

**ATIKSULARDAN İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİ İLE  
ANTİBİYOTİK GİDERİMİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ayşe GÜNGÖRDÜ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN**

**Eskişehir  
Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
MAYIS, 2018**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe GÜNGÖRDÜ'nün "Atıksulardan İleri Arıtım Yöntemleri İle Antibiyotik Giderimi" başlıklı tezi 28/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN	.....
Üye	: Prof. Dr. Funda ATEŞ	.....
Üye	: Prof. Dr. Arzu ÇİÇEK	.....
Üye	: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN	.....
Üye	: Doç.Dr. Belgin KARABACAKOĞLU.....	.....

**Prof.Dr. Ersin YÜCEL**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

## ÖZET

### ATIKSULARDAN İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİ İLE ANTİBİYOTİK GİDERİMİ

Ayşe GÜNGÖRDÜ

Çevre Mühendisliği

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018

Danışman: Prof. Dr. Ümran Tezcan Ün

Çalışmanın ilk bölümünde elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak antibiyotik arıtımı gerçekleştirilmiş ve pH (2,3,4), akım yoğunluğu (2, 3, 4 mA/cm<sup>2</sup>) ve başlangıç antibiyotik derişimi (100, 200, 300 mg/L) gibi parametrelerin giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Anot olarak bor katkılı elmas plaka (BDD) ve demir elektrot katot olarak kullanılmıştır. Asidik pH'larda yüksek giderim verimleri elde edilirken artan akım yoğunluğu ile giderim veriminde artış gözlenmiştir. En yüksek giderim verimleri 4 mA/cm<sup>2</sup> pH 2`de 100mg/L başlangıç derişiminde elde edilmiştir. Amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla %99,39, %88,98, %97,78 giderim verimi ile derişimleri 0,61, 18,25 ve 55,29 mg/L değerlerine düşürülmüş ve enerji tüketimleri sırasıyla 7,89, 6,77 ve 6,37 kWh/m<sup>3</sup>olarak bulunmuştur. Elektrooksidasyonun (sanki) birinci derece reaksiyonla ilerlediği görülmüştür. Çalışmanın ikinci bölümünde ise adsorpsiyon yöntemi ile antibiyotik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Adsorban olarak kızılıç çekirdeğinden karbonizasyon ile farklı sıcaklık (450, 550, 650, 750°C) ve doyurma oranlarında (0,5/1, 1/1, 2/1) 12 farklı aktif karbon üretilmiştir. Biyokütlenin kimyasal aktivasyonu çinko klorür ile yapılmıştır. Aktif karbonların karakterizasyonları FTIR, BET ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Üç farklı antibiyotiğin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için uygun pH, aktif karbon miktarı ve sıcaklık parametreleri belirlenmiştir. 550°C`de ve ağırlıkça 2/1 doyurma oranında üretilen 0,15g. aktif karbon ile 20 °C`de yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla %99,99, %99,93 ve %99,97 giderim sağlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sisteminin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Antibiyotik giderimi, Elektrooksidasyon, Adsorpsiyon, Aktif karbon, BDD anot

## ABSTRACT

### REMOVAL OF ANTIBIOTIC FROM WASTEWATER BY ADVANCED TREATMENT METHODS

Ayşe GÜNGÖRDÜ

Department of Environmental Engineering  
Anadolu University, Graduate School of Sciences, 2018

Supervisor: Prof. Dr. Ümran Tezcan Ün

In the first part of the study, antibiotic treatment using electrooxidation method with the pH (2,3,4), current density (2, 3, 4 mA/cm<sup>2</sup>) and initial antibiotic concentration of (100, 200,300 mg/L) have been investigated. As the anode, boron-doped diamond (BDD) anode and as cathode iron electrode is used. It has been observed that at acidic pH the removal efficiency increased. And the removal efficiency increases by increasing the current density. The highest removal efficiencies were obtained at an initial concentration of 100 mg/L, pH 4 and a current density of 4 mA/cm<sup>2</sup>. The concentration of amoxicillin, chloramphenicol and tetracycline reduced to 0.61, 18.25 and 55.29 mg/L with removal efficiency of 99.39%, 88.98%, 97.78% and energy consumption of 7.89, 6.77 and 6.37 kWh/m<sup>3</sup> respectively. Electrooxidation process is likely to follow the first order reaction. In the second part of the study, antibiotic treatment was carried out by adsorption method. 12 different activated carbons were produced at different temperatures (450, 550, 650, 750°C) and saturation ratios (0.5/1, 1/1, 2/1) by carbonization of cornelian cherry kernel as an adsorbent. Chemical activation of the biomass is carried out with zinc chloride. Characterization of activated carbons was performed by FTIR, BET and SEM analyze. The pH, the amount of activated carbon and the temperature parameters were determined for removal by adsorption method of three different antibiotics. 0.15 g. produced at 550°C and 2/1 saturation rate as a result of adsorption experiments with active carbon at 200°C, removal of amoxicillin, chloramphenicol and tetracycline was 99.99, 99.93 and 99.97% respectively. It has also been found that the adsorption system conforms to the Langmuir isotherm model.

**Keywords:** Antibiotic removal, Electrooxidation, Adsorption, Active carbon, BDD anode

## TEŞEKKÜR

Çalışmanın kısıtlı koşullarda tamamlanmasına yakından şahitlik edenler, birlikte çalışmaktan onur duyduğum Tez İzleme Komitesindeki hocalarımdır. Bu açıdan en başta yıllardır bana çok büyük destek veren, değerli tez hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'ü anmak isterim. Bu çalışmanın ortaya çıkmasında yol gösteren, çalışmanın başından sonuna kadar bilgi ve deneyimini esirgemeyen hocama minnettarım. Yüksek lisans eğitimimden itibaren fark yaratan rehberliği ile bana sağladığı katkılarının tümü için teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Termokimyasal Süreçler Araştırma Laboratuvarı kullanımını mümkün kılan; çalışmam süresince yorum, öneri ve geri bildirimleri ile tezimi geliştiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Funda ATEŞ'e teşekkür ederim. Karbonizasyon çalışmalarına desteğinden dolayı Erkin ERDEM'e teşekkür ederim.

Bu süreçte hayatımda ve araştırmamda birçok insanın teması, yardımı ve desteği olmuştur. Özellikle teze konu olan analizlerin tamamlanmasında kıymetli katkılarından dolayı Uzman Biyolog Arzu İŞCAN'a, Uzman Murat KOZANLI'ya, Uzman Serkan LEVENT'e ve araştırma arkadaşlarım Kad Masoud DERAKHSHANDEH'e, Phanindra Parsad THUMMALA'ya, Ayşe GÜL'e ve Muhammed Azeez OTHMAN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca gösterdikleri sabır ve verdikleri her türlü destek ile beni başarıya ulaştıran değerli aileme minnettarım. Hayatımın her anında sevgilerini yüreğimde hissettiğim canım babam İdris Nebi KANDEMİR'e, canım annem Meral KANDEMİR'e ve sevgili kardeşim Gökhan KANDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tercihlerimde yanımda olan, hedeflerim doğrultusunda beni yüreklendiren, desteğini her daim yakından hissettiğim çok kıymetli eşime minnettarım ve teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak da hayatıma derinden dokunan kıymetli kızlarıma, bana verdikleri sonsuz motivasyon için teşekkür ederim.

