

**SEFALOSPORİN GRUBU BAZI ANTİBİYOTİKLERİN
ANODİK OKSİDASYON İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Esra NEŞELEN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEFALOSPORİN GRUBU BAZI ANTİBİYOTİKLERİN ANODİK
OKSİDASYON İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Esra NEŞELEN
0000-0002-6930-4040

Prof. Dr. Taner YONAR
(Danışman)
0000-0002-0387-0656

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020

TEZ ONAYI

Esra NEŞELEN tarafından hazırlanan “Sefalosporin Grubu Bazı Antibiyotiklerin Anodik Oksidasyon ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Taner YONAR

Başkan : Prof. Dr. Taner YONAR
0000-0002-0387-0656
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Feza KARAER
0000-0002-2986-0114
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr. Nurtaç ÖZ
0000-0003-2204-6993
Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

01.08/2020

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.

06/11/2019

Esra NEŞELEN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SEFALOSPORİN GRUBU BAZI ANTİBİYOTİKLERİN ANODİK OKSİDASYON İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Esra NEŞELEN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner YONAR

Bu çalışmada, yeni nesil ve stabil (kararlı) Ti katkılı Sn/Sb/Ni anotlarının elektrokimyasal yöntemlerle atık sulardan (hastane ve ilaç fabrikaları) Sefazolin (CFZ) antibiyotik giderim verimliliğini araştırılmıştır. Bu anotlar, ozon oluşumundaki ümit verici sonuçlarıyla iyi bilinmektedir. 50 mg/L CFZ içeren sentetik atık su numuneleri hazırlanarak bu arıtım prosesinde kullanılmıştır. CFZ kalıntı konsantrasyonunu ölçmek için Ultra Performans Sıvı Kromatografisi (UPLC) kullanılmıştır. Üç kontrol (çalışma) parametresi ölçülmüştür; tuzun tipi ve konsantrasyonu (NaCl: 1000-2500 mg/L, Na₂SO₄: 1000-2500 mg/L, KCl: 250-1500 mg/L), pH (3-9) ve akımsal yoğunluk (10-50 mA/cm²). Bununla birlikte, KOİ, TOK ve CFZ'nin elektrokimyasal olarak giderimi için tuz tipi ve konsantrasyonu en etkili parametre olarak görülmüştür. KCl tuzu kullanımından elde edilen verimli sonuçlara dayanarak, bu oksidasyon işleminde optimum tuz tipi olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak, KOİ, TOK ve CFZ giderimi için optimum koşullar 750 mg/L KCl, pH 7,2 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunluk olarak seçilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anodik oksidasyon, anot, Sn/Sb/Ni-Ti, Sefazolin, antibiyotik, atıksu, titanyum, KOİ, TOK
2020, ix + 66 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

TREATABILITY INVESTIGATION OF ANODIC OXIDATION OF CEPHALOSPORIN GROUP SOME ANTIBIOTICS

Esra NEŞELEN

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

Supervisor: Prof. Dr. Taner YONAR

In this study, it is aimed to investigate the efficacy of new generation and stable Ti doped Sn/Sb/Ni anodes to eliminate Cefazolin (CFZ) antibiotic from wastewater (hospital and pharmaceutical factories) by electrochemical methods. These anodes are well known by their promising results in ozone generation. Synthetic wastewater samples containing 50 mg/L CFZ were prepared and used in this treatment process. Ultra-Performance Liquid Chromatography (UPLC) was used to measure CFZ residual concentration. Three control (working) parameters were measured; salt types and concentrations (NaCl: 1000-2500 mg/L, Na₂SO₄: 1000-2500 mg/L, KCl: 250-1500 mg/L), pH (3-9) and current density (10-50 mA/cm²). However, salt type and concentration were considered to be the most influential parameters for electrochemical removal of COD, TOC and CFZ. Based on the efficient results obtained from the use of KCl salt, it was considered as the optimum salt type in this oxidation process. As a result of this study, optimum conditions for COD, TOC and CFZ removal have been selected as 750 mg/L KCl, pH:7 and 50 mA/cm² current density.

Key words: Anodic oxidation, anode, Sn/Sb/Ni-Ti, Cefazolin, antibiotic, wastewater, titanium, COD, TOC

2020, ix + 66 pages.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Hayatım boyunca kendime hep birden fazla hedef belirledim. Bu hedeflerden herhangi birinde tökezlediğimde tek başıma, yılmadan, pes etmeksizin ayağa kalkıp devam etmeyi ve kendime güvenmeyi öğrendim. Bu zorlu yolda yürümek kimi zaman beni yormasına rağmen kimi zamanda başardıkça hem motive edip hem de mutlu etti.

İçimdeki öğrenme isteğimi fark eden, yüksek lisans yapmam için beni teşvik edip araştırma duygumu körükleyen, tezimin her aşamasında bana yardımcı olup, karşılaştığım sorunlarda bana çözümü söylemek yerine çözüme nasıl ulaşacağımı gösteren, kimi zaman yaptığımız en küçük yanlışlarımızda bile sabreden ve bizden ümidini kesmeyen, yüksek lisans apoletinin kolay kazanılmayacağını bana öğreten ve bu yolda beni yalnız bırakmayıp her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, kimi zaman baba ya da abi şefkatiyle yaklaşan, bu hayattaki en büyük şanslarımdan biri, çok değerli ve sevecen danışmanım Prof. Dr. Taner YONAR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda, ben ve çalışma arkadaşlarım da dahil bilimsel katkılarından dolayı sayın Dr. Ayşe Kurt'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans serüvenimin bana kazandırdığı iki güzel insan tanıdım. Fanar SHAKIR ve Hande HELVACIOĞLU. Lisans dönemim boyunca Hande'yi tanıyordum fakat yüksek lisansta onunla o kadar çok şey paylaştım ki içinin güzelliği dışına vuran, kıpır kıpır, kalbi güzel, güler yüzlü, nazik, yardımsever ve naif olan bu kız benim kız kardeşim oldu. Yüksek lisansımın başladığı günden beri yanımdan hiç ayrılmayan, bana her defasında yardımcı olan, sabahlara kadar benimle uğraşan, yeri geldiğinde dobra yeri geldiğinde harbiden kızan, her zaman akıl danıştığım, birbirimizden çok uzakta olduğumuzda bile bir telefon kadar yanımda olan, beni her zaman teşvik eden ve her şeyi yapabileceğimi söyleyerek beni yüreklendiren, çılgınlıklarına katılan ve evimizden biri olan Fanar benim bu yoldaki hem yol arkadaşım hem de can kardeşim oldu. Her ikisinin bende ki yerlerini anlatmaya kelimeler yetmez. Bana kattığınız her şey için ve aslında başta sizin olan bu projeye katılmama izin verdiğiniz için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başvurmaya karar verdiğimi söylediğimde benden daha çok heyecanlanan ve meraklanan, üzerimden desteklerini ve ilgilerini hiç eksik etmeyen canım AİLEM.. Bana sürekli 'Sana güveniyoruz, sen yaparsın' diyen babam Adnan Neşelen, evden çıkarken benden önce kalkıp, dualarını benden eksik etmeyip arkamdan hep dua eden, sadece bana değil bu yolda benimle birlikte olan arkadaşlarıma da dua eden annem Şerife Neşelen, her türlü stresimi çeken, derdimi dinleyip bana yol gösteren, ve işlerim yoğunlaştığında onlara vakit ayırmadığım ve gitmediğimde bana büyük sitemlerde bulunan ablam Yasemin Kaba, öz abim olsa 'anca bu kadar severdim' dediğim, en ufak sorunumda bana yardım etmeye hazır olan ve arada sırada 'Bu da hayırsız çıktı gördün mü, Yasemin?' diyen abim Mümin Kaba ve onlarla birlikteyken çocukluğuma dönüp şen kahkahalar attığım, hayatımın en önemli kısımlarını oluşturan, 'Teyze daha ne kadar okuyacaksın?' ve 'Ne zaman mezun olacaksın?' diye soran akıllı bıdıklarım, can içlerim yeğenlerim HAMZA EREN ve NİSANUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunar ve tezimi başta yeğenlerim olmak üzere canım AİLEM'E ithaf ediyorum.

Esra NEŞELEN
06/11/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Teorik Yaklaşım.....	15
3.2. Kimyasallar, Solventler ve Çözeltiler	16
3.3. Analitik Yöntemler	17
3.4. Sentetik Atıksu Çözeltisi	18
3.5. Anotların Hazırlanması ve Temizlenmesi	18
3.6. Anotların Katalist Kaplanması	19
3.7. Kullanılan Ekipmanlar	20
3.8. Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle KOİ, TOK, ve CFZ Giderimi ve Analitik Ölçümler	25
3.9. Tuz Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi	27
3.10. pH'ın Etkisi	27
3.11. Akımsal Yoğunluğun Etkisi	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	28
4.1. Elektrolit Olarak Çeşitli Tuz Türleri ile Yapılan Çalışmalar	28
4.1.1. NaCl tuz ilavesinin elektrokimyasal arıtma etkisi	29
4.1.2. Na ₂ SO ₄ tuz ilavesinin elektrokimyasal arıtma etkisi	34
4.1.3. KCl tuz ilavesinin elektrokimyasal arıtma etkisi	37
4.2. Çeşitli pH Aralıkları ile Yapılan Çalışmalar ve Elektrokimyasal Arıtma Etkisi ..	40
4.3. Akımsal Yoğunluk ile Yapılan Çalışmalar ve Elektrokimyasal Arıtma Etkisi	45
4.4. Anodik Oksidasyon Yönteminde Optimum Koşullarda Kullanılan NaCl, Na ₂ SO ₄ ve KCl Tuzlarının Arıtım Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	50
5. SONUÇ.....	51
5.1. Farklı Tuz Tipi ve Konsantrasyonları ile Yapılan Elektrokimyasal Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları	52
5.2. Farklı pH Değerleri ile Yapılan Elektrokimyasal Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları.....	53
5.3. Farklı Akımsal Yoğunluk Değerleri ile Yapılan Elektrokimyasal Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ag ₃ PO ₄	Gümüş Fosfat
Au	Altın
CdS	Kadmiyum Sülfür
C ₂ H ₂ O ₄	Oksalik Asit
C ₂ H ₅ OH	Etanol
CH ₂ O ₂	Formik Asit
CH ₃ OH	Metanol
CO ₂	Karbondioksit
CO ₃ ⁻²	Karbonat İyonu
CoSal	Kobalt Salophen
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HOCl	Hipokloröz Asit
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat İyonu
I	Akımsal Yoğunluk
Ir	İridyum
IrO ₂	İridyum(IV) Oksit
k	katalitik hız sabiti
KCl	Potasyum Klorür
Mg(OH) ₂	Magnezyum Hidroksit
NaCl	Sodyum Klorür
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
NaNO ₃	Sodyum Nitrat
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
NiO	Nikel Oksit
O ₃	Ozon
OCl ⁻	Hipoklorit İyonu
·OH	Hidroksil Radikali
PbO ₂	Kurşun Dioksit
Pd	Paladyum
Pt	Platin
POAP	poli(o-aminofenol)
Ru	Rutenyum
Sb ₂ O ₃	Antimon Trioksit
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SnCl ₂ .2H ₂ O	Kalay (II) Klorid Dihidrat
SnCl ₄ .5H ₂ O	Kalay (IV) Klorid Pentahidrat
SnO ₄	Kalay (IV) Oksit
TiO ₂	Titanyum Dioksit
ZnO	Çinko Oksit
β	Beta

Kısaltmalar	Açıklama
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AC	Aktif Karbon
AO	Anodik Oksidasyon
BDD	Bor Katkılı Elmas
CBA	Sefalosporin Bazlı Antibiyotik
CFZ	Sefazolin
CPE	Karbon Salınım Elektrodu
DC	Doğru Akım
DDAB	Didodesildimetil Amonyum Bromür
DPV	Diferansiyel Darbe Voltmetresi
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürün
EDK	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) Karbodiimid Hidroklorür
GC	Gaz Kromatografisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC	Sıvı Kromatografisi
MT	Mormorillonit
OXA	Oksasilin
PDA	Çoklu Dalga Boyu Dedektörü
Rh.B	Rhodamine
Sn/Sb/Ni-Ti	Antimon ve nikel kalay oksit titanium anotları
TOK	Toplam Organik Karbon
UPLC	Ultra-Performans Sıvı Kromatografisi
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
WWTPs	Belediye Atıksu Arıtma Tesisleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. İnsan ve veteriner antibiyotiklerin kökeni ve ana kirlenme yolları	3
Şekil 1.2. Sefazolin antibiyotiğinin kimyasal yapısı	8
Şekil 3.1. Sentetik atık su çözeltisinin kromatogramı	18
Şekil 3.2. Titanyum örgünün hazırlanması ve kaplanmasının şematik gösterimi	19
Şekil 3.3. Anotların katalist kaplama prosedürünün şematik gösterimi	20
Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı	21
Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan pH metre	21
Şekil 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan terazi	22
Şekil 3.7. Deneysel çalışmalarda kullanılan punto kaynak makinası	23
Şekil 3.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo	24
Şekil 3.9. UPLC cihazı	25
Şekil 3.10. Anodik oksidasyon ile CFZ gideriminde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi	26
Şekil 4.1. NaCl tuz konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi	31
Şekil 4.2. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde NaCl konsantrasyonunun optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin NaCl konsantrasyonu ile değişimi	31
Şekil 4.3. NaCl tuz konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi	33
Şekil 4.4. NaCl tuz konsantrasyonunun CFZ giderimi üzerindeki etkisi	33
Şekil 4.5. Na ₂ SO ₄ tuz konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi	35
Şekil 4.6. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde Na ₂ SO ₄ konsantrasyonunun optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu ile değişimi	35
Şekil 4.7. Na ₂ SO ₄ tuz konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi	36
Şekil 4.8. Na ₂ SO ₄ tuz konsantrasyonunun CFZ giderimi üzerindeki etkisi	37
Şekil 4.9. KCl tuz konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi	38
Şekil 4.10. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde KCl konsantrasyonunun optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin KCl konsantrasyonu ile değişimi	38
Şekil 4.11. KCl tuz konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi	39
Şekil 4.12. KCl tuz konsantrasyonunun CFZ giderimi üzerindeki etkisi	40
Şekil 4.13. pH değişimlerinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi	42
Şekil 4.14. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde pH optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin pH değerleri ile değişimi	43
Şekil 4.15. pH değişimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkisi	44
Şekil 4.16. pH değişimlerinin CFZ giderimi üzerindeki etkisi	44
Şekil 4.17. Yapılan çalışmalarda 75 mA/cm ² ve üzerinde akım uygulamasından sonra anotlarda gerçekleşen kopma ve yanmasının gösterimi	46
Şekil 4.18. Akımsal yoğunluk değişimlerinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi	47
Şekil 4.19. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde akımsal yoğunluk optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin akımsal yoğunluk değerleri ile değişimi	48
Şekil 4.20. Akımsal yoğunluk değişimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkisi	49

Şekil 4.21. Akımsal yoğunluk değişimlerinin CFZ giderimi üzerindeki etkisi	49
Şekil 4.22. NaCl, Na ₂ SO ₄ ve KCl tuz ilavesinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atık su ile yapılan NaCl dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri.....	32
Çizelge 4.2. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atık su ile yapılan Na ₂ SO ₄ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri.....	36
Çizelge 4.3. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan KCl dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri	39
Çizelge 4.4. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri.....	43
Çizelge 4.5. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atık su ile yapılan akımsal yoğunluk optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri.....	48

1. GİRİŞ

Mikrobiyal enfeksiyonların tedavisi veya önlenmesi için insan tıbbı ve hayvancılık ve su ürünleri yetiştiriciliğinde büyümeyi destekleyici maddeler ve veteriner ilaçları olarak farmasötik maddeler kullanılmaktadır (Halling-Sorensen ve ark. 1998).

Farmasötik ilaçlar, yüzey suları (Xu ve ark. 2007, Gulkowska ve ark. 2007) ve yeraltı sularında (Lindsey ve ark. 2001), akarsularda (Kolpin ve ark. 2002) aynı zamanda toprak, çamur ve sediment numunelerinde (Diaz-Cruz ve Barcelo 2005, Gobel ve ark. 2005, Kim ve Carlson 2007) birçok araştırmacı tarafından tespit edilmiştir. Bu kirletici maddeler son yıllarda çevresel endişelerin artmasına neden olan en önemli problemlerden biri haline gelmiştir (Richardson ve ark. 2005, Rodriguez ve ark. 2007, Khetan ve ark. 2007).

Farmasötikler, farmakolojik özelliklere sahip birçok kimyasal madde içeren doğal veya sentetik ya da yarı sentetik olan kimyasallar olarak tanımlanmaktadır. Bu kimyasallar tıpta insan ve hayvan sağlığı alanında kullanılan reçetesiz ilaçlarda yer alabilmektedir. (Ternes 1998).

Dünya’da en çok kullanılan, ve su ve sucul ortamlarda (yüzeysel ve yeraltı suları) yaygın olarak bulunan farmasötik maddeler arasında antidepresanlar, antibiyotikler, analjezikler, antasitler, anti-enflamatuarlar, steroidler, antipiretikler, lipid düşürücü ilaçlar, beta-bloker, sakinleştiriciler vb. maddeler/kimyasallar/ilaçlar yer almaktadır (Pichichero 2006, Santos ve ark. 2007).

Çevresel olarak en fazla öneme sahip olan tüm bu farmasötik bileşikleri arasında, son yıllarda dünyada bakteriyel kaynaklı enfeksiyonların tedavisinde kullanımı fazla olan antibiyotikler yer almaktadır (Addamo ve ark. 2005).

İnsan ve veteriner tıbbında yaygın kullanımları, hem doğal sular hem de toprakta bulunan bu antibiyotiklerin akıbeti, oluşumu ve potansiyel toksik etkileri nedeniyle dünyada en önemli tür olarak kabul edilirler (Kümmerer 2001, Robinson ve ark. 2007, Terners ve ark. 2007, Xiao ve ark. 2008).

1990'larda, çeşitli çevresel ortamlarda ortaya çıkan antibiyotik varlığı hakkındaki endişeler yoğun biçimde artmıştır. Birkaç yıl sonra, Watts ve arkadaşlarının (1983) yaptıkları çalışmalar sonucunda, nehirlerde birkaç türde antibiyotiğin varlığını tespit etmişlerdir.

Son 10 yılda, bazı araştırmacılar yüzey ve yeraltı sularında (Sacher ve ark. 2001), atıksu ve çöp sahasında (Mcardell ve ark. 2003, Hernando ve ark. 2006) antibiyotiklerin varlığını bildiren birkaç araştırma yaptılar.

Antibiyotikler, mikroorganizmaların büyümesini önleyen veya inhibe eden, çoğu mikrobik kökene sahip fakat sentetik ya da yarı sentetik olabilen kimyasal bileşikler olarak tanımlanabilir (Marzo ve ark. 1998).

İlaç kullanımından sonra, antibiyotikler insan ve hayvan vücudundan tamamen emilir ve metabolize edilir. Daha sonra antibiyotikler, vücutta aktif bir formda kalarak değişmeden ve/veya metabolit ara ürünleri olarak vücuttan atılmaktadır (Ikehata ve ark. 2006, Rabiet ve ark. 2006, Nikolaou ve ark. 2007, Yanget ve ark. 2008,).

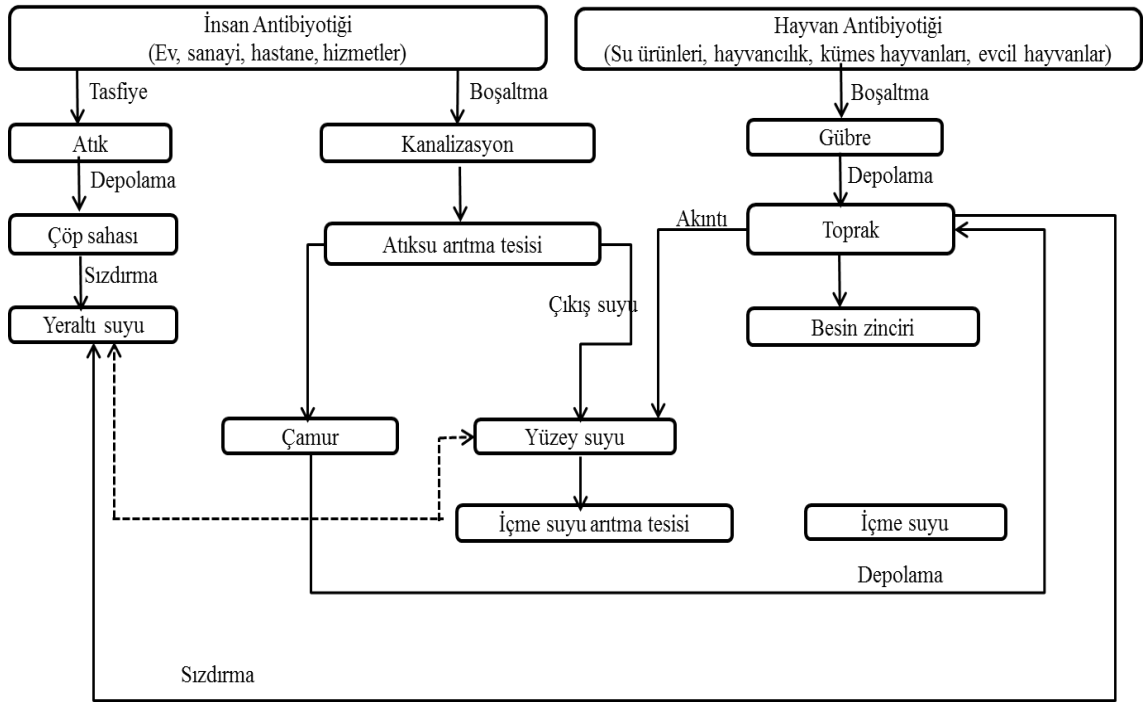
Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) antibiyotik direnci ile ilgili yaptığı bir araştırmaya göre, karbapenemler, penisilinler, florokinolonlar ve sefalosporinlere sürekli ve kontrolsüz bir şekilde maruz kalınması sonucu oluşan bakteriyel direncinin gelişmesine neden olan bileşiklerin farmasötikler olduğu sonucuna varmıştır (WHO 2014).

Doğal sular ve toprak gibi çevresel ortamlarındaki antibiyotik kalıntılarının düşük seviyelerde olmasına rağmen, genellikle toprak (Hamscher ve ark. 2002, Golet ve ark. 2002a, Golet ve ark. 2002b, Schlüsener ve ark. 2003) ve çamurda (Golet ve ark. 2003) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'dan mg/kg 'a, atık su (Watkinson ve ark. 2007, Li ve ark. 2009), yüzey ve yeraltı sularında (Xu ve ark. 2007b, Diaz-Cruz ve ark. 2008, Tamtam ve ark. 2009) ng/L 'den $\mu\text{g}/\text{L}$ seviyelerinde düşük antibiyotik konsantrasyonuna bağlı olarak hala ortaya çıkan en önemli üç çevresel tehditten biri olduğu kabul edilmektedir.

Çünkü düşük konsantrasyondaki antibiyotikler, alg topluluklarının hem yapısını hem de fonksiyonunu (Wilson ve ark. 2003) ciddi bir şekilde etkilemektedir ve insan embriyonik hücrelerini/zebra balığı karaciğer hücrelerinin canlı dışında üremesini

inhibe etmektedir (Pomati ve ark. 2006,2007). Aynı zamanda, antibiyotiklerin uzun dönemdeki etkileri, antibiyotik dirençli bakterilerin ve genlerin gelişimi/oluşumu/transferi/yayılmasıyla sonuçlanabilmektedir (Gobel ve ark. 2005a, Hernando ve ark. 2006, Knapp ve ark. 2008, Martínez 2008).

Son yıllarda, farmasötik olarak antibiyotik kullanım miktarının (insan ve veteriner ilaçları) yaygınlaşması sonucu su ve sucul ortamların bu bileşiklerle kirlenme ihtimalini arttırmıştır (Xu ve ark. 2007). Ana bileşikler, metabolitler / bozunma ürünleri veya her ikisi olarak kabul edilen bu kirleticiler, çeşitli girdi kaynakları tarafından doğal ortama sürekli olarak deşarj edilmektedir (Şekil 1.1) (Homem ve Santos 2011).



Şekil 1.1. İnsan ve veteriner antibiyotiklerin kökeni ve ana kirlenme yolları (Homem ve Santos 2011)

Antibiyotiklerin veteriner amaçlı kullanımında gübre yoluyla tarım alanlarında kullanılmasıyla toprağı ve aynı zamanda akıntı veya sızmasıyla yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olmaktadır (Díaz-Cruzve ark. 2003, Kemper 2008, Farréve ark. 2008).

İnsanlar tarafından kullanılan bu antibiyotikler idrar ve dışkı yoluyla salgılanarak kanalizasyona ve dolayısıyla atık su arıtma tesislerine ulaşarak çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır (Xu ve ark. 2007).

Bu antibiyotikler, atık sulara yerinde ön arıtım uygulanarak ya da uygulanmadan deşarj edilir ve daha sonra belediye atık su arıtma tesislerine (WWTPs) ulaşır (Giger ve ark. 2003). Böylece atık suların arıtımı gerçekleştirildikten sonra tekrar kullanılması, antibiyotiklerin içme suyu sisteminin içerisine girmesiyle insan maruziyetinin artmasına neden olmaktadır (Kim ve Aga 2007). Bu nedenle, atık su arıtma tesisleri antibiyotik kirliliğinin temel kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir (Gulkowska ve ark. 2008).

Önemli bir kirlenme kaynağı olan kanalizasyon sistemine doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılmayan ya da kullanımı tamamlanmış ilaçların doğru imha yöntemleri kullanılmaksızın atık depolama sahalarına doğrudan boşaltılması, ilaçların üretimi ya da dağıtımı esnasında gerçekleşen kazara dökülmeleri önemli kontaminasyon kaynaklarından biridir (Díaz-Cruz ve ark. 2003, Mompelat ve ark. 2009).

Sonuç olarak, birçok araştırmacı bu antibiyotik kalıntılarının çevreye atık su arıtma tesislerinden çıkan atık su veya çamur yoluyla doğal sulara ve toprağa hangi yollarla girdiklerini göstermişlerdir (Golet ve 2002, Kummerer ve ark. 2003, McArdell ve ark. 2003, Andreozzi ve ark. 2004, Miao ve ark. 2004, Gobel ve. 2005a, Gobel ve ark. 2005b, Xu ve ark. 2007).

Beta-laktam (β -laktam) grubu antibiyotik sınıfının, terapötik tıpta yüksek etkili sonuçlarından dolayı diğer antibiyotiklere kıyasla daha yüksek kullanım oranına sahip olduğu gözlenmiştir (Legrini ve ark. 1993, Pignatello ve ark. 2006, Sioi ve ark. 2006, Herrmann ve ark. 2007).

β -laktam grubu antibiyotikler, yapılarında β -laktam halkası içeren ve hücre duvarı biyosentezinin inhibasyonunda dünyada yaygın olarak kullanılan ve ticari amaçlı satılan antibiyotiklerin %60'ından fazlasını oluşturan bileşiklerdir (Homem ve Santos 2011).

Farmakokinetik ve antibakteriyel özelliklerine sahip olan sefalosporinler, tıp alanında Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriyel kaynaklı hastalıkların tedavisinde en çok kullanılan β -laktam grubu antibiyotiklerdir (Kamimura ve ark. 1979, Reeves ve ark. 1980, Fu ve Neu 1980, Garzone ve ark. 1983a,b, Kummerer 2009, Harris ve ark. 2012, Aronson 2015).

Sefalosporinler, bronşit, zatürree, akciğer, kemik, mide, kalp kapağı ve idrar yollarını içeren ciddi bakteriyel enfeksiyonları, bademcik iltihabı, strep boğaz, orta kulak iltihabı, stafil enfeksiyonları, bel soğukluğu ve çeşitli deri enfeksiyonlarının tedavisinde en çok kullanılan antibiyotik sınıfı arasına girmektedir (Fagerquist ve ark. 2005, Pichichero 2006, Jiang ve ark. 2010).

Su ortamlarında kimyasal olarak kararlı olmayan bu bileşiklerin bozulma derecesi genellikle yetersizdir ve antibiyotik türüne göre değişmektedir. Bu nedenle, β -laktam grubu antibiyotiklerin giderilmesinde etkili ve basit mikrobiyal olmayan metotların geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Watkinson ve ark. 2007, Le-Minh ve ark. 2010, Michael ve ark. 2013).

Antibiyotiklerin doğal sular ve atık sularda giderilmesi veya bozulması amacıyla birçok fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir (Homem ve Santos 2011).

Koagülasyon, fenton, ultraviyole ışını (UV), aktif çamur ve karbon nanotüpleri, nanofiltrasyon gibi bazı ileri oksidasyon prosesleri gibi birçok yöntemler ile antibiyotiklerin sulu ortamlardan giderildiği kabul edilmektedir. Bu yöntemlerin avantajlarına rağmen, çoğu durumda kullanılmasını zorlaştıran kendi dezavantajları vardır (Zazouli ve ark. 2009, Dantas ve ark. 2010, Yazdanbakhsh ve ark. 2011, Samadi ve ark. 2014).

Fotokatalitik oksidasyon ve foto-fenton reaksiyonu gibi metotları içeren fotokatalitik yöntemler antibiyotiklerin bozunmasını sağlamasına rağmen, pH ayarı (genellikle pH 2-4) için yüksek miktarda oksidant gereksinimi, sürekli olarak UV ışınmasına ihtiyacı olması arıtım maliyetini arttırması bu yöntemlerin kullanımını zorlaştıran dezavantajlarıdır (Trovo ve ark. 2008, Elmolla ve Chaudhuri 2009).

Bununla birlikte, hava sıyırma, aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz (Chamarro ve ark. 2001), UV/ZnO fotokatalik prosesler (Elmolla ve Chaudhuri 2010) gibi geleneksel yöntemler kullanılarak antibiyotiklerin atık sudan giderilmesi, bu yöntemlerin kirletici maddeleri tamamen bozmadan bir fazdan diğerine aktarmasından dolayı etkili değildir.

Dezenfeksiyon prosesinde kullanılan klorlama işlemi düşük maliyetli olması nedeniyle dünyadaki çeşitli atık su arıtma tesislerinde (AAT) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak dezenfeksiyon işleminden sonra antibiyotiklerden daha yüksek toksisiteye sahip çeşitli dezenfeksiyon yan ürünlerin (DYÜ'ler) (nötr/polar/uçucu veya yarı geçirgen/uçucu olmayan ve hidrofobik/hidrofilik organik maddeler de dahil) oluşumuna neden olmasıyla bu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır (Zhang ve ark. 2002, Dodd ve ark. 2005, Qiang ve ark. 2006, Wang ve ark. 2011, Huang ve ark. 2012, Li ve ark. 2013).

Son yıllarda, birçok araştırmacının atık sulardan kirletici maddeleri gidermek için elektrokimyasal yöntemlere (elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon vb.) büyük ilgi gösterdiği görülmüştür. Çünkü bu yöntemler, zararlı organik kirleticilerin (ilaçlar ve 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür (EDK)) (Chang ve ark. 2010) ve pestisitlerin (Bouya ve ark. 2012) giderilmesinde olumlu sonuçlar göstermiştir.

Elektrokimyasal yöntemler pahalı ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan yapılan, fazla reaktif maddelerin eklenmesine ihtiyaç duyulmadan, eşzamanlı olarak reaksiyonların elektrotlarda meydana gelerek organik kirleticilerin parçalanmasını sağlayan, basit, yüksek hassasiyet ve hızlı analitik sonuçlar veren ve tekrarlanabilirliği olan analizlerdir (Ivaska ve Nordstrom 1983, Zuman ve ark. 2000, Abo El-Maali ve ark. 2005, Jamasbi ve ark. 2007, Chen ve ark. 2012).

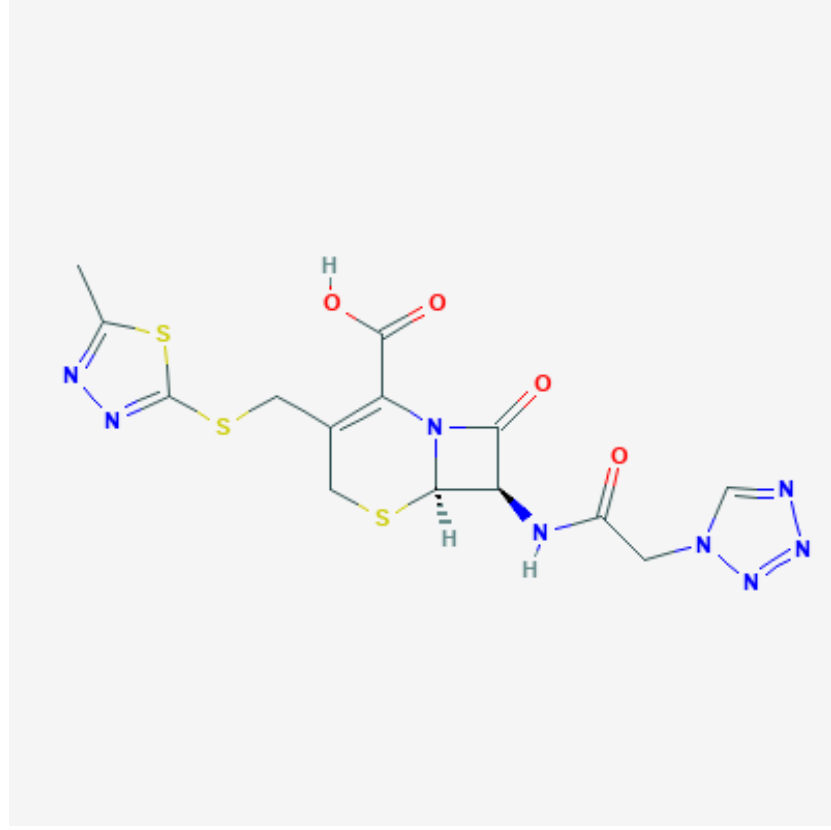
Elektrokimyasal yöntemlerin verimleri, reaktör tasarımı, elektrot malzemeleri, akım yoğunluğu, elektrolit, sıcaklık ve anodik potansiyel gibi çeşitli parametrelerden etkilenebilmektedir (Cui ve ark. 2009). Bu parametreler arasında elektrot malzemelerin en iyi giderim verimi elde etmek için dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir.

Birçok araştırmacı tarafından altın (Au), platin (Pt), paladyum (Pd), DSA, kalay (IV) oksit (SnO₂), kurşun dioksit (PbO₂), bor katkılı elmas (BDD) ve camsı karbon gibi çeşitli elektrot malzemeleri araştırılmıştır (Park ve ark. 2006). Kullanımı yaygın olan bu elektrot malzemelerin çoğu kararsız, toksik veya yüksek maliyetli olmaları nedeniyle bu uygulamalar için uygun değillerdir. Fakat, eşsiz özelliklere sahip olan Sn/Sb/Ni-Ti anotları bunlar gibi birçok problemlerin üstesinden gelerek elektrokimyasal oksidasyon ve ozon üretimi gibi alanlarda oldukça fazla umut vaat etmektedir (Perret ve ark. 1998, Foord ve ark. 2001, Choi ve ark. 2005, Christensen ve ark. 2009, Xiupei ve ark. 2009).

Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada beta-laktam grubu antibiyotikler arasında en çok kullanılan antibiyotiklerden biri olan Sefazolin antibiyotiklerinin giderilmesi üzerine yoğunlaşılmasıdır. Yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak sefazolin antibiyotiğinin sentetik atık sulardan giderim etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

SEFAZOLİN (C₁₄H₁₄N₈O₄S₃)

Sefazolin (CFZ), çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yaygın olarak kullanılan ve penisilinlere benzer şekilde hücre duvarı biyosentezini inhibe eden beta-laktam antibiyotik grubu olan birinci kuşak sefalosporin sınıfı yarı sentetik bir antibakteriyeldir. CFZ, (6R, 7R) -3 - (((5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il) tio) metil) -8-okso-7- (2- (1 H-tetrazol-1-il) asetamido) -5-tiya-1-azabisiklo (4.2.0) okt-2-en-2-karboksilik asit IUPAC ismine ve C₁₄H₁₄N₈O₄S₃ moleküler formülüne sahiptir (Gurkan ve ark. 2012, Anonim 2005a). CFZ, kaynaşmış bir beta-laktam-Δ³-dihidrotiazin iki halkalı sistemden oluşmaktadır. Sefazolin antibiyotiğinin kimyasal yapısı şekil 1.2 de gösterilmektedir (Anonim 2005b).



Şekil 1.2. Sefazolin antibiyotiğinin kimyasal yapısı (Anonim 2005b)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Vasudevan ve arkadaşları (2017) sentezlenen magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) kullanarak sudan sefazolin, sefepim, sefuroksim, sefaklor, sefaleksim, sefeksim, ve seftobiprol gibi sefalosporin bazlı antibiyotiklerin (CBA) elektro-çözme metodu ile arıtımı gerçekleştirilmiş ve bu elektrodun adsorpsiyon kapasiteleri ve oranları araştırılmıştır. Akım yoğunluğu $0,10 A/dm^2$ ve pH 7,0' de maksimum giderim verimi %65-85 (2,5 mg/L) oranlarında verim elde edilmiştir. Aynı yazarlar, alüminyum elektrotları kullanarak arıtımı denemişler ancak en önemli dezavantajının alüminyum elektrotlarda katodik çözülme nedeniyle arıtılmış suda artık alüminyum kontaminasyonunun mevcut olduğunu göstermişlerdir.

Bir başka çalışmada, CFZ'nin hem güneş ışığı hem de UV ışını altında fotokatalitik bozunmasını, azot katkılı ve katkısız titanyum dioksit (N-katkılı ve katkısız- TiO_2) süspansiyonlarında incelemişlerdir. UV/ TiO_2 kullanılarak 60 dakikada %53 oranında sefazolinin bozulması elde edilmiştir. Azot kaynağı olarak emprenye yöntemiyle basit bir şekilde hazırlanan N-katkılı TiO_2 fotokatalizörü, N-katılmamış TiO_2 (Degussa P25) ile karşılaştırıldığında 50 dakikada yaklaşık %76 oranında sefazolin bozulmuştur. Aynı zamanda, bu çalışmada UV ışınması yerine güneş ışığını N-katkılı TiO_2 fotokatalizörü üzerine doğrudan ışınlama altında kullanarak önemli ölçüde fotokatalitik aktivite elde etmişlerdir ve 30 dakikada yaklaşık olarak %80 oranında sefazolin bozunumu gerçekleştirilmiştir (Gurkan ve ark. 2012).

Fakhri ve arkadaşlarının (2016) yaptığı bir çalışmada, CdS-MWCNT nanokompozitlerini adsorban olarak kullanarak sefradin, sefotaksim, ve sefazolin antibiyotiklerinin giderimi, kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları araştırmışlardır. Bunun sonucunda, kirletici maddede herhangi bir tahribata neden olmadan sefradin, sefotaksim ve sefazolin için sırasıyla %54,78, %56,47 ve %59,10'luk maksimum yüzey kaplaması elde ederek bir fazdan diğerine transferini gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre, bu nanokompozitler antibiyotiklerin giderilmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Yapılan farklı bir çalışmada, ön oksidasyon işleminde yaygın olarak kullanılan potasyum permanganant ile CFZ'nin oksidasyonu araştırılmıştır. Fakat bu çalışmada, CFZ'nin giderilmesinden çok Mn (VII) ile oksidasyonu sonucu oluşan dönüşüm ürünlerine ve özelliklerine odaklanmışlardır. Bu oksidasyon sonucu oluşan (di-) sülfoksit ve sülfon içeren dönüşüm ürünleri insanlar ve hayvanlar üzerinde önemli bir potansiyel genotoksisiteye sahip olabileceğini göstermişlerdir (Li ve ark. 2016).

Sefalosporinlerin elektrokatalitik oksidasyonunu araştırmak amacıyla yapılan çalışmada, kobalt salophen (CoSal) ile modifiye edilen karbon salınım elektrodunun seçiciliği incelenmiştir. Bu çalışmada, sefazolinin elektrooksidasyonu için elektrokatalitik mekanizmasının önerilmesinde β -laktam halkası dışında tiyol grubu içeren seftriaksonun elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve bunun sonucunda CoSal modifiye edilmiş elektrot üzerinde bu antibiyotiklerin geri dönüşümsüz olduğu belirlenmiştir. Numune olarak kullanılan sentetik serum örneklerinde CFZ'nin analizi için yüksek hassasiyete sahip modifiye elektronları kullanan diferansiyel darbe voltametri (DPV) analiz sonuçları, tampon çözeltilerinde lineer aralık sefazolin için pH 3'de 1.10^{-5} ile 1.10^{-3} M arasında elde etmişlerdir (Rouhollahi ve ark. 2007).

Yapılan farklı bir çalışmada, yüzeyinde sodyum dodesil sülfat (SDS) bulunan bir karbon salınım elektrotu (CPE) üzerinde poli(o-aminofenol) (POAP)'ün elektropolimerizasyonu ile SDS-POAP/CPE hazırlanmıştır. Hazırlanan SDS-POAP/CPE, 0.1 M Ni(II) iyonu içeren bir çözelti içerisine daldırılarak, yüzeyinde Ni(II) iyonlarının açık devre birikimi ile Ni/SDS-POAP/CPE modifiye elektrodu üretilmiştir. Alkali şartlarda (0.1 M NaOH) hazırlanmış sefazolin ve seftazidim antibiyotiklerini içeren çözelti içerisine bu modifiye elektrotun daldırılmasıyla bu antibiyotik bileşiklerin elektrokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. Her iki antibiyotik için katalitik hız sabitleri (k) kronoamperometrik metodu kullanılarak hesaplanmıştır ve sırasıyla sefazolin için k sabiti $2.12 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, seftazidim için k sabiti $1.85 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu yöntemden hesaplanan k değeri, sefalosporin grubu antibiyotiklerinin oksidasyonu için kullanılan bu modifiye elektrodun katalitik bir işlemle oksidasyonu için yüksek potansiyeli azaltabileceği ve olabilecek kinetik kısıtlamaların üstesinden gelebileceği sonucunu bulmuşlardır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, Ni/SDS-POAP/CPE modifiye elektrodundaki katalitik oksidasyon akımının çözeltideki

sefalosporin grubu antibiyotiklerinin tayin edilmesinde kullanılabileceği ve bunun sonucunda iyi bir lineer dinamik aralığın ve saptama limitinin elde edilebilir olduğunu ve bu antibiyotiklerin analizi için kullanılabileceğini göstermiştir (Fathi 2014).

Samarghandi ve arkadaşları (2018) sefazolin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden giderilmesi için optimum koşullarda ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan ultraviyole ışını (UV) altında mango tohumu ve çinko oksit (ZnO)'den yapılan birleştirilmiş aktif karbon sisteminin (AC), UV/AC+ZnO, verimliliğini araştırmışlardır. Bu deneysel süreçte, başlangıç pH parametreleri (3-9), CFZ başlangıç konsantrasyonu (20-200 mg/L), modifiye fotokatalizör konsantrasyonu (20-100 mg/L) ve reaksiyon süresi (10-60 dakika) aralıklarında çalışmışlardır. Yapılan bu deneyler sonucunda, CFZ'nin UV/AC+ZnO oksidasyonunda optimum koşullar pH 3, temas süresi 60 dakika, 100 mg/L CFZ başlangıç konsantrasyonu ve 0.1 g/L'lik modifiye fotokatalizör olarak belirlenmiş ve %96 oranında verim elde etmişlerdir.

Yapılan bir diğer çalışmada, penisilinleri (ampisilin) ve sefalosporin antibiyotik grubundan beş antibiyotik (sefazolin, sefaklor, sefalekssin, sefuroksim ve sefoperazon) içeren atıksu numunelerinin ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton metodu ile arıtımı araştırılmıştır. Taguchi'nin L9 Ortogonal Dizisi Tasarımı Fenton metodunun analizi ve tasarımı için uygulanmıştır. En iyi çalışma koşulları altında elde edilen deneysel sonuçlara göre, pH 3 ve $[H_2O_2/Fe^{2+}]$: 6,6 koşulları altında %67,5 TOK mineralizasyonu ve %86,26 KOİ giderim oranları elde edilmiştir. Aynı zamanda, deneyler pH 3,5 ve $[H_2O_2/Fe^{2+}]$: 10 koşulları altında yapılarak %62,35 TOK mineralizasyonu ve %81,6 KOİ giderim oranları elde edilmiştir (Yonar ve Kurt 2017).

Li ve Zang (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Hong Kong'ta bulunan iki atıksu arıtma tesisinde antibiyotikler için yapılan bir sınıflamada yedi sınıftan 20 adet antibiyotiğin giderim yöntemleri araştırılmıştır. Araştırmalar, bir yılın farklı mevsimlerinde, iki yıl boyunca akış orantısı 24 saat olan kompozit numuneler alınarak yapılmıştır. Bu antibiyotikler arasında 3 sülfonamid (sülfametazin, sülfametoksazol ve sülfadiazin), 2 makrolid (eritromisin ve roksitromisin), 6 β -laktam (sefazolin, oksasilin, sefotaksim, ampisilin, seftazidim ve sefalekssin), 3-florokinolon (norfloksasin, siprofloksasin ve ofloksasin), 1 glikopeptit (vankomisin), 3 tetrasiklin (klortetrasiklin,

tetrasiklin ve oksitetrasiklin) ve 2 diğeri (kloramfenikol ve trimetoprim) antibiyotiklerini içermektedir. Antibiyotik konsantrasyonları 3,2-1718 ng/L, 1,3-1176 ng/L ve 1,1-233 ng/L olarak saptanmıştır. Shatin ve Stanley AAT'den çıkan atık sularında tespit edilen bu antibiyotiklerin toplam günlük deşarj miktarı 470-710 ve 3,0-5,2 g/G olarak saptanmıştır. Sefaleksim, ampicilin, sülfametoksazol, sülfametazin, sülfadiazin, klortetrasiklin ve vankomisin antibiyotikleri aktif çamur metodu ile etkili bir şekilde %52-100 oranlarında giderimi sağlanmıştır. Ancak, ampicilin ve sefaleksim antibiyotikleri için dezenfeksiyon metodu daha etkili bir şekilde sonuçlar verip %91-99 oranlarında giderim elde edilmiştir.

Kararlı özellik göstermeleri nedeniyle ozon üretiminde yaygın olarak kullanılan Sn/Sb/Ni nanokompozitleri ile kaplanan titanyum (Ti) esaslı anotların uygulanabilirlik çalışmaları araştırılmıştır. Hedef kirletici olarak Rhodamine B (Rh.B) boyası kullanılan bu çalışmada, ozonlama işleminin gerçekleştirilmesi için geri dönüştürülebilir bir elektrokimyasal ozon jeneratörü düzeneği kullanılmıştır. Bu ozonlama reaktörü içerisinde, sulu çözeltideki Rh.B'nin molekülleri bir sabit akış hızıyla (192 mg/saat) üretilen ozon ile temas ettirilmiştir. Deneysel çalışmada, Rh.B başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi belirlenen parametreler ozon prosesi için değerlendirilmiştir. Optimum koşullar 8 mg/L Rh.B başlangıç konsantrasyonu, pH 3,7 ve 45 °C olarak belirlenmiştir. Giderim işlemi 30 dakikanın sonunda %99,5 oranında giderim sağlanmıştır. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, farklı sıcaklıklarda yapılan ozonlama işlemi için ikinci dereceden denklemin uygun olduğunu göstermiştir (Abbasi ve ark. 2015).

Yapılan diğeri bir çalışmada, tekstil atıksularından renk ve KOİ giderimi için yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotlarının uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu yeni nesil anotlarının, atık suların arıtım uygulamalarında kararlı olması ve elektrokimyasal olarak ozon üretim potansiyellerinin yüksek olması nedeniyle bu alanlarda kullanım oranlarının artmasında umut verici hale gelmiştir. Tuz konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve akımsal yoğunluk olmak üzere 5 parametre en iyi giderim oranını elde etmek için farklı değerlerde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en iyi giderim verimi pH 3 ve 30 dakikalık temas süresi sonucunda renk ve KOİ giderim oranları sırasıyla %99 ve %98 olarak bulunmuştur. Ancak asidik

ortamın oluşturulmasında pH ayarlamak için kullanılan kimyasalların maliyetinden kaçınmak amacıyla atıksuyun kendi doğal pH'ı (7,2) optimum pH değeri olarak seçilmiştir (Yonar ve Sivrioğlu 2016).

Christensen ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir çalışmada yeni nesil Sn/Sb/Ni elektrotlarının ozon üretimi işlemlerinde kararlı bir özelliğe sahip olduklarını ortaya koymuşlardır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan bir hücre sistemini kullanarak akış ve geri dönüşümlü sistemlerinde 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisine daldırılmış Ni/Sn-SnO₂ anotları ile elektrokimyasal olarak ozonun üretimini gerçekleştirmişlerdir. Optimum koşullar altında (500:8:3 mol oranında Sn:Sb:Ni, 2,7 voltaj (V) ve oda sıc. ve akışı) yaklaşık olarak %50 oranında akım verimi elde edilerek ozon üretimi yapılmıştır. Geri dönüşümlü ve akış sistemlerinde gerçekleştirilen bu çalışmadan elde edilen sonuçların karşılaştırılması elektrokimyasal hücre içerisine giren anolitte ozon oluşumunun engellendiği gözlenmiştir. Elektrik enerjisi maliyetinin minimum olması (18 kWh/kg) elektrokimyasal olarak ozon üretiminin en önemli avantajlarından biri olması göz önüne alınarak Soğuk Korona Deşarjı'nın gerçekleştirilmesinde tahmin edilen enerji maliyetleriyle olumlu bir şekilde karşılaştırılmaktadır.

Saitoh ve Shibayama (2016)'nın yaptığı bir çalışmada, sulu çözeltideki sefazolin, oksasilin, sefotaksim, nafilin ve penisilin G içeren β-laktam antibiyotiklerinin didodesildimetilamonyum bromür (DDAB)-mormorillonit (MT) organoklay kullanılarak giderimi araştırılmıştır. Antibiyotiklerin giderilmesi, eklenen organoklayın miktarı ve MT üzerine sorbe edilen DDAB miktarı arttıkça artmıştır. β-laktam antibiyotiklerinin bozulma oranı organoklay sorpsiyonunda belirli şekilde arttığı bulunmuştur. 25 °C oda sıcaklığı ve pH 7'de penisilin G (*m/z* =335) 2 saat içerisinde neredeyse tamamen (> %98) β-laktam halkası eksik olan hidrolize formu penisilin asidine (*m/z* = 353) indirgeniği bulunmuştur.

Li ve arkadaşları (2017) görünür ışık ışınması altında Ag₃PO₄/BiOBr kompozitleri (görünür ışık/Ag₃PO₄/BiOBr) ile sefazolin antibiyotiğinin bozunmasını araştırmışlardır. Katalizör dozu, CFZ başlangıç konsantrasyonu, pH ve bozunma süresi olmak üzere dört parametre ile CFZ'nin giderilmesi cevap yüzeyi metodolojisi ile birleştirilen Box-Behnken tasarımı kullanılarak incelenmiştir. Bu parametreler arasında pH en etkili

faktör olarak rol oynadı. CFZ'nin bozunmasından hem H^+ hem de OH^- sorumluydu. Optimum koşullar 0,75 g/L $Ag_3PO_4/BiOBr$ dozu, 15 mg/L CFZ başlangıç konsantrasyonu, pH 6,25 ve 30 dakikalık ışınlama süresi olarak belirlenmiştir. CFZ'in fotokatalitik bozunması için UV/ TiO_2 sisteminden üstün olan kullanılan görünür ışık/ $Ag_3PO_4/BiOBr$ sistemi ile 30 dakika içerisinde yaklaşık olarak % 95'lik bir bozulma elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Teorik Yaklaşım

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri çok yönlü, kolay, etkili, uygun maliyetli ve temiz bir teknoloji uygulayarak toksik organik bileşiklerin giderilmesinde ilgi çekici yöntemler olarak bilinmektedir (Hirose ve ark. 2005, Jara ve ark. 2007, Panizza ve Cerisola 2009).

Elektrokimyasal işlemlerde; bir elektrolit varlığında grafit, rutenyum (Ru) veya iridyum (Ir) oksitleri, titanyum dioksit (TiO_2), titanyum (Ti)-bazlı alaşımlar ve bor katkılı elmas (BDD) gibi anotlar üzerinde oksidasyon işlemi gerçekleşir.

Elektrokimyasal yöntemler ile atıksu içerisindeki organik kirleticiler doğrudan ve dolaylı olarak giderilebilmektedir (Pletcher ve Walsh 1990, Rajeshwar ve Ibanez 1997, Brillas ve ark. 2003, Martinez-Huitle ve Brillas 2009, Panizza ve Cerisola 2009). Organik kirletici maddeler, elektrokimyasal olarak doğrudan oksidasyon ile okside edilir. Burada organik kirleticiler önce anot yüzeyinde adsorbe edilir ve sonra oksijen oluşmadan önce anodik elektron değişimi yoluyla okside edilir (Panizza ve Cerisola 2009). Bunun yanı sıra, atıksu içerisinde Fe (III), Mn (III), Ag (II), Ce (IV) vb. metalik redoks çiftleri veya hidrojen peroksit (H_2O_2), perkarbonat, persülfat, ozon (O_3), perfosfat ve klorlu türler vb. güçlü oksidanlar gibi elektroaktif türlerin varlığında organik kirleticilerin parçalanması, organik kirleticiler ve elektrot arasında elektron transferi ile gerçekleşebilmektedir. Bu tür reaksiyon dolaylı oksidasyon olarak sınıflandırılır (Chiang ve ark. 1995, Panizza ve Cerisola 2009).

Bu elektrokimyasal yöntemlerin seçilmesi, deney koşullarına, elektrot olarak kullanılan malzemenin yapısına ve doğasına, ve elektrolit malzemenin kompozisyonuna bağlı olarak gerçekleştirilir. Genellikle, elektrotun kirlenmesini önlemek amacıyla bu tip bir sistem kullanılmaktadır.

Doğrudan oksidasyon yönteminin etkinliği, anot olarak kullanılan malzemenin elektrot katalitik aktivitesine, bileşiklerin uygulanan akım ve anot malzemesinin aktif bölgesine doğru difüzyon hızlarına bağlıdır. Ayrıca anot üzerinde tepkimeye girmeyen oksidasyon

reaksiyonları, reaksiyon kinetiği üzerinde sınırlayıcı etki göstermesi nedeniyle yavaştır (Pletcher ve Walsh 1990, Rajeshwar ve Ibanez 1997, Saracco ve ark. 2000, Jara ve ark. 2007, Panizza ve Cerisola 2009, Martinez-Huitle ve Brillas 2009). Elektrokimyasal oksidasyonun esas problemi, sabit olan anodik potansiyelde elektrot malzemesinin katalitik aktivitesinde görülen azalma olduğu yazarlar tarafından bildirilmiştir (Panizza ve Cerisola 2009). Dolaylı oksidasyon yönteminin etkinliği ise, çözelti içerisindeki ikincil oksidanların difüzyon hızı, pH ve sıcaklığa son derece bağlıdır (Saracco ve ark. 2000, Jara ve ark. 2007). Elektrot malzemesinin kirlenmesini, ve elektron değişiminin anot yüzeyi ve organik kirleticiler arasında doğrudan gerçekleşmesini önlemesi kullanılması bakımından tercih nedenlerinden biridir. Bu elektroliz yönteminde, üretilen güçlü reaktifler ile organik kirleticiler oksitlenir. Anodik olarak üretilen bu güçlü reaktifler sayesinde atık suların arıtılmasında kullanımını yaygınlaştırmaktadır (Martinez-Huitle ve Brillas 2009, Panizza ve Cerisola 2009).

Birçok yazarın en iyi bilgilerine göre, elektrokimyasal oksidasyon yönteminin antibiyotikler üzerine uygulanabilirliği hakkında sadece iki makale yazılmıştır. Hirose ve arkadaşları (2005), bleomisin (glikopeptitler), epirubisin (antrasiklin) ve mitomisin C antibiyotikleri üzerinde çalışmışlar ve bunun sonucunda epirubisin antibiyotiğinin en fazla giderildiği gözlenmiştir. Diğer çalışmada ise, ofloksazin (kinolon) ve linkomisin (linkozamid) antibiyotiklerinin bozunumu incelenmiş ve ilk bileşik tamamen giderilirken (>%99) diğerinin okside olmasının zor olduğu gözlenmiştir (Jara ve ark. 2007).

Bu tür işlemler, hem antibiyotik hem de KOİ içeren yüksek konsantrasyonlu toksik atık suların arıtılmasında uygun olduğu görülmektedir.

3.2. Kimyasallar, Solventler ve Çözeltiler

2,5 cm x 2,5 cm boyutunda kesilen titanyum örgü ve titanyum telleri (3Ti7-077FA mesh, Dexmet, USA) esas malzeme olarak kullanılmıştır. 5 cm x 5 cm ebatlarında plaklanmış bir titanyum elektrot (NRK Electrochem) sağlanarak katot olarak kullanılmıştır (DuPont Corp., USA). Potasyum klorür (KCl), sodyum klorür (NaCl), kalay (IV) klorid pentahidrat (SnCl₄.5H₂O), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit

(H₂SO₄),sodyum hidroksit (NaOH), formik asit (CH₂O₂), metanol (CH₃OH), oksalik asit (C₂H₂O₄), etanol (C₂H₅OH) Merck tarafından sağlanmıştır. Nikel oksit (NiO) ve antimon trioksit (Sb₂O₃) sırasıyla Emsure ve Alfa Aeser'den sağlanmıştır. Kullanılan bu kimyasallar herhangi bir ekstra arıtma olmadan doğrudan kullanılmıştır. Millipore Milli-Q (18MΩ cm) ile ultra saf su sağlanarak kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Sefazolin antibiyotiği Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Sentetik antibiyotik çözeltisi (CFZ), 20-25 °C oda sıcaklığında hazırlanmıştır ve tüm deneyleri gerçekleştirmek için kullanılmıştır. pH ölçümlerinde Cyber Scan 500 pH metre (Eutech enstrümanları) kullanılmıştır. Güç kaynağı olarak DC-Güç Kaynağı kullanılmıştır.

3.3. Analitik Yöntemler

Analitik çalışmalarda yapılan KOİ ölçümleri, standart metotlara dayandırılarak kapalı reflüks yöntemi, titrimetrik yöntem (Anonim 1998) ile gerçekleştirilmiştir. TOK analizörü (TOK-L, Shimadzu, Kyoto, Japonya) kullanılarak TOK (toplam organik karbon) analizi gerçekleştirilmiştir.

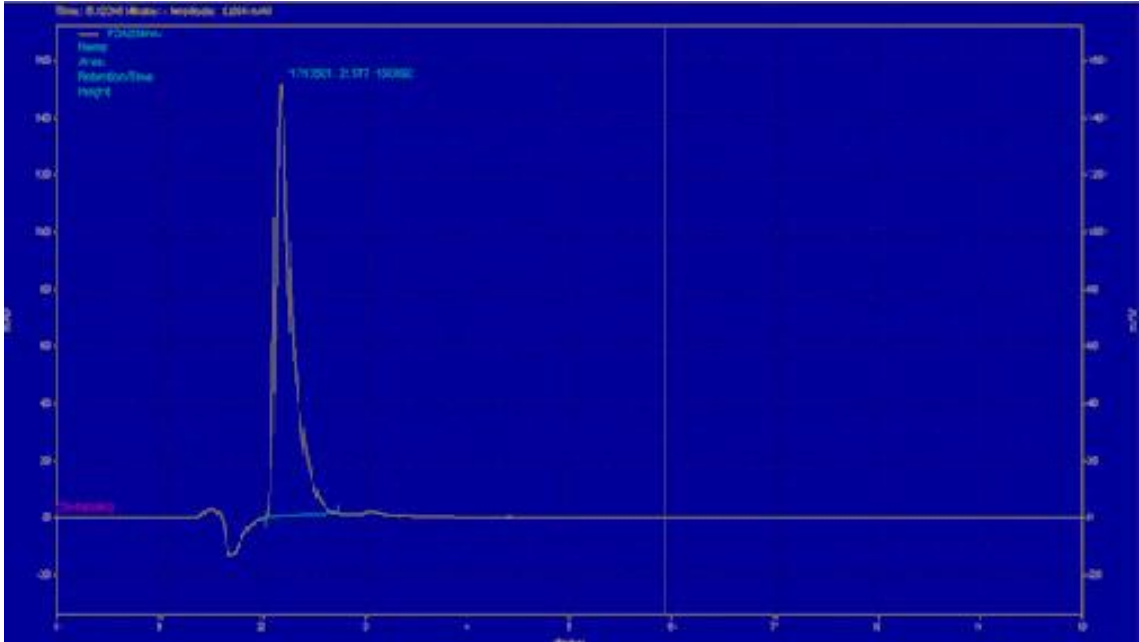
Yüksek molekül ağırlığına sahip antibiyotiklerin bir çoğu, uçucu olmayan madde özelliğine sahiptir ve bu nedenle bunların analiz edilebilmesinde sıvı kromatografisinin (LC) gaz kromatografisine (GC) göre daha elverişli hale getirilme eğilimindedir (Choi ve ark. 2007). Yapılan birçok araştırmada, antibiyotik kalıntılarının analiz edilmesi ultraviyole (UV) ve floresans absorbanlarının da dahil olduğu sıvı kromatografisi (LC) ile gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Jen ve ark. 1998, Golet ve ark. 2002b, Choi ve ark. 2007, Li ve ark. 2007, Peng ve ark. 2008, Esponda ve ark. 2009).

Deneysel çalışmada CFZ konsantrasyonu, diyot dizisi, dördüncül pompa, mikro-vakum özellikli gaz giderici (Agilent 1100 Serisi) ve 270 ve 254 nm dalga boylarında PDA (çoklu dalga boyu dedektörü) dedektörü (Thermo-Scientific, Massachusetts, USA) olan ultra performanslı sıvı kromatografisi (UPLC) ile tayin edilmiştir. Chemstation yazılımıyla elde edilen veriler kaydedilmiştir. 50 x 2,1 mm; 1,9 mm ebatlarında olan C18, Hypersil GOLD (Thermo-scientific, Massachusetts, USA) kolonu ile çalışmalar yapıldı ve 35°C derece kolon sıcaklığına ayarlandı. [[MeOH: H₂O]: 40:60 (h/h)]

oranındaki metanol, %0,1'lik formik asit ve ultra-saf su ile mobil faz çözeltisi hazırlandı. Akış hızı olarak 0,2 mL/dakika'da çalışıldı.

3.4. Sentetik Atıksu Çözeltisi

Sentetik atıksu çözeltisi, 1000 mL hacmindeki ultra-saf su içerisinde 0,05 g CFZ antibiyotiği çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti, bir gün boyunca (24 saat) soğuk ve karanlık bir yerde ± 4 saklanmıştır. Oda sıcaklığı 23-24°C aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksu çözeltisinin kromatogramı Şekil 3.1'de verilmiştir.

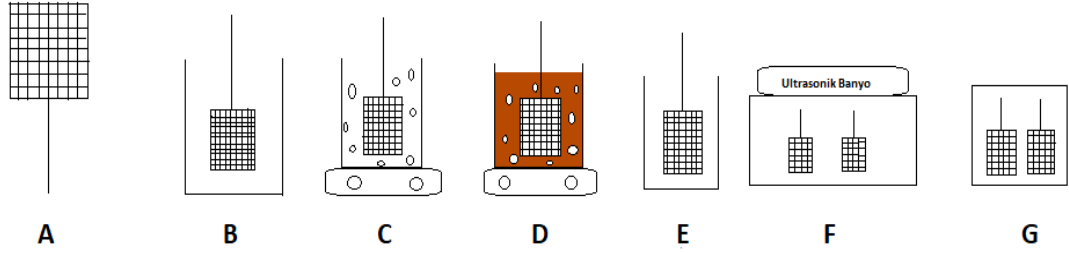


Şekil 3.1. Sentetik atıksu çözeltisinin kromatogramı

3.5. Anotların Hazırlanması ve Temizlenmesi

2,5 cm x 2,5 cm boyutlarında kesilen titanyum teller ve titanyum örgüleri kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları hazırlanmaya başlanmıştır. Punto kaynak makinesi kullanılarak titanyum tellerinin titanyum örgüleri üzerinde tam ortasına puntolama işlemi yapılır. Üzerindeki yağ vb. safsızlıkların giderilmesi amacıyla kaplama işlemi gerçekleştirilmeden önce kaynayan %10 oranında oksalik asit içerisinde 30-40 dakika

arasında bekletilir. Temizleme işlemi Şekil 3.2’de gösterildiği gibi 3 defa 10 dakikalık süre boyunca ultrasonik banyo (S 80 H Elmasonic) içerisinde tutularak gerçekleştirildi ve daha önce 103°C sıcaklığına ayarlanan etüvde (Binder E 115) kurutularak kaplama işlemine hazır haline getirildiler.



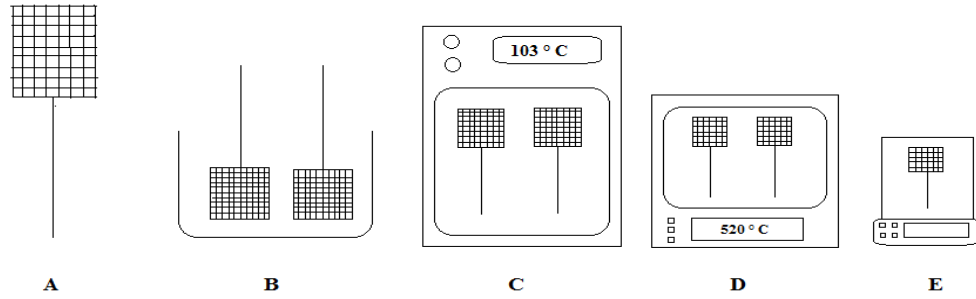
- a. Titanyum Örgü,
- b. Titanyum örgünün oksalik asite koyulması
- c. Titanyum örgülerin oksalik asitte kaynatılması
- d. Oksalik asitte kaynatılan titanyum örgülerin 30 dakika sonraki hali
- e. Titanyum örgülerin ultra saf su da temizlenmesi
- f. Titanyum örgülerin ultrasonik banyoda temizlenmesi
- g. Titanyum örgülerin kurutulması

Şekil 3.2. Titanyum örgünün hazırlanması ve kaplanmasının şematik gösterimi

3.6. Anotların Katalist Kaplaması

Kaplama işlemi için belirli bir molar oranında (500:8:2) Sn/Sb/Ni piroliz solüsyonu Hong Kong üniversitesinin belirlemiş olduğu reçeteye göre hazırlanmıştır. Solüsyonun hazırlanması için 0,585 gr Sb_2O_3 , 28,2 gr $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, ve 0,04 gr NiO miktarlarında tartılarak 100 mL hacminde etanol içerisinde ultrasonik banyoda çözülmesi sağlanmıştır. 500:8:2 oranında hazırlanan piroliz solüsyonu içerisine titanyum örgüler daldırılarak 2 dakika boyunca bekletildiler. Solüsyondan çıkarılan örgüler 103°C’ye ısıtılmış etüv içerisinde 15 dakika boyunca inkübe edildi ve sonra 520°C’ye önceden ısıtılmış bir fırında (Mikrotek Dental MFX-1005) 15 dakika bekletildiler. Kaplama işleminde, titanyum örgüler yalnızca birinci döngüde fırın içerisine 20 dakika konuldu.

20 defa tekrarlanan kaplama işleminin son döngüsünde 520°C fırının sıcaklığı ayarlandı. 75 dakika fırın içerisinde tutulan titanyum örgülerin anot olarak kullanımı için hazırlanmıştır (Wang ve ark. 2005, Christensen ve ark. 2013). Şekil 3.3’de titanyum örgülerin dip kaplama metoduyla hazırlanması şematize edilmiştir. 5 cm x 5 cm boyutlarında platinize edilmiş titanyum elektrotları (NRK Electrochem) katot olarak kullanılmıştır (DuPont Corp., ABD).



- Titanyum örgü piroliz solüsyonuna daldırılır ve 2 dakika muamele edilir
- Titanyum örgünü kurutulur
- Titanyum örgülerin 15 dakika boyunca etüvde muamele görür.
- Titanyum örgülerin 15 dakika boyunca fırında muamele görür.
- Titanyum örgüler tartılır.

Şekil 3.3. Anotların katalist kaplama prosedürünün şematik gösterimi

3.7. Kullanılan Ekipmanlar

Yapılan deneysel çalışmalarda Şekil 3.4’de gösterilen DC (doğru akım) güç kaynağı olarak Extech kullanıldı.



Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı
Kullanılan pH metre ve terazi Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan pH metre



Şekil 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan terazi

Puntolama işleminde kullanılan punto kaynak makinası Şekil 3.7’de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Deneysel çalışmalarda kullanılan punto kaynak makinası

Şekil 3.8’de deneysel çalışmalarda anotların hazırlanması, temizlenmesi ve kaplanması işlemlerinde kullanılan ultrasonik banyo gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo

Şekil 3.9' da elektrokimyasal oksidasyon prosesi esnasında alınan numunelerde kalıntı CFZ konsantrasyonunun tayin edilmesinde kullanılan UPLC cihazı gösterilmiştir.



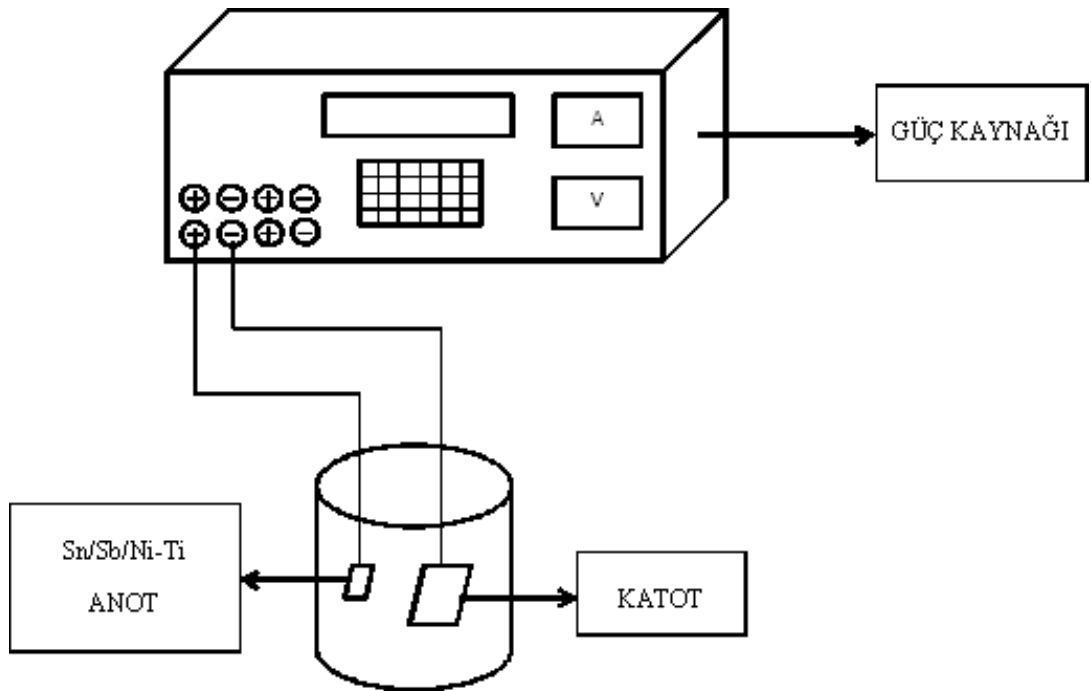
Şekil 3.9. UPLC cihazı

3.8. Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle KOİ, TOK, ve CFZ Giderimi ve Analitik Ölçümler

Şekil 3.10'da elektrokimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak KOİ, TOK, ve CFZ giderilmesinde kullanılan deney düzeneği şematik olarak gösterilmektedir. Bu deney düzeneği; anot, katot, elektrolit ve doğru akım güç kaynağından oluşmaktadır.

Şekil 3.10'da şematizile edilen giderim çalışmaları, 5 cm x 5 cm boyutlarında platinize edilmiş katot ve 2,5 cm x 2,5 cm ebatlarındaki anot düzeneğinin hazırlanan sentetik antibiyotik atıksu çözeltisinin içerisine direkt olarak daldırılması ile yapılmıştır. Optimum koşulların belirlenmesinde sırasıyla; tuz konsantrasyonu ve tipi (NaCl: 1000-2500 mg/L; Na₂SO₄: 1000-2500 mg/L; KCl: 250-1500 mg/L), pH (3-9) ve akımsal yoğunluk (10-50 mA/cm²) belirlenmiştir. Yapılan çalışma sırasında tüm bu parametreler için 0, 5, 15, 30, 60, ve 90'ncü dakikalarda her birinden belirli bir miktarda numune alınarak izlenmiştir.

Hazırlanan 50 mg/L CFZ sentetik atıksu çözeltisinden 250 mL alınarak beherin içine konular ve anot ve katot beherin içerisine daldırılarak elektrokimyasal olarak arıtma işlemi yapılmıştır. Oksidasyon esnasında tüplere alınan numuneler standart yöntemlere göre KOİ ve TOK kirleticilerinin giderimi izlenmiştir. TOK analizörü kullanılarak TOK analizi yapılmıştır (TOK-L, Shimadzu, Kyoto, Japonya). CFZ kalıntı konsantrasyonlarının belirlenmesi için UPLC kullanılarak ölçülmüştür.



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

3.9. Tuz Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi

Yapılan çalışmalarda NaCl, Na₂SO₄ ve KCl olmak üzere üç farklı tuz tipi ve onların farklı konsantrasyonları denenerek elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle yapılan arıtım üzerindeki etkisi sabit pH ve akımsal yoğunlukta değerlendirilmiş ve aralarından optimum tuz türü ve konsantrasyonu belirlenmiştir. NaCl: 1000-2500 mg/L; Na₂SO₄: 1000-2500 mg/L; KCl: 250-1500 mg/L aralıklarında tuz miktarları denenmiştir.

3.10. pH'ın Etkisi

Optimum pH, sabit tuz miktarı ve akımsal yoğunlukta belirlenmiştir. Farklı pH aralıklarının (3-9) elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle yapılan arıtım üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

3.11. Akımsal Yoğunluğun Etkisi

10, 25, 50 ve 75 mA/cm² olmak üzere dört farklı akımsal yoğunluk değerleri denenerek arıtım üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. İhtiyaç duyulan enerji maliyetinin hesaplanmasında akımsal yoğunluk kullanılmaktadır. Sabit tuz ve pH değerlerinde optimum akımsal yoğunluk belirlenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalarda, sentetik atıksu olarak 50 mg/L CFZ içeren çözelti kullanılmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi üzerinde tuz türü ve konsantrasyonu, pH ve akımsal yoğunluğun etkileri test edilmiştir. Kontrol parametreleri olarak KOİ, TOK, ve kalıntı CFZ giderimi baz alınarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. TOK ve kalıntı CFZ konsantrasyonu kısa bir süre sonrasında benzer trendler göstermiştir. Ancak elde edilen sonuçlara göre, KOİ grafikleri TOK ve kalıntı CFZ konsantrasyon değerlerine nazaran daha iyi ve net sonuçlar göstermiştir. Gözlemlenen sonuçlara göre, sentetik atık sularından CFZ'nin elektrokimyasal arıtımında prosesin çalışacağı en iyi koşulları belirlemek ve arıtım sırasında ve/veya sonrasında oluşabilecek yan ürün/kalıntı maddelerini tamamen gidermek için KOİ bu çalışmada esas parametre olarak belirlenmiştir.

Bununla birlikte, her bir tuz tipi ve konsantrasyonu (NaCl, Na₂SO₄, KCl), pH (3-9) ve akım yoğunluğu (10-50 mA/cm²) parametreleri için daha kesin ve net sonuçlar belirtmek üzere birinci dereceden kinetik katsayısı k_d değerleri hesaplanarak sonuçlar desteklenmiştir.

4.1. Elektrolit Olarak Çeşitli Tuz Türleri ile Yapılan Çalışmalar

Deneysel çalışmada, KOİ, TOK, ve CFZ konsantrasyonunun elektrokimyasal olarak giderimi için elektrolit olarak üç farklı tuz türü ve konsantrasyonu test edilmiştir (NaCl: 1000-2500 mg/L; Na₂SO₄: 1000-2500 mg/L; KCl: 250-1500 mg/L). Bununla birlikte, diğer belirlenen kontrol parametreleri ile etkileri değerlendirilerek giderim için en uygun optimum koşullar belirlenmiştir. Birinci dereceden kinetik katsayısı k_d değeri hesaplanarak elde edilen tüm sonuçlar desteklenmiştir.

Bu çalışmada, daha kısa sürede %100 giderim verimi sağlaması ve diğer tuz türlerine göre daha az miktarda yüksek giderim verimi sağlayan KCl tuzu optimum tuz olarak seçilmiştir. Aynı zamanda, kısa arıtım süresi anot ömrünün uzamasını sağlaması ve böylece arıtım maliyetinin azalmasını sağlaması bu tuzun diğer avantajlarından biridir.

4.1.1. NaCl tuz ilavesinin elektrokimyasal arıtıma etkisi

Suyun iletkenliğinin arttırılmasında aktif rol alan tuz ilavesi, elektrokimyasal oksidasyon proseslerinin giderim verimlerinin üzerinde de en etkili parametrelerden biri haline gelmiştir (Wang ve ark. 2005, Christensen ve ark. 2013, Parsa ve ark. 2014, Basiriparsa ve ark. 2014, Pillai ve Gupta 2016). Bu yeni nesil ve kararlı Ti katkılı Sn/Sb/Ni anotları, yüksek miktarda ozon üretimini sağlayan anotlar olarak bilinmektedir (Correa-Lozano 1997, Wang ve ark. 2005, Abbasi ve ark. 2012, Christensen ve ark. 2013). Ancak, tuzluluk miktarının yüksek olması, hipoklorit asit ve klor gazı gibi önemli oksidantların oluşmasına neden olmaktadır (Pillai ve Gupta 2016). Ayrıca, çevresel problemlerin oluşmasına ve prosesin işletim maliyetinin artmasına neden olabilmektedir.

Yapılan çalışmalarda, sentetik atıksu olarak CFZ içeren numune kullanılarak 1000-2500 mg/L aralığında, sabit pH 7,2 ve $I= 50 \text{ mA/cm}^2$ de NaCl tuzunun KOİ, TOK, ve CFZ giderimi üzerindeki etkisi Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak test edilmiştir. KOİ giderimi, tuz ilavesi ile birlikte net bir şekilde arttığı ve aynı zamanda tuz miktarının arttırılmasının giderim verimi üzerinde olumlu sonuçlar verdiği Şekil 4.1'de görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.1'de görüldüğü üzere tam giderimin daha kısa sürede gerçekleşmesi için yüksek miktarlarda tuz ilavesi ile sağlanmaktadır.

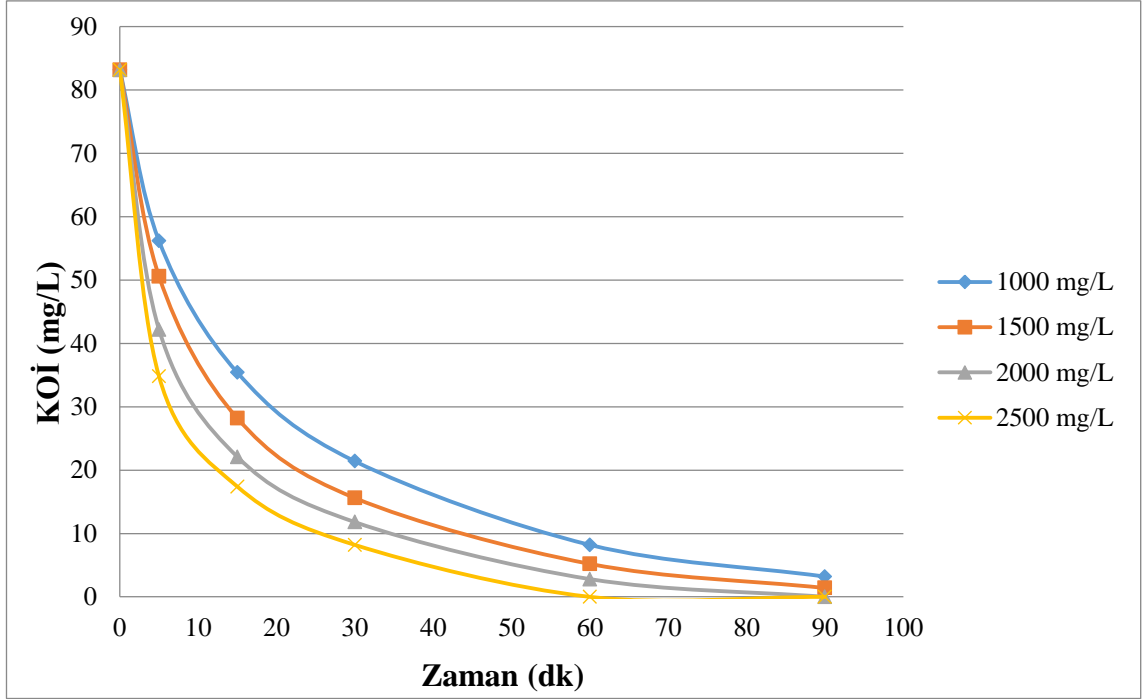
Tekstil atıksularından Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak KOİ ve renk giderimi için yapılan bir çalışmada, optimum koşullar altında 1 g/L NaCl eklenmesinin giderim veriminin artmasında olumlu sonuçlar verdiği gösterilmektedir (Yonar ve Sivrioğlu 2016). Atıksudaki organik yükün anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak yüksek akım yoğunluklarında ve destekleyici elektrolit olarak NaCl ve Na₂SO₄ eklenerek mineralizasyonun arttırılarak organik yükün tamamen karbondioksit (CO₂) dönüşmesini sağlamaktadır. Ayrıca elektrolit eklenmesi atıksuyun iletkenliğini arttırarak hücre potansiyelini azaltır ve bu nedenle enerji tüketimini azaltmaktadır (Candia-Onfray ve ark. 2018).

Torres-Palma ve arkadaşlarının (2015) Ti-IrO₂ anotlarını kullanarak anodik oksidasyon ile atıksudan oksasilin (OXA) giderim çalışmalarında destekleyici elektrolit olarak

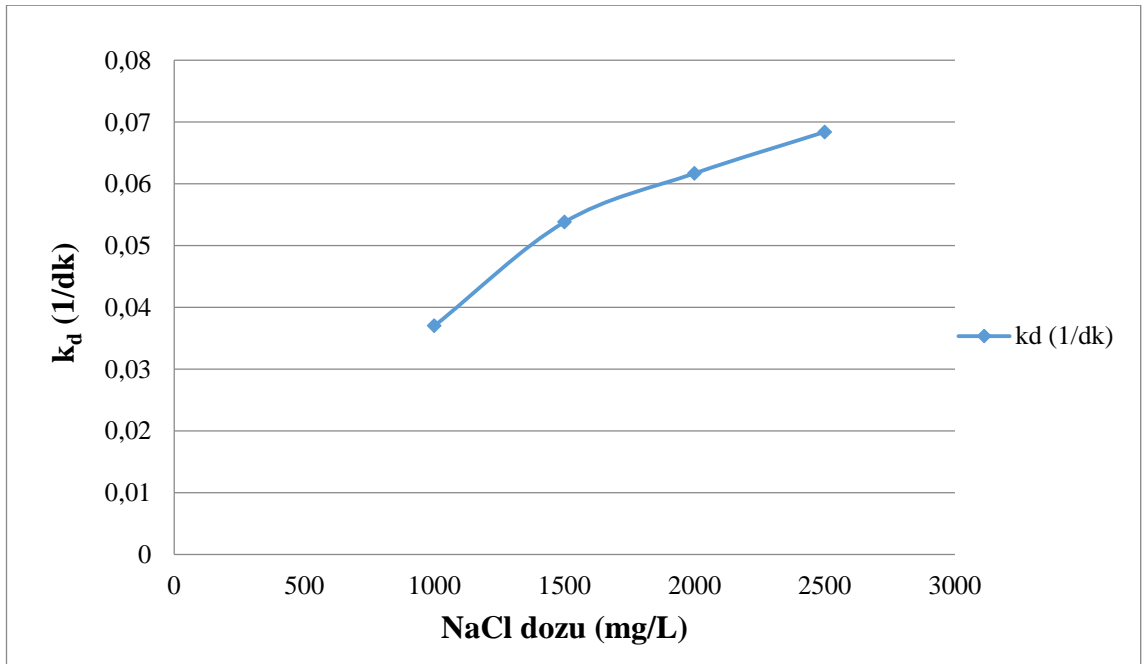
NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄, veya NaNO₃ kullanılmıştır. En iyi destekleyici elektrolit olarak NaCl konsantrasyonunun artırılması klorlanmış oksidatif türlerin (OCl⁻ ve özellikle HOCl) oluşmasıyla giderim veriminin olumlu yönde etkilendiğini belirtmiştir. Ayrıca klorür iyonlarının varlığında, sistem kısa süre içerisinde ve düşük enerji tüketimiyle kirletici giderimi sağlanmıştır ve antimikrobiyal etkisi olmayan biyobozunur substratlara dönüştürülmüştür.

Salazar ve arkadaşlarının (2018) BDD elektrodu kullanarak anodik oksidasyon ile şaraphane atık suyunun arıtılması ile ilgili yaptığı bir çalışmada, elektroliz sırasında farklı akımsal yoğunluk değerleri ve destek elektrolit olarak NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarının ilavesinin etkilerini test etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, destek elektrolit eklenmediğinde %63,6 oranında KOİ azalırken, Na₂SO₄ ve NaCl eklendikten ve daha yüksek akımsal yoğunluklar uygulandıktan sonra neredeyse toplam mineralizasyon ve dezenfeksiyona ulaşmışlardır. Yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve klorür varlığı, çözelti içerisindeki organik bileşiklerle reaksiyona giren klorin türleri ve hidroksil radikalleri gibi oksidantların üretimini kolaylaştırır. Ayrıca, endüstriyel atık suların elektrokimyasal arıtımında destekleyici elektrolit eklenmesi iletkenliğin artmasını ve hücre potansiyelinin azalmasını sağlar ve bu nedenle anodik oksidasyon (AO) işleminin enerji tüketimini azaltır.

Elektrokimyasal işlemlerde, tuz miktarının yüksek miktarda olması suyun iletkenliğini artırarak enerji tüketimini ve hücre potansiyelini düşürür. Fakat eklenen tuzun geri kazanımının sağlanması, çevresel problemlere neden olması ve prosesin işletim maliyetinin arttırması göz önünde bulundurulmalıdır. Sabit pH ve akımsal yoğunluk değerlerinde tuz miktarının arttırılması KOİ giderim veriminin önemli ölçüde artmasını sağlamıştır. 1000-2500 mg/L aralığında NaCl tuzunun KOİ giderim verimi üzerinde etkisi test edilerek, sabit pH 7,2 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunluğunda KOİ'nin tamamen giderimi için 2500 mg/L NaCl'nin aksine 2000 mg/L NaCl tuzu ile deneysel çalışmalara devam edilebilir. Ancak KOİ gideriminin uzun sürede sağlanması ve tuz miktarının yüksek olması nedeniyle bu çalışmada optimum tuz olarak seçilmemiştir.



Şekil 4.1. NaCl tuz konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 I= 50 mA/cm²)



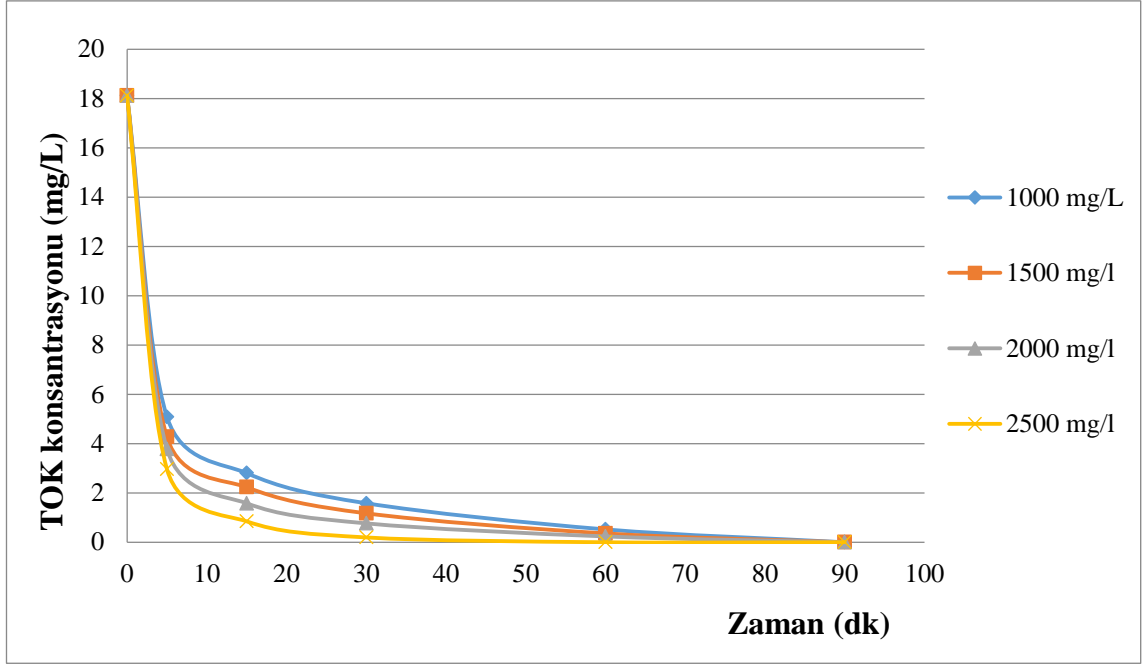
Şekil 4.2. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde NaCl konsantrasyonunun optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin NaCl konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.2’de gösterilen birinci dereceden kinetik katsayısı k_d grafiği, KOİ grafiğinde belirtilen sonuçları desteklediği görölmektedir. Giderim verimi, NaCl tuzunun eklenmesi ile önemli ölçüde arttığı k_d katsayıları ile desteklenmektedir. NaCl tuzu konsantrasyonuna bağlı olarak değişen k_d verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

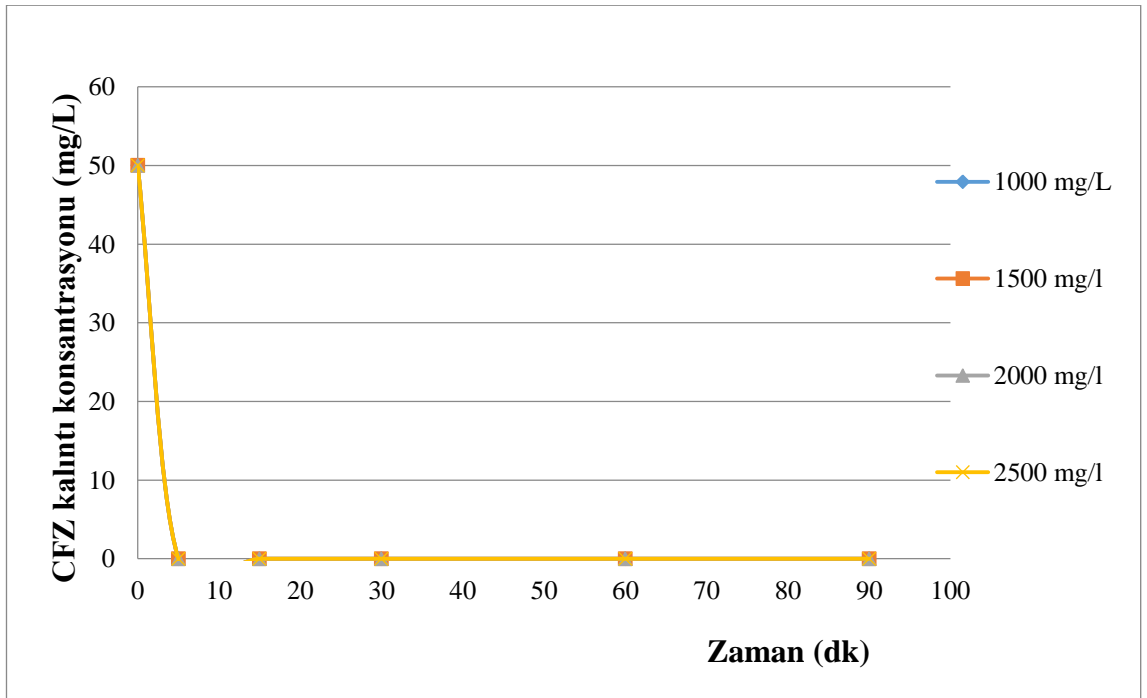
Çizelge 4.1. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan NaCl dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri (pH 7,2 ve $I=50 \text{ mA/cm}^2$)

NaCl dozu (mg/L)	k_d (1/dk)	R^2
1000	0,037	0,9622
1500	0,0538	0,9775
2000	0,0617	0,9763
2500	0,0684	0,9818

Şekil 4.4’te gösterildiği gibi CFZ etken maddenin tamamen giderimi için 15 dakikanın yeterli olduğu UPLC sonuçları ile desteklendiği görölmüştür. Ancak 90 dakika oksidasyon işlemi sonucunda TOK’un %100 mineralizasyonunun gerçekleştiği Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. NaCl tuz konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve I=50 mA/cm²)



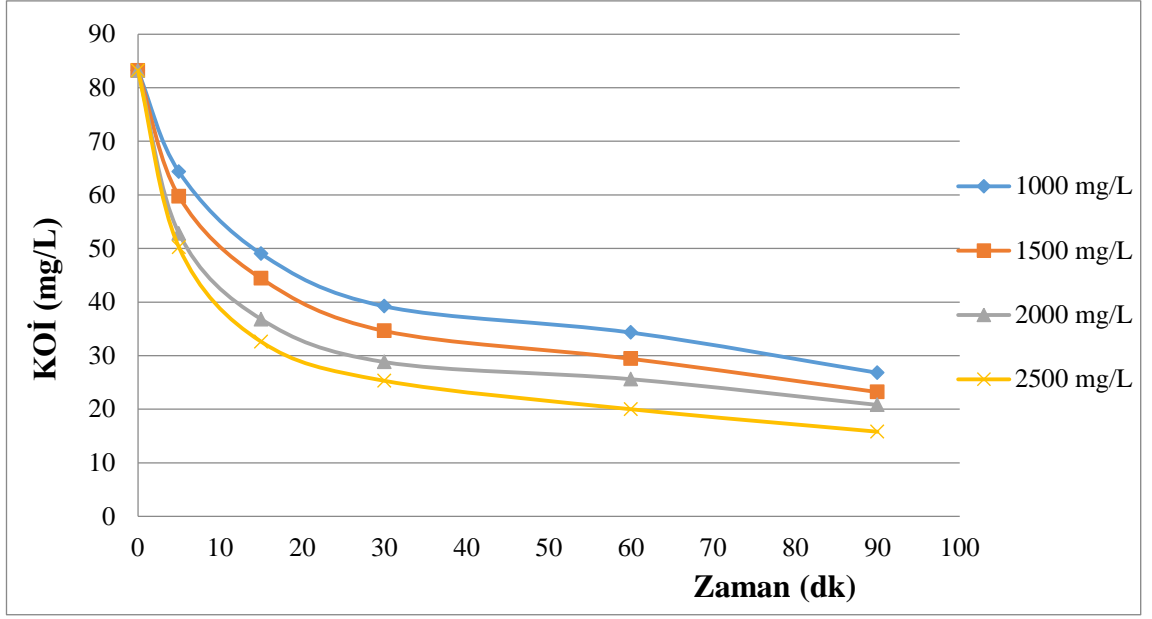
Şekil 4.4. NaCl tuz konsantrasyonunun CFZ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve I=50 mA/cm²)

4.1.2. Na₂SO₄ tuz ilavesinin elektrokimyasal arıtıma etkisi

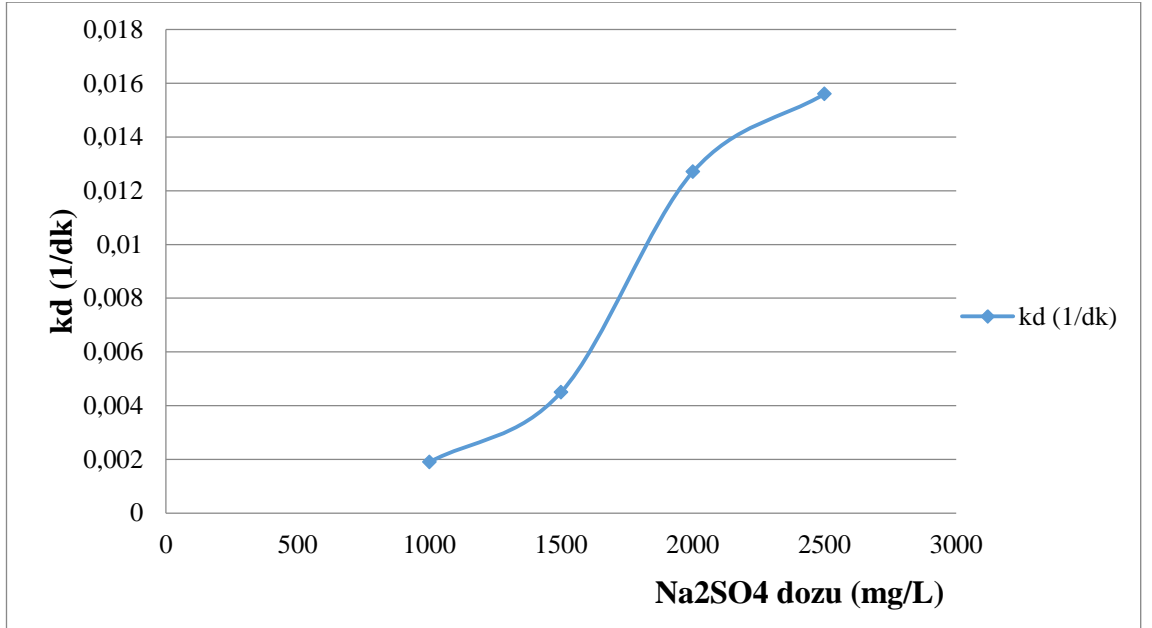
Elektrokimyasal oksidasyon prosesinin üzerinde farklı tuz tiplerinin etkilerini belirlemek için NaCl tuzuna ek olarak Na₂SO₄ tuzu ile giderim çalışmaları test edilmiştir. Giderim çalışmaları için 1000-2500 mg/L konsantrasyon aralığında Na₂SO₄ tuzu denenmiştir. Literatür araştırma çalışmaları sonunda elektrokimyasal oksidasyon proseslerinde Na₂SO₄ tuzunun kullanımının çok sınırlı olduğu görülmüştür. Yapılan bu deneysel çalışmada Na₂SO₄ tuzunun istenilen şekilde verimli olmadığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, NaCl tuzu ile sürdürülen elektrokimyasal arıtım çalışmalarına benzer bir çalışma prosedürü ile Na₂SO₄ tuzunun farklı konsantrasyonlardaki etkisi sabit pH 7,2 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta çalışmalar test edilmiştir. 1000-2500 mg/L konsantrasyon aralığında Na₂SO₄ tuzu ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Na₂SO₄ tuz ilavesinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi Şekil 4.5'te görülmektedir.

Elektrokimyasal oksidasyon işleminde 90'nci dakikada KOİ giderim verimliliği 1000 ve 1500 mg/L Na₂SO₄ tuzu için sırasıyla %68 ve %72 olarak hesaplanmıştır. 2000 ve 2500 mg/L Na₂SO₄ tuzunda 90'nci dakikadaki giderim verimleri sırasıyla %75 ve %81 olarak hesaplanmıştır. KOİ'nin %100 giderimi için yüksek miktarda tuz gereksinimi olduğu Şekil 4.5'te görülmektedir. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2'de Na₂SO₄ tuz konsantrasyonundan elde edilen birinci-dereceden kinetik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.5. Na_2SO_4 tuz konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 I= 50 mA/cm^2)

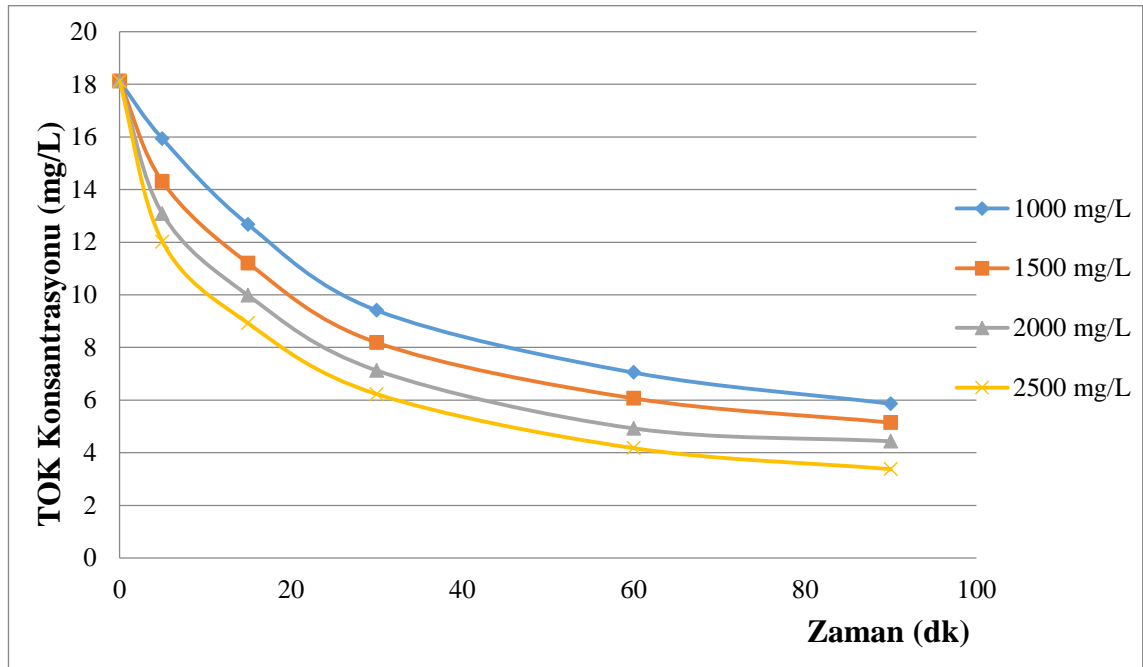


Şekil 4.6. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde Na_2SO_4 konsantrasyonunun optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin Na_2SO_4 konsantrasyonu ile değişimi

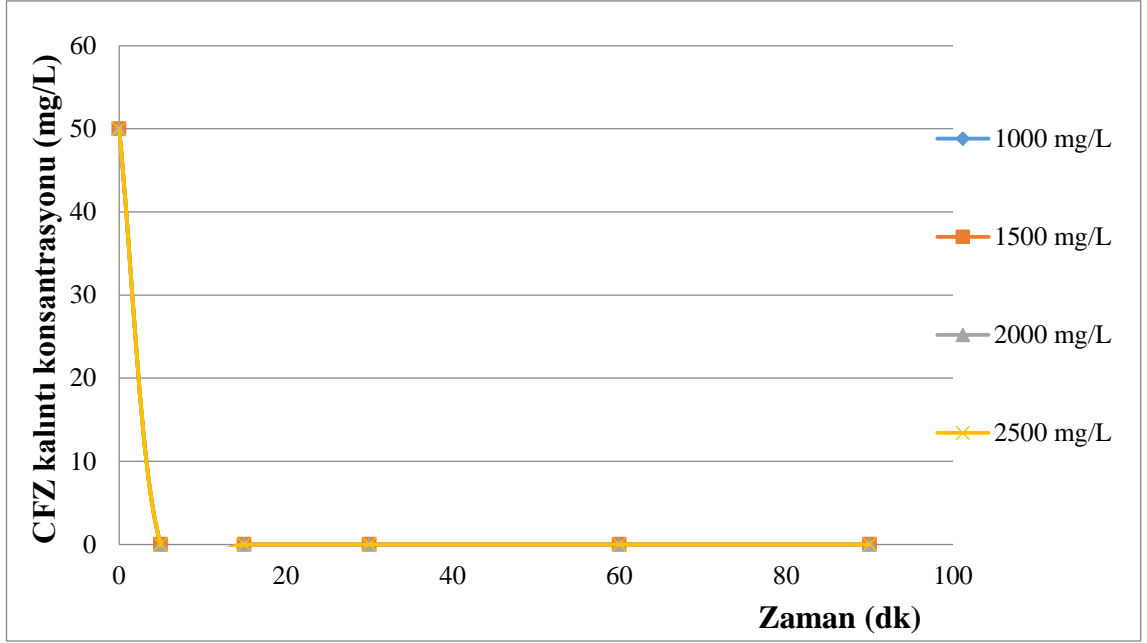
Çizelge 4.2. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan Na₂SO₄ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri (pH 7,2 ve I=50 mA/cm²)

Na ₂ SO ₄ dozu (mg/L)	k _d (1/dk)	R ²
1000	0,0019	0,9014
1500	0,0045	0,9058
2000	0,0127	0,9081
2500	0,0156	0,9199

Şekil 4.7’de gösterildiği üzere TOK değerleri KOİ giderim verimlerine yakın sonuçlar gözlemlenmiştir. Ancak 1000-2500 mg/L Na₂SO₄ tuz konsantrasyonlarında 5 dakikalık arıtma sonrasında tam mineralizasyon gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.8). Bu sonuçlara göre, Na₂SO₄ tuzu CFZ’nin giderimi üzerinde etkili bir elektrolit olduğunu ancak oksidasyon işleminden sonra oluşan yan ürünlerin gideriminde yeterli olmaması nedeniyle optimum tuz olarak seçilmemiştir.



Şekil 4.7. Na₂SO₄ tuz konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve I=50 mA/cm²)



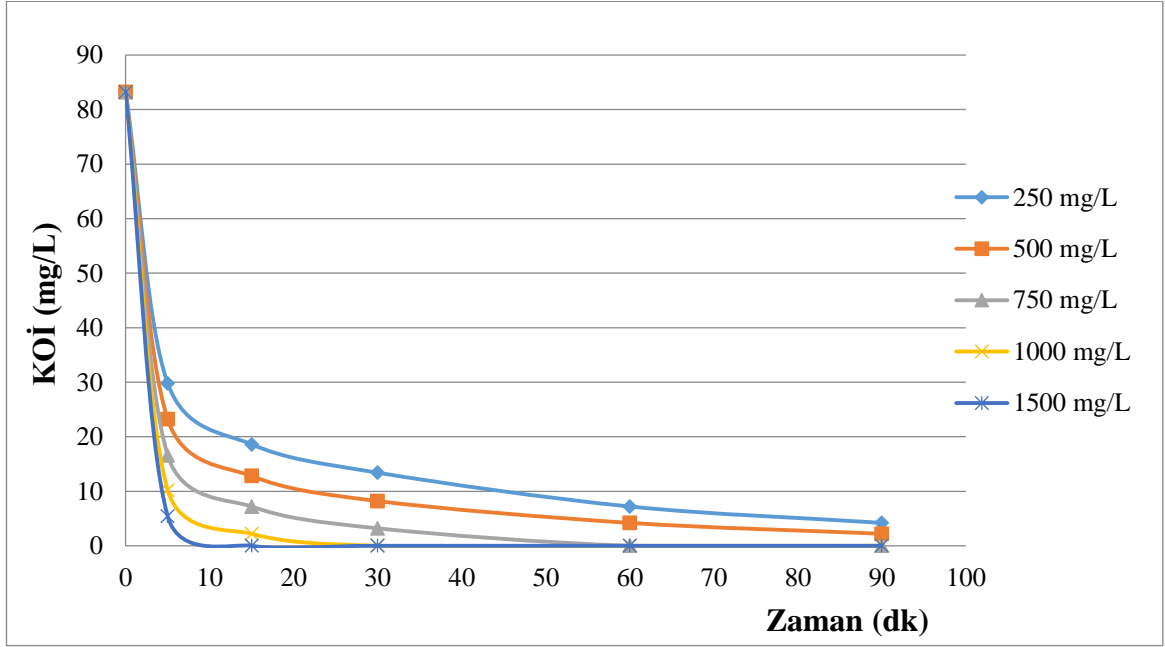
Şekil 4.8. Na₂SO₄ tuz konsantrasyonunun CFZ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve I=50 mA/cm²)

4.1.3. KCl tuz ilavesinin elektrokimyasal arıtıma etkisi

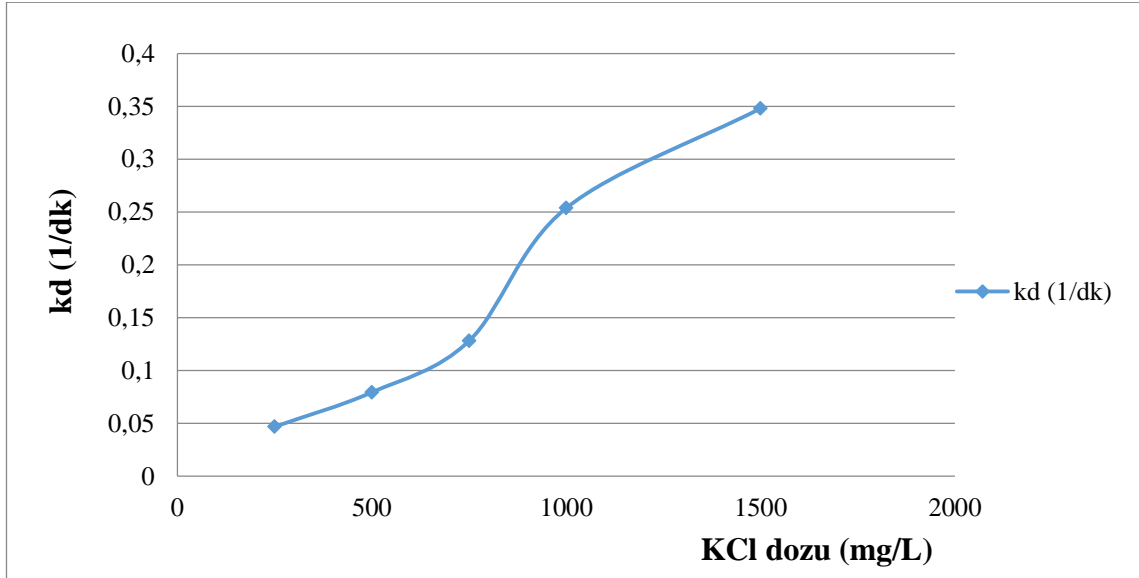
Yapılan bu çalışmada, 250-1000 mg/L arası konsantrasyonlarda KCl tuzunun elektrokimyasal oksidasyon işlemi üzerindeki etkisi sabit pH (7,2) ve akımsal yoğunluk (50 mA/cm²) değerlerinde test edilmiştir. KCl tuzunun KOİ, TOK, ve CFZ giderimleri üzerindeki etkisi NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarında uygulanan deneysel prosedürlere benzer işlemler uygulanmıştır. Uygulanan elektrokimyasal oksidasyon prosesinde KCl tuzundan elde edilen sonuçların çok verimli olduğu gözlemlenmiştir. Literatür araştırmaları sonucunda, elektrokimyasal oksidasyonda elektrolit olarak KCl tuzunun kullanımının çok az olduğu görülmüştür. KOİ giderim verimi tuz miktarının artırılmasıyla arttığı Şekil 4.9'da gösterilmektedir.

250 ve 500 mg/L konsantrasyonlarındaki KCl tuzu için 90'ıncı dakikadaki KOİ giderim verimi sırasıyla %94 ve %95 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere KOİ'nin tam giderimi 1500 mg/L KCl'de 15'inci dakikada, 1000 mg/L KCl'de 30'uncu dakikada ve 750 mg/L KCl'de 60'ıncı dakikada gerçekleşmiştir. Oksidasyon işlemi diğer tuz türlerine göre daha kısa sürede gerçekleşmesi ve KCl tuzunun oldukça yüksek

maliyeti nedeniyle optimum tuz konsantrasyonu olarak 750 mg/L KCl seçilmiştir. KCl tuz dozuna bağlı olarak elde edilen birinci-dereceden kinetik değerleri Şekil 4.10 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.9. KCl tuz konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 I= 50 mA/cm²)

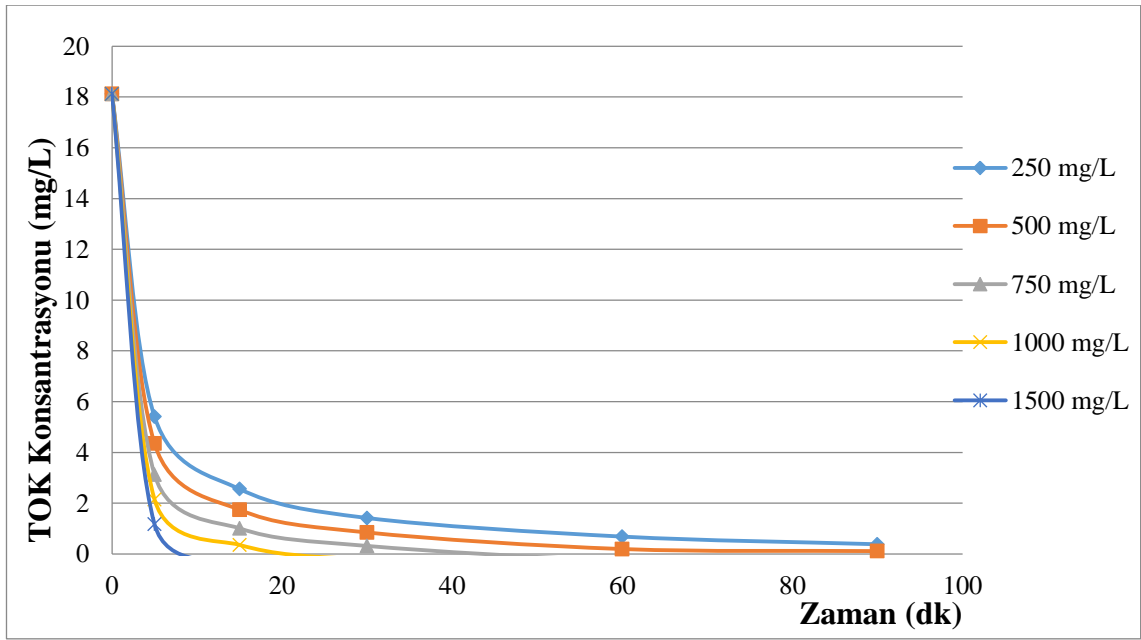


Şekil 4.10. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde KCl konsantrasyonunun optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin KCl konsantrasyonu ile değişimi

Çizelge 4.3. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan KCl dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri (pH 7,2 ve $I=50 \text{ mA/cm}^2$)

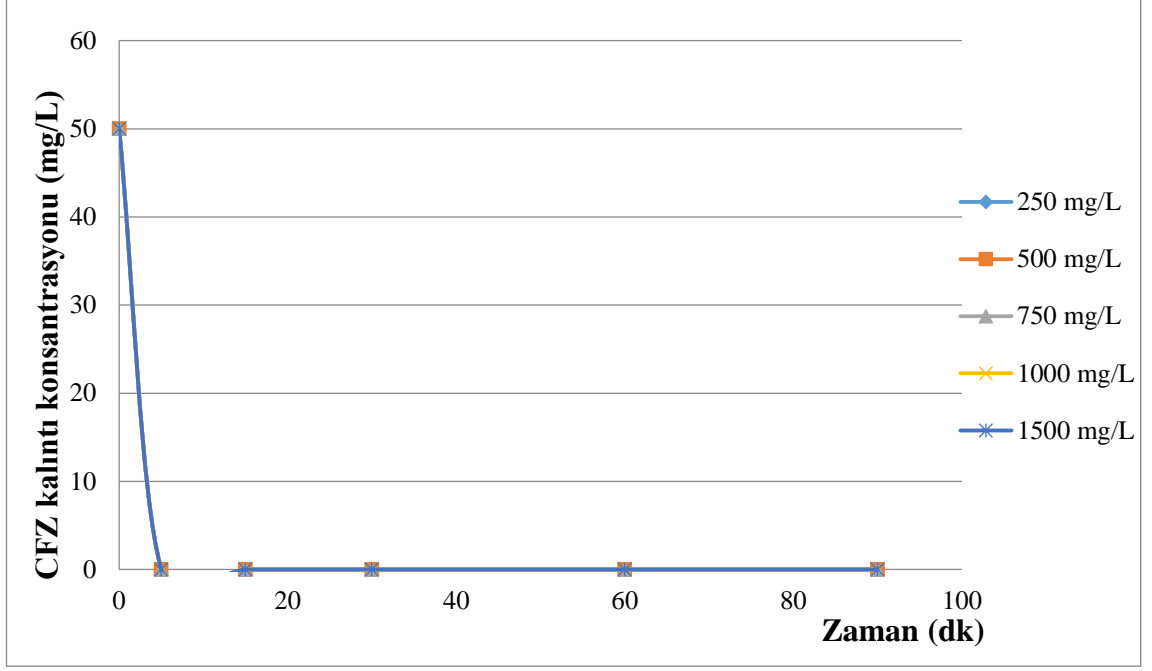
KCl dozu (mg/L)	k_d (1/dk)	R^2
250	0,0468	0,9825
500	0,0794	0,9932
750	0,128	0,9989
1000	0,2537	1
1500	0,348	1

TOK sonuçları KOİ giderim verimlerine benzer sonuçlar sergilediği Şekil 4.11’de gösterilmiştir. TOK’un tamamen giderimi 750, 1000 ve 1500 mg/L KCl dozlarında sırasıyla 60, 30 ve 15’inci dakikalarda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.11. KCl tuz konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve $I=50 \text{ mA/cm}^2$)

CFZ'nin %100 giderimi 750, 1000 ve 1500 mg/L konsantrasyonlarında ilk 5 dakikalık artımı sonunda gerçekleştiği Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. KCl tuz konsantrasyonunun CFZ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve $I=50$ mA/cm^2)

4.2. Çeşitli pH Aralıkları ile Yapılan Çalışmalar ve Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi

pH değişimleri elektrokimyasal oksidasyon prosesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Organik bileşiklerin eliminasyonu asidik ve bazik pH değerlerinde teorik olarak desteklendiği bilinmektedir (Khezrianjoo ve Revanasiddappa 2016). Asidik ortamlarda anot yüzeyi üzerinde HCO_3^- ve CO_3^{2-} gibi hidroksil radikalleri oluşmakta ve organik kirleticilerin giderimi bu radikaller ile sağlanmaktadır. Alkali ortamlarda organik kirleticilerin giderimi bu şartlarda oluşan hipoklorit iyonu ve klor gazı ile sağlanmaktadır (Li ve ark. 2001, Deng ve Englehardt 2007).

Yapılan deneysel çalışmada elektrokimyasal oksidasyon ile gerçekleştirilen KOİ, TOK, ve CFZ giderimi üzerinde pH'ın etkisinin belirlemek için 750 mg/L KCl tuzu ve $I=50$ mA/cm^2 akımsal yoğunlukta pH 3-9 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre giderim verimi üzerinde pH'ın etkisi pek görülmemiştir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de görüldüğü üzere en iyi giderim verimi pH 4'te ve atıksuyun kendi pH'ı olan pH 7,2'de elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar pH ayarlanması ve kimyasal

ilavesinden kaynaklanan maliyeti azaltmak için sentetik antibiyotik çözeltisinin kendi pH'ında (pH 7,2) gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, asidik şartlar altında pH 3, 5 ve 6'da KOİ değerleri birbirine benzer sonuçlar çıkmış ve 60'ıncı dakikada elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonunda tamamen giderim işlemi gerçekleşmemiştir. Giderim verimleri sırasıyla %89, %91 ve %93 olarak hesaplanmıştır.

Farklı organik kirleticilerin giderimlerinin üzerinde farklı anotlar kullanılarak pH değişiminin etkisi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır (Samet ve ark. 2006, Yoshihara ve Muruganathan 2009, Borrás ve ark. 2010, Lin ve ark. 2013).

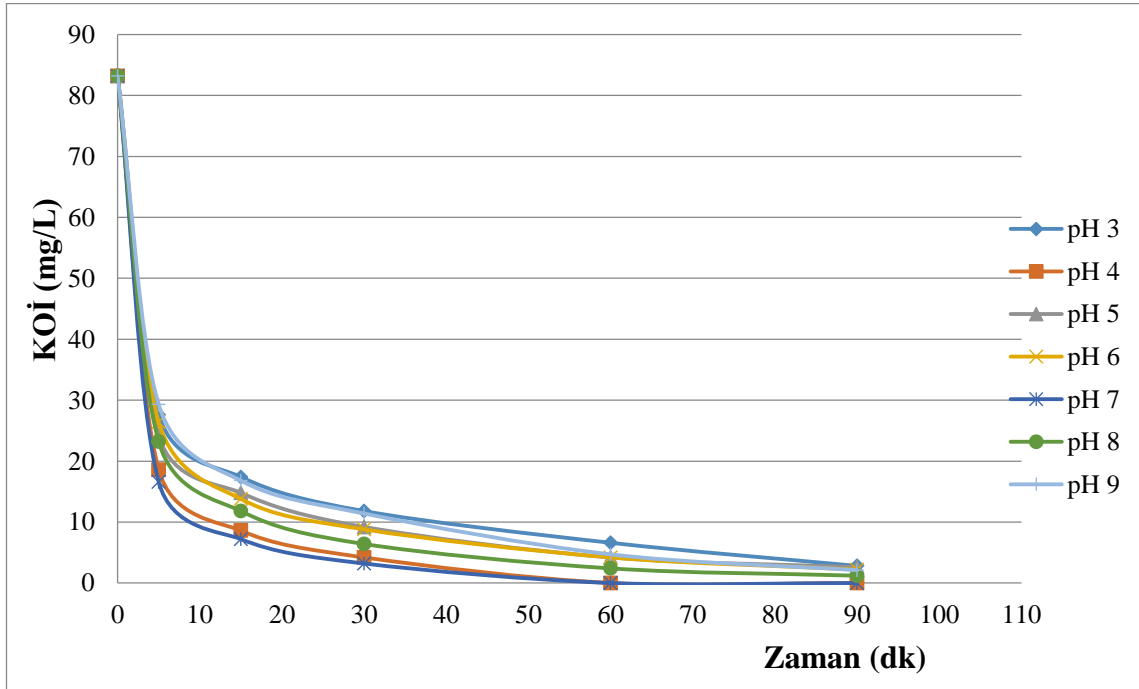
Wei ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları çalışmada, ağır petrol rafineriden çıkan atık suyunun Ti/Sb0.10/Sn0.90-O₂ anotlarını kullanarak elektrokimyasal olarak ön arıtım işlemi üzerinde çalışmalar gerçekleştirerek asidik veya nötr şartlarda daha etkili KOİ giderim verimleri elde etmiştir. Ayrıca, asidik ortamda organik kirleticilerin anot üzerinde hem direkt hem de indirekt elektrokimyasal oksidasyonunda akım verimliliğinin artırılması amacıyla oksijen oluşumunu kolay bir şekilde kontrol ettiği görülmüştür.

Tekstil atıksularının elektrokimyasal olarak arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada asidik ve nötr şartlarda renk ve KOİ giderimi üzerinde oldukça iyi sonuçlar göstermesine rağmen pH ayarlamasında kimyasal ilavesinden kaynaklanan ekstra işletim maliyetinden kaçınmak için deney çalışmaları doğal pH (7,2) optimum pH olarak seçilmiştir (Yonar ve Sivrioğlu 2016).

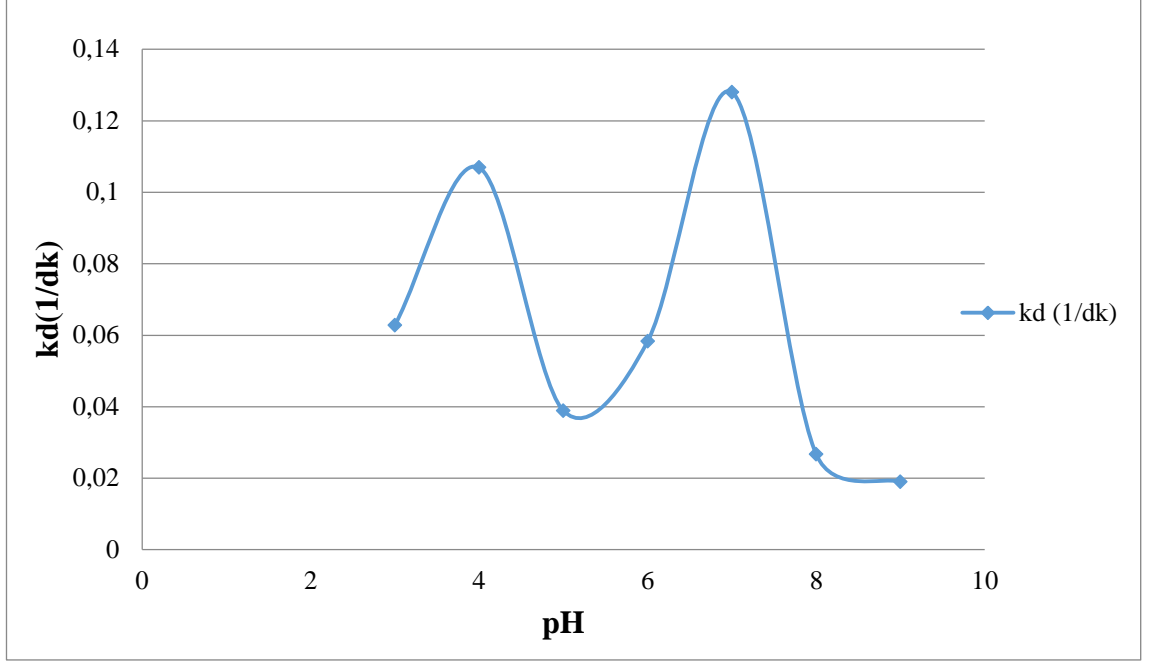
Li ve Zhang'ın (2012) yaptığı bir çalışmada, β -laktamlar, florokinolonlar, sülfonamidler, makrolidler, tetrasiklinler ve diğer antibiyotikler dahil olmak üzere 12 antibiyotiğin klorlama davranışları üzerinde pH'ın etkisi incelenmiştir. Sefaleksim ve tetrasiklin hariç çoğu antibiyotiğin giderilmesi 5,5-8,5 pH aralığında önemli ölçüde bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, deneysel çalışmalarda yapılan pH çalışmaları kabul edilen optimum pH değerini desteklediği görülmüştür.

Atık sudan yağ giderim verimliliği üzerinde yapılan bir çalışmada, atık suyun doğal pH değerinin (pH 6,65) altına düşürülmesinin nedeni asidik ortamda (pH 4,72'de 40 dakika) gerçekleşen elektrokimyasal oksidasyon işleminden sonra giderim verimini %91,46 oranında arttırdığı bildirilmiştir (Bande ve ark. 2008). Bazik şartlar altında (pH 9 ve 10'da) 90 dakikalık anodik oksidasyon prosesi sonunda KOİ'nin %100 giderimi gerçekleşmemiştir. KOİ giderim verimleri pH 9 ve 10'da sırasıyla %89 ve %87 oranında elde edilmiştir. Bir saatlik oksidasyon işlemi sonunda en etkili giderim verimleri pH 4 ve 8'de sırasıyla %100 ve %99,6 oranlarında KOİ ve TOK giderimleri sağlanmıştır (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).

KOİ giderimi üzerinde pH değişimleri belirgin bir şekilde etki göstermediği Şekil 4.14'de görülmektedir. Aynı zamanda pH değişimine bağlı olarak elde edilen birinci-derece kinetik değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.13. pH değişimlerinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (KCl kons: 750 mg/L ve $I= 50 \text{ mA/cm}^2$)

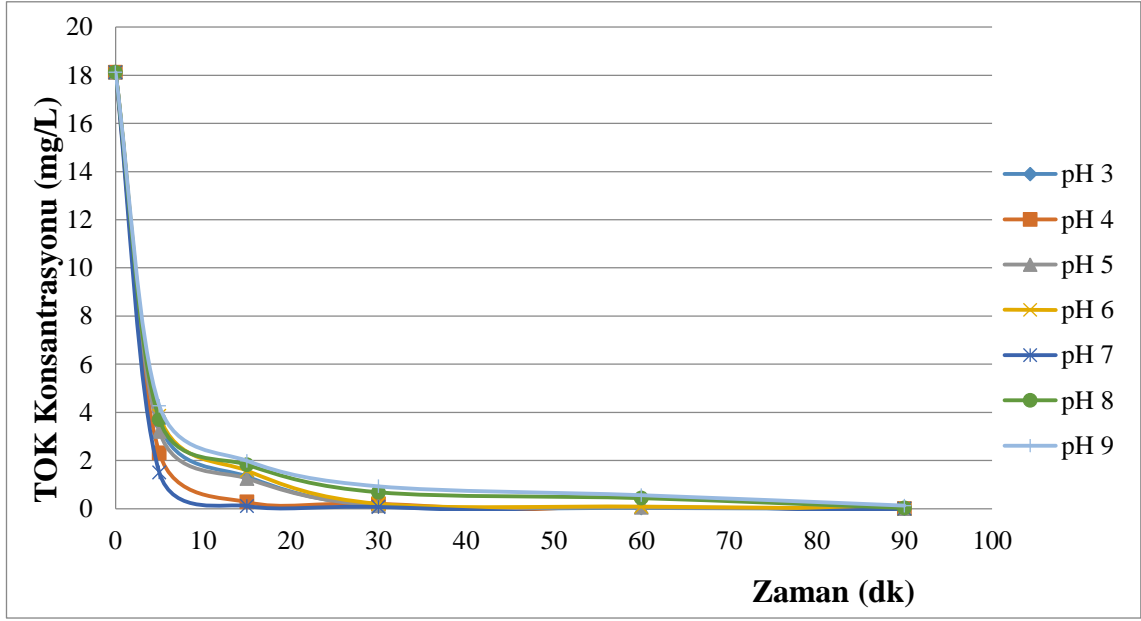


Şekil 4.14. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde pH optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin pH değerleri ile değişimi

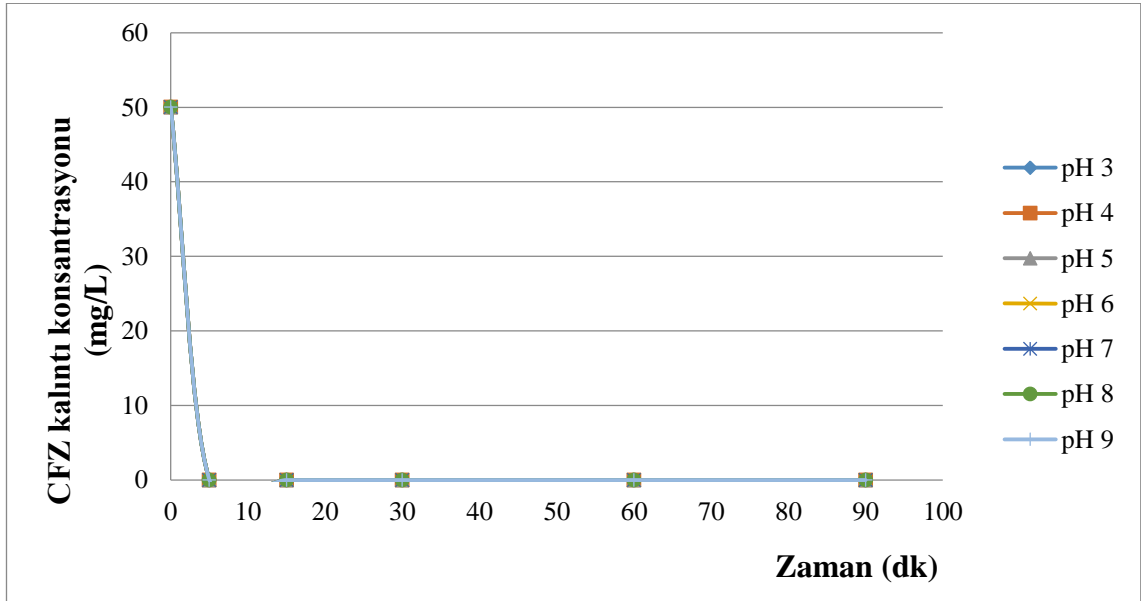
Çizelge 4.4. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri (KCl kons: 750 mg/L ve $I=50 \text{ mA/cm}^2$)

pH	k_d (1/dk)	R^2
3	0,0628	0,9889
4	0,1069	0,9919
5	0,0389	0,9628
6	0,0583	0,9562
7	0,128	0,9989
8	0,0267	0,9851
9	0,019	0,976

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi TOK giderim verimi KOİ giderimine benzer trendler göstererek pH 4 ve pH 7,2 değerlerinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. 60 dakikalık bir arıtım sonucu pH 4 ve pH 7,2 değerleri için TOK giderim verimleri %99,2 ve %99,7 olarak hesaplanmıştır. CFZ etken madde, TOK ve KOİ’e göre 5 dakikalık bir arıtım sonucunda tükendiği Şekil 4.16’da gösterilmektedir.



Şekil 4.15. pH değişimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkisi (KCl kons: 750 mg/L ve $I=50 \text{ mA/cm}^2$)



Şekil 4.16. pH değişimlerinin CFZ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve $I=50 \text{ mA/cm}^2$)

4.3. Akımsal Yoğunluk ile Yapılan Çalışmalar ve Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi

Elektrokimyasal işlemlerde, akımsal yoğunluk reaksiyon hızının kontrol edilmesinde önemli bir parametredir (Deng ve Englehardt 2007). KOİ ve organik bileşiklerin elektrokimyasal olarak giderimini arttırdığı ancak enerji tüketiminin de arttığı bir çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Bellagamba ve ark. 2002, Panizza ve ark. 2005, Weiss ve ark. 2006, 2008, Louhichi ve ark. 2008, González ve ark. 2011).

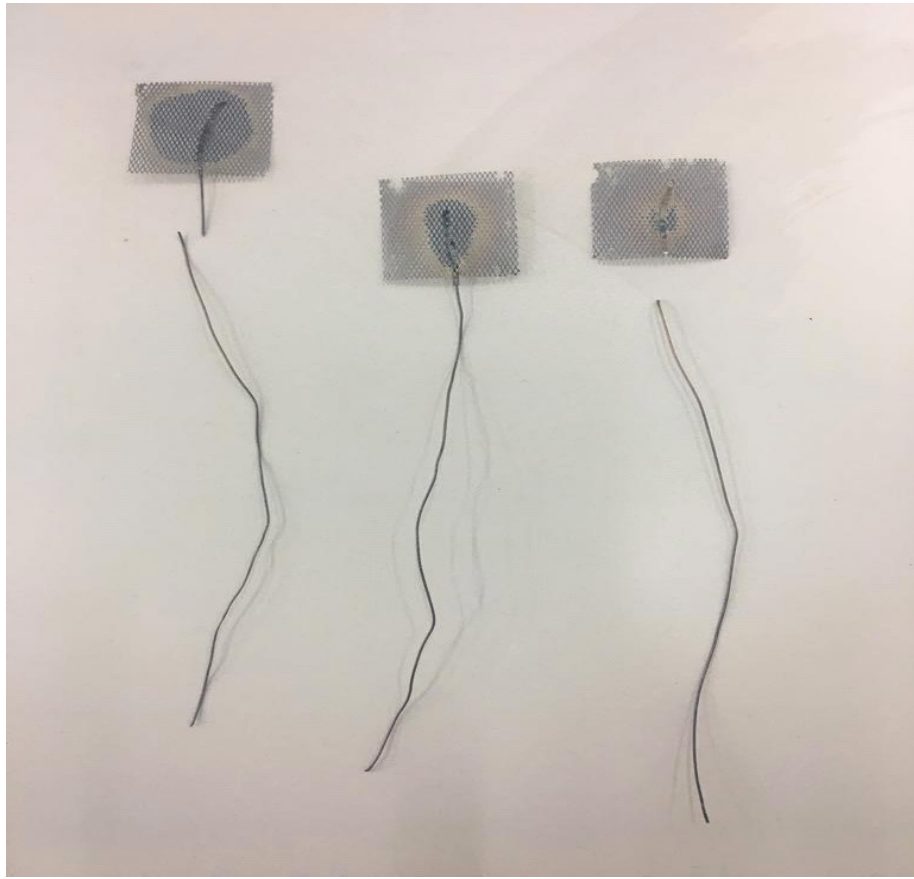
Yapılan çalışmada, 10, 25, 50 ve 75 mA/cm² değerlerindeki akımsal yoğunluk sentetik atık su numunesine uygulanarak KOİ, TOK, ve CFZ gideriminin üzerindeki etkisi sabit 750 mg/L KCl konsantrasyonu ve atık suyun doğal pH'ı olan 7,2'de deneyler test edilmiştir.

Yonar ve Sivrioğlu'nun (2016) yaptığı çalışmada, akım yoğunluğu arttıkça KOİ ve renk gideriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durum, yüksek akımsal yoğunluklar altında aktif oksitleyici ajan üretimini arttıran olası bir nedendir. 10 ve 25 mA/cm² akımsal yoğunluk değerlerinde KOİ için deşarj limitlerine ulaşamadığı, ancak 50 ve üzerindeki akımsal yoğunlukları da değerlendirilip deşarj sınırlarını karşıladıkları sonucuna ulaşmışlardır. Ancak akımsal yoğunluğun artırılması enerji tüketiminin artırılması anlamına gelir. Bu nedenle enerji tüketimi hesaplarına göre, 50 mA/cm² akımsal yoğunluğun atık suyun arıtımı için uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2015) SnO₂-Sb-Ni-Ce anodu üzerinde fenolün oksidasyonunun üzerindeki etkisi nötr şartlarda ve uygulanan 5, 10, 20 ve 30 mA/cm² akımsal yoğunluklarda incelenmiş ve fenolün bozunma hızının ve TOK'nin giderim hızının uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal oksidasyon mekanizmasına göre, oksijen oluşumu yan reaksiyon olarak gerçekleşir. Hem organik bileşiklerin oksidasyonunun ana reaksiyonu hem de oksijen oluşumunun yan reaksiyonu, akım yoğunluğu arttıkça hızlanmaktadır.

Ağır petrol rafineri atıksularında KOİ giderimi, akımsal yoğunluk arttıkça artmıştır ve 50 mA/cm² değerinde KOİ giderimi 30 mA/cm²'dekine göre daha etkili olduğu görülmüştür (Wei ve ark.2010). Yapılan başka bir çalışmada, akım yoğunluğu arttıkça

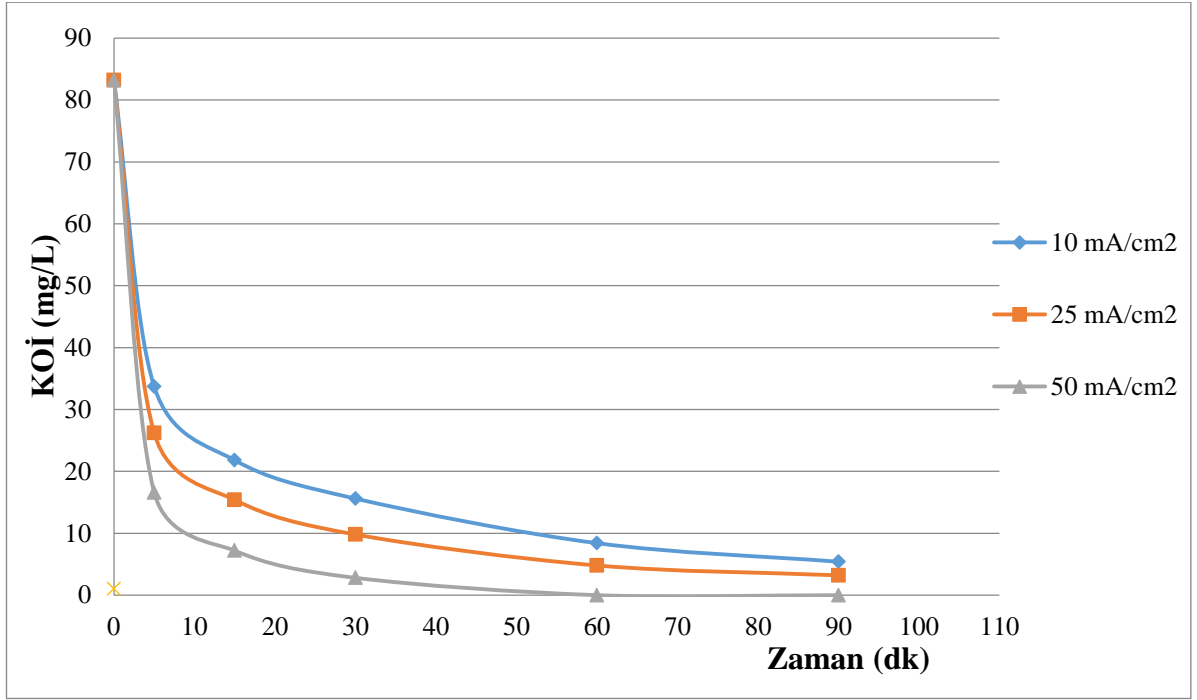
renk ve KOİ gideriminin arttığı gözlenmiştir ve bunun nedeni yüksek akım yoğunluklarında aktif oksitleyici ajanların üretimini (OH radikalleri ve HOCl/OCl⁻ oksitleyici maddeler) sağlayarak prosesin verimliliğinin artmasıdır (Sun ve ark. 2015). Bu çalışmada, yapılan deneylerde test edilen 75 mA/cm² ve üzerindeki akımsal yoğunluk değerlerinde kullanılan anotun kopması ve yanması gerçekleşmiştir. Aynı zamanda yüksek akım yoğunluklarında anotların ömrü kısalmaktadır (Ni ve ark. 2009). Bu nedenlerden dolayı, 50 mA/cm² akım yoğunluğundan yüksek değerlerde çalışılmamıştır (Şekil 4.17).



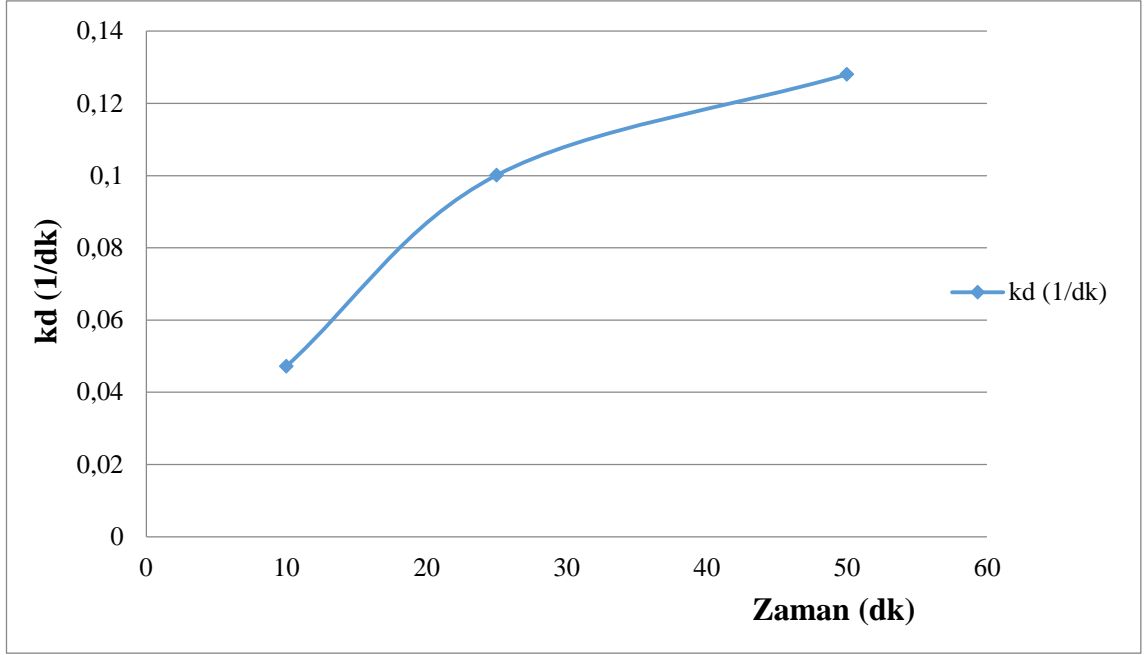
Şekil 4.17. Yapılan çalışmalarda 75 mA/cm² ve üzerinde akım uygulamasından sonra anotlarda gerçekleşen kopma ve yanmasının gösterimi (KCl kons: 750 mg/L ve pH 7,2)

90 dakikalık elektrokimyasal olarak arıtım işlemi sonucu 10 ve 25 mA/cm² akımsal yoğunluklarında KOİ'nin %100 gideriminde yetersiz olduğu Şekil 4.18'de gösterilmektedir. KOİ giderim verimi 10 ve 25 mA/cm² akımsal yoğunlukları için sırasıyla %93 ve %95 olarak elde edilmiştir. 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta %100

KOI'nin giderimi 60 dakikalık oksidasyon işlemi sonunda gerçekleşmiştir. Deneysel çalışmalarda, optimum olarak 50 mA/cm² akım yoğunluğu seçilmiştir. KOİ gideriminin üzerinde akımsal yoğunluğun etkileri Şekil 4.19'da verilen k_d ile görülmektedir. Aynı zamanda akımsal yoğunluk değişimlerinden elde edilen birinci-derece kinetik değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.18. Akımsal yoğunluk değişimlerinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (KCl kons: 750 mg/L ve pH 7,2)

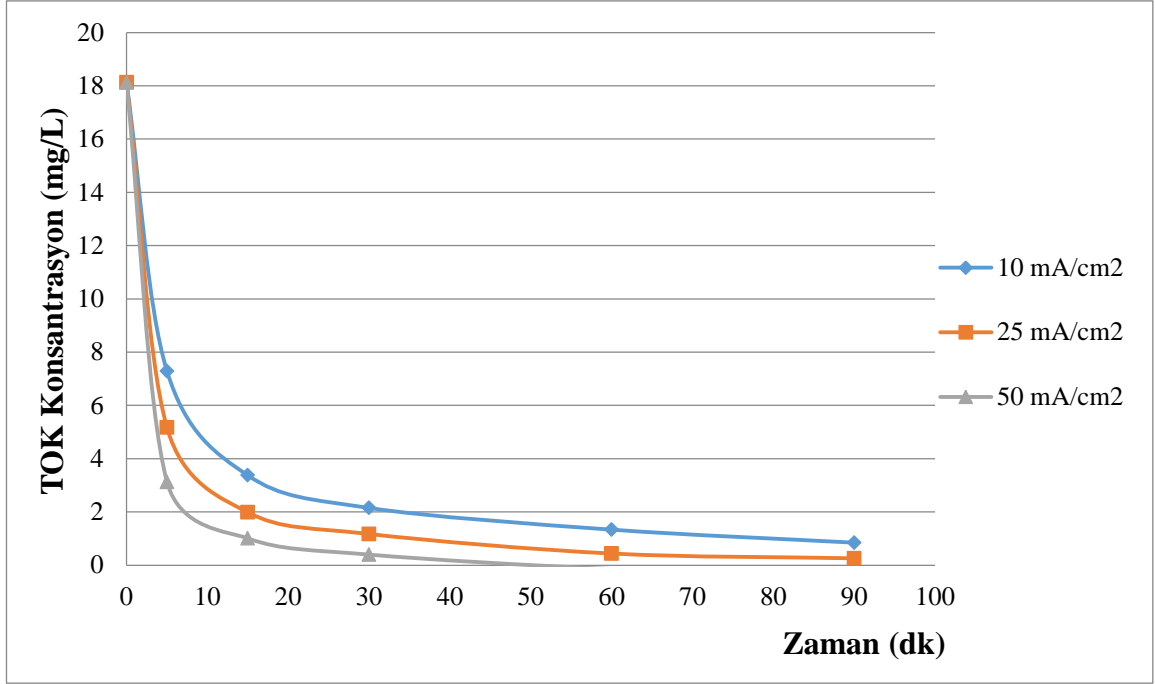


Şekil 4.19. Sentetik atıksu kullanılarak Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesinde akımsal yoğunluk optimizasyon çalışmalarından elde edilen k_d değerlerinin akımsal yoğunluk değerleri ile değişimi

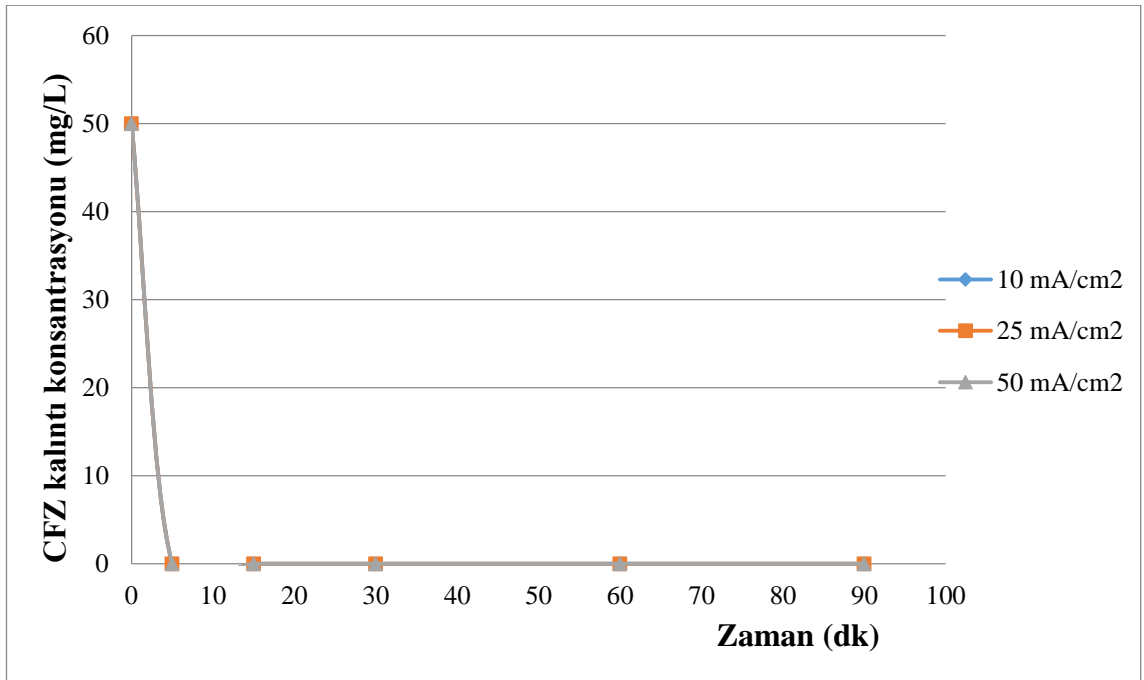
Çizelge 4.5. Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile sentetik atıksu ile yapılan akımsal yoğunluk optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci derece kinetik verileri (KCl kons: 750 mg/L ve pH 7,2)

Akımsal yoğunluk (mA/cm ²)	k_d (1/dk)	R^2
10	0,0472	0,9589
25	0,1001	0,9619
50	0,128	0,9989

90 dakikalık elektrokimyasal olarak arıtım işleminden sonra %100 TOK'un giderimi 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta sağlandığı Şekil 4.20'de görülmektedir. 10, 25 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunluklarda CFZ'nin kalıntı etken maddesinin tamamen giderimi ilk 5.dakikada gerçekleşmiştir (Şekil 4.21).



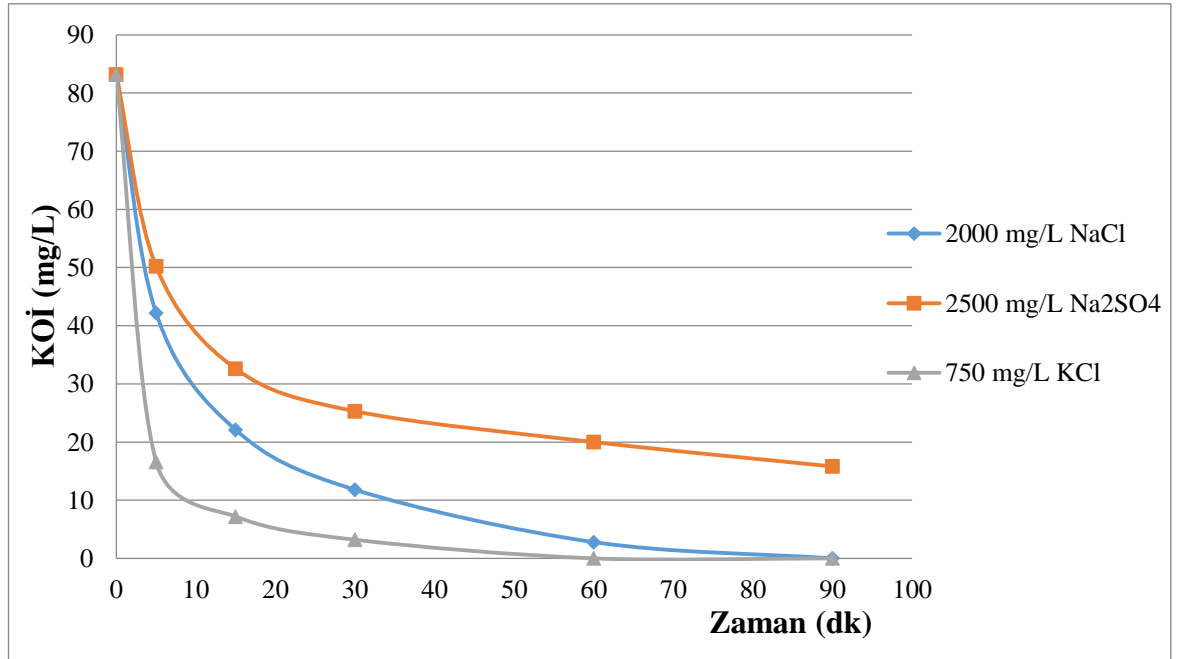
Şekil 4.20. Akımsal yoğunluk değişimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkisi (KCl kons: 750 mg/L ve pH 7,2)



Şekil 4.21. Akımsal yoğunluk değişimlerinin CFZ giderimi üzerindeki etkisi (KCl kons: 750 mg/L ve pH 7,2)

4.4. Anodik Oksidasyon Yönteminde Optimum Koşullarda Kullanılan NaCl, Na₂SO₄ ve KCl Tuzlarının Arıtım Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

Bu çalışmada, NaCl, Na₂SO₄ ve KCl tuzları kullanılarak elektrokimyasal olarak arıtım yöntemiyle giderilen KOİ'nin giderim değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.22'de gösterilmiştir. KOİ'nin elektrokimyasal olarak gideriminde KCl tuzunun giderim verimliliğinin diğer tuzlara göre daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Optimum koşullarda (pH 7,2 ve I= 50 mA/cm²), 750 mg/L KCl tuzu ile yapılan 60 dakikalık bir arıtım işlemi sonucunda KOİ'nin tamamen giderimi sağlanmıştır. Aynı optimum koşullar altında, 2000 mg/L NaCl tuzu ile KOİ giderimi 90 dakikalık bir arıtım işlemi sonunda %100 KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir (pH 7,2 ve I= 50 mA/cm²). Ancak 2500 mg/L Na₂SO₄ tuzunda KOİ'nin tamamen gideriminin sağlanması için daha yüksek miktarda tuz gereksinimi olduğu gözlemlenmiştir. Diğer tuz türlerine göre KCl tuzunun maliyeti oldukça yüksek olmasına karşın, daha az miktarda kullanılarak daha yüksek giderim verimleri sağlanması, kısa arıtım işlemi süresi ile anot ömrünün uzatılması ve böylece enerji tüketiminin az olmasıyla arıtım maliyetinin azalmasını sağlaması KCl tuzunun optimum tuz olarak seçilmesinin sebeplerindedir.



Şekil 4.22. NaCl, Na₂SO₄ ve KCl tuz ilavesinin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (pH 7,2 ve I= 50 mA/cm²)

5. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, yeni nesil anotlardan biri olan Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile CFZ antibiyotiğinin giderimi araştırılmıştır. Anodik malzeme olarak seçilen Sn/Sb/Ni-Ti anotları, 500:8:2 oranında piroliz methodu kullanılarak kaplama işlemi yapılmıştır. Literatür araştırmalarında, Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak ozon üretiminin gerçekleştirilmesi ve atık sulardan boya giderimi üzerine çok sayıda araştırma yapıldığı fark edilmiş ve bunun sonucunda oldukça yüksek verimler elde edildiği görülmüştür. Ancak, atık sulardan antibiyotiklerin giderimi üzerine yapılan giderim çalışmaları arasında daha önce bu yeni nesil anotlar kullanılarak herhangi bir çalışmanın olmaması bu çalışmayı özgün hale getirmektedir.

Her bir antibiyotik bileşiğin kendine özgü bir kimyasal yapısı olması ve bu bileşiklerin arıtımı sırasında ve uygulanan arıtma işlemi sonunda oluşabilecek yan ürünler ve bunların çevresel etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, arıtma esnasında ve sonrasında oluşan yan ürünlerin eliminasyonu için CFZ parametresinin yanında KOİ ve TOK deneyleri de yapılarak sonuçlar ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda görüldüğü üzere, TOK ve kalıntı CFZ giderim miktarları kısa sürede benzer trendler göstermesi sonucunda KOİ esas parametre olarak seçilmiştir. Optimum koşulları belirlemek ve daha kesin sonuçlar elde etmek amacıyla birinci dereceden kinetik katsayısı k_d değeri hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal oksidasyon üzerinde tuz türü ve konsantrasyonu, pH ve akımsal yoğunluk gibi parametrelerin etkileri değerlendirilerek elde edilen sonuçlara göre en etkili parametrenin tuz türü ve konsantrasyonu olduğu görülmüştür. Test edilen tuz türleri arasında KCl tuzu, kısa arıtım süresi sağlaması, anot malzemenin ömrünü uzatması, düşük konsantrasyonlarda kullanılarak yüksek verim değerleri elde edilmesini sağlaması ve enerji tüketimini azaltması ve bunun sonucunda işletim maliyetini azaltması gibi avantajlarından dolayı optimum tuz olarak belirlenmiştir.

5.1. Farklı Tuz Tipi ve Konsantrasyonları ile Yapılan Elektrokimyasal Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları

500:8:2 oranında üretilen yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile hazırlanan elektrokimyasal arıtım düzeneği kurularak CFZ içeren sentetik atık suyun (50 mg/L CFZ) giderimi test edilmiştir. Elektrolit türünün elektrokimyasal oksidasyon üzerinde etkili sonuçlar vermesi nedeniyle bu çalışmada NaCl, Na₂SO₄ ve KCl tuzları ile çalışılmıştır.

Suyun iletkenlik seviyesini arttırdığı için elektrokimyasal oksidasyon işleminin giderim verimi üzerinde tuzun etkisi çok önemlidir. Tuz miktarının yüksek olması sonucunda ortamda çeşitli oksidantların üretimini arttırmaktadır. KOİ giderimi tuz miktarı arttırıldıkça artmaktadır. Ancak ilave edilen tuzun geri kazanımının gerçekleştirilmesi, çevresel problemlere neden olması ve işletim maliyeti göz önünde bulundurularak NaCl ve Na₂SO₄ tuzları optimum tuz türü olarak seçilmemiştir.

CFZ içeren sentetik atık suyun elektrokimyasal olarak oksidasyon işlemi 1000, 1500, 2000 ve 2500 mg/L NaCl tuz konsantrasyonlarında arıtımı sabit pH 7,2 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta arıtım gerçekleştirilmiştir. KOİ'nin %100 tam giderimi 2000 ve 2500 mg/L NaCl konsantrasyonlarında sırasıyla 90 ve 60. dakikalarda sağlanmıştır. KOİ ve TOK değerleri benzer giderim verimleri vererek TOK'nin %100 tam giderimi 90 dakikalık oksidasyon sonucunda mineralizasyonu gerçekleştirdiği grafiklerde gösterilmektedir. Ancak yüksek derişimlerde tuz gereksinimi, bu tuzun geri kazanımı ve işletim maliyeti göz önünde bulundurulduğunda NaCl tuzu optimum tuz olarak seçilmemiştir.

Na₂SO₄ tuzu ile giderim çalışmaları elektrokimyasal olarak oksidasyon prosesinin üzerindeki etkisi NaCl tuzuna ek olarak test edilmiştir. 1000-2500 mg/L konsantrasyon aralıklarında Na₂SO₄ tuzu ile giderim çalışmaları sabit pH ve akımsal yoğunlukta test edilmiş ve yapılan çalışmada istenilen şekilde giderim verimi elde edilememiştir. KOİ giderimi 2000 ve 2500 mg/L konsantrasyonların 90.dakikada giderim verimleri sırasıyla %75 ve %81 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, arıtım işlemi sonunda oluşan yan ürünlerin gideriminde Na₂SO₄ tuzunun yeterli olmaması ve KOİ'nin %100 tamamen

giderimi için yüksek miktarda tuz gereksinimi optimum tuz olarak seçilmeme sebeplerindedir.

KCl tuzu ile arıtılabilirlik çalışmaları NaCl ve Na₂SO₄ tuzları ile 500:8:2 oranında hazırlanan yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak yapılmıştır. 50 mg/L CFZ içeren sentetik atık su kullanılarak sabit pH 7,2 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta 250-1000 mg/L KCl yapılmıştır. KOİ'nin 90'ıncı dakikadaki giderim verimleri 250 ve 500 mg/L KCl için sırasıyla %94 ve %95 olarak elde edilmiştir. %100 KOİ'nin tam giderimi 750, 1000 ve 1500 mg/L konsantrasyonlarındaki KCl tuzları için sırasıyla 60, 30 ve 15.'inci dakikalarda elde edilmiştir. KCl tuzu diğer tuzlara göre daha maliyetli olmasına karşın, arıtma işlemi daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Elektrokimyasal arıtımda suyun iletkenliği tuz eklendikçe arttığı bilinmektedir. Optimum tuz tipi olarak, kısa sürede yüksek giderim verimlerinin elde edilmesini sağlaması ve bu tuzun maliyeti nedeniyle 750 mg/L KCl tuzu seçilmiştir.

5.2. Farklı pH Değerleri ile Yapılan Elektrokimyasal Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları

Optimum tuz ve konsantrasyonu belirlendikten sonra pH'ın elektrokimyasal oksidasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elektrokimyasal arıtım prosesleri üzerinde pH önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Asidik şartlar altında anot üzerinde çeşitli hidroksil radikalleri (HCO₃⁻ ve CO₃⁻² gibi) ve alkali şartlarda ise hipoklorit iyonu ve klor gazı oluşarak organik kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır.

750 mg/L KCl tuzu optimum tuz olarak belirlendikten sonra KOİ, TOK ve CFZ arıtım verimliliği üzerinde pH'ın etkisi 3-9 pH aralıklarında test edilmiştir (KCl kons: 750 mg/L ve I= 50 mA/cm²). pH'ın etkisi giderim verimliliği üzerinde etkisinin pek görülmediği kaydedilmiştir.

pH 3, 5 ve 6'da elde edilen sonuçlara göre KOİ değerleri birbirine yakın sonuçlar vermiş olup 90 dakikalık arıtım sonundaki giderim verimleri sırasıyla %89, %91 ve %93 olarak elde edilmiştir. Bazik şartlar olan pH 9 ve 10'da 90 dakikalık arıtım sonunda elde edilen KOİ verimleri %89 ve %87 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen bulgulara göre, KOİ gideriminin en iyi elde edildiği pH aralığı 4 ve 7,2'dir ve elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %100 ve %99,6'dır. Ancak pH ayarlamak ve kimyasal ilavesinden oluşan maliyeti azaltmak amacıyla antibiyotik çözeltinin kendi doğal pH'ı (pH 7,2) optimum pH değeri olarak seçilmiştir.

5.3. Farklı Akımsal Yoğunluk Değerleri ile Yapılan Elektrokimyasal Arıtılabilirlik Çalışma Sonuçları

Reaksiyon hızı üzerinde akımsal yoğunluk önemli bir parametredir. Akımsal yoğunluk arttırıldıkça elektrokimyasal olarak KOİ ve organik bileşiklerin giderimi arttığı bir çok çalışmada bildirilmiştir. Fakat akımsal yoğunluk arttırıldığında anot ve katot materyallerinin kullanım ömrünü olumsuz etkilemekte, enerji tüketiminin artması ve bunun sonucunda işletme maliyeti üzerinde de etkili olan bir parametredir.

10, 25, 50 ve 75 mA/cm² akımsal yoğunluk değerleri sabit 750 mg/L KCl ve pH 7,2 koşullar altında sırasıyla test edilmiştir. 75 mA/cm² ve yüksek akım değerlerinde anotta meydana gelen kopma ve yanma sonucu 50 mA/cm² akım değerinden yüksek değerlerde deneyler gerçekleştirilmemiştir.

Test edilen akımsal yoğunluk değerleri arasında en iyi giderim verimleri 50 mA/cm²'de elde edilmiştir. Enerji tüketiminde gözlemlenen belirgin artış akımsal yoğunluğun arttırılmasıyla elde edilmektedir. 10 ve 25 mA/cm² akımsal yoğunlukları ile yapılan 90 dakikalık arıtım işlemleri sonunda KOİ'nin %100 tam gideriminde yetersiz olduğu önceki bölümlerde verilen grafiklerde gösterilmiştir. Elde edilen giderim verimleri bu akımsal yoğunluk değerleri için sırasıyla %93 ve %95 olarak hesaplanmıştır. En iyi KOİ giderim verimleri 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta elde edilmiştir.

Bu çalışma sonucunda, KCl tuzu diğer tuzlara nazaran daha iyi giderim verimlerine sahip olması ve kısa sürede arıtımı gerçekleştirmesi gibi bir çok avantaja sahip olması nedeniyle optimum tuz olarak belirlenmiştir. KCl tuzu ile gerçekleştirilen CFZ'nin elektrokimyasal olarak arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ, TOK ve CFZ giderimleri için optimum koşullar 750 mg/L KCl, pH 7,2 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunluk olarak belirlenmiştir. KOİ'nin %100 tam giderimi belirlenen optimum koşullar altında 60

dakikalık elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinden biri olan anodik oksidasyon ile gerçekleşmiştir.

Bu alışma sonunda, yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanılarak gelecekte anodik oksidasyon yöntemlerinin gerçek atık sulara uygulanabilir bir yöntem olacağı görölmüştür. Aynı zamanda, kirleticilerin giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemlere nazaran elektrokimyasal oksidasyon prosesleri ile hızlı bir şekilde oksidasyon gerçekleşmesi ve atık sudaki kirleticilerin tamamen giderilmesinin sağlanması önemli avantajlarındandır.

KAYNAKLAR

- Abbasi, M. and Basiriparsa, J. 2012.** High-efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni–Sb–SnO₂. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 1011-1018.
- Abbasi, M., Soleymani, A.R., Parsac, J.B. 2015.** Degradation of Rhodamine B by an electrochemical ozone generating system consist of a Ti anode coated with nanocomposite of Sn–Sb–Ni oxide. *Process Safety and Environmental Protection*, 94: 140–148.
- Abo El-Maali, N., Osman, A.H., Aly, A.A.M., Al-Hazmi, G.A.A. 2005.** Voltammetric analysis of Cu (II), Cd (II) and Zn (II) complexes and their cyclic voltammetry with several cephalosporin antibiotics. *Bioelectrochemistry*, 65: 95-104.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Paola, A.D., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. 2005.** Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35: 765–774.
- Andreozzi, R., Campanella, L., Frayse, B., Garric, J., Gonnella, A., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. 2004.** Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Science Technology*, 50 (5): 23–28.
- Anonim 2005a.** <https://ncit.nci.nih.gov/ncitbrowser/>- (Erişim tarihi 04.08.2019)
- Anonim 2005b.** <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>- (Erişim tarihi 04.08.2019)
- Anonim, 1998.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Aronson, J.K. 2015.** Beta-lactam Antibiotics A2-meyler's Side Effects of Drugs, 16th ed., Elsevier Science & Technology, Oxford, United Kingdom.
- Bande, R.M., Prasad, B., Mishra, I.M., Wasewar, K.L. 2008.** Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*, 137: 503- 509.
- Basiriparsa, J., Golmirzaei, M., Abbasi, M. 2014.** Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 689- 694.
- Bellagamba, R., Michaud, P., Comminellis, Ch., Vatistas, N. 2002.** Electrocombustion of polyacrylates with boron-doped diamond anodes. *Electrochemistry Communications*, 4: 171–176.
- Borras, N., Oliver, R., Arias, C., Brillas, E. 2010.** Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Journal of Physical Chemistry A*, 114: 6613-6621.
- Bouya, H., Errami, M., Salghi, R., Bazzi, Lh., Zarrouk, A., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., Bazzi, L., Chakir, A. 2012.** Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO₂ Anode. *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 3453 – 3465.
- Brillas, E., Cabot, P.L., Casado, J. 2003.** Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media. In: Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. *Environmental and Industrial Applications*, Tarr, M.A. ed.; Marcel Dekker: NY.
- Candia-Onfray, C., Espinoza, N., Sabino da Silva, E.B., Toledo-Neira, C., Espinoza, L.C., Santander, R., García, V., Salazar, R. 2018.** Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. *Chemosphere*, 206: 709-717.

- Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S. 2001.** Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35: 1047–1051.
- Chang, X., Meyer, M.T., Liu, X., Zhao, Q., Chen, H., Chen, J.A., Qiu, Z., Yang, L., Cao, J., Shu, W. 2010.** Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *Environmental Pollution*, 158: 1444–1450.
- Chen, T., Huang, K. 2012.** Electrochemical Detection and Degradation of Acetaminophen in Aqueous Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 6877-6892.
- Chen, Y., Huang, L., Lin, Q. 2012.** Rapid hydrolysis and electrochemical detection of cefalexin at a heated glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 7948-7959.
- Chiang, L.-C., Chang, J.-E., Wen, T.-C., 1995.** Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 29: 671-678.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H. 2005.** Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, 58: 1535-1545.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H. 2007.** Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. *Chemosphere*, 66 (6): 977-984.
- Christensen, P.A., Lin, W.F., Christensen, H., Imkum, A., Jin, J.M., Li, G., Dyson, C.M. 2009.** Room Temperature, Electrochemical Generation of Ozone with 50% Current Efficiency in 0.5M Sulfuric Acid at Cell Voltages < 3V. *Ozone: Science & Engineering*, 31(4): 287-293.
- Christensen, P.A., Zakaria, K., Christensen, H.C., Yonar, T., 2013.** The Effect of Ni and Sb oxide precursors, and of Ni composition, synthesis conditions and operating parameters on the activity, selectivity and durability of Sb-Doped SnO₂ anodes modified with Ni. *Journal of the Electrochemical Society*. 160: 405- 413.
- Correa-Lozano, B., Comninellis, C., and De Battisti, A. 1997.** Service Life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27: 970–974.
- Cui Y., Wang Y., Wang B., Zhou H., Chan K.Y., Li X.Y. 2009.** Electrochemical generation of ozone in a membrane electrode assembly cell with convective flow. *Journal of Electrochemical Society*, 156, (4): E75-E80.
- Dantas, R. F., Rossiter, O., Teixeira, A. K. R., Simões, A. S. M., Silva, V. L. 2010.** Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 158: 143-147.
- Deng, Y., Enhlehardt, J.D. 2007.** Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27: 380-388.
- Díaz-Cruz, M.S., Barcelo', D. 2005.** LC/MS² trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil. *Trends Analytical Chemistry*, 24 (7): 645–657.
- Díaz-Cruz, M.S., Garcia-Galan, M.J., Barcelo, D. 2008.** Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A*, 1193 (1-2): 50–59.
- Díaz-Cruz, M.S., López de Alda, M.J., Barceló, D., 2003.** Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 22: 340-351.
- Dodd, M.C., Shah, A.D., Von Gunten, U., Huang, C.H. 2005.** Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: reaction kinetics,

mechanisms, and transformation pathways. *Environmental Science & Technology*, 39 (18): 7065-7076.

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

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

Fagerquist, C.K., Lightfield, A.R., Lehotay, S.J. 2005. Confirmatory and quantitative analysis of β -Lactam antibiotics in bovine kidney tissue by dispersive solidphase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 77: 1473-1482.

Fakhri, A., Rashidi, S., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K. 2016. Dynamic adsorption behavior and mechanism of Cefotaxime Cefradine and Cefazolin antibiotics on Cd-MWCNT nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 215: 269-275.

Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27: 991-1007.

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

Fu, K.P., Neu, H.C. 1980. Antibacterial activity of ceftizoxime, a beta-lactamase-stable cephalosporin. *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 17: 583-590.

Garzone, P., Lyon, J.A., Yu, V.L. 1983a. *Drug. Intelligence & Clinical Pharmacy*, 17: 507.

Garzone, P., Lyon, J.A., Yu, V.L. 1983b. *Drug. Intelligence & Clinical Pharmacy*, 17: 615.

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

Giraldo, A. L., Erazo-Erazo, E. D., Flórez-Acosta, O. A., Serna-Galvis, E. A., Ricardo A. Torres-Palma, R. A. 2015. Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components. *Chemical Engineering Journal*, 279: 103–114.

Giraldo, A.L., Erazo-Erazo, E.D., Florez-Acosta, O.A., Serna-Galvis, E.A., Torres-Palma, R.A. 2015. Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components. *Chemical Engineering Journal*, 279: 103-114.

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

- Gobel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W. 2005b.** Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology*, 39 (11): 3981–3989.
- Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., Giger, W. 2003.** Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science & Technology*, 37 (15): 3243–3249.
- Golet, E.M., Alder, A.C., Giger, W. 2002a.** Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science & Technology*, 36 (17): 3645–3651.
- Golet, E.M., Strehler, A., Alder, A.C., Giger, W. 2002b.** Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, 74: 5455–5462.
- Gonzalez, T., Domínguez, J.R., Palo, P., Sánchez-Martín, J., Cuerda-Correa, E.M. 2011.** Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*, 280: 197–202.
- Gulkowska, A., He, Y., So, M.K., Yeung, L.W.Y., Leung, H.W., Giesy, J.P., Lam, P.K.S., Martin, M., Richardson, B.J. 2007.** The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 54 (8): 1287–1293.
- Gulkowska, A., Leung, H. W., So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L. W. Y., Richardson, B. J., Lei, A. P., Giesy, J. P., Lam, P. K. S. 2008.** Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, 42 (1-2): 395–403.
- Gurkan, Y.Y., Turkten, N., Hatipoğlu, A., Cinar, Z. 2012.** Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184: 113-124.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhöft, H.C., Jørgensen, S.E. 1998.** Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review. *Chemosphere*, 36 (2): 357–393.
- Hamscher, G., Sczesny, S., Hoper, H., Nau, H. 2002.** Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74 (7): 1509–1518.
- Harris, S.J., Cormican, M., Cummins, E. 2012.** Antimicrobial residues and antimicrobial-resistant bacteria: impact on the microbial environment and risk to human health - a review. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 18: 767–809.
- Hernando, M.D., Mezcuá, M., Ferná'ndez-Alba, A.R., Barcelo', D. 2006.** Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 15; 69(2): 334–342.
- Herrmann, J.M., Duchamp, C., Karmaz, M., Bui Thu Hoai, H., Lachheb, E., Puzenat, C., Guillard. 2007.** Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 624–629.
- Hirose, J., Kondo, F., Nakano, T., Kobayashi, T., Hiro, N., Ando, Y., Takenaka, H., Sano, K. 2005.** Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis. *Chemosphere*, 60: 1018-1024.

- Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G. 2006.** Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone Science Engineering*, 28: 353–414.
- Ivaska, A., Nordstrom, F. 1983.** Determination of some cephalosporins by differential ϵ pulse polarography and linear scan voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 146: 87-95.
- Jamasbi, E.S., Rouhollahi, A., Shahrokhian, S., Haghgoo, S., Aghajani, S. 2007.** The electrocatalytic examination of cephalosporins at carbon paste electrode modified with CoSalophen. *Talanta*, 71: 1669-1674.
- Jara, C.C., Fino, D., Specchia, V., Saracco, G., Spinelli, P. 2007.** Electrochemical removal of antibiotics from wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70: 479-487.
- Jen, J.F., Lee, H.L., Lee, B.N. 1998.** Simultaneous determination of seven sulfonamide residues in swine wastewater by highperformance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 793 (2): 378-382.
- Jiang, M.X., Wang, L.H., Ji, R. 2010.** Biotic and abiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment. *Chemosphere*, 80: 1399-1405.
- Kamimura, T., Matsumoto, Y., Okada, N., Mine, Y., Nishida, M., Goto, S., Kuwahara, S. 1979.** Ceftizoxime (FK 749), a new parenteral cephalosporin: in vitro and in vivo antibacterial activities. *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 16: 540-548.
- Kemper, N., 2008.** Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol. Indic.* 8: 1-13.
- Khetan, S.K., Collins, T.J. 2007.** Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical Reviews*, 107: 2319–2364.
- Khezrianjoo, S., Revanasiddappa, H.D. 2016.** Evaluation of kinetics and energy consumption of the electrochemical oxidation of Acid Red 73 in aqueous media. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98(7): 759-767.
- 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 B*, 10: 559–573.
- Kim, S.C., Carlson, K. 2007.** Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environmental Science & Technology*, 41 (1): 50–57.
- Knapp, C.W., Engemann, C.A., Hanson, M.L., Keen, P.L., Hall, K.J., Graham, D.W. 2008.** Indirect evidence of transposon-mediated selection of antibiotic resistance genes in aquatic systems at low-level oxytetracycline exposures. *Environmental Science & Technology*, 42: 5348–5353.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T. 2002.** Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36 (6): 1202–1211.
- Kummerer, K. 2003.** Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52 (1): 5–7.
- Kummerer, K., 2009.** Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I. *Chemosphere*, 75: 417–434.
- Kümmerer, K., 2001.** Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, first ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993.** Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93: 671–698.

- Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M. 2010.** Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water Research*, 44: 4295–4323.
- Li, B. ve Zhang, T. 2011.** Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 83: 1284–1289.
- Li, B., Zhang, T. 2012.** pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater. *Water Research*, 46: 3703–3713.
- Li, B., Zhang, T., Xu, Z.Y., Fang, H.H.P. 2009.** Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 645: 64–72.
- Li, J.D., Cai, Y.Q., Shi, Y.L., Mou, S.F., Jiang, G.B. 2007.** Determination of sulfonamide compounds in sewage and river by mixed hemimicelles solid-phase extraction prior to liquid chromatography-spectrophotometry. *Journal of Chromatography A*, 1139 (2): 178–184.
- Li, L., Wei, D., Wei, G., Du, Y. 2013.** Transformation of cefazolin during chlorination process: Products, mechanism and genotoxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 48–54.
- Li, L., Wei, D., Wei, G., Du, Y. 2016.** Oxidation of cefazolin by potassium permanganate: Transformation products and plausible pathways. *Chemosphere*, 149: 279–285.
- Li, X.M., Wang, M., Jiao, Z.K., Chen, Z.Y. 2001.** Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. *China water & Wastewater*, 17(8): 14–17.
- Lin, H., Niu, J., Xu, J., Li, Y., Pan, Y. 2013.** Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/ Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways and energy cost evolution. *Electrochimica Acta*, 97: 167–174.
- Lindsey, M.E., Meyer, M., Thurman, E.M. 2001.** Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 (19): 4640–4646.
- Liping L., Dongbin W., Guohua W., Yuguo D. 2013.** Transformation of cefazolin during chlorination process: Products, mechanism and genotoxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 48–54.
- Louhichi, B., Ahmadi, M.F., Bensalah, N., Gadri, A., Rodrigo, M.A. 2008.** Electrochemical degradation of an anionic surfactant on borondoped diamond anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 430–437.
- Martínez, J.L. 2008.** Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science*, 321: 365–367.
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E. 2009.** Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4): 105–145.
- Marzo, A., Bo, L.D. 1998.** Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic application. *Journal Chromatography A*, 812: 17–34.
- Mcardell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J., Giger, W. 2003.** Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science & Technology*, 15;37(24): 5479–5486.
- Miao, X. S., Bishay, F., Chen, M., Metcalfe, C. D. 2004.** Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental Science & Technology*, 38 (13): 3533– 3541.

- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Manaia, C.M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D. 2013.** Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review, *Water Research*, 47: 957–995.
- Mompelat, S., LeBot, B., Thomas, O. 2009.** Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environmental International*, 35: 803-814.
- Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. 2007.** Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 387: 1225–1234.
- Panizza, M., Cerisola, G. 2009.** Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12): 6541-6569.
- Panizza, M., Delucchi, M., Cerisola, G. 2005.** Electrochemical degradation of anionic surfactants. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35: 357–361.
- Park S.L., Moon J.D., Lee S.H., Shin S.Y. 2006.** Effective ozone generation utilizing a meshed-plate electrode in a dielectric-barrier discharge type ozone generator. *Journal of Electrostatics*, 64: 275-282.
- Parsa, J.B., Golmirzaei, M. and Abbasi, M. 2014.** Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 689-694.
- Peng, X., Tan, J., Tang, C., Yu, Y., Wangt, Z. 2008.** Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (1): 73-79.
- Perret, A., Haenni, W., Baumann, H., Comninellis, C., Gandini, D., Niedermann, P., Skinner, N. 1998.** Diamond-sensing microdevices for environmental control and analytical applications. *Diamond and related materials*, 7(2): 569-574.
- Pichichero, M.E. 2006.** Cephalosporins can be prescribed safely for penicillin-allergic patients. *The Journal of Family Practice*, 55: 106–112.
- Pignatello, J., Oliveros, E., MacKay, A. 2006.** Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environmental Science & Technology*, 36: 1–84.
- Pillai, I.M.S., Gupta, A.K. 2016.** Anodic oxidation of coke oven wastewater: Multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol. *Journal of Environmental Management*, 176: 45-53.
- Pletcher, D., Walsh, F.C. 1990.** *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed.: Chapman and Hall: London.
- Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C., Calamari, D. 2006.** Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environmental Science & Technology*, 40: 2442–2447.
- Pomati, F., Cotsapas, C.J., Castiglioni, S., Zuccato, E., Calamari, D. 2007.** Gene expression profiles in zebrafish (*Danio rerio*) liver cells exposed to a mixture of pharmaceuticals at environmentally relevant concentrations. *Chemosphere*. 70: 65–73.
- Qiang, Z.M., Macauley, J.J., Mormile, M.R., Surampalli, R., Adams, C.D. 2006.** Treatment of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in swine wastewater with free chlorine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (21): 8144-8154.
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J.L., Budzinski, H., Elbaz-Poulichet, F. 2006.** Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in

surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment, *Environmental Science & Technology*, 40: 5282–5288.

Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. 1997. Environmental Electrochemistry; Academic Press: NY.

Reeves, D.S., Bywater, M.J., Bullock, D.W., Holt, H.A. 1980. Pharmacokinetic study of a sulfametyopyrazine/trimethoprim combination (Kelfiprim) in human volunteers. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 6: 647.

Richardson, B.J., Lam, P.K.S., Martin, M. 2005. Emerging chemicals of concern: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (9): 913–920.

Robinson, I., Junqua, G., Van Coillie, R., Thomas, O. 2007. Trends in the detection of pharmaceutical products, and their impact and mitigation in water and wastewater in North America. *Bioanalytical Chemistry*, 387: 1143–1151.

Rodriguez, E.M., Medesani, D.A., Fingerman, M. 2007. Endocrine disruption in crustaceans due to pollutants: a review, *Comparative Biochemistry Physiology*, 146: 661–671.

Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn I. 2001. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography*, 14;938(1-2): 199–210.

Saitoh, T., Shibayama, T. 2016. Removal and degradation of β -lactam antibiotics in water using didodecyldimethylammonium bromide-modified montmorillonite organoclay. *Journal of Hazardous Materials*, 317: 677-685.

Samadi, M. T., Shokoohi, R., Araghchian, M., Tarlani Azar M. 2014. Amoxicillin Removal from Aquatic Solutions Using Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 24: 103-115.

Samarghandi M.R., Rahmani A., Asgari G., Ahmadidoost G. and Dargahi A. 2018. Photocatalytic removal of cefazolin from aqueous solution by AC prepared from mango seed+ZnO under UV irradiation, *Global NEST Journal*, 20(2): 399-407.

Samet, Y., Elaoud, S.C., Ammar, S., Abdelhedi, R. 2006. Electrochemical degradation of 4-chloroguaicpç for wastewater treatment using PbO₂ anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 138: 614-619.

Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E. 2007. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International*, 33: 596–601.

Santos, L., Homem, V. 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, 92: 2304-2347.

Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V., Maja, M. 2000. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochimica Acta*, 46: 373-380.

Schlüsener, M.P., Spitteller, M., Bester, K. 2003. Determination of antibiotics from soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1003: 21–28.

Shahla Fathi. 2014. A Novel and Low Cost Electrochemical Sensor for Ceftazidime and Cefazoline as Antibiotic Drugs Based on Nickel/SDS–Poly(*o*-aminophenol) Modified Electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 50: 468-475.

Sioi, M., Bolosis, A., Kostopoulou, E., Poulis, I. 2006. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photocatalytic oxidation of hematoxylin. *Journal of Photochemical Photobiology A Chemistry*, 184(1-2): 18–25.

- Subramanyan Vasudevan, S., Pandiarajan, A., Kamaraj R. 2017.** Enhanced removal of cephalosporin based antibiotics (CBA) from water by one-pot electrosynthesized Mg(OH)₂: a combined theoretical and experimental study to pilot scale. *New Journal of Chemistry*, 41: 4518 - 4530.
- Sun, Z., Zhang, H., Wei, X., Ma, X., Hu, X. 2015.** Preparation and electrochemical properties of SnO₂-Sb-Ni-Ce oxide anode for phenol oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19: 2445–2456.
- Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q.T., Clément, M., Chevreuil, M. 2008.** Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of Total Environment*, 393: 84–95.
- Ternes, T. 1998.** Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11): 3245-3260.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R. 2007.** Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66: 894–904.
- Trovó, 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*, 198: 215–220.
- Wang, P., He, Y.L., Huang, C.H. 2011.** Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. *Water Research*, 45(4): 1838-1846.
- Wang, Y.H., Cheng, S.A., Chan, K.Y., Li, X.Y., 2005.** Electrolytic generation of ozone on antimony- and nickel-doped tin oxide electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 152: 197- 200.
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., Costanzo, S. D. 2007.** Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18): 4164–4176.
- Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D. 2007.** Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41: 4164–4176.
- Watts, C.D., Craythorne, M., Fielding, M., Steel, C.P., 1983.** The Third European Symposium on Organic Micropollutants, September 19–21, Oslo, Norway.
- Wei, L., Guo, S., Yan, G., Chen, C., Jiang, X. 2010.** Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a threedimensional electrode reactor. *Electrochimica Acta*, 55: 8615-8620.
- Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A. 2006.** Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9: 249–256.
- Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A. 2008.** A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38: 329–337.
- Wilson, B.A., Smith, V.H., Denoyelles, F., Larive, C.K. 2003.** Effects of three pharmaceutical and personal care products on natural freshwater algal assemblages. *Environmental Science & Technology*, 37: 1713–1719.
- World Health Organization (WHO). 2014.** “Antimicrobial resistance, Global report on surveillance”. <http://apps.who.int/iris/bitstream/>- (Erişim tarihi 29.08.2019)

- Xiao, Y., Chang, H., Jia, A., Hu, J.Y. 2008.** Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A* 1214: 100–108.
- Xiao, Y., Song, X., Liu, Z., Li, R., Zhao, X., Huang, Y. 2017.** Photocatalytic removal of cefazolin using Ag₃PO₄/BiOBr under visible light and optimization of parameters by response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45: 248-256.
- Xiupai, Y., Ruyi, Z., Feng, H., Duochang, C., Dan, X. 2009.** Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/ PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Material*, 164: 367–373.
- Xu, L., Sun, Y., Zhang, L., Zhang, J., Wang, F. 2015.** Electrochemical oxidation of C.I. Acid Red 73 wastewater using Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube. *Desalination and Water treatment*, 57: 8815-8825.
- Xu, W. H., Zhang, G., Li, X. D., Zou, S. C., Li, P., Hu, Z. H., Li, J. 2007a.** Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research*, 41 (19): 4526–4534.
- Xu, W.H., Zhang, G., Zou, S.C., Li, X.D., Liu, Y.C. 2007b.** Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using highperformance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 145: 672–679.
- Yang, L., Yua, L.E., Rayb, M.B. 2008.** Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42: 3480-3488.
- Yazdanbakhsh, A., Sheykhmohammadi, A., Sardar, M., Manshori, M. 2011.** Investigation of combined coagulation and advanced oxidation process efficiency for the removal of Clarithromycin from wastewater, *Yafteh*, 13: 7-16.
- Yonar, T., Kurt, A. 2017.** Treatability Studies of Pharmaceutical Wastewaters Containing Antibiotics by Fenton Process with Taguchi's Orthogonal Array Design. *Global NEST Journal*, 19: 505-510.
- Yonar, T., Sivrioğlu, Ö. 2016.** Electrochemical Degradation of Textile Effluent Using Novel Ozone Generating Sn-Sb-Ni Anodes. *International Journal of Environmental Engineering*, 3(3): 2374-1724.
- Yoshihara, S., Muruganathan M. 2009.** Decomposition of various endocrinedisrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 54: 2031- 2038.
- Zazouli, M. A., Susanto, H., Nasser, S., Ulbricht, M. 2009.** Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration, *Water Research*, 43: 3270-3280.
- Zhang, X.R., Minear, R.A. 2002.** Characterization of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 36: 4033-4038.
- Zhu, X., Ni, J., Lai, P. 2009.** Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. *Water Research*, 43: 4347–4355.
- Zuman, P., Kapetanovic, V., Aleksic, M. 2000.** The calibration graph for voltammetric determination of Cefotaxime in a pure substance. *Analytical Letters*, 33: 2821-2857.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Esra NEŞELEN
Doğum Yeri ve Tarihi : Osmangazi/BURSA 05.08.1993
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Necatibey Kız Teknik ve Meslek Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü
Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü (Çift Anadal)
Yüksek Lisans :Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : D Rafineri San. ve Tic. A.Ş.

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

Yayınları :