



**BAZI SEFALOSPORİN ESASLI ANTİBİYOTİKLERİN
ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hande HELVACIOĞLU



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI SEFALOSPORİN ESASLI ANTİBİYOTİKLERİN ELEKTROKİMYASAL
OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hande HELVACIOĞLU

Doç. Dr. Taner YONAR
(Danışman)

YÜKSEK LİSANSTEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA– 2019

TEZ ONAYI

Hande HELVACIOĞLU tarafından hazırlanan “Bazı Sefalosporin Esaslı Antibiyotiklerin Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Taner YONAR

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

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

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

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

03/07/2019

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.

25/06/2019

Hande HELVACIOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI SEFALOSPORİN ESASLI ANTİBİYOTİKLERİN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Hande HELVACIOĞLU

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Taner YONAR

Sulara karışan kirleticiler, gelişen sanayi ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte her gün çeşitlilik gösterdiğinden, bu kirleticilerin kontrol edilmesinde kullanılan analiz teknolojileri bazı alanlarda etkisiz kalmaktadır. Ülkemiz ve dünya genelinde yaygın kullanımları nedeniyle ve çevrede oluşturduğu mikroorganizma rezistansı için en tehlikeli kirletici türü olarak antibiyotik bileşikleri kabul edilmiştir. Gelişmekte olan dünyada kapsamlı kullanıma sahip antibiyotikler, hastahanelerde ve veterinerlikte çok sık kullanılmaktadırlar. Klasik arıtma yöntemleri (fiziksel, kimyasal, biyolojik) ile giderilemeyen antibiyotikler ve ilaçlar alıcı ortamlarda çevresel sorunlara neden olmaktadır. Antibiyotiklerin çevreye girişi; vücuttan atılma sıklığına, kullanılan doz ve miktarına, atık su arıtma tesisindeki mikroorganizmaların metabolik dönüştürme yeteneğine ve katılara tutunma eğilimine bağlıdır. Yüksek antibiyotik konsantrasyonları yüzeysel sularda yaşayan organizmalara toksik etki yapmakta, düşük antibiyotik konsantrasyonları ise antibiyotik direnci oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle çevreye antibiyotiklerin kontrolsüz girişleri engellenmelidir. Bu çalışmada, Kuzey Avrupa’da ve ülkemiz genelinde geniş kullanım alanına sahip endokrin bozucu özellikteki antibiyotik bileşiklerinden Sefalosporin grubu esaslı sefalekssin antibiyotiğini içeren atıksuların, Sn/Sb/Ni-Ti anotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu antibiyotik bileşiği ultrasafsuda çözülerek 250 mg/l konsantrasyona (Sef: 50 mg/l) sahip sentetik atıksu örneği hazırlanmıştır. Farklı tuz çeşitleri, pH’lar ve akımsal yoğunluk ile yapılan deneylerde sefalekssin için optimum pH:7,1, optimum tuz miktarı 750 mg/L KCl ve optimum akımsal yoğunluk 50 mA/cm² olarak belirlenmiş, >%99 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. UPLC ile yapılan kalıntı antibiyotik ölçümleri de en verimli arıtımın bu şartlar ile sağlandığını göstermiştir. Seçilen sefalekssin antibiyotiğinin gideriminde, literatürde kullanımı kısıtlı yeni Sn/Sb/Ni anotlar kullanılarak, elektrokimyasal oksidasyon ile arıtımın etkili yöntem olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, Endokrin Bozucular, Sefalekssin, Elektrokimyasal Oksidasyon, Anodik Oksidasyon

2019, viii + 51 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE TREATMENT OF SOME SEFALOSPORIN BASED ANTIBIOTICS BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION METHOD

Hande HELVACIOĞLU

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

Supervisor: Doç. Dr. Taner YONAR

Since pollutants involved in the waters show diversity every day with the development of developing industry and technology, the analysis technologies used to control these pollutants are ineffective in some areas. Antimicrobial compounds have been accepted as the most dangerous pollutant species for the microorganism resistance caused by their widespread use in our country and around the world. Antibiotics with extensive use in the developing world are frequently used in hospitals and veterinary medicine. Antibiotics and medicines that cannot be eliminated by classical treatment methods (physical, chemical, biological) cause environmental problems in receiving environments. Introduction of antibiotics to the environment; It depends on the frequency of excretion, the dosage and amount used, the tendency of the microorganisms in the waste water treatment plant to convert metabolically and the tendency to attach to the solids. High antibiotic concentrations have a toxic effect on the surface water organisms and low antibiotic concentrations cause antibiotic resistance. For this reason, uncontrolled entry of antibiotics should be prevented. In this study, electrochemical oxidation method of Sephalosporin group based cephalixin antibiotic which has wide usage area in Northern Europe and in our country has been investigated by using electrochemical oxidation method with Sn / Sb / Ni anodes. This antibiotic compound was dissolved in ultrasafsu and a synthetic wastewater sample of 250 mg / l concentration (Cef: 50 mg / l) was prepared. The optimum pH: 7,1, optimum salt amount, 750 mg / L KCl and optimum flow intensity were determined as 50 mA / cm² and > 99% COD removal efficiency was obtained in the experiments performed with different salt types, pH and flow density. The residual antibiotic measurements performed with UPLC showed that the most efficient treatment was achieved with these conditions. In the removal of the selected cephalixin antibiotic, it was found that the treatment with electrochemical oxidation was an effective method by using new Sn / Sb / Ni anodes with limited use in literature.

Key words: Antibiotic, Endocrine Inhibitors, Cephalixin, Electrochemical Oxidation, Anodic Oxidation

2019, viii + 51 pages.

TEŐEKKÖR

Öncelikle tez konusunu seçerken isteklerimi göz önünde bulunduran, çalışmamın her alanında bana yardımcı olan tez danışmanım Doç. Dr. Taner YONAR' a, deneysel çalışmalarımın ve literatür araştırmalarımın sürüdüürülmesinde yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Fanar SHAKİR ve Esra NEŐELEN'e teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimin boyunca manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili arkadaşım Yusuf Ziya BİLGİN'e ve tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hande HELVACIOĞLU
25/06/2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1 Antibiyotikler	4
2.2 Sefaleksin Antibiyotiği ve Kimyasal Yapısı	7
2.3 Ülkemiz ve Dünyada Sefaleksin Antibiyotiği ve Farklı Arıtım Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	9
2.4 Yeni Nesil Sn/Sb/Ni-Ti Anotlar Kullanılarak Yapılan Anodik Oksidasyon Çalışmaları	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1 Materyal	14
3.1.1 Sn/Sb/Ni-Ti anot üretimi.....	15
3.1.2 Sn/Sb/Ni-Ti anot kaplama çevrim sayısı.....	16
3.1.3 Kullanılan ekipmanlar	16
3.2 Yöntem.....	19
3.2.1 Elektrokimyasal oksidasyon düzeneği	19
3.2.2 Analitik ölçümler	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	23
4.1 NaCl Tuzu İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi	23
4.1.1 Optimum pH belirlenmesi.....	26
4.1.2 Optimum akımsal yoğunluğun belirlenmesi	30
4.2 KCl Tuzu İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi	33
4.2.1 Optimum pH belirlenmesi.....	37
4.2.2 Optimum akımsal yoğunluğun belirlenmesi	40
5. SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ti	Titanyum
Ir	İridyum
Ru	Rutenyum
Pt	Platin
O ₂	Oksijen gazı
H ₂	Hidrojen gazı
H ₂ O	Su Molekülü
CO ₂	Karbondioksit
TiO ₂	Titanyumdioksit
CO ₃ O ₄	Kobalt oksit
RuO ₂	Rutenyum (IV) oksit
PbO ₂	Kurşun dioksit
SnO ₂	Kalay dioksit
Sb ₂ O ₃	Antimon (III) oksit
NiO	Nikel (II) oksit
SnCl ₄ .5H ₂ O	Kalay (IV) klorür pentahidrat
C ₂ H ₅ OH	Etanol
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
C ₂ H ₂ O ₄	Oksalik asit
Ca	Kalsiyum
Mg	Magnezyum

Kısaltmalar	Açıklama
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
NF	Nanofiltrasyon
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
UPLC	Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi
PDA	Fotodiyot dedektörü
EOİ	Elektrokimyasal Oksidasyon İşlemi
CLX	Sefaleksine

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İlaçların çevreye yayılma döngüsü	5
Şekil 2.2. Sefalosporin grubu kimyasal yapısı	7
Şekil 2.3. Sefaleksinin antibiyotiği kimyasal yapısı	8
Şekil 3.1. Titanyum örgülerin temizlenmesinin şematik görünümü	15
Şekil 3.2. Doğru akım güç kaynağı	16
Şekil 3.3. Deneilerde kullanılan hassas terazi ve pH metre	17
Şekil 3.4. Anotların temizlenmesinde kullanılan ultrasonik banyo	17
Şekil 3.5. Punto kaynak cihazı	18
Şekil 3.6. UPLC cihazı	18
Şekil 3.7. Elektrokimyasal oksidasyon deney düzeneği	21
Şekil 3.8. Sefaleksinin antibiyotiği içeren sentetik atıksu kromatogramı	22
Şekil 4.1. NaCl tuzunun kontrol parametrelerine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , pH:7,1), (a) KOİ (mg/L), (b)TOK (mg/L), (c) Kalıntı sefaleksinin konsantrasyonu (mg/L)	24
Şekil 4.2. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin NaCl dozuyla değişimi	26
Şekil 4.3. Optimum NaCl dozunda farklı pH değerlerinin KOİ parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , NaCl:1500 mg/L)	27
Şekil 4.4. Optimum NaCl dozunda farklı pH değerlerinin TOK parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , NaCl:1500 mg/L)	27
Şekil 4.5. Optimum NaCl dozunda farklı pH değerlerinin kalıntı sefaleksinin konsantrasyonuna etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , NaCl: 1500 mg/L)	28
Şekil 4.6. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve NaCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin pH ile değişimi	29
Şekil 4.7. Yüksek akım değerlerinde (75-100 mA/cm ²) kopan anotlar	30
Şekil 4.8. Optimum NaCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin KOİ parametresine etkisi (pH: 7,1, NaCl: 1500 mg/L)	31
Şekil 4.9. Optimum NaCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin TOK konsantrasyonuna etkisi (pH: 7,1, NaCl: 1500 mg/L)	31
Şekil 4.10. Optimum NaCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin kalıntı sefaleksinin konsantrasyonuna etkisi	32
Şekil 4.11. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve NaCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin akımsal yoğunluk ile değişimi	33
Şekil 4.12. KCl tuzunun KOİ kontrol parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , pH:7,1)	34
Şekil 4.13. KCl tuzunun TOK kontrol parametrelerine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , pH:7,1)	34
Şekil 4.14. KCl tuzunun kontrol parametrelerine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , pH:7,1), (a) KOİ (mg/L), (b) TOK (mg/L), (c) Kalıntı sefaleksinin konsantrasyonu (mg/L)	35
Şekil 4.15. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin KCl dozuyla değişimi	36
Şekil 4.16. Optimum KCl dozunda farklı pH değerlerinin KOİ parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , KCl: 750 mg/L)	37

Şekil 4.17. Optimum KCl dozunda farklı pH değerlerinin TOK konsantarsyonuna etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , KCl: 750 mg/L)	37
Şekil 4.18. Optimum KCl dozunda farklı pH değerlerinin kalıntı sefaleksin konsantrasyonuna etkisi (Akım: 50 mA/cm ² , KCl: 750 mg/L).....	38
Şekil 4.19. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve KCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin pH ile değişimi	39
Şekil 4.20. Optimum KCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin KOİ parametresine etkisi (pH: 7,1, KCl: 750 mg/L).....	40
Şekil 4.21. Optimum KCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin TOK konsantrasyonuna etkisi (pH: 7,1, KCl: 750 mg/L)	41
Şekil 4.22. Optimum KCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin kalıntı sefaleksin konsantrasyonu arıtımına etkisi (pH: 7,1, KCl: 750 mg/L)	41
Şekil 4.23. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve KCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin akımsal yoğunluk ile değişimi	42
Şekil 4.24. Uygulanan akım yoğunluğu değerlerine göre enerji tüketim oranları	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Türkiye’de en fazla kullanılan antibiyotik grupları	6
Çizelge 2.2. Sefalosporin grubu antibiyotiklerin kimyasal formülleri.....	8
Çizelge 3.1. Kimyasallar ve materyaller.....	14
Çizelge 4.1. NaCl dozlarının birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi.....	25
Çizelge 4.2. Farklı pH değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi	29
Çizelge 4.3. Farklı akımsal yoğunluk değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi (NaCl dozunda)	32
Çizelge 4.4. KCl dozlarının birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi.....	36
Çizelge 4.5. Farklı pH değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi (KCl dozunda).....	39
Çizelge 4.6. Farklı akımsal yoğunluk değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi (KCl dozunda)	42

1. GİRİŞ

Zaman içerisinde gelişen dünya ile birlikte içme ve kullanma suları da hızla kirlenmektedir. Bu nedenle su kaynaklarının kontrol altında tutulması gerekmektedir. Günümüzde klasik kirleticilerin çevresel etkilerinden, endokrin bozucu kirleticilerin (antibiyotikler, ilaçlar vb.) etkileri bu konular üzerinde uzman kişiler tarafından araştırılmaktadır (Vergili, Kaya, Gönder ve Barlas 2005). Endokrin Bozucular; endokrin sistemin gelişimine etki eden, ekzojen madde veya madde karışımlarıdır. Bu bileşikler doğada doğal olarak bulunabilmekte, çeşitli endüstriyel ürünlerin içerisinde fazlaca yer almaktadırlar (Biggsby ve ark. 1999, Lee 2007). Başlıca türleri arasında organohalojenler, doğum kontrol ilaçları, pestisitler, ftalatlar, antibiyotikler yer alır. Bu araştırmada ülkemiz ve dünyada yaygın kullanımları nedeniyle ve çevrede oluşturduğu mikroorganizma rezistansı için en tehlikeli kirletici türü olarak kabul edildiğinden, endokrin bozucu antibiyotik bileşikleri seçilmiştir (Yonar ve Kurt 2017).

Antibiyotik; herhangi bir mikroorganizma tarafından oluşturulan, mikroorganizmaların ve başka canlıların gelişmesini durduran hatta bunları öldürebilen, bakteriyel enfeksiyonların sebep olduğu hastalıkların tedavisinde kullanılan doğal ya da kimyasal maddelere denir. Tüm dünyada ve ülkemizde en fazla kullanılan ilaçlar arasında antibiyotikler ilk sıradadır (Topal ve ark. 2015). Birçok gelişmekte olan ülkede antibiyotikler, çok fazla şekilde kullanılmaktadır (Hart 1998). Antibiyotikler insan sağlığı açısından tehlikeli olsa da bazı ülkelerde reçete olmadan marketlerde bile satılabilmektedir.

Antibiyotiklerin çevreye girişi; vücuttan atılma sıklığına, kullanılan doz ve miktarına, atıksu arıtma tesisindeki mikroorganizmaların metabolik dönüştürme yeteneğine ve katıllara tutulma eğilimine bağlıdır (Daughton ve Ternes 1999). Yüksek antibiyotik konsantrasyonları ekosistem içerisindeki organizmalara toksik etki yaparak ekolojik dengeye zarar vermektedir. Kullanılan antibiyotiklerin bir kısmı metabolizmaya geçmekte ve metabolizma tarafından kullanılmakta, kullanılmayan kısmı ise idrar ile vücuttan dışarı atılmaktadır (Kümmerer 2001, Kolpin, Furlong, Meyer, Thurman, Zaugg, Barber ve Buxton 2002). Bu şekilde antibiyotik bileşiklerinin atık kısımları kanalizasyon hattına ve devamında arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Arıtma tesislerinde tam arıtımı olmayan antibiyotikler içme suyu kaynaklarına karışabilmektedir. Evlerde

ve hastahanelerde kullanılan antibiyotik ilaçların hiç kullanılmadan doğrudan kanalizasyon sistemine ve çöpe atılması da kirlenme meydana getirmektedir (Holm, Ruge, Bjerg, Christensen 1995). Bu nedenle antibiyotiklerin tespit edilmesi ve arıtılması önemlidir.

Günümüzde fazla kullanıma sahip antibiyotiklerin, klasik arıtma tesislerinde giderilmesiverimsiz kalmaktadır (Ternes 1998; Kümmerer 2000 ve Heberer 2002). Bu durumda alternatif ve yenilikçi teknolojik çözüm olarak karbon adsorpsiyonu, , modern basınç tahrikli membran prosesleri, ters ozmoz, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve nanofiltrasyon (NF) gibi çeşitli ileri arıtma metotları önerilmektedir (Kosutic ve ark. 2007). Ancak bu yöntemlerin ana sorunu; ya kirleticilerin bir ortama konsantre edilmesi ya da konsantre akımlar şekline getirilip, daha tehlikeli bir halde çevreye deşarj edilmeleridir. İleri oksidasyon proseslerinin (İOP), kirleticilerin nihai ürünlere dönüşümünde etkili olduğu bilinen bir gerçektir. Ancak bu konuda da en ciddi sorun, İOP' lerin yüksek enerjiye ihtiyaç duymalarıdır (Kosutic ve ark. 2007). Oysaki elektrokimyasal prosesler hem oskidasyon ile kirleticilerin zararsız nihai ürünlere dönüşüm performansı göstermekte, hem de doğru akım kullanmaları nedeni ile enerji sarfiyatları daha düşük olmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyonun bir diğer avantajı da ilave kimyasal ihtiyacının az olmasıdır.

Sn/Sb/Ni-Ti anotların ne kadar kararlı olduğu elektrokimyasal olarak ozon üretimi konusunda gösterdikleri performans ile bilinen bir gerçektir. Sn/Sb/Ni-Ti anotların ozon üretimindeki en önemli avantajları düşük voltaj ile çalışmasıdır. Diğer yandan, sıvı ve gaz fazda ozon üretme imkanının yüksek olması, kuru, nemsiz hava veya saf oksijen gibi herhangi bir girdiye ihtiyaç duyulmaması ve anoda bir gaz besleme ihtiyacının olmamasıdır (Christensen ve ark. 2009). Ancak, bu kararlı anotların çeşitli kirleticilerin gideriminde hemen hemen yok denecek kadar az kullanılmış olması literatürde ciddi bir boşluk oluşturmaktadır.

Literatürde ihtiyaç duyulan bu boşlukları doldurmak amacıyla, endokrin bozucu özellikteki antibiyotik bileşiklerinden ülkemizde yaygın bir kullanıma sahip, B-laktam grubu (sefalosporin sınıfı) antibiyotiklerinden biri olan sefaleksini içeren sentetik atıksu

örneklerinin artırılabilirliği, yeni nesil, kararlı Sn/Sb/Ni-Ti anotların kullanıldığı elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle araştırılmıştır.