Ayşe GÜNGÖRDÜ  
2018

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığımı ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Ayşe GÜNGÖRDÜ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>BAŞLIK SAYFASI</b> .....	<b>i</b>
<b>JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLİ ATIKSU İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Antibiyotik Türleri ve Sınıflandırılması.....	3
2.1.1. Kimyasal olarak sınıflandırma .....	3
2.1.2. Antibiyotiklerin etki güçlerine göre sınıflandırılmaları .....	4
2.1.3. Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre sınıflandırılmaları.....	4
2.2. Antibiyotik Kaynakları ve Çevresel Etkileri .....	5
2.2.1. Kanatlı hayvan üretiminde antibiyotik kullanımı.....	7
2.2.2. Büyük baş hayvancılıkta antibiyotik kullanımı.....	7
2.2.3. Su ürünleri yetiştiriciliğinde antibiyotik kullanımı .....	8
2.2.4. İnsanlarda tedavi amaçlı antibiyotik kullanımı .....	9
2.2.5. Antibiyotiğin diğer kullanım alanları .....	10
2.2.6. Ekosistemde antibiyotiğin etkileri.....	10
2.3. Çalışmada Kullanılan Antibiyotikler ve Özellikleri.....	13
2.3.1. Amoksisilin .....	13
2.3.2. Tetrasiklin.....	14
2.3.3. Kloramfenikol .....	15
2.4. Antibiyotik İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri .....	16
2.4.1. Biyolojik arıtım .....	16
2.4.2. İleri arıtım.....	16

2.4.3. Elektrokimyasal oksidasyon.....	17
2.4.4. Adsorpsiyon.....	20
2.5. Literatür Taraması .....	27
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>30</b>
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar .....	30
3.2. Deneysel Yöntem .....	31
3.2.1. Farklı grup antibiyotikler içeren atık suların elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı.....	31
3.2.2. Farklı grup antibiyotikler içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı.....	33
3.3. Ölçüm Metotları .....	38
3.3.1. LC-MS Analizi .....	38
3.3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi .....	39
3.3.3. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre) analizi .....	39
3.3.4. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi.....	39
3.3.5. Yüzde Giderim hesabı .....	40
3.3.6. Van` t Hoff Denklemi.....	40
3.3.7. Enerji Tüketim Hesapları .....	41
3.3.8. Kinetik denklemler .....	41
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
4.1. Antibiyotik İçeren Atık Suların Elektrooksidasyon Yöntemi ile Arıtımı .....	42
4.1.1. Başlangıç pH` ının etkisi .....	42
4.1.2. Akım yoğunluğunun etkisi .....	50
4.1.3. Başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi .....	56
4.2. Antibiyotikler İçeren Atık Suların Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımı.....	62
4.2.1. Kızılılık çekirdeğinden üretilen aktif karbonların karakterizasyonu .....	63
4.2.2. Antibiyotik içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı.....	76
4.2.3. Üretilen aktif karbon performanslarının karşılaştırılması .....	81
4.2.4. Adsorpsiyon izotermeleri .....	85
4.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin değerlendirilmesi.....	88
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>95</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>99</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. <i>Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri</i> .....	5
Şekil 2.2. <i>Farklı antibiyotik tiplerinin dünyadaki tüketimi (2010)</i> .....	6
Şekil 2.3. <i>Alt Gruplara göre antibiyotik tüketimi (2014)</i> .....	10
Şekil 2.4. <i>Veterinerlik hekim ilaçlarının yeraltı ve yüzey sularına girişi</i> .....	11
Şekil 2.5. <i>Amoksisilin molekülünün açık formülü</i> .....	14
Şekil 2.6. <i>Tetrasiklin molekülünün açık formülü</i> .....	15
Şekil 2.7. <i>Kloramfenikol Molekülü</i> .....	16
Şekil 2.8. <i>Organik kirliliklerde direk ve dolaylı elektrokimyasal oksidasyon mekanizmaları</i> .....	20
Şekil 2.9. <i>Adsorpsiyon işleminin basamakları</i> .....	21
Şekil 2.10. <i>Aktif karbon üretim aşamaları</i> .....	27
Şekil 3.1. <i>Elektrooksidasyon yöntemi deney düzeneği</i> .....	32
Şekil 3.2. <i>Şırınga filtre ve vial</i> .....	33
Şekil 3.3. <i>Adsorpsiyon yöntemi arıtım akış şeması</i> .....	33
Şekil 3.4. <i>Mekanik öğütücü ve elek</i> .....	35
Şekil 3.5. <i>Kızılçık çekirdeğinden aktif karbon üretimi için kullanılan karbonizasyon düzeneği</i> .....	35
Şekil 3.6. <i>Kızılçık çekirdeğinden karbonizasyon ile aktif karbon üretim akış şeması</i> .....	36
Şekil 3.7. <i>Karbonizasyon sonrası yıkama işlemi ve etüvde kurutma işlemi</i> .....	36
Şekil 3.8. <i>Adsorpsiyon deney düzeneği</i> .....	37
Şekil 3.9. <i>Adsorpsiyon yöntemi akış şeması</i> .....	37
Şekil 4.1. <i>Amoksisilin giderimine pH etkisi</i> .....	46
Şekil 4.2. <i>Kloramfenikol giderimine pH etkisi</i> .....	47
Şekil 4.3. <i>Tetrasiklin giderimine pH etkisi</i> .....	47
Şekil 4.4. <i>Amoksisilin giderim kinetiği</i> .....	48

Şekil 4.5. Kloramfenikol giderim kinetiği .....	48
Şekil 4.6. Tetrasiklin giderim kinetiği .....	49
Şekil 4.7. Enerji tüketimine pH etkisi .....	49
Şekil 4.8. Amoksisilin giderimine akımın etkisi .....	53
Şekil 4.9. Kloramfenikol giderimine akımın etkisi .....	53
Şekil 4.10. Tetrasiklin giderimine akımın yoğunluğunun etkisi .....	54
Şekil 4.11. Amoksisilin giderim kinetiğine akım yoğunluğunun etkisi .....	54
Şekil 4.12. Kloramfenikol giderim kinetiğine akım yoğunluğunun etkisi .....	55
Şekil 4.13. Tetrasiklin giderim kinetiğine akım yoğunluğunun etkisi .....	55
Şekil 4.14. Enerji tüketimine akım yoğunluğunun etkisi .....	56
Şekil 4.15. Amoksisilin giderimine başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi .....	59
Şekil 4.16. Kloramfenikol giderimine başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi .....	59
Şekil 4.17. Tetrasiklin giderimine başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi .....	60
Şekil 4.18. Amoksisilin giderim kinetiği .....	60
Şekil 4.19. Kloramfenikol giderim kinetiği .....	61
Şekil 4.20. Tetrasiklin giderim kinetiği .....	61
Şekil 4.21. Enerji tüketimine başlangıç derişiminin etkisi .....	62
Şekil 4.22. 450 °C, 1/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	66
Şekil 4.23. 450 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	66
Şekil 4.24. 550 °C, 1/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	67
Şekil 4.25. 550 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	67
Şekil 4.26. 650 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	68
Şekil 4.27. 750 °C, 1/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	68
Şekil 4.28. 750 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	69
Şekil 4.29. 450 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	69
Şekil 4.30. 550 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu .....	70

Şekil 4.31. 650 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu.....	70
Şekil 4.32. 750 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu.....	71
Şekil 4.33. Kızılıcak çekirdeğinin morfolojik görüntüsü .....	72
Şekil 4.34. 450 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	72
Şekil 4. 35. 450 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	73
Şekil 4.36. 550 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	73
Şekil 4.37. 550 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	73
Şekil 4.38. 650 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	74
Şekil 4.39. 650 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	74
Şekil 4.40. 750 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	74
Şekil 4.41. 750 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	75
Şekil 4.42. 450 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	75
Şekil 4.43. 550 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	75
Şekil 4.44. 650 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	76
Şekil 4.45. 750 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü.....	76
Şekil 4.46. Arıtıma verimine başlangıç pH etkisi .....	78
Şekil 4.47. Arıtıma verimine aktif karbon miktarının etkisi .....	80
Şekil 4.48. Sıcaklığın arıtıma verimine etkisi .....	81
Şekil 4.49. Farklı aktif karbonların 20C <sup>0</sup> 'de amoksisilin giderim performansı .....	83

Şekil 4.50. Farklı aktif karbonların 20C <sup>0</sup> 'de tetrasiklin giderim performansı .....	84
Şekil 4.51. Farklı aktif karbonların 20C <sup>0</sup> 'de kloramfenikol giderim performansı .....	84
Şekil 4.52. Amoksisilin için Langmuir izoterm modeli .....	85
Şekil 4.53. Kloramfenikol için Langmuir izoterm modeli .....	85
Şekil 4.54. Tetrasiklin için Langmuir izoterm modeli .....	86
Şekil 4.55. Amoksisilin için Freundlich izoterm modeli .....	86
Şekil 4.56. Kloramfenikol için Freundlich izoterm modeli .....	87
Şekil 4.57. Tetrasiklin için Freundlich izoterm modeli .....	87
Şekil 4.58. Amoksisilin için $\ln(k_d)/ 1/T$ grafiği .....	89
Şekil 4.59. Tetrasiklin için $\ln(k_d)/ 1/T$ grafiği .....	90
Şekil 4.60. Kloramfenikol için $\ln(k_d)/ 1/T$ grafiği .....	90

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. <i>Veteriner hekimlikte antibiyotik kullanım</i> .....	8
Tablo 2.2. <i>Su ürünleri yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotikler</i> .....	9
Tablo 2.3. <i>Toprakta bulunan-tespit edilen antibiyotikler</i> .....	12
Tablo 2.4. <i>Suda bulunan antibiyotikler</i> .....	12
Tablo 2.5. <i>Amoksisilin özellikleri</i> .....	14
Tablo 2.6. <i>Tetrasiklin özellikleri</i> .....	15
Tablo 2.7. <i>Kloramfenikol özellikleri</i> .....	15
Tablo 2.8. <i>Elektrooksidasyonda kullanılan farklı anot çeşitlerinin asidik ortamda oksidasyon güçleri</i> .....	17
Tablo 2.9. <i>Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri</i> .....	22
Tablo 3.1. <i>Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları</i> .....	31
Tablo 3.2. <i>Kullanılan Cihazlar</i> .....	31
Tablo 3.3. <i>Farklı grup antibiyotikler içeren atık suların elektrooksidasyon yöntemi ile arıtım parametreleri</i> .....	32
Tablo 3.4. <i>Elektrooksidasyon deneyleri sırasında kullanılan elektrotların özellikleri</i> .....	32
Tablo 3.5. <i>Antibiyotikler içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtım parametreleri</i> .....	38
Tablo 3.6. <i>LC-MS analizinde kromatografik koşullar ve kolon özellikleri</i> .....	39
Tablo 4.1. <i>Amoksisilin gideriminde başlangıç pH= 2 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup></i> .....	42
Tablo 4.2. <i>Amoksisilingideriminde başlangıç pH= 3 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup></i> .....	42
Tablo 4.3. <i>Amoksisilin gideriminde başlangıç pH= 4 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup></i> .....	43
Tablo 4.4. <i>Kloramfenikolgideriminde başlangıç pH=2 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup></i> .....	43

Tablo 4.5. <i>Kloramfenikol gideriminde başlangıç pH=3 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup> .....</i>	43
Tablo 4.6. <i>Kloramfenikol gideriminde başlangıç pH=4 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup> .....</i>	43
Tablo 4.7. <i>Tetrasiklin gideriminde başlangıç pH=2 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup> .....</i>	44
Tablo 4.8. <i>Tetrasiklin gideriminde başlangıç pH=3 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup> .....</i>	44
Tablo 4.9. <i>Tetrasiklin gideriminde başlangıç pH=4 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup> .....</i>	44
Tablo 4.10. <i>Hesaplanan elektrooksidasyon deney sonuçları .....</i>	45
Tablo 4.11. <i>3mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda amoksisilin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2.....</i>	50
Tablo 4.12. <i>4mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda amoksisilin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2.....</i>	51
Tablo 4.13. <i>3mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kloramfenikol giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2.....</i>	51
Tablo 4.14. <i>4mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kloramfenikol giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2.....</i>	51
Tablo 4.15. <i>3mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda tetrasiklin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2.....</i>	51
Tablo 4.16. <i>4mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda tetrasiklin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2.....</i>	52
Tablo 4.17. <i>100mg/L amoksisilin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2 .....</i>	57
Tablo 4.18. <i>300mg/L amoksisilin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2 .....</i>	57
Tablo 4.19. <i>100mg/L kloramfenikol başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2 .....</i>	57
Tablo 4.20. <i>300mg/L kloramfenikol başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2 .....</i>	57
Tablo 4.21. <i>100mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2 .....</i>	58

Tablo 4.22. 300mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm <sup>2</sup> , pH= 2 .....	58
Tablo 4.23. Aktif karbonların üretim koşulları ve BET analiz sonuçları.....	63
Tablo 4.24. Aktif karbonların fonksiyonel grupları .....	71
Tablo 4. 25. 50mg/l derişimde farklı grup antibiyotik içeren atık su arıtımına başlangıç pH etkisi.....	78
Tablo 4.26. 20°C`de 50mg/l derişimde antibiyotik içeren atık su arıtımına aktif karbon miktarının etkisi (550°C ve 1/1 emdirme oranı) .....	79
Tablo 4.27. 50mg/L derişimde antibiyotik içeren atık su arıtımına sıcaklık etkisi, 0,15g. aktif karbon (550°C ve 1/1 emdirme oranı) .....	80
Tablo 4. 28. Aktif karbon giderim performanslarının karşılaştırılması.....	83
Tablo 4.29. Langmuir izoterm sabitleri .....	88
Tablo 4.30. 550°C`de 1/1 emdirme oranında üretilen 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim antibiyotik adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	89
Tablo 4.31. 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim amoksisilin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	92
Tablo 4.32. 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim tetrasiklin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	93
Tablo 4.33. 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim kloramfenikol adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	94

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$q_e$	: m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı
$C_e$	: Adsorplanan maddenin derişimi
$K_F, n$	: Freundlich sabiti
$b$	: Langmuir sabiti
$q_m$	: m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı
$V$	: Hacim
$P$	: Basınç
$T$	: Mutlak sıcaklık
$P$	: Doymuş buhar basıncı
$V_m$	: Maksimum Hacim
$R$	: Gaz sabiti
$C$	: Derişim
$C_0$	: Başlangıç derişimi
$t$	: Süre
$k$	: Birinci derece hız sabiti
$m$	: Kütle
$G$	: Serbest enerji değişimi
$H$	: Entalpi değişimi
$S$	: Entropi değişimi
$M$	: Molarite
$Amx$	: Amoksisilin
$Cap$	: Kloramfenikol
$Tet$	: Tetrasiklin



## 1. GİRİŞ

Tarih boyunca su, temizlenmek ve temizlemek için insanlar tarafından kullanılan en önemli kaynak olmuştur. Kirletici maddelerin son yıllarda artması ve çeşitlenmesi ile hayati öneme sahip olan kaynaklarımız kirlenmekte, telafisi mümkün olmayacak zararlar görmektedir [1].

Günümüz ihtiyaçlarını karşılamak adına evsel ve endüstriyel amaçlı su kullanımı önemli boyutlara ulaşmıştır. Su kullanımındaki bu artışın yanında, üretilen atık su karakterinde de ciddi farklılıklar tespit edilmektedir. Zamanla farklılaşan atık su karakterinin temel nedenleri olarak; entansif üretim anlayışı, antibiyotik birikimli gıdaların tüketimi, bilinçsiz ve çok yüksek olduğu bilinen ilaç kullanımı örnek olarak sıralanabilir [2,3]. Antibiyotiğin bilinen bu yaygın kullanımına paralel gelişen antibiyotik direnci de tüm dünyada yoğun ilgi alanı bulmaktadır. Antibiyotikler ve dirençli bakteriler çeşitli kanallarla yeterli düzeyde veya hiç artılmadan doğrudan veya dolaylı olarak toprak ve su çevresine farklı derişimlerde deşarj edilmektedir [4-6].

Genel olarak antibiyotikler insan ve hayvan vücudundan %90'a varan oranda metabolize olmadan üre ve dışkı ile birlikte atılır. Kentsel atıksu arıtım tesisine ulaşan antibiyotik aktif maddeleri arıtım sürecinde tamamen bozundurulamaz ve hiç değışmeden atık su arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarj edilirler. Bu kirleticiler toksik ve biyolojik olarak ayrışamaz özelliklere sahip olması nedeniyle ortamda yüzey ve yeraltı sularına ve diğere çevre ortamlarına ciddi ölçüde zarar vermekte ve ekolojik dengeyi tehdit etmektedir [7-9]. Doğal olarak ekosistemde bulunan dirençli mikroorganizmalar, hayvan veya insan kaynaklı diğere mikroorganizmalara sahip oldukları direnç genlerini aktarır ve böylece mikroorganizmalar doğal seleksiyona uğrar. Bunun sonucu olarak gen havuzunda geri dönüşümsüz ve uzun vadeli, çok sayıda direnç genine sahip olan mikroorganizmalar oluşur. Deniz suyunda bulunan bakteriyel suşların %90'ının bir antibiyotiğe, %20'den fazlasının ise en az beş farklı antibiyotiğe karşı direnç geliştirdiği rapor edilmektedir. Bu yolla sucul çevrede gözlenen antibiyotik direnci ekolojik bir problem olarak ortaya çıkmaktadır [4]. 1929'dan sonra, enfeksiyon hastalıklarının tedavilerinde büyük başarılar sağlanmış olmasına rağmen bir süre sonra mikroorganizmalar, antibiyotiklere karşı direnç göstermeye başlamış ve günümüzde yeni antibiyotiklerin keşif çalışmaları da oldukça azalmıştır. Antibiyotik kullanımı, çoklu dirence sahip bakterilerin artması ile hem Avrupa'da hem de yurdumuzda ekolojik dengeyi tehdit eden önemli bir sorun haline

dönüşmüştür. Eğer bu sorun ciddiye alınmaz ve antibiyotik kullanım hızı aynı şekilde devam ederse, direnç nedeniyle basit bir enfeksiyonun bile ölümle sonuçlandığı antibiyotik öncesi çağa dönmek durumunda kalınacaktır [10-12]. Literatürde antibiyotik içerikli suyun yeterli düzeyde veya hiçbir arıtım işlemine tabi tutulmaksızın deşarjının, antibiyotiğe karşı artan dirençlilik frekansı oluşturduğu ayrıca ulusal ve uluslararası kapsamda ve önemde zararlara sebep olduğu sıklıkla rapor edilmektedir. Birçok araştırma, biyolojik arıtımın dirençli bakteri yayan hot spotlar olduğunun altını çizmekte ve alternatif arıtım yöntemlerinin gerekliliğini vurgulamaktadır [2, 4, 9]. Bu bilgilerin ışığında, atık suların doğaya deşarj edilmeden önce arıtılması bir zorunluluk haline gelmektedir.

Bu çalışmada, rapor edilen sorunların çözümüne yönelik farklı gruptaki antibiyotiklerin ileri arıtım yöntemi ile giderimi çalışılmıştır. Antibiyotik seçiminde hem veterinerlik hem de tıp alanında sık kullanımı göz önünde bulundurularak farklı tip antibiyotik gruplarından amoksisilin, tetrasiklin ve kloramfenikol antibiyotikleri seçilmiştir. Seçilen antibiyotikler ile oluşturulmuş sentetik atıksu iki farklı tip ileri arıtım yöntemi kullanılarak arıtılmıştır. Çalışmada arıtım performanslarını belirlemek üzere antibiyotik derişimleri LC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. İlk bölümünde elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak antibiyotik arıtım parametrelerinin ideal koşulları belirlenmiştir. Deneyler pH, akım yoğunluğu ve başlangıç derişimi olmak üzere 3 parametrenin ve 3 düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Anot olarak bor katkılı elmas ve katot olarak demir elektrotlar kullanılmıştır. İkinci arıtım çalışmasında ise adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaç için öncelikle kızılçık çekirdeğinin karbonizasyonu ile farklı sıcaklık ve doyurma oranlarında aktif karbonlar üretilmiştir. Aktif karbonların FTIR spektrumları, BET ve SEM analizleri yapılarak gözenek yapısı ve yüzey alanları belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonlar kullanılarak üç farklı antibiyotiğin giderimine etki eden pH, aktif karbon miktarı, sıcaklık gibi işletme parametreleri incelenmiştir. Çeşitli antibiyotik grubunda çalışılan her iki yöntem için elde edilen giderim verimlerinin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.

## **2. ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLİ ATIKSU İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Antibiyotik Türleri ve Sınıflandırılması**

Mikroorganizma ve parazitlerin meydana getirdiği enfeksiyon veya tümoral hastalıkların, konakçıya zarar vermeksizin ilaçla tedavisine "kemoterapi", bu tedavide kullanılan kimyasal bileşiklere de "kemoterapötikler" denir [13, 14].

17. yüzyıldan itibaren enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde "Kemoterapötik" olarak adlandırılan kimyasal maddeler kullanılmaktadır. 19. yüzyıl sonlarına kadar kullanılan ilaçların çoğunu mineraller ya da bitkisel kaynaklı ilaçlar oluşturmaktaydı. Ancak bu tür tedavilerin bilimsel bir temele oturması, 1907 yılında Paul Ehrlich'in "seçici toksik etki" kavramını ortaya atması ile olmuştur. Kemoterapötikler antibiyotiklerle aynı özellikleri gösteren fakat mikroorganizmalardan elde edilmeyen kimyasal veya sentetik maddelerdir.

1928'de de ilk doğal antibiyotik olan "Penisilin" Alexander Fleming tarafından keşfi ile antibakteriyel kemoterapötide antibiyotiğin çağı başlamıştır [13-16]. Mantar veya benzeri mikroorganizmalar tarafından oluşturulan, mikroorganizmaların ve başka canlıların gelişmesini durdurma ve hatta bunları öldürme gücü bulunan doğal maddelere "antibiyotik" denir. Laboratuvar da sentetik olarak elde edilen antimikrobik ilaçlara antibakteriyel, doğal olanların laboratuvar da güçlendirilmesine semisentetik antibiyotik denmektedir [17,18].

Günümüzde antibiyotiklerin çoğunun sentetik ya da semisentetik yöntemlerle elde edilmesi mümkün olduğundan, antibiyotik terimi kemoterapötik ve antibiyotik niteliğindeki maddeler için rutinde hepsini kapsayacak anlamda kullanılmaktadır [16,19]. Antibiyotikler genellikle aynı molekül içinde, farklı işlevlere sahip olabilen karmaşık yapılara sahip kimyasallardır. Antibiyotikleri çeşitli kriterlere göre sınıflandırmak mümkündür. Günümüzde en yaygın bilimsel sınıflandırma ise aşağıda belirtildiği gibi kimyasal yapılarına, etki güçlerine ve etki mekanizmalarına göre sınıflandırmadır

#### **2.1.1. Kimyasal olarak sınıflandırma**

Antibiyotikler kimyasal yapılarına göre, sülfonamidler, laktam grubu antibiyotikler, tetrasiklin grubu antibiyotikler, kinolon grubu antibiyotikler, makrolid grubu antibiyotikler ve diğerleri olarak alt gruplara ayrılabilir [20].

### **2.1.2. Antibiyotiklerin etki güçlerine göre sınıflandırılmaları**

Antibiyotikler, mikroorganizma üzerine gösterdikleri etki derecelerine göre bakterisid ve bakteriyostatik etkili olarak gruplandırılır.

*Bakteriyostatikler:* Bunlar bakteri hücrelerinin gelişmesini veya üremesini önlerler. Gelişmesi ve üremesi duran bakteriler, vücudun savunma mekanizmaları tarafından kolaylıkla yok edilirler. Bakteriyostatik etki gücünün göstergesi, minimum inhibitörkonsantrasyon (MİK)`dur. Tetrasiklinler, Sülfonamidler, Kloramfenikol, Makrolitler, Mikonazol- Fungustatik bu grup antibiyotiklerdir.

*Bakterisidler:* Bunlar bakteri hücrelerini dolaysız olarak yok ederler. Bakterisid etki gücünün göstergesi, minimum bakterisid konsantrasyon (MBK)`dur. Penisilinler, Sülfonamidler, Aminoglikozitler, Vankomisin, Florokinolonlar, Amfoterisin-Fungusit bu grup antibiyotiklerdir.

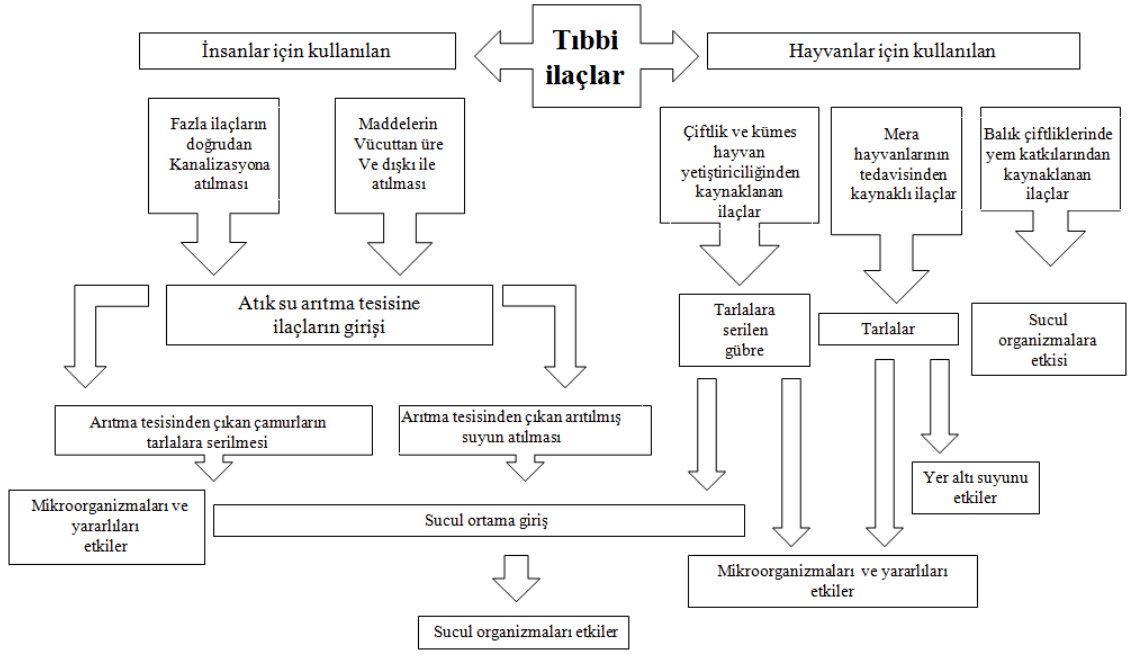
### **2.1.3. Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre sınıflandırılmaları**

Bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan antibiyotikler, bakteriyel zar / sitoplazma içindeki normal hücre fonksiyona izin veren fizyolojik mekanizmaları keserek etki sağlarlar. Temel bakteriyel inhibisyon mekanizmaları, antibiyotiklerin hücre duvarı, protein ve DNA-RNA sentezi üzerindeki etkilerinden oluşmaktadır.

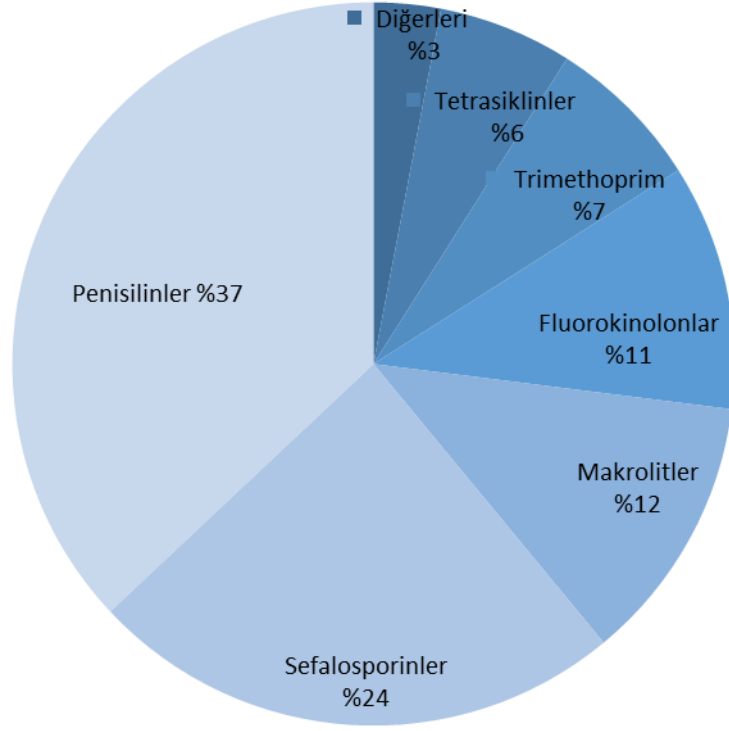
1. Bakteri hücre duvar sentezini inhibe ederek ve otolitik enzimlerini aktive ederek gerçekleşen inhibisyon. Bu grup örnekleri b-laktam antibiyotikler, glikopeptid antibiyotiklerdir.
2. Sitoplazma membran permeabilitesini bozarak gerçekleşen inhibisyon. Bu grup örnekleri polimiksinlerdir.
3. Bakteri ribozomlarında protein sentezini inhibe ederek gerçekleşen inhibisyon. Bu grup örnekleri aminoglikozidler, tetrasiklinler, kloramfenikol, makrolid antibiyotiklerdir.
4. DNA ve RNA sentezini (nükleik asit sentezini) bozarak gerçekleşen inhibisyon. Bu grup örnekleri kinolonlar, rifamisin, nitrofurantoin antibiyotiklerdir.
5. Kimyasal yapılarıdaki benzerlik yolu ile metabolizmanın bozulması sonucu inhibisyon. Bu grup örnekleri sülfonamidlerdir [21-23].

## 2.2. Antibiyotik Kaynakları ve Çevresel Etkileri

Hem insanlar tarafından hem de veterinerlik alanında kullanılan antibiyotiklerin, değişik yollardan ekosisteme girdiği gözlenmektedir. İlaç sanayi, hastane, sağlık ocakları ve evsel atık sulara ek olarak; entansif yetiştirme anlayışı ile sürdürülen, kümes ve çiftlik hayvanlarının üretimi, balık çiftlikleri çevrede antibiyotiğin temel kaynaklarını oluşturmaktadır. Şekil 2.1'de, tıbbi ilaçların olası kaynakları ve çevresel etkileri Şekil 2.2'de de farklı antibiyotik tiplerinin dünyada tüketim yüzdeleri görülmektedir [24].



Şekil 2.1. Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri



**Şekil 2.2.** Farklı antibiyotik tiplerinin dünyadaki tüketimi (2010) [25]

Dünyada tüketilen antibiyotiklerin %80'i veteriner hekimlikte kullanılmaktadır [26]. Hayvanlara uygulanan antibiyotikler, uygulanan hayvanlar tarafından tamamen emilmez. Antibiyotiğe bağlı olarak, antibiyotiğin %30-90'ı idrar veya dışkı ile antibiyotik metabolitleri olarak atılır. Atılım oranı, uygulanan antibiyotiğin farmakokinetiğine, uygulama yoluna ve ilgili hayvan türüne bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Ancak, hayvanların dışkı ve idrarında, ölçülebilen miktar ve formlarda çeşitli antibiyotiklerin varlığı belgelenmiştir [27,28]. Veteriner hekimlik alanında en sık kullanılan antibiyotikler;  $\beta$ -laktam (penisilinler ve sefalosporinler), tetrasiklin grubu, kloramfenikol, makrolidler, spektinomisin, linkozamid, sulfonamid, nitrofuran, nitroimidazol, trimethoprim, polimiksin, kinolon ve makrosiklik (Ansamisin, glikopeptidler ve aminoglikozidler) gruplarıdır [29].

### **2.2.1. Kanatlı hayvan üretiminde antibiyotik kullanımı**

Dünyada 1991 yılında 600 milyar yumurta ve 40 milyon ton kanatlı havan eti üretilmiştir. Antibiyotikler kümes hayvanı üretim süreci boyunca yoğun olarak kullanılmaktadır. Kanatlı üretimi için antibiyotik kullanım istatistiklerini elde etmek zor olsa da bir çalışma ABD'de yetiştirilen kümes hayvanlarının %80'inin antibiyotik ile beslendiğini bildirmektedir. Bunun sonucu olarak yapılan çalışmalarda, kanatlı hayvanlarda direnç gelişimi, yüksek oranlarda tespit edilmiştir. Etlik piliç yetiştiriciliği yapan çiftliklerden gelen dışkılarda; ampisilin, kloramfenikol, klindamisin, eritromisin, streptomisin, tetrasiklin ve virginiamisin için %2 ila %94,8 arasında değişen direnç gelişimi tespit edilmiştir. Bunların büyük bir kısmını oluşturan tetrasiklin ve eritromisinin oranları sırasıyla %94,8 ve %89,7`dir [30].

### **2.2.2. Büyük baş hayvancılıkta antibiyotik kullanımı**

Antibiyotikler, kanatlı hayvan üretiminde olduğu gibi büyükbaş hayvancılıkta da kullanılmaktadır. Hayvanlarda büyümeyi destekleme, hastalığı tedavi etme ya da önleme amaçlanmaktadır. Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu tarafından sağlanan verilere göre, 1996 yılında yaklaşık 10.200 ton antibiyotiğin yaklaşık %50'si veteriner hekimlikte büyüme destekleyicileri olarak kullanılmıştır [20]. Antibiyotikler hayvanlara, yem ve su içerisine katılarak verilmektedir. Amerika`da danaların %90`ının, ineklerin ise %60`ının antibiyotik içerikli yem ve sularla beslendiği tahmin edilmektedir. Süt buzağılarına da penisilin, sefalosporin, eritromisin ve tetrasiklin dahil olmak üzere çeşitli antibiyotikler sıklıkla uygulanmaktadır. Tablo 2.1` de Avrupa Birliğinde veteriner hekimlikte toplam kullanılan antibiyotik tip ve miktarları görülmektedir [30].

**Tablo 2.1.** *Veteriner hekimlikte antibiyotik kullanımı* [31]

	EU 1997	Danimarka		Almanya	
		1998	2003	2003	2005
Toplam Harcama (ton)	3494	57,3	102	724	784
Betalaktam (%)	9	37	28	21	25
Tetrasiklin (%)	66	21	26	53	45
Makrolid/Linkosamid (%)	12	12	23	5	7
Aminoglikosid(%)	4,5	14	10	4	5
Florokinolon (%)	1	0,7	0,1	0,5	0,5
Trimethoprim/Sulfonamid (%)	2	15	11	10	12
Diğerleri (%)	5	0,3	2	6,5	5,5

### 2.2.3. Su ürünleri yetiştiriciliğinde antibiyotik kullanımı

Çiftlik hayvan yetiştiriciliğine ek olarak, dünya genelinde su ürünleri yetiştiriciliğinde bakteriyel hastalıkları kontrol etmek amacıyla da farklı antibiyotikler suya ya da yeme karıştırılarak kullanılmaktadır. Tablo 2.2`de, su ürünleri yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotikler verilmiştir. Bir araştırmacı, balık çiftliklerine uygulanan antibiyotiklerin %70 ila %80'inin ortama metabolize olmadan doğrudan çıktığını rapor etmektedir [30]. Balık yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotiklere karşı bakterilerin direnç kazanma sıklığı balık çiftliklerinde ve çiftlikleri çevreleyen sucul ortamda görülmektedir. Balık yetiştiriciliğinde kullanılan maddeler, doğrudan sedimentlere geçerek direk olarak tabanda birikmektedir. Bu tür birikimler bakteriler üzerinde seçici etki yaparak sadece ortamdaki antibiyotiklere karşı dirençli bakterilerin çoğalmasını sağlamaktadır. Antibiyotiğe direnç geninin sucul ortamda bulunan diğer bakteri türlerine yayılma riski vardır. Ayrıca, antibiyotiğe direnç geni insan ve hayvan patojenleri arasında geçiş yapabilmektedir.



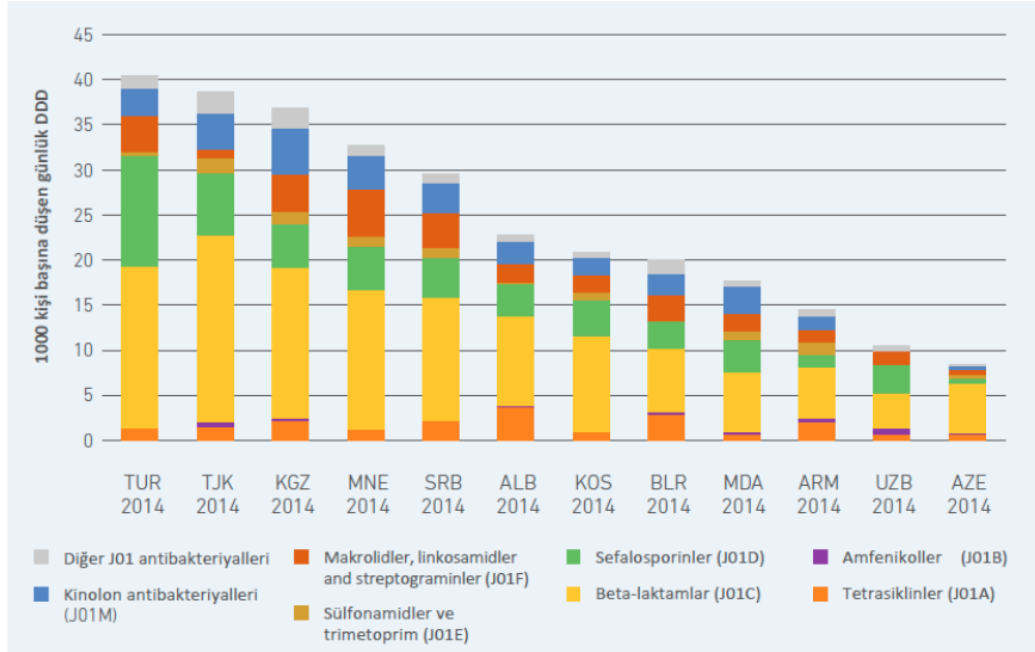
**Tablo 2.2.** *Su ürünleri yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotikler* [32]

<b>Antibiyotik</b>	<b>Grup</b>	<b>Veriliş Yolu</b>
Amoksisilin	Aminopenisilin	Yem
Ampisilin	Aminopenisilin	Yem
Kloramfenikol	Amfenikol	Yem/Su/Enjeksiyon
Florfenikol	Amfenikol	Yem
Eritromisin	Makrolit	Yem/Su/Enjeksiyon
Streptomisin	Aminoglikozit	Su
Neomisin	Aminoglikozit	Su
Furazolidon	Nitrofuran	Yem /Su
Nitrofurantoin	Nitrofuran	Yem
Oksolinik Asit	Kinolon	Yem
Enrofloksasin	Florokinolon	Yem /Su
Flumekuin	Florokinolon	Yem
Oksitetrasiklin	Tetrasiklin	Yem/Su/Enjeksiyon
Klortetrasiklin	Tetrasiklin	Yem/Su/Enjeksiyon
Tetrasiklin	Tetrasiklin	Yem/Su/Enjeksiyon
Sulfonamid	Sulfonamid	Yem

#### **2.2.4. İnsanlarda tedavi amaçlı antibiyotik kullanımı**

İlaç üretim tesisleri ekosistemde antibiyotik kirliliğine neden olan tesisler içerisinde ikinci derece öneme sahiptir. Ayrıca antibiyotik, tedavi amaçlı kullanım sonucu veya direk atılarak da evsel atıksu veya hastane atıksu kanalı ile kanalizasyon sistemine giriş yapmaktadır. Oluşan evsel atık suların antibiyotik yükü, genellikle hastane atık sularınınkinden daha az etkiye sahiptir. Ancak bu yolla kanalizasyona ulaşan antibiyotik miktarı ile entansif üretiminde antibiyotik kullanımı beraber değerlendirilmelidir. İnsanlarda tedavi amaçlı kullanılan antibiyotik genellikle metabolize olmaz. Bu sırada dışkı yolu ile insan bağırsağından hem antibiyotik hem de antibiyotiğe dirençli bakteri atılmaktadır. Sağlıklı bireylerin dahi fekal örneklerinde %80,5'inde dirençli organizmalar bulunduğu rapor edilmektedir [30]. İnsanların tıbbi amaçlı antibiyotik tüketimi hesaplandığında, ABD için kişi başına yaklaşık 17 gr/yıl ve Avrupa Birliği genelinde ise kişi başına 22 gr/yıl olduğu düşünülmektedir [33]. Şekil 2.3`de ise, 2014 yılında Avrupa Birliği (AB) üyesi olmayan Avrupa ülkeleri arasındaki antibiyotik tüketimindeki değişkenliği göstermektedir. 1000 kişi başına düşen tanımlanmış günlük doz (DID) değerleri, Türkiye için 40,4 DID'den Azerbaycan için 8,5 DID'e kadar uzanmaktadır. Bu 12 ülkeye ait veri kümesindeki toplam ortalama tüketim 24,4 DID olarak belirlenmiştir. Toplam tüketimindeki değişkenlikle uyumlu olarak, farmakolojik alt grupların mutlak hacimleri ülkelere göre farklılık göstermiştir. Tüm ülkelerde, alt gruplar arasında en çok tüketilen ilaçlar beta-laktamlar olmuştur [34,35]. Sayılan ülkeler arasında en yüksek

antibiyotik kullanımının Türkiye'de olduğu belirtilmektedir. Bu yüksek tüketimin önüne geçmek adına Hükümet politikası olarak "Akılcı İlaç Kullanımı Ulusal Eylem planı 2013–2017" oluşturulmuştur.



Şekil 2.3. Alt Gruplara göre antibiyotik tüketimi (2014) [36]

Su ortamına giren antibiyotik aktif maddelerin akıbeti, geçtiğimiz on yılda araştırmacılar ve yöneticiler için artan bir endişe haline gelmiştir. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde antibiyotik aktif maddeleri atık sulara, toprağa, yeraltı sularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşabilir [37].

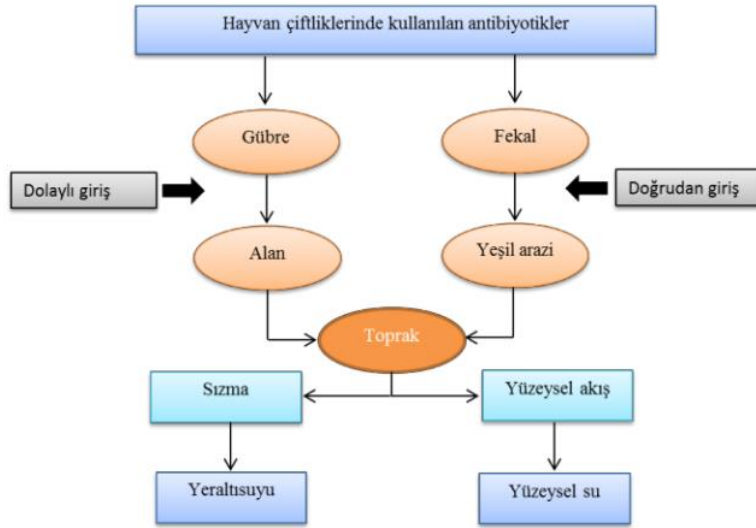
### 2.2.5. Antibiyotiğin diğer kullanım alanları

Antibiyotiklerin tıbbi ve ziraat kullanımı dışında gıda sektöründe besinlerin korunması, biyokimyasal gereç ve kültür ortamlarında selektif ajan olarak kullanımı da mevcuttur.

### 2.2.6. Ekosistemde antibiyotiğin etkileri

Genellikle, çiftlik hayvanlarının atıkları gübre olarak kullanılmaktadır. Bu yolla tarım alanlarına antibiyotik geçişi, toprak kirliliğine kaynak olarak gösterilebilir. Ortamdaki kalıntı antibiyotiklerin genel ekolojik etkileri büyük ölçüde bilinmemektedir. Bununla birlikte, antibiyotiklerin, bitki büyümesini ve gelişimini belirgin bir şekilde

olumsuz etkilediği, çimlenmenin engellenmesine, kök büyümesinin engellenmesine ve sürgün büyümesinin önlenmesine neden olduğu bildirilmiştir. Toprakta, bazı bitkilere kökleri vasıtasıyla antibiyotik geçişi olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır [38]. Saha uygulaması ise bir diğer gübre bertaraf yöntemidir. Gübrenin saha uygulaması ile antibiyotikler drenaj sisteme geçer. Antibiyotiğin topraktan drenaj yoluyla sucul sisteme ulaşması yüzey suların antibiyotik aktif maddelerce kirlenmesine kaynak gösterilebilir. Kalıntılar sudaki organizmalar için toksisite oluşturmaktadır. Şekil 2.4`de, hayvan çiftliklerinde kullanılan antibiyotiklerin toprak ve su ortamına girişi gösterilmektedir [39].



Şekil 2.4. Veterinerlik hekim ilaçlarının yeraltı ve yüzey sularına girişi [40]

Antibiyotik aktif maddeler ekosisteme girdikten sonra; fiziksel-kimyasal özelliklerine, mevcut iklim koşullarına, toprak tipine ve diğer çevresel faktörlere bağlı olarak etkinliğini devam ettirmektedirler [24, 41]. Dünya çapında artan sayıda çalışma, toprakta 9,990 µg/kg kadar yüksek konsantrasyonlarda veterinerlikte kullanılan antibiyotiklerin birikimini kanıtlamıştır [41,42]. Antibiyotiklerin potansiyeli çoğunlukla seyreltme, sorpsiyon ve fiksasyon ile azalır, ancak antimikrobiyal aktivite uzun süre devam edebilir. Bu bileşikler adsorbe edilebilir, yıkanabilir, biyotik veya abiyotik süreçler yoluyla bozulabilir ve bazı durumlarda ana bileşene geri dönebilir. Topraktaki bozulma esas olarak antibiyotik üzerindeki mikrobiyal etkiden kaynaklanır. Antimikrobiyaller toprağın üst tabakasında kalmasına rağmen, antibiyotik ve toprağın

emici afinitesi ve diğer özellikleri, antibiyotiğin yeraltı suyuna ulaşmasına neden olabilir. Çeşitli toprak katmanlarında antibiyotik konsantrasyonu “terrasivasyon” olarak adlandırılmaktadır. Antibiyotik toprağa degradasyon oranını aşan bir miktarda bırakılırsa, torakümüülasyon meydana gelir. Toprak ve yüzey sularında rapor edilen antibiyotikler arasında makrolidler, sülfonamidler, tetrasiklin, kloramfenikol, klortetrasiklin, sülfamethazin, lincomycin, trimetoprim, sulfadimetoksin ve sülfametzamin bulunmaktadır. Tablo 2.3 ve 2.4’de, toprakta ve suda tespit edilen bazı antibiyotikler miktarları ile birlikte verilmiştir [43- 45].

**Tablo 2.3. Toprakta bulunan-tespit edilen antibiyotikler [24]**

<b>Sınıf</b>	<b>Madde</b>	<b>Konsantrasyon (ng/kg)</b>
Makrolidler	Claritromisin	67,000
	Linkomisin	8,500
Sülfonamidler	Sülfadiazin	1,000
	Sülfadimidin	11,000
	Sülfametazin	2,000
Trimetoprim		500
Florokinolonlar	Ciprofloksasin	6,000-52,000
Tetrasiklinler	Tetrasiklin	450,000-900,000-200,000
	Oksitetrasiklin	305,000
	Klortetrasiklin	39,000

**Tablo 2.4. Suda bulunan antibiyotikler [24]**

<b>Sınıf</b>	<b>Madde</b>	<b>Konsantrasyon (ng/L)</b>	<b>Suyun Kaynağı</b>
Makrolidler	Linkomisin	21,100	Yüzeysel su
		-730	Yüzeysel su
	Klaritromisin	-260	Yüzeysel su
	Eritromisin	-1,700	Yüzeysel su
	Roksitromisin	-560	Yüzeysel su
Sülfonamidler	Tilosin	-50	Yüzeysel su
	Sülfodiazin	4,130	Yüzeysel su
	Sülfometazin	240	
Trimetoprim		-480	Yüzeysel su
		20	Yüzeysel su
		-200	Yüzeysel su
Florokinolonlar	Ciprofloksazin	-405	
	Norfloksazin	-120	
Tetrasiklinler		-120	Yüzeysel su
	Tetrasiklin	400	
	Oksitetrasiklin	32,000	
	Klortetrasiklin	-690	Yüzeysel su

Antibiyotikler, hayvanlarda ve insanlarda bulunan bakteriyel patojenleri öldürmek veya aktivitelerini engellemek için tasarlanmıştır. Ancak bunlar aynı zamanda çevredeki birçok hedeflenmemiş mikroorganizma türleri için de tehlikeli olabilir. Yüksek terapötik antibiyotik derişimleri, duyarlı bakteriyel suşlara karşı hızlı bir şekilde ölümcül olma

eğilimindedir. Buna karşılık, genellikle toprak ve suda bulunan düşük seviyeli antibiyotik derişimleri, dirençli mikroorganizmaların gelişimine olanak sağlar. Bu durum çevreye dirençli gen havuzunu veya “resistome”ı besler. Mikroorganizmalar arasında direnç plazmid aracılığıyla transfer edilebilir. Böyle bir durumda, ekstra kromozomal genetik direnç, farklı bakteri türleri arasında da aktarılır. Gelişen bu farklı türler arası direnç oluşumuna konjugasyon (yatay direnç transferi) denir. Oluşan bu direnç sucul ve karasal çevreye ulaşarak organizmaları olumsuz etkileme potansiyeline sahip bir tehlikedir. Çeşitli çalışmalarda çevrenin her noktasında bakteri direncinin gözleendiği, belirlendiği ve buna sıklıkla kentsel atık su arıtma tesislerinin neden olduğu rapor edilmektedir [46]. Yapılan bir çalışmada 2007 yılında, 10 farklı Avrupa ülkesinde çiftlik hayvanlarının eti incelenmiş ve bir kilogram et içinde 18-188 mg’lık, veteriner hekimlik de kullanılan antibiyotik madde birikimi rapor edilmiştir. Hollanda ve Fransa en yüksek orana sahip bulunurken Norveç, İsveç ve Finlandiya en düşük seviyeye sahip bulunmuştur. İsveç’de en düşük değer olarak ~ 25mg / kg belirlenmiştir [47]. İnsanlara dirençli bakterilerin taşınması ise direkt kontakt veya kontamine gıdaların tüketilmesiyle (et, süt, peynir), ya da patojen dirençli genin hayvanlardan insanlara transferi ile insanlarda dirençli patojen enfeksiyon oluşumu meydana gelmektedir. Bu durumda insanlarda uygulanan antibiyotik tedavisi etkisiz kalmakta, hastalık süresi uzamakta ve bazı vakalarda ölüm görülebilmektedir. Küresel ölümlerin beşte birinin enfeksiyöz hastalıklardan kaynaklandığı rapor edilmektedir [28,32,48,49].

### **2.3. Çalışmada Kullanılan Antibiyotikler ve Özellikleri**

#### **2.3.1. Amoksisilin**

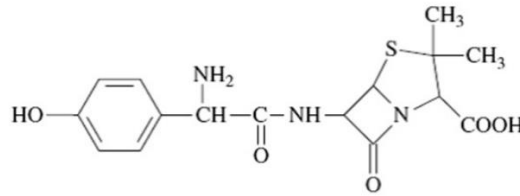
Amoksisilin penisilin grubuna ait yarı sentetik bir antibiyotik maddesidir. Tablo 2.5 ve Şekil 2.5`de bazı özellikleri verilmiştir. Kulