamaları bulunmamaktadır (Ulusoy 2017).

## **Üreidopenisilinler**

Geniş spektrumlu penisilinler olarak da bilinen bu grup Antipseudomonal penisilinler olarak tanımlanırlar. Azlosilin, piperasilin ve mezlosilin türleri bu grupta yer almaktadır. Bu grupta bulunan antibiyotiklerin hepsi semisentetik ampisilin türevleridir ve monosodyum tuzu şeklinde kullanılmaktadır. Başlıca gram-negatif ve P. aeruginosa bakterileri üzerinde etkilidir. Yalnızca parenteral yollarla kullanımı mümkündür.

Orta ve ciddi şiddetli gram-negatif bakteri infeksiyonları ile *P. aeruginosa*'nın neden olduğu sepsis, pnömoni, üriner sistem infeksiyonu, intra-abdominal infeksiyonlar, deri ve yumuşak doku infeksiyonlarının tedavisinde etkilidir (Ulusoy 2017).

### **Antistafilokoksik penisilinler (Penisilinaza dirençli)**

Stafilokok türü bakterilerin salgıladığı enzimlere (penisilnaz) dayanıklılık gösteren antibiyotik grubu olmakla birlikte streptokoklara karşı da etkiye sahiptir. Dolayısıyla stafilocokların (metisiline duyarlı) osteomyelit, endokardit, sepsis, yumuşak doku infeksiyonları ve menenjit infeksiyonlarının tedavisinde kullanılmaktadır. Nafsilin, metisilin, oksasilin, kloksasilin, dikloksasilin ve flukloksasilin antibiyotikleri bu grupta yer almaktadır (Ulusoy 2017).

### **2.2.2. Sefalosporinler**

Sefalosporin etken maddesi, 1948 yılında *Cephalosporium acremonium* mantarından, İtalyan bilim adamı Giuseppe Brotzu tarafından elde edilmiştir (Sardinya). Satışa sunmaları 1960'lardan itibaren gerçekleşmiştir. Çalışma mekanizmaları penisilinlerle benzerlik göstermekte olup aynı şekilde peptidoglikan sentezini engellemektedirler (Anonim 2015a).

Sefalosporinler penisilinler gibi kan-beyin engelini geçememekle birlikte kemiğe geçişi kolaydır. Büyük kısmı böbrekler aracılığıyla glomerüler filtrasyon ve tübüler sekresyonla vücuttan atılır. Bakteristatik etkileri vardır (bakteri hücre duvarı sentezini inhibe ederler) ve otolitik enzimleri aktive edebilmektedirler. Stafilokok ve genokok infeksiyonlarının tedavisinde kullanılırlar (*Staphylococcus aureus*un salgıladığı beta-laktamaza dirençli) (Anonim 2015e). Penisilinlerle aynı endikasyonlar ve duyarlı bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde kullanılırlar. Antibakteriyel etki alanlarına göre dört ana kuşağa ayrılmaktadırlar (Şekil 2.3.). Birinci kuşak sefalosporinler gram pozitiflere karşı çok daha iyi etki gösterirken, diğer kuşaktaki antibiyotikler gram negatif bakterilere karşı daha iyi etki etmektedir (Anonim 2004, Williams ve ark. 2001).

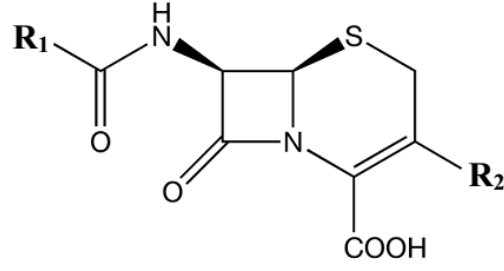
## SEFALOSPORİNLER



**Şekil 2.3.** Antibakteriyel etki alanlarına göre sefalosporin kuşakları

Sefalosporin grubu antibiyotik bileşiklerinin ana çekirdeğini sefam türevi 7-amino-sefalosporanik asit oluşturmaktadır. Bu temel yapı çekirdeğine çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile yüksek etki ve düşük toksisiteye sahip antibiyotik çeşidinin oluşumu gerçekleştirilmiştir (Anonim 2004, Marzo ve Dal Bo 1998). Bu çalışmada sefalosporin grubu 1., 2. ve 3. kuşaktan sırasıyla sefradin, sefaleksın, sefazolin, sefaklor, sefuroksım ve sefoperazon antibiyotikleri kullanılmıştır. Şekil 2.4’de sefalosporin grubu antibiyotiklerin temel yapı çekirdeği görülmektedir (Nemutlu ve Kır 2009).

Sefalosporin kimyasal yapısı: 7-ASA = 7-Amino Sefalosporinik Asit ( $\beta$  Laktam + Dihidrotiazin halkaları)



**Şekil 2.4.** Sefalosporin grubu antibiyotiklerin temel yapı çekirdeği (Nemutlu ve Kır 2009)

### **Birinci kuşak sefalosporinler**

Dar spektrumlu olup, gram (+) ve gram (-) koklardan Staf. Aureus ve Strep. Pnömonia'ya, gram (-) aerob basillerden E. Coli, Klebsiella ve Proteus mirabilis'a ve Neisserialara (gonore, menenjitidis) karşı etkilidirler.

### **İkinci kuşak sefalosporinler**

Beta laktamazlara daha dayanıklı olup daha geniş spektrumludurlar. 1. kuşak sefalosporinlerinkilere ilaveten H. Influenza ve enterobakter türlerine ve anaeroblara karşı etkilidirler. B. Fragilise için en etkili sefotoksitin türüdür. Gram (+)'lere karşı etkinlikleri düşüktür.

### **Üçüncü kuşak sefalosporinler**

Beta laktamazlara karşı en etkili SS grubudur. 1. ve 2. kuşak sefalosporinlerinkine ilaveten gram (-) basillerden P. Aeruginosa gibi türlere etkilidir. Gram (-)'lere karşı etkileri daha fazla iken gram (+)'lere karşı daha azdır.

### **Dördüncü kuşak sefalosporinler**

Beta-laktamazlara karşı dayanıklılıkları yüksektir. 2. Kuşak sefalosporin türlerinden farklı olarak gram (+)'lere karşı etkinlikleri yüksektir. Menenjit tedavisinde sıkça kullanılmaktadırlar (beyin omurilik sıvısına geçişi kolay) (Anonim 2015e).

Çalışmamızda kullanılan beta laktam sınıfına ait antibiyotik bileşiklerinin etken madde isimleri, CAS no ve kimyasal yapı karakterizasyonları Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Çalışmada kullanılan beta laktam sınıfına ait antibiyotik bileşiklerinin kimyasal yapı karakterizasyonları

Etken madde	CAS No.	Kimyasal yapı formülü	Kaynak
Ampisilin	69-53-4		(Anonim 2017c)
Sefradin	38821-53-3		(Anonim 2015b)
Sefoperazon	62893-20-3		(Anonim 2015c)
Sefaklor	53994-73-3		(Anonim 2015d)
Sefaleksim	15686-71-2		(Anonim 2017d)
Sefazolin	25953-19-9		(Anonim 2017e)
Sefuroksim	55268-75-2		(Anonim 2017f)

### 2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

Organik kirletici bileşiklerin yüksek oksidasyon potansiyeline sahip radikal grupları (hidroksil radikali) tarafından oksitlenerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi zararsız ürünlere dönüştürülmesini sağlayan prosesler İleri Oksidasyon Teknolojileri/Prosesleri (İOP) olarak isimlendirilmektedir. Proseslerin ileri düzeyde gerçekleştirilmesi doğada kendiliğinden gerçekleşen ve yavaş bir şekilde işleyen proseslerin gerekli teknolojik ekipmanlar ve altyapı sayesinde çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesini ifade etmektedir. Organik kirleticilerin oksidasyonunu sağlayan başlıca radikal ara ürünlerin hidroksil radikalleri ( $\bullet$ OH) olduğu düşünülmektedir (Glaze ve ark. 1993). Bu radikaller sudaki birçok organik ve inorganik kirletici türü ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmekte ve seçici olmadan reaksiyonu gerçekleştirmektedir. Hidroksil radikalleri, suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmektedir. Dolayısıyla doğal suların içerisinde barındırdığı sentetik ve doğal organik kirleticilerin giderimi için de diğer klasik proseslere nazaran çok daha kuvvetli bir oksidan kimyasal olduğu varsayılmaktadır (Zepp ve ark. 1987).

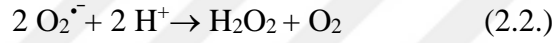
İleri oksidasyon teknolojileri genel olarak homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Ticari amaçlı uygulanan proseslerde çoğunlukla UV lambası ve görünür ışık kaynakları kullanılmakta proses homojen olarak gerçekleştirilmektedir (Legrini ve ark. 1993, Bolton ve ark. 2001a, Bolton 2001b). İOP'lerle gerçekleştirilen arıtma uygulamaları sonucunda, hedef kirleticiler parçalanarak tam mineralizasyon sağlanmaktadır ve ayrıca bu işlemlerin hepsi çok kısa sürelerde gerçekleşmektedir (Bolton 2001b).

Hidroksil radikali ( $\bullet$ OH) doğal sularda da güneş ışınları ve suyun bileşimlerine bağlı olarak çok yavaş bir şekilde üretilebilmektedir. Buna örnek olarak deniz suyunda radikal kaynağı olarak nitrat fotolizi verilebilir.



Bir diğerk önemli radikal kaynağı olarak hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) göl, nehir, deniz suları ve atmosferdeki suyun doğal bir bileşeni olup aynı zamanda önemli bir hidroksil radikali kaynağıdır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suyun yapısında bulunan doğal organik bileşiklerden (doğal hümik maddeler) fotokimyasal reaksiyonlarla gerçekleşmektedir.

Hümik maddeler oksijeni fotokimyasal olarak indirgemekte ve daha sonra süperoksit anyonu (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) oluşumu gerçekleştirmekte ve bu radikaller de hidrojen peroksit oluşumunu gerçekleştirmektedir (Cooper ve ark. 1983). •OH radikali H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in doğrudan fotoliziyle gerçekleşebildiği gibi güneş radyasyonunun zayıf absorpsiyonundan dolayı yavaş bir şekilde gerçekleşebilmektedir (Zepp ve ark. 1987).



•OH radikalleri, ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV'ye göre daha büyük hız sabitlerine sahip olmakla birlikte oksidasyon reaksiyonlarındaki seçicilikleri daha düşüktür. Hidroksil radikali oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığında bu prosesler daha çok UV Oksidasyon Teknolojileri olarak isimlendirilmektedir (Topudurti ve ark. 1993). İOP'lerin verimi oksidan konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi ve ışınlama dozu gibi fizikokimyasal parametrelere doğrudan bağlıdır. Yöntemin avantajları; yüksek hızlarda oksidasyon ve kirlenici değişkenlerine karşı esnek olmasıyken dezavantajları; yüksek işletme maliyetleri ve reaktif maddelerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılmasından dolayı tehlike riskleri gibi faktörlerdir (Kochany ve ark. 1992).

Ticari olarak günümüzde uygulanan İOP'ler arasında çoğunlukla; UV oksidasyon prosesleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gibi oksidanlar ve TiO<sub>2</sub> gibi yarı iletkenlerle birlikte kullanılan) ve eski bir İOP prosesi olan Fenton prosesi yer almaktadır (Akbal ve Balkaya 2002).

İleri oksidasyon proseslerinde yüksek reaktivite ve oksitleme yeteneğine sahip •OH radikallerinin reaksiyon hızları 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-9</sup> mol/s arasındadır (Hoigne ve Bader 1983). •OH üretimi için UV oksidasyon proseslerinin O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UV ve TiO<sub>2</sub>/UV gibi farklı kombinasyonları mevcuttur. Bu yöntemin dezavantajı, oksidanların (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>) eldesinin yüksek maliyetli oluşudur.

Bu metodun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) düşük olan atık suların arıtımında kullanılması daha uygundur. Endüstriyel atıksuların arıtımında tam olarak oksidasyonun sağlanması bazı durumlarda çok mümkün değildir. Fakat ileri oksidasyon prosesleriyle yüksek oksidasyon hızlarına sahip radikallerin üretimiyle tam olarak oksidasyonun sağlanması mümkün olabilmektedir (Legrini ve ark. 1993).

Çizelge 2.3’de suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri görülmektedir ve •OH radikali çok yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Çizelge 2.4’de hidroksil radikali yaygın kullanım alanına sahip O<sub>3</sub>’e (yaygın kullanıma sahip) göre 1x10<sup>6</sup> ile 1x10<sup>9</sup> kat daha fazla reaksiyon hızına sahiptir. İleri oksidasyon prosesleri homojen ve heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan prosesler olarak ikiye ayrılmaktadır.

**Çizelge 2.3.** Su ve atıksu arıtımında kullanılan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Anonim 1998, Yonar 2005)

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (Ev)
(•OH )	2,80
O ( <sup>1</sup> D)	2,42
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
Perhidroksi radikali	1,70
Permanganat iyonu	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

**Çizelge 2.4.** Su ve atıksudaki organik bileşiklerin, O<sub>3</sub> ve •OH ile oksidasyonu için hız sabitleri (Anonim 1998, Yonar 2005)

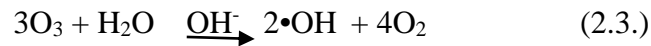
Bileşik	Hız Sabiti (1/M.s)	
	O <sub>3</sub>	(•OH)
Asetilenler	50	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>
Alkoller	10 <sup>-2</sup> - 1	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>
Aldehitler	10	10 <sup>9</sup>
Alkanlar	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>9</sup>
Aromatikler	1 - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>
Karboksilik Asitler	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>
Klorlü Alkenler	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>
Ketonlar	1	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>
Azot içeren organikler	10 - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>
Olefinler	1 - 450 x 10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>
Fenoller	10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>
Sülfür içeren org.	10 - 1,6 x 10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>

### 2.3.1. Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri

•OH radikallerinin mor ötesi ışınlar olmadan üretilmesi “Fotokimyasal Olmayan İleri Oksidasyon Prosesleri” ismini almaktadır. Yüksek pH’da ozonlama, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton prosesi bu prosesler içerisinde en yaygın olanlarıdır. Elektron-demeti irradyasyonu, kavitasyon, ıslak hava oksidasyonu, sonokimyasal oksidasyon ve termal olmayan plazma yaygın olmayan türler arasındadır (Legrini ve ark. 1993).

### Yüksek pH’da (pH>11) ozonlama

Yüksek pH’da (pH>11) ozonlama prosesinde ozonun OH<sup>-</sup> iyonu varlığında gerçekleşen genel reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Stahlin ve Hoigne (1982) yaptıkları bir araştırmada, yüksek pH değerlerinde proses mekanizmasının değişebildiğini göstermişlerdir. Hidroksil radikali kompleks bir dizi reaksiyon sonucu meydana gelmektedir.

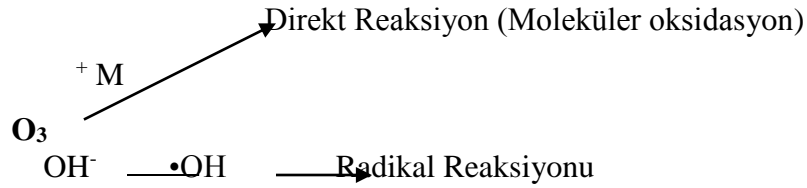
Bu reaksiyonlar; bikarbonat, karbonat ve hümik maddelerin organik içeriklerinin bozunması, ozon ve hidroksil iyonlarının zincir reaksiyonu başlatması, radikal-radikal çifti reaksiyonları ve  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin yakalanması ve makro/mikro kirleticilerin de hidroksil radikallerince reaksiyona dahil edilmesidir. Ozonlama prosesinde nötral pH değerlerinde kirletici bileşikler hem ozonla hem de  $\cdot\text{OH}$  radikalleri ile reaksiyona aynı anda girebilmekte, bu da verimi etkilemektedir. Fakat yüksek pH değerlerinde ( $\text{pH}>11$ ) karbonat iyonları hidroksil radikalleri üzerinde bikarbonatlardan 20 kat daha fazla avcı etkisine sahiptir (Arslan 2000).

Ozonlama prosesi uygulamasındaki reaksiyonlar, kullanımına en sık rastlanan oksidanlardan olan ozon gazının organik kirletici madde ihtiva eden sudan geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir (Ölmez ve ark. 2006).

Ozonlama prosesinde organik ve inorganik maddeleri oksitleme iki yolla gerçekleşmektedir (Hoigné ve Bader 1976, 1977a, b, 1978):

1. Direkt reaksiyonlar (moleküler ozonla) ve
2. Ozon molekülünün bozunması ile elde edilen radikaller aracılığıyla gerçekleşen reaksiyonlardır.

Şekil 2.5’de ozonlama prosesinin oksitleme mekanizmaları belirtilmiştir.



**Şekil 2.5.** Ozonlama prosesinin oksitleme mekanizmaları (Langlais ve ark. 1991)

Ozonlama birçok poliaromatik hidrokarbon türünün (naftalin, antrasin, hidroksilli aromatik bileşikler vs.) oksidasyonunda kullanılabilir (Hoigné ve Bader 1983).

Ozonla oksidasyonda tam mineralizasyon her zaman sağlanamamakta olup moleküler seçicilik ve bozunma hızına bağlı olarak oksidasyon gerçekleşmektedir (Hung 1994). Organik kirleticilerin kısmi oksidasyonla daha az toksik ve biyolojik olarak parçalanabilir yan ürünlere dönüşümü istenmektedir (Ölmez ve ark. 2006).

Direkt ozon reaksiyonları organik ve inorganik kirleticilerin asidik koşullarda ozon ile oksidasyonudur. (Hoigné ve Bader 1976). Direkt ozon reaksiyonları kinetiği birinci derece olarak kabul edilmektedir (Hoigné ve Bader 1976, Beltran ve ark. 1994, Wang 2001). Sürekli ozon gazı beslemesi ve çözünmüş ozon konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda oksidasyon kinetiği;

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A \quad (2.3.)$$

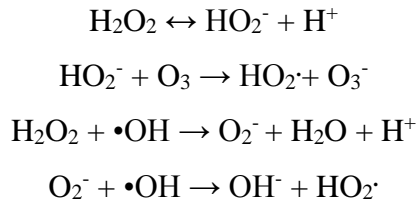
$k'$  = görünür birinci derece hız sabiti

$C_A$  = organik madde kons.

olmak üzere birinci derece hız denk. sahiptir (Ölmez ve ark. 2006).

### **Ozon/hidrojen peroksit (perokson) prosesi (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Glaze ve arkadaşları (1987), hidrojen peroksitin ozonla oksidasyon reaksiyonunun etkisini arttırdığını belirtmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek dozlarda kullanıldığı takdirde reaksiyonu bozucu etki de gösterebilmektedir. Prosesin temel reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir:



Prosesin tam reaksiyonu aşağıdaki şekildedir (Arslan 2000);



## Fenton prosesleri

Fenton prosesi 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından bulunmuş, yaklaşık 40 yıl sonra da reaksiyondaki etken oksidatifin hidroksil radikali olduğunu ortaya koyan Haber-Weiss mekanizması bulunmuştur (Haber-Weiss 1934). Fenton oksidasyonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> demir tuzları ile aktifleştirilerek Fenton reaktifleri elde edilir. Oksidasyon işlemi oluşturulan hidroksil radikalleri ile gerçekleştirilir.

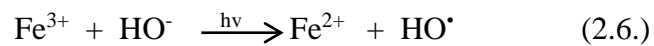
Organik bileşiklerin çoğunu parçalama özelliği nedeniyle Fenton prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu Fe<sup>+2</sup> iyonunun OH<sup>-</sup> iyonu meydana getirmek üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonudur (Leung ve ark. 1992). Reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir:



M = Fe ya da Cu gibi bir metal dönüşümü

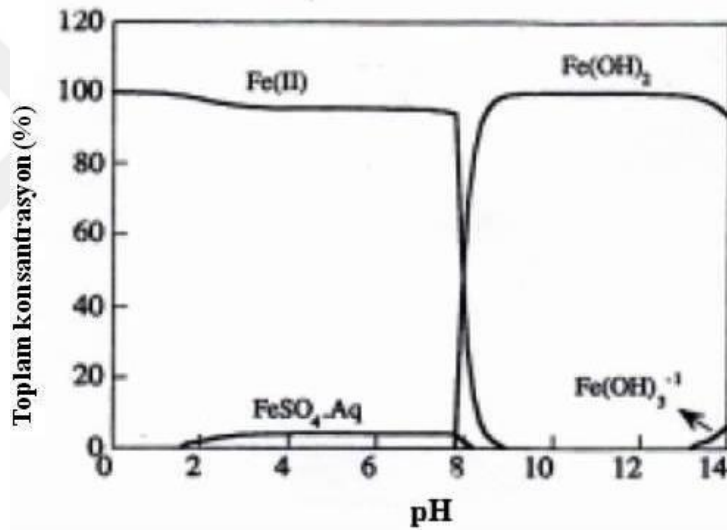
Işık ve karmaşık ligantlar ortamda var olmadığında (HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), HO<sup>•</sup> radikalinin oluşumunu içeren homojen sulu çözelti içerisindeki peroksit ayrışım mekanizması en çok kabul görmektedir (De Laat ve Gallard 1999, 2000).

Hidroksil radikali çözeltide bulunan organik bileşiklerin hemen hemen tamamına etki eder. Fentonda reaksiyon oranları UV/görülebilir ışık tarafından belirgin şekilde arttırılmaktadır (De Laat ve Gallard 1999, 2000). Fe<sup>3+</sup> iyonlarının hızı arttırılır ve Fe<sup>2+</sup> iyonları tükendikten sonra reaksiyon durma noktasına gelir. Fe<sup>3+</sup> iyonlarının (ferrik) fotoredaksiyonuyla Fe<sup>2+</sup> iyonlarının (ferrus) fotokimyasal olarak yenilenmesi mekanizması önerilmektedir. Üretilen Fe<sup>2+</sup> iyonları hidrojen peroksit ile tepkimeye girerek hidroksil radikali ve Fe<sup>3+</sup> iyonunun üretilmesine ve döngünün devamına neden olur.



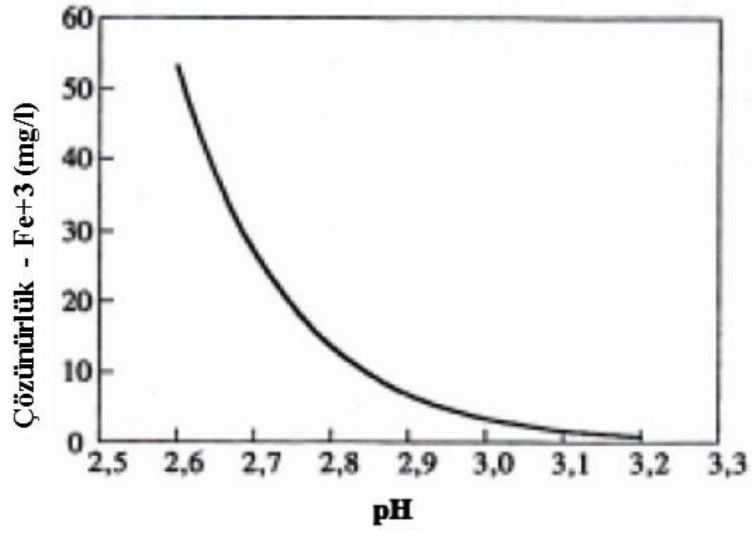
Fenton prosesinin temel avantajı, UV penetrasyonundan bağımsız reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir. Fenton reaksiyonu diğer fotokimyasal oksidasyon proseslerine nazaran daha eski ve popüler bir yöntemdir. Hidrojen peroksit diğer oksidanlara göre daha ucuzdur ve demirin katalizör olarak kullanılabilmesi yöntemin bir diğer avantajıdır. Demir en çok bulunan dördüncü element olup, en çok bulunan ikinci metaldir.

Prosesin dezavantajları ise reaksiyonların düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesi, nötralizasyon ihtiyacı ve demir iyonları fazlalığının ortamdan çöktürülerek uzaklaştırılma zorunluluğudur. Şekil 2.6'da 25°C ortam sıcaklığında  $Fe^{2+}$  oranları ve pH'a bağlı denge içindeki türler görülmektedir (Marechal ve ark. 1997, Arslan 2000).

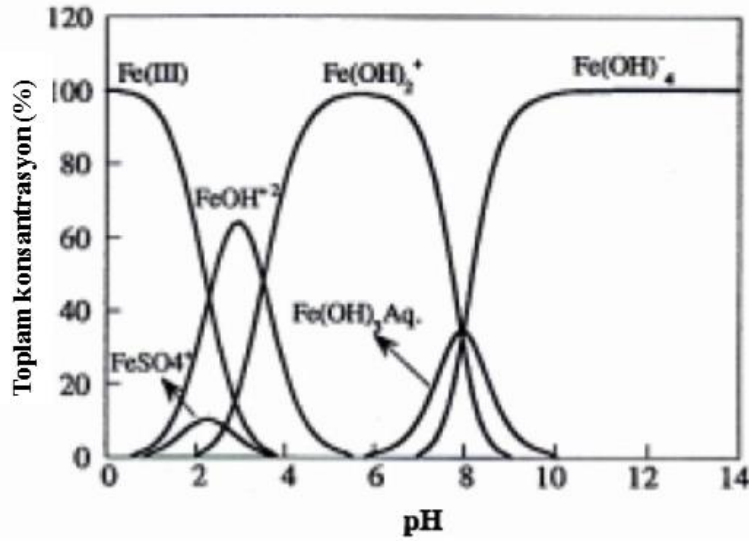


**Şekil 2.6.** 25°C ortam sıcaklığında  $Fe^{2+}$  oranları ve pH'a bağlı denge içindeki türler (Marechal ve ark. 1997, Arslan 2000)

Reaksiyon pH 2 ve 3,2 arasında gerçekleştirilmiş olup bu değerler çözünürlük limitleridir. pH 2'den düşük değerlerde  $Fe^{3+}$ 'nin çözünürlüğü çok yüksek olup pH 3,2'den büyük değer için ise çok küçüktür. Şekil 2.7. ve Şekil 2.8'de sırasıyla pH değişimine bağlı dengedeki  $Fe^{3+}$  oranları ve pH 3'te  $Fe^{3+}$ 'nin çözünürlüğü ve diğer türleri verilmiştir (Safarzadeh-Amiri 1996).



Şekil 2.7. pH ile ilişkili dengedeki Fe<sup>3+</sup> türlerinin oranı (Safarzadeh-Amiri 1996)

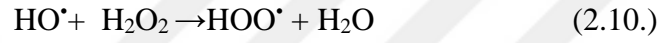
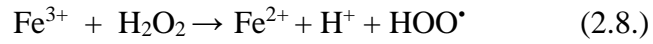
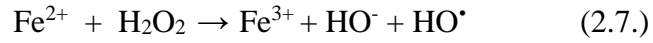


Şekil 2.8. pH 3'te Fe<sup>3+</sup>'nin çözünürlüğü ve diğer türleri (Safarzadeh-Amiri 1996)

Ferrik iyonunun (Fe<sup>3+</sup>) pH 3'te çözünürlüğü 4 mg/L'dir. Fenol oksidasyonunun bazı ürünleri ile Fe<sup>3+</sup>'nin reaksiyonundan dolayı, Fe<sup>2+</sup>'ye dönüştüğünden fenol varlığında Fe(OH)<sub>3</sub> düşük çözünürlük değerlerine rağmen oksidasyon süresince çökelmemektedir (Eisenhauer 1964). Fenton reaksiyonunda üretilen oksidan çeşitleri çelişkili olup tartışma konusu olmaya devam etmektedir (Macfaul ve ark. 1998, Goldstein 1999, Kremer 1999).



Yapılan son termodinamik hesaplamalarda  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  arasındaki dış tabakada elektron geçiş reaksiyonu (Haber ve Weiss mekanizması) gerçekleşmemektedir. Hidrojen peroksit oluşumu orta dereceler tarafından tercih edilmemekte, bir hidratlı  $Fe^{2+}$ - $H_2O_2$  bileşiği oluşumu tercih edilmektedir. Fenton reaksiyonunda asidik sulu ortam içerisinde  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  arasındaki reaksiyonun ( $pH < 3$ ) hidroksil radikalleri üretebileceği ve aşağıdaki reaksiyon adımlarını içerebileceği düşünülmektedir (Bossmann 1998).



EPR spektroskopisini içine alan teknikler tarafından Fenton reaksiyonunda hidroksil radikallerinin oluşumu (Haber ve Weiss hipotezi) tescillenmiştir. Tüm bunlara rağmen, bazı araştırmacılar yüksek birleşme kapasitelerine sahip başka demir okzo orta derecelerinin bulunduğunu belirtmişlerdir (Kremer 1999, Bossmann ve ark. 1998). Serbest  $HO^\bullet$ , sınırlı  $HO^\bullet$  ve yüksek değerlikli demir türleri olmak üzere 3 çeşit oksidan türü bulunmuştur (EPR spin-trapping kullanılarak) (Yamazaki ve Piette 1991).

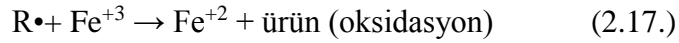
pH 2 ila 5 arasında demir iyonları ve kirleticilerin bulunduğu sulu çözelti ortamına  $H_2O_2$  ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir (Walling ve Kato 1974, Walling 1975, Arslan 2000):



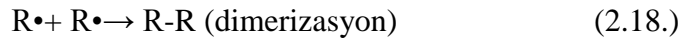
Hidroksil radikalleri ortamda bulunan organik bileşiklerle (RH) reaksiyona girmekte ve yeni organik radikalleri oluşmaktadır:



Bu noktadan itibaren üç ayrı reaksiyon oluşma ihtimali vardır:



veya



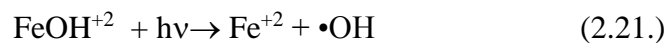
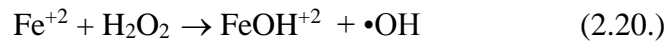
veya



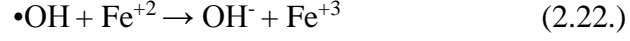
Atıksulardan KOİ ve renk gideriminde sıklıkla kullanılan Fenton prosesinde reaksiyon asidik pH değerlerinde gerçekleştirilmekte ve yüksek giderim verimlerine ulaşılabilir. pH, demir tuzu olarak kullanılan  $FeSO_4$  ve  $H_2O_2$  dozları prosesi etkileyen temel parametrelerdir.

Ferrus iyonunun ( $Fe^{+2}$ ) hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile oksidasyonu sonucunda hidroksil radikalinin ( $\bullet OH$ ) meydana gelmesi temel Fenton reaksiyonudur (Birgül ve Solmaz 2007).

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığı varlığında Fenton reaksiyonu gerçekleşebilmekte ve oksitleme verimi çok daha fazla olmaktadır. Bu proses Foto-Fenton prosesi olarak da isimlendirilmektedir.  $Fe^{+2}$ 'in fotolizi ve  $Fe^{+2}$ 'nin  $H_2O_2$ 'le reaksiyonuyla  $\bullet OH$  radikali meydana gelmektedir.

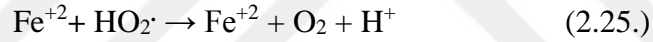
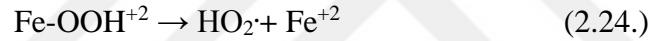


Fe<sup>+2</sup> iyonu peroksite ayrışmasını başlatarak katalizör görevi yapar ve bu reaksiyon sonucunda •OH radikalleri meydana gelir. Sulu çözelti ortamında radikal oluşumları kompleks reaksiyon zincirleri şeklinde meydana gelmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



Meydana gelen Fe<sup>+3</sup> iyonları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'i katalizleyerek H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub> nihai ürünlerinin oluşumunu sağlar. Reaksiyonlar sonucu çeşitli demir iyonları ve radikaller meydana gelmektedir.

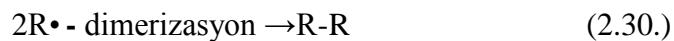
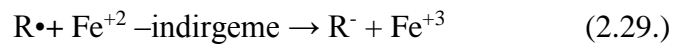
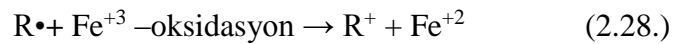
Ferrik iyonunun peroksitle oksidasyonu Fenton benzeri (Fenton-like) prosesi olarak adlandırılır (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



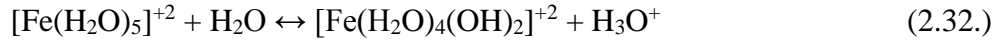
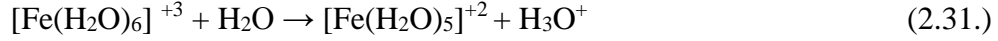
Daha ileri oksidasyon aşamasında hidroksil radikalleri protonlar vasıtasıyla oksidasyonu gerçekleştirmekte ve reaktivite derecesi çok yüksek olan organik radikaller meydana gelmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



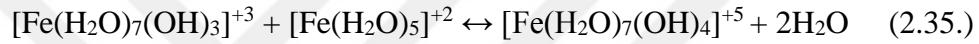
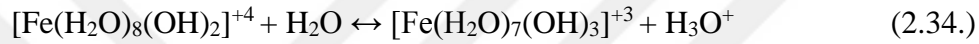
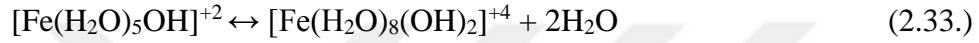
Organik radikaller Fe<sup>+3</sup> iyonu ile okside olmakta, Fe<sup>+2</sup> iyonu ile indirgenmekte veya dimerizasyona uğrayabilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



Ayrıca  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile birlikte demir iyonları, ferrik hidroksi kompleksler oluşturabilmektedirler (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



3 ve 7 arasındaki pH değerlerinde yukarıdaki reaksiyonlarda oluşan komplekslerin aşağıda belirtilen reaksiyonlardaki komplekslere dönüşümü gerçekleşmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).



Yukarıda belirtilen bu komplekslerin meydana gelmesi sonucu, Fenton reaksiyonunun koagülasyon kabiliyeti de oluşmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003).

Fenton prosesi, dört temel kademede gerçekleştirilmektedir:

- pH ayarı,
- Oksidasyon,
- Asidik koşulların nötralizasyonu ve
- Koagülasyondur (Bidga 1995).

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$  oranlarına bağlı olmak üzere prosesin verimleri değişebilmektedir.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$  oranının düşük olduğu durumlarda oksidasyona nazaran daha çok kimyasal koagülasyonla arıtma mümkün olmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Fenton prosesinin avantajları genel olarak aşağıda belirtilmiştir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008):

- Demir ve hidrojen peroksitin maliyetinin oldukça düşük olması,
- Reaksiyonun homojen katalitik yapısına bağlı olarak kütle transfer sınırlaması ve
- Teknolojik olarak prosesin uygulanabilirliği diğer ileri oksidasyon proseslerine göre kolaydır.

### **2.3.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri**

Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinde fotokimyasal oksidasyonla •OH radikali üretimi söz konusudur. Bu oksidasyon işlemi için UV radyasyonu (100-400 nm) veya görünür ışık kaynağı (400-700 nm) kullanılmaktadır (Bolton 2001b). Bu teknolojiye belirli dalga boyları kullanılmakta, örnek olarak UV/TiO<sub>2</sub> prosesinde kullanılan dalga boyu 387,5 nm'den küçüktür (TiO<sub>2</sub>'nin enerji bant eşiği 3,2 eV) (Bolton 2001b). Görünür ışık radyasyonu boya içeren fotokimyasal oksidasyon proseslerinde tercih edilmektedir (boylar için uygun dalga boyu 666 nm - metilen mavisi). Görünür ışık kaynağı olarak güneş ışığı da kullanılabilir (güneş ışığı dalga boyu 300 nm'ye varabilmektedir). Fakat UV/TiO<sub>2</sub> proseslerinin güneş ışığıyla kullanılması uygulamada kullanışlı olmadığından çok tercih edilmemektedir (Anonim 1998).

Fotokimyasal oksidasyon prosesleri 4 başlık altında incelenebilir (Yonar 2005):

1. Vakum UV oksidasyonu (VUV),
2. UV prosesleri,
3. Foto-Fenton ve
4. Uyarımlı proseslerdir.

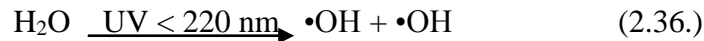
## Vakum UV oksidasyonu (VUV)

UV spektrumu genel olarak 3 banda ayrılmaktadır:

1. UV-A (315-400 nm),
2. UV-B (280-315 nm) ve
3. UV-C (100-200 nm)'dir (Anonim 1985, Yonar 2005).

Çevresel uygulamalarda en çok tercih edilen UV-A ve UV-C bandındaki UV prosesleridir. UV-A bandı, uzun dalga/yakın-UV radyasyonu veya siyah ışık/black light olarak bilinmektedir. UV-A lambaları genelde 365 nm ve 350 nm dalga boyu değerlerine sahiptir. UV-C bandı ise, kısa dalga radyasyonu olarak bilinmekte dezenfeksiyon amacıyla tercih edilmektedir. Bu amaçla düşük basınçlı civa buharı lambaları (254 nm - 285 nm) kullanılabilir.

200 nm'nin altında pik emisyonuna sahip germisidal lambalar (sıvı silika/sodyum-baryum camıyla kaplı) 185 nm emisyonunda atmosferik oksijeni ozona dönüştürmektedir. 185 nm pik emisyonlarında düşük dalga boyu oluşumu sebebiyle yüksek enerji oluşmaktadır (1 mol foton 254 nm'de: 471 kJ, 185 nm'de: 647 kJ'e eş enerji yaymaktadır). Unkroth ve ark. (1997), civa buharlı lambaların fotokimyasal reaksiyonların çoğu için oldukça düşük enerji ürettiğini bildirmişlerdir. Eksimer lazeri gibi bazı radyasyon araçları UV'ye alternatif olarak geliştirilmiş olup bu tarz uygulamalar için daha etkili sonuçlar verebilmektedir. 220 nm'den düşük dalga boylarında yaratılan yüksek enerjiler su molekülünü fotoliz etmektedir. Bu fotoliz sonucunda •OH ve •H radikalleri meydana gelmektedir (Gonzales ve ark. 1994, Yonar 2005).



Vakum UV proseslerine nazaran xenon-xenon eksimer lambaları 172 nm dalga boylarında kullanıldığında daha başarılı sonuçlar vermektedir (Jacob ve ark. 1993, Gonzales ve ark. 1994).

## Hidrojen peroksit/UV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kuvvetli bir oksidan molekölü olup, UV radyasyonuyla birlikte kullanıldığında oluşan radikallerin oksidasyon potansiyeli daha yüksektir (Prat ve ark. 1988). UV ışın kaynağıyla birlikte peroksit molekölünün kullanılmasıyla birlikte seçici olmadan hızlı bir şekilde organik ve inorganik kirleticilerle reaksiyona girebilen hidroksil radikali oluşmaktadır (Draper ve ark. 1984). UV emisyonunun peroksit molekölü tarafından absorplanarak (220 nm) hidroksil radikali oluşumu aşağıdaki denklemde ifade edilmiştir (Akbal ve Balkaya 2002).



Fotokimyasal proseslerdeki geçerli dalga boyu 100 - 1000 nm aralığındadır. 1000 nm'nin üstü emisyon aralıklarında dalga boyu yüksek fotonlar kimyasal reaksiyonu başlatamayacak kadar düşük enerji içermektedir. 100 nm'nin altındaki dalga boylarında ise iyonizasyon/radyasyona neden olacak kadar yüksek enerjiye sahiptir. Çizelge 2.5'de fotokimyasal spektral limitleri dalga boylarına göre verilmiştir (Bolton 2001b). Yakın infrared dalga boyu sınırında fotosentetik bazı bakteri türleri haricinde çok az miktarda da olsa fotokimyasal proses gerçekleşebilmektedir. Görünür ışık aralığında, ise yeşil yapraklı bitkiler ve algler için fotosentez mümkün olmaktadır. UV-C RNA ve DNA molekülleri tarafından absorplanabildiği için hücrelerin mutasyon ve ölümlerine sebebiyet vermektedir. Bakteri ve virüs inaktivasyonunda kullanıldığından bu aralığa germisidal aralık denmektedir. Vakum-UV hava ve su gibi tüm alıcı ortamlar tarafından kolaylıkla absorplanabilmektedir. Vakum altında gerçekleşen bu proste foton absorpsiyonuyla kimyasal bağın kırılması amaçlanmaktadır (Bolton 2001b, Yonar 2005).

**Çizelge 2.5.** Dalga boylarına göre fotokimyasal spektral limitleri (Bolton 2001b, Yonar 2005)

Spektral Limit	Dalga Boyu Aralığı (nm)	Dalga Sayısı Sınırı (1/cm)	Enerji Sınırı (kJ/einstein)
Yakın infrared (kızıl ötesi)	700 – 1000	14 286 - 10 000	120 – 171
Görünür Işık	400 – 700	25 000 - 14 286	171 – 299
UV (mor ötesi)			
UV-A	315 - 400	31 746 - 25 000	299 - 380
UV-B	280 - 315	35 714 - 31 746	380 - 427
UV-C	200 – 280	50 000 - 35 714	427 – 598
VUV (Vakum-UV)	100 – 200	100 000 - 50 000	598 - 1 196

Fotokimyasal reaksiyonlarda ışık tanecik ve dalga özelliğini birarada göstermektedir. Fotonlar halinde yayılmakta, dalga boyu ve frekans özelliklerine sahiptir. Aşağıda bu özellikleri ifade eden Plank Kanunu gösterilmiştir (Yonar 2005):

$$u = h.v = h.c. \lambda = h.c. V \quad (2.38.)$$

$$U = Na . h. V = h.c. Na/\lambda = h.c.Na.V \quad (2.39.)$$

Burada;

u: Foton enerjisi (J)

v: Frekans ( $sn^{-1}$ ,  $1/sn$ )

$\lambda$ : Dalga boyu (nm)

V: Dalga sayısı (1/m)

c: Işık hızı ( $2,9979 \times 10^8$  m/sn)

h: Planck sabiti ( $6,6261 \times 10^{-34}$  J.s)

Na: Avagadro sayısı ( $6,02214 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

U: Enerji (kJ/Einstein)

Planck yasasına göre, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in yapısındaki bağların kırılması için 213 kJ'lik enerjiye ihtiyaç vardır (Bolton 2001b). Plank Kanunu'na göre gerekli hesaplamalar yapıldığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molekülünün disosiye olması için absorplanan foton dalga boyu maks. 561,6 nm'dir.



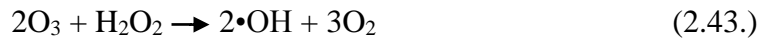
Ancak hidrojen peroksit molekülü 300 nm üzerindeki dalga boyunda fotonu absorplamaya başlayamamakta, dolayısıyla fotokimyasal reaksiyon oluşmamaktadır (Anonim 1998). Aşağıda hidroksil radikali oluşumu ışık enerjisi varlığında gösterilmiştir (Yonar 2005):



Ultraviyole ışını elde edebilmek için genellikle “düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları” (254 nm) tercih edilmektedir. Ancak peroksit molekülünün 254 nm’de maks. absorbansı düşüktür ( $\text{H}_2\text{O}_2$  molekülü maks. absorbansı: 220 nm) ve hidroksil radikali üretiminin artırılması için hidrojen peroksit dozajını da arttırmak gereklidir. Fakat  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozunun artışı maliyeti arttırmaktadır. Maliyetin düşürülebilmesi için alternatif olarak orta basınçlı geniş bant UV lambaları ve xenon lambalar kullanılabilir (Anonim 1998, Bolton 2001a).

#### **Ozon/UV ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )**

Ozon su ortamında UV radyasyonu ile fotoliz sağlayarak  $\cdot\text{OH}$  radikali meydana getirmek üzere UV veya  $\text{O}_3$ ’la reaksiyona girebilen hidrojen peroksit molekülünün oluşumunu sağlamaktadır (Topudurti ve ark. 1993).  $\text{H}_2\text{O}_2$  molekülü oluşumuyla başlayan bu proses esnasında meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir:



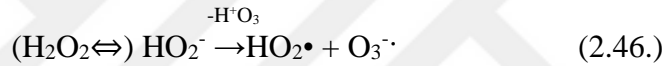
Nemli havada bulunan  $\text{O}_3$ ’un fotoliziyle  $\cdot\text{OH}$  radikali oluşum reaksiyonları aşağıda belirtilmiştir:



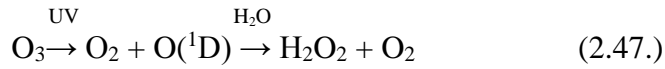
254 nm emisyonunda O<sub>3</sub> molekülünün molar absorpsiyonu 3300 l/M.cm'dir. Dolayısıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesindeki gibi fotoliz için düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları uygulamasında olduğu gibi maliyet artışı riski bulunmamaktadır (Anonim 1998, Yonar 2005). Arslan (2000) atıksu arıtma tesisleri için (büyük kapasiteli) ozonlama uygulamaları içerisinde O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin daha uygun olduğunu bildirmiştir.

### **Ozon/hidrojen peroksit/UV (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

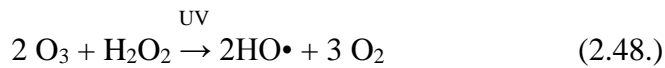
Ozon proseslerinde ile •OH radikali eldesi pH artışıyla birlikte artmaktadır. Ek olarak UV ışığının kullanılması prosesin verimini arttırmaktadır. Tüm bunların yanında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de ortama ilave edildiğinde sonuç iyileşmektedir (Hörsch ve Frimmel 2000). O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin ana reaksiyonu aşağıda belirtilmiştir:



UV radyasyonu ortama eklendiğinde aşağıdaki reaksiyon oluşmaktadır:



Contreras ve ark. (2001), bu prosesin mineralizasyonun tam bir şekilde hızla sağlandığı bir proses olduğunu belirtmiştir. Kirlilik oranı yüksek atıksuların oksidasyonunda en verimli proseslerden biri olduğu düşünülmektedir. Prosesin özet reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir:



## Foto-Fenton

Ferrus ( $Fe^{+2}$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve UV radyasyonunun birlikte kullanıldığı ileri oksidasyon prosesine Foto-Fenton prosesi denmektedir. Foto-Fenton prosesinin Fenton prosesinden farklı olarak avantajları,  $\bullet OH$  radikalinin daha fazla üretilmesi ve daha az  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  iyonu (fotokimyasal olarak demir iyonları çevrimi) ihtiyacıdır. (Arslan-Alaton ve Gürses 2004). Proseste 400 nm dalga boyunda UV radyasyonu kullanılabilir.  $\bullet OH$  üretimine neden olan daha fazla reaksiyon türü bulunmakla birlikte aşağıda bunlardan en önemlileri belirtilmiştir.

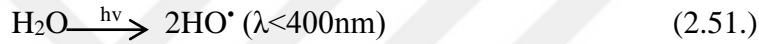
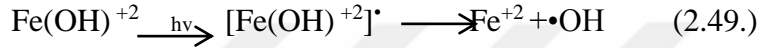
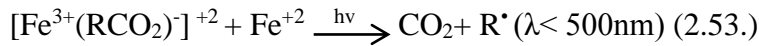
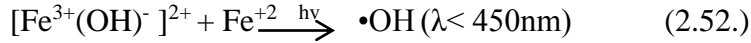


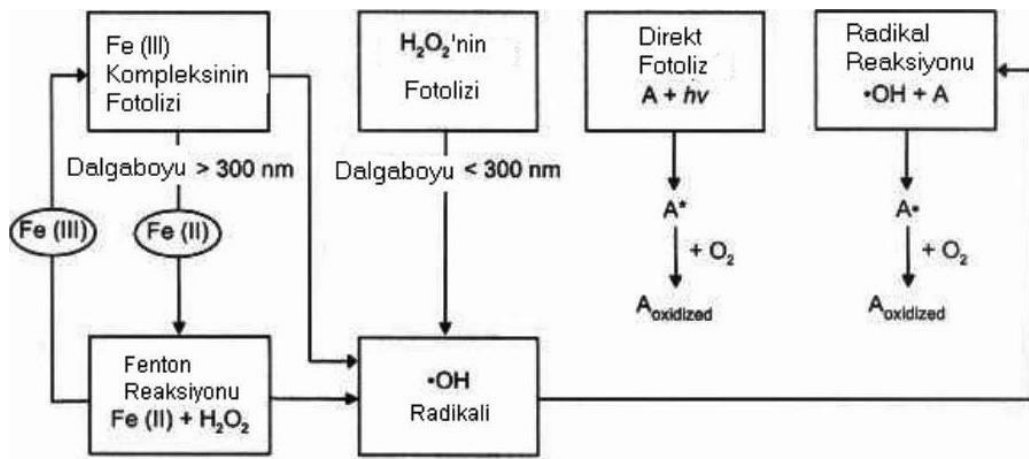
Foto-Fenton prosesinde ışığı absorplayan bileşikler  $[Fe^{3+}(OH)]^{2+}$  ve  $[Fe^{3+}(RCO_2)]^{2+}$  gibi bazı ferrik iyon kompleksleri olup ilgili reaksiyon mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir:



Fenton prosesleri ile yapılan ileri oksidasyon çalışmaları genellikle atıksulardan toksik madde giderimiyle alakalıdır ancak son zamanlarda dezenfeksiyon amaçlı kullanımları da mevcuttur (Solar Foto-Fenton). Rincon ve ark. (2007) düşük  $H_2O_2$  ve  $Fe^{+3}$  konsantrasyonlarına rağmen, pH 6,5'da Fenton oksidasyonu ile dezenfeksiyonun sağlanabileceğini belirtmişlerdir (bakteri inaktivasyonu gerçekleştirilebilir) (Rincon ve Puglarin 2007).

$Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $H_2O_2$  dozajları, pH, kirletici seviyesi, radyasyon oranı, reaksiyon süresi gibi faktörler prosesi etkileyen parametrelerdir.  $H_2O_2$  konsantrasyonu artışı kirleticinin parçalanma hızını artırarak proses verimini olumlu şekilde etkilemektedir (Kang ve Hwang 2000).

Fakat konsantrasyonun aşırı artışında girişime sebebiyet vererek ( $\bullet\text{OH}$  radikalleriyle reaksiyon gerçekleşebilir) verimi olumsuz etkileyebilmekte KOİ artışına da neden olabilmektedir. Yapılan çalışmaların çoğunda Fenton prosesi için optimum pH değerinin 3 olduğu bulunmuştur (Neyens ve Bayens 2003). Bunun nedeni demirin asidik pH değerlerinde daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. pH 3'ün altına düşmeye başladığında  $[\text{Fe}^{+2}(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$  kompleksi olduğundan hidroksil radikali üretimi azalmakta ve oluşan bu ürünün reaksiyon hızı  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'den daha düşük olmaktadır. Düşük pH'larda hidrojen iyonu artışına bağlı olarak hidroksil radikali üzerinde avcı etkisi söz konusu olmakta ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyona girememektedir. pH 4'ten büyük olduğunda Ferrus iyon kompleksleri olduğundan kirleticilerin parçalanma hızı düşmektedir. Kirletici konsantrasyonları açısından değerlendirildiğinde, düşük konsantrasyonlu atıksular için Fenton prosesleri daha uygundur ve yüksek kirletici konsantrasyonları içeren endüstriyel atıksular için genellikle seyreltme yapılması gereklidir. Kwon ve ark. (2004) tarafından Fenton prosesiyle p-klorofenolün ileri oksidasyonunun araştırıldığına, 50 nM klor iyonu varlığında (p-kolorofenolün parçalanma ürünü) proses veriminin azaldığı tespit edilmiştir. UV ışın yoğunluğu ( $\text{UV C} - 254 \text{ nm; W/m}^2$ ) artışı ve reaktör içerisinde homojen dağılımı Fenton reaksiyon verimini olumlu etkilemektedir. Aydın (2009), Fenton prosesinde reaksiyon süresinin dezenfeksiyon için en az 1 saniye olması gerektiğini bildirmiştir. Şekil 2.9.'de Foto-Fenton prosesinin şematizasyonu verilmiştir.

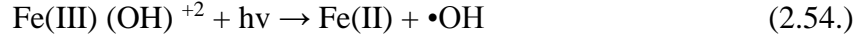


Not: "A" hedef kirletici olup, "A\*" ve "A." reaksiyon ara ürünleridir.

**Şekil 2.9.** Foto-Fenton prosesi şematizasyonu (Anonim 1998, Yonar 2005)

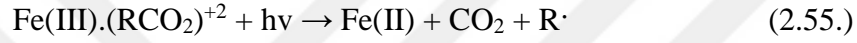
Foto-Fenton reaksiyonları 3 aşamada gerçekleşmektedir:

1.  $Fe^{+3}$ 'nin  $Fe^{+2}$ 'ye indirgenmesi



Düşük dalga boyu kirletici parçalanma hızını arttırırken, dalga boyu artışında  $\bullet OH$  ve  $Fe(II)$  iyon oluşumu olumsuz etkilenir (Faust ve Hoigne 1990).

2. Ferrik kompleksleri fotodekarboksilasyonu



3.  $H_2O_2$  fotolizi



Foto-Fenton prosesinin avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Kısa reaksiyon sürelerinde bile organik kirleticiler bakteriler tarafından parçalanabilmektedir (Bandara ve ark. 1997).
- $Fe(OH)^{2+}$  iyonu fotoliziyle  $\bullet OH$  radikali üretimi yüksektir.
- Her iki reaksiyon kademesinde  $\bullet OH$  radikali oluşabilmektedir.
- Fotokimyasal oksidasyon sonucu oluşan ara ürünler bakteriler aracılığıyla parçalanabilecek formdadırlar.

### **Heterojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri**

Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri genel olarak 3 başlıkta incelenir:

- UV/ $TiO_2$  (350 nm),
- UV/ $ZnO$  (350 nm) ve
- UV/boya (350 nm) prosesleridir.

UV/TiO<sub>2</sub> prosesi en yaygın kullanılanı olup UV/ZnO prosesi de yaygın olarak kullanılanlardan biridir. Boya prosesleri uygulamalar için çok avantajlı değildir. Çünkü atık boya sorunu oluşmakta ve sudan uzaklaştırılması ayrı bir problem olarak görülmektedir.

Proseslerde radikal oluşumları yarı iletkenler sayesinde gerçekleştirilmektedir. Yarı iletkenler katı yapıda kullanılmakta olup iki enerji bandı içermektedir. Bu bantlar: düşük enerji valans bandı ve yüksek enerji iletim bandı olarak kategorize edilmektedir. Bant enerji düzeyleri arasındaki fark çok küçüktür ve sürekli spektruma sahiptir (Anonim 1998). Enerji kaynağı olarak ışık kullanılmaktadır. Bu enerji kaynağı elektronların düşük enerji valans bandından yüksek enerji iletim bandına geçişinde ve enerji bandının uyarılarak enerji yükseltilmesinde kullanılmaktadır. Valans bantta elektron fotonu absorplar ve daha sonra elektronun enerji seviyesi yükselerek iletim bandına geçişi sağlanır (Anonim 1998, Yonar 2005).

Uygulamada sıklıkla tercih edilen yarı iletken türleri, TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> ve ZnO olup TiO<sub>2</sub>, yüksek fotokondüktivite, düşük toksisite ve uygun maliyeti nedeniyle daha sık kullanılmaktadır. Titanyumdioksit rutil, anataz ve brukit olmak üzere üç kristalin forma sahiptir. Anataz aralarında en yüksek •OH radikali üretme kapasitesi olan formudur (Tanaka ve ark. 1994). Uygulamalarda en sık kullanılan TiO<sub>2</sub> P-25 titandioksittir ve Degussa firması tarafından üretilmektedir (Yonar 2005).

TiO<sub>2</sub> için gerekli bant enerjisi 3,2 eV olup bu enerji değerini sağlayabilmek için emisyonun 387,5 nm'den düşük olması uygundur. UV/TiO<sub>2</sub> proses mekanizması Şekil 2.10'da verilmiştir. Birincil fotokatalitik reaksiyon aşağıda belirtilmiştir (Al-Ekabi ve Serpone 1988).



$e^-_{\text{CB}}$  : İletkenlik bandı elektronu

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

Valans banttaki bant boşlukları  $H_2O$  ve  $OH^-$  iyonu ile disosiasyona girer ve aşağıda belirtildiği gibi  $\bullet OH$  radikalini meydana getirir (Yonar 2005).

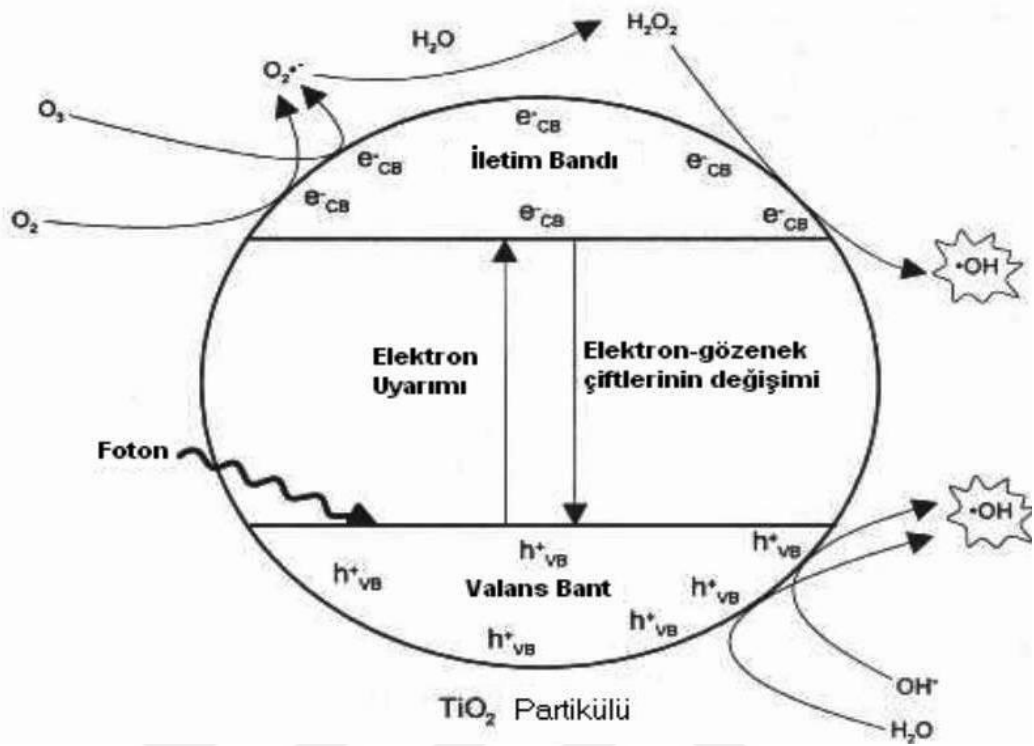


İletim bandında yer alan elektronlar  $O_2$  ile reaksiyona girerek  $O_2^{\bullet -}$  (süperoksit) iyonlarını oluşturur. İlgili reaksiyon aşağıda verilmiştir (Yonar 2005):



Süperoksit suyla reaksiyona girmekte,  $\bullet OH$ ,  $OH^-$  ve  $O_2$  oluşumuna neden olmaktadır (Yonar 2005).



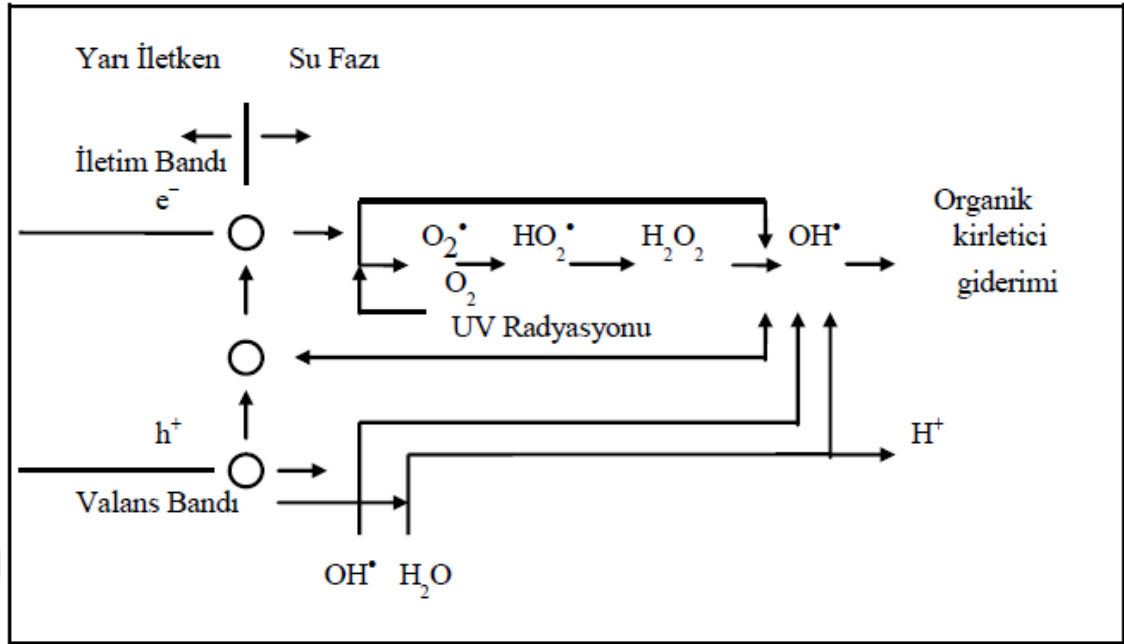


**Şekil 2.10.** UV/TiO<sub>2</sub> proses mekanizması (Anonim 1998, Yonar 2005)

Şekil 2.10'de UV/TiO<sub>2</sub> proses mekanizması verilmiştir. Heterojen fotokimyasal prosesler için reaksiyon ortamı, bir çözücü içerisinde süspansel halde bulunan katı yarı iletken partiküllerden oluşmaktadır (Yonar 2005).

TiO<sub>2</sub> molekülünün fotokimyasal kararlılığı pH değişimine bağımlı olmaksızın, çok yüksek değere sahiptir (Mehos ve ark. 1993). Ayrıca korozyon oluşumu gibi problemlere de neden olmamaktadır. Fotokatalitik aktivite daha çok hammadde ve metotla alkalıdır (Davidson ve ark. 1984, Crittenden ve ark. 1997). Su ortamında bu moleküller daha çok ışın faktörü olduğunda etkili olabilmektedir (Pelizzetti ve ark. 1990).





**Şekil 2.11.** Yarı iletkende •OH radikali oluşumu (Akbal ve Balkaya 2002)

Şekil 2.11’de yarı iletkende •OH radikali oluşumu şematize edilmiştir. UV radyasyonuyla birlikte yarı iletken partikül yüzeyde oluşan elektron ve boşluk yüzeyde ilerlemektedir. Hidroksil iyonu ve su molekülleri, yarı iletken yüzeyi tarafından en fazla adsorplanan moleküller olup asidik ve bazik pH aralıklarında elektron boşluklarıyla (valans bant) oksidasyona girerek hidroksil radikali oluşumunu sağlamaktadır (Turchi ve ark. 1990).

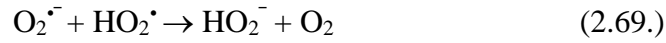
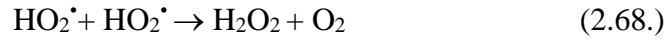
Yarı iletken partiküllerde hidroksil radikali iki yolla meydana gelmektedir:

1. Valans bant boşluklarının su veya hidroksil iyonları ile oksidasyonu;

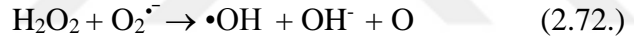


2. Süperoksit iyon radikalinden ( $O_2^{\cdot-}$ ) hidrojen peroksit oluşumuyla; yüzey tarafından adsorplanan oksijen molekülü elektronlarla ( $e_{IB}^-$ )  $O_2^{\cdot-}$  oluşturmaktadır.

Asidik pH değerlerinde süperoksit iyonu ile hidrojen iyonları  $HO_2^{\cdot}$  (perhidroksil radikali) meydana getirebilmektedir.  $HO_2^{\cdot}$ 'den  $H_2O_2$  oluşumu meydana gelmektedir.



Peroksit molekülünün parçalanması sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır (Pelizzetti ve ark. 1990). Yarı iletkende oluşan hidrojen peroksit fotolizinin verimi daha yüksektir.



Ortamda uygun alıcı bulunmaması halinde elektron boşlukları bileşir ve sonuç olarak verimi düşürür (elektron boşluğu proses süresi: birkaç nanosn.-sa) (Tseng ve ark. 1991).



Heterojen fotoksidasyon prosesleri için titanyumdioksit kullanımı avantajları arasında, ekonomik olarak proses maliyetinin düşük olması, teknolojik olarak basitliği ve yüksek verim eldesi sağlamasıdır (Kim ve ark. 1994). Titanyum dioksit fotoliz proseslerinde iki farklı şekilde kullanılabilir; su ve atıksuda süspansiyon çözelti formunda ve arıtma işlemlerinde kullanılan materyallere destek şeklinde uygulanabilmektedir.

Destek materyallerde kullanılan  $TiO_2$ 'in süspansiyon formundakine göre verimliliği düşük gibi görünse de, teknik olarak uygunluğu daha yüksektir. Süspansiyon formdaki titanyum dioksit partikülünün bertarafı ayrı bir sorun teşkil etmektedir (Haarstrick ve ark. 1996). Verimi arttırmak için hidrojen peroksit gibi oksidanların kullanımı, reaksiyona etki eden parametrelerin değişimi (pH, sıcaklık vs.) farklı reaktör konfigürasyonlarıyla uygulamaların yapılması mümkündür (Manilal ve ark. 1992). Bu şekilde maliyetin de azaltılması söz konusudur (enerji vb.).



## 2.4. İleri Oksidasyon Prosesleriyle Su ve Atıksulardan Antibiyotik Giderimi Uygulamaları

Çizelge 2.6’da çeşitli antibiyotiklerin su ve atıksulardan ileri oksidasyon prosesleriyle giderimine yönelik yapılan çalışmaların özeti verilmiştir.

**Çizelge 2.6.** Çeşitli antibiyotiklerin su ve atıksulardan ileri oksidasyon prosesleriyle giderimine yönelik yapılan çalışmaların özeti

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Amoksisilin, Sülfametoksazol, Siprofloksasin	UV ile direkt Fotoliz	<i>Etken madde kons.:</i> 1 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası gücü: 250 W (254 nm), UV dozu: 0–2,5x10 <sup>4</sup> -μW s/cm <sup>2</sup> , kentsel atıksu (Rizzo ve ark. 2013).
Amoksisilin, Ampisilin	Ferrat (VI)	<i>Etken madde kons.:</i> 0,1 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Fe(VI): 0.1 - 10 mM, pH 7,0, sentetik atıksu (Sharma ve ark. 2013).
Amoksisilin, Kloksasilin	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 150 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Solar intensite: 0,85 kW/m <sup>2</sup> , pH 3, sentetik atıksu (Chaudhuri ve ark. 2013).
Enrofloksasin	Islak hava oksidasyonu ve ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 0,2 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> <u>Islak hava oksidasyonu:</u> paslanmaz çelik otoklav, 0,5 MPa, 150 °C, karıştırma hızı: 300 rps. <u>Ozonlama:</u> Pyrex cam tübüler fotoreaktör, akış oranı: 7,3 L/sa, OGV-500 katalist, sentetik atıksu (Li ve ark. 2013).
Amoksisilin, Ampisilin, Kloksasilin	Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> AMS, AMP, KLS: 104, 105, 103 mg/L  KOİ: 520 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> pH 3, sentetik atıksu (Elmolla ve ark. 2010a).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Amoksisilin, Ampisilin, Kloksasilin	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> AMS, AMP, KLS: 104, 105, 103 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası özellikleri: 230V, 0,17 A, 6 W, 365nm, sentetik atıksu (Elmolla ve Chaudhuri 2009).
Amoksisilin, Ampisilin, Kloksasilin	UV/TiO <sub>2</sub> ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> AMS, AMP, KLS: 104, 105, 103 mg/L  KOİ: 520 mg/L, BOİ <sub>5</sub> /KOİ ~0 ve ÇOK: 145 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> pH~5, , sentetik atıksu (Elmolla ve Chaudhuri 2010b).
Amoksisilin, Kloksasilin	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> AMS: 138 mg/L, KLS: 84 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası özellikleri: 6 W, dalga boyu~ 365 nm, farmasötik endüstriyel atıksu (Elmolla ve Chaudhuri 2011).
Amoksisilin	UV-A/TiO <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 2,5 - 30 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası özellikleri: 9 W lamba, 350-400 nm, Degussa P25 TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> : 100 - 750 mg/L, pH 5-7,5, foton akışı: 8 x 10 <sup>-4</sup> E/(L dak.), T: 25 °C, sentetik atıksu (Dimitrakopoul ve ark. 2012).
Amoksisilin, Ampisilin, Kloksasilin	Fenton, Foto-Fenton, TiO <sub>2</sub> Fotokatalitik ve UV/ZnO	<i>Etken madde kons.:</i> AMS, AMP, KLS: 104, 105, 103 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası özellikleri: 230V, 0,17 A, 6W, 365nm, sentetik atıksu (Elmolla ve Chaudhuri 2010c).
Amoksisilin	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ve Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> AMS: 400 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. 21W Hg lambası (253,7 nm), akış oranı: 1,3 L/dak., ışık yoğunluğu: 3,65 W/L (1.73 x 10 <sup>-4</sup> Einstein/L /s), etkili mesafe: 1.72 cm, farmasötik atıksu (Alaton ve Doğruel 2004).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Amoksisilin, Kloksasilin	Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> AMS ve KLS: 150 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> pH 3,0, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KOİ: 1,0–3,0, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> : 2–150 ve reaksiyon süresi: 60–120 dak., sentetik atıksu (Affam ve Chaudhuri 2013).
Amoksisilin, Okzasilin, Ampisilin	Non-termal Plazma	<i>Etken madde kons.:</i> OKZ, AMS, AMP: 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Deşarj oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında, oksijen gazıyla sıvı ara yüzeyinde sağlanmıştır. Akış oranı: 600 sccm, güç: 2 W, pH 8, sentetik atıksu (Magureanu ve ark. 2011).
Amoksisilin	UV, O <sub>3</sub> , Fenton, Fenton-like, Foto-Fenton, UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe(II), ve Fe(III)	<i>Etken madde kons.:</i> 1 µM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Sıcaklık: 20°C, 15W Hg lambası (254 nm), ışık yoğunluğu : 1,81 mikroEinstein/s, optik mesafe: 5,09 cm, O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. O <sub>3</sub> akış oranı: 16 mg /sa. <u>Foto-Fenton:</u> pH 3 ve doğal pH <u>Fenton ve Foto-Fenton:</u> Fe(II) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 10µM, ultra-saf su, yüzeysel su, yeraltı suyu, evsel atıksu (Benitez ve ark. 2011).
Amoksisilin	Foto-Fenton	<i>Reaksiyon şartları:</i> 15W siyah-ışık floresan lambası (365 nm), farmasötik solüsyon akış oranı: 80mL/dak., pH 2,5, ferrik oranı/FeOx kons.: 0,2 mmol/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 1,0-10,0 mmol/L, evsel atıksu arıtma tesisi çıkış suyu (Trovo ve ark. 2008).
Amoksisilin	Mikrodalga destekli Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 450 µg /L  <i>Reaksiyon şartları:</i> reaksiyonlar modifiye ev tipi mikrodalga fırın ile gerçekleştirilmiştir. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 2 g /L, FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O kons.: 0,2 g /L, pH 3,5, Elektrikli fırın gücü: 1200 W, frekans: 2450 MHz, sentetik atıksu (Homem ve ark. 2013).
Amoksisilin	Ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 5,0×10 <sup>-4</sup> M  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozonlama prosesleri yarı sürekli karıştırmalı gaz-sıvı reaktöründe gerçekleştirilmiştir. T: 25 °C, akış oranı: 361 mg/sa, sentetik atıksu (Andreozzi ve ark. 2005).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Amoksisilin	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 50 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Solar simülator kullanılmıştır. Ksenon ark lambası gücü: 1100W (290 nm), pH 6,2, TOK: 26,3 mg/L, FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O / FeOx kons.: 0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 120 mg/L, pH 2,5-2,8, sentetik atıksu (Trovo ve ark. 2011).
Amoksisilin	Sülfat radikalleri ile ultrasonik irradasyon	<i>Etken madde kons.:</i> 0,095 mmol/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ultrasonik jeneratör: 20 kHz, Ti prob, sentetik atıksu (Su ve ark. 2012).
Amoksisilin	UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 100 µM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Düşük basınçlı Hg ark lambası-UV (254 nm) kullanılmıştır. Foton akı oranı: 8×10 <sup>-7</sup> Einstein 1/L.s, etkili ışık yolu: 5,5 cm, T: 20±2 °C, pH 7, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 0,4, 2, 3, 4, 5 ve 10 mM, sentetik atıksu (Jung ve ark. 2012).
Trimetoprim, Sülfametoksazol, Klaritromisin, Eritromisin, Roksitromisin	Ozonlama ve UV	<i>Etken madde kons.:</i> TMP, SMZ, KLM, ERT, RKS: 0,34, 0,62, 0,21, 0,62, 0,54 µg /L  ÇOK: 23,0 mg/L, KOİ: 30,0 mg/L, BOİ <sub>5</sub> : 2,8 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Düşük basınçlı UV ünitesi kullanılmıştır (254+185 nm, güç: 110W, 400 J/m <sup>2</sup> , akış oranı: m <sup>3</sup> /sa). pH: 7,2, evsel atıksu (Ternes ve ark. 200
-	UV, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve O <sub>3</sub>	<i>Reaksiyon şartları:</i>  Düşük basınçlı Hg buhar lambası ve UV lambası (254 nm) kullanılmıştır. T: 25 °C ± 3 °C, KOİ: 18180 mg/L, TOK: 9100 mg/L, BOİ <sub>5</sub> : 9090 mg/L, pH 5,4–6,4, farmasötik atıksu (Bin ve Madej 2012).
Beta Laktam Antibiotikleri	Sülfat radikali oksidasyonu	<i>Reaksiyon şartları:</i>  Lineer hızlandırıcı elektron titreşim radyolizi sistemi kullanılmıştır. T: 20–22 °C, 4–6 ns titreşimli (8,0 MeV) elektronlarla sülfat radikali üretilmiştir. Sülfat radikali kons.: 5–10 µM, sentetik atıksu (Rickman ve Mezyk 2010).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Flumekin, Ofloksasin, Sülfametoksazol	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 100 µg /L  <i>Reaksiyon şartları:</i> pH 5, Fe <sup>2+</sup> kons.: 5 mg/L, natural su (Cuevas ve ark. 2013).
Sefaleksim	Elektro Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 50, 100, 200 ve 300 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Katot: aktif karbon fiber (AKF), direnç: 18,2 MΩ cm, T: 25 °C, FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O kons.: 0,5 - 1 mM, pH 2 – 5, ham atıksu (Estrada ve ark. 2012).
Sefazolin	TiO <sub>2</sub> /UV ve solar	<i>Etken madde kons.:</i> 1,0 × 10 <sup>-2</sup> mol /L  <i>Reaksiyon şartları:</i> TiO <sub>2</sub> Degussa P25 ve N-dolgu TiO <sub>2</sub> kullanılmıştır. Siyah ışık lambası (5 × 8 W) ve floresan lambası (maks. 365 nm) kullanılmıştır. Fotonik akı: 3,1 × 10 <sup>-7</sup> Einstein/s, T: 23 ± 2 °C, pH 6,4 ± 0,1, sentetik atıksu (Gürkan ve ark. 2012).
Seftriakson, Sefalosporin, Penisilin VK, Enrofloksasin, Kinolon	O <sub>3</sub> ve O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Reaksiyon şartları:</i> KOİ: 450 mg/L Ozon O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. pH 3, 7 ve 10,6, oksijen akış oranı: 100 L/sa, T: 20±2°C, sentetik atıksu (Balcıoğlu ve Ötger 2003).
Kloramfenikol	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 200 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Yüksek basınçlı Hg buhar lambası özellikleri: 400 W (295–390 ve 295–710 nm), fotonik akı: 6,0 x 10 <sup>-7</sup> ve 3,3x 10 <sup>-6</sup> einstein /s, T: 25– 30 °C, sentetik atıksu (Trovo ve ark. 2013).
Kloramfenikol	Solar Fotoelektro – Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 245 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> pH 3,0, T: 35°C, sentetik atıksu (Segura ve ark. 2014).
Kloramfenikol	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Düşük basınçlı Hg lambası (254 nm), T: 20 °C, pH 5,5 ± 0,1, sentetik atıksu (Zuorro ve ark. 2014).



<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Kloramfenikol	Direkt Fotoliz (UVC), hidrojen peroksit/UVC ve solar radyasyon	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UVC lambası özellikleri: 30 W, aydınlanma şiddeti: 2500 lüx, 53 $\mu\text{W cm}^{-2}$ (290 ve 390nm) 18,6 $\mu\text{W cm}^{-2}$ (254 nm), sentetik atıksu (Rocha ve ark. 2013).
Klortetrasiklin, Doksisisiklin, Oksitetrasiklin	Ozon	<i>Etken madde kons.:</i> $5 \times 10^{-6}$ M  <i>Reaksiyon şartları:</i> Akış oranı: 80 $\text{cm}^3/\text{dak.}$ , T: 20–21 °C, sentetik atıksu (Hopkins ve Blaney 2014).
Klortetrasiklin, Sülfametoksazol	UV, elektron bombardıman, ozon	<i>Etken madde kons.:</i> 30 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. UV-C lamba gücü: 6 W (254 nm), pH 4,63 ve 4,33, atmosferik basınç, 22 $\pm$ 2 °C, , elektron hızlandırıcı: 1 MeV ve 40 kW, sentetik atıksu (Kim ve ark. 2012).
Klortetrasiklin	Fotokatalitik ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 0,15 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir (hava basıncı: 5 bar, hava akışı: 1200 L/sa). Düşük basınçlı UV lambası kullanılmıştır. O <sub>3</sub> girişi: 20 $\text{g m}^{-3}$ ve akış oranı : 20 L /sa, T: 25°C, 15W, sentetik atıksu (Bobu ve ark. 2013).
Klortetrasiklin	Fotokatalitik ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 0,5 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon saf oksijenden üretilmiştir. Akış oranı: 20 mg /dak., T: 20 $\pm$ 2 °C, yüksek basınçlı UV lambası (260-434 nm) gücü: 125 W, fotokatalist: TiO <sub>2</sub> Degussa P25 ve 0,1 g /L, sentetik atıksu (Khan ve ark. 2013).
Siprofloksasin, Sülfametoksazol	Persülfat	<i>Etken madde kons.:</i> 0,15 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> İlk pH 6'dır ve 3–4'e kadar azalmıştır. K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ve Fe(II)/Fe(II)-şelat kons.: 4,8 ve 4,8 mM, nehir suyu (Ji ve ark. 2014).
Siprofloksasin, Moksifloksasin	UV ve TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> SİP ve MOKS: 45,3 ve 37,4 $\mu\text{M}$  <i>Reaksiyon şartları:</i> Fotokatalist: TiO <sub>2</sub> -P25, TiO <sub>2</sub> : 0,5 g /L, T: 298 $\pm$ 1 °K, sentetik atıksu (Doorslaer ve ark. 2011).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Siprofloksasin	Elektron iyonizasyonu	Etken madde kons.: 100 mg/L  Reaksiyon şartları: Elektron iyonizasyon enerji ünitesi özellikleri: 10 MeV, 10 kW, sentetik atıksu (Cho ve ark. 2014).
Siprofloksasin	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 45,27 µM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. T: 6,0–62 °C, ozon kons.: 2500 mg/L, gaz akış oranı: 120 ml/dak., T: 27,5 °C, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2–990 µmol /L, sentetik atıksu (Witte ve ark. 2009).
Siprofloksasin	UV, TiO <sub>2</sub> /UV, O <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 200 µg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon köpük reaktörle O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. Orta basınçlı Hg lambası gücü: 125 W, fotokatalist: TiO <sub>2</sub> -P25, TiO <sub>2</sub> kons.: 571 mg/L, pH 3 (UV ve TiO <sub>2</sub> /UV), akış oranı: 8 L/dak., pH 9 (O <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 500 mg/L ve 1000 mg/L, hastane atıksuyu (Vasconcelos ve ark. 2009).
Siprofloksasin	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 0,15 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Yüksek basınçlı UV lambası gücü: 125 W, T: 298 °K, fotonik akı: 9 X 10 <sup>4</sup> µEs m <sup>-2</sup> /s, sentetik atıksu (Bobu ve ark. 2008).
Siprofloksasin	Titreşimli radyoliz, UV	<i>Etken madde kons.:</i> 100 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Lineer hızlandırıcı özellikleri: 8-MeV TBS-8/16–1S, titreşim uzunluğu: 2.5–10 ns, λ : 472 nm, ((Gε) : 5,2 x 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /J, T: 25 ± 1 °C 125 W, yüksek basınçlı Hg lambası (E <sub>maks</sub> : 365 nm), ışık yoğunluğu: 0,38 mWcm <sup>-2</sup> , TiO <sub>2</sub> : 1,5 g/L (Degussa P25), sentetik atıksu (An ve ark. 2010).
Amoksisilin, Kloksasilin	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> AMS ve KLS: 138 ± 5 ve 84 ± 4 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası özellikleri: 230 V, 0,17 A, 6 W (365 nm), sentetik atıksu (Elmolla ve Chaudhuri 2011).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Dikloksasilin, Seftazidim	Ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 1,5 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> gaz-faz kons.: 5 ± 0,5–30 ± 0,5 mg/L, volümetrik ozon-gaz akışı: 40 ± 0,5 mL /dak., O <sub>3</sub> giriş basıncı: 2,5 ± 0,1 bar, transmembran basıncı: 2,1 ± 0,1 bar, volümetrik çapraz-akış oranı: 0,55 ± 0,05 L/dak., T: 24 ± 1 °C, yüzeysel su (Alpatova ve ark. 2013).
Doksisiklin, Norfloksasin	UV C, ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 5 × 10 <sup>-5</sup> M  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ticari aktif karbon olarak granüler formda Hydriffin P-110 ve ayrıca TiO <sub>2</sub> Degussa P-25 kullanılmıştır. O <sub>3</sub> saf oksijenden üretilmiştir. Gaz akışı: 30 L/sa, düşük basınçlı Hg buhar lambası gücü: 15 W (254 nm), sentetik atıksu (Rivas ve ark. 2011).
Enrofloksasin	Anodik oksidasyon, elektro –Fenton, fotoelektro – Fenton ve solar foto elektro Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 158 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Floresan lamba özellikleri: 360 nm, 1,4Wm <sup>-2</sup> , pH 3,0, T: 35 °C, sentetik atıksu (Guinea ve ark. 2010).
Enrofloksasin, Siprofloksasin	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(II), O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /UV, O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 0,15 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 'den üretilmiştir. Hava basıncı: 5 bar, hava akışı 1200 L/sa, O <sub>3</sub> debisi: 20 L/sa, T: 25°C, düşük basınçlı UV lamba gücü: 15W (254 nm), sentetik atıksu (Bobu ve ark. 2013).
Siprofloksasin, Eritromisin, Ofloksasin, Sülfametoksazol, Trimetoprim	Ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> ERT, SİP, OFL, SMZ, TMP: 346, 5524, 2275, 279, 104 ng/L  KOİ: 269 mg/L, BOİ <sub>5</sub> : 42 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> korona deşarjla üretilmiştir. Gaz akışı: 0,36 Nm <sup>3</sup> /sa, pH 7,54, T: 25 °C, kentsel atıksu (Rosal ve ark. 2010).
Flumekin, Ofloksasin, Sülfametoksazol	Modifiye foto- Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 100 µg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Pilot ölçekli parabolik kollektör kullanılmıştır. Fe: 5mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 35mg/L, okzalik asit kons.: 50mg/L, ilk pH≈7, λ< 400 nmz, UV gücü: 30Wm <sup>-2</sup> , evsel atıksu (Klamerth ve ark. 2011).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Flumekin	Fenton ve foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 500 µg /L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Düşük basınçlı civa lamba gücü: 15 W, $\lambda_{maks}$ : 254 nm, aydınlatma: 8,3 mW/cm <sup>2</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0,5 – 10,0 mmol/L, Fe(II): 0,25 – 1,0 mmol /L, NaHSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1 (Silva ve ark. 2013).
Levofloksasin	Ozonlama ve TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon üretiminde oksijen kullanılmıştır. Ozon akış oranı: 3,3 g/sa, katalist olarak ticari TiO <sub>2</sub> Degussa P2 kullanılmıştır, T: 17 °C, pH 6,5, sentetik atıksu (Nasuhoglu ve ark. 2012).
Metronidazol	Elektro Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 80 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 20 °C, sentetik atıksu (Cheng ve ark. 2013).
Moksifloksasin	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 37,4 ve 124,6 µM  T: 25 °C, pH: 3,0, 7,0 ve 10,0, karıştırma hızı: 13,2 rps, reaktör hacmi: 200 ml, katalist: 1,0 g /L, hava debisi: 60 ml/dak., fosfat tampon kons.: 10 mM, UV-A ışık yoğunluğu: 104 mW, sentetik atıksu (Doorslaer ve ark. 2013).
Moksifloksasin	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 12,5, 24,9, 37,4, 49,9, 62, ve 124,6 µM  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 5, 15, 25, 35, 45 ve 65 °C, pH 7, karıştırma hızı: 2,3, 7,9 ve 13,2 rps, reaktör hacmi: 200ml, katalist kons.: 0,25, 0,5, 1, 3, 5 ve 8 g/L oksijen, hava ve nitrojen akışı: 60 mL/dak., tampon kons.: 10 mM, UV-A ışık yoğunluğu: 485W cm <sup>-2</sup> (3 cm), ISO kons.: 37,4, 374, 3740, 37,4 × 10 <sup>3</sup> , 74,8 × 10 <sup>3</sup> ve 18,7 × 10 <sup>4</sup> µmol /L, KI kons.: 3,74, 37,4, 374, 3740 ve 7480 mol/L, sentetik atıksu (Doorslaer ve ark. 2012).
Ofloksasin, Trimetoprim	Solar foto-Fenton prosesi	<i>Etken madde kons.:</i> 100 µg /L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 25 °C, UV güç : 30 W/m <sup>2</sup> , ikincil arıtılmış evsel atıksu (Michael ve ark. 2012).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Ofloksasin	Solar Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 10 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 20 °C, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 2,5 mg/L ve Fe <sup>2+</sup> kons.: 2 mg/L, demineralize su, simule natural su, simule evsel atıksu, arıtma tesisi ve ön arıtılmış real çıkış suyu (evsel atıksu arıtma tesisi) (Michael ve ark. 2013).
Okzolinik asit	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> TiO <sub>2</sub> Degussa P-25, yüzey alanı: 50 m <sup>2</sup> /g, UV özellikleri (20-30 nm: )14 W/m <sup>2</sup> , maks. emisyon: 365 nm, sentetik atıksu (Giraldo ve ark. 2010).
Oksitetrasiklin	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 25°C, I: 500 W/m <sup>2</sup> , ham atıksu (Pereira ve ark. 2014).
Oksitetrasiklin	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 25°C, fotokatalist: TiO <sub>2</sub> (Degussa P-25), Xe-OP lamba gücü: 1000 W, radiant gücü: 3,55 J/s, sentetik atıksu (Pereira ve ark. 2011).
Prokain Penisilin G	Foto-Fenton-like	<i>Etken madde kons.:</i> 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Siyah ışık lamba gücü: 125W, dalga boyu: 300–370 nm, radyasyon akışı: 7×10 <sup>-3</sup> Einstein/dak., sentetik atıksu (Alaton ve Gürses 2004).
Roksitromisin, Sülfametoksazol, Trimetoprim	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, Fenton, foto-Fenton, UV, ozon	<i>Etken madde kons.:</i> 50 - 100 µg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> <u>Membran biyoreaktör:</u> dolgunsuz-fiber ultrafiltrasyon, membran por çapı: 0,04 mm, pH:7,2, evsel atıksu. <u>UV, O<sub>3</sub> ve İOP:</u> T: 20 °C, pH: 3,0, MBR ve sentetik atıksu (Tambosi ve ark. 2009).
Sülfaklorpiridazin, Sülfapiridin, Sülfisoksazol	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 50 - 200 µM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Xe ark lambası özellikleri: 172nm, 125 W, T: 20°C, fotokatalist: degussa P25, sentetik atıksu (Yang ve ark. 2009).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Sülfametazin	Elektro kimyasal insinerasyon	<i>Etken madde kons.:</i> 193 mg/dm <sup>3</sup>  <i>Reaksiyon şartları:</i> Sentetik atıksu (El-Ghenymy ve ark. 2013).
Sülfametazin	Gamma irradasyon/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Işıma oranı: 339 Gy/dak., pH: 6,0–7,5, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 0, 10 ve 30 mg/L, sentetik atıksu (Liu ve Wanga 2013).
Sülfametoksazol, Asetaminofen	Ozon, Fenton like	<i>Etken madde kons.:</i> 30 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon saf oksijenden üretilmiştir. Gaz akış oranı: 20 L/sa, siyah ışık lambası özellikleri: 15W, 365 nm, sentetik atıksu (Aguinaco ve ark. 2014).
Sülfametoksazol, Siprofloksasin, Klaritromisin, Eritromisin, Sülfametoksazol	UV radyasyonu	<i>Etken madde kons.:</i> 763,31 µg/L ve 2,32 µg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Orta basınçlı UV lambas özellikleri: 2–10 kW, polikromatik emisyonlu ve düşük basınçlı UV lambası özellikleri: 0,25 kW, dalga boyu: 254 nm ve 185 nm, hastane atıksuyu (Köhler ve ark. 2012).
Sülfametoksazol, Roksitromisin, Eritromisin, Siprofloksasin, Sülfatiazol	UV radyasyonu	<i>Etken madde kons.:</i> 1 µg/ml  <i>Reaksiyon şartları:</i> Civa buhar lambası (UV 254 nm), siyah ışık fosfor lambası (UV 350 nm) ve ksenon lambası (750 W/cm <sup>2</sup> , 250 W/cm <sup>2</sup> ) kullanılmıştır. pH: 5,5- 8,1, T: 20 °C, sentetik atıksu (Batchu ve ark. 2014).
Sülfametoksazol, Sülfametazin, Sülfadiazine, Trimetoprim	UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 4 µM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Düşük basınçlı UV lambası özellikleri: 540 mJ/cm <sup>2</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 6 mg/L, sentetik atıksu, yüzeysel su ve atıksu arıtma tesisi çıkış suyu (Baeza ve Knappe 2011).
Sülfametoksazol	Anodik oksidasyon ve elektro Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 1,3 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Katalist: 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> ve / 0,2 mM, Cu <sup>2+</sup> , pH 3,0 ve T: 23 ± 2°C, akım: 30–450 mA, sentetik atıksu (Dirany ve ark. 2010).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Sülfametoksazol	Fotoelektro – Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 200-300 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 20 °C, anot: RuO <sub>2</sub> /Ti, katot: RuO <sub>2</sub> /Ti, UV lambası özellikleri: SLUV-8, 254/365 nm, enerji girişi: 1407 Wcm <sup>-2</sup> , akım: 0,36 A, sentetik atıksu (Wang ve ark. 2011).
Sülfametoksazol	Ozon	<i>Etken madde kons.:</i> 0,150 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon saf oksijenden üretilmiştir. pH 2 ve 8, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 0,013 M, akış: 3,0 ml/dak., T: 25°C, gaz akışı: 8,5 g/Nm <sup>3</sup> , sentetik atıksu (Ramos ve ark. 2011).
Sülfametoksazol	Ozon	<i>Etken madde kons.:</i> 200 µg /L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon saf oksijenden üretilmiştir. Siyah ışık lambası özellikleri: 15 W, 365 nm, radyasyon akışı: 7,05±0,05×10 <sup>-5</sup> Einstein/dak., birincil atıksu (Espejo ve ark. 2013).
Sülfametoksazol	Foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 200 mg/L  TOK: 94,5 mg/L ve KOİ: 290 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Siyah ışık lambası özellikleri: 8W, 350 ve 400 nm, foton akışı: 6,85-5,67 Einstein/s, T: 25±0,8°C, sentetik atıksu (Gonzalez ve ark. 2007).
Sülfametoksazol	Solar foto-Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 10 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ksenon ark lambası özellikleri: 1100W, 290 nm altı, intensite : 250 Wm <sup>2</sup> , T: 25 °C, sentetik atıksu ve deniz suyu (Trovo ve ark. 2009).
Sülfametoksazol	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Katalist: TiO <sub>2</sub> Degussa P25, T: 25 °C, ksenon lambası özellikleri: 1000 W, dalga boyu: 290 nm altı, sentetik atıksu (Abellan ve ark. 2007).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Sülfametoksazol	TiO <sub>2</sub> /UV	<i>Etken madde kons.:</i> 2,5–30 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> UV lambası özellikleri: 9W, 350–400 nm, foton akışı: $2,81 \times 10^{-4}$ Einstein/dak., T: 25 °C, sentetik atıksu (Xekoukoulotakis ve ark. 2011).
Sülfasalazin	Fenton like	<i>Etken madde kons.:</i> 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> İlk pH: 3,0, endüstriyel atıksu (Fan ve ark. 2011).
Sülfadiazin	Gama İrradyasyonu	<i>Etken madde kons.:</i> 10–30 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Gama ışını dozu: 103 Gy/dak., pH: 5,5–6,5, ham atıksu (Liu ve ark. 2014).
Sülfametoksazol	Katalitik Ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 50 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Katalist: ticari aktif karbon ve ticari multi-hücreli karbon nanotüp, pH 4,8, akış oranı: 150 cm <sup>3</sup> /dak., ozon konsantrasyonu: 50 g/m <sup>3</sup> , T: 20 °C, sentetik atıksu (Goncalves ve ark. 2012).
Sülfametoksazol	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Etken madde kons.:</i> 1 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Polikromatik orta basınçlı Hg buhar lambası özellikleri: 0,45 kW, 200–300 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 4,41 mM, sentetik atıksu (Lester ve ark. 2009).
Sülfametoksazol	UV, O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> /UVA, O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UVA, O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /UVA	<i>Etken madde kons.:</i> 30–80 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ozon saf oksijenden üretilmiştir. Katalist: Degussa P25 TiO <sub>2</sub> , yüksek basınçlı civa lambası özellikleri: 700 W, 238–579 nm, radyasyon intensitesi: 0,111 Einstein/sa, sentetik atıksu (Beltran ve ark. 2008).
Sülfametazin	Gama İrradyasyonu	<i>Etken madde kons.:</i> 20 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> İrradyasyon dozu: 320 Gy/dak., Fe <sup>2+</sup> kons.: 0, 0,1, 0,2, 0,4 ve 0,6 mM, pH 6,0–7,5, irradyasyon değerleri : 200, 400, 600, 800 ve 1000 Gy, sentetik atıksu (Liu ve ark. 2014).



<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Sülfametazin	Sonofotolitik Fenton-like	<i>Etken madde kons.:</i> 25 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Ultrasonik şok dalgası kullanılmıştır. UVA lambası gücü: 9 W ( $\lambda_{maks}$ : 365 nm), ışık yoğunluğu: 7,7 mW cm <sup>-2</sup> , frekans: 20 kHz, T: 20 °C, saflaştırılmış hava akışı: 1,0 L/dak., sentetik atıksu (Zhou ve ark. 2013).
Sülfanilamid	Elektro-Fenton ve UVA fotoelektro – Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 239-2511 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Floresan siyah ışık lambası gücü: 6W (320–400 nm), fotoiyonizasyon enerjisi : 5Wm <sup>-2</sup> , sentetik atıksu (El-Ghenymy ve ark. 2013).
Tetrasiklin, Klortetrasiklin, Oksitetrasiklin, Doksisisiklin	Elektron titreşimli radyoliz, gama radyolizi	<i>Etken madde kons.:</i> 0,5 mM  <i>Reaksiyon şartları:</i> <u>Titreşimli radyoliz:</u> Radyoliz dozu: 3–5 Gy/2–3 ns, pH 7, T: 22 °C, Xe ark lambası dalga boyu: 172 nm, sentetik atıksu. <u><math>\gamma</math>-radyolizi:</u> pH 7, T: 22 °C, sentetik atıksu (Jeong ve ark. 2010).
Tetrasiklin	Elektro kimyasal oksidasyon	<i>Etken madde kons.:</i> 200 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Anot: metal oksit karışımı, Ti/RuO <sub>2</sub> –IrO <sub>2</sub> , katot: karbon-keçe, sentetik atıksu (Wu ve ark. 2012).
Tetrasiklin	Elektro kimyasal oksidasyon, elektro Fenton	<i>Etken madde kons.:</i> 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Anot: ticari saf Pt, boron-dolgulu elmas, ve ticari DSA (metal oksit karışımı Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> ), katot: karbon-keçe, T: 23 °C, sentetik atıksu (Oturam ve ark. 2013).
Tetrasiklin	Ozonlama	<i>Etken madde kons.:</i> 20–100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> O <sub>3</sub> oksijenden üretilmiştir. T: 25 °C, sentetik atıksu (Pacheco ve ark. 2011).
Tetrasiklin	Foto-Fenton	TOK: 13 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Siyah ışık lamba gücü: 15W (365 nm) aydınlanma: 19 Wm <sup>-2</sup> , akış: 80 mL/dak., sentetik atıksu, yüzeysel su, evsel atıksu ve arıtma tesisi çıkış suyu (Bautitz ve Nogueira 2007).

<b>Etken madde</b>	<b>İOP</b>	<b>Etken madde miktarı ve reaksiyon şartları</b>
Tetrasiklin	Fotokataliz	<i>Etken madde kons.:</i> 67 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Orta basınçlı civa lambası, sentetik atıksu (Mboula ve ark. 2012).
Tinidazol	Ozon	<i>Etken madde kons.:</i> 30 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 25 °C, sentetik atıksu, yüzeysel su, evsel atıksu ve arıtma tesisi çıkış suyu (Utrilla ve ark. 2010).
Tinidazol	Sonoliz	<i>Etken madde kons.:</i> 45, 80 ve 100 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> pH 3, 5, 7, 9; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kons.: 83, 167, 250, 333 ve 417 mM/L, frekans: 40, 80, 120 ve 160 kHz, giriş gücü: 750 W, farmasötik atıksu ve sentetik atıksu (Rahmani ve ark. 2014).
Trimetoprim	Anodik oksidasyon, Fenton, solar fotoelektroliz	<i>Etken madde kons.:</i> 20,0 mg/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> Floresan siyah ışık lambası özellikleri: 6W, 350 - 410 nm), sentetik atıksu ve atıksu (Moreira ve ark. 2014).
Trimetoprim	BDD, elektro kimyasal Oksidasyon	<i>Etken madde kons.:</i> $1,72 \times 10^{-4}$ mol/L  <i>Reaksiyon şartları:</i> T: 25 °C, sentetik atıksu (González ve ark. 2011).

## 2.5. Taguchi Ortogonal Dizi Deneysel Tasarımı

Taguchi Deneysel Tasarımı, Genichi Taguchi tarafından bulunmuş ve proses optimizasyonu için geliştirilmiş bir istatistik yöntemi olup günümüzde yaygın kullanım alanları mevcuttur (üretim sektörü vs.) (Anonim 2015f). Tasarımı gerçekleştirilen faktörler şunlardır:

- Parametre,
- Sistem ve
- Tolerans olup, deneylerin tasarımı ve parametrelerin optimize edilmesinde kullanılmaktadır.

Deneysel tasarım aşamasında deneyi etkileyen parametreler ve bunlara ait seviyelerden en uygun kombinasyonların seçiminde faydalı ve kullanışlı bir metottur (Güral 2003). Bu yöntemle aynı zamanda deneylerin sayısı azaltılabilmekte ve optimum düzeyde veriler elde edilebilmektedir. Çalışmamızda Taguchi metodu ileri oksidasyon proses parametrelerinin optimizasyonunda deneysel tasarım amaçlı olarak kullanılmıştır. Deneysel tasarımın ilk aşamasında parametre bloklaması için Taguchi tarafından geliştirilen ortogonal dizi seçimleri yapılır. Çizelge 2.7’de ortogonal dizi belirleme çizelgesi verilmiştir. Çizelgeye göre; örneğin 8 parametre ve her parametreye ait 3 seviye içeren bir araştırma söz konusuysa L11 ortogonal dizisi optimumdur. Çizelge 2.7’de gösterilenlerin dışına çıkan parametre ve seviye sayıları için bu sayıların mümkünse azaltılarak daha uygun deneysel tasarımın yapılabilmesi sağlanmalıdır.

**Çizelge 2.7.** Ortogonal dizi belirleme çizelgesi

		Seviye Sayısı						
		2	3	4	5			
Parametre Sayısı	P = 2,S = 2	L4	P = 2,S = 3	L9	P = 2,S = 4	L'16	P = 2,S = 5	L25
	P = 3,S = 2		P = 3,S = 3		P = 3,S = 4		P = 3,S = 5	
	P = 4,S = 2	L8	P = 4,S = 3	L18	P = 4,S = 4	L'32	P = 4,S = 5	
	P = 5,S = 2		P = 5,S = 3		P = 5,S = 4		P = 5,S = 5	
	P = 6,S = 2		P = 6,S = 3		P = 6,S = 4		P = 6,S = 5	
	P = 7,S = 2	L11	P = 7,S = 3	L27	P = 7,S = 4	L'32	P = 7,S = 5	L50
	P = 8,S = 2		P = 8,S = 3		P = 8,S = 4		P = 8,S = 5	
	P = 9,S = 2	L16	P = 9,S = 3	L36	P = 9,S = 4	L'32	P = 9,S = 5	
	P = 10,S = 2		P = 10,S = 3		P = 10,S = 4		P = 10,S = 5	
	P = 11,S = 2		P = 11,S = 3				P = 11,S = 5	
	P = 12,S = 2	L32	P = 12,S = 3				P = 12,S = 5	
	P = 13,S = 2		P = 13,S = 3					
	P = 14,S = 2		P = 14,S = 3					
	P = 15,S = 2		P = 15,S = 3					
	P = 16,S = 2		P = 16,S = 3					
	P = 17,S = 2		P = 17,S = 3					
	P = 18,S = 2		P = 18,S = 3					
	P = 19,S = 2		P = 19,S = 3					
	P = 20,S = 2		P = 20,S = 3					
	P = 21,S = 2		P = 21,S = 3					
	P = 22,S = 2		P = 22,S = 3					
	P = 23,S = 2		P = 23,S = 3					
	P = 24,S = 2							
	P = 25,S = 2							
	P = 26,S = 2							
	P = 27,S = 2							
	P = 28,S = 2							
	P = 29,S = 2							
	P = 30,S = 2							
	P = 31,S = 2							

Beklenen verime ulaşılamaması halinde istenilen sonuçtan farklılık oluşmasına bağlı olarak kayıp hesaplamaları yapılarak sapma değerleri azaltılmaya çalışılır. Bu çalışma tolerans tasarımı olarak adlandırılmaktadır (Gökçe ve Taşgetiren 2009). Sinyal/gürültü (S/N) oranıyla hesaplanan kayıp fonksiyonları (performans karakteristikleri) aşağıda ifade edilmiştir:

Sonuç istenene en yakın iken – en düşük değer için:

$$S/N = -10 \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right] \quad (2.75.)$$

Sonuç istenene en yakın iken – en yüksek değer için:

$$S/N = -10 \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (2.76.)$$

En uygun nominal değeri için:

$$S/N = 10 \log \left[ \frac{\bar{y}^2}{S^2} \right] \quad (2.77.)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.78.)$$

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.79.)$$

$y_i$  = i. gözlenen sonuç,

$n$  = deney sayısı,

$\bar{y}$  = gözlenen sonuçların ortalama değeri ve

$S^2$  = gözlenen sonuçların varyansdır (Gökçe ve Taşgetiren 2009).

### 2.5.1. Varyans hesaplamaları

Taguchi varyans hesaplamaları deneysel tasarım gerçekleştirildikten sonra yapılmaktadır. Varyans hesabı formülleri aşağıda belirtilmiştir (Çizelge 2.8.) (Gökçe ve Taşgetiren 2009).

**Çizelge 2.8.** Varyans hesabı formülleri tablosu (Gökçe ve Taşgetiren 2009)

$SS_A = \left[ \sum_{i=1}^{k_A} \left( \frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N}$	$k_A = A$ Parametresinin seviye sayısı $A_i = A_i$ seviyesindeki gözlemlerin toplamı $n_{A_i} = A_i$ seviyesi altındaki gözlem sayısı	(2.80.)
$SS_{AxB} = \left[ \sum_{i=1}^c \frac{(AxB)_i^2}{n_{AxBi}} \right] - \frac{T^2}{N} - SS_A - SS_B$	$c =$ Etkileşimli parametrelerin kombinasyon sayısı $AxB$ Etkileşimli parametresinin $i$ . koşul altındaki verilerin toplamı	(2.81.)
$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AxB} + SS_C$	$SS_T =$ Toplam Kareler Toplamı $SS_A = A$ Parametresine ait kareler toplamı $SS_B = B$ Parametresine ait kareler toplamı $SS_{AxB} = AxB$ Etkileşimine ait kareler toplamı $SS_C = C$ Parametresine ait kareler toplamı	(2.82.)
$SS_T = \left[ \sum_{i=1}^n y_i^2 \right] - \frac{T^2}{N}$	$N =$ Gözlemlerin toplam sayısı $y_i = i$ . Gözlem $T =$ Tüm gözlemlerin toplamı	(2.83.)
$v_A = k_A - 1$ $v_B = k_B - 1$ $v_{AxB} = (v_A) \cdot (v_B)$	$v_A = A$ Parametresinin serbestlik derecesi $v_B = B$ Parametresinin serbestlik derecesi $v_{AxB} = AxB$ Etkileşiminin serbestlik derecesi	(2.84.)
$v_T = v_A + v_B + v_{AxB} + v_C$ $v_T = N - 1$	$v_A = A$ Parametresinin serbestlik derecesi $v_B = B$ Parametresinin serbestlik derecesi	)

$V_e = \frac{SS_E}{v_e}$	$V_e =$ Hata varyansı $v_e =$ Hatanın serbestlik derecesi (2.86.) $SS_E =$ Hatanın kareleri toplamı
$V_A = \frac{SS_A}{v_A}$ $V_B = \frac{SS_B}{v_B}$ $V_{AxB} = \frac{SS_{AxB}}{v_{AxB}}$	$V_A =$ A Parametresinin varyansı (2.87.) $V_B =$ B Parametresinin varyansı $V_{AxB} =$ AxB Etkileşiminin varyansı
$F_A = \frac{V_A}{V_e}$ $F_{\alpha, v_1, v_2}$	$F_A =$ A Parametresine ait F değeri (2.88.) $\alpha =$ Risk $1-\alpha =$ Güven aralığı $v_1 =$ Payın serbestlik derecesi $v_2 =$ Paydanın serbestlik derecesi
$SS'_A = SS_A - (V_e).(V_A)$ $P = \frac{SS'_A}{SS_T} \times 100$	$SS'_A =$ A Parametresine göre kareler toplamının beklenen değeri (2.89.) $P =$ Deneye katkı yüzdesi

### 2.5.2. Etkin parametre belirleme

Bu adımın gerçekleştirilmesinde ‘sütun etkisi’ yönteminden yararlanılmaktadır (Ross 1995). Ortalama değerler ya da sinyal/gürültü oranları X parametresi 1. seviyeye ait olanlar toplanır. Daha sonra 2. seviyeye karşılık gelenler toplanır ve diğer toplamdan çıkarılarak aradaki fark bulunur. En büyük farkı gösteren değer etkili parametre olarak belirlenir (Gökçe ve Taşgetiren 2009).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

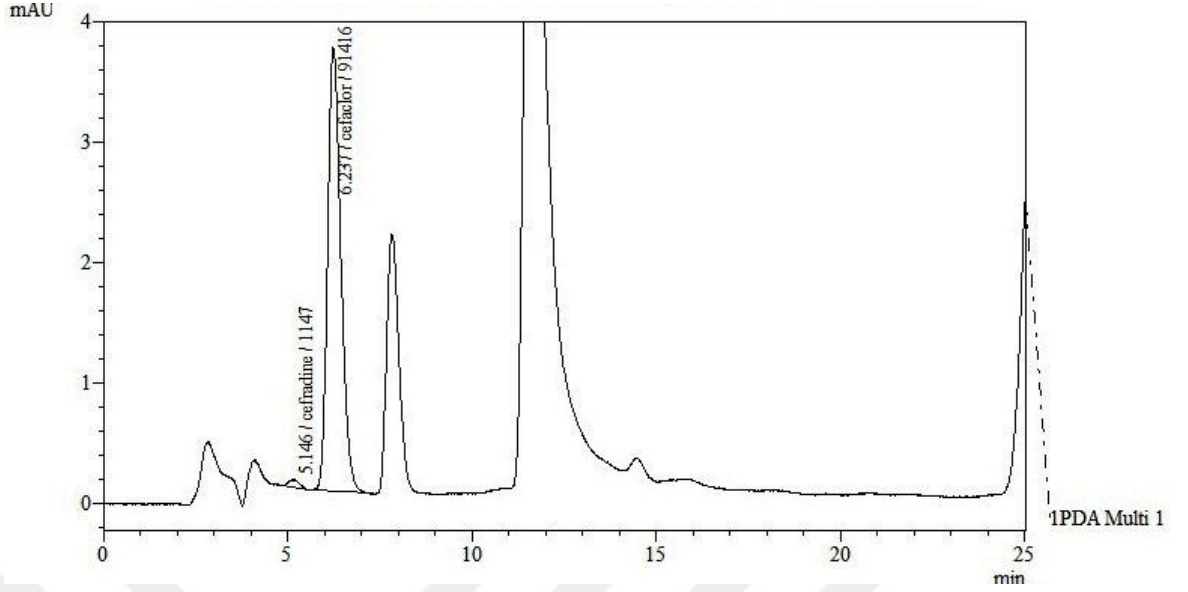
#### 3.1. Hastane Atıksuyunun Karakterizasyonu

Antibiyotik içerdiği varsayılan atıksu örnekleri Düzce ilindeki araştırma hastanesinin çıkışından alınarak fiziksel ve kimyasal analizleri gerçekleştirilmiş olup ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Atıksu örnekleri ışık geçirmeyen PE kaplarda degradasyonu engelleyecek şekilde 4°C’de muhafaza edilmiştir. Çizelge 3.1’de hastane atıksuyunun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu verilmiştir. Şekil 3.1’de Düzce ilinde bulunan bir araştırma hastanesinin çıkışından alınan atıksuyun kromatogramı verilmiştir. Sefradin ve sefaklor değerlerine ait kromatogram Şekil 3.1’de görülmektedir.

**Çizelge 3.1.** Hastane atıksuyunun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Sonuç değer</b>
pH	-	9,1 ± 0,1
İletkenlik	µg/cm	1464,5 ± 1,2
ÇO*	mg/L	2,33 ± 0,02
BOİ <sub>5</sub> *	mg/L	155,5 ± 2,3
KOİ*	mg/L	290,5 ± 3,1
TOK*	mg/L	77,105 ± 0,8
ÇOK*	mg/L	66,84 ± 0,9
AKM*	mg/L	80 ± 1,7
TKN*	mg/L	226,7 ± 2,3
Toplam Fosfor	mg/L	4,41 ± 0,3
Sefradin	µg/l	0,28
Sefaklor	mg/L	0,039

\* ÇO: çözülmüş oksijen, BOİ<sub>5</sub>: 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı, KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı, TOK: toplam organik karbon, ÇOK: çözülmüş organik karbon, AKM: askıda katı madde, TKN: toplam Kjeldahl azotu



**Şekil 3.1.** Düzce ilinde bulunan bir araştırma hastanesinin çıkışından alınan atıksuyun kromatogramı

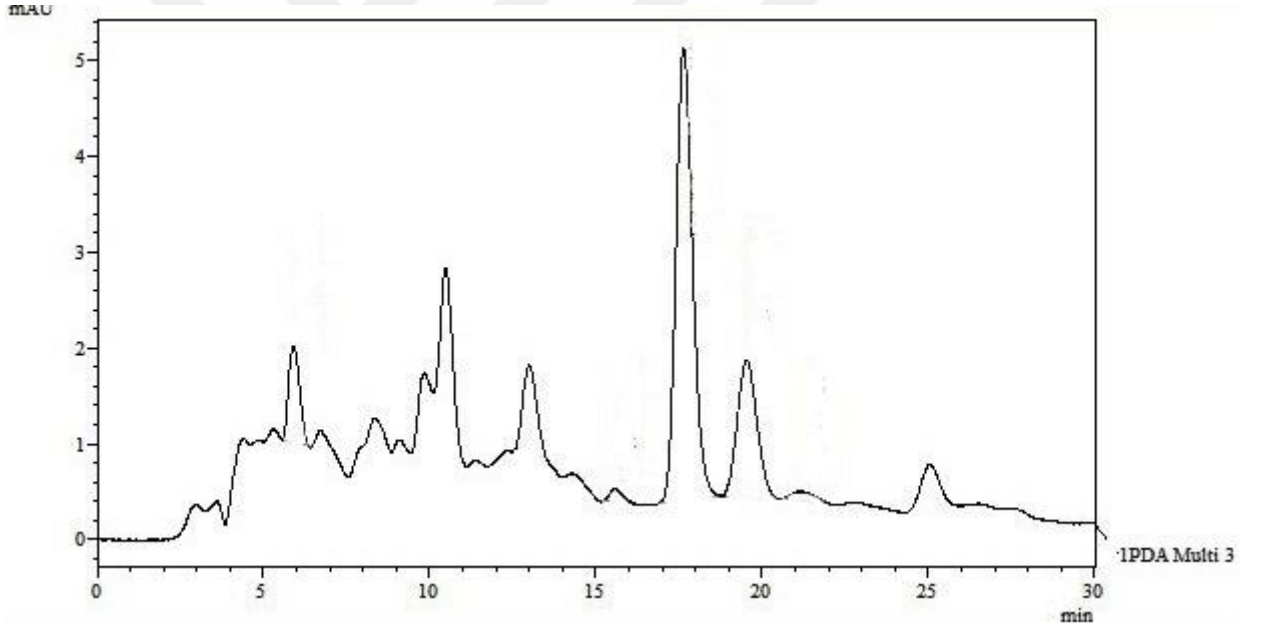
### 3.2. Sentetik Atıksuyun Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

Sentetik atıksu, antibiyotik karışımı ultrasafsuda çözülerek hazırlanmıştır. Antibiyotik solüsyonu toplamda 300 mg/L antibiyotik içermektedir: sefaleksim (SFL), sefazolin (SFZ), sefoperazon (SFP), sefaklor (SFK), sefuroksim (SFS) ve ampisilin (AMP) ultrasafsuda çözülmüştür. Alaton-Arslan ve Dogruel (2004) ham atıksulardaki etken madde konsantrasyonunun 400 mg/L civarına kadar bulunabildiğini bildirmişlerdir. Antibiyotik karışımının sulu çözeltisi haftalık olarak hazırlanmış olup 4°C’de karanlıkta saklanmıştır. Sentetik atıksuyun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu Çizelge 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’de sentetik atıksuyun kromatogramı verilmiştir.



**Çizelge 3.2.** Sentetik atıksuyun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu

Parametre	Birim	Sonuç değeri
pH	-	6,02 ± 0,25
İletkenlik	µg cm <sup>-1</sup>	44,3 ± 0,17
KOİ	mg/L	388 ± 2,3
TOK	mg/L	156 ± 0,9
ÇOK	mg/L	142,4 ± 0,7
TKN	mg/L	29,5 ± 0,8
Toplam fosfor	mg/L	0.098 ± 0,04
Antibiyotik kons.:		
SFL	mg/L	50
SFZ	mg/L	50
SFK	mg/L	50
SFS	mg/L	50
AMP	mg/L	50



**Şekil 3.2.** Sentetik atıksuyun kromatogramı

### 3.3. Standart Maddeler ve Diğer Kimyasallar

Çalışmanın analitik kısmında kullanılan standart maddeler sırasıyla sefradin (European Pharmacopoeia), sefaleksim (European Pharmacopoeia), sefoperazon (Sigma-Aldrich), sefazolin, sefuroksim ve ampisilin (Sigma-Aldrich) ve sefaklordur (Fluka). HPLC ölçümlerine ait mobil fazda kullanılan sarf malzemeleri,  $\geq 99,9$  % saflıkta MeOH (gradient grade for HPLC, Sigma-Aldrich,34885-2,5L-R), 98-100 % saflıkta formik asittir (Sigma-Aldrich). Katı faz ekstraksiyonlarında Na<sub>2</sub>EDTA (triplex, Merck) ve HCl kullanılmış olup HCl (ERTURE) %37 saflıktadır. Ekstraksiyon işlemleri için 6 ml katı faz ekstraksiyon kartuşları (SUPELCO, Supelclean ENVI-8) ve ekstraksiyon manifoldu Vakum Pompası - Vakum ve Basınç Çıkışlı - DC-39.8.1-Is kullanılmıştır. BOİ<sub>5</sub> ölçümleri için BOD Direct cihazında (Hach-Lange) nitrifikasyon inhibitörü (LZQ087, Hach-Lange) ve 12N potasyum hidroksit standart solüsyonu (Hach-Lange) kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in belirlenmesi peoksit test bantları (Merck) ile sağlanmıştır. KOİ, TOK ve BOİ ölçümleri için kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in MnO<sub>2</sub> (MEB, Ders aletleri yapım merkezi) ile giderimi sağlanmıştır.

### 3.4. Katı-faz Ekstraksiyonu

Örnek ilavesinden önce, ekstraksiyon kartuşları 4 ml metanol ve ardından 4 ml saf suyla şartlandırılmıştır. Ham atıksu (500 ml) 8000 rpm'de 10 dak. santrifüj edilip 0,45 µm membran filtreden geçirilmiştir (2-3 kez). Ekstraksiyondan önce örnek atıksu 5 ml triplex III (Na<sub>2</sub>EDTA, % 5) eklenerek pH 2,5'a gelinceye kadar 0,5 M HCl ile asitlendirilerek örnek geçirilmiştir. Adsorbentin (kartuş) şartlandırma ve örnek-yükleme prosesi sırasında kesinlikle kurumasına izin verilmemiştir. Örnek geçişinden sonra kartuşlar vakum fırında 2 sa boyunca kurutulup kalan analitler 3x2 ml metanolle elue edilmiştir. Eluatlar tüpte toplanarak hafif akışlı nitrojen altında buharlaştırılarak kurutulmuş, daha sonra ekstraktlar 1 ml ultra saf suda çözülmüştür. İyice karıştırıldıktan sonra 1 ml ekstrakt analiz edilmek üzere amber viallere filtre edilerek eklenmiştir.

### **3.5. Yüksek-performanslı Sıvı Kromatografisi**

Analizler SHIMADZU marka (Ankara, Türkiye), CBM-20A model iletişim modülü, SHIMADZU marka, LC-6AD model pompa, sabit hazneli oto örnekleme sistemi (40 vial kapasiteli), SHIMADZU RID-10A foto-diyot dedektör, SHIMADZU CTO-10ASVP kolon fırını, Inertsil C-18 kolon (150 x 4,6 mm; 5 µm), kullanılarak yapılmıştır. İzokratik elüsyon (mobil faz) 0,1% formik asit içeren su ve metonelle, MeOH:H<sub>2</sub>O (= 40:60 v/v) oranında hazırlanmıştır. Akış hızı 0,5 ml/dak olarak seçilmiştir. UV detektör dalga boyu 254 ve 270 nm olarak belirlenmiştir. Kolon fırın sıcaklığı 35 °C'dir. Kromatografik sistem işlemleri ve dataların toplanması SHIMADZU LC Solution software kullanılarak yapılmıştır.

### **3.6. Deneysel Tasarım**

İleri oksidasyon proses deneylerinin tasarımı ve deneyleri etkileyen parametrelerin optimizasyonunda "Taguchi Metodu" ilkeleri uygulanmıştır. Verilerin girişi ve tasarımı için "Minitab 17" istatistik programı kullanılmıştır. Hastane atıksuyu (ham atıksu) için Deneysel tasarımları "Taguchi L25 Ortogonal Tasarım"a göre yapılmıştır. Sentetik atıksu için "Taguchi L9 Ortogonal Tasarım"a göre tasarım yapılmıştır. Program istatistik sonuçları aşağıda belirtilmiştir.

#### **3.6.1. Ham atıksu (hastane atıksuyu) için deneysel tasarım**

Çizelge 3.3. ve Çizelge 3.4.'de hastane atıksuyu için yararlanılan ileri oksidasyon proseslerine ait (Fenton, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) parametreler ve "Taguchi L25 Ortogonal Tasarım"a göre deney tasarımı belirtilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Taguchi L25 ortogonal tasarıma göre faktör ve seviyeler

Proses	Faktör	Seviye				
		1	2	3	4	5
Fenton	pH	2	3	4	5	6
	Fe <sup>+2</sup> (mM)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	0,7	1,5	2,2	2,9	3,7
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV (dak.)	30	60	90	120	150
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	0,7	1,5	2,2	2,9	3,7
UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/O <sub>3</sub> (dak.)	30	60	90	120	150
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	0,7	1,5	2,2	2,9	3,7

**Çizelge 3.4.** Taguchi L25 ortogonal tasarım tablosu

Proses No	Fenton			UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe <sup>+2</sup> (mM)	UV (dak.)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	UV/O <sub>3</sub> (dak.)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)
L1	2	0,7	0,1	30	0,7	30	0,7
L2	2	1,5	0,2	30	1,5	30	1,5
L3	2	2,2	0,3	30	2,2	30	2,2
L4	2	2,9	0,4	30	2,9	30	2,9
L5	2	3,7	0,5	30	3,7	30	3,7
L6	3	0,7	0,2	60	0,7	60	0,7
L7	3	1,5	0,3	60	1,5	60	1,5
L8	3	2,2	0,4	60	2,2	60	2,2
L9	3	2,9	0,5	60	2,9	60	2,9
L10	3	3,7	0,1	60	3,7	60	3,7
L11	4	0,7	0,3	90	0,7	90	0,7
L12	4	1,5	0,4	90	1,5	90	1,5
L13	4	2,2	0,5	90	2,2	90	2,2
L14	4	2,9	0,1	90	2,9	90	2,9
L15	4	3,7	0,2	90	3,7	90	3,7
L16	5	0,7	0,4	120	0,7	120	0,7
L17	5	1,5	0,5	120	1,5	120	1,5
L18	5	2,2	0,1	120	2,2	120	2,2
L19	5	2,9	0,2	120	2,9	120	2,9
L20	5	3,7	0,3	120	3,7	120	3,7
L21	6	0,7	0,5	150	0,7	150	0,7
L22	6	1,5	0,1	150	1,5	150	1,5
L23	6	2,2	0,2	150	2,2	150	2,2
L24	6	2,9	0,3	150	2,9	150	2,9
L25	6	3,7	0,4	150	3,7	150	3,7

### 3.6.2. Sentetik atıksu için deneysel tasarım

Çizelge 3.5. ve Çizelge 3.6.'de sentetik atıksu için yararlanılan ileri oksidasyon proseslerine ait (Fenton, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) parametreler ve “Taguchi L9 Ortogonal Tasarım”’a göre deneysel tasarımı belirtilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Taguchi L9 ortogonal tasarıma göre faktör ve seviyeler

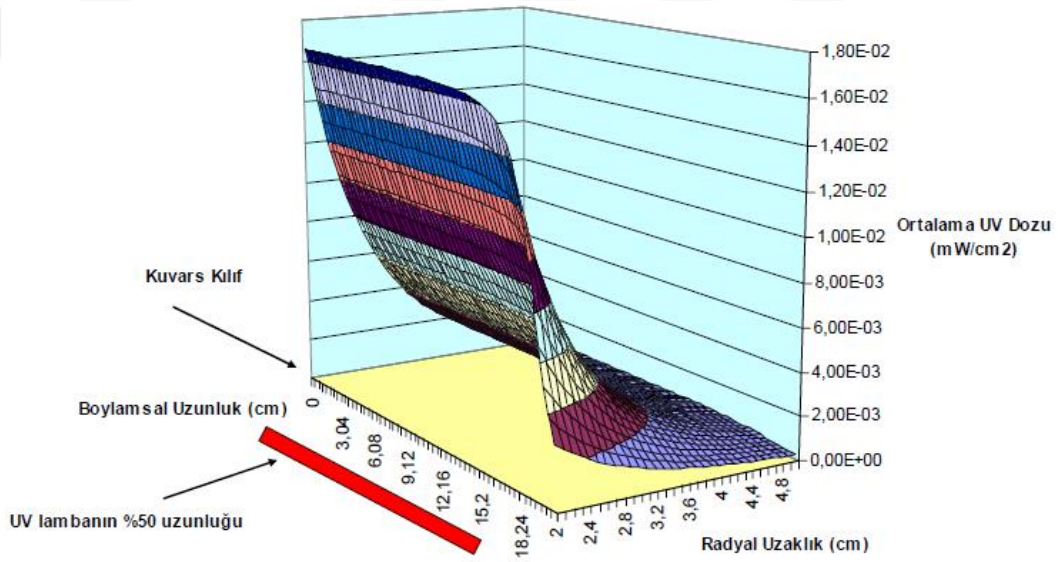
Proses	Faktör	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Fenton	pH	2,5	3	3,5
	Fe <sup>2+</sup> (mM)	1	2	3
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	20	30	40
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	2,5	3,25	4
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	10	15	20
	UV oks. süresi (dak.)	30	60	90
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	3	7	11
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	25	50	100
	O <sub>3</sub> süresi (dak.)	30	60	90

**Çizelge 3.6.** Taguchi L9 ortogonal tasarım tablosu

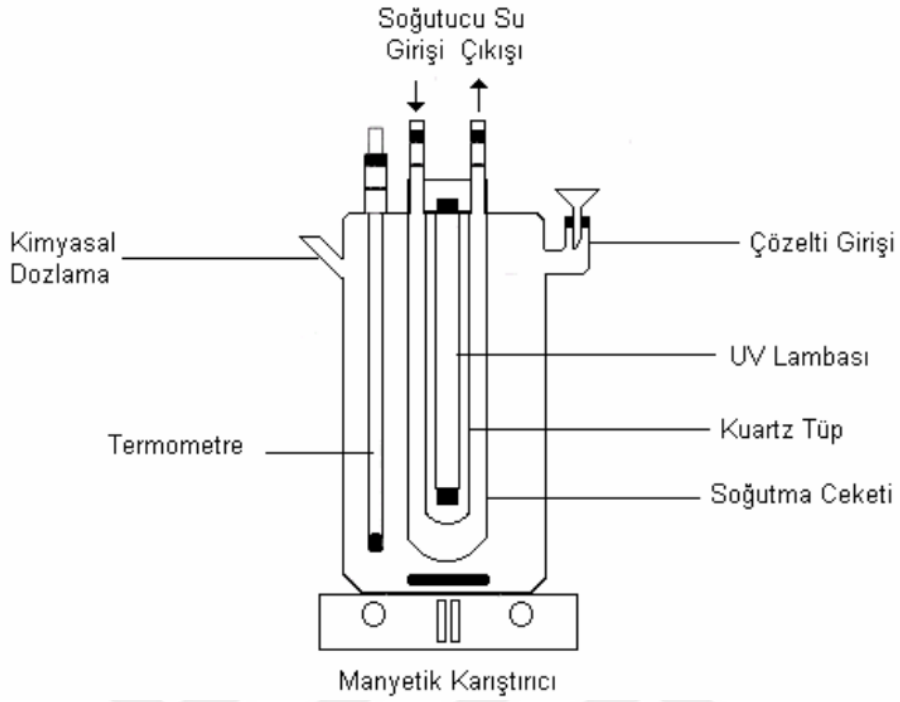
Proses no	Fenton			UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	pH	Fe <sup>+2</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	UV (dak.)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	O <sub>3</sub> (dak.)
L1	2,5	1	20	2,5	10	30	3	25	30
L2	2,5	2	30	2,5	15	60	3	50	60
L3	2,5	3	40	2,5	20	90	3	100	90
L4	3	1	30	3,25	10	60	7	25	60
L5	3	2	40	3,25	15	90	7	50	90
L6	3	3	20	3,25	20	30	7	100	30
L7	3,5	1	40	4	10	90	11	25	90
L8	3,5	2	20	4	15	30	11	50	30
L9	3,5	3	30	4	20	60	11	100	60

### 3.7. İleri Oksidasyon Proseslerinde Kullanılan Reaktörler

Fotokimyasal oksidasyon proseslerinde kullanılan düzenek Şekil 3.4’de verilmiştir. Kesikli ve sürekli sistem olarak kullanılabilir. İçerisine düşük basınca sahip UV lambası yerleştirilmiştir (Philips, TUV-16). Lamba pik emisyonu 254 nm olup, 1,6 cm çap ve 28 cm uzunluğundaki ebatlara sahiptir. 40 cm boy ve 4 cm’lik çapa sahip kuvars kılıf içinde reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör iç çapı 9,8cm uzunluğu 41cm olup paslanmaz çelik gövdeye sahiptir (316-Ti). UVCalc 1.05 programıyla lambanın UV dağılımı hesaplanmıştır. Reaktörde kullanılan lamba için UV dağılım grafiği Şekil 3.3’de verilmiştir.

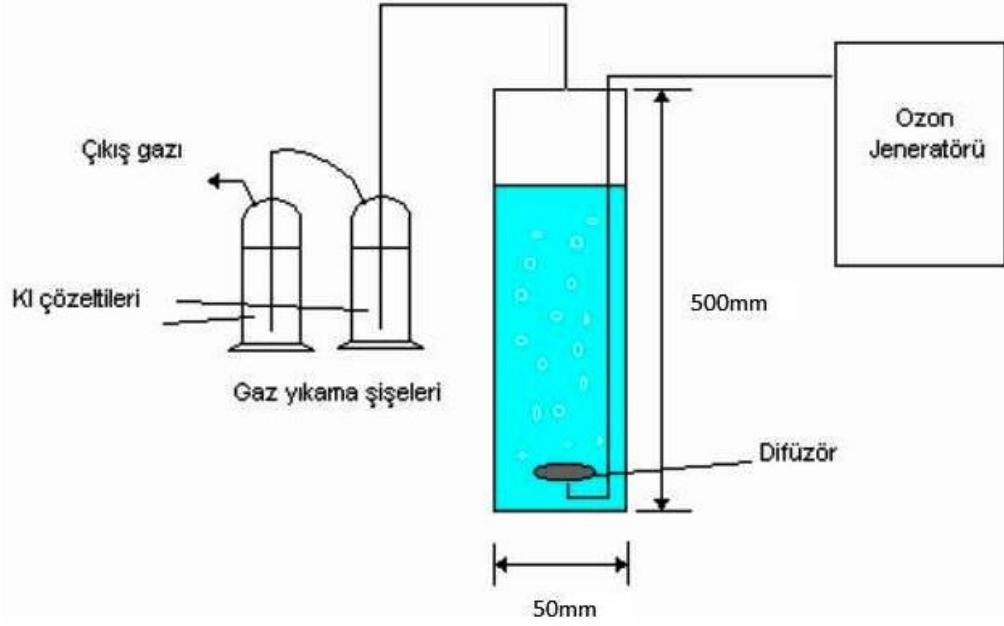


Şekil 3.3. Reaktörde kullanılan lamba için UV dağılım grafiği (Yonar 2005)



**Şekil 3.4.** Çalışmada kullanılan UV reaktörü şematizasyonu (Anonim 2006)

Ozonla oksidasyon proseslerinde kullanılan reaktör düzeneği Şekil 3.5’de verilmiştir. Reaktör çapı 5 cm ve uzunluk 50 cm olup, içerisine 500ml hacimde atıksu ilave edilerek deneyler yürütülmüştür. Ham atıksuyla yapılan çalışmalarda Opal 200 model, havadaki O<sub>2</sub>’den ozon üretimi sağlayan 0,2 g/sa kapasiteli jeneratör kullanılmış olup; sentetik atıksu deneyleri için 0,5 g/sa kapasiteli jeneratörden yararlanılmıştır. Jeneratörlerin debisi 60 L/sa olarak tüm proseslerde uygulanmıştır. Jeneratörlerin saatlik O<sub>3</sub> üretim kapasiteleri iodometrik titrasyon metoduyla tespit edilmiştir (IOA 1987). Tüm bağlantıların tamamı Teflon borularla gerçekleştirilmiştir. Proseslerin tamamı sürekli sistem olarak yürütülmüştür.



**Şekil 3.5.** Ozonlama proseslerinde kullanılan reaktör tasarımı (Yonar 2005)

### 3.8. Deneysel Çalışmalar Sırasında İzlenen Parametreler

#### 3.8.1. KOİ ölçümleri

Atıksu ve ileri oksidasyon prosesi uygulanmış çıkış atıksularının KOİ ölçümleri Standart Metotlar'a (1997) göre yapılmıştır (Anonim 1997). Ölçümlerin kontrolü için hazır reaktif kitlerden (LCK114, LCK 314ve LCK014, Hach-Lange) yararlanılmıştır. Kalıntı  $H_2O_2$ 'in belirlenmesi peroksit test bantları (Merck) ile sağlanmıştır. Kalıntı  $H_2O_2$ 'in  $MnO_2$  (MEB, Ders aletleri yapım merkezi) ile giderimi sağlanmıştır. Prosesler sırasında ilave edilen hidrojen peroksitin veya Ozon/UV denemeleri esnasında ara ürün olarak oluşan hidrojen peroksitin KOİ denemeleri üzerindeki olumsuz etkisinin giderimi için katalaz enzimi ve  $MnO_2$  kullanılabilir. Ancak enzimin hem pahalı olması hem de çok az da olsa ilave bir KOİ yükü getirmesi (1,8 mg/L KOİ) nedeniyle denemelerde  $MnO_2$  kullanılmıştır.



### **3.8.2. Toplam fosfor ve toplam azot ölçümleri**

Ham atıksu ve ileri oksidasyon prosesi uygulanmış atıksuların toplam azot ve toplam fosfor ölçümleri Standart Metotlar (1999)'a göre yapılmıştır (Anonim 1999). Ölçümlerin kontrolü için hazır reaktif kitler (LCK338 ve LCK348, Hach-Lange) kullanılmıştır.

### **3.8.3. BOİ<sub>5</sub> ölçümleri**

BOİ<sub>5</sub> ölçümleri Standart Metotlar (2001)'a göre yapılmıştır (Anonim 2001). Ham atıksuyun BOİ<sub>5</sub> değerinin belirlenmesi için seyreltme metodu uygulanmıştır. Ölçümler için BOD Direct cihazında (Hach-Lange) nitrifikasyon inhibitörü (LZQ087, Hach-Lange) ve 12N KOH std. solüsyonu (Hach-Lange) kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

### **3.8.4. TOK ve NPOC (DOC) ölçümleri**

TOK ve NPOC ölçümleri Standart Metotlar (2000)'a göre yapılmıştır (Anonim 2000). Ham atıksu ve arıtma prosesi uygulanmış atıksuların TOK ve NPOC (DOC) ölçümleri SHIMADZU marka, TOK-L model cihaz ve SHIMADZU marka, ASI-L model oto örnekleyici kullanılarak yapılmıştır. Sisteme ait işlemler ve dataların toplanması SHIMADZU TOK-L Sample Table Editor software kullanılarak yapılmıştır.

### **3.8.5. İletkenlik, pH ve ÇO ölçümleri**

Ham atıksuyun iletkenlik, pH ve ÇO ölçümleri Hach-Lange marka, HQ40d model multimetre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

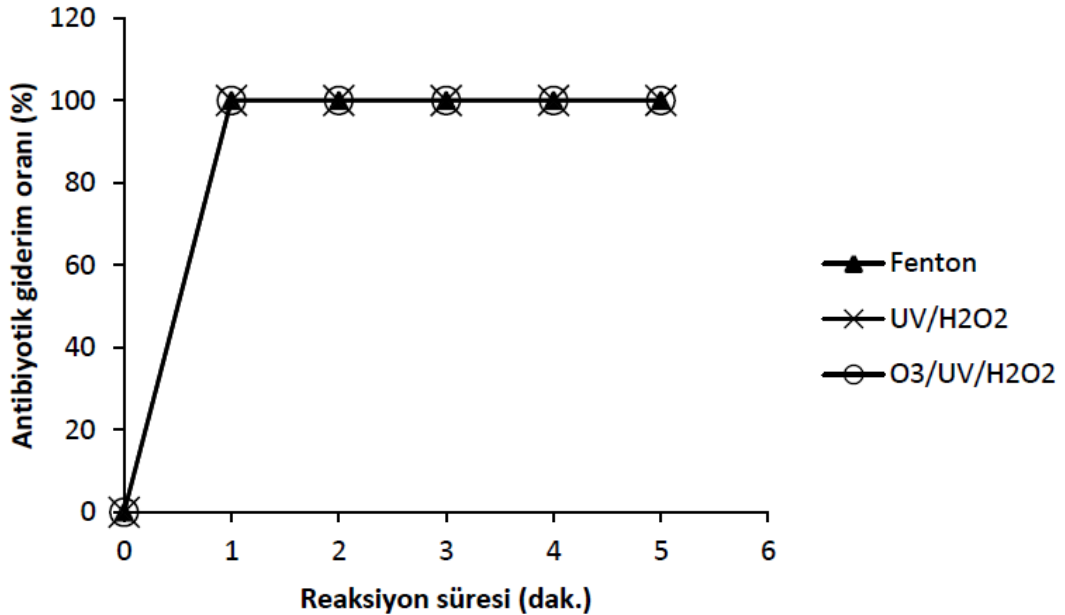
### 3.8.6. Kalıntı hidrojen peroksitin belirlenmesi

KOİ denemelerinden önce numunelerin hidrojen peroksitin kalıntısının gözlenmesi için Merck, Merckoquant Peroxide Test kağıtları kullanılmıştır.  $MnO_2$ 'le muamelenin ardından test kağıtları üzerinde herhangi bir değişim gözlenmedikten sonra KOİ, TOK ve etken madde ölçümleri yapılmıştır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Ham Atıksu İçin Deney Sonuçları

Ham atıksu örnekleri Düzce ilinde bulunan bir araştırma hastanesi çıkışından alınmıştır. Bu atıksu örnekleri için uygulanan İOP'ler Fenton, UV/ $H_2O_2$  ve  $O_3$ /UV/ $H_2O_2$  prosesleridir. Parametrelerin optimizasyonunda Taguchi L25 ( $5^5$ ) ortogonal deneysel tasarımı kullanılmıştır. Şekil 4.1'de reaksiyon süresine bağlı olarak antibiyotik etken madde giderim oranları verilmiştir.



Şekil 4.1. Reaksiyon süresine bağlı olarak antibiyotik etken madde giderim oranları

Şekil 4.1'e göre atıksu içerisinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunan antibiyotik etken maddelerin saniyeler içerisinde giderildiği tespit edilmiştir. Her bir proses için elde edilen bulgular aşağıda ayrı ayrı belirtilmiştir.

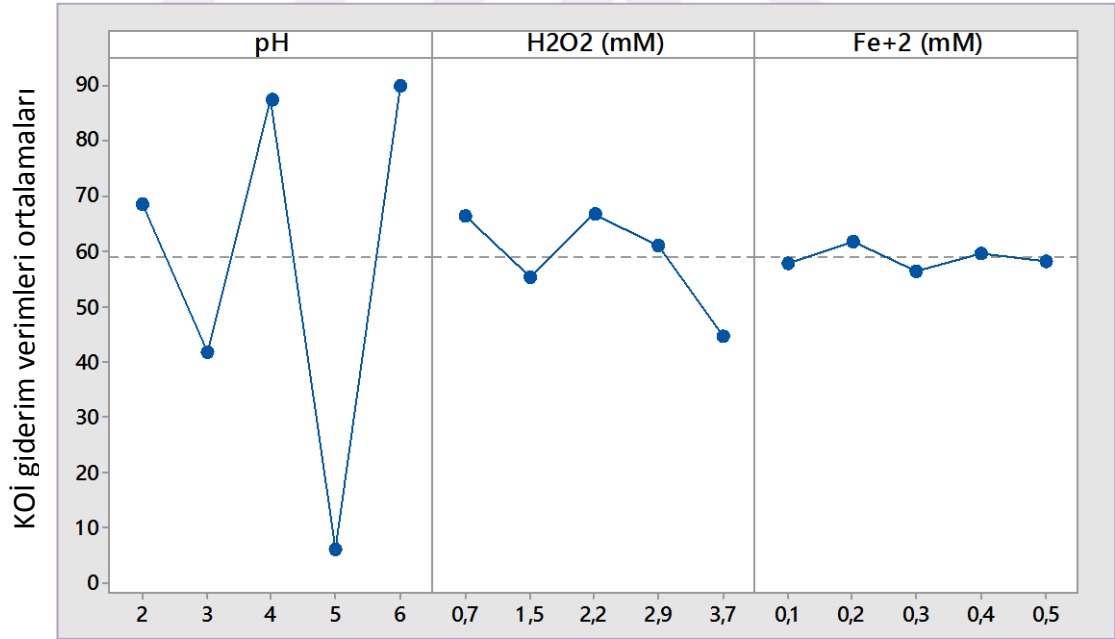
#### 4.1.1. Fenton

Çizelge 4.1’de ham atıksu için elde edilen sonuçlar belirtilmiştir. 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,3 mM Fe<sup>+2</sup> ile pH 4’te gerçekleştirilen L11 nolu proses en iyi sonucu vermiş, % 91,8 KOİ ve % 70,9 TOK giderimleri elde edilmiştir. L21’de (pH 6, 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,5 mM Fe<sup>+2</sup>) % 91,16 KOİ ve % 75 TOK giderimleri elde edilmiştir. L25’te (pH 6, 3,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,4 mM Fe<sup>+2</sup>): % 91,7 KOİ giderilmiştir. Affam ve Chaudhuri (2013), amoksisilin ve kloksasilinin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ: 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>: 76, reaksiyon süresi: 90 dak. ve pH 3) Fenton oksidasyonunu araştırmışlar ve % 78,98 ve % 72,96 verimlerini sırasıyla KOİ ve TOK için sağlamışlardır.

Çizelge 4.1. Ham atıksu için Fenton prosesinde elde edilen giderim verimleri

Proses No	KOİ giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)
L1	82	42,7
L2	70,8	0
L3	72,8	0
L4	68,9	0
L5	48,9	0
L6	67,7	20,9
L7	28,8	0
L8	51,2	0
L9	61,1	13,3
L10	0	0
L11	91,8	70,9
L12	87,2	51,6
L13	89,7	56,4
L14	86,6	39,3
L15	82,9	39,8
L16	0	0
L17	0	0
L18	31,3	0
L19	0	0
L20	0	0
L21	91,2	75
L22	89,7	65,9
L23	88,6	52,6
L24	88,7	46,8
L25	91,7	63,3

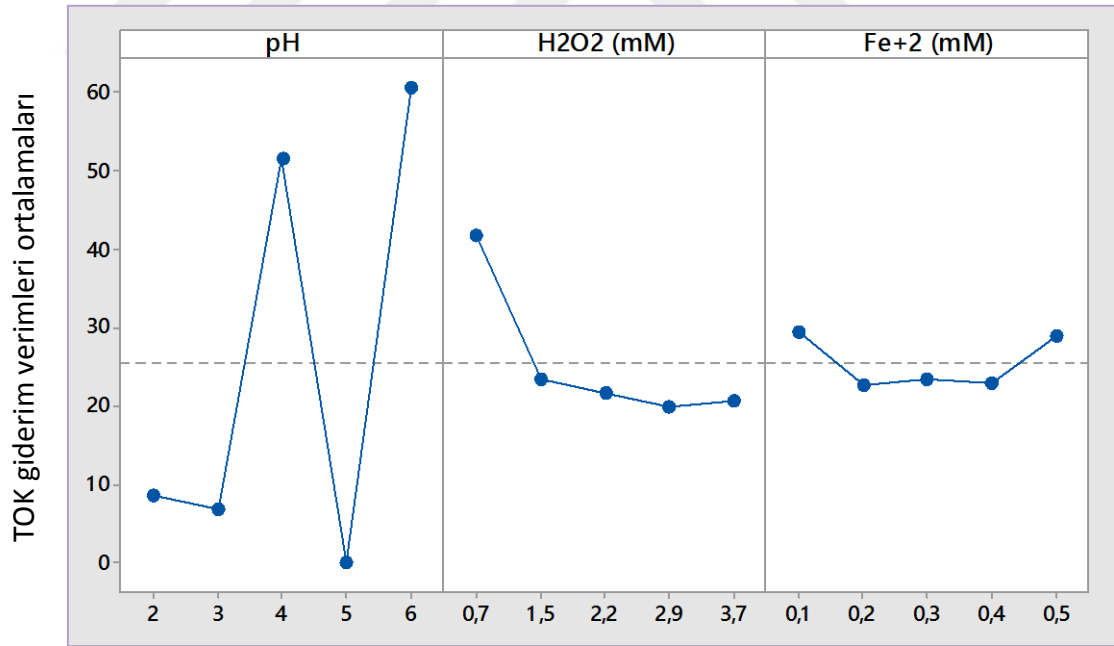
Şekil 4.2’de ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. Grafiğe göre, pH değeri arttıkça, KOİ giderim verimleri önce düşmüş sonra birden yükselmiş, tekrardan ani düşüş göstererek son olarak tekrar yükselmiştir. pH değerinde meydana gelen ani değişimler demirin katalitik aktivitesini etkileyerek reaksiyon verimlerini ani olarak değiştirebilmektedir (Gürses 2004).  $H_2O_2$  konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak KOİ giderim verimleri  $H_2O_2$  kons. arttıkça önce düşmüş, kons. 2,2 mM’ye geldiğinde önemli oranda yükselmiş ve daha sonra tekrar düşüşe geçmiştir.  $H_2O_2$ ’in fazlası diğer proseslerde olduğu gibi radikal tutucu olarak davranarak verimleri düşürmüştür (Pignatello 1992, Rodriguez ve ark. 2001).  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunda meydana gelen değişimler KOİ giderim oranlarını önemli oranda etkilemezken, 0,2 mM değerinde giderim oranlarında hafif bir yükselme gözlenmiştir.  $Fe^{+2}$  reaksiyon verimlerini önemli ölçüde etkilemezken, optimum pH değerleri 4 ve 6 olarak bulunmuştur. Optimum hidrojen peroksit dozları ise 0,7 mM ve 2,2 mM olarak tespit edilmiştir.



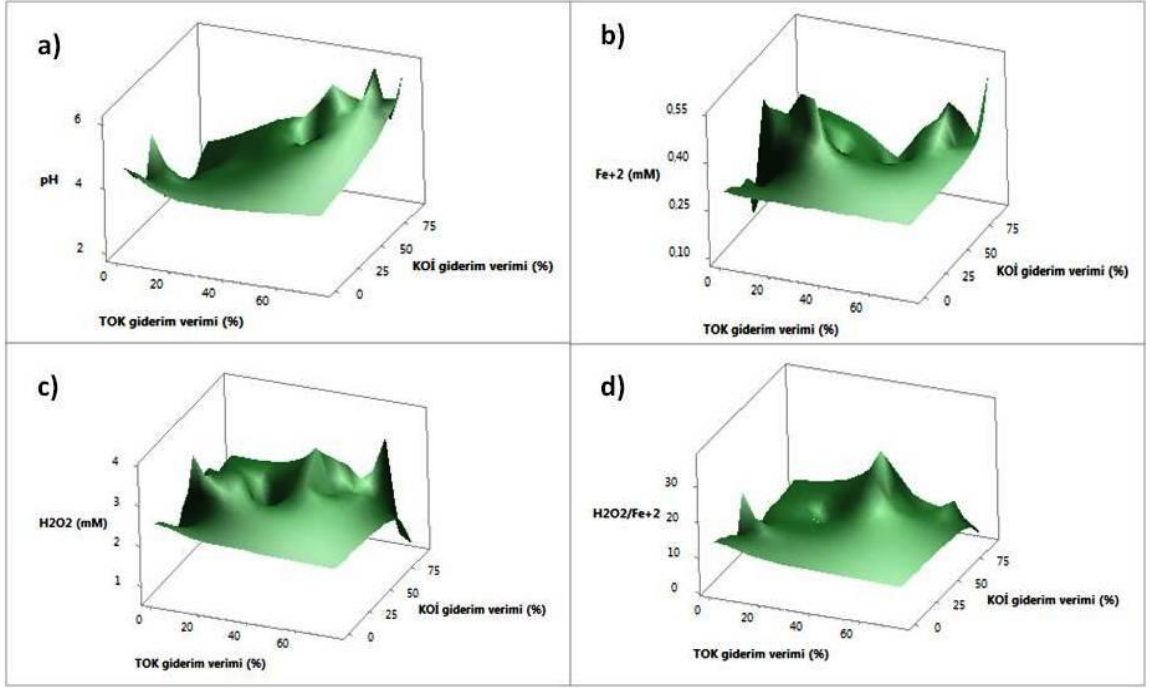
Şekil 4.2. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği

Şekil 4.3’de ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. Grafiğe göre, TOK giderim oranları ise pH arttıkça düşmüş pH 4’e geldiğinde ani bir yükseliş göstermiş ve sonra tekrardan ani düşüşe geçmiştir. pH 5’de verimler en düşük değere ulaşmış, pH 5’den 6’ya yükselirken verimler birden yükselmiş, pH 6’da en yüksek değerine ulaşmıştır. TOK giderimleri peroksit kons. artışından genel olarak olumsuz etkilenmiştir. Giderim oranlarındaki pH’a bağlı meydana gelen ani değişimler sonucu Fenton reaksiyonlarının pH değişimine karşı oldukça hassasiyet gösterdiği sonucuna varılmıştır. Hidrojen peroksit dozu 0,7 mM’den 1,5 mM’ye yükseldiğinde TOK giderim oranları önemli ölçüde düşüş göstermiş, 1,5-2,9 mM arasında önemli bir değişim göstermemiştir.

TOK giderim verimleri genel olarak  $Fe^{+2}$  kons. artışından önemli derecede etkilenmemiştir. Şekil 4.4’de ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri yer almaktadır.



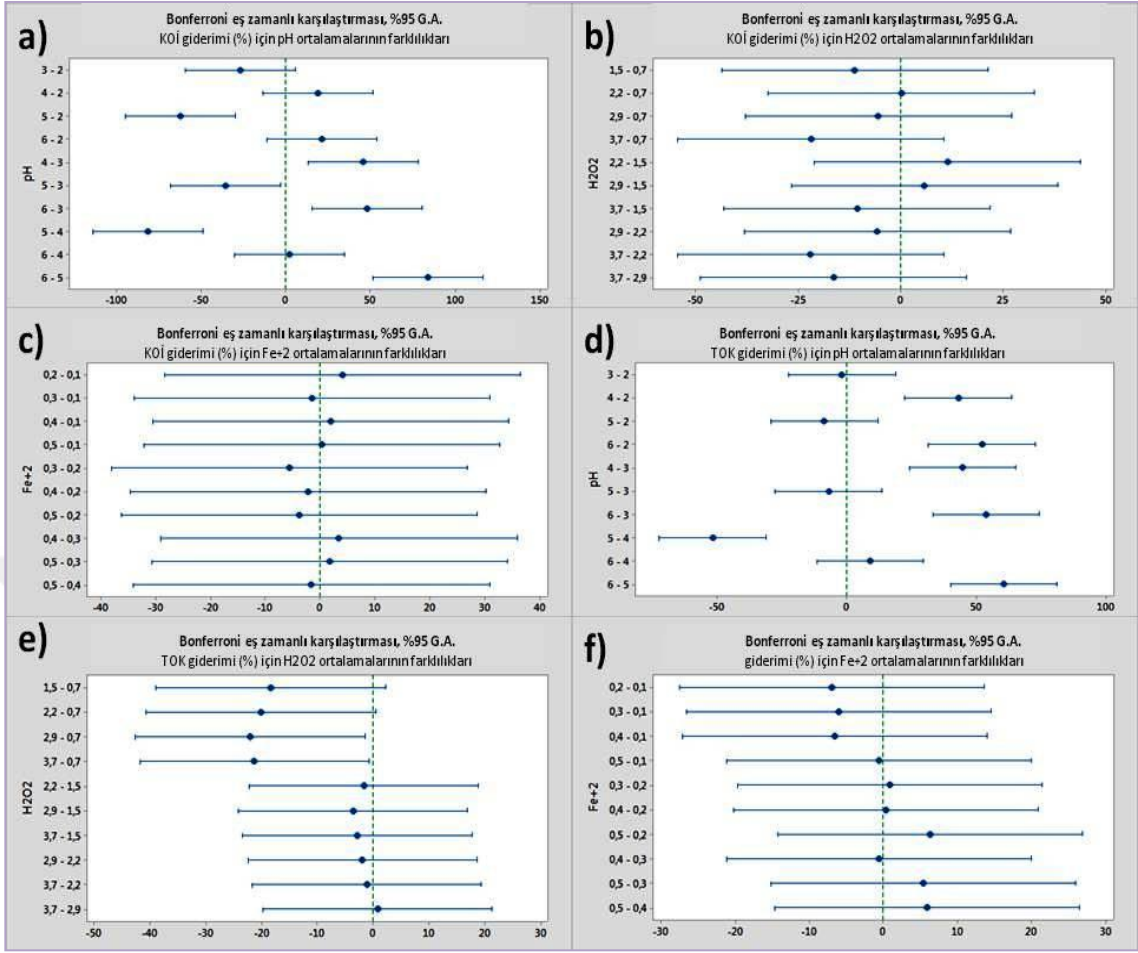
Şekil 4.3. Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği



**Şekil 4.4.** Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) pH parametresi etkileri (%); b)  $Fe^{+2}$  (mM) parametresi etkileri (%); c)  $H_2O_2$  (mM) parametresi etkileri (%); d)  $H_2O_2/Fe^{+2}$  parametresi etkileri

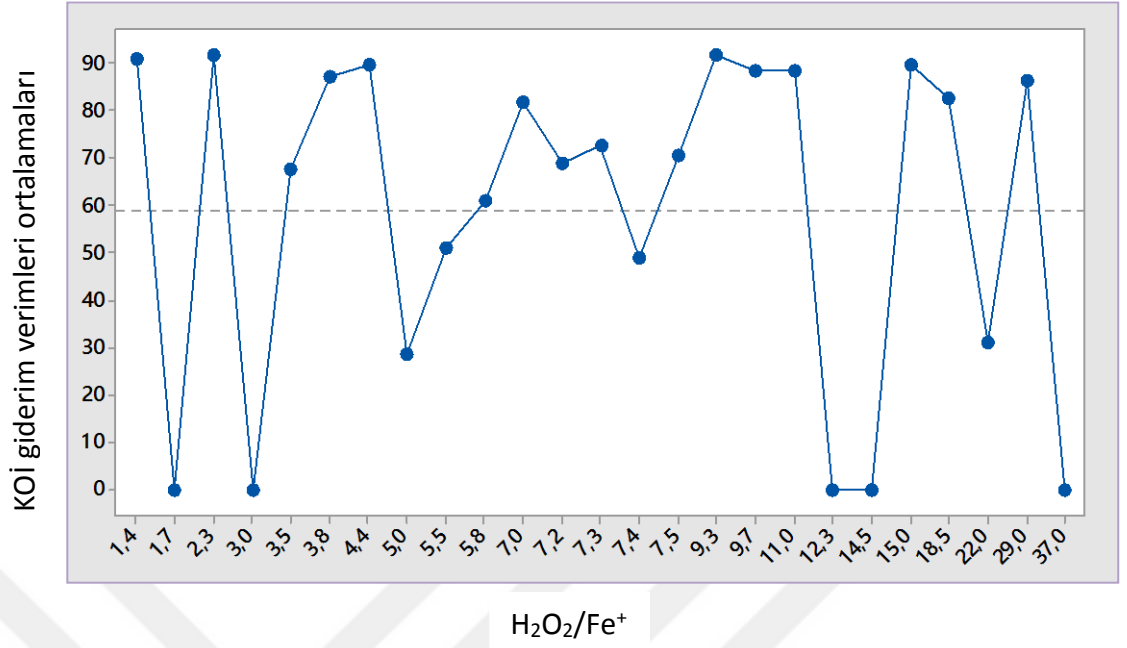
Şekil 4.5’de ham atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen pH,  $H_2O_2$  ve  $Fe^{+2}$  parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Grafiklerde bulunan aralık değerleri sadece pH parametresi dışında genel olarak “0” değerini içermemektedir. pH parametresi dışındaki parametreler için elde edilen ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir.

pH değerinde meydana gelen değişimler ham atıksuya uygulanan Fenton proseslerini fazlaca etkilemiştir. TOK giderim verimleri de  $H_2O_2$  dozunda meydana gelen değişimlerden önemli ölçüde etkilenmiştir.

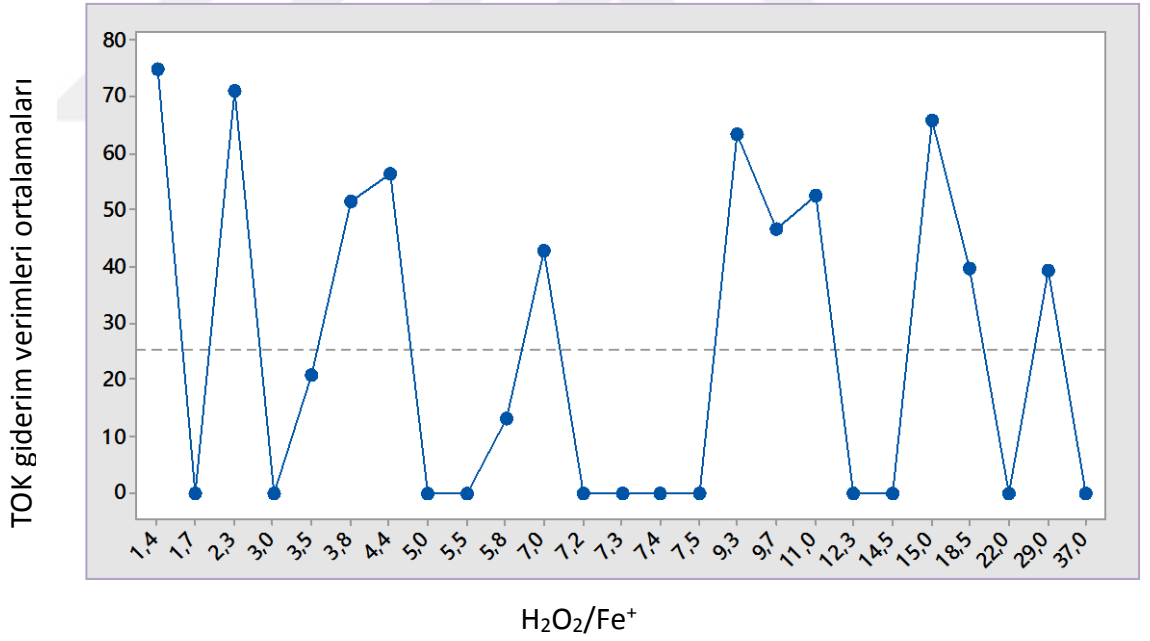


**Şekil 4.5.** Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A: a) pH parametresi için KOİ giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için KOİ giderimi (%); c) Fe<sup>+2</sup> parametresi için KOİ giderimi (%); d) pH parametresi için TOK giderimi (%); e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için TOK giderimi (%); f) Fe<sup>+2</sup> parametresi için TOK giderimi (%)

Şekil 4.6. ve Şekil 4.7’de ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranlarının KOİ ve TOK giderim verimlerine etkisi gösterilmiştir. KOİ ve TOK giderim verimlerinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranındaki değişimlerden anlık olarak çok fazla etkilendiği ortaya çıkmıştır.



**Şekil 4.6.** Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranlarının KOİ giderim verimlerine etkisi



**Şekil 4.7.** Ham atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranlarının TOK giderim verimlerine etkisi



#### 4.1.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

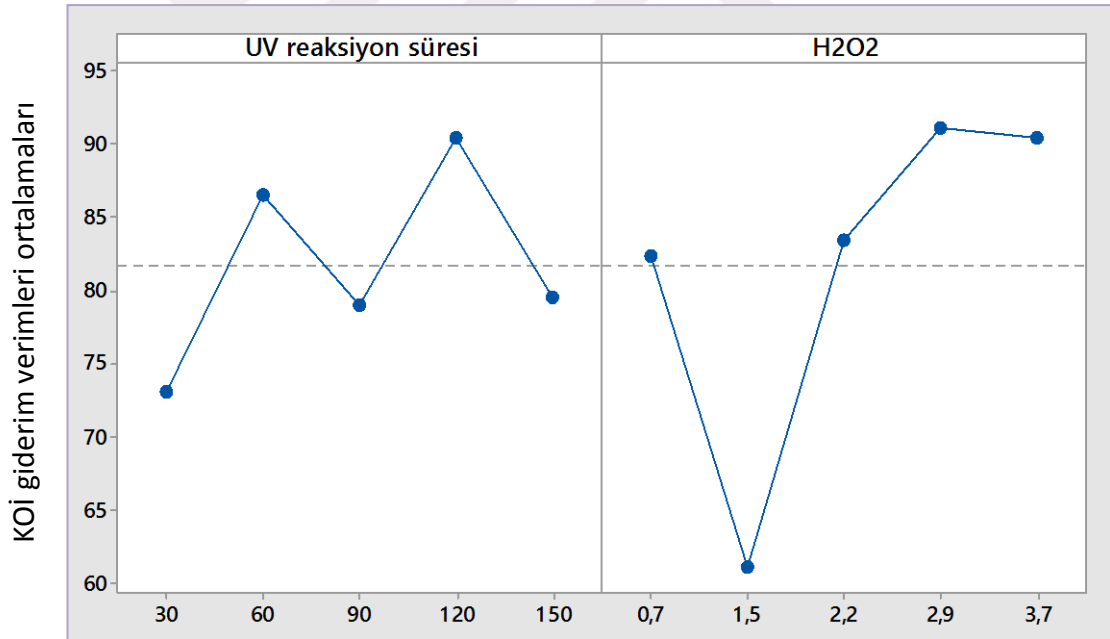
UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için deney sonuçlarına göre, L5 nolu proste; 3,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 30 dakika UV reaksiyon süresi şartlarında en iyi sonuçlar olarak % 91,8 KOİ ve % 91 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. L9 nolu proste (60 dakika sonra 2,9 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile) % 96 KOİ giderim eldesi sağlanmış, L17 (120 dakika sonra 1,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile) nolu proste %95,7 KOİ giderilmiştir. Jung ve diğerleri (2012), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile amoksisilin oksidasyonunu araştırmışlar, düşük mineralizasyon derecesi bulmuşlar ve 80 dakika sonra maks. % 50 TOK giderim eldesi gözlemlemişlerdir. Çizelge 4.2' de ham atıksu için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde elde edilen giderim verimleri gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Ham atıksu için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde elde edilen giderim verimleri

Proses No	KOİ giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)
L1	86,6	71,3
L2	5,5	14,75
L3	91,3	84,7
L4	90	84,7
L5	91,8	91
L6	89	75,6
L7	67,8	59,6
L8	90	80,8
L9	96,2	68
L10	89,5	61,8
L11	65	35,8
L12	66	42
L13	85,6	75,7
L14	86,6	51,6
L15	91,6	62,47
L16	93	73,5
L17	95,7	55,86
L18	82,3	77,5
L19	89,89	66,27
L20	91,3	78,86
L21	78,4	60,7
L22	71	54,4
L23	67,8	27
L24	92,9	78,85
L25	87,8	68

Şekil 4.8’de ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. Grafiğe göre, UV ışınma süresi artışına bağlı olarak KOİ giderim verimleri önce yükselmekte, 60 dak.’da optimuma ulaşmakta ve sonra tekrar düşmekte ve 120. dak.’da optimum verim eldesi sağlanmaktadır. UV proseslerini etkileyen en önemli faktör ham atıksular için bulanıklık olup ışık penetrasyonuna engel olmakta ve reaksiyon süresi arttıkça lambayı çevreleyerek kuvars/pyrex kılıfları kaplayarak kirlenmelerine neden olabilmektedir (Bolton 2001b, Lin ve ark. 1999).

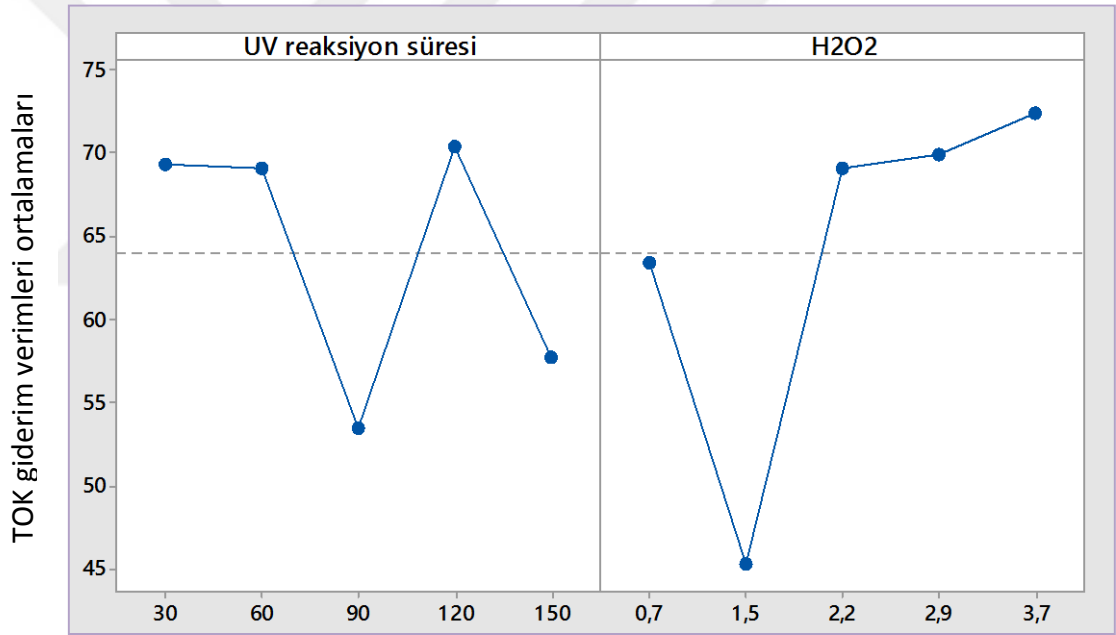
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak KOİ giderim verimleri önce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons. arttıkça düşmüş, kons. 2,2 mM’ye geldiğinde önemli oranda yükselmiş ve 3,7 mM’a kadar yükselmeye devam etmiştir. Optimum hidrojen peroksit dozları 2,9 mM ve 3,7 mM olarak tespit edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek konsantrasyonlarda yüksek verimlerde oksidasyon sağlamaktadır (Pignatello 1992, Rodríguez ve ark. 2002).



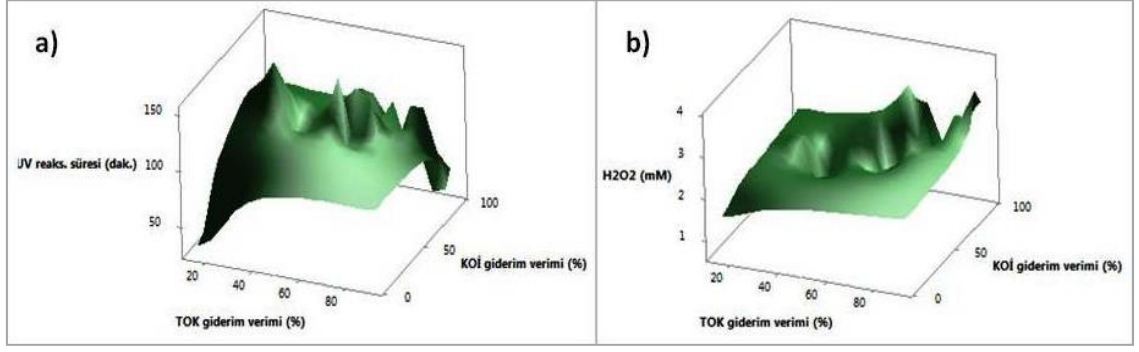
**Şekil 4.8.** Ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği

Şekil 4.9’da ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. Grafiğe göre, TOK giderim oranları 30. ve 60. dakikalar arasında sabit kalmış 90 dak. ışıma süresinde ise ani düşüş göstermiş daha sonra tekrar yükselmiştir. Optimum UV uygulama süresi 120 dakikadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak KOİ ve TOK giderim verimleri önce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons. arttıkça düşmüş, kons. 1,5 mM’den itibaren ani yükselişe geçmiştir. TOK giderim verimlerini etkileyen optimum peroksit konsantrasyonu 3,7 mM’dır.

Şekil 4.10. de ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri gösterilmiştir.

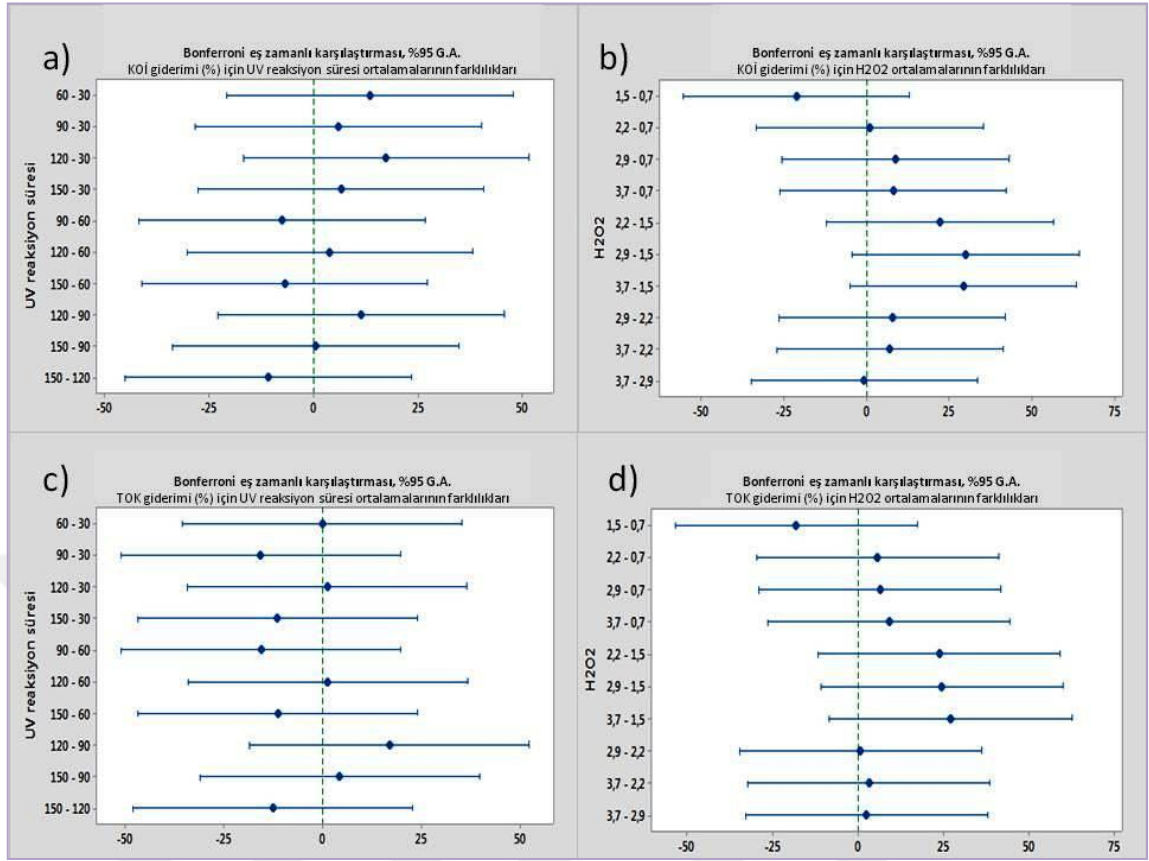


**Şekil 4.9.** Ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği



**Şekil 4.10.** Ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) UV reaksiyon süresi etkileri (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi etkileri

Şekil 4.11’de ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0” değerini içermektedir. Dolayısıyla ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Yani ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimlerden proses veriminin önemli ölçüde etkilenmediği sonucuna varılabilmektedir.



**Şekil 4.11.** Ham atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) UV reaksiyon süresi parametresi için KOİ giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için KOİ giderimi (%); c) UV reaksiyon süresi parametresi için TOK giderimi (%); d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için TOK giderimi (%)

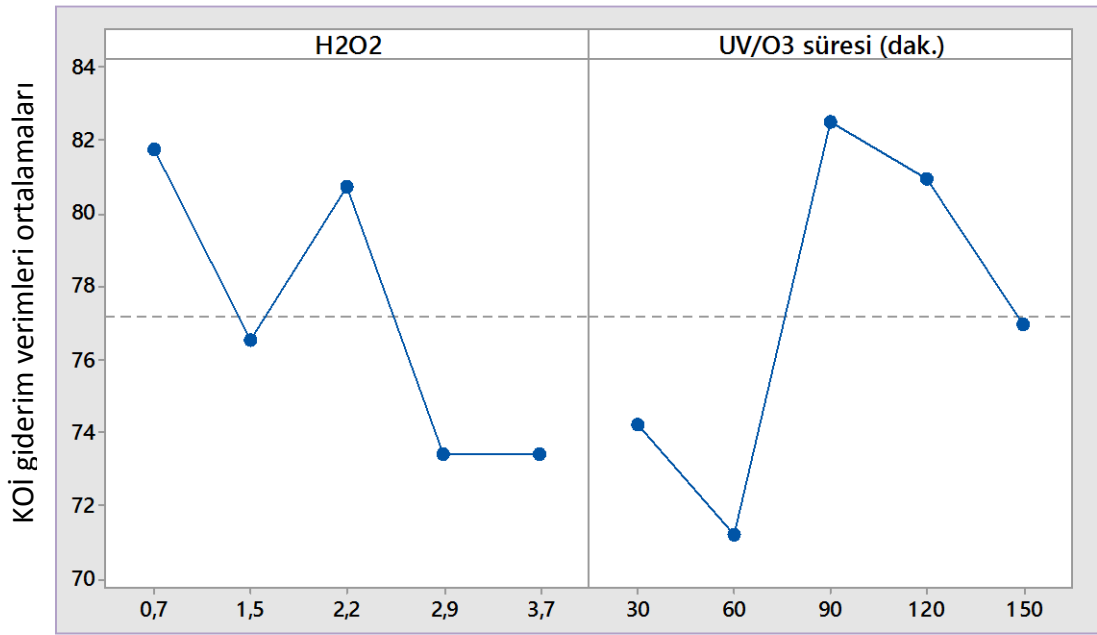
#### 4.1.3. O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için en iyi sonuç olarak L11 nolu proseste; 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 90 dakika reaksiyon süresi şartlarında % 89 KOİ ve % 64,5 TOK giderim verimleri gözlenmiştir. L18'de; 2,2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 120 dakika sonra % 90,65 KOİ ve % 60,83 TOK giderim verimleri gözlenmiştir. 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda, 60 dakika reaksiyon süresi şartlarındaki L13 nolu proseste % 87,5 KOİ ve % 58,83 TOK giderimleri elde edilmiştir. Çizelge 4.3'de ham atıksu için O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde elde edilen giderim verimleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Ham atıksu için O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde elde edilen giderim verimleri

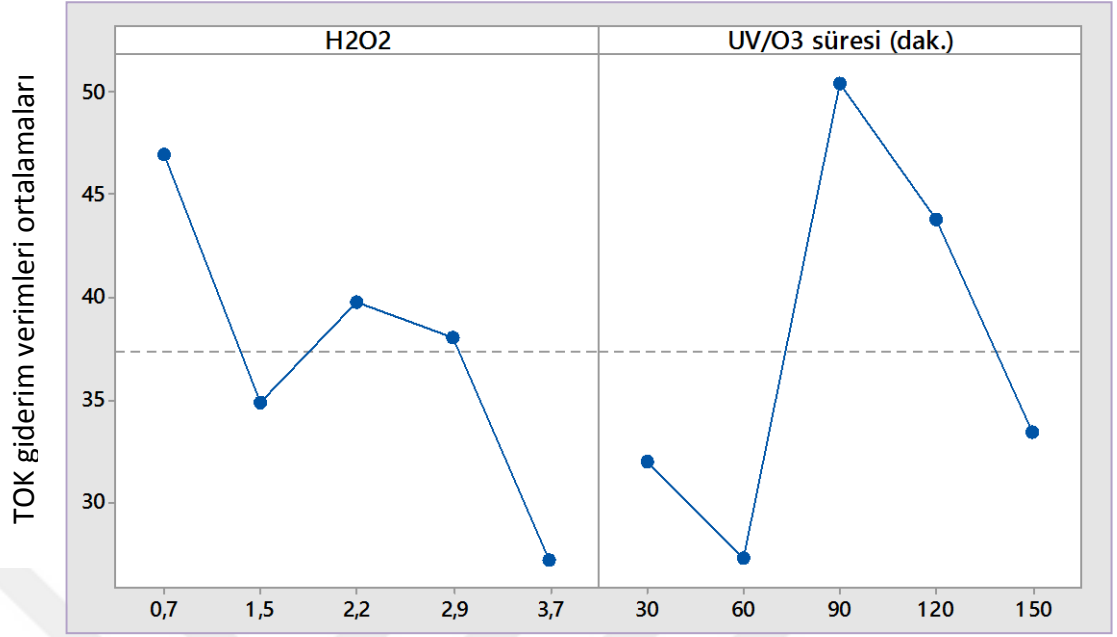
Proses No	KOİ giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)
L1	82,7	60,94
L2	64	23,65
L3	86,7	52,64
L4	69,24	11,4
L5	68,5	11,3
L6	87,6	65,6
L7	79	41
L8	66	8,8
L9	53,6	10,8
L10	70	10,22
L11	89	64,5
L12	84	50,4
L13	87,5	58,83
L14	80,7	51,6
L15	71,4	26,94
L16	73,5	23,72
L17	78	33
L18	90,65	60,83
L19	81,36	53,8
L20	81,36	47,6
L21	76,16	20,14
L22	77,67	26,38
L23	72,87	17,8
L24	82,2	62,9
L25	76	40,2

Şekil 4.12’de ham atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen artışa bağlı olarak KOİ giderim verimleri önce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons. artışıyla aniden düşmüş, kons. 1,5 mM’den itibaren ani yükseliş göstermiş, 2,2 mM’de optimuma ulaşmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek konsantrasyonlarda etkili bir oksidan olarak görev yapmaktadır (Pignatello 1992, Rodriguez ve ark. 2002). Fakat belli seviyelerin üstünde girişime sebep olarak verimi düşürebilmektedir. UV/O<sub>3</sub> uygulama süresinde meydana gelen değişimlerden KOİ giderim verimleri çok fazla etkilenmiş, 90. dakika optimum olarak belirlenmiştir.

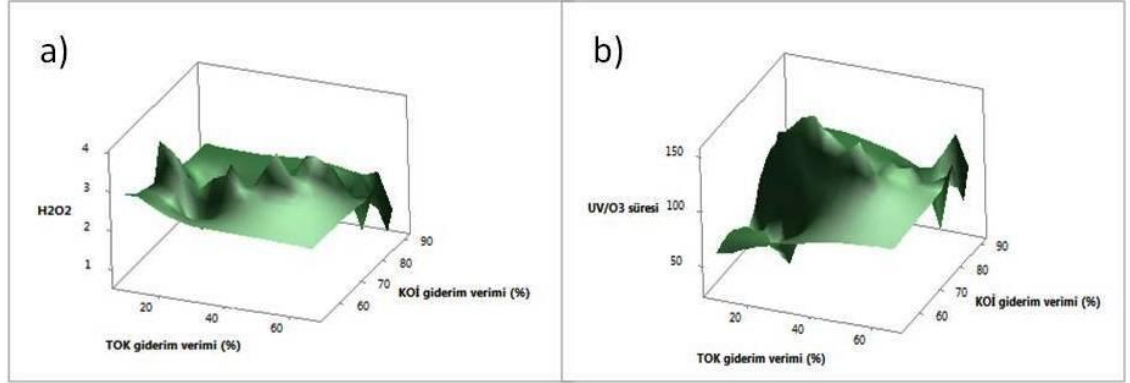


**Şekil 4.12.** Ham atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği

Şekil 4.13’de ham atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. TOK giderim oranları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons. arttıkça önce düşmüş, kons. 1,5 mM’den itibaren önemli oranda yükselmiş, optimum peroksit konsantrasyonu 0,7 mM olarak belirlenmiştir. UV/O<sub>3</sub> uygulama süresinde meydana gelen değişimlerden TOK giderim verimleri çok fazla etkilenmiş, 90. dakika optimum UV/O<sub>3</sub> uygulama süresi olarak belirlenmiştir. Şekil 4.14’de ham atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri verilmiştir.



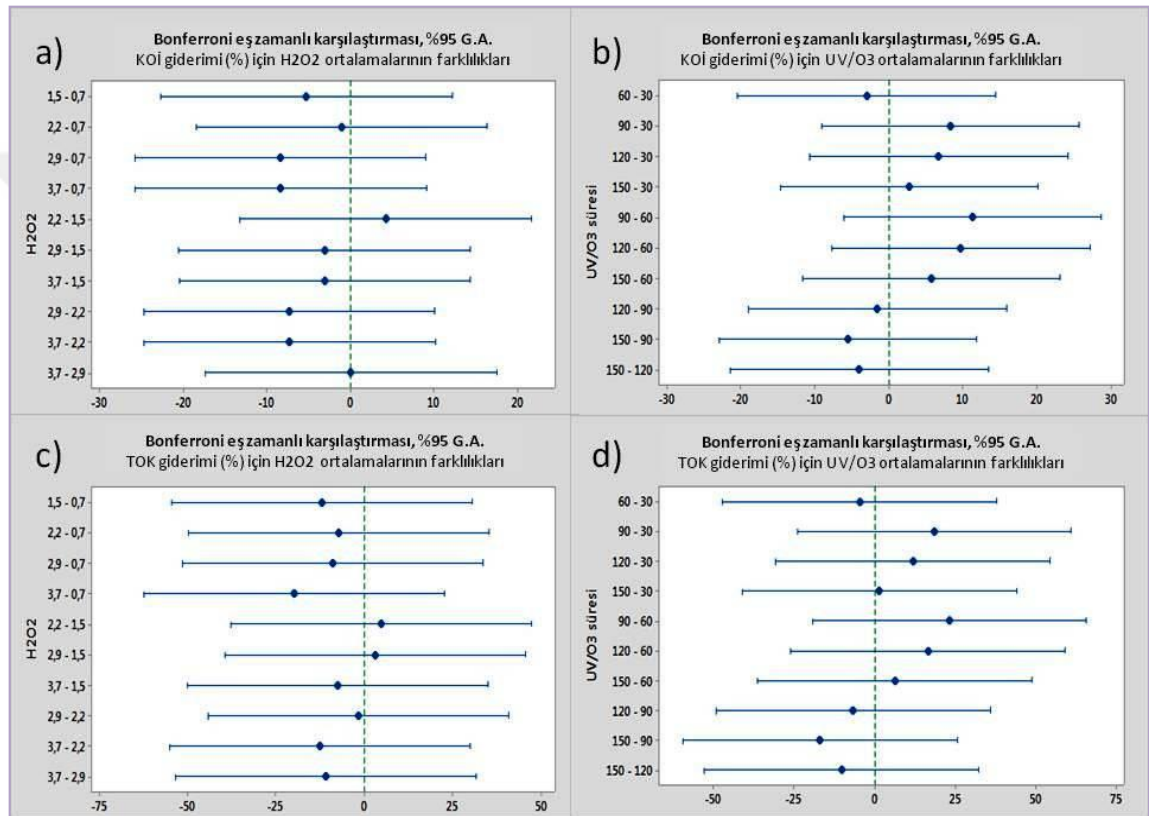
**Şekil 4.13.** Ham atıksuya uygulanan  $O_3/UV/H_2O_2$  prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği



**Şekil 4.14.** Ham atıksuya uygulanan  $O_3/UV/H_2O_2$  prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a)  $H_2O_2$  (mM) parametresi etkileri; b)  $UV/O_3$  (dak.) süresi etkileri



Şekil 4.15’de ham atıksuya uygulanan  $O_3/UV/H_2O_2$  prosesini etkileyen  $UV/O_3$  reaksiyon süresi ve  $H_2O_2$  parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları % 95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0” değerini içermektedir. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Yani ham atıksuya uygulanan  $O_3/UV/H_2O_2$  prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimlerden proses veriminin önemli ölçüde etkilenmediği sonucu çıkarılabilmektedir.



**Şekil 4.15.** Ham atıksuya uygulanan  $O_3/UV/H_2O_2$  prosesini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a)  $H_2O_2$  parametresi için KOİ giderimi (%); b)  $UV/O_3$  reaksiyon süresi parametresi için KOİ giderimi (%); c)  $H_2O_2$  parametresi için TOK giderimi (%); d)  $UV/O_3$  reaksiyon süresi parametresi için TOK giderimi (%)

#### 4.1.4. Ham atıksu için varyans analizi sonuçları

Parametrelerin önemini değerlendirmek için varyans analizi uygulanmıştır (Rosa ve ark., 2009). Hastane atık suyunun ileri oksidasyon prosesleri tarafından arıtılabilirliği için varyans analizi Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Bulgulara göre, % 95 güven aralığı ile % 5'in altındaki p-değerinde; Fenton prosesleri için KOİ (F = 27,6 ve P değeri = 0 % < 0,1 %) ve TOK (F = 44,7 ve P değeri = 0 % < 0,1 %) gideriminde “pH parametresi” en önemli parametre olarak bulunmuştur. “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi” ise Fenton prosesi için TOK (F = 4,8 ve P değeri = 0,02 %) mineralizasyonunu etkileyen bir diğer önemli parametre olarak tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Hastane atıksuyunda KOİ ve TOK giderimleri için varyans analizi çizelgesi

Faktör	Kareler toplamı (KT)		Serbestlik derecesi (sd)		Kareler ortalaması (KO)		F testi (F)		Olasılık düzeyi (P)		
Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1693,9	1710,2	4	4	423,5	427,6	1,9	4,8	0,18	0,02
	Fe <sup>+2</sup>	90,2	233,6	4	4	22,6	58,4	0,1	0,7	0,98	0,64
	pH	24761,7	16038,7	4	4	6190,4	4009,7	27,6	44,7	0,00	0,00
	Hata	2691,1	1077,7	12	12	224,3	89,8				
	Toplam	29236,9	19060,3	24	24						
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2940,1	2406	4	4	735,0	601,6	2,65	2,03	0,07	0,14
	UV	932,0	1220	4	4	233,0	305,1	0,84	1,03	0,52	0,42
	Hata	4435,1	4741	16	16	277,2	296,3				
	Toplam	8307,1	8367	24	24						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2940,1	2406	4	4	735,0	601,6	2,65	2,03	0,07	0,14
O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	312,1	1036	4	4	78,0	259,0	1,09	0,61	0,40	0,66
	UV/O <sub>3</sub>	434,7	1791	4	4	108,7	447,8	1,52	1,05	0,24	0,41
	Hata	1146,4	6842	16	16	71,7	427,6				
	Toplam	1893,2	9669	24	24						

## 4.2. Sentetik Atıksu İçin Deney Sonuçları

Sentetik atıksu örnekleri antibiyotik karışımı ultrasafsuda çözülerek hazırlanmıştır. Antibiyotik solüsyonu toplamda 300 mg/L antibiyotik içermektedir: sefaleksim (SFL), sefazolin (SFZ), sefoperazon (SFP), sefaklor (SFK), sefuroksim (SFS) ve ampisilin (AMP) ultrasafsuda çözülmüştür. Alaton-Arslan ve Dogruel (2004) ham atıksulardaki etken madde konsantrasyonunun 400mg/L civarına kadar bulunabildiğini bildirmişlerdir. Bu atıksu örnekleri için uygulanan ileri oksidasyon prosesleri: Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleridir. Parametrelerin optimizasyonu için ham atıksuda elde edilen verimler göz önünde bulunarak deney sayılarının minimize edilmesi amacıyla Taguchi L9 (3<sup>3</sup>) ortogonal deneysel tasarımından yararlanılmıştır. Her bir proses için elde edilen bulgular aşağıda ayrı ayrı belirtilmiştir.

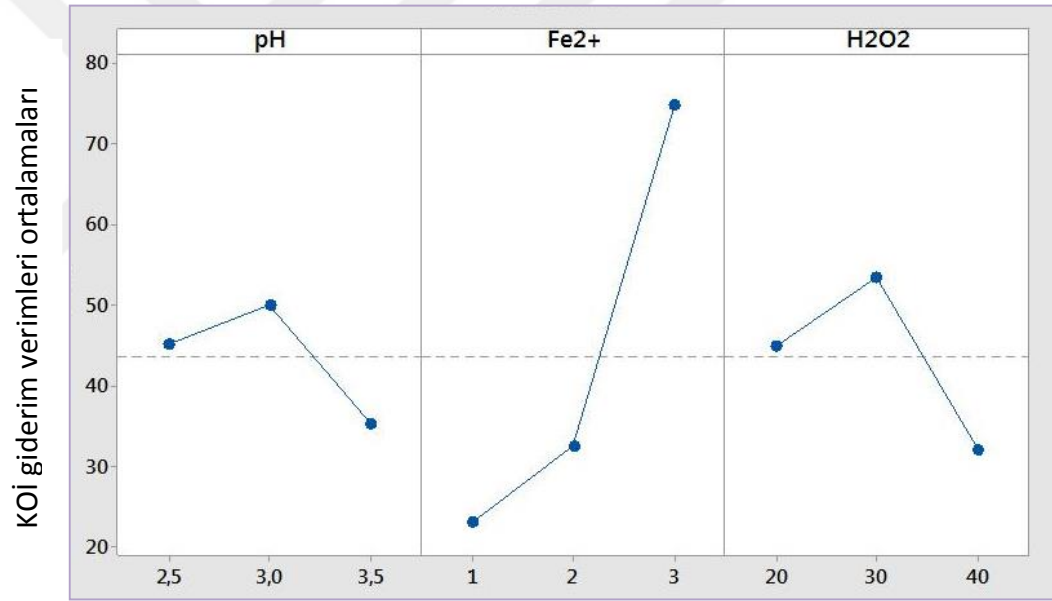
### 4.2.1. Fenton

Prosesler 500 ml'lik beherler ve manyetik karıştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O konsantrasyonları antibiyotik çözeltilerine eklenerek denemeler yapılmıştır. Çözeltilerin pH'ları sülfürik asit eklenerek 2,5-3,5 arasında ayarlanmıştır (Kwan ve Voelker 2002, Bautista ve ark. 2008). Hidrojen peroksit ilaveleri prosesin diğer adımında gerçekleştirilmiştir. Örnekler 2 dak. boyunca hızlı, yarım saat boyunca yavaş karıştırıldıktan sonra 3-4 saat süre boyunca dinlenmeye bırakılmıştır.

Çizelge 4.5'de Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri gösterilmiştir. Optimum koşulları sağlayan L6 prosesinde; pH 3, Fe<sup>2+</sup>: 1mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 40mM şartlarında % 86,26 KOİ, % 67,5 TOK ve % 99,7 antibiyotik etken madde giderimleri tespit edilmiştir. Optimum koşulları sağlayan 2. proses olan L9'a ait proses koşullarında; pH 3,5, Fe<sup>2+</sup>: 2mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 40mM ile % 81,6 KOİ, % 62,35 TOK ve % 99,8 antibiyotik etken madde giderimleri elde edilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri

Proses No	KOİ giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)	Antibiyotik giderim verimi (%)
L1	31,4	23,7	96,30
L2	47,7	38,3	99,7
L3	56,7	48,3	99,7
L4	31,2	24,0	97,32
L5	32,7	27,0	97,48
L6	86,26	67,5	99,7
L7	7,0	1,0	97,7
L8	17,5	10	97
L9	81,6	62,35	99,8

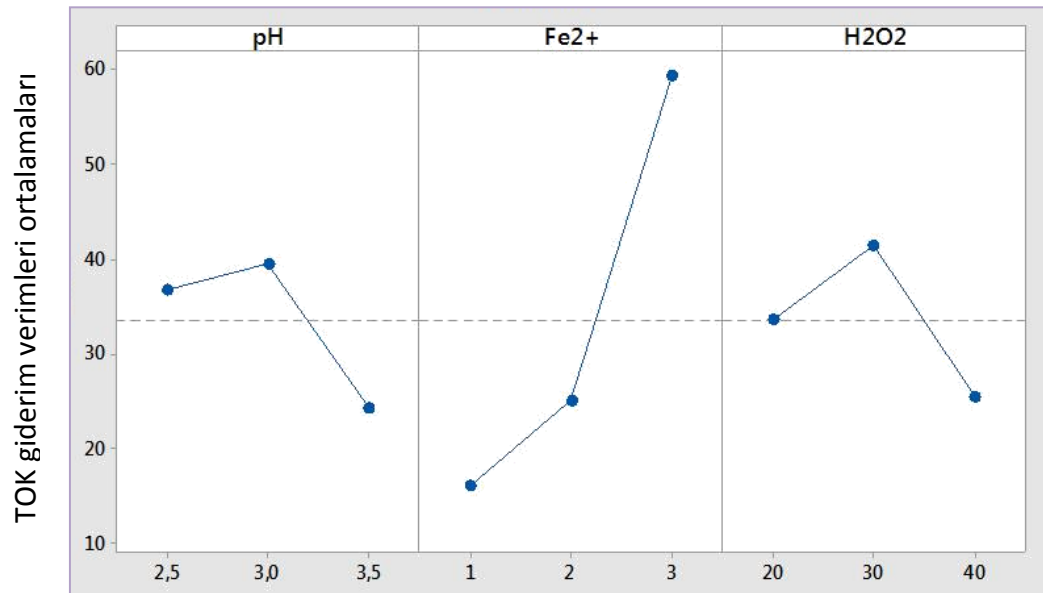


**Şekil 4.16.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği

Şekil 4.16'de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği gösterilmiştir. Grafiğe göre, pH'daki artışa bağlı olarak, ilk önce KOİ giderimi artmış ve ardından pH değeri 3,0'a ulaştıktan sonra aniden düşmüş olup ve pH 3 değeri bu proses için optimum değer olarak saptanmıştır.

Demirin düşük pH ortamında suda daha iyi çözünmesi nedeniyle Fenton reaksiyonu asidik pH değerlerinde etkili olmakta ve  $Fe^{+2}$ , pH 2,8 - 3,0 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir (Pignatello 1992). Demir iyonu konsantrasyonundaki meydana gelen değişimlere bağlı olarak,  $Fe^{+2}$  iyonu ilavesi ile KOİ giderim verimliliği artış göstermiştir.  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 3mM'ye ulaştığında KOİ giderimi belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Genel olarak  $Fe^{+2}$  iyonu konsantrasyonlarındaki artış, Fenton reaksiyonlarını olumlu etkilemiştir.  $H_2O_2$  ilavesi ile KOİ giderim verimleri ilk önce artış göstermiş. Peroksit dozu 30 mM'ye ulaştıktan sonra düşüş göstermeye başlamıştır.  $H_2O_2$  yüksek konsantrasyonlarda iyi bir oksidasyon sağlamakta fakat aşırısı radikal avcısı olarak davrandığından reaksiyon verimini düşürmektedir. (Pignatello 1992, Rodriguez ve ark. 2002). Sentetik atıksudaki Fenton reaksiyonlarını etkileyen optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 30mM olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.17'de gösterilen sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiğine göre, pH'daki artışa bağlı olarak, TOK giderim verimleri artmakta pH değeri 3,0'a ulaştığında aniden düşmekte ve bu pH değeri de optimum değer olarak düşünülebilmektedir.  $Fe^{+2}$  eklenmesiyle TOK giderim verimliliğinin arttığı gözlemlenmiş olup, optimum kons. 3mM'dir.

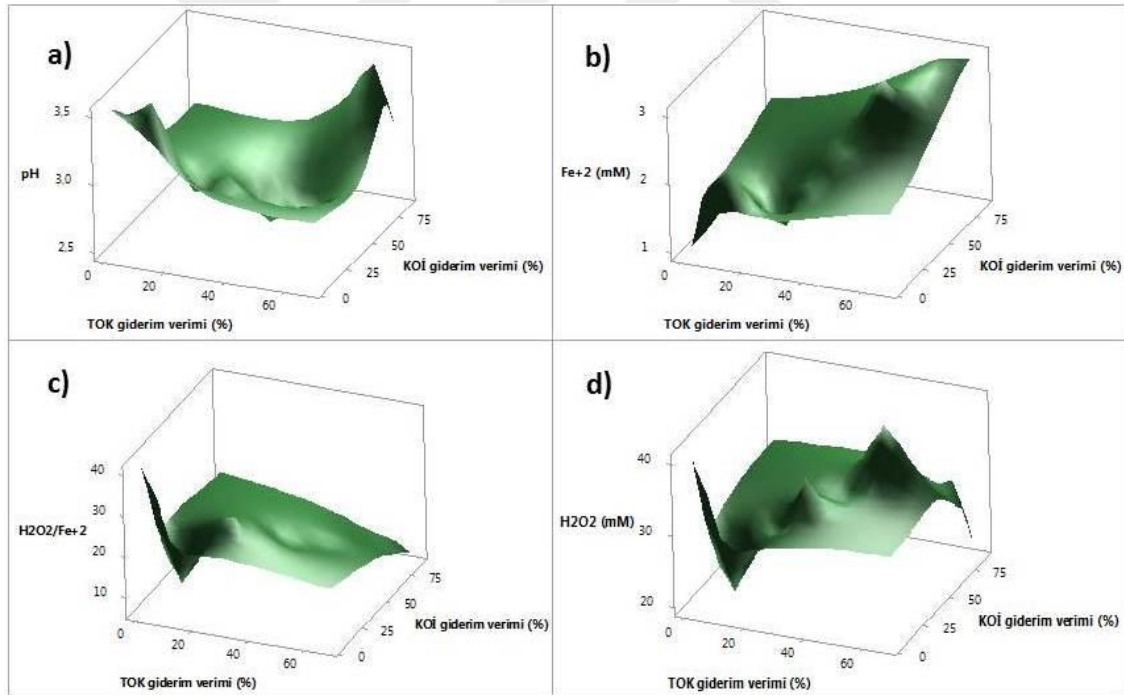


**Şekil 4.17.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği

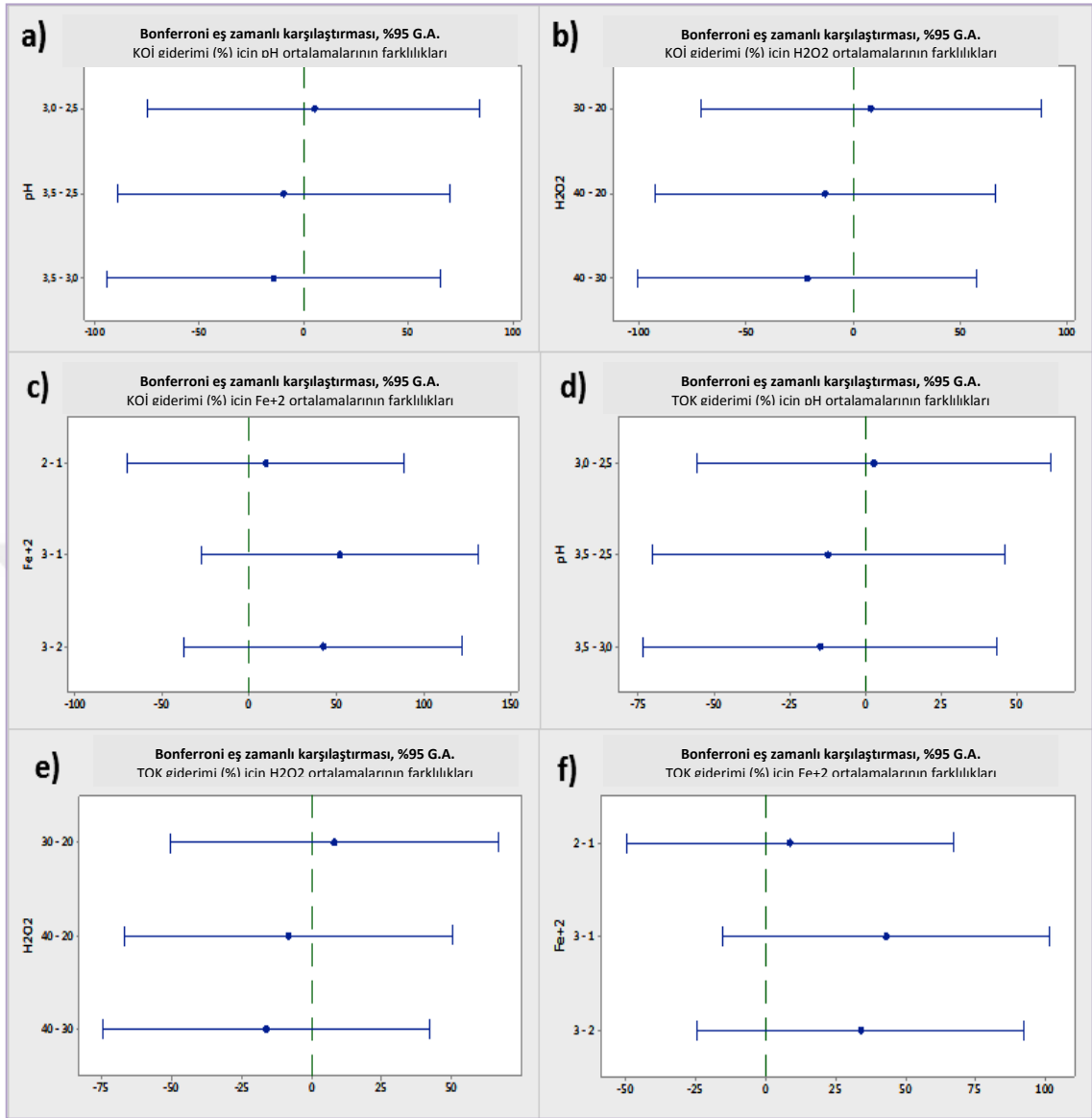
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile TOK giderim verimleri ilk önce artış göstermiş. Peroksit dozu 30 mM'ye ulaştıktan sonra düşüş göstermeye başlamıştır. Sentetik atıksudaki Fenton reaksiyonlarını etkileyen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 30 mM olarak belirlenmiştir.

Fenton reaksiyonlarının genel olarak pH değerlerindeki değişime karşı çok hassas olduğu KOİ ve TOK giderim verimliliklerinde meydana gelen değişimlerden saptanmıştır. Genel olarak Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonundaki artışlar sentetik atıksuda gerçekleştirilen Fenton reaksiyonlarını olumlu etkilemiştir. Sentetik atıksudaki Fenton reaksiyonlarını etkileyen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 30mM olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.18'de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri yer almaktadır.



**Şekil 4.18.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) pH parametresi etkileri; b) Fe<sup>+2</sup> parametresi etkileri; c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametresi etkileri; d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi etkileri

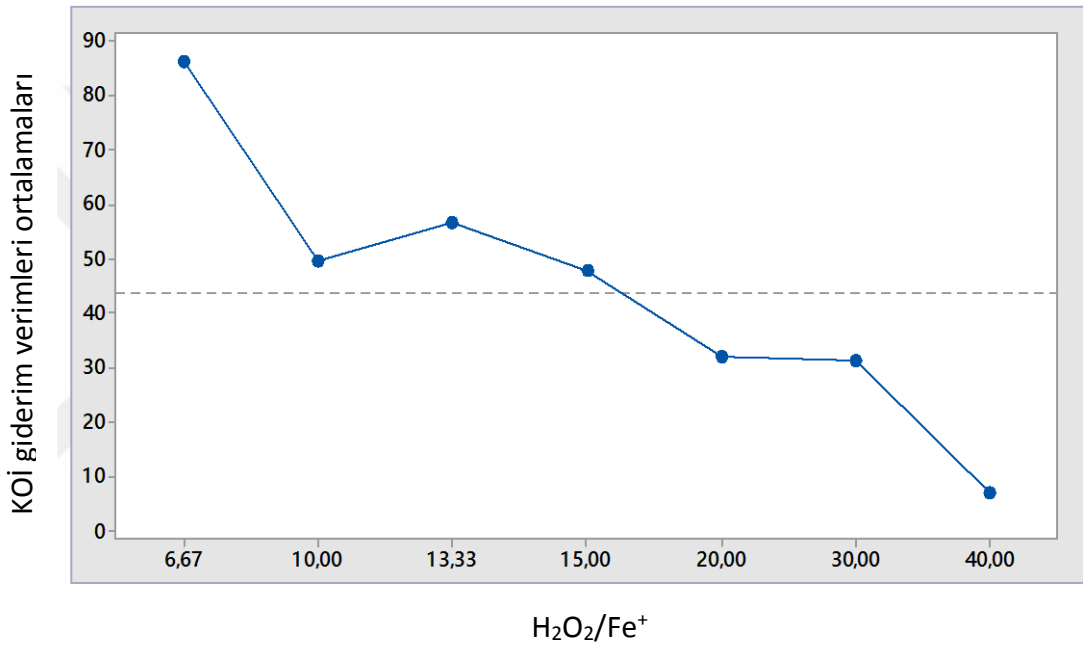


**Şekil 4.19.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen pH, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) pH parametresi için KOİ giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için KOİ giderimi (%); c) Fe<sup>+2</sup> parametresi için KOİ giderimi (%); d) pH parametresi için TOK giderimi (%); e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için TOK giderimi (%); f) Fe<sup>+2</sup> parametresi için TOK giderimi (%)

Şekil 4.19’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen pH, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0” değerini içermektedir. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir.

Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimlerden proses veriminin önemli ölçüde etkilenmediği sonucuna varılabilmektedir.

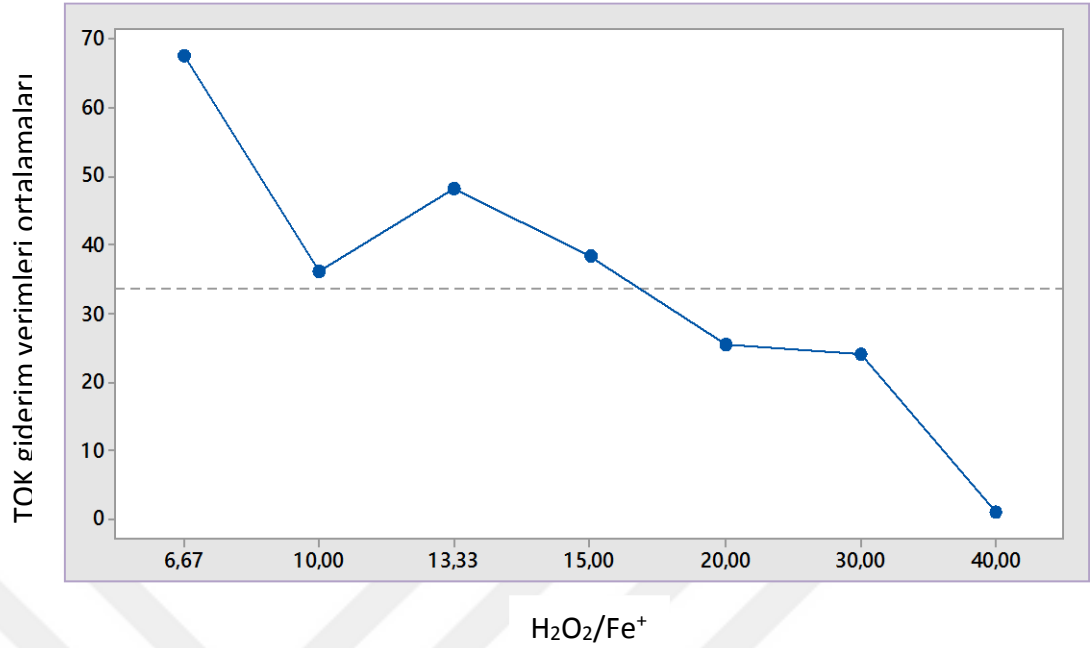
Şekil 4.20’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranlarının KOİ giderim verimlerine etkisi gösterilmiştir. KOİ giderim verimleri genellikle  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranındaki artışla birlikte azalma göstermiştir. Bununla birlikte verimler  $[H_2O_2/Fe^{+2}]$ : 10’ dan  $[H_2O_2/Fe^{+2}]$ : 13,3’e kadar artış göstermiştir.



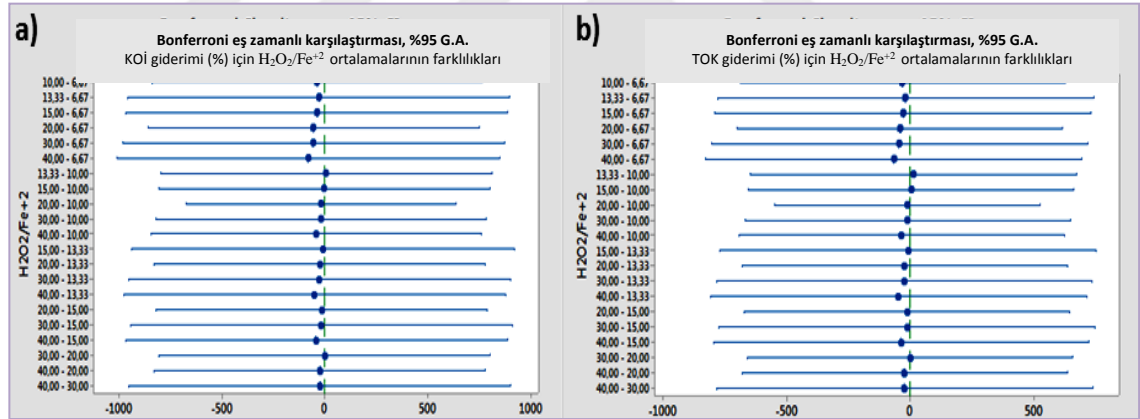
**Şekil 4.20.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranlarının KOİ giderim verimlerine etkisi

Şekil 4.21’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranlarının TOK giderim verimlerine etkisi gösterilmiştir. TOK giderim verimleri genellikle  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranındaki artışla birlikte azalma göstermiştir. Bununla birlikte verimler  $[H_2O_2/Fe^{+2}]$ : 10’ dan  $[H_2O_2/Fe^{+2}]$ : 13,3’e kadar artış göstermiştir. Analiz sonuçlarından yola çıkılarak sentetik atıksuya uygulanan Fenton reaksiyonlarının  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranındaki artışlardan olumsuz etkilendiği yorumu yapılabilmektedir.





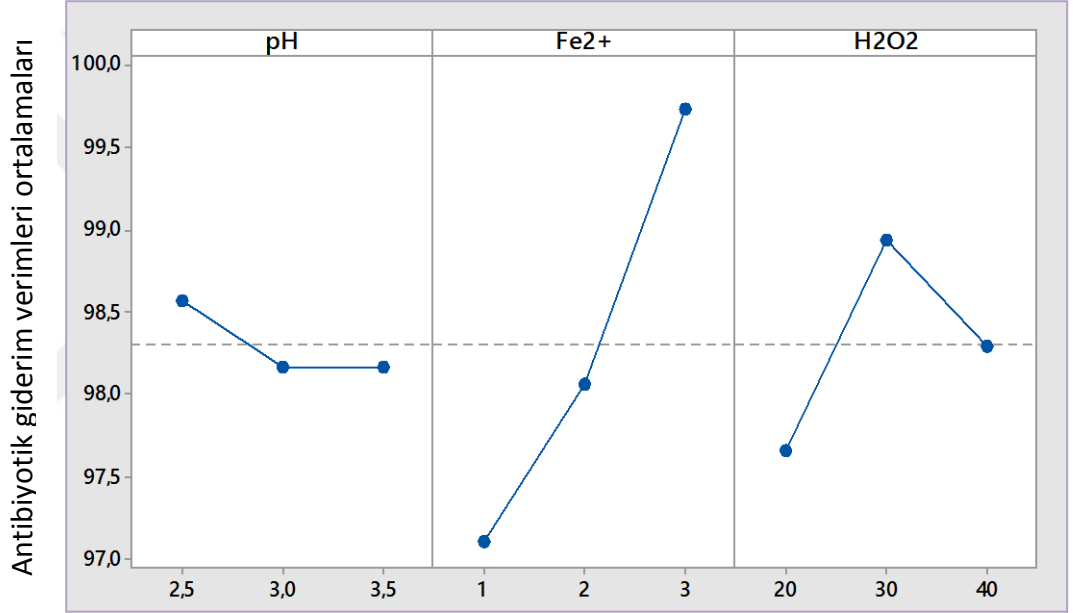
**Şekil 4.21.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranlarının TOK giderim verimlerine etkisi



**Şekil 4.22.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesinde giderim verimlerini etkileyen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranları için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametresi için KOİ giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametresi için TOK giderimi

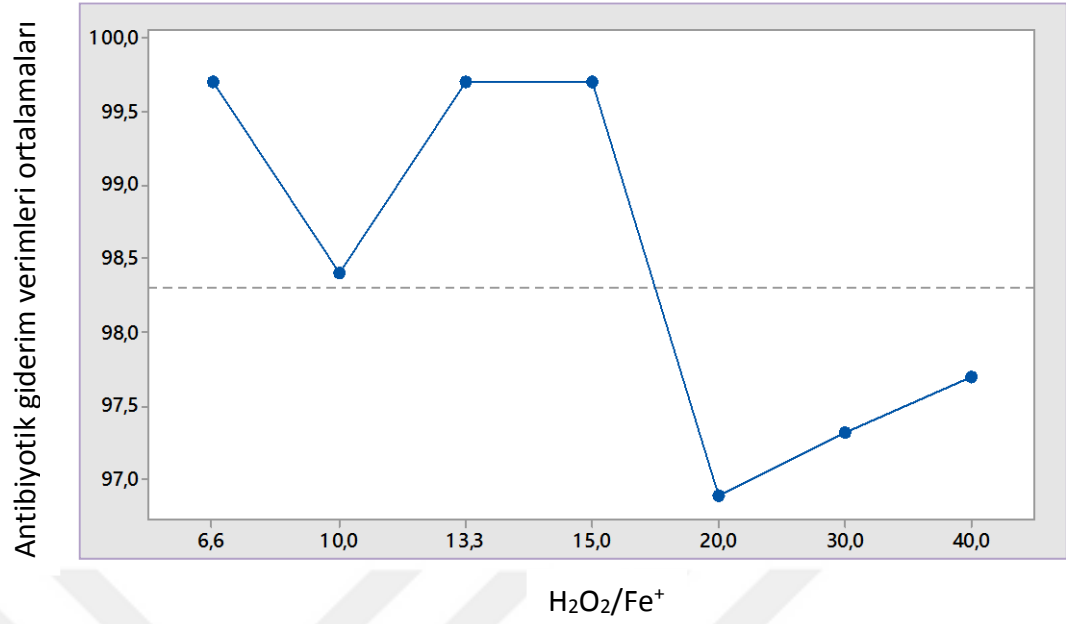
Şekil 4.22’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranları için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0”ı kapsamaktadır. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranlarında meydana gelen değişimlerden proses verimleri fazla etkilenmemektedir.

Şekil 4.23’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için pH, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi görülmektedir. Grafiğe göre, pH’daki artışa bağlı olarak, antibiyotik giderim verimleri önce düşmekte ve pH 3,0 ve 3,5 değerleri arasında sabit kalmaktadır. Fe<sup>+2</sup> eklenmesiyle antibiyotik giderim verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun 3mM’ye ulaşmasıyla sonra verimlilik önemli ölçüde yükselmiştir. Hidrojen peroksit ilavesi ile antibiyotik giderim verimleri önce artış göstermiş, peroksit dozu 30 mM’ye ulaştıktan sonra düşüş göstermeye başlamıştır. Sentetik atıksudaki antibiyotik giderimi için Fenton reaksiyonlarını etkileyen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 30mM olarak belirlenmiştir.



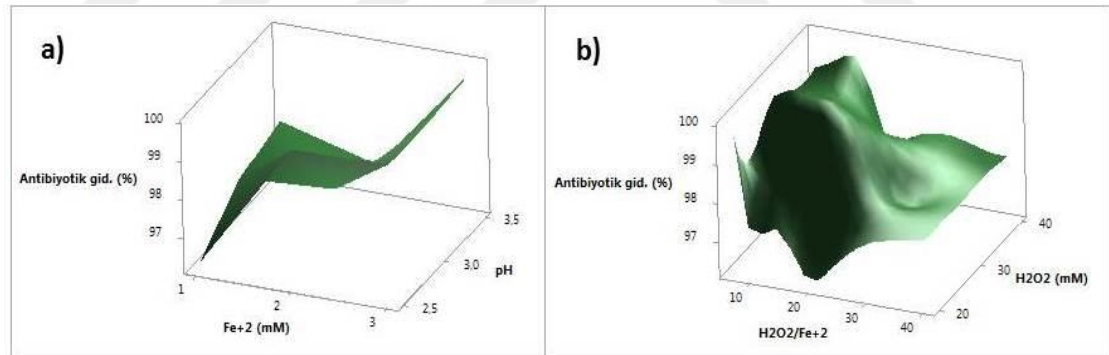
**Şekil 4.23.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için pH, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi – temel etki grafiği

Şekil 4.24’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametresinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi gösterilmiştir. Antibiyotik giderim verimleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranındaki artışa bağlı olarak, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>]: 6,6’dan [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>]: 10’a çıktığında ilk önce hızlı bir düşüş göstermiş, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>]: 13,3’e yükseldiğinde hızlı bir artış göstermiş ve [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>]: 20’ye ulaşana kadar verimler sabit kalmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranı 20’den 30 ve 40’a çıktığında verimler düzenli olarak artış gösterse de çok fazla etkilenmemiştir. Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesinde antibiyotik giderimini etkileyen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranı 13,3 – 20 aralığına isabet etmektedir.



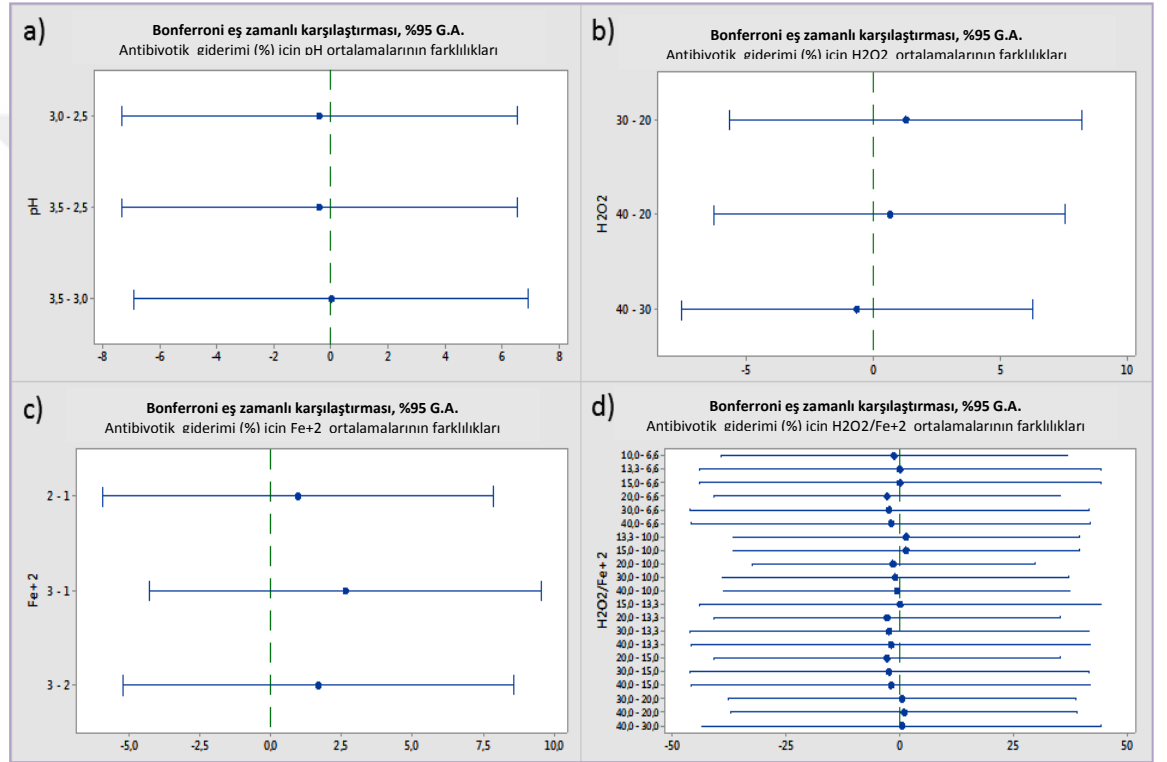
**Şekil 4.24.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametresinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi - temel etki grafiği

Şekil 4.25’de sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri verilmiştir.



**Şekil 4.25.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) Fe<sup>+2</sup> (mM) ve pH parametresi etkileri; b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi etkileri

Şekil 4.26’da sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0” değerini içermektedir. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Yani sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimlerden proses veriminin önemli ölçüde etkilenmediği sonucuna varılabilmektedir.



**Şekil 4.26.** Sentetik atıksuya uygulanan Fenton prosesinde antibiyotik giderim verimlerini etkileyen parametreler için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) pH parametresi için antibiyotik giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için antibiyotik giderimi (%); c) Fe<sup>+2</sup> parametresi için antibiyotik giderimi (%); d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> parametresi için antibiyotik giderimi (%)

#### 4.2.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

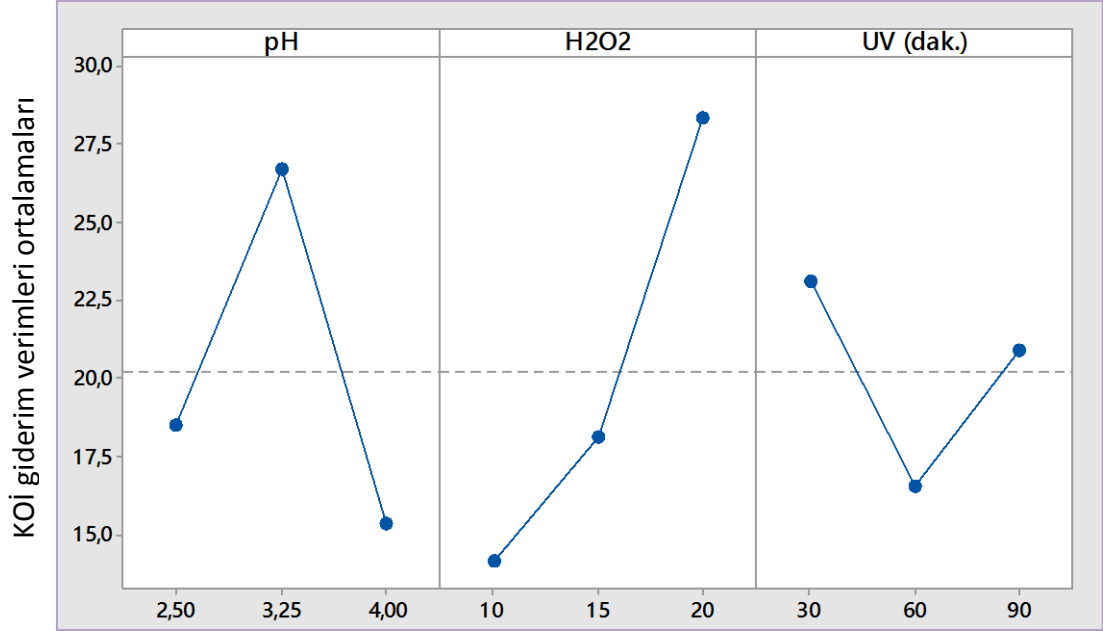
Çizelge 4.6'da Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri gösterilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri

Proses No	KOİ giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)	Antibiyotik giderim verimi (%)
L1	12,6	21,2	98,5
L2	19,8	32,0	97,6
L3	23,2	36,0	99,1
L4	12,8	16,6	96,9
L5	22,6	23,5	98,6
L6	44,8	47,3	98,4
L7	17,0	25,3	86,3
L8	12,0	12,0	92,3
L9	17,0	17,0	98,3

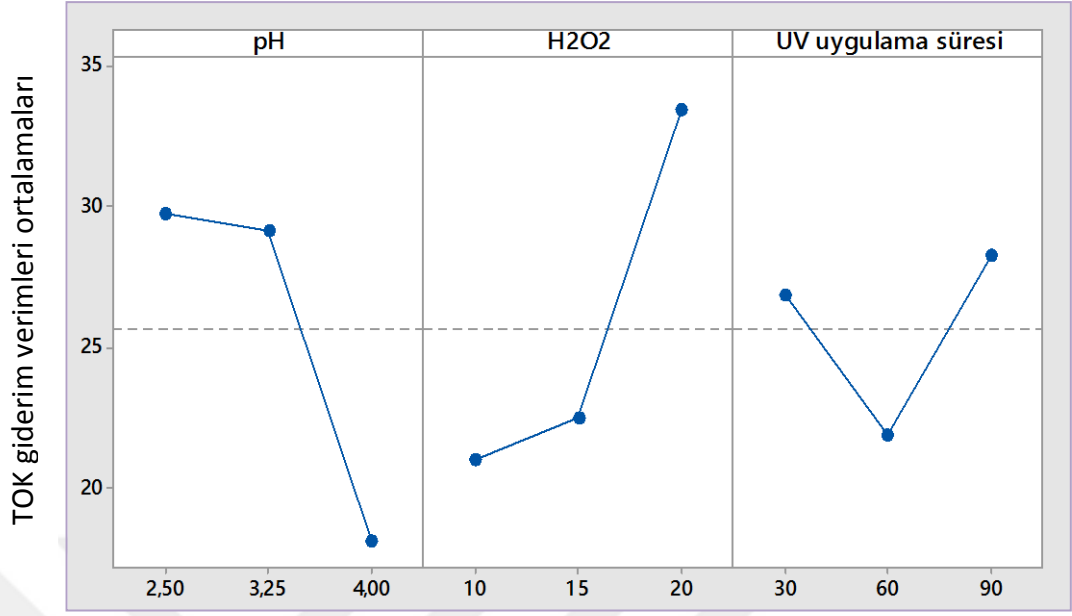
Optimum koşulları içerdiği kabul edilen L6 nolu prosese ait, pH: 3,25; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons.; 20mM ve UV oksidasyon süresi: 30 dak. şartlarında % 45 KOİ ve % 47,3 TOK giderim verimleri ve %98,4 antibiyotik etken madde giderimi elde edilmiştir. L3 nolu proseste, pH: 2,5; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons.; 20mM ve UV oksidasyon süresi: 90 dak. şartlarında % 23,2 KOİ ve % 36 TOK giderim verimleri ve % 99,1 antibiyotik giderimi elde edilmiştir. pH: 3,25'in üzerinde ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun 20mM'in altında olduğu şartlarda düşük KOİ giderimleri ve TOK mineralizasyonları gözlenmiştir. Jung ve ark. (2012), UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile penisilin grubundan olan amoksisilin oksidasyonunu araştırmışlar, 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons.'da, her iki prosesteki amoksisilin giderim oranı, artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile altı katına kadar artmıştır. Buna rağmen her iki proseste de düşük mineralizasyon derecesi gözlenmiştir. 80 dakikalık reaksiyon süresi sonunda UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile maksimum TOK giderme oranı % 50 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.27. ve Şekil 4.28’de sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süreleri parametrelerinin sırasıyla KOİ ve TOK giderim verimlerine etkileri gösterilmektedir.



**Şekil 4.27.** Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği

Şekil 4.27’ye göre, pH değeri arttıkça, KOİ giderim verimleri önce artış göstermiş, pH 3,25’ten 4,0’e yükseldiğinde aniden düşüşe geçmiştir. pH 3,25 sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum değerdir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için düşük pH değerleri (pH 2,5-3,5) suda bulunan hidroksil radikali avcılarının (karbonat ve bikarbonat) ortamdan uzaklaştırılarak yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi açısından uygun bulunmuştur (Azbar ve ark. 2004, Kestioğlu ve ark. 2005, Beltran ve ark. 1993, Arslan ve Balcıoğlu 1999, Anonim 1998, Bossmann ve ark. 2001, Crittenden ve ark. 1999). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak KOİ giderimleri kons. arttıkça yükselmiş, kons. 15mM’ı geçtikten sonra daha hızlı bir şekilde yükselişe geçmiştir. UV uygulama süresi 60 dak.’ya çıktığında verim birden düşmüş, 90. dakikada verimler aniden yükselmiştir. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum UV uygulama süresi 30 dak. olarak bulunmuştur.

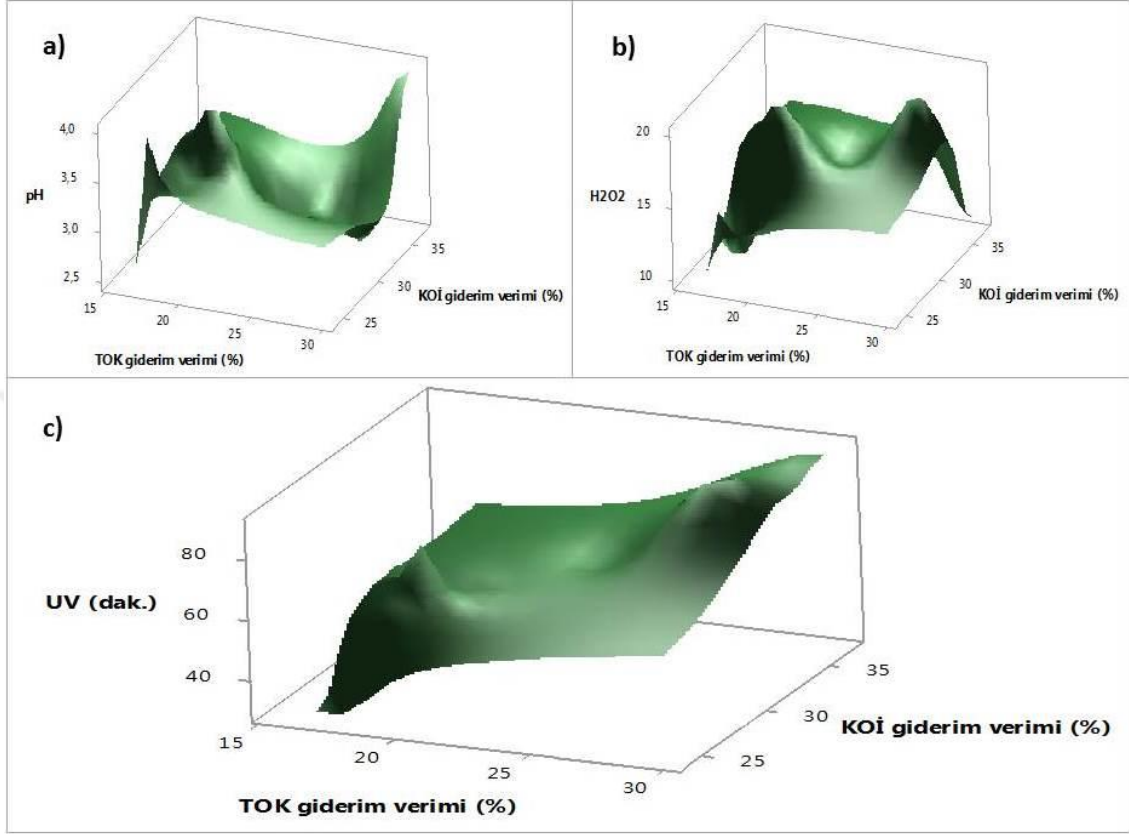


**Şekil 4.28.** Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği

Şekil 4.28'e göre, pH değeri arttıkça, TOK giderim verimleri önce hafif düşüş göstermiş, pH 3,25'ten 4,0'e yükseldiğinde aniden düşüğe geçmiştir. pH 2,5 sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için TOK mineralizasyonunda optimum değerdir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak TOK giderimleri kons. arttıkça yükselmiş, kons. 15mM'ı geçtikten sonra daha hızlı bir şekilde yükselişe geçmiştir. UV uygulama süresi 30 dakikadan 60 dak.'ya çıktığında verim birden düşmüş, 90. dakikada verimler aniden yükselmiştir. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum UV uygulama süresi 90 dakikadır.

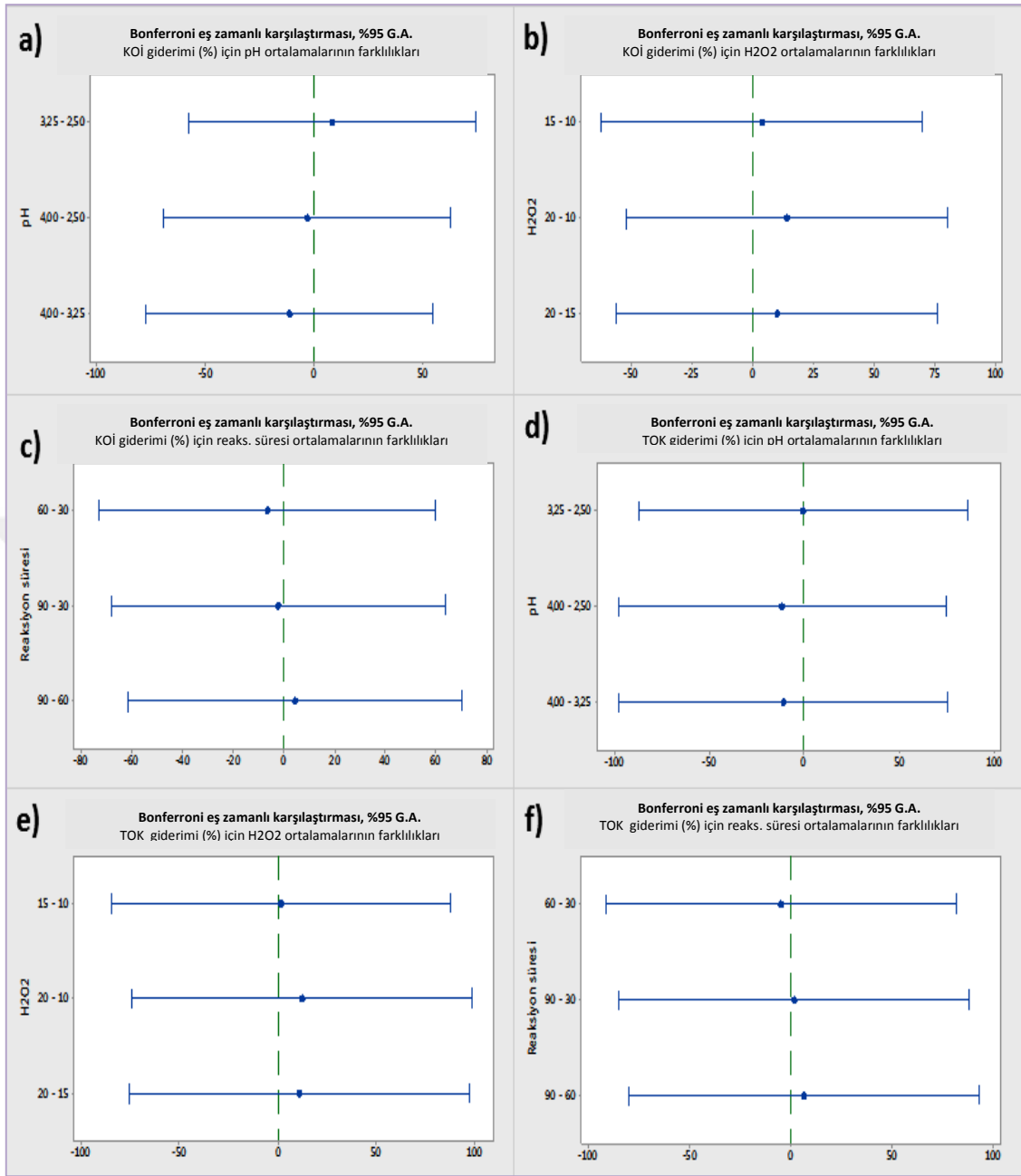
Şekil 4.29’de sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri verilmiştir.



**Şekil 4.29.** Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) pH parametresi etkileri; b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi etkileri; c) UV uyg. süresi (dak.) parametresi etkileri

Şekil 4.30’da sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0” değerini içermektedir. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimler proses verimini önemli ölçüde etkilememektedir.

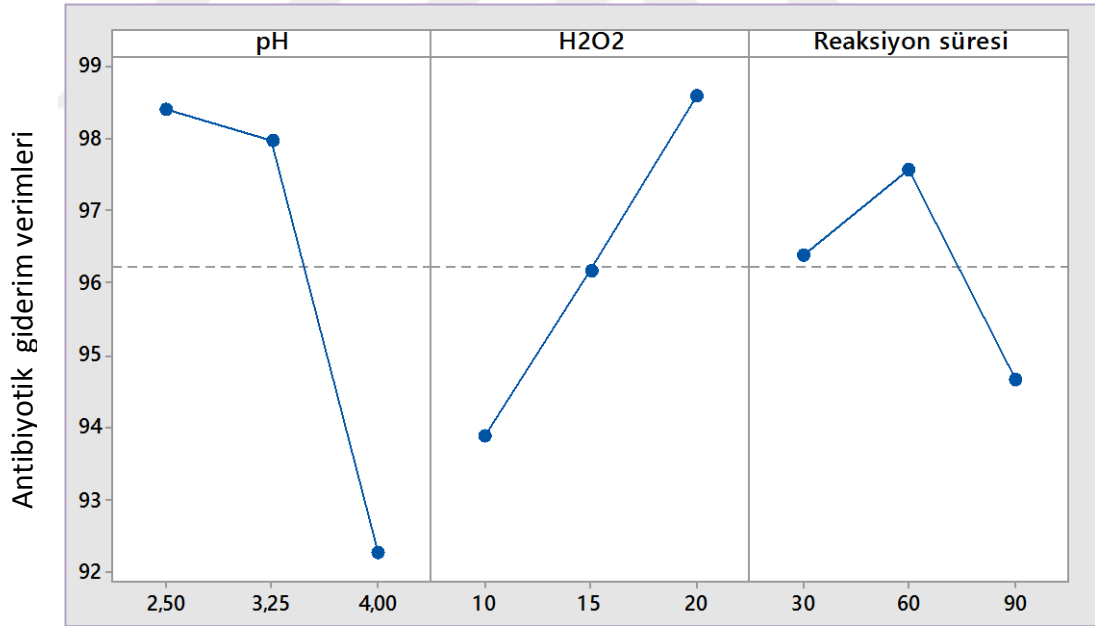




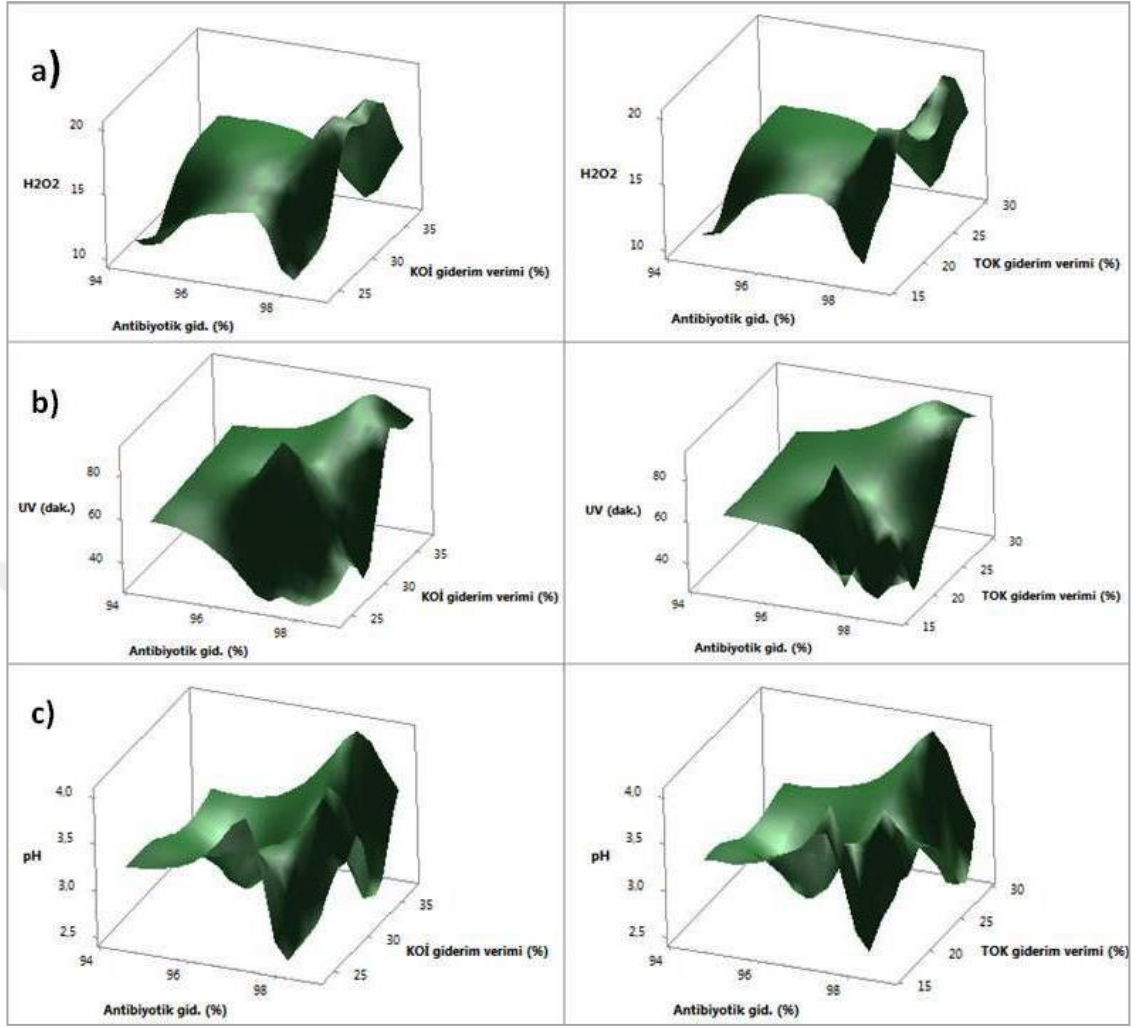
**Şekil 4.30.** Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) pH parametresi için KOİ giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için KOİ giderimi (%); c) Reaksiyon süresi parametresi için KOİ giderimi (%); d) pH parametresi için TOK giderimi (%); e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için TOK giderimi (%); f) Reaksiyon süresi parametresi için TOK giderimi (%)

Şekil 4.31’de sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süreleri parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkileri gösterilmiştir. Grafiğe göre, pH değeri arttıkça, antibiyotik giderim verimleri önce biraz düşmüş, pH 3,25 değerinden pH 4’e yükseldiğinde verimlerde ani ve sert bir düşüş gözlemlenmiştir. pH 2,5 değeri sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde antibiyotik giderimi için optimum değer olarak tespit edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak antibiyotik giderim verimleri hidrojen peroksit kons. artışından doğru orantılı biçimde etkilenmiştir. Sentetik atıksuda UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile antibiyotik gideriminde tespit edilen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 20mM olarak belirlenmiştir. Verimi etkileyen optimum reaksiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiş, reaksiyon süresi 90 dakikaya yükseldiğinde giderim oranları ciddi şekilde düşüş göstermiştir.

Şekil 4.32’ de sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri gösterilmiştir.

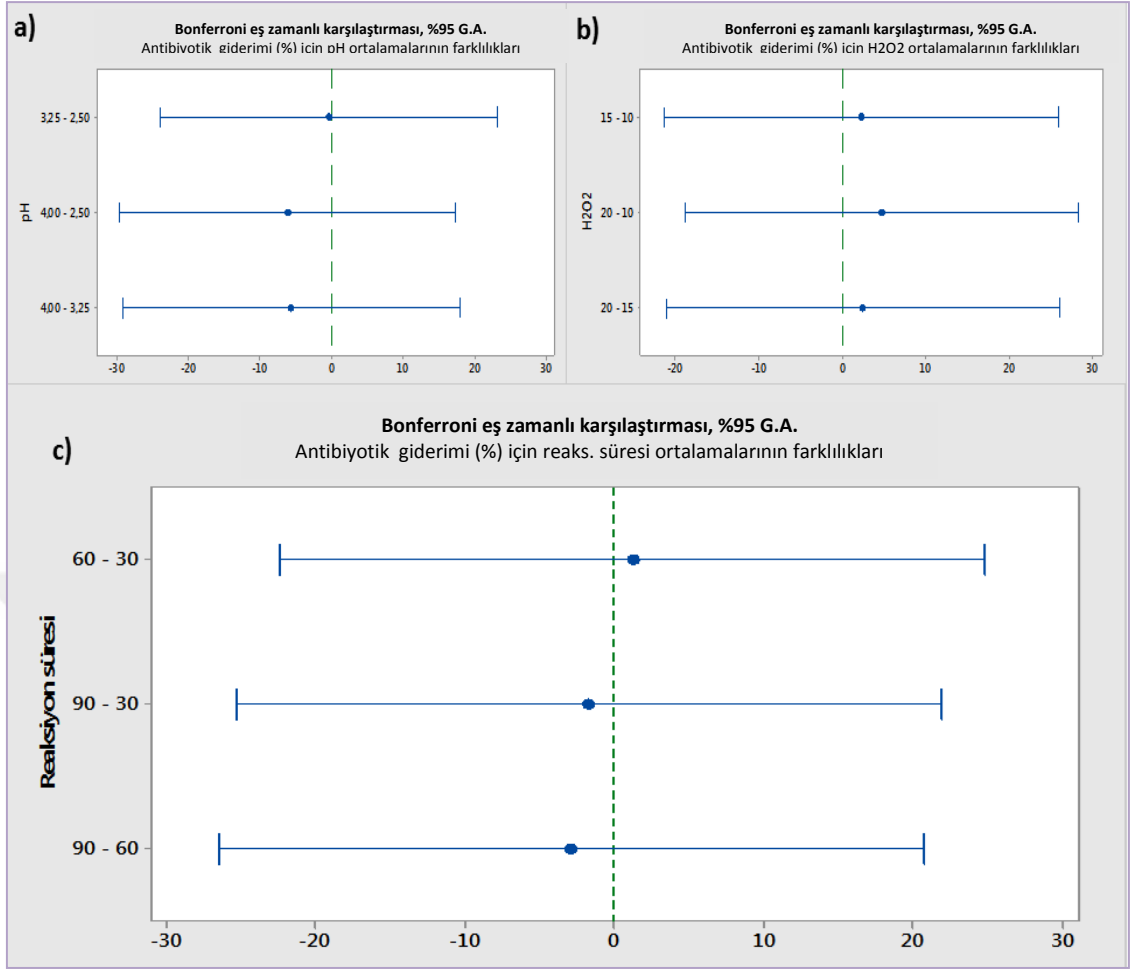


Şekil 4.31. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimleri-etki grafiği



**Şekil 4.32.** Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi etkileri; b) UV uyg. süresi (dak.) parametresi etkileri; c) pH parametresi etkileri

Şekil 4.33’de sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerini etkileyen etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları %95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin tamamı “0”ı içerdiğinden dolayı ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimler antibiyotik giderim verimlerini önemli oranda etkilememektedir.



**Şekil 4.33.** Sentetik atıksuya uygulanan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) pH parametresi için antibiyotik giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi için antibiyotik giderimi (%); c) Reaksiyon süresi (dak.) parametresi için antibiyotik giderimi (%)

### 4.2.3. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

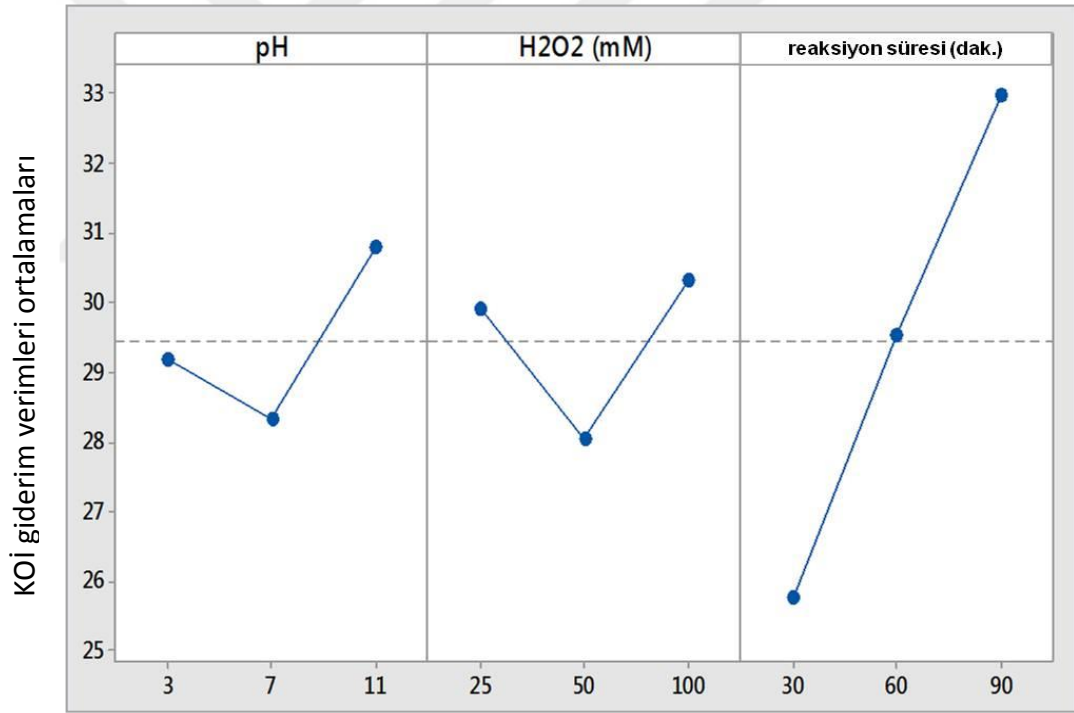
“O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” ileri oksidasyon proses denemeleri pH kontrollü olarak yapılmıştır. Çizelge 4.7’de Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri gösterilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarımına göre sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimleri

Proses No	KOİ giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)	Antibiyotik giderim verimi (%)
L1	24,3	16,8	98,1
L2	32,2	23	96
L3	33,3	27,75	98,6
L4	26,35	18,2	94,5
L5	28,8	18,9	97
L6	29	19	98,8
L7	36,9	29,8	97,9
L8	24	17,67	97,2
L9	30,1	19,17	98,3

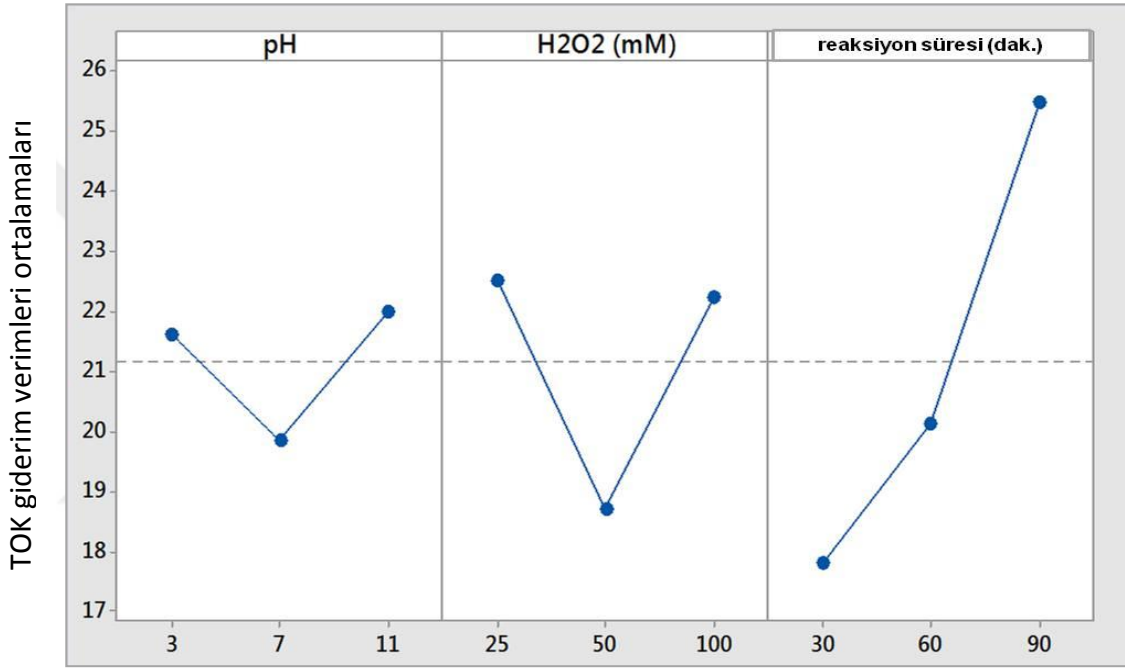
Optimum koşulları sağlayan L7 nolu proseste; pH 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mM ve reaksiyon süresi: 30 dak. şartlarında % 36,9 KOİ ve % 29,8 TOK giderim oranları ve % 97,9 antibiyotik etken madde giderimi tespit edilmiştir. Optimum koşulları sağlayan 2. proses olan L3’te; pH 11, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 25 mM ve reaksiyon süresi: 90 dak. şartlarında % 33,3 KOİ ve % 27,75 TOK ve % 98,6 antibiyotik etken madde giderilmiştir. Şekil 4.34. ve Şekil 4.35’de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için parametrelerin sırasıyla KOİ ve TOK giderim verimine etkileri gösterilmektedir.

Şekil 4.34'teki grafiğe göre, pH değeri arttıkça, KOİ giderim verimleri önce önce düşüş göstermiş, pH 7'den 11'e yükseldiğinde aniden yükselmiştir. pH 11 değeri sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum değer olup pH>10'da KOİ giderim verimleri oldukça yükselmektedir. Nötral pH değerlerinde kirletici maddenin hem ozon molekülü hem de •OH radikali ile reaksiyonu söz konusudur (Arslan 2000). Dolayısıyla yüksek pH değerlerinde elde edilen verim çok daha yüksektir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak KOİ giderimleri kons. arttıkça önce düşmüş, kons. 50 mM'ı geçtikten sonra verimler daha çok artış göstermiştir. Peroksit dozundaki ani değişimlerin O<sub>3</sub>'un katalitik aktivitesini etkilemiş olduğu düşünülmektedir. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 100 mM'dir. O<sub>3</sub>'la reaksiyon sürelerinin artışı KOİ giderim oranlarını olumlu olarak doğrudan etkilemiştir.



**Şekil 4.34.** Sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ giderim verimleri-temel etki grafiği

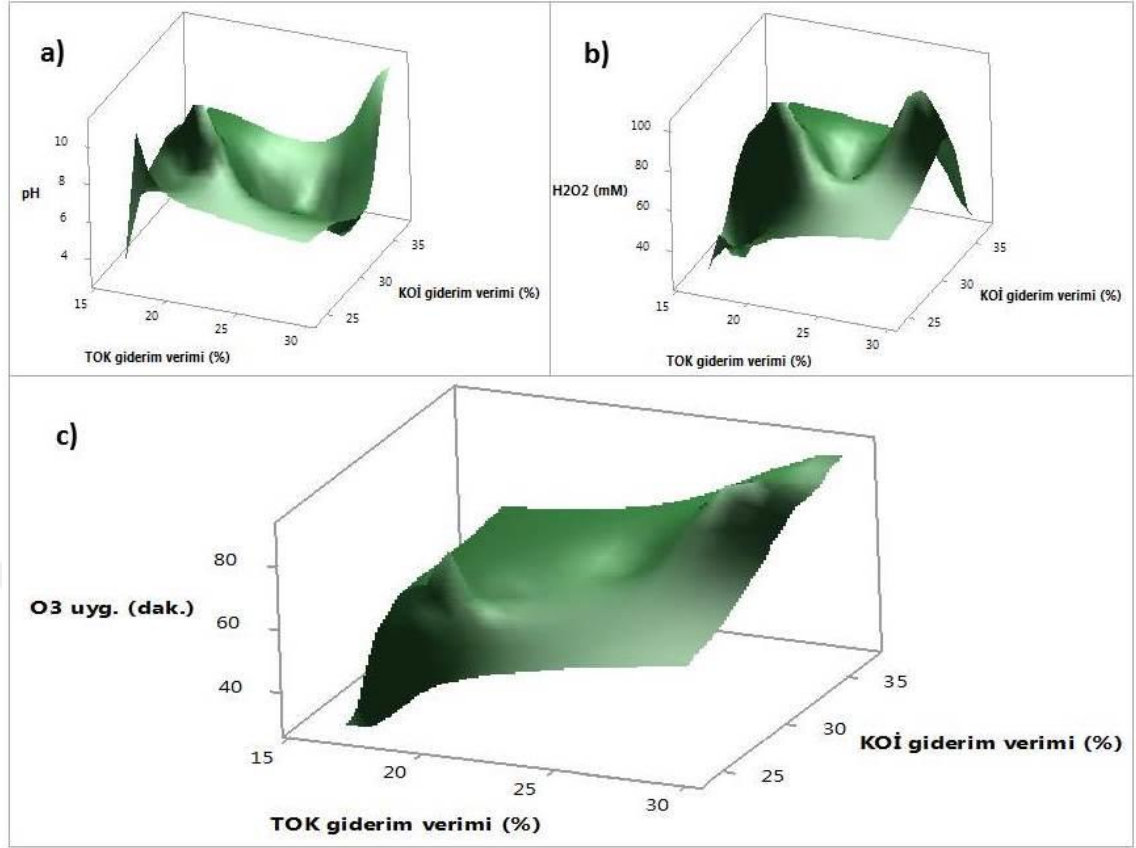
Şekil 4.35'deki grafiğe göre, pH değeri arttıkça, TOK giderim verimleri önce düşüş göstermiş, pH 7'den 11'e yükseldiğinde aniden yükselmiştir. pH 11 değeri sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için optimum değer olup pH>10'da TOK giderim verimleri oldukça yükselmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak TOK giderimleri kons. arttıkça önce düşmüş, kons. 50 mM'ı geçtikten sonra verimler artmaya başlamıştır. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 25 mM'dır. Reaksiyon sürelerinin artışı TOK giderim oranlarını olumlu etkilemiştir.



**Şekil 4.35.** Sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için TOK giderim verimleri-temel etki grafiği

KOİ ve TOK giderim verimleri için optimum pH 11 olarak belirlenmiş, reaksiyon süresinin artışı genel olarak sonuçları olumlu etkilemiştir. Analiz sonuçları O<sub>3</sub> üretimi için hava yerine O<sub>2</sub> kullanılarak tekrar edilmiştir. Yapılan bu tekraralarda deneylerde verim açısından önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

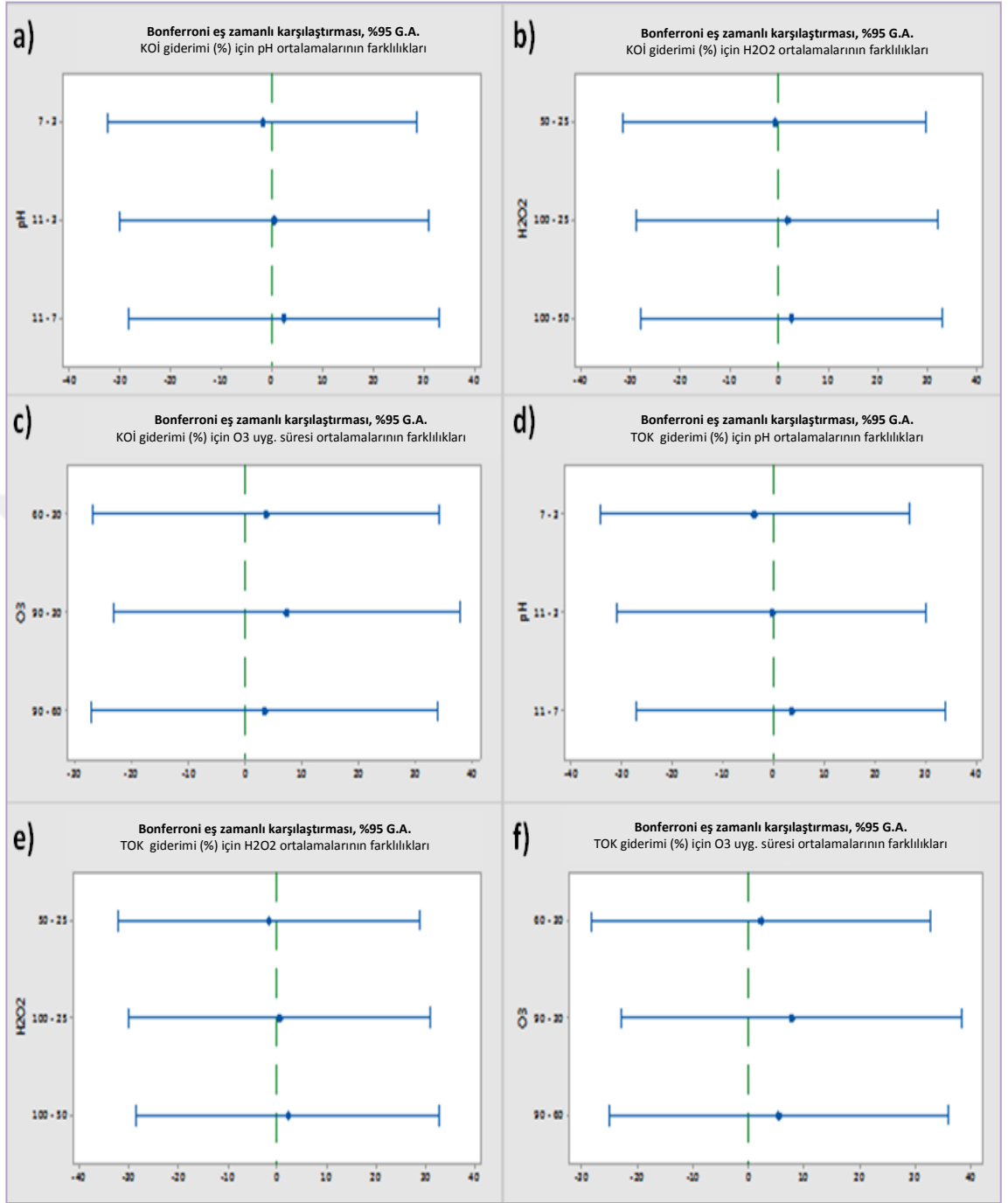
Şekil 4.36'da sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri verilmiştir.



**Şekil 4.36.** Sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesi için KOİ ve TOK giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) pH parametresi etkileri; b)  $H_2O_2$  (mM) parametresi etkileri; c)  $O_3$  uyg. süresi (dak.) parametresi etkileri

Şekil 4.37.'de sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesini etkileyen pH,  $H_2O_2$  ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları % 95 G.A.'da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu "0" değerini içermektedir. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimler proses verimini önemli ölçüde etkilememektedir.

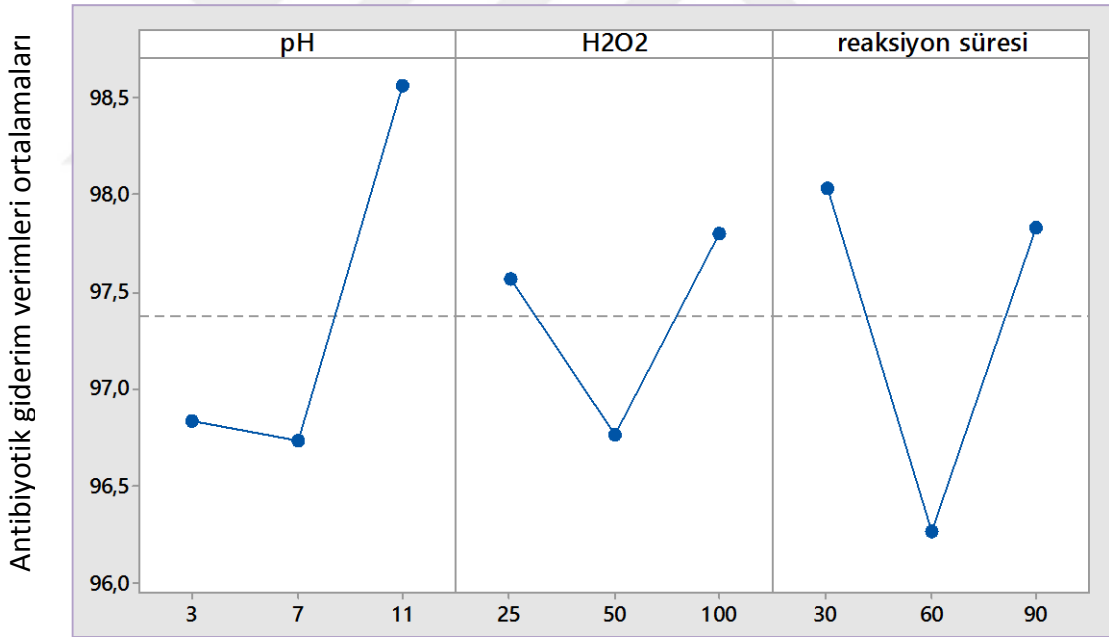




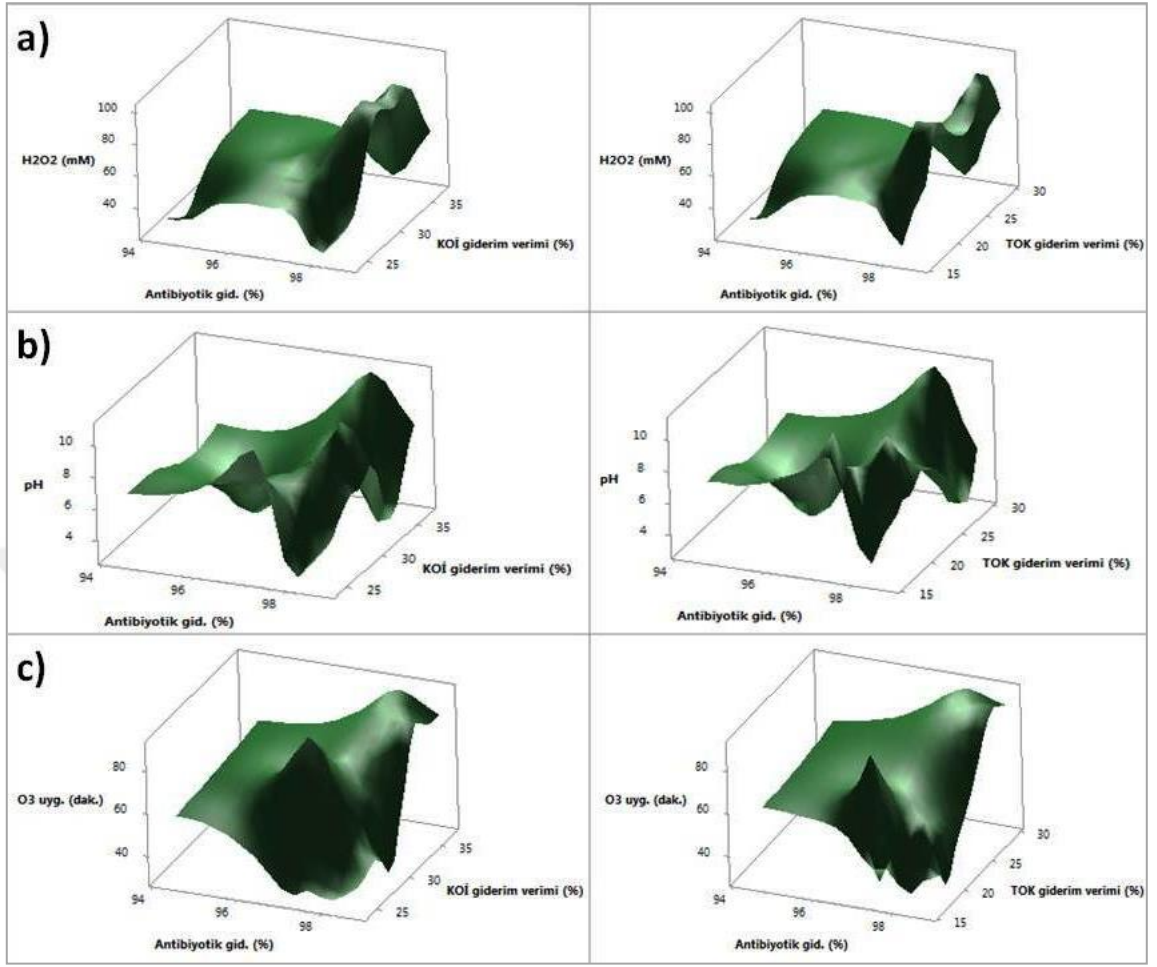
**Şekil 4.37.** Sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için giderim verimlerini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferroni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) pH parametresi için KOİ giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için KOİ giderimi (%); c) O<sub>3</sub> reaksiyon süresi parametresi için KOİ giderimi (%); d) pH parametresi için TOK giderimi (%); e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için TOK giderimi (%); f) O<sub>3</sub> reaksiyon süresi parametresi için TOK giderimi

Şekil 4.38’de sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesi için pH,  $H_2O_2$  ve reaksiyon süresi parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi görülmektedir. Grafiğe göre, pH’daki artışa bağlı olarak, antibiyotik etken madde giderim verimleri önce çok az bir miktarda düşmüş pH 7’den 11’e yükseldiğinde verim çok hızlı bir şekilde yükselmiştir. Sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesiyle antibiyotik etken madde gideriminde optimum pH 11 olarak belirlenmiştir.  $H_2O_2$  konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak antibiyotik giderimleri kons. arttıkça önce düşmüş, kons. 50 mM’ı geçtikten sonra verimler artmaya başlamıştır. Optimum  $H_2O_2$  dozu 25 mM’dır. Reaksiyon süresindeki değişimlere karşı antibiyotik etken madde giderim verimlerinin hassas olduğu, optimum sürenin 30 dakika olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.39’da sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri gösterilmiştir.

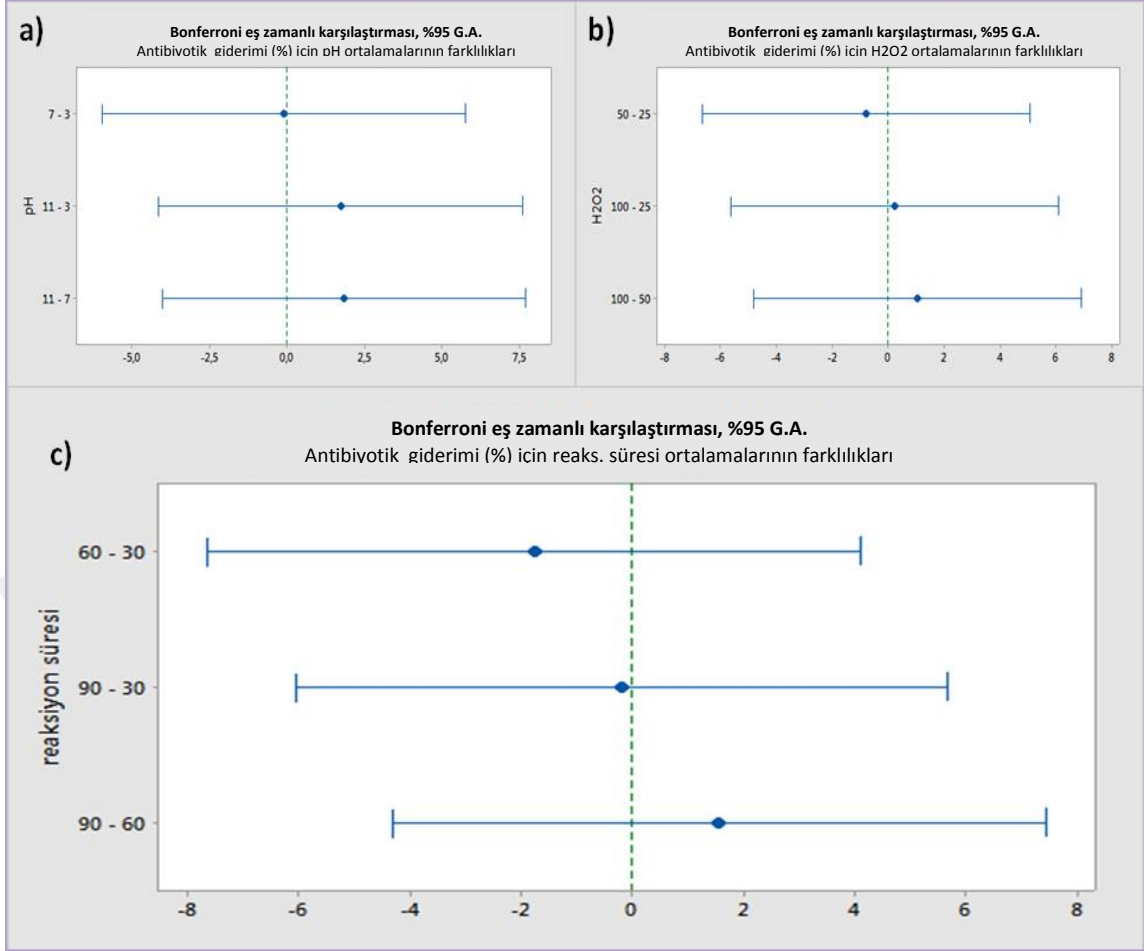


**Şekil 4.38.** Sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesi için pH,  $H_2O_2$  ve reaksiyon süresi parametrelerinin antibiyotik giderim verimlerine etkisi – temel etki grafiği



**Şekil 4.39.** Sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerine etki eden parametrelere ait üç boyutlu yüzey analizi grafikleri: a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) parametresi etkileri; b) pH parametresi etkileri; c) O<sub>3</sub> uyg. süresi (dak.) parametresi etkileri

Şekil 4.40’da sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde antibiyotik giderim verimlerini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları % 95 G.A.’da belirtilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre grafiklerde bulunan aralık değerlerinin çoğunluğu “0” değerini içermektedir. Ortalamalar genel olarak birbirinden önemli farklılıklar göstermemektedir. Sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini etkileyen parametrelerde meydana gelen değişimler antibiyotik giderim verimlerini önemli oranda etkilememektedir.



**Şekil 4.40.** Sentetik atıksuya uygulanan O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için antibiyotik giderim verimlerini etkileyen pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve reaksiyon süresi parametreleri için Bonferonni çoklu karşılaştırma test sonuçları, %95 G.A. a) pH parametresi için antibiyotik giderimi (%); b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi için antibiyotik giderimi (%); c) Reaksiyon süresi parametresi için antibiyotik giderimi (%)

#### 4.2.4. Sentetik atıksu için varyans analizi sonuçları

Sentetik atıksu için uygulan ileri oksidasyon proses sonuç verimlerine etki eden parametrelerin önemini değerlendirmek için varyans analizi gerçekleştirilmiştir (Rosa ve ark., 2009). Çizelge 4.8'de sentetik atıksu için atıksuda KOİ ve TOK giderimleri için varyans analizi tablosu verilmiştir. Bulgulara göre, % 95 güven aralığındaki varyans ve % 5'in altındaki p-değeri ile; Fenton prosesleri için KOİ (F = 2,15 ve P değeri = 0,07 %) ve TOK (F = 17,69 ve P değeri = 0,05 %) gideriminde Fe<sup>+2</sup> parametresi en önemli değişken olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9'da sentetik atıksuda antibiyotik etken madde giderimleri için varyans analizi çizelgesi verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre giderim oranlarını önemli ölçüde etkileyen bir parametre tespit edilememiştir.

**Çizelge 4.8.** Sentetik atıksuda KOİ ve TOK giderimleri için varyans analizi çizelgesi

Faktör	Kareler toplamı (KT)		Serbestlik derecesi (sd)		Kareler ortalaması (KO)		F testi (F)		Olasılık düzeyi (P)		
	KOİ	TOK	KOİ	TOK	KOİ	TOK	KOİ	TOK	KOİ	TOK	
Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	694,8	389,7	2	2	347,4	194,9	2,15	2,21	0,32	0,31
	Fe <sup>+2</sup>	4539,6	3115,9	2	2	2269,8	1557,9	14,03	17,69	0,07	0,05
	pH	336,6	385,7	2	2	168,3	192,8	1,04	2,19	0,49	0,31
	Hata	323,5	176,1	2	2	224,3	88,1				
	Toplam	5894,5	4067,4	8	8						
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	207,4	257,4	2	2	103,7	128,7	0,93	191,60	0,52	0,60
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	321,7	275,5	2	2	160,8	137,7	1,44	0,72	0,41	0,60
	UV	67,8	67,7	2	2	33,9	33,8	0,30	0,18	0,77	0,85
	Hata	223,4	383,2	2	2	111,7					
	Toplam	820,3	983,8	8	8						
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	8,9	27,0	2	2	4,5	13,5	0,19	0,57	0,84	0,64
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,4	7,7	2	4	4,7	3,8	0,20	0,16	0,84	0,86
	O <sub>3</sub>	78,5	92,7	2	4	39,3	46,3	1,64	1,94	0,38	0,34
	Hata	47,9	47,8	2	2	23,9	23,9				
	Toplam	144,8	175,1	8	8						

**Çizelge 4.9.** Sentetik atıksuda antibiyotik etken madde giderimleri için varyans analizi çizelgesi

Faktör	Kareler toplamı (KT)	Serbestlik derecesi (sd)	Kareler ortalaması (KO)	F testi (F)	Olasılık düzeyi (P)	
Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,4323	2	1,2161	0,99	0,502
	Fe <sup>+2</sup>	10,6083	2	5,3041	4,33	0,188
	pH	0,3200	2	0,1600	0,13	0,885
	Hata	2,4523	2	1,2261		
	Toplam	15,8128	8			
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	69,51	2	34,754	2,42	0,292
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,15	2	16,574	1,16	0,464
	UV	13,05	2	6,524	0,46	0,687
	Hata	28,67	2	14,334		
	Toplam	144,38	8			
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	1,762	2	0,8811	1,00	0,500
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,376	2	3,1878	3,62	0,217
	O <sub>3</sub>	5,616	2	2,8078	3,19	0,239
	Hata	1,762	2	0,8811		
	Toplam	15,516	8			

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ileri oksidasyon prosesleri ile antibiyotik içeren hastane atıksuları ve sentetik atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır. Hastane atıksularında sefalosporin ve penisilin grubuna ait antibiyotik bileşiklerin tespiti yapılmış ve bu ham atıksuların; Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ve sentetik atıksuların; Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için parametre optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ham atıksu ve sentetik atıksular için ayrı başlıklar altında aşağıda belirtilmiştir.

### 5.1. Ham Atıksu İçin Elde Edilen Sonuçlar

- Fenton prosesi için; 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,3 mM Fe<sup>+2</sup> ile pH 4 koşullarındaki proses en iyi sonucu vermiş, %91,8 KOİ ve % 70,9 TOK giderim oranları elde edilmiştir. Bir diğer prosesteki, pH 6, 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,5 mM Fe<sup>+2</sup> koşullarında % 91,16 KOİ ve % 75 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, pH 6, 3,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,4 mM Fe<sup>+2</sup> şartlarında, % 91,7 KOİ giderilmiştir. Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda meydana gelen değişimler KOİ giderim oranlarını önemli oranda etkilememiştir. pH parametresinde meydana gelen değişimlerden KOİ giderim oranları çok fazla etkilenmiştir. TOK giderimleri peroksit kons. artışından genel olarak olumsuz etkilenmiştir. Giderim oranlarındaki pH'a bağlı meydana gelen ani değişimler sonucu Fenton reaksiyonlarının pH değişimine karşı oldukça hassasiyet gösterdiği sonucuna varılmıştır. TOK giderim verimleri de genel olarak Fe<sup>+2</sup> kons. artışından önemli derecede etkilenmemiştir. Reaksiyon verimlerini etkilen optimum pH değerleri 4 ve 6 olarak bulunmuştur. Optimum hidrojen peroksit dozları ise 0,7 mM ve 2,2 mM olarak tespit edilmiştir. KOİ ve TOK giderimleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> deki değişimlerden çok etkilendiği ortaya çıkmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, % 95 güven ile varyans ve % 5'in altındaki p-değeri; Fenton prosesleri için KOİ (F = 27,6 ve P değeri = 0 % < 0,1 %) ve TOK (F = 44,7 ve P değeri = 0 % < 0,1 %) gideriminde pH parametresi en önemli parametre olarak bulunmuştur. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parametresi TOK (F = 4,8 ve P değeri = 0,02 %) mineralizasyonunu etkileyen bir diğer önemli parametre olarak tespit edilmiştir.

- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için deneme sonuçlarına göre; 3,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 30 dakika UV reaksiyon süresi şartlarında en iyi sonuçlar olarak % 91,8 KOİ ve % 91 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. 60 dakika sonra 2,9 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 96 KOİ giderim eldesi sağlanmış, 120 dakika sonra 1,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile %95,7 KOİ giderilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerden KOİ ve TOK giderim verimleri önemli oranda etkilenmişlerdir. Genel olarak konsantrasyonun artışıyla verimler ters orantılı olarak etkilenmişlerdir. UV ışımaya süresinde meydana gelen değişimlerden KOİ ve TOK giderim verimleri oldukça fazla etkilenmiştir. Genel olarak KOİ ve TOK giderim verimlerini etkileyen optimum UV uygulama süresi 120 dak. olarak belirlenmiştir. Reaksiyon verimlerini etkileyen optimum hidrojen peroksit dozu KOİ giderimi için 2,9 mM ve 3,7 mM; TOK giderimi için 3,7 mM olarak tespit edilmiştir.
- O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için; en iyi sonuç olarak; 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 90 dakika reaksiyon süresi şartlarında % 89 KOİ ve % 64,5 TOK giderim verimleri gözlenmiştir. 2,2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 120 dakika sonra % 90,65 KOİ ve % 60,83 TOK giderim verimleri gözlenmiştir. 0,7 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda, 60 dakika reaksiyon süresi sonrasındaki proseste % 87,6 KOİ ve % 58,83 TOK giderimleri elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda meydana gelen artışlardan genel olarak reaksiyonlar olumsuz etkilenmiştir. Reaksiyon verimlerini etkileyen optimum hidrojen peroksit dozu KOİ ve TOK giderimi için 0,7 mM olarak tespit edilmiştir. UV/O<sub>3</sub> uygulama süresinde meydana gelen değişimlere bağlı olarak 90. dakika optimum süre olarak belirlenmiştir.



## 5.2. Sentetik Atıksu İçin Elde Edilen Sonuçlar

- Fenton prosesi için, optimum koşullar olan; pH 3,  $Fe^{2+}$ : 1mM,  $H_2O_2$ : 40mM şartlarında % 86,26 KOİ, % 67,5 TOK ve % 99,7 antibiyotik etken madde giderimleri tespit edilmiştir. Optimum koşulları sağlayan 2. proseste; pH 3,5,  $Fe^{2+}$ : 2mM,  $H_2O_2$ : 40mM ile % 81,6 KOİ, % 62,35 TOK ve % 99,8 antibiyotik etken madde giderimleri elde edilmiştir. Genel olarak KOİ ve TOK giderim verimlerini etkileyen  $Fe^{+2}$  iyonu konsantrasyonlarındaki artış, Fenton reaksiyonlarını olumlu etkilemiştir. Optimum  $Fe^{+2}$  iyonu kons. 3mM olarak belirlenmiştir. Sentetik atıksudaki Fenton reaksiyonlarını etkileyen optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 30mM olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri ise 3,0 olarak bulunmuştur. Analiz sonuçlarından yola çıkılarak sentetik atıksuya uygulanan Fenton reaksiyonlarının  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranındaki artışlardan olumsuz etkilendiği yorumu yapılabilmektedir.

Varyans analizi sonuçlarına göre, % 95 güven aralığındaki varyans ve % 5'in altındaki p-değeri ile; Fenton prosesleri için KOİ (F = 2,15 ve P değeri = 0,07 %) ve TOK (F = 17,69 ve P değeri = 0,05 %) gideriminde  $Fe^{+2}$  parametresi en önemli değişken olarak tespit edilmiştir.

- UV/ $H_2O_2$  prosesi için; optimum koşullar olarak kabul edilen pH: 3,25;  $H_2O_2$  kons.; 20 mM ve UV oksidasyon süresi: 30 dak. şartlarında % 45 KOİ ve % 47,3 TOK giderim verimleri ve %98,4 antibiyotik etken madde giderimi elde edilmiştir. pH: 2,5;  $H_2O_2$  kons.; 20mM ve UV oksidasyon süresi: 90 dak. şartlarında % 23,2 KOİ ve % 36 TOK giderim verimleri ve % 99,1 antibiyotik giderimi elde edilmiştir. pH: 3,25'in üzerinde ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun 20mM'in altında olduğu şartlarda düşük KOİ giderimleri ve TOK mineralizasyonları gözlenmiştir. Sentetik atıksuya uygulanan UV/ $H_2O_2$  prosesi için KOİ gideriminde optimum pH değeri 3,25'tir.  $H_2O_2$  konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerden KOİ giderim verimleri olumlu etkilenmiştir. Optimum UV uygulama süresi 30 dak. olarak bulunmuştur. Sentetik atıksuya uygulanan UV/ $H_2O_2$  prosesi için TOK giderim verimlerine etki eden optimum pH değeri 2,5'tir.  $H_2O_2$  konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerden TOK mineralizasyonları olumlu etkilenmiştir.

- $O_3/H_2O_2$  prosesi için; KOİ gideriminde optimum koşullar pH 7,  $H_2O_2$ : 100 mM ve reaksiyon süresi: 30 dak. da % 36,9 KOİ ve % 29,8 TOK giderimleri ve % 97,9 antibiyotik etken madde giderimi tespit edilmiştir. pH 11,  $H_2O_2$ : 25 mM ve reaksiyon süresi: 90 dak. da % 33,3 KOİ ve % 27,75 TOK ve % 98,6 antibiyotik giderilmiştir. Sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesi için KOİ giderimleri için optimum pH 11 olup pH>10'da verimler yükselmektedir. Optimum  $H_2O_2$  dozu 100 mM sonucu çıkarılmıştır. Reaksiyon sürelerinin artışı KOİ giderimlerini olumlu etkilemiştir. pH 11 sentetik atıksuya uygulanan  $O_3/H_2O_2$  prosesi için TOK mineralizasyonlarında optimum değer olup pH>10'da TOK giderim verimleri oldukça yükselmektedir. Optimum  $H_2O_2$  dozu 25 mM'dir. Reaksiyon sürelerinin artışı TOK giderim oranlarını olumlu etkilemiştir.

Bu çalışma materyal ve yöntem açısından Türkiye'de ilk defa denenmiş olup yurt dışında yapılan örnekleri çok kısıtlıdır. Diğer benzer çalışmalardan farkı İOP uygulamalarının aynı antibiyotik etken maddeleri içeren ham hastane atıksuyu ve sentetik atıksularının her ikisi için de gerçekleştirilmesi ve bunun için Taguchi'nin deneysel tasarım ve optimizasyon yöntemlerinden yararlanılmasıdır. Sonuç olarak Taguchi deneysel tasarımıyla optimizasyon, kısa sürede yüksek verimliliklerin eldesi ve analizlerin sadeleştirilerek basitleştirilmesi nedeniyle antibiyotik içeren ham atıksular ve sentetik atıksuların arıtımı için İOP'lerin tasarımında oldukça yararlı bulunmuştur. Parametreler için belirlenen optimum aralıklarda farklı denemeler yapılarak kısa sürelerde yüksek verimler elde edilebileceği gözlenmiş olup proses optimizasyonunun geliştirilmesi önerilmektedir. Ham atıksu ve sentetik atıksuya uygulanan aynı ileri oksidasyon prosesleri için parametre etkilerinin farklı olması göz önünde bulundurularak tasarımda yeniliklerin yapılması ve optimizasyonların geliştirilmesi mümkündür.

## KAYNAKLAR

- Abellan, M., Bayarri, N., Gimenez, B., J., Costa, 2007.** Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74: 233–241.
- Affam, A., C., Chaudhuri, M. 2013.** Optimization of Fenton treatment of amoxicillin and cloxacillin antibiotic aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 52: 1878–1884.
- Affam, A.C., Chaudhuri, M. 2014.** Optimization of Fenton treatment of amoxicillin and cloxacillin antibiotic aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 52: 1878-1884.
- Aguinaco, A., Beltrán, F., J., Sagasti, J., J., P., Gimeno, O. 2014.** In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals singleozonation: A comparative study of its application on Fenton like syst. *Chemical Engineering Journal*: 235: 46–51.
- Akbal, F., Balkaya, N. 2002.** Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri. *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 4: 47-55.
- Al-Ekabi, H., Serpone, N. 1988.** Kinetics studies in heterogeneous photokatalysis. I. photokatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, 92(20): 5726-5731.
- Alaton, I., Doğruel, S. 2004.** Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B*, 112: 105–113.
- Alaton, I., Gürses, F. 2004.** Photo-Fenton-like and photo-Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165: 165–175.
- Alpatova, A., L., Davies, S., H., Masten, S., J. 2013.** Hybrid ozonation-ceramic membrane filtration of surface waters: The effect of water characteristics on permeate flux and the removal of DBP precursors, dicloxacillin and ceftazidime. *Separation and Purification Technology*, 107: 179–186.
- An, T., Yang, H., Li, G., Song, W., Cooper, W., J., Nie, X. 2010.** Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (İOPs) in degradation of ciprofloxacin in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94: 288–294.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N. 2005.** Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122: 243–250.
- Anonim, 1985.** Germicidal Lamps and Applications. Philips Lighting Division. Philips Lighting, 1985, Netherlands.
- Anonim, 1987.** IOA Standardisation Committee-Europe, 001/87 (F), 1987. Iodometric method for the determination of ozone in a process gas, Brussels.
- Anonim, 1997.** Standart Metotlar 5520 C, 1997. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- Anonim, 1998.** Advanced Photochemical Oxidation Process. Handbook, US. EPA, 1998, Washington, DC.
- Anonim, 1999.** Standart Metotlar 4500-Norg, 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- Anonim, 2000.** Standart Metotlar 5310B, 2000. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC.

- Anonim, 2001.** Standart Metotlar 5210B, 2001. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- Anonim, 2004.** <http://www.infectio-lille.com/diaporamas/invites/struct-act-duatb05bryskier.pdf>- (Erişim tarihi: 23.10.2014).
- Anonim, 2006.** [http://www.itudergi.itu.edu.tr/tammetin/itu-e\\_2006\\_16\\_13\\_T\\_OlmezD.pdf](http://www.itudergi.itu.edu.tr/tammetin/itu-e_2006_16_13_T_OlmezD.pdf)-(Erişim tarihi: 18.05.2015).
- Anonim, 2012.** Pills projesi, 2012. [www.pills-project.eu](http://www.pills-project.eu)-(Erişim tarihi 23.10.2014).
- Anonim, 2013.** Intercontinental Medical Statistics (IMS), 2013. Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu Akılcı İlaç Kullanımı ve İlaç Tedarik Yönetimi Dairesi.
- Anonim, 2014.** Intercontinental Medical Statistics (IMS), 2014. Intercontinental Medical Statistics, Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu Akılcı İlaç Kullanımı ve İlaç Tedarik Yönetimi Dairesi.
- Anonim, 2015a.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Acremonium>-(Erişim tarihi: 11.11.2015).
- Anonim, 2015b.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Cefradine#/media/File:Cefradine.svg>-(Erişim tarihi: 18.05.2015).
- Anonim, 2015c.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Cefoperazone#/media/File:Cefoperazone.svg>-(Erişim tarihi: 18.05.2015).
- Anonim, 2015d.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Cefaclor>-(Erişim tarihi: 18.05.2015).
- Anonim, 2015e.** [http://194.27.141.99/dosya-depo/ders-notlari/ahmet-gokhan\\_akkan-/Beta%20Laktam%20Antibiyotikler.pdf](http://194.27.141.99/dosya-depo/ders-notlari/ahmet-gokhan_akkan-/Beta%20Laktam%20Antibiyotikler.pdf)-(Erişim tarihi: 01.11.2015).
- Anonim, 2015f.** [https://tr.wikipedia.org/wiki/Taguchi\\_metodu](https://tr.wikipedia.org/wiki/Taguchi_metodu)-(Erişim tarihi: 01.11.2015).
- Anonim, 2017a.** [http://tvhb.org.tr/haber/antibiyotik\\_farkindalik\\_haftasi\\_14\\_20\\_kasim\\_2016](http://tvhb.org.tr/haber/antibiyotik_farkindalik_haftasi_14_20_kasim_2016)-(Erişim tarihi: 05.09.2017).
- Anonim, 2017b.** <https://tr.wikipedia.org/wiki/Penisilin>-(Erişim tarihi: 05.09.2017).
- Anonim, 2017c.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Ampicillin>-(Erişim tarihi: 05.09.2017).
- Anonim, 2017d.** <https://tr.wikipedia.org/wiki/Sefaleksim>-(Erişim tarihi: 05.09.2017).
- Anonim, 2017e.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Cefazolin>-(Erişim tarihi: 05.09.2017).
- Anonim, 2017f.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Cefuroxime>-(Erişim tarihi: 05.09.2017).
- Arslan, I., Balcıoğlu, İ.A. 1999.** Degradation of commercial reactive dye stuff by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: A comparative study. *Dyes and Pigments*, 43: 95-108.
- Arslan, I. 2000.** Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes. *Doktora tezi*, Institute of Environmental Sciences in partial fulfillment of the requirements, Environmental Technology, Bogazici University.
- Arslan, A.I., Gürses, F. 2004.** Photo-Fenton-like and photo-Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165(1-3): 165-175.
- Aydın, K. 2009.** Ultraviyole Işınları ile Suların Dezenfeksiyonu. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi Seminer Bildirisi.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioğlu, K. 2004.** Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55: 35-43.
- Baeza, C., Knappe, D., R., U. 2011.** Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes. *Water Research*, 45: 4531 – 4543.

- Balcioğlu, I.A., Arslan I. 1997.** Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes. *Environmental technology*, 18: 1053-1059.
- Balcioğlu, I., A., Ötker, M. 2003.** Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere*, 50: 85–95.
- Bandara, J., Pulgarin, C., Peringer, P., Kiwi, J. 1997.** Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of *p*-nitro-*o* toluene-sulfonic acid in a flow reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111(1-3): 253-263.
- Batchu, S., R., Panditi, V., R., O., Shea, K., E., Gardinali, P., R. 2014.** Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. *Science of the Total Environment*, 470–471: 299–310.
- Bautitz, I., R. and Nogueira, R., F., P., 2007.** Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187: 33–39.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J. 2008.** An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83: 1323-1338.
- Beltran, F.J., Ovejero, G., Acedo, B. 1993.** Oxidation of atrazine in water by UV radiation combined with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.*, 27: 1013-1021.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Acedo, B. 1994.** Advanced oxidation atrazine in water: Part I: Ozonation. *Water Res.*, 28(10): 2153-2160.
- Beltran, F., J., Aguinaco, A., Araya, J., F., G., Oropesa, A. 2008.** Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research*, 42: 3799 – 3808.
- Benitez, F., J., Acero, J., L., Real, F., J., Roldan, G., Casas, F. 2011.** Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. *Chemical Engineering Journal*, 168: 1149–1156.
- Bidga, R.J. 1995.** Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91(12): 62-66.
- Biń, A., K., Madej, S., S. 2012.** Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the international Ozone Association*, 34: 136–139.
- Birgöl, A., Solmaz, S.K.A. 2007.** Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. *Ekoloji*, 15(60): 1-6.
- Blackwell, P.A., Lützhof, H.C.H., Ma, H.P., Halling-Sorensen, B., Boxall, A.B., Kay, P. 2004.** Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-UV detection. *Journal of Chromatography A*, 1045: 111-117.
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Zhang, F., Hostede, S. 2008.** Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1–2): 15-23.
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Zhang, F., Hostede, S. 2013.** Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48: 251–262.

- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. 2001a.** Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven syst. *Pure Appl. Chem.*, 73(4): 627-637.
- Bolton, J.R. 2001b.** Ultraviolet applications handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canad, 40 pp.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub M., Wörner, M., Braun, A.M. 1998.** New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, 102: 5542-5550.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Kantor, M., Göppert, A., Le, L., Yue, P.L., Braun, A.M. 2001.** Degradation of polyvinyl alcohol "PVA" by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemical enhanced Fenton reaction. *Wat. Sci. Tech.*, 44: 257-262.
- Cheng, W., Yang, M., Xie, Y., Liang, B., Fang, Z., Tsang, E., P. 2013.** Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO<sub>2</sub>-Sb coated titanium anode. *Chemical Engineering Journal*, 220: 214-220.
- Cho, J., Y., Chung, B., Y., Lee, K., Lee, G.-H., Hwang, S., A. 2014.** Decomposition reaction of the veterinary antibiotic ciprofloxacin using electron ionizing energy. *Chemosphere*, 117: 158-163.
- Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S., Casado, J. 2001.** Oxidation of nitrobenzene by UV/O<sub>3</sub>: the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III) experiences in a pilot plant. *Wat. Sci. Tech.*, 44: 39-46.
- Crittenden, J.C., Liu, J., Hand, D.W. 1997.** Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Res.*, 31(3): 429-438.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Gree, S.A. 1999.** A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in an completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33: 2315-2328.
- Cuevas, S., M., Arqués, A., Maldonado, M., I., Pérez, J., A., S., Rodríguez, S., M. 2013.** Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. *Chemical Engineering Journal*, 224: 89-95.
- Daughton, C.G., Ruhoy, I.S. 2009.** Environmental footprint of pharmaceuticals: the significance of factors beyond direct excretion to sewers. *Environmental toxicology and chemistry*, 28: 2495-2521.
- Davidson, R.S, Morrison, C.L., Abrahams, J. 1984.** A comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (anatase), amorphous and colloidal forms of titanium dioxide. *J. Photochem.*, 24: 27-35.
- De Laat, J., Gallard, H. 1999.** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 33(16): 2726-2732.
- Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N., Venieri, D., Mantzavinos, D. 2012.** Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 98: 168-174.
- Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M., A. 2010.** Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 81: 594-602.

- Doorslaer, X., V., Demeestere, K., Heynderickx, P., M., Langenhove, H., V., Dewulf, J. 2011.** UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101: 540–547.
- Doorslaer, X., V., Heynderickx, P., M., Demeestere, K., Debevere, K., Langenhove, H., V., Dewulf, J. 2012.** TiO<sub>2</sub>, mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112: 150–156.
- Doorslaer, X., V., Demeestere, K., Heynderickx, P., M., Caussyn, M., Langenhove, H., V., Devlieghere, F., Vermeulen, A., Dewulf, J. 2013.** Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin: Identification of degradation products and determination of residual antibacterial activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139: 333–341.
- Draper, W.M., Crosby, D.G. 1984.** Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *J. Agric. Food. Chem.*, 32(2): 231–237.
- Eisenhauer, H.R. 1964.** Oxidation of phenolic wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 36(9): 1116–1128.
- El-Ghenymy, A., Cabot, P., L., Centellas, F., Garrido, A., J., Rodríguez, R., M., Arias, C., Brillas, E. 2013.** Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, 90: 254–264.
- 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.
- Elmolla, E., S., Chaudhuri, M. 2010a.** Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Desalination*, 252: 46–52.
- Elmolla, E., S., Chaudhuri, M., Eltoukhy, M., M. 2010b.** The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 127–134.
- Elmolla, E., S., Chaudhuri, M. 2010c.** Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*, 256: 43–47.
- Elmolla, E., S., Chaudhuri, M. 2011.** The feasibility of using combined TiO<sub>2</sub> photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination*, 272: 218–224.
- Espejo, A., Aguinaco, A., Amat, A., M., Beltrán, F., J. 2013.** Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 410–421.
- Estrada, A., Li, L., Y., Y., Wanga, A. 2012.** Biodegradability enhancement of wastewater containing cefasFLin by means of the electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228: 41–48.
- Fan, X., Hao, H., Shen, X., Chen, F., Zhang, J. 2011.** Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 493–500.
- Faust, B.C., Hoigne, J. 1990.** Photolysis of Fe (III)-hydroxy compSFLes as sources of OH· radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.*, 24: 79–89.

- Gallard, H., De Laat, J. 2000.** Kinetic modeling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compounds. *Water Res.*, 34(12): 3107-3116.
- Giraldo, A., Penuela, G., Torres-Palma, r., Pino, N., Palominos, R., Mansilla, H. 2010.** Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO<sub>2</sub> in suspension. *Water Research*, 44: 5158-5167.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. 1987.** The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Oz. Sci & Eng.*, 9: 335-352.
- Glaze, W.H., Kenneke, J.F., Ferry, J.L. 1993.** Chlorinated byproducts from the TiO<sub>2</sub> mediated photodegradation of trichloroethylene and tetra chloroethylene in water. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 177-184.
- Golet, E.M., Alder, A.C., Giger, W. 2002.** Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and riverwater of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 36(17): 3645-3651.
- Goldstein, S., Meyerstein, D. 1999.** Comments on the mechanism of the “Fenton-like” reaction. *Acc. Chem. Res.*, 32(7): 547-550.
- Gonzalez, M.C., Braun, A.M., Prevot, A.B., Pelizzetti, E. 1994.** Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: mineralization of atrazine. *Chemosphere*, 28: 2121-2127.
- Gonzalez, O., Sans, C., Esplugas, S. 2007.** Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 459–464.
- González, T., Domínguez, J., R., Palo, P., Martín, J., S., Correa, E., M., C. 2011.** Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*, 280: 197–202.
- Goncalves, A., G., Órfão, J., J., M., Pereira, M., F., R. 2012.** Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 239– 240: 167– 174.
- Gökçe, B., Taşgetiren, S. 2009.** Kalite için deney tasarımı. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6(1): 71-83.
- Guinea, E., Garrido, J., Antonio, Rodríguez, R., M., Cabot, P., Arias, C., Centellas, F., Brillas, E. 2010.** Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. *Electrochimica Acta*, 55: 2101–2115.
- Gupta, P., Mathur, N., Bhatnagar, P., Nagar, P., Srivastava, S. 2009.** Genotoxicity evaluation of hospital wastewaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72: 1925-1932.
- Güral, G. 2003.** Gazaltı kaynağında proses parametrelerinin optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İZMİR.
- Gürkan, Y., Y., Türkten, N., Hatipoğlu, A., Çınar, Z. 2012.** Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184: 113– 124.
- Gürses, F. 2004.** Antibiyotik formülasyon atıksularının Fenton-benzeri ve fotoFenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N. 2008.** Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton prosesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3): 229-236.



- Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinzle, E. 1996.** TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental science & Technology*, 30(3): 817-824.
- Haber, F., Weiss, J. 1934.** The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 147: 332–351.
- Hoigné, J., Bader, H. 1976.** The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*, 10: 377-386.
- Hoigné, J., Bader, H. 1977a.** Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, Proc. 3rd IOA Congress, Paris, France.
- Hoigné, J., Bader, H. 1977b.** Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water, IOA Symp., Toronto, Canada.
- Hoigné, J., Bader, H. 1978.** Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *Water Technology*, 10: 657.
- Hoigné, J., Bader, H. 1983.** Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water, Part I, Non-Dissociating organic compounds. *Water Research*, 17: 173-183.
- Holling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev F., Holten Lutzhoft H.C., Jorgensen, S.E. 1998.** Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A Review. *Chemosphere*, 36: 357-394.
- Homem, V., Alves, A., Santos, L. 2013.** Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 220: 35–44.
- Hopkins, Z., R., Blaney, L. 2014.** A novel approach to modeling the reaction kinetics of tetracycline antibiotics with aqueous ozone. *Science of the Total Environment*, 468–469: 337–344.
- Hörsch, P., Frimmel, F.H. 2000.** Oxidation of an industrial waste water by ozone and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Vom Wasser A.*, 95: 119-129.
- Hung, Y.S. 1994.** Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process. A case study of acid red 1 and acid yellow 23. *Chemosphere*, 29: 2597-2607.
- Jakob, L., Hashem, T.M., Kantor, M.M., Braun, A.M. 1993.** Vacuum- ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol. *J. of Photochem. and Potobiol. A: Chemistry*. 75: 97-103.
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W., J., Jung, J., Greaves, J. 2010.** Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*, 78: 533–540.
- Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yanga, X., Chovelon, J. 2014.** Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics, *Science of the Total Environment*, 472: 800–808.
- Jung, Y., Kim, J., Yoon, W.G., Kang, Y., Hong, J.W., Kim, Y.M. 2012.** Removal of amoxicillin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Science of the Total Environment*, 420: 160-167.
- Kajitvichyanukul, P., Suntronvipart, N. 2006.** Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*, 138: 384-391.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y. 2000.** Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10): 2786-2790.

- Karabay, O., Hosoglu, S. 2008.** Increased antimicrobial consumption following reimbursement reform in Turkey. *J. Antimicrob. Chem. Other*, 61(5):1169-71.
- Kestioglu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005.** Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (İOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40: 2409-2416.
- Khan, M., H., Jung, H., S., Lee, W., Jung, J., Y. 2013.** Chlortetracycline degradation by photocatalytic ozonation in the aqueous phase: mineralization and the effects on biodegradability. *Environmental Technology*, 34: 495–502.
- Kim, D.H., Anderson, M.A. 1994.** Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO<sub>2</sub> thin-film electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 28(3): 479-483.
- Kim, S., Aga, D.S. 2007.** Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10: 559-573.
- Kim, T., H., Kim, S., D., Kim, H., Y., Lim, S., J., Lee, M., Yu, S. 2012.** Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *Journal of Hazardous Materials*, 227– 228: 237– 242.
- Kimberly, A., Rickman, S., Mezyk, P. 2010.** Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics in water. *Chemosphere*, 81: 359-365.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M., I., Agüera, A., Fernández-Alba, A. 2011.** Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today*, 161: 241–246.
- Kochany, J., Lipczynska, E. 1992.** Degradation of nitrobenzene and nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogeneous phase: Photolysis in the presence of hydrogen peroxide versus the Fenton reaction. *Chemosphere*, 24(9): 1369-1380.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A. 2010.** Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 804-817.
- Kosutic, I., Anderson, S.A., Sabatelli, R.M. 2007.** Families, Urban Neighborhood Youth Centers, and Peers as Contexts for Development. 56(4): 346–357.
- Köhler, C., Venditti, S., Igos, E., Klepiszewski, K., Benetto, E., Cornelissen, A. 2012.** Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 239– 240: 70– 77.
- Kremer, M.L. 1999.** Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 3595-3605.
- Kwan, W.P., Voelker, B.M. 2002.** Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, 36: 1467-1476.
- Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Yun, J.D., Weon, S.Y., Koopman, B. 2004.** Recycling waste oyster shell for eutrophication control. *Resour. Conserv. Recy.* 41: 75-82.
- Langlais, F.B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. 1991.** Ozone in water treatment: application and engineering. *Am. Water Works Res.*, 410.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993.** Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93: 671-698.
- Leung, K.S., So, W.S., Shen, W.Y., Hui, P.W. 1992.** Gamma nails and dynamic hip screws for peritrochanteric fractures. *J Bone Joint Surg (Br)*, 74: 345-51.

- Lester, Y., Avisar, D., Mamane, H. 2010.** Photodegradation of the antibiotic sulphamethoxazole in water with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Environmental Technology*, 31(2): 175–183.
- Li, Y., Zhang, F., Liang, X., Yediler, A. 2013.** Chemical and toxicological evaluation of an emerging pollutant (enrofloxacin) by catalytic wet air oxidation and ozonation in aqueous solution. *Chemosphere*, 90: 284–291.
- Liu, Y., Wang, J. 2013.** Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251: 99–105.
- Liu, Y., Hu, J., Wang, J. 2014.** Fe<sup>2+</sup> enhancing sulfamethazine degradation in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 96: 81–87.
- Lin, L.S., Johnston, C.T., Blatchley, E.R. 1999.** Inorganic fouling at quartz: Water interfaces in ultraviolet photoreactors. I. Chemical characterization. *Water Research*, 33: 3321–3329.
- Liu Q., Zhou Y., Chen L. and Zheng X. (2010),** Application of MBR for hospital wastewater treatment in China. *Desalination*, 250: 605–608.
- MacFaul, P.A., Wayner, D.D.M., Ingold, K.U. 1998.** A radical account of “Oxygenated Fenton chemistry” *Acc. Chem. Res.*, 31(4): 159–162.
- Mackie, R.I., Koike, S., Krapac, I., Chee-Sanford, J., Maxwell, S., Aminov, R.I. 2006.** Tetracycline residues and tetracycline resistance genes in groundwater impacted by swine production facilities. *Animal Biotech*, 17:157–176.
- Manilal, V.B., Haridas, A., ASFLander, R. 1992.** Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products. *Water Res.*, 26(8): 1035–1038.
- Marechal, M.L., Slokar, Y.M., Taufer, T. 1997.** Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Dyes and Pigments*, 33: 181–289.
- Marzo, A., Dal Bo, L. 1998.** Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications. *J. Chromatogr. A*, 812(1–2): 17–34.
- Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N., B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C., Parvulescu, V. I. 2011.** Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 45: 3407–3416.
- Mboula, V., M., Héquet, V., Gru, Y., Colin, R., Andrès, Y. 2012.** Assessment of the efficiency of photocatalysis on tetracycline biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210: 355–364.
- Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C., Varela, A., R., Kyriakou, S., Manaia, C., M., Fatta-Kassinos, D. 2012.** Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. *Water Research*, 46: 5621–5634.
- Michael, I., Hapeshi, E., Aceña, J., Perez, S., Petrović, M., Zapata, A., Barceló, D., Malato, S., Fatta-Kassinos, D. 2013.** Light-induced catalytic transformation of ofloxacin by solar Fenton in various water matrices at a pilot plant: Mineralization and characterization of major intermediate products. *Science of the Total Environment*, 461–462: 39–48.
- Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O. 2009.** Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35: 803–814.

- Monnet, D.L., Molstad, S. 2004.** Cars O: Defined daily doses of antimicrobials reflect antimicrobial prescriptions in ambulatory care. *J. Antimicrob. Chem. Other*, 53(6): 1109-1111.
- Moreira, F., C., Segura, S., Boaventura, R, A., R., Brillas, E., Vilar, V., J., P. 2014.** Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161: 492–505.
- Nasuhoglu, D., Rodayan, A., Berk, D., Yargeau, V. 2012.** Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 189–190: 41– 48.
- Nemutlu, E., Kır, S. 2009.** Üçüncü ve dördüncü kuşaktan seçilmiş sefalosporinlerin insan kaynaklı biyolojik materyallerden HPLC ile tayinleri. *Journal of the Faculty of Pharmacy*, 28: 185-207.
- Neyens, E., Baeyens J. 2003.** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3): 33-50.
- Nielsen, U., Hastrup, C., Klausen, M., Pedersen, B., Kristensen, G., Jansen, J., Bak, S., Tuerk, J. 2013.** Removal of APIs and bacteria from hospital wastewater by MBR plus O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PAC or ClO<sub>2</sub>. *Water Science and Technology*, 67: 854-862.
- Oberlé, K., Capdeville, M.J., Berthe, T., Budzinski, H., Petit, F. 2012.** Evidence for a compSFL relationship between antibiotics and antibiotic-resistant Escherichia coli: from medical center patients to a receiving environment. *Environmental science & technology*, 46: 1859-1868.
- Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V., K., Oturan, M., A. 2013.** Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140– 141: 92– 97.
- Ölmez, T., Tünay, O. Bahnemann, D. 2006.** Çoklu substrat sistemlerinde bentazonun ozon oksidasyonu ile giderim mekanizmasının incelenmesi. *İTÜ Dergisi* 16(1-3): 103-114.
- Pacheco, C.,V., Polo, M., S., J. Utrilla, R., Penalver, J., L. 2011.** Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 178: 115– 121.
- Pauwels, B., Verstraete, W. 2006.** The treatment of hospital wastewater: an appraisal. *Journal of Water and Health*, 4 405-416.
- Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C. 1990.** Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic syst. *Waste Management*, 10: 65-71.
- Pereira, J., Vilar, V., Borges, M., Gonzalez, O., Esplugas, S., Boaventura, R. 2011.** Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO<sub>2</sub> under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, 85: 2732–2740.
- Pereira, J., Queirós, D., Reis, A., Nunes, O., Borges, M.,Boaventura, R., Vilar, V. 2014.** Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferric carboxylate compSFLs: Application to oxytetracycline degradation. *Chemical Engineering Journal*, 253: 217–228.
- Petrović, M., Hernando, M.D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D. 2005.** Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A*, 1067(1-2): 1-14.
- Pignatello, J.J. 1992.** Dark and photo assisted Fe<sup>+3</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 944-951.

- Popova, M., Popova, P., Guencheva, G. 1997.** Consumption of anti-infective drugs in Bulgaria for the period from 1979 to 1994. *Pharm World Sci.*, 19(2): 93-100.
- Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S. 1988.** Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water Res.*, 22: 663-668.
- Rahmani, H., Gholami, M., Mahvi, A., H., Alimohammadi, M., Azarian, G., Esrafil, A., Rahmani, K., Farzadkia, M. 2014.** Tinidazole Removal from Aqueous Solution by Sonolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Bull Environ Contam Toxicol*, 92: 341–346.
- Ramos, M., M., G., Mezcua, M., Agüera, A., Alba, A., R., F., Gonzalo, S., Rodríguez, A., Rosal, R. 2011.** Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *Journal of Hazardous Materials*, 192: 18– 25.
- Rincón, A.G., Pulgarin, C. 2007.** Absence of E. coli regrowth after Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catalysis Today*, 124(3-4): 204-214.
- Rivas, J., Encinas, Á., Beltrán, F., Graham, N. 2011.** Application of advanced oxidation processes to doxycycline and norfloxacin removal from water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(9): 944-951.
- Rizzo, L., Fiorentino, A., Anselmo, A. 2013.** Advanced treatment of urban wastewater by UV radiation: Effect on antibiotics and antibiotic-resistant E. coli strains. *Chemosphere*, 92: 171–176.
- Rocha, O., R., S., Pinheiro, R., B., Duarte, M., M., M., B., Dantas, R., F., Ferreira, A., P., Benachour, M., Silva, V., L., 2013.** Degradation of the antibiotic chloramphenicol using photolysis and advanced oxidation process with UVC and solar radiation. *Desalination and Water Treatment*, 51: 7269–7275.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigon-Melon, J., A., Petre, A., Calvo, E., G., Gomez, M., J., Agüera, A., Fernandez-Alba, A., R. 2010.** Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44: 578 – 588.
- Rodríguez, J., Parra, C., Contreras, D., Freer, J., Baeza, J. 2001.** Dihydroxybenzenes: Driven Fenton reactions. *Wat. Sci. Tech.*, 44: 251-256.
- Rosa, J.L., Robin, A., Silva, M., Baldan, C.A., Peres, M.P. 2009.** Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 1181-1188.
- Ross, P.J. 1995.** Taguchi Techniques for Quality Engineering. McGraw-Hill Professional; 2 edition.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R. 1996.** The use of iron in advanced oxidation process. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1(1): 18-26.
- Sanderson, H., Johnson, D.J., Reitsma, T., Brain, R.A., Wilson, C.J., Solomon, K.R. 2004.** Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 39: 158-183.
- Segura, S., G., Cavalcanti, E., B., Brillasa, E. 2014.** Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144: 588– 598.
- Sharma, V. K., Liu, F., Tolan, S., Sohn, M., Kim, H., Oturan, M., A. 2013.** Oxidation of b-lactam antibiotics by ferrate (VI). *Chemical Engineering Journal*, 221: 446–451.

- Silva, C., R., Maniero, M., G., Rath, S., Guimarães, J., R. 2013.** Degradation of flumequine by the Fenton and photo-Fenton processes: Evaluation of residual antimicrobial activity. *Science of the Total Environment*, 445–446: 337–346.
- Sirés, I., Brillas, E. 2012.** Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment international*, 40: 212-229.
- Souza, S.M.L., Vasconcelos, E.C., Dziedzic, M., Oliveira, C.M.R. 2009.** Environmental risk assessment of antibiotics: an intensive care unit analysis. *Chemosphere*, 77: 962-967.
- Steahlin, J., Hoigne, J. 1982.** Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 676-681.
- Su, S., Guo, W., Yi, C., Leng, Y., Ma, Z. 2012.** Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19: 469–474.
- Sukul P, Spiteller, M. 2007.** Fluoroquinolone antibiotics in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 191:131-62.
- Şeker, S., Çerezci, O. 1997.** Çevremizdeki Radyasyon ve Korunma Yöntemleri. Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 350pp.
- Tanaka, S., Saha, U.K. 1994.** Effects of pH on photocatalysis of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Wat. Sci. Technol.*, 30: 47-57.
- Tekin, R. 2017.** Antibiyotik sınıflandırılması ve etki mekanizması Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji A.D., ders notları. <http://www.dicle.edu.tr/Contents/1847d747-6909-48e9-86cd-357b541e8ed4.pdf> (Erişim tarihi: 09.10.2017).
- Top, M., Tarcan, M. 2004.** Türkiye ilaç ekonomisi harcamaları. 1998-2003 dönemi değerlendirilmesi. *Liberal Düşünce Derg.*, 35(9): 177-200.
- Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H. 1993.** The applicability of UV/oxidation technologies treat contaminated groundwater. *Environmental Progress*, 12(1): 54-60.
- Tambosi, J., L., de Sena, R., F., Gebhardt, P., M., Moreira, H., J., Schröder, H., F. 2009.** Physicochemical and advanced oxidation processes – A comparison of elimination results of antibiotic compounds following an MBR treatment. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 31(6): 428-435.
- Ternes, T., A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowella, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B. 2003.** Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 37: 1976–1982.
- Trovo, A., G., Melo, S., A., S., Nogueira, R., F., P. 2008.** Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198: 215–220.
- Trovo, A., G., Nogueira, R., F., P., Aguera, A., Fernandez-Alba, A., R., Malato, S. 2011.** Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process. Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, 45: 1394 – 1402.
- Trovo, A., G., Nogueira, R., F., P., Aguera, A., Alba, A., R., F., Sirtori, C., Malato, S. 2009.** Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Research*, 43: 3922 – 3931.
- Tseng, J.M., Huang, C.P. 1991.** Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation. *Water Science & Technology*, 23(1-3): 377-387.

- Turchi, C.S., Ollis, D.F. 1990.** Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack. *J. Catalysis*, 122: 178-192.
- Ulusoy, S. 2017.** Beta-Laktam Antibiyotikler. Klinik Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Anabilim dalı, Ders notları.
- Unkroth, A., Wagner, V., Sauerbrey, R. 1997.** Laser-assisted photochemical wastewater treatment. *Water Sci. and Technol.*, 35: 181-188.
- Vasconcelos, T., G., Kümmerer, K., Henriques, D., M., Martins, A., F. 2009.** Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 1154–1158.
- Vergili, İ., Kaya, Y., Gönder, Z.B., Barlas, H. 2005.** İlaç aktif maddelerinin sucul çevrede bulunuşları, davranışların ve etkileri. *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 4: 284-291.
- Walling, C. 1975.** Fenton's reagent revised. *Acc. Chem. Res.*, 8: 125-131.
- Walling, C., Kato, S.I. 1974.** The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 133-139.
- Walsh, C. 2003.** Antibiotics: Actions, origins, resistance. *Protein Sci.* 13(11): 3059-3060.
- Wang, A., Li, Y., Estrada, A., L. 2011.** Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102: 378–386.
- Williams, J.D., Naber, K.G., Bryskier, A., Hoiby, N., Gould, I.M., Periti, P., Giamarellou, H., Rouveix, B. 2001.** Classification of oral cephalosporins. A matter for debate. *Int. J. Antimicrob. Agents*, 17 (6): 443-450.
- Witte, B., D., Dewulf, J., Demeestere, K., Langenhove, H., V. 2009.** Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 701–708.
- Wols, B., Hofman-Caris, C. 2012.** Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water research*, 46: 2815-2827.
- Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., Oturan, M., A. 2012.** Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere*, 87: 614–620.
- Xekoukoulotakis, N., P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Kassinos, D., F., Mantzavinos, D. 2011.** Kinetics of UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, 161: 163–168.
- Utrilla, J., R., Polo, M., S., Joya, G., P., García, M., A., F., Toledo, I., B. 2010.** Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 880–886.
- Yamazaki, I., Piette, J. 1991.** EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(20): 7588-7593.
- Yang, H., Li, G., An, T., Gao, Y., Fu, J. 2010.** Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of sulfa- drugs. *Catalysis Today*, 153: 200–207.

**Yonar, T. 2005.** Fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atıksulara uygulanması. *Doktora Tezi*, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

**Yu, D., Yi, X., Ma, Y., Yin, B., Zhuo, H., Li, J., Huang, Y. 2009.** Effects of administration mode of antibiotics on antibiotic resistance of *Enterococcus faecalis* in aquatic ecosyst. *Chemosphere*, 76: 915-920.

**Zepp, R.G., Hoigne, J., Bader, H. 1987.** Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 443-450.

**Zhou, T., Wu, X., Zhang, Y., Li, J., Lim, T. 2013.** Synergistic catalytic degradation of antibiotic sulfamethazine in a heterogeneous sonophotolytic goethite/oxalate Fenton-like system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136– 137: 294– 301.

**Zuorro, A., Fidaleo, M., Fidaleo, M., Lavecchia, R. 2014.** Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of Environmental Management*, 133: 302-308.





## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe KURT  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 1987  
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)  
Lise : Turhan Tayan Anadolu Lisesi 2005  
Lisans : Uludağ Üniversitesi 2009  
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi 2012

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Seren Çevre Danışmanlık Ltd. Şti. 2009-2009  
SEL-KUT Kağıtçılık Ltd. Şti 2010-2012  
Düzce Üniversitesi 2013-devam ediyor

İletişim (e-posta) : kurtayse1987@gmail.com

Yayınları\* :

**Yonar, T., Kurt, A. 2017.** Treatability studies of hospital wastewaters with İOPs by Taguchi's experimental design. *Global Nest Journal*, 19(3): 505-510.

**Kurt, A., Yonar, T. 2017.** Endokrin bozucu antibiyotik bileşiklerinin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile Taguchi deneysel tasarımına göre artırılabilirliği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17: 854-860.

**Kurt, A., Yonar, T. 2017.** Treatability studies of pharmaceutical wastewaters containing antibiotics by Fenton process with Taguchi's orthogonal array design. 9th Eastern European Young Water Professionals Conference, 24-27 May 2017, Budapest, Hungary.

**Kurt, A., Mert, B.K., Özenin, N., Sivrioğlu, Ö., Yonar, T. 2017.** Treatment of antibiotics in wastewater using advanced oxidation processes (İOPs): Physico-chemical wastewater treatment and resource recovery, Editörler: Robina Farooq, R., Ahmad, Z., s. 175-211.

**Helvacıoğlu, H., Kurt, A., Yonar, T. 2017.** B-Laktam (sefaleksim, sefazolin, sefoperazon, sefaklor, sefuroksim, ampisilin) grubu antibiyotikleri içeren atıksuların Fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırılması. Ulusal Çevre, Deniz ve Kıyı Kirliliği Sempozyumu, 10-12 Ekim 2017, Asım Kocabıyık MYO, Bursa.

**Acar, B., Kurt, A., Yonar, T. 2017.** B-Laktam (sefaleksim, sefazolin, sefoperazon, sefaklor, sefuroksim) ve penisilin (ampisilin) grubu antibiyotikleri içeren sentetik atıksuların UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırılması. Ulusal Çevre, Deniz ve Kıyı Kirliliği Sempozyumu, 10-12 Ekim 2017, Asım Kocabıyık MYO, Bursa.