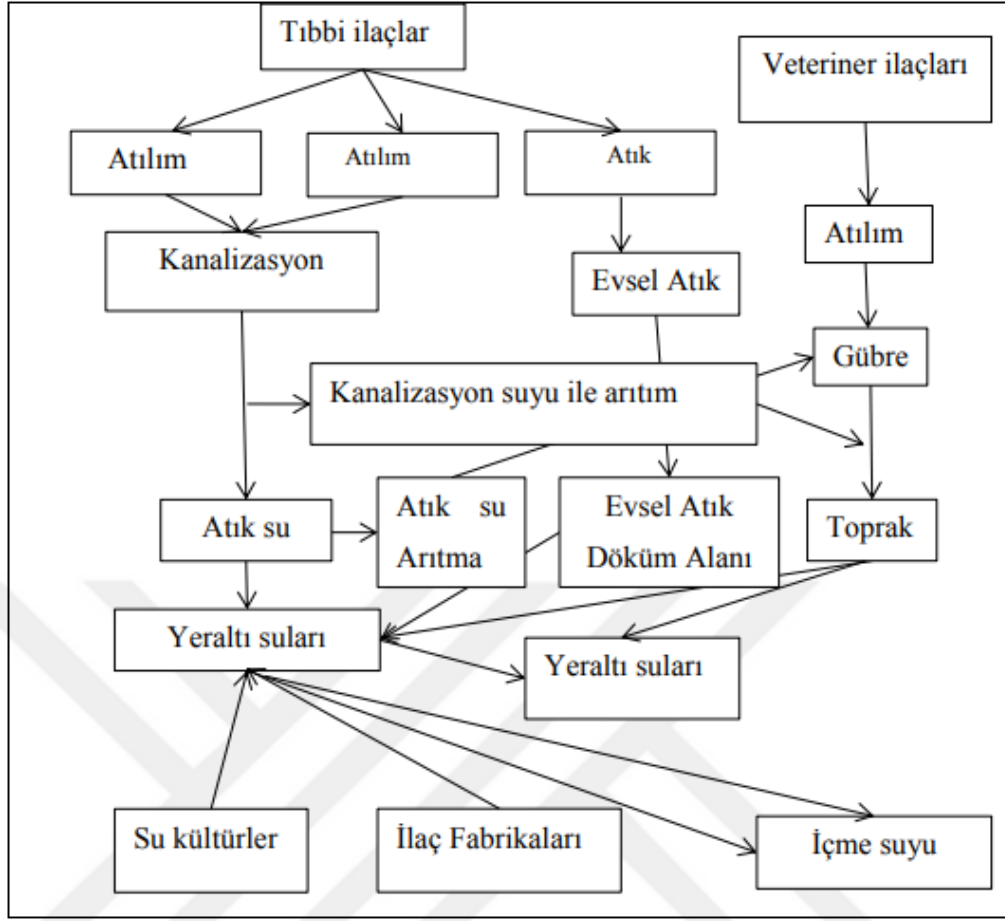
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Antibiyotikler

Antibiyotikler insanlığa fayda saęlamıő, 75 yıldır aktif olarak kullanılan önemli ilaçlardır. Antibiyotiklerin insan ömründe en az 10 yıllık bir uzama sağladığı tahmin edilmektedir (Hey, Baldrige 2008). Antibiyotiklerin retim aőamasında kullanılan veya yan ürün olarak ortaya çıkan birtakım kimyasalların önlemleri alınmadan çevreye bırakılmasıyla ortaya çıkabilecek zararlı etkilerinin değerlendirilmesi ve bu maddelerin su kaynaklarına geçen miktarlarının izlenmesi gelecekte ciddi problemlerin önlenmesi açısından önemlidir (Saygı ve ark. 2012). Yüksek antibiyotik konsantrasyonları ekosistem içerisindeki organizmalara toksik etki yaparak ekolojik dengeye zarar vermektedir.

Şekil 2.1'deki őemada gösterildiği üzere kullanılan ilaçların bir kısmı metabolizmaya geçmekte ve metabolizma tarafından kullanılmakta, kullanılmayan kısmı ise idrar ile vücuttan dışarı atılmaktadır. Bu şekilde antibiyotik bileşiklerinin de atık kısımları kanalizasyon hattına ve devamında arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Arıtma tesislerinde tam arıtımı olmayan antibiyotikler içme suyu kaynaklarına karışabilmektedir.

Aşağıdaki Şekil 2.1’de ilaç atıklarının çevreye yayılması ile ilgili döngü verilmiştir.



Şekil 2.1. İlaçların çevreye yayılma döngüsü (Yazıcı 2017)

Ülkemiz antibiyotik kullanımında önde gelen ülkelerden olup, en çok reçetelenen ve kullanılan antibiyotik türleri Çizelge 2.1’de görülmektedir (IMS 2014).

Çizelge 2.1. Türkiye’de en fazla kullanılan antibiyotik grupları (IMS 2014)

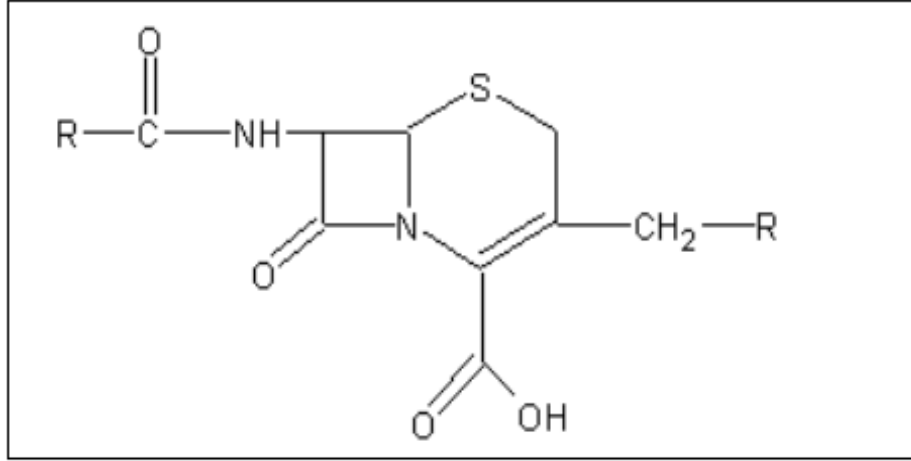
ATC* kodları	Antibiyotik Grubu	Depolardan eczanelere satış (adet)
J01CR	Beta laktamazinh-Penisilin komb.	64.947.073
J01DB	1. Kuşak Sefalosporinler	39.025.015
J01DC	2. Kuşak Sefalosporinler	35.300.611
J01FA	Makrolidler	22.036.078
J01MA	Fluorokinolonlar	11.157.950
J01CE	Beta laktamaza duyarlı penisilinler	7.182.484
J01GB	Diğer aminoglikozidler	6.051.868
J01E	Sülfonamid ve trimetoprim kombinasyonları	1.848.681
J01XC	Steroid yapılı antibakteriyeller	921.541
J01XA	Glikopeptid Antibakteriyeller	208.345
J01DH	Karbapenemler	153.823
J01XB	Polimiksinler	46.643
J01BA	Amfenikoller	6.910
Genel Toplam		188.887.022

Çizelge 2.1’e göre sefalosporin grubu antibiyotiklerin, ülkemiz ve dünyada en fazla kullanılan antibiyotikler olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmada yaygın kullanımı nedeniyle sefalosporin grubu antibiyotiklerden sefaleksinin elektrokimyasal yöntemle artırılabilirliği araştırılmıştır. Çünkü bu grup hem toplam reçetelenen grubun büyük bir kısmını oluşturmakta, hem de yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda antibiyotiklerin artırılabilirliği konusundaki çalışmaların kısıtlı olduğu anlaşılmıştır. Özellikle, sefaleksinin üzerine yapılan çalışmalar genel olarak geleneksel proseslerle yapılmıştır (Kosutic ve ark. 2007).

2.2 Sefaleksinin Antibiyotikliği ve Kimyasal Yapısı

Sefaleksinin ilk olarak 1967 yılında geliştirilmiştir (Hey, Baldrige 2008). 2012 yılındaki verilere göre sefaleksinin antibiyotikliği ABD’de en fazla reçetelenen 100 ilaç arasında yer almaktadır (Bartholow 2013). Avustralya’daki verilere göre ise en çok reçetelenen 15 ilaç arasında yer almaktadır (Refshauge 2012). Bir sağlık sisteminde gerekli en önemli ilaçların listelendiği “Dünya Sağlık Örgütü Gerekli İlaçlar Listesinde” de mevcuttur (WHO 2013).

Günümüzde antibiyotik sınıfında yer alan ve kullanımını yaygın birçok ilaç vardır ve bunlardan biri de sefalosporin grubu antibiyotiklerdir (IOM 2010). Sefalosporinler grubu olarak β -laktam grubu içinde yer almaktadır.

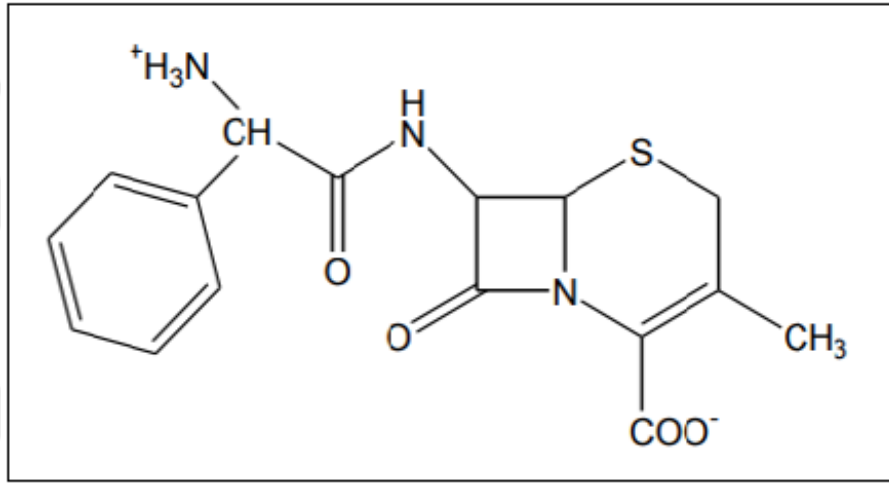


Şekil 2.2. Sefalosporin grubu kimyasal yapısı (Tezgel 2006)

Ana biyokimyasal yapısında ortak yapı 7-aminosefalosporinik asittir (7-ASA). Bu yapı 6-APA yapısına benzer görünse de iki uç kısmı R1 ve R2 kısımları sentetik olarak yeni ilaç geliştirmeye daha uygundur (Şekil 2.2). Bu özellik sayesinde birçok sefalosporin grubu antibiyotik sentezlenmiştir. Çizelge 2.2’ de sefalosporin grubu antibiyotiklerin kimyasal formülleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Sefalosporin grubu antibiyotiklerin kimyasal formülleri

Antibiyotikler	Kimyasal Formülleri
Sefaklor	$C_{15}H_{14}ClN_3O_4S$
Sefazolin	$C_{14}H_{14}N_8O_4S_3$
Sefaleksim	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$
Sefoperazon	$C_{25}H_{27}N_9O_8S_2$
Sefuroksim	$C_{16}H_{16}N_4O_8S$



Şekil 2.3. Sefaleksim antibiyotiği kimyasal yapısı (Tezgel 2006)

Şekil 2.3' te gösterildiği gibi sefalosporin grubundan sefaleksimin kimyasal formülü $C_{16}H_{17}N_3O_4S$ 'dir. Sefalosporinler yıllar için değişime uğrayarak antibakteriyel etki spektrumunlarına göre gruplandırılmışlardır (Yıldız ve ark. 2014).

- Birinci kuşak sefalosporin: İlk bilinen grup birinci kuşak sefalosporinlerdir. Bu grup içindeki antibiyotiklere sefazolin, sefaleksim ve sefadroksil örnek verilebilir.
- İkinci kuşak sefalosporin: Sefaklor, sefuroksimin içinde olduğu grup ikinci kuşak sefalosporinlerdir. Birinci gruba göre gram negatif etkinlikleri kısmen daha fazladır.

- Üçüncü kuşak sefalosporin: Sefotaksim başta olmak üzere seftriakson, seftazidim, sefiksim gibi antibiyotiklerin olduğu grup üçüncü kuşak sefalosporinler olarak bilinmektedir.
- Dördüncü kuşak sefalosporin: Diğer bir grup olan IV. kuşak sefalosporinler içinde başta sefepim yer almaktadır (Yıldız ve ark. 2014).

Çalışmada sefalosporin grubu antibiyotiklerinden sefaleksinin elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtılabilirliği çalışılmıştır. Sefaleksinin antibiyotiği, β -Laktam 1. kuşak sefalosporin grubu içinde yer alan, ülkemizde ve dünyada kullanımı oldukça yaygın bir antibiyotik türüdür (Yıldız ve ark. 2014).

2.3 Ülkemiz ve Dünyada Sefaleksinin Antibiyotiği ve Farklı Arıtım Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Watkinson ve arkadaşları (2007) tarafından Avustralya'nın Brisbane kentinde, 28 adet antibiyotiğin giderimi, geleneksel (aktif çamur) ve ileri (mikrofiltrasyon/ters osmoz) arıtma yöntemleri kullanılan iki atık su arıtma tesisinde (AAT) değerlendirilmiş ve atıksugirdilerinde sefaleksinin (med 4.6 $\mu\text{g/L}$, frekans % 100), siprofloksasin (med 3.38 $\mu\text{g/L}$, frekans % 100), sefaklor (med 0.5 $\mu\text{g/L}$, % 100 frekans), sülfametoksazol (med. 0.36 $\mu\text{g/L}$, frekans% 100) ve trimetoprim (med 0.34 $\mu\text{g/L}$, frekans % 100) antibiyotiklerinin baskın olduğu saptanmıştır. Sonuçlar, her iki arıtma tesisinin de antibiyotik konsantrasyonlarını, sıvı fazdan ortalama % 92' lik bir giderim oranı ile önemli ölçüde azalttığını göstermiştir.

Gulkowska ve arkadaşlarının (2008) gerçekleştirdiği bir çalışmada Hong Kong arıtma tesislerinde, ikincil arıtma proseslerinde, birincil arıtma proseslerine göre daha etkili bir antibiyotik giderimi elde edilmiştir. Eritromisin, trimetoprim, tetrasiklin, norfloksasin, penisilin G, penisilin V, sefaleksinin, sefotaksim ve sefazolin antibiyotiklerinin konsantrasyonları Hong Kong'daki dört kanalizasyon arıtma tesisinden ve Shenzhen'deki bir arıtma tesisinden gelen örnek numunelerinde ölçülmüştür. Sefaleksinin konsantrasyonları, Hong Kong örneklerinde, sırasıyla 670 ila 2900 ng/L ve 240 ila 1800 ng/L arasında değişen en yüksek değerde iken, Shenzhen'den alınan numunelerde sefaleksinin saptanmamıştır. Genel olarak, norfloksasin (% 5-78) ve tetrasiklin (% 7-73)

için diğer antibiyotiklere göre yüksek giderim verimleri gözlenmiştir. Sefaleksinin için klasik arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı anlaşılmıştır.

Li ve Zhang (2010) aktif çamur prosesininsefaleksinin ve ampisilin antibiyotik gruplarının gideriminde sık izlenen bir diğer yöntem olduğunu tespit etmişlerdir. Bu yöntem ile hedef antibiyotik; sefaleksinin ve iki sülfonamid ağırlıklı olarak tatlı su ve tuzlu kanalizasyon sistemlerinde biyolojik bozunma yöntemi ile giderilmiştir. Ampisilin, norfloksasin, siprofloksasin, ofloksasin, tetrasiklin, roksithromisin ve trimetoprim ağırlıklı olarakadsorpsiyonla uzaklaştırılmıştır. Ancak bu çalışmada kullanılan giriş konsantrasyonları 100 µg/Lgibi çok düşük konsantrasyonlar olup, giderim verimleri de (% 30-90) bu değer üzerinden bildirilmiştir.

Bing ve Tong (2011) Hong Kong'un iki atıksu arıtma tesisinde (AAT) yedi antibiyotik sınıfından seçilen 20 adet antibiyotik çeşidinin uzaklaştırılmasını, 1 yıl boyunca, farklı mevsimlerde kompozit numuneler (24 saat) olarak araştırmışlardır. Ampisilin, sefaleksinin, sülfametoksazol, sülfadiazin, sülfametazin, klortetrasiklin ve vankomisin antibiyotikleri bu araştırma sonucunda etkili bir şekilde giderilmiştir (% 52-100). Aktif çamur prosesi ile ampisilin ve sefaleksinin % 91-99 oranında etkili bir şekilde giderilmiştir.

Bing ve Tong (2012) tarafından aktif çamur işleminin çıkış matrisinde pH'ın, β-laktamlar, sülfonamidler, florokinolonlar, tetrasiklinler, makrolidler ve çeşitli antibiyotik grupları dahil olmak üzere, 12 antibiyotiğin klorinasyon davranışları üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda sadece mevcut serbest klor türleri (HOCl ve OCl⁻) değil, aynı zamanda antibiyotik türlerinin (katyonik, nötr ve anyonik) genel reaksiyon hızını etkilediği ve çoğu antibiyotiğin gideriminin (sefaleksinin ve tetrasiklin hariç) 5,5-8,5 aralığında pH'a bağlı olduğuanlaşılmıştır. Anyonik antibiyotik türlerinin, katyonik antibiyotik türlerine nazaran serbest klor kullanımına karşı genellikle çok daha reaktif olduğu görülmüştür.

Estrada ve ark. (2012) sefaleksininin bir ileri oksidasyon yöntemi olan elektro-Fenton prosesi kullanılarak RuO₂/Ti anodikoksidasyon ile giderimini incelemiştir. Etkin bir KOİ giderimi elde edememiş, fakat farklı bir biyolojik arıtma prosesinde, biyolojik parçalanabilirliği elde etmek için yeterince KOİ giderimi sağlamışlardır.

Guo ve Chen (2015) yaptıkları bir araştırmada sefalosporinlerin giderimi için bir aktif çamur-alg kombine sistemi uygulanarak, yeşil alg *Chlorella pyrenoidosa*'nın sefalosporinlerin biyosorpsiyon ile giderimine etkisi değerlendirmiş ve % 94,9 sefaleksinin giderim verimliliği elde etmişlerdir.

Kong ve ark. (2016) çalışmalarında sefaleksinin antibiyotiğinin aktif karbon adsorpsiyonu yöntemi ile giderimini araştırmış ve düşük konsantrasyonda aktif karbonun, sefaleksinin yaklaşık % 95 'ini adsorbe ettiğini görmüşlerdir.

Kurt ve Yonar (2017) ileri oksidasyon prosesi uygulanarak, antibiyotik içeren atıksu örneklerinin arıtımı araştırmışlardır. Bu atıksu örnekleri antibiyotiklerden β -laktam grubunu (sefaleksinin, sefazolin, sefoperazon, sefaklor, sefuroksim) ve penisilinleri (ampisilin) içermektedir. Fenton proseslerinin tasarımı için Taguchi'nin Ortogonal Dizisi L9 Deneysel Tasarımı kullanılmıştır. $[H_2O_2/Fe^{+2}]$: 6,6 ve pH:3 koşullarında % 86,26 KOİ giderimi ve % 67,5 TOK mineralizasyonu elde etmişlerdir. Ayrıca, $[H_2O_2/Fe^{+2}]$: 10 ve pH:3,5 koşullarında % 81,6 KOİ giderimi ve % 62,35 TOK mineralizasyonu elde edilmiştir.

Ancak biyolojik olarak antibiyotiklerin giderimi konusunda olumsuz görüş bildiren yayınlar da mevcuttur (Kim ve Aga 2007; Sukul ve Spiteller 2007). Çünkü yukarıdaki yayınlarda çalışılan konsantrasyonlar nispeten düşük değerlerdir. Ancak bu değerlerdeki bir antibiyotiğin de biyolojik süreçler ile parçalandığı mı yoksa biyolojik olarak tutulduğu mu bu çalışmalarda net olarak belli değildir. Hem artan yüksek konsantrasyonlar hem de biyolojik birikim antibiyotiklerin klasik prosesler ile arıtımını güçleştirir çok yüksek olasılıktır.

2.4 Yeni Nesil Sn/Sb/Ni-Ti Anotlar Kullanılarak Yapılan Anodik Oksidasyon Çalışmaları

Chen ve Chan (2004); çok az miktarda Ni içeren, 1 cm x 1 cm titanyum eleğe alaşımlanmış Sb-katkılı SnO₂ anotların (molar oranları; 500:8:1- Sn/Sb/Ni), %35 akımsal verimlilikle ozon ürettiğini bildirmişlerdir. Ozon üretimi oda sıcaklığında (25 °C'de), 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde ve <3V hücre gerilimiyle gerçekleştirilmiştir. Bu alaşım bu tarihten sonra elektrokimyasal ozon üretiminin ana materyali haline gelmiştir.

Çünkü, bu anotlarla yapılan elektrokimyasal ozon üretiminde elektrodun kararlı olması ve 1.51 V'luk ozon oluşum voltajında kararlı olarak kalması gerekmektedir. Diğer anotlar, ya bu kadar kararlı olamadıkları için bir süre sonra 1.23 V'luk oksijen oluşumu ile inhibe olmakta ya da 1.51 V'luk kararlılık düşük sıcaklıklara inilmek süreti ile sağlanmaktadır.

Basiriparsa ve Abbasi (2012) asidik ortam içine daldırılmış Ni-Sb-SnO₂/Ti anotu kullanılarak, elektrokimyasal oksidasyon işlemi ile ozon üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çözünmüş ozon, UV spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Titanyum örgü üzerine yapılan farklı kaplama döngü sayıları ile farklı asit tipi ve konsantrasyonları kullanılarak oluşturulan ortamda yapılan elektrokimyasal ozon üretiminde, elektrotun stabilitesi araştırılmıştır. Bunun sonucunda 1 molar HClO₄ olan ortamda %53,7 oranında ozon üretim verimi elde edildiği belirlenmiştir.

Zakaria ve Christensen (2014) tarafından yapılan çalışmada Membran Elektrokimyasal Elektrot reaktör sistemine beslenen 1000 mg/L konsantrasyondaki *Reactiv Blue 50* boyar maddesi, Sn/Sb/Ni anoda karşılık Platinize Titanyum katot kullanılarak 5 dakika içerisinde % 100 giderim verimi sağlandığı bildirilmektedir. Bu çalışmada ayrıca 8 kWh/kg.KOİ'lik bir güç sarfedildiği de bildirilmiştir.

Abbasi, Soleymani ve Parsa (2015) geri dönüşümlü bir elektrokimyasal ozon jeneratörü sistemi kullanarak bir ozonlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Laboratuvar ortamında kurulan elektrokimyasal reaktör düzeneğinde nanokompozit Sn/Sb/Ni ile kaplı bir titanyum bazlı elektrot anot kullanılarak, sulu çözeltideki Rhodamine B moleküllerinesabit bir 192 mg/saat akış hızında ozonlama yapılmıştır. pH, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametrelerin ozonlama verimine etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgular, 8 mg/L'lik bir boya çözeltisi için, bozunma verimliliğinin, pH 3,7'de 30 dakika sonra % 99.5'e ve optimum koşullar olarak 45 ° C sıcaklığa ulaşabileceğini ortaya koymuştur.

Sivrioğlu ve Yonar (2016) yaptıkları bir çalışmada Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanarak tekstil atıksularından KOİ ve renk giderimi araştırmışlardır. Bu anotların kararlı olması ve ozon üretiminde umut verici sonuçlar vermesi onları bu alanlarda sık kullanılır hale getirmiştir. Deneysel optimum giderim koşullarını belirlemek için 4 parametre

(Başlangıç boya konsantrasyonu, NaCl tuz konsantrasyonu, pH, akımsal yoğunluk, ve temas süresi) farklı değerlerde denenmiştir. Yüksek NaCl konsantrasyonlarında daha iyi verim elde edilmesine rağmen daha sonra yaratabileceği çevresel ve yüksek maliyet problemleri nedeniyle 1 g/L NaCl konsantrasyonu optimum tuz konsantrasyonu olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda pH: 3'te yapılan elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ ve renk giderimi sırasıyla % 98 ve % 99 olarak belirlenmiştir. Atıksuyun natürel pH'ı (7,2) asidik ortamlara göre nispeten daha düşük verim (% 3) göstermesine rağmen, pH ayarlama ve kimyasal maliyetinden kaçınmak için atıksuyun kendi pH'ı (7,2) optimum olarak seçilmiştir.

Yukarıdaki literatür araştırmalarına bakıldığında, çalışılması planlanan sefaleksinin antibiyotiği ile yapılan çalışmalar büyük oranda klasik proseslerin performansının değerlendirilmesi olarak sunulmuştur. Ancak unutulmamalıdır ki; çalışılan proseslerin en önemli dezavantajı özellikle kalıcılığı yüksek olan organik bileşiklerin tamamen oksidasyonu yerine, faz değişimi ile daha konsantre edilmesidir. Bu da tehlikenin katlanarak belirli ortamlarda büyümesini sağlamaktadır. Oysaki bu ve benzeri kirleticiler için ideal olan tamamen okside edilmeleridir. Bu konuda gelecek vaat eden prosesler, elektrokimyasal oksidasyon prosesleridir (Yonar ve Kurt 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada yeni nesil Sn/Sb/Ni anotlar kullanılarak, elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile sefaleksinin (CLX) antibiyotiğinin giderimi araştırılmıştır. Çizelge 3.1’de kullanılan kimyasallar ve materyaller gösterilmiştir.

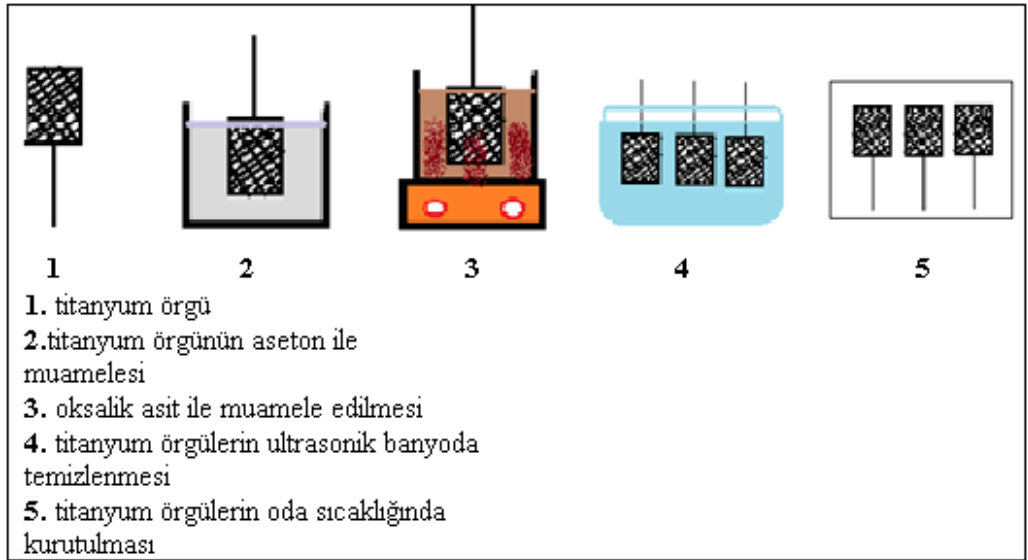
Çizelge 3.1. Kimyasallar ve materyaller

Materyaller	Kimyasal Formül	Marka
Sefaleksinin (CLX)	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$	SEF (1 g tablet)
Titanyum örgü	Ti	-
Antimon (III) oksit	Sb_2O_3	Alfa Aeser Company
Kalay (IV) Klorür Pentahidrat	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	Alfa Aeser Company
Nikel (II) oksit	NiO	Alfa Aeser Company
Etanol	C_2H_5OH	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Sülfürik asit	H_2SO_4	Merck
Oksalik asit	$C_2H_2O_4$	Merck
Millipore	Ultra safsu	Milli-Q

CLX’in sulu çözelti içindeki konsantrasyonu 50 mg/L’dir ve KOİ değeri 92,8 mg/L, çözelti pH’ı 7,1 olarak bulunmuştur.

3.1.1 Sn/Sb/Ni-Ti anot üretimi

2,5 cm x 2,5 cm ölçülerinde kesilmiş titanyum örgü ve titantum tel punto kaynak makinesi ile titanyum örgünün tam ortasına gelecek şekilde puntolanmıştır. Puntolanan titanyum örgü daha sonra üzerindeki yağ gitsin diye asetonla muamele edilmiş ve titanyum örgü üzerindeki kirli kalıntıları gidermek için %10' luk oksalik asit ($C_2H_2O_4$) çözeltisinde kahverengi renk alana kadar en az 30 dakika kaynatılarak, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan titanyum örgü daha sonra 3 tur 15 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve oda sıcaklığında 1 saat kurutulmuştur (Şekil 3.1). Kurutulan Ti örgüler tartıma alınarak, sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 3.1. Titanyum örgülerin temizlenmesinin şematik görünümü

Hong Kong üniversitesinin reçetesine göre 500:8:1 oranında Sn/Sb/Ni-Ti piroliz solüsyonu hazırlanmıştır. Piroliz solüsyonu için 28,20 gr $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, 0,585 gr Sb_2O_3 ve 0,02 gr NiO tartılıp, kimyasallar balon jöjelerde 100 ml etanol içerisinde ultrasonik banyo ile muamele edilerek çözülmüştür. Daha önceden kaplanmaya hazır hale getirilmiş titanyum örgüler, her yeri solüsyon içinde kalacak şekilde behere yerleştirilmiş ve örgü elektrotlar dip kaplama yöntemiyle kaplanmaya başlanmıştır. Elektrotların temperleme işlemine etki eden en önemli parametrelerden birisi işlem sıcaklığıdır. Elektrotlar titanyum örgünün aralıklarında herhangi bir kabarcık kalmayacak şekilde kurutulup, $105^\circ C$ ısıtılmış etüvde tutulmuştur. $105^\circ C$ sıcaklıkta, 15

dakika boyunca etüvde tutulan titanyum örgüler seramik tabaklar içinde daha önce 520°C sıcaklığa ısıtılmış fırına yerleştirilmiş ve yine 15 dakika tutulmuştur. Bu döngü 20 kez tekrar edilmiştir. Son döngüde ise fırında 75 dakika tutularak döngü sona ermiştir.

3.1.2 Sn/Sb/Ni-Ti anot kaplama çevrim sayısı

Kaplama döngü sayısının artması anotların hem verimini hem de dayanımını doğrudan etkileyen faktörlerdendir. Bu nedenle döngü sayısı artırılarak döngü sayısı artışının (8-20 döngü) anot kalitesine ve dayanımına etkisi de araştırılmıştır.

3.1.3 Kullanılan ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda Şekil 3.2’de gösterilen Extech marka güç kaynağı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Doğru akım güç kaynağı

Aynı zamanda kullanılan pH metre ve hassas terazi Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan hassas terazi ve pH metre



Şekil 3.4. Anotların temizlenmesinde kullanılan ultrasonik banyo



Şekil 3.5. Punto kaynak cihazı



Şekil 3.6. UPLC cihazı

Kalıntı sefalesin konsantrasyonu ölçümleri UPLC cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 3.6).

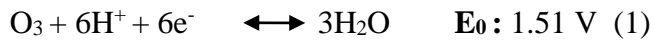
3.2 Yöntem

3.2.1 Elektrokimyasal oksidasyon düzeneği

Elektrokimyasal oksidasyon işleminde elektrotlar (Ti, Ru, Pt vb.) kullanılarak, çıkan gazlar (O₂ ve H₂) ile istenilen oksidasyonun sağlanması amaçlanmaktadır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan ve ark. 2007).

Elektrokimyasal oksidasyon işlemi (EOİ) klasik bir elektroliz hücre prensibi ile çalışmaktadır. EOİ'nde anot, katot, elektrolit ve güç kaynağına ek olarak karıştırıcı yer almaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon, sisteme akım verilmesiyle çözelti içerisinde bulunan asit ve suyun iyonlarına ayrışması ve bu iyonlardan negatif yüklü olan oksijen anyonlarının pozitif kutup olan anoda çekilerek yüzeyde reaksiyon oluşturması şeklinde açıklanmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Gerçekleşen reaksiyon sonucu anot malzemesinde oksit tabakası oluşmakta ve bu oksit tabakası malzemenin korozyon ve aşınma direncini arttırmaktadır (İlhan ve ark. 2007).

EOİ, uygulanabilirlikleri ve düşük enerji gereksinimleri nedeniyle umut verici yöntemlerdir (Isarain-Chavez ve ark. 2017, Souza ve ark. 2017, de Moura ve ark. 2014). Özellikle elektrokimyasal olarak ozon üretimi oldukça dikkat çekici gelişmelerin yaşandığı bir alandır. Elektrokimyasal ozon üretimi stabil ve dayanıklı anodik materyaller ile yürütülebilen bir süreçtir. Denklem (1)'de suyun elektrolizinden kaynaklanan O₃ oluşumu verilmiştir.



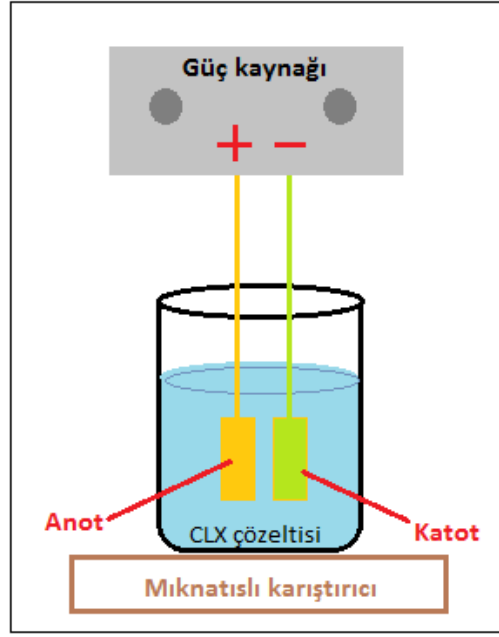
Elektrokimyasal ozon üretimi bu çalışmanın ana konusu olmakla beraber, elektrokimyasal olarak ozon üretiminde başarılı sonuçlar sunan Sn/Sb/Ni-Ti anotların bu alan dışında uygulaması ile ilgili çalışmalar çok kısıtlıdır. Elektrokimyasal ozon üretiminde çok fazla test edilen bu anotlar özellikle eski nesil PbO₂ ve Pt anotlara göre daha başarılı oldukları bilinmektedir.

Elektrokimyasal oksidasyon prosesleri literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂ ve bor katkılı elmas vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır (Andrade ve ark. 2007, Cabeza ve ark. 2007).

Tu ve ark. (2015) farmasotik ve kişisel bakım ürünlerinin yaptıkları akut toksisite, oluşturdukları antibiyotiklere karşı dirençli bakteri ve gen halini almalarından ve arıtma tesislerinde genellikle arıtılmadıklarından dolayı antibiyotiklerin içeriğinde bulunan berberin (C₂₀H₁₈NO₄) adlı maddenin giderimini sentetik atıksuda araştırmışlardır. Elektrokimyasal oksidasyon yaparken Pt/Ti anodu RuO₂/Ti, IrO₂/Ti ve RuIrO₂/Ti anotlar ile karşılaştırmışlar ve sonuç olarak pH 6 da ve akımsal yoğunluğu 2,5 V şartları altında Pt/Ti anotun giderim verimliliğinin diğer anotlardan çok daha başarılı olduğu görülmüştür.

Bor katkılı elmas anotlar da antibiyotik giderimi için tatmin edici sonuçlar göstermiş olsa da, yüksek maliyetlere sahiptir. Bu anotların aksine, Sn/Sb/Ni-Ti anotlar daha uygun maliyetlidir (Abbasi ve diğ. 2014).

Literatürde yapılan araştırmalarda Sn/Sb/Ni-Ti yeni nesil anot kullanılarak sefalesinin elektrokimyasal arıtımına dair bir örneğe rastlanmamıştır. Nitekim Sn/Sb/Ni-Ti anotları ilk önce elektrokimyasal ozon üretiminde kullanılmış ve çok başarılı sonuçlara ulaşılmıştır (Christensen ve ark. 2013, Wang ve ark. 2005).



Şekil 3.7. Elektrokimyasal oksidasyon deney düzeneği

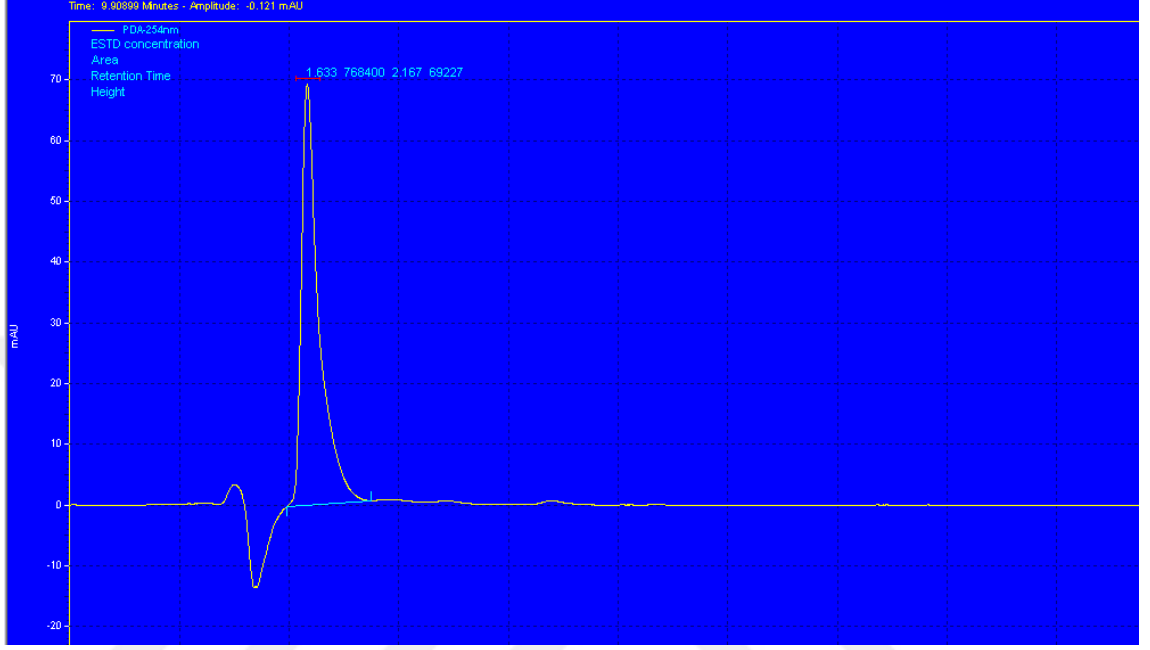
Deneyleerde elektrokimyasal oksidasyon prosesi için, 250 ml sefalesin çözeltisinin bulunduğu beherler ile anot ve katodun monte edildiği bir düzenek oluşturulmuştur. Anot ve katot akıma bağlanmıştır (Şekil 3.7). Farklı tuz, pH ve akımsal yoğunluk denenerek yapılan arıtma işleminin sırasında KOİ, TOK ve CLX giderim verimlerini ölçmek için her 5, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikada bir numune alınmıştır. Giderim verimleri belirlenmiştir.

3.2.2 Analitik ölçümler

Örnek pH'ları pH metre ile ölçülmüştür (Cyberscan, İngiltere). KOİ ölçümleri standart metotlara göre yapılmıştır (APHA 1998). Tüm ölçümler hata payı düşünülerek, 3 kopya halinde yapılmıştır. Toplam organik karbon (TOK) analizi, TOK analizörü (TOC-L, Shimadzu, Kyoto, Japonya) tarafından yapılmıştır. Numunelerdeki kalıntı CLX,PDA (fotodiyot dedektörü) ve UPLC (Ultra performanslı sıvı kromatografisi) cihazı ile belirlenmiştir (Thermo-scientific, Massachusetts, ABD).Dedektörde 254 ve 270 nm dalga boyları seçilerek çalışılmıştır. UPLC ölçümünde kullanılan kolonun özellikleri: Hypersil GOLD, C-18 (50 x 2,1 mm; 1,9 um) (Thermo-scientific, Massachusetts, ABD). Kolon sıcaklığı 35°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Mobil faz çözeltisi, % 0,1

formik asit ve metanol, [MeOH:H₂O]: 40:60 (h/h)] içeren su ile hazırlanmıştır. 0,2 mL/dk akış hızında çalışılmıştır.

Şekil 3.8’ de Sefaleksim antibiyotiği içeren sentetik atıksu kromatogramı gösterilmiştir.



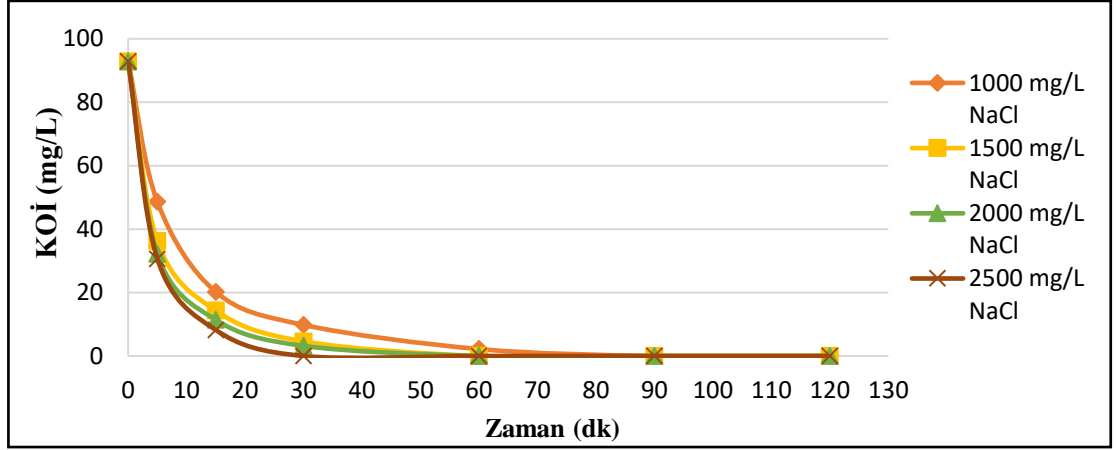
Şekil 3.8. Sefaleksim antibiyotiği içeren sentetik atıksu kromatogramı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

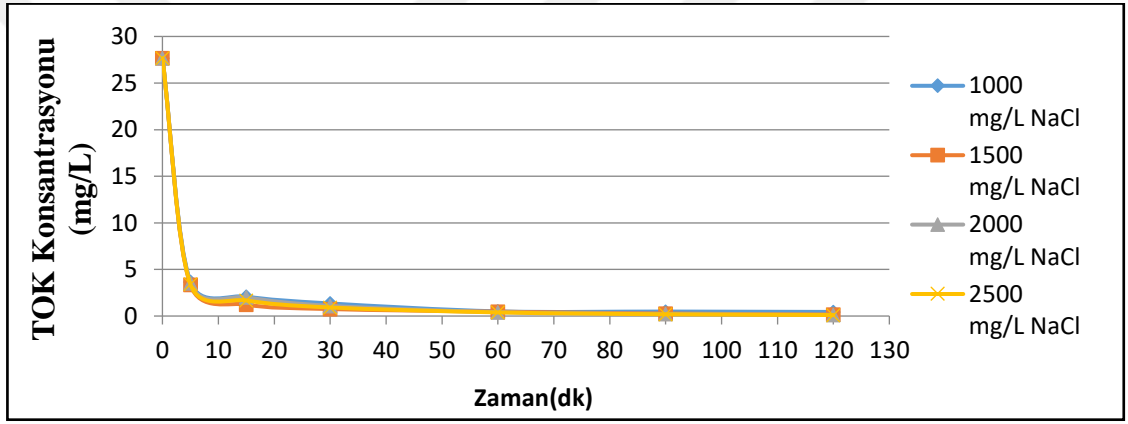
4.1 NaCl Tuzu İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi

Araştırmalara göre tuz ilavesi iletkenliği arttırarak, elektrokimyasal oksidasyon işlemine olumlu etki yapmaktadır. Ancak ilave tuz çevre sorunlarına neden olabilir ve maliyeti arttırabilmektedir (Basiriparsa ve ark. 2014, Pillai ve Gupta 2016). Elektrolitler, ortamın iletkenliğini ve elektrokimyasal oksidasyonu doğrudan etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Sn/Sb/Ni anotlarının iyi bilinen ve yüksek ozon üretme kapasitesi olduğu bilinen gerçeklerdir (Christensen, Zakaria, Yonar 2013).

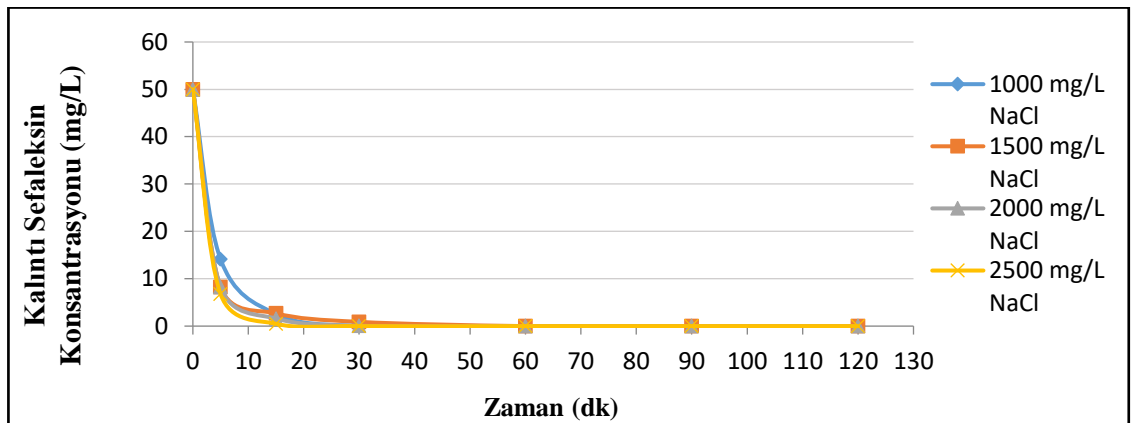
250 mg/L örnek numunesi içerisine sırası ile 1000, 1500, 2000,2500 mg/L NaCl olacak şekilde tuz ilave edilmiş, natürel pH'ında (pH:7,1) ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta elektrokimyasal oksidasyon işlemi yapılmıştır. Her 5, 15, 30, 60, 90 ve 120. dakikada numuneler alınarak, KOİ giderimlerine bakılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda eklenen tuz miktarının arttıkça, KOİ giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.1 (a)). Fakat fazla tuz çevresel sorun oluşturup,maliyeti arttıracağından, optimum NaCl miktarı 1500 mg/L olarak kabul edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

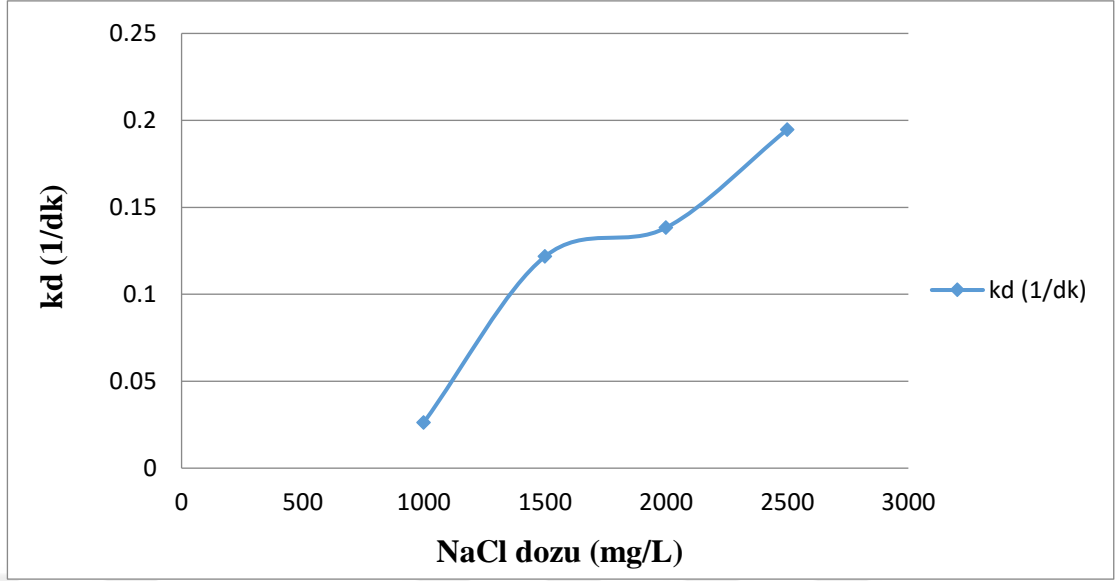
Şekil 4.1. NaCl tuzunun kontrol parametrelerine etkisi (Akım: 50 mA/cm², pH:7,1), (a) KOİ (mg/L), (b) TOK (mg/L), (c) Kalıntı sefaleksin konsantrasyonu (mg/L)

Şekil 4.1’de de görülebileceği gibi, TOK ve kalıntı sefalesin grafikleri kısa sürede benzer eğilimler göstermiştir, ancak KOİ grafikleri daha net ve geleneksel bir parametre olmuş, bu nedenle bu çalışmada ana parametre olarak seçilmiştir. NaCl tuzunun sonuç parametreleri üzerine etkisi (KOİ, TOK, kalıntı sefalesin) Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Optimum seçilen 1500 mg/L NaCl tuzu ilavesi ile yapılan deneyde, KOİ değeri 30. dakika sonunda 4,6 mg/L ye düşmüş,60 dakika sonunda ise sıfırlanmıştır (Şekil 4.1 (a)). TOK 60. dakika sonunda 0,47 mg/L’ye, 120. dakikada ise 0,16 mg/L’ye indirgenmiştir (Şekil 4.1 (b)). Sonuçlara göre 1500 mg/L NaCl ilavesinde, natürel pH’nda ve 50mA/cm² akımda en verimli arıtımın 60. dakikada olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 4.1’de CLX’in elektrokimyasal oksidasyonu için farklı NaCl dozlarının birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. NaCl dozlarının birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi

NaCl dozu (mg/L)	kd (1/dk)	R ²
1000	0,0263	0,9757
1500	0,1217	0,9816
2000	0,1383	0,9985
2500	0,1947	1

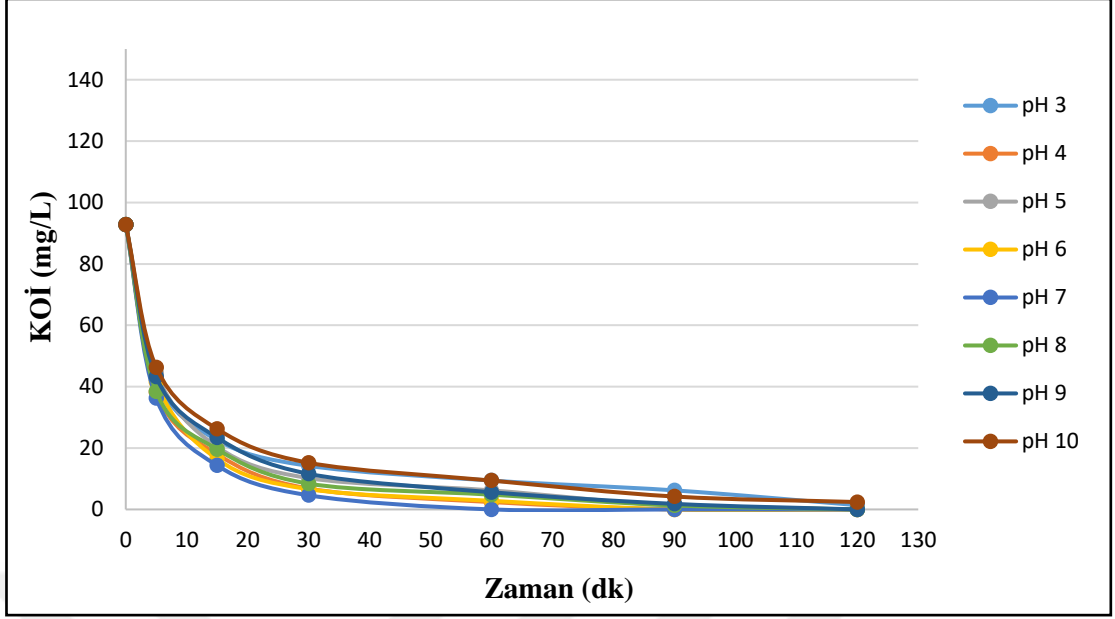


Şekil 4.2. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin NaCl dozuyla değişimi

Şekil 4.2’ de NaCl tuzunun eklenmesinin kd katsayıları ile ilişkisi gösterilmiştir. Sonuçlara göre 1500 mg/L NaCl ilavesinde, natürel pH’nda ve 50 mA/cm² akımda en verimli CLX oksidasyonunun olduğu görülmüştür.

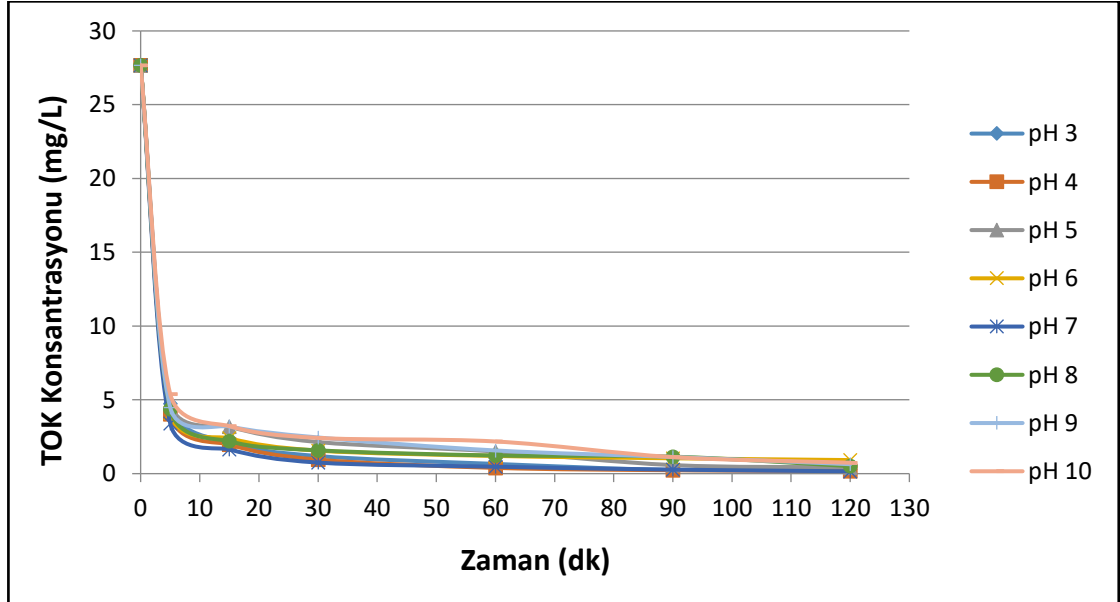
4.1.1 Optimum pH belirlenmesi

Elektrokimyasal oksidasyon işlemleri için pH önemli bir role sahiptir. Optimum elektrolitin belirlenmesini takiben optimum pH’ın da belirlenmesi gerekmektedir. Ancak elektrokimyasal oksidasyon çalışmalarında bazen asidik bazen de bazik pH değerlerinin etkin olduğu gözlemlenmektedir (Arihara ve ark. 2007). Bunun nedeni asidik ortamda anotta cereyan eden ozon, hidroksil radikalleri ile elektrolite bağlı klor gazı ve buna bağlı oksidanların oluşumu olabilirken, bazik değerlerde katodik reaksiyonlar sonucu hidrojen peroksit oluşumu ve buna bağlı oksidasyon reaksiyonları cereyan edebilmektedir (Arihara ve ark. 2007). Bu durumdan hangisinin daha etkin ve daha verimli olacağı ise ancak pH optimizasyonu ile belirlenebilmektedir. Bu nedenle sefalesin antibiyotiği için NaCl tuzunun belirlenen optimum konsantrasyonunda, asidik ve bazik pH aralıklarında denemeler ile optimum pH araştırılmıştır.



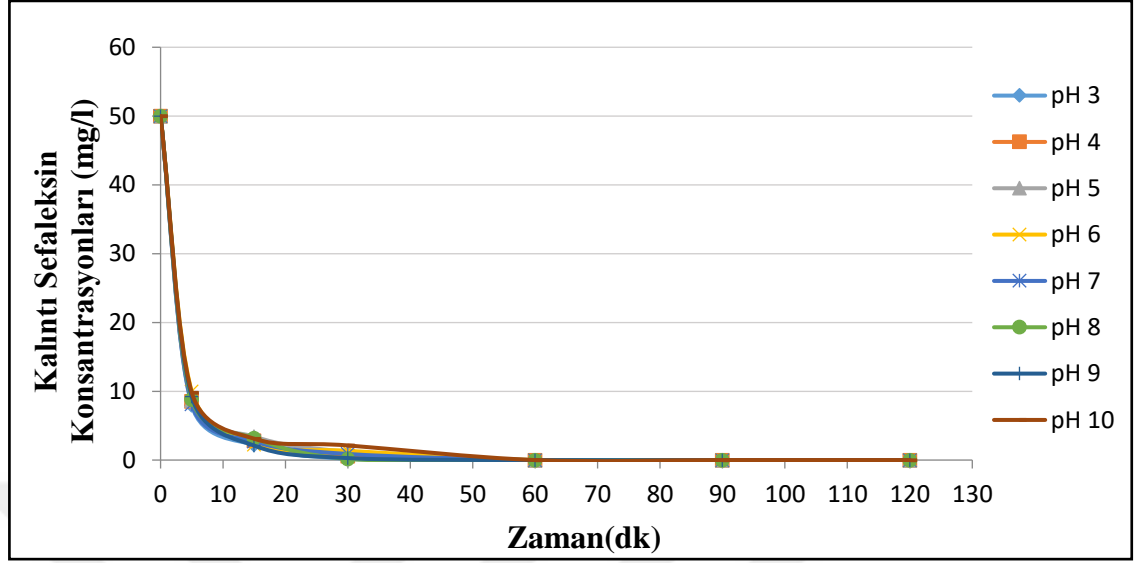
Şekil 4.3. Optimum NaCl dozunda farklı pH değerlerinin KOİ parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm², NaCl:1500 mg/L)

Optimum pH' ı belirleyebilmek için, 3-10 pH aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Optimum seçilen 1500 mg/L NaCl tuzu ilavesi ile nötr pH'ta yapılan deneyde, KOİ değeri 30. dakika sonunda 4,6 mg/L ye düşmüş, 60 dakika sonunda ise sıfırlanmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.4. Optimum NaCl dozunda farklı pH değerlerinin TOK parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm², NaCl:1500 mg/L)

Şekil 4.4. pH'ın NaCl ilavesi için TOK parametresi üzerindeki etkisini göstermektedir.



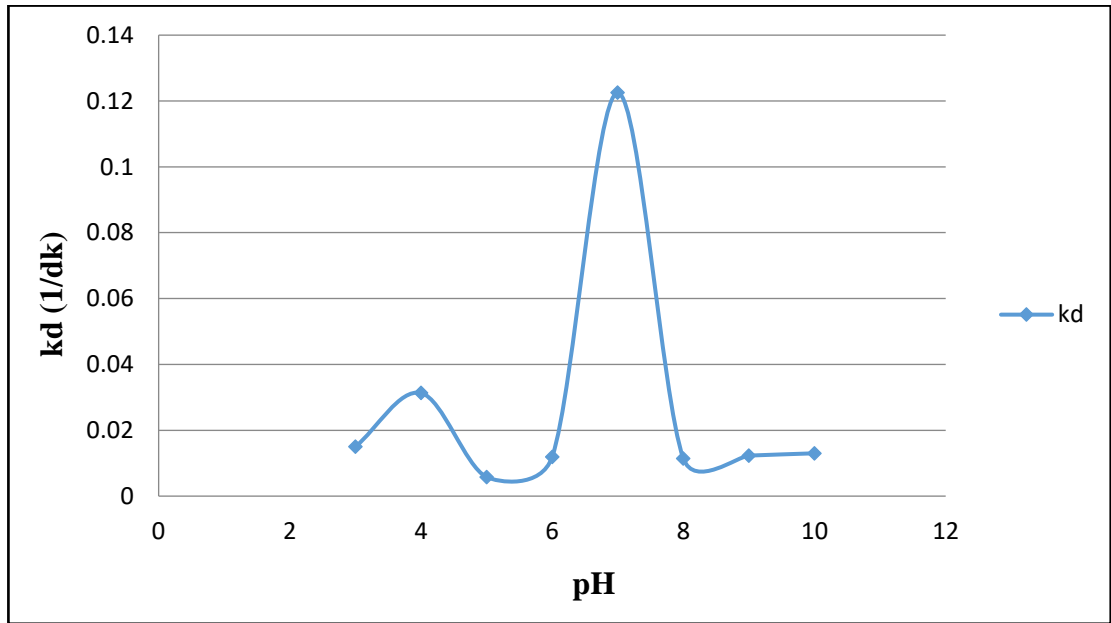
Şekil 4.5. Optimum NaCl dozunda farklı pH değerlerinin kalıntı sefaleksim konsantrasyonuna etkisi (Akım: 50 mA/cm², NaCl: 1500 mg/L)

Sonuç parametrelerine bakılarak, sefaleksinin NaCl tuzu ile yapılan elektrokimyasal oksidasyonu için optimum pH değeri 7,1 (pH:≈ 7) olarak bulunmuştur (Şekil 4.5). Natürel pH'ında çalışılarak, maliyetten tasarruf edilmesi ve pH ayarlanması gerekmediğinden işletim kolaylığı sağlanmıştır.

Yonar ve Sivrioğlu (2016) tarafından tekstil atıksuları arıtımı üzerine yapılan araştırmada da her ne kadar asidik pH değerleri biraz daha iyi KOİ ve renk giderim verimleri göstermiş olsa da, pH ayarlaması için ekstra işletme maliyetinden kaçınmak için natürel pH, optimum pH olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı pH değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi

pH değerleri	kd	R ²
3	0,015	0,9862
4	0,0313	0,9852
5	0,0058	0,9894
6	0,0119	0,9864
7	0,1225	0,9902
8	0,0114	0,9803
9	0,0123	0,9846
10	0,013	0,9858



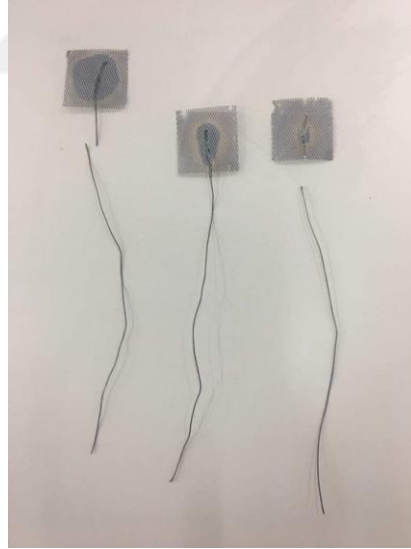
Şekil 4.6. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve NaCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin pH ile değişimi

Optimum pH' ın belirlenmesinin, işlemin giderim etkinliği üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu ve NaCl (1500 mg/L) ilavesiyle, natural pH'ında (pH:7,1 \approx 7) daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.6).

Farklı pH aralıklarının antibiyotiklerin giderimleri üzerindeki etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada sefaleksin için uygun pH giderim aralığı 5,5-8,5 olarak belirlenmiştir (Bing ve Tong 2012). Bu literatürde elde edilen sonuç, yapılan deneysel çalışmalar ile kabul edilen optimum pH sonucunu desteklemektedir.

4.1.2 Optimum akımsal yoğunluğun belirlenmesi

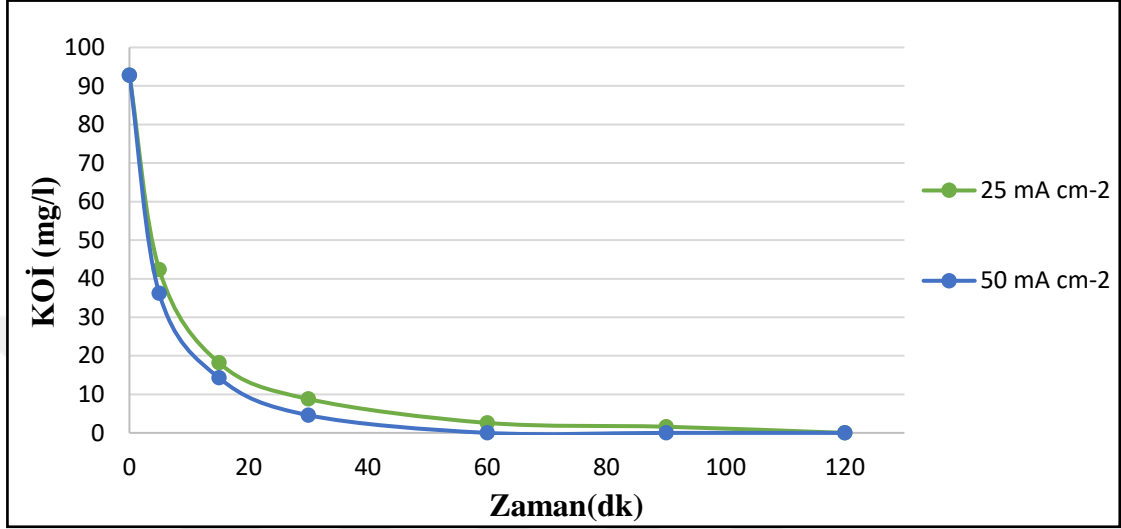
Akımsal yoğunluk, elektrokimyasal prosesler için bir başka önemli parametredir (Deng ve Englehardt 2007). Akımsal yoğunluk ayrışma hızına etki ettiği gibi, işletme maliyetine de etki eden faktörlerdendir. Ancak çok yüksek değerlere çıkılması durumunda anotun ve buna karşılık katodun dayanımını da olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 4.7. Yüksek akım değerlerinde (75-100 mA/cm²) kopan anotlar

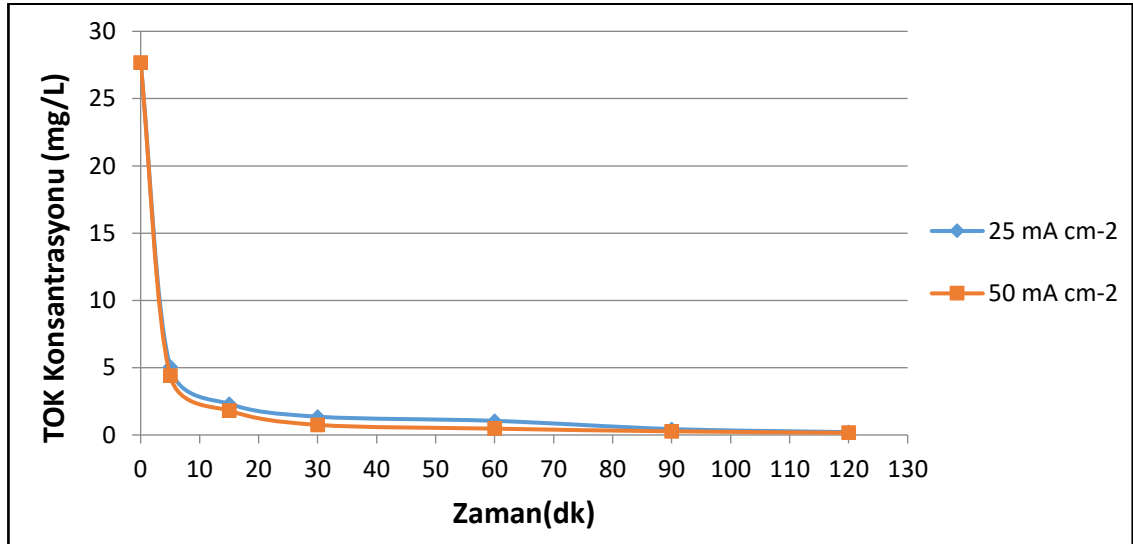
Şekil 4.7' de 75-100 mA/cm² akımsal yoğunlukta anotların yüksek akıma dayanamayıp koptuğu gösterilmiştir. Bu nedenle 25-50 mA/cm² akımsal yoğunluklarında çalışılmış ve optimum akımsal yoğunluk belirlenmiştir.

Sn/Sb/Ni anotlar ile yapılan bir çalışmada akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderilmesini güçlü şekilde etkilediği belirlenmiş, ancak mevcut yoğunluğu arttırmanın enerji kaybına neden olduğu gözlenmiştir. Yüksek akım değerlerinde verim elde edilmesi beklenirken, anotların dayanıklılığı azalmıştır (Yonar ve Sivrioğlu 2016).



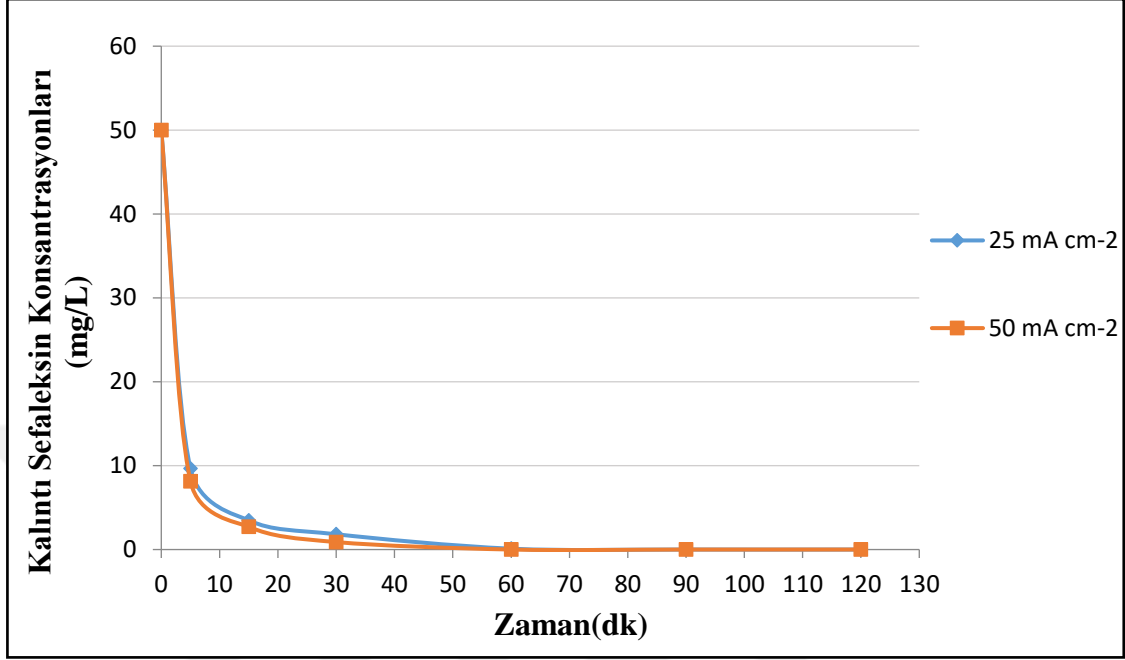
Şekil 4.8. Optimum NaCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin KOİ parametresine etkisi (pH: 7,1, NaCl: 1500 mg/L)

Şekil 4.8.' de akımsal yoğunluğun belirlenen optimum pH'ta NaCl ilavesi için KOİ sonuç parametresi üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 4.9. Optimum NaCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin TOK konsantrasyonuna etkisi (pH: 7,1, NaCl: 1500 mg/L)

Şekil 4.9' da optimum NaCl dozlaması ve optimum pH ayarlaması ile farklı akımsal yoğunluk değerlerinin arıtıma etkisi görülmektedir.



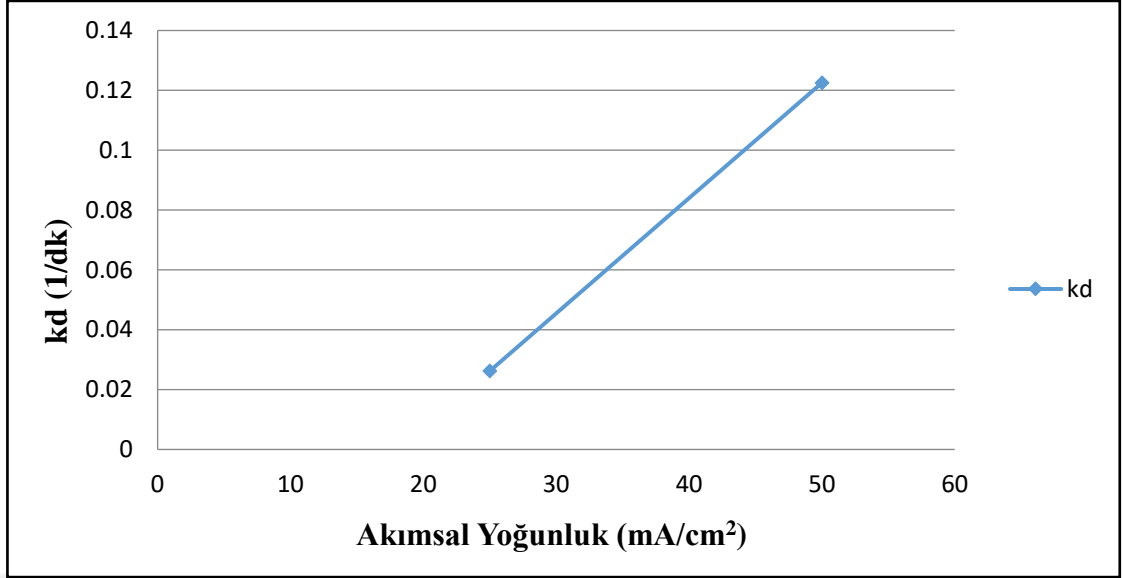
Şekil 4.10. Optimum NaCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin kalıntı sefaleksin konsantrasyonuna etkisi

Optimum akım yoğunluğu, sonuç parametreleri için (KOİ, TOK ve kalıntı sefaleksin) kısa sürede (60. dakika) en yüksek uzaklaştırma verimlerine sahip olması nedeniyle 50 mA/cm² olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10).

Çizelge 4.3'te optimum olarak belirlenen 1500 mg/L NaCl dozunda ve natürel pH'ında (pH:7,1≈7) farklı akımsal yoğunluk değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı akımsal yoğunluk değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi (NaCl dozunda)

Akımsal yoğunluk(mA/cm ²)	kd	R ²
25	0,0262	0,9878
50	0,1225	0,9902



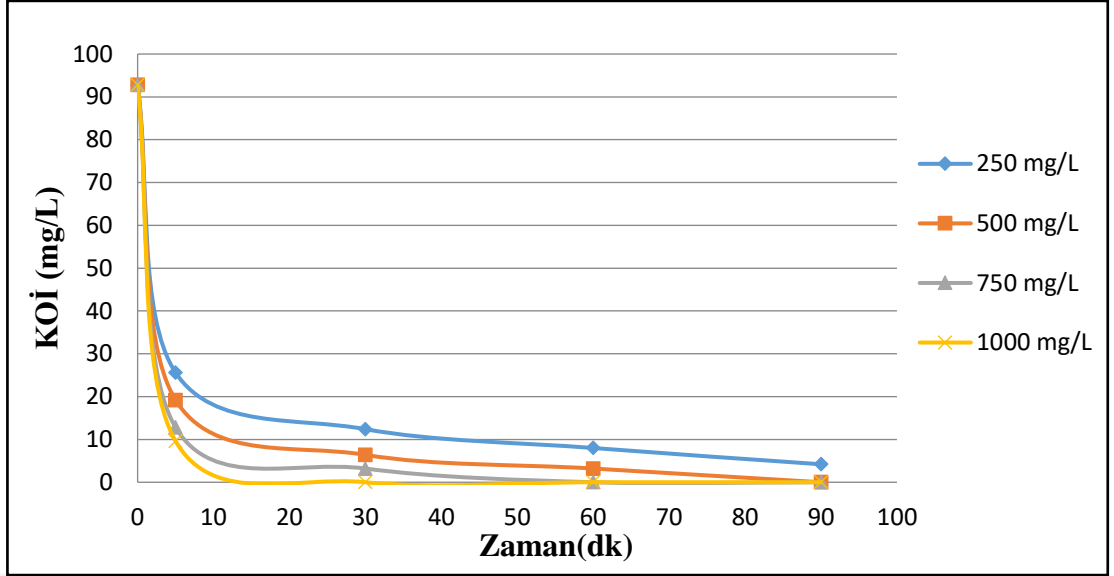
Şekil 4.11. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve NaCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin akımsal yoğunluk ile değişimi

Optimum akımsal yoğunluğun belirlenmesinin, elektrokimyasal arıtım üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu (Basiriparsa ve ark. 2012), optimum NaCl (1500 mg/L) ilavesi ve optimum pH (pH: 7,1) ile yapılan işlemde daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.11).

4.2 KCl Tuzu İlavesinin Elektrokimyasal Arıtıma Etkisi

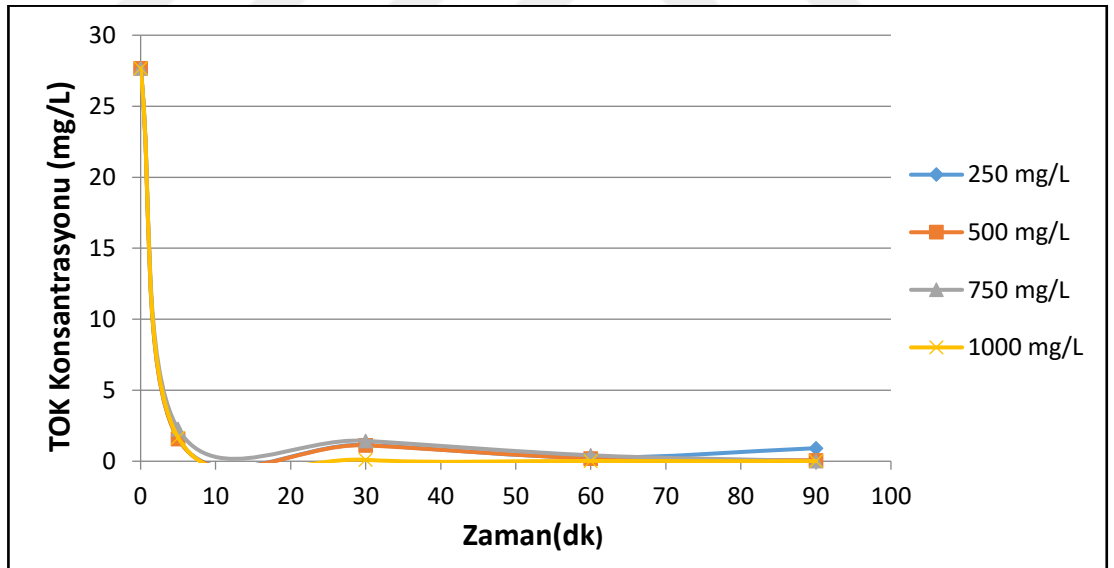
250 mg/L örnek numunesi içerisinde sırası ile 250, 500, 750, 1000 mg/L KCl olacak şekilde tuz ilave edilmiş, natürel pH'ında (pH: 7,1) ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta elektrokimyasal oksidasyon işlemi yapılmıştır. NaCl tuzu dozlanmasında olduğu gibi her 5, 30, 60 ve 90. dakikada numuneler alınarak, KOİ giderimlerine bakılmıştır (Şekil 4.12).

250 mg/L KCl ilavesi ile yapılan elektrokimyasal oksidasyon işleminde iletkenlik az olduğu için düşük voltaj ve gerilim nedeniyle iyi bir giderim tespit edilememiştir. Ayrıca 1000 mg/L KCl tuzunun ilave edilmesi ile iyi bir giderim elde edilse dahi ekstra maliyeti önlemek için, bu konsantrasyon verimli bulunmamıştır. Bu nedenle Çizelge 4.2'de de görüldüğü gibi en verimli KOİ giderimi 750 mg/L KCl ilavesi ile olduğu kabul edilmiştir.



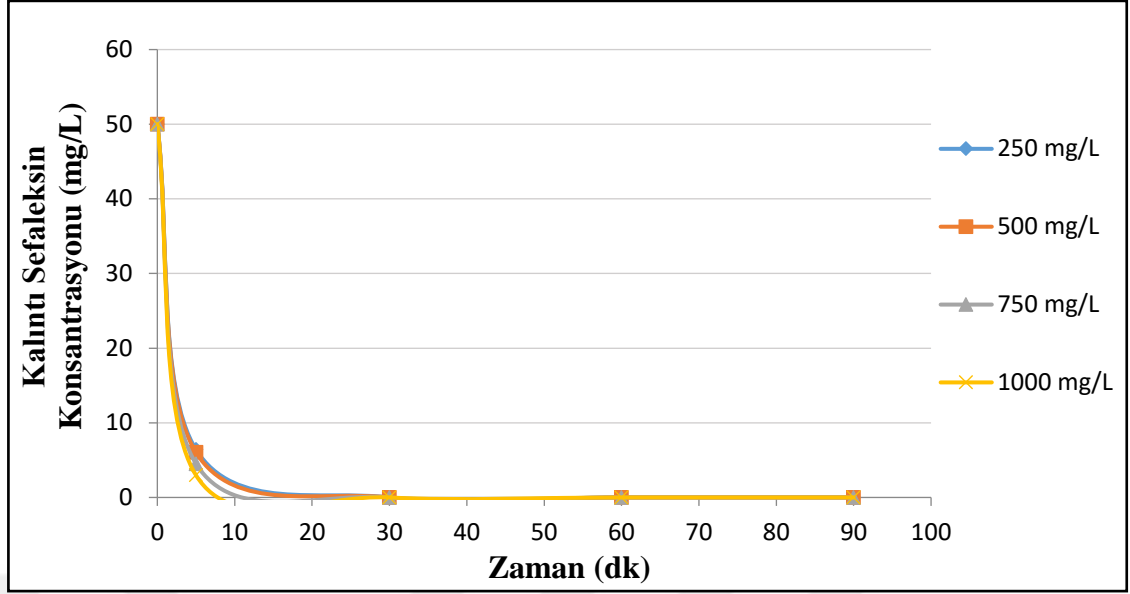
Şekil 4.12. KCl tuzunun KOİ kontrol parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm², pH:7,1)

Optimum seçilen 750 mg/L KCl tuzu ilavesinde yapılan deneyde, KOİ değeri 30. dakika sonunda 3,2 mg/L ye düşmüş, 60 dakika sonunda ise sıfırlanmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.13. KCl tuzunun TOK kontrol parametrelerine etkisi (Akım: 50 mA/cm², pH:7,1)

Şekil 4.13' te görüldüğü gibi TOK 60. dakika sonunda 0,42 mg/L'ye, 90. dakikada ise 0,01 mg/L'ye indirgenmiştir.



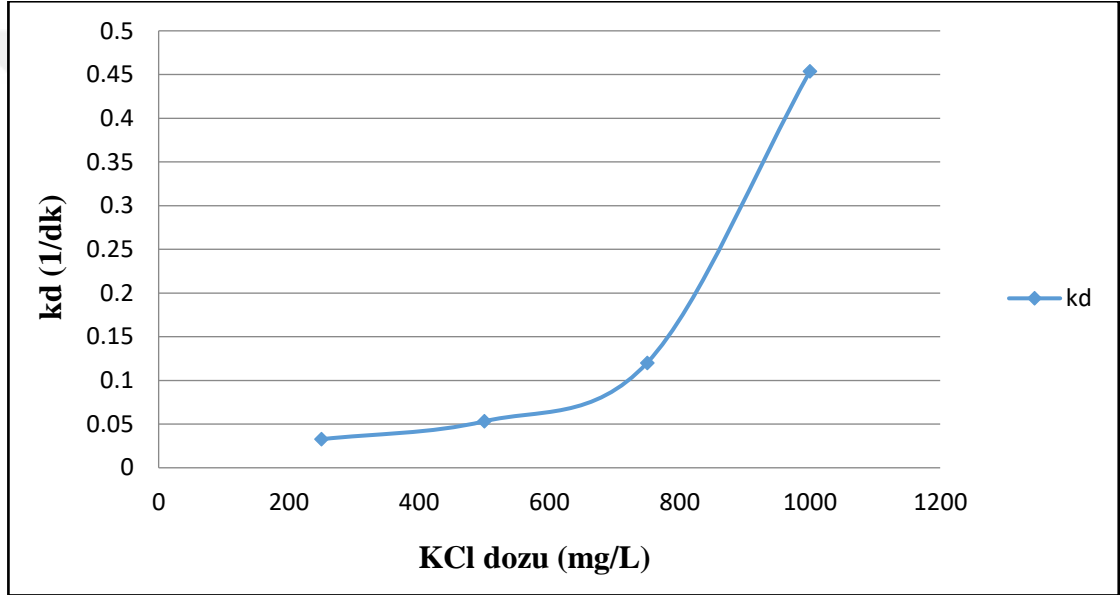
Şekil 4.14. KCl tuzunun kontrol parametrelerine etkisi (Akım: 50 mA/cm², pH:7,1), (a) KOİ (mg/L), (b) TOK (mg/L), (c) Kalıntı sefaleksin konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki grafiklerde KCl tuzunun sonuç parametreleri üzerine etkisi (KOİ, TOK, kalıntı sefaleksin) gösterilmiştir. Bu verilere göre 750 mg/L KCl, natürel pH ve 50 mA/cm² akımda en verimli arıtımın 60. dakikada olduğu kabul edilmiştir (Şekil 4.14).

NaCl tuzu ilavesiyle yapılan elektrokimyasal arıtımda elde edilen KOİ giderim grafikleri ile karşılaştırıldığında (bkz. Şekil 4.9) düşük dozlardaki KCl tuzu ilavesi ile bile yüksek giderim verimleri elde edildiği görülmüştür. Yine Tu ve ark. (2015) yaptıkları araştırmada ise antibiyotik etken maddesi gideriminde elektrolit olarak kullanılan NaCl ve Na₂SO₄ arasından giderim verimliliğine bakıldığında NaCl'nin çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Çizelge 4.4. KCl dozlarının birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi

KCl dozu (mg/L)	kd	R ²
250	0,0327	0,964
500	0,0532	0,9848
750	0,1201	0,9902
1000	0,4537	1



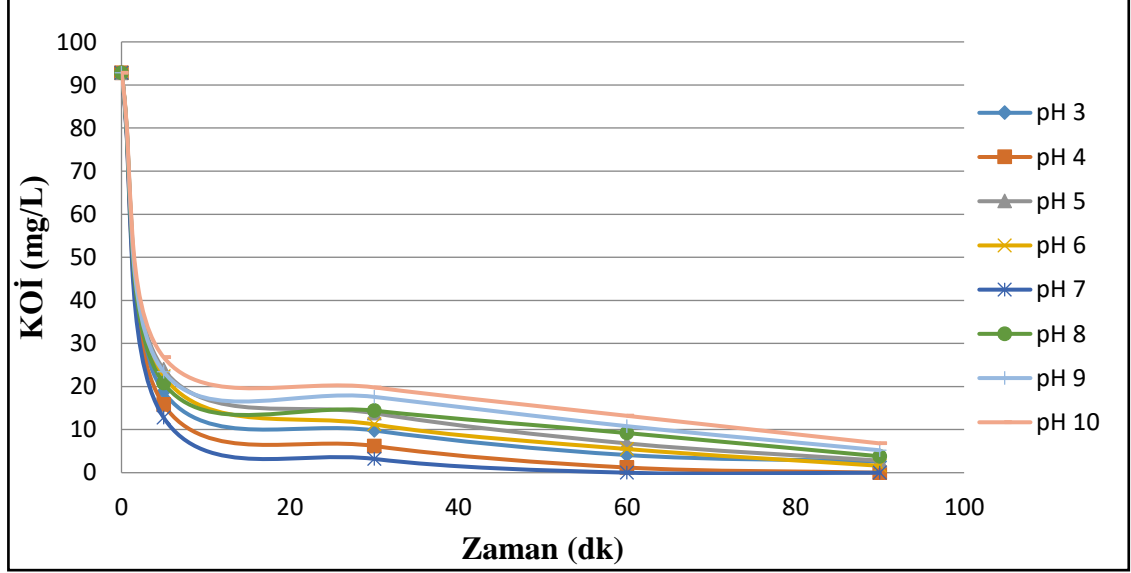
Şekil 4.15. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin KCl dozuyla değişimi

KCl tuzu dozunun kd katsayıları ile ilişkisi Şekil 4.15.'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre 750 mg/L KCl ilavesinde, natürel pH'nda ve 50 mA/cm² akımda en verimli CLX oksidasyonunun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada KCl ilavesinin iletkenliği artırması, klorür gazı ve hipoklorit asit gibi önemli oksidanların oluşumuna neden olması nedeniyle, NaCl ilavesine göre elektrokimyasal oksidasyonu daha olumlu şekilde etkilediği gözlenmiştir (Pillai et al. 2016). KCl dozlanmasının, NaCl dozlanmasına göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

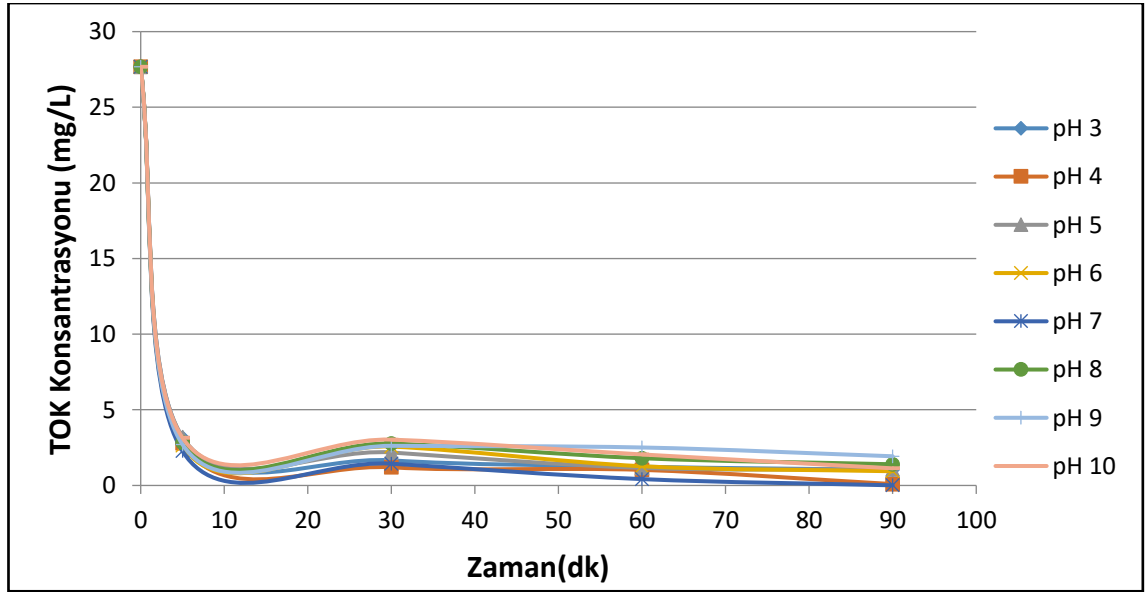
4.2.1 Optimum pH belirlenmesi

KCl tuzu kullanılarak, arıtım için optimum pH belirlenmeye çalışılmıştır.

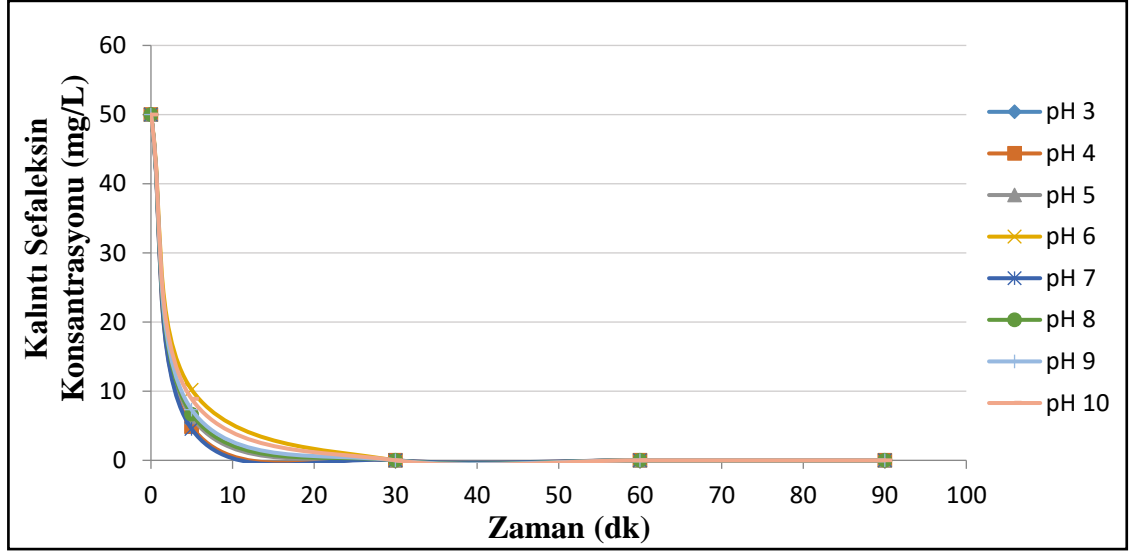


Şekil 4.16. Optimum KCl dozunda farklı pH değerlerinin KOİ parametresine etkisi (Akım: 50 mA/cm², KCl: 750 mg/L)

Ana parametre KOİ olarak belirlendiğinden, Şekil 4.16' da farklı pH değerlerine bağlı optimum tuz dozundaki (750 mg/L KCl) giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Optimum KCl dozunda farklı pH değerlerinin TOK konsantrasyonuna etkisi (Akım: 50 mA/cm², KCl: 750 mg/L)



Şekil 4.18. Optimum KCl dozunda farklı pH değerlerinin kalıntı sefaleksim konsantrasyonuna etkisi (Akım: 50 mA/cm², KCl: 750 mg/L)

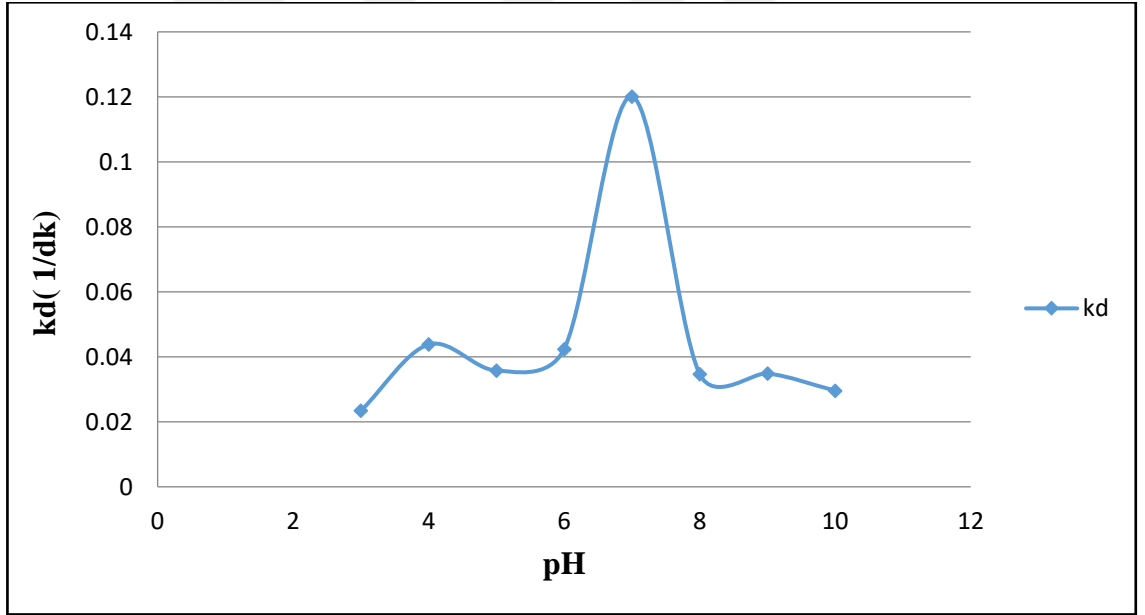
Yukarıdaki grafiklerde pH' ın KCl ilavesi için sonuç parametreleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.17' de TOK giderim verimliliği gösterilmiştir. pH'ın işlemin giderim etkinliği üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu verilere göre natürel pH'ında (pH:7,1 ≈ 7) giderim verimi yüksek olduğundan, optimum olarak kabul edilmiştir (Şekil 4.18). Böylece pH ayarlama işlemine gerek kalmadığından maliyetten tasarruf edilmiştir.

Yapılan farklı bir çalışmada 4, 7 ve 9 pH'larda yapılan deney sonucunda en etkin pH'ın asidik aralıklarda olduğu görülmüştür. Fakat maliyet göz önüne alınarak optimum pH olarak, bu çalışmada olduğu gibi pH 7 değeri seçilmiş maliyet tasarrufu düşünülmüş ve sonraki deneylere bu pH değeri kullanılarak devam edilmiştir (Yazıcı 2017).

Çizelge 4.5.'de CLX'in elektrokimyasal oksidasyonu için farklı pH değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı pH değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi (KCl dozunda)

pH değerleri	kd	R ²
3	0,0234	0,9874
4	0,0438	0,98
5	0,0358	0,9607
6	0,0424	0,9862
7	0,1201	0,9902
8	0,0347	0,9793
9	0,0349	0,988
10	0,0296	0,9882

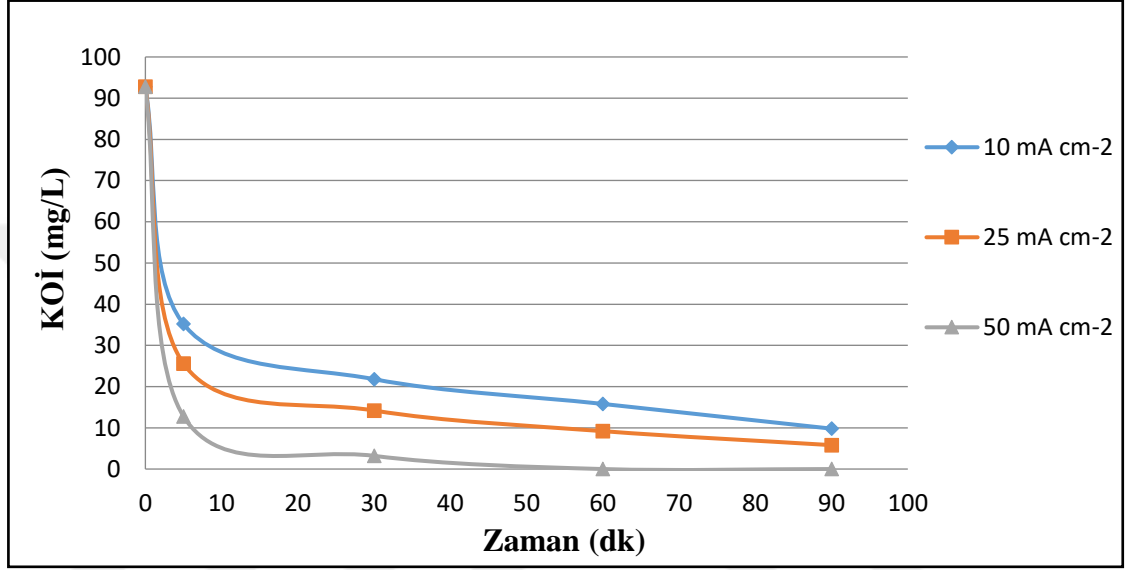


Şekil 4.19. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve KCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin pH ile değişimi

Optimum KCl dozunda (750 mg/L), 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta yapılan deneylerde CLX' in elektrokimyasal oksidasyonu için optimum pH değeri 7,1 ≈ 7 olarak bulunmuştur (Şekil 4.19).

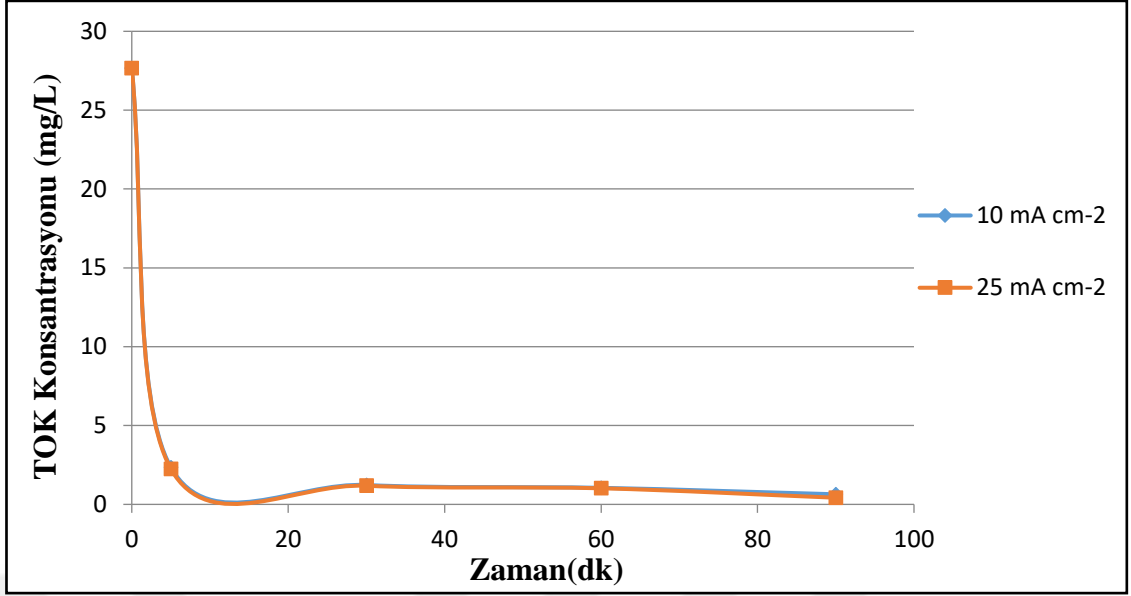
4.2.2 Optimum akımsal yoğunluğun belirlenmesi

KCl dozu ile yapılan optimum akımsal yoğunluk belirleme işleminde 10-25-50 mA/cm² akımsal yoğunluk değerlerinde çalışılmış ve optimum akımsal yoğunluk belirlenmiştir. Yüksek akım değerlerinde yapılan denemelerde anotlarda kopma meydana geldiği için bu değerlerde çalışılmamıştır (bkz. Şekil 4.7).



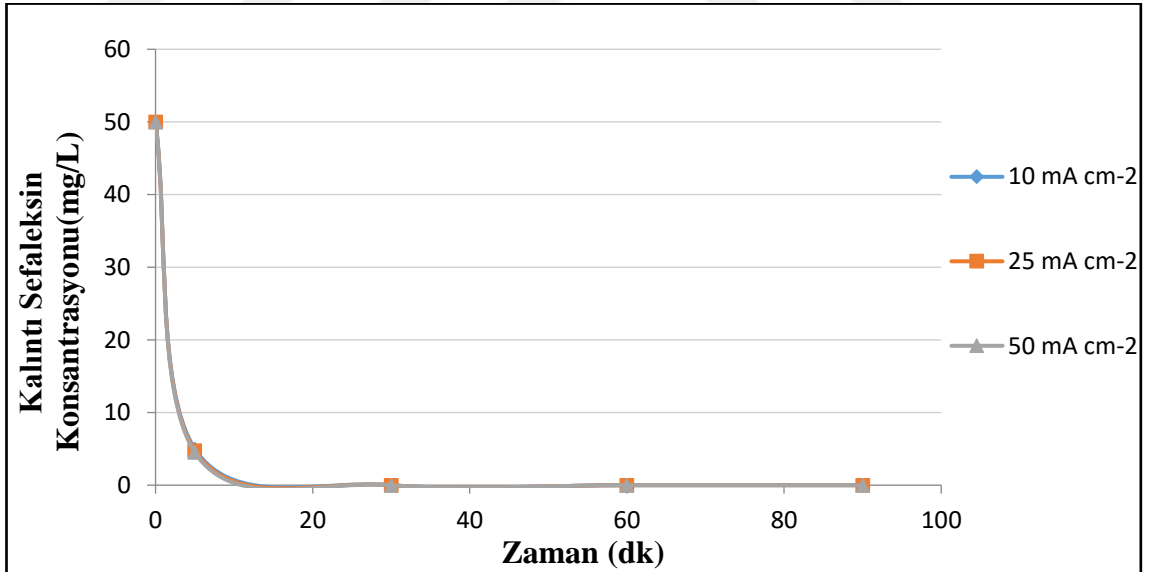
Şekil 4. 20. Optimum KCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin KOİ parametresine etkisi (pH: 7,1, KCl: 750 mg/L)

Optimum seçilen 750 mg/L KCl tuzu ilavesi ile natural pH'ta yapılan deneyde, KOİ değeri 30. dakika sonunda 3,2 mg/L' ye düşmüş, 60 dakika sonunda ise sıfırlanmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.21. Optimum KCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin TOK konsantrasyonuna etkisi (pH: 7,1, KCl: 750 mg/L)

Şekil 4.21'de akımsal yoğunluğun, belirlenen optimum pH ve KCl dozunda TOK parametresi üzerindeki etkisini göstermektedir.



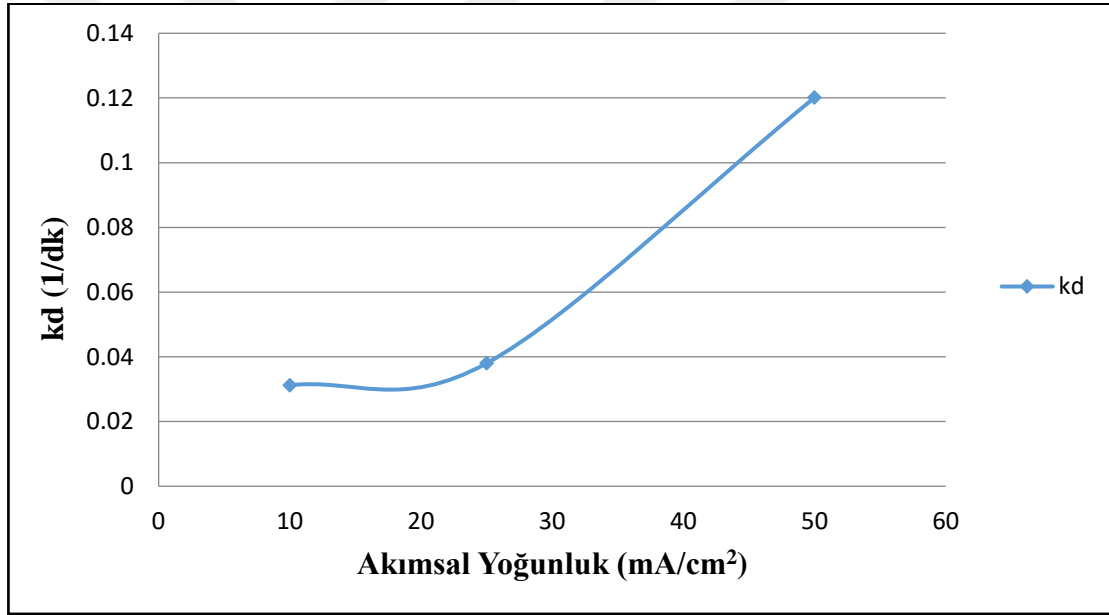
Şekil 4. 22. Optimum KCl dozu ve pH'ında farklı akımsal yoğunluk değerlerinin kalıntı sefaleksin konsantrasyonu arıtımına etkisi (pH: 7,1, KCl: 750 mg/L)

Bu sonuçlara bakılarak, NaCl dozunda yapılan elektrokimyasal oksidasyon işlemine göre daha kısa sürede, daha az tuz dozu ile maliyetten ve zamandan tasarruf edilerek, CLX mineralizasyonu sağlanmıştır (Şekil 4.22).

Çizelge 4.6.' da 750 mg/L optimum KCl dozunda, natürel pH'ında ($\text{pH}\approx 7$) farklı akımsal yoğunluk değerlerinin, birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı akımsal yoğunluk değerlerinin birinci dereceden kinetik değerleri ile ilişkisi (KCl dozunda)

Akımsal yoğunluk (mA/cm^2)	kd	R2
10	0,0312	0,9737
25	0,0380	0,9809
50	0,1201	0,9902

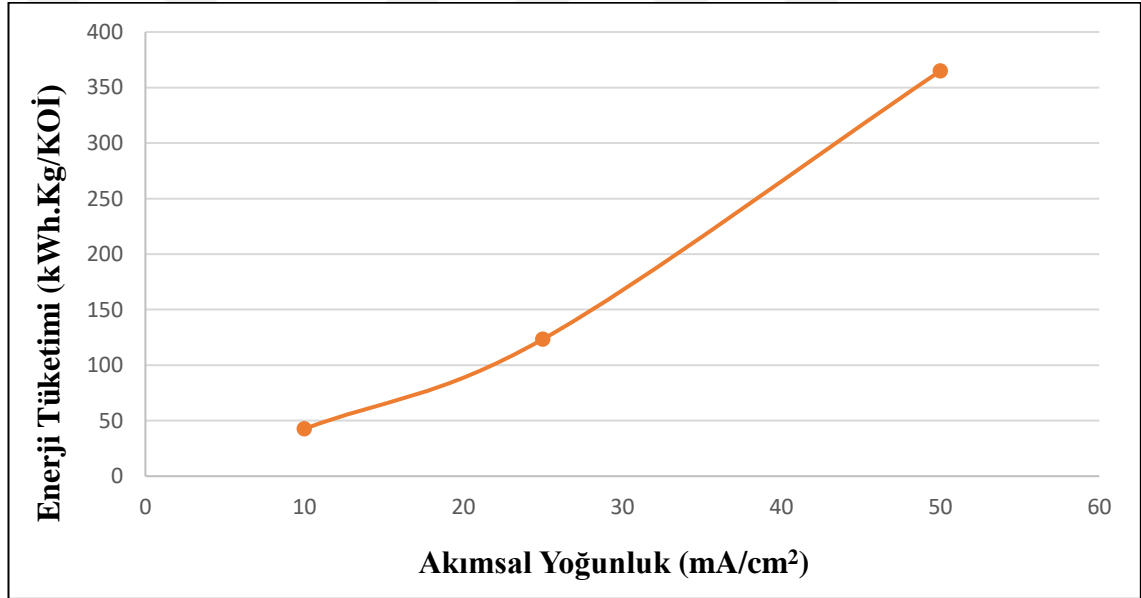


Şekil 4.23. Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ve KCl dozu ile yapılan elektrokimyasal arıtım prosesinde optimizasyon çalışma sonuçlarında elde edilen kd değerlerinin akımsal yoğunluk ile değişimi

Sonuç parametrelerine (bkz. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21) ve kinetik grafiklerine bakıldığında CLX'in KCl tuzu ile yapılan elektrokimyasal oksidasyonu için optimum akımsal yoğunluk değeri $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.23). Buna göre, 750 mg/L KCl dozunda, natürel pH ($\text{pH}\approx 7$) değerinde ve $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akımsal

yoğunlukta yapılan elektrokimyasal oksidasyon işleminde yüksek giderim verimi değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.23).

Yazıcı (2017) yaptığı çalışmada Ti/Ru anot kullanarak elektrooksidasyon yöntemi ile 10xhexol antibiyotiğinin arıtımını araştırmış, elektrolit olarak Na₂SO₄ kullanmıştır. 100, 200, 300 mg/L Na₂SO₄ konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, en düşük elektrolit konsantrasyonunda (100 mg/L), pH 7 ve 45 mA/cm² akımsal yoğunlukta 30 dakika sonunda % 99.99 giderim verimiyle en yüksek verimi elde etmiştir. Bu çalışmadan da anlaşılacağı üzere antibiyotiklerin kimyasal yapısı, uygun elektrolit seçimi, uygun pH ve akımsal yoğunluk belirlenmesi elektrooksidasyon yönteminde önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4. 24. Uygulanan akım yoğunluğu değerlerine göre enerji tüketim oranları

Yüksek akım yoğunluğu değerleri giderim verimliliğini arttırsa da, enerji tüketimini de arttırmaktadır. Akım yoğunluğunun artışı sonucunda, enerji tüketiminde meydana gelen artış, Şekil 4.24' te görülebilmektedir.

5. SONUÇ

Atıksu arıtma teknolojilerinde yeni nesil kirleticiler olarak tanımlanan antibiyotiklerin klasik arıtma yöntemleri ile arıtılması mümkün değildir. Bunun yanı sıra kullanımı artan antibiyotikler günden güne atıksularda miktar olarak artış göstermektedir. Bu çalışmada yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotlar kullanılarak, CLX antibiyotiğinin elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir.

Her antibiyotiğin kendine has kimyasal yapısı ve çevresel etkisinin olduğu bilinen bir gerçektir. Hem çalışılan CLX antibiyotiği hem de uygulanacak anodik materyal ile çalışmaların yok denecek kadar kısıtlı olması da bu projeyi özgün kılmaktadır. Literatürde çok fazla çalışmalarına rastlanmayan, yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile yapılan elektrokimyasal oksidasyon yönteminin farklı antibiyotik çeşitleri için kullanılabilmesi, aynı olumlu verimlerin elde edileceği ön görülmektedir.

Elektrokimyasal oksidasyon son yıllarda önem arz eden proseslerin başında gelmektedir. Çünkü anodik oksidasyon hem enerji tüketimi açısından hem de organik bileşiklerin kısa sürede tam mineralizasyon ile sonuçlanma potansiyeli yüksek olması nedeni ile dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal ozon üretimi bu çalışmanın ana konusu olmakla beraber, elektrokimyasal olarak ozon üretiminde başarılı sonuçlar sunan Sn/Sb/Ni-Ti anotların bu alan dışında uygulaması ile ilgili çalışmalar çok kısıtlıdır.

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtım öncesinde Sn/Sb/Ni-Ti anotlar, 500:8:1 oranında piroliz solüsyonu ile muamele edilerek hazırlanmıştır. Anotların hazırlanması ile birlikte, elektrokimyasal oksidasyon düzeneği kurularak, uygun elektrolit belirlenmesi için çalışılmıştır. Bununla birlikte, ilave edilecek elektrolitin türü deşarj sonrası çevre açısından da önem arz etmektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında elektrolit olarak, NaCl ve KCl ile çalışılmıştır. En iyi işletme konsantrasyonunda bu deneysel çalışma sonucunda tespit edilmiştir.

NaCl ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elektrokimyasal oksidasyon için deney düzeneği kurulduktan sonra, 250 mg/L örnek numunesi içerisine sırası ile 1000, 1500, 2000, 2500 mg/L NaCl olacak şekilde tuz ilave edilmiş, natürel pH'ında (pH:7,1) ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta elektrokimyasal oksidasyon işlemi yapılmıştır. Her 5, 15,

30, 60, 90 ve 120. dakikada numuneler alınarak, KOİ giderimlerine bakılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda eklenen tuz miktarının arttıkça, KOİ giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Fakat fazla tuz çevresel sorun oluşturup, maliyeti arttıracığından, optimum NaCl miktarı 1500 mg/L olarak kabul edilmiştir.

Optimum seçilen 1500 mg/L NaCl tuzu ilavesi, natürel pH (7,1) ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta yapılan elektrokimyasal oksidasyonda 60. dk sonunda KOİ'nin sıfırlandığı görülmüştür.

Optimum NaCl dozunun belirlenmesinden sonra, optimum pH belirlenmeye çalışılmış, 3-10 pH aralığında yapılan deneysel çalışmalarda, 4 ve 7 pH değerlerinde verimli arıtım gözlenmiştir. Natürel pH'ında çalışılarak, maliyetten tasarruf edilmesi ve pH ayarlanması gerekmediğinden işletim kolaylığı sağlanmıştır. Natürel pH,optimum pH olarak seçilmiştir.

Uygun NaCl dozu ve uygun pH belirlenmesinden sonra optimum akımsal yoğunluk belirlenmeye çalışılmıştır. 25-50-75-100 mA/cm² akımsal yoğunluk değerleri ile belirlenen optimum doz ve pH' ta elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtılabilirlik çalışmaları denenmiş, yüksek akım değerlerinde anotlarda kopmalar meydana geldiği için çalışmalar, 25 ve 50 mA/cm² akımlarında sürdürülmüştür. Sonuç parametreleri için (KOİ, TOK ve kalıntı sefalesin) kısa sürede (60. dakika) en yüksek uzaklaştırma verimine sahip olması nedeniyle optimum akım yoğunluğu 50 mA/cm² olarak belirlenmiştir.

Optimum şartlar sağlandığında gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmaları sonrası, UPLC cihazı ile yapılan ölçümlerde, kalıntı CLX' e rastlanmaması, sonuç parametreleri ile elde edilen değerleri desteklemiştir.

KCl ile yapılan arıtılabilirlik çalışmaları elektrokimyasal oksidasyon için deney düzeneği kurulduktan sonra, 250 mg/L örnek numunesi içerisine sırası ile 250, 500, 750, 1000 mg/L KCl tuzu ilave edilmiş, natürel pH'ında (pH:7,1) ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta elektrokimyasal oksidasyon işlemi yapılmıştır. Her 5, 30, 60 ve 90. dakikada numuneler alınarak, KOİ giderimlerine bakılmıştır. Sonuçlara göre 750 mg/L

KCl ilavesinde, natürel pH'nda ve 50 mA/cm² akımda en verimli CLX oksidasyonunun olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal oksidasyon işlemleri için pH önemli bir role sahiptir. Optimum elektrolitin belirlenmesini takiben, 3-10 pH aralıklarında elektrokimyasal arıtım yöntemi ile CLX giderimi gözlenmiş, optimum pH NaCl dozlamasında olduğu gibi natürel pH'ı olarak belirlenmiştir.

Optimum pH ve optimum elektrolitin belirlenmesi ile optimum akımsal yoğunluk değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Akımsal yoğunluk ayrışma hızına etki ettiği gibi işletme maliyetine de etki eden faktörlerdendir. Ancak çok yüksek değerlere çıkılması durumunda anotun ve buna karşılık katodun dayanımını da olumsuz yönde etkilemektedir. Yüksek akım değerlerinde anotlarda kopmalar meydana geldiği için, 750 mg/L KCl ve pH 7,1' de yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında, 25 ve 50 mA/cm² akımsal yoğunluklarda çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre en verimli arıtım 50 mA/cm² akım yoğunluğunda gözlenmiştir.

Yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda natürel pH'ın optimum pH (pH:7,1), 750 mg/L KCl dozunun optimum tuz miktarı ve optimum akımsal yoğunluğun ise 50 mA/cm² (60. dakikada) olduğu belirlenmiştir. Böylece, yüksek NaCl dozlarında elde edilen verime nazaran, düşük dozdaki KCl tuzu ile nötr pH'ta çalışılarak, maliyetten tasarruf edileceği ve işlem kolaylığı sağlanacağı görülmüştür.

pH'ın CLX'in elektrokimyasal giderim verimi üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu ve KCl ilavesinin iletkenliği arttırması, klorür gazı ve hipoklorit asit gibi önemli oksidanların oluşumuna neden olması nedeniyle, NaCl ilavesine göre elektrokimyasal oksidasyonu daha olumlu şekilde etkilediği gözlenmiştir. KCl ilavesiyle, nötr pH değerinin giderim verimliliğinin NaCl ilavesiyle elde edilen verimden daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak yapılan deneysel araştırmalar doğrultusunda UPLC cihazı ile CLX'in giderim verimleri belirlenmiş, 750 mg/L KCl dozunda, pH 7,1 de ve 50 mA/cm² akımsal yoğunlukta en verimli arıtım gerçekleştirildiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abbasi, M., Soleymani, A.R., Parsa, J.B., 2014.** Operation simulation of a recycled electrochemical ozone generator using artificial neural network. *Chemical Engineering Research and Destination*, 92: 2618- 2625.
- Abbasi, M., Soleymani, A.R., Parsa, 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.
- Andrade L.S., Augusto L., Ruotolo M. 2007.** On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*, 66: 2035-2043.
- Arihara, K., Terashima, C., Fujishima, A. 2007.** Electrochemical production of high concentration ozone water using freestanding perforated diamond electrodes. *Journal of The Electrochem. Society*, 154: E71-E75.
- Bartholow, M., 2013.** "Top 200 Drugs of 2012". Pharmacy Times,<http://web.archive.org/web/20151122051101/http://www.pharmacytimes.com:80/publications/issue/2013/july2013/top-200-drugs-of-2012> (Erişim tarihi: 07.03.2019).
- Basiriparsa, J., Golmirzaei, M., Abbasi, M. 2012.** High-efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni-Sb-SnO₂. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (3): 1011-1018
- 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.
- Bigsby, R., Chapin, R. E., Daston, G. P., Davis, B. J., Gorski, J., Gray, L. E., Howdeshell, K. L., Zoeller, R. T. 1999.** "Evaluating the effects of endocrine disruptors on endocrine function during development". *Environ Health Perspect*, 107(4): 613 – 618.
- Bing L.,Tong Z. 2012.**pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater. *Water Research*, 46 (11): 3703-3713.
- Bing, L.,Tong, Z. 2011.**Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. *Chemosphere*,83(9): 1284-1289.
- Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M.J. 2007.** Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 144(3): 715-719.
- Cheng, S. A., Chan K. Y. 2004.** Electrolytic Generation of Ozone on an AntimonyDoped Tin Dioxide Coated Electrode. *Electrochemical and Solid State Letter*, 7(3): D4-D6.
- ChristensenP.A. , W.F. Lin , H. Christensen , A. Imkum , J.M. Jin , G. Li , C.M. Dyson. 2009.**Room Temperature, Electrochemical Generation of Ozone with 50% Current Efficiency in 0.5M Sulfuric Acid at Cell Voltages < 3V.*The Journal of the International Ozone Association*. 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 Soc.* 160: 405- 413.
- Daughton, C.G.,Ternes T.A. 1999.** Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change.*Environ Health Perspect*. 107(6): 907–938.

- De Moura, D.C., de Araújo, C.K.C., Zanta, C.L.P.S., Salazar, R., Martínez-Huitle, C.A. 2014.** Active chlorine species electrogenerated on Ti/RuO₃TiO₇O₂ surface: electrochemical behavior, concentration determination and their application. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 731: 145-152.
- Deng, Y., Englehardt, J.D., 2007.** Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27: 380-388.
- Estrada, A.L., Li, Y., Wang, A. 2012.** Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228: 41-48.
- Fatih İlhan, Uğur Kurt, Ömer Apaydın, Ertan Arslankaya, M. Talha Gönüllü. 2007.** Elektrokimyasal Aritim ve Uygulamaları: Kati Atık Sızıntı Suyu Çalışması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Endüstri Müh. Bölümü, Yıldız-İSTANBUL
- Gulkowska A, Leung HW, So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Yeung LW, Richardson BJ, Lei AP, Giesy JP, Lam PK. 2008.** Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, 42(1-2):395-403.
- Guo, R., Chen, J. 2015.** Application of alga-activated sludge combined system (AASCS) as a novel treatment to remove cephalosporins. *Chemical engineering journal*, 260:550-556.
- Hart, C.A. 1998.** "Antibiotic resistance: an increasing problem?" *British Medical Journal*, 25 Apr., p. 1255
- Heberer, T. 2002.** Occurrence, fate and Removal of Pharmaceuticals Residues on The Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letter*, 131 (1/2), 5-17.
- Hey, E., Baldrige, C. 2008.** Neonatal formulary: 5 drug use in pregnancy and the first year of life, Northern Neonatal Network, Oxford, s. 67.
- Holm, J.V., Ruegge K., Bjerg P.L., Christensen T.H. 1995.** Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science Technology*, 29 (5): 1415–1420.
- IMS Health Institute 2014.**
- IOM (Institute of Medicine).** Antibiotic resistance: Implications for global health and novel intervention strategies. Washington DC: The National Academies Press, 2010.
- Isarain-Chavez, E., Baro, M.D., Rossinyol, E., Morales-Ortiz, U., Sort, J., Brillas, E., Pellicer, E. 2017.** Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes. *Electrochim. Act.* 244:199-208.
- Kim S. and Aga D.S. 2007.** Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10:559-573.
- Kolpin, D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B, Buxton H.T. 2002.** Pharmaceuticals, hormones, and other organic contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science Technology*, 36: 1202-1211.
- Kong, Q., Wang, Y., Shu, L., Miao, M.S. 2016.** Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Equations for Cefalexin Removal from Liquids Using Activated

Carbon Synthesized from Loofah Sponge. *Journal of Desalination and water treatment*, 57(17): 7933-7942.

Kosutic, K., Dolar, D., Asperger, D., Kunst, B. 2007. Removal of Antibiotics from a model wastewaters by RO/NF membranes. *Separation Purification Technology*, 53: 244-249.

Kümmerer K., 2001. Drugs in the environment: emissions of drugs ,diagnostics aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources. *Chemosphere*, 45: 957-969.

Kümmerer, K., 2000. Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, *Second Ed. Springer*, Germany.

Kurt, A., Yonar T. 2017. Endokrin Bozucu Antibiyotik Bileşiklerinin UV/H₂O₂ Prosesi ile Taguchi Deneysel Dizaynına Göre Arıtılabilirliği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(2): 854-860.

Lee, M.M. 2007. Endocrine Disruptors. A Current Review of Pediatric Endocrinology, 109-118.

Li, A., Zhang, T. 2010. Biodegradation adsorption of antibiotics in the activated sludge process. *Environ. Sci. Technol.*, 44:3468-3473.

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 Manage.* 176: 45–53.

Refshauge, A. 2012. Australia's Health 2012: The Thirteenth Biennial Health Report of the Australian Institute of Health and Welfare. *Australian Institute of Health and Welfare*, AIHW, s. 408.

Saygi, Ş., Battal, D., Özlen Şahin, N., 2012. Çevre ve İnsan Sağlığı Yönünden İlaç Atıklarının Önemi, *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16: 82-90.

Sivrioğlu, Ö., Yonar, T. 2016. Electrochemical Degradation of Textile Effluent Using Novel Ozone Generating Sn-Sb-Ni Anodes. *International Journal of Environmental Engineering*, 3(3): 55-59.

Souza, F., Quijorna, S., Lanza, M.R.V., Saez, C., Canizares, P., Rodrigo, M.A. 2017. Applicability of electrochemical oxidation using diamond anodes to the treatment of a sulfonylurea herbicide. *Catal. Tod.* 280:192-198.

Sukul P. and Spiteller M. 2007. Fluoroquinolone antibiotics in the environment, Reviews of environmental contamination and toxicology, *Springer*, 191:131-162.

Tchobanoglous, G. ve Schroeder, E.D. 1985. Water Quality: Characteristics, Modeling, Modification. University of Michigan Press, Michigan, 768 pp.

Ternes, T.A., 1998. Occurrence of Drugs in German Sevege Treatment Plants and Rivers. *Water Research.* 32 (11): 3245-3260.

Tezgel, T.2006. Sefalosporin Formülasyon Atıksularının O₃ ve O₃/H₂O₂ Prosesleri ile Ön Arıtılabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Topal, M., Uslu Şenel, G., Arslan Topal, I.E., Öbek, Ö. 2015. Antibiyotikler ve kullanım alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31(3):121-127

Tu, X., Xiao, S., Song, Y., Zhang, D., Zeng, P. 2015. Treatment of simulated berberine wastewater by electrochemical process with Pt/Ti anode. *Environmental Earth Science*, 73: 4957-4966.

Vergili, İ., Kaya, Y. ve Gönder, Z.B., Barlas H. 2005. İlaç aktif maddelerinin sucul çevrede bulunuşları, davranışların ve etkileri. *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 4:284-291.

- 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 Soc.* 152:197-200.
- Watkinson AJ, Murby EJ, Costanzo SD 2007.** Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18):4164–4176.
- World Health Organization (WHO). 2013.** "WHO Model List of Essential Medicines",http://web.archive.org/web/20160411133939/http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/93142/1/EML_18_eng.pdf?ua=1 (Erişim tarihi: 10.03.2019).
- Yazıcı, E.T. 2017.** Iohexol'ün Elektrokoksiasyon Yöntemi ile Parçalanması ve İşletme Parametrelerinin Etkilerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, GTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Yıldız İ., Varkal M.A., Ünüvar E. 2014.** Günümüzde Sefalosporinler ve Antibiyotik Direnci. *Çocuk Dergisi*, 14(1): 22-27.
- Yonar, T., Kurt, A. 2017.** Treatability studies of hospital wastewaters with AOPs by Taguchi's experimental design. *Global NEST Journal*, 19: 505-510.
- Zakaria, K., Christensen, P.A. 2014.** The use of Ni/Sb-SnO₂-based membrane electrode assembly for electrochemical generatin of ozone and the decolourisation of Reactive Blue 50 dye solution. *Electrochimica Acta*, 135 : 11-18.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hande Helvacıoğlu
Doğum Yeri ve Tarihi : Osmangazi/BURSA 01.08.1994
Yabancı Dil : İngilizce
Eğitim Durumu
Lise : Özel Final Okulları
Lisans : Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Bölümü
Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Uludağ ÇED-Çevre Mühendislik danışmanlık Hizmetleri

İletişim (e-posta) : handehelvacioglu@hotmail.com

Yayımları : **Helvacıoğlu, H., Kurt, A., Yonar, T. 2019.** Türkiye’de En Çok Reçetelenen B-Laktam (Sefaleksim, Sefazolin, Sefoperazon, Sefaklor, Sefuroksim, Ampisilin) Grubu Antibiyotikleri İçeren Atıksuların Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24 (1): 89-98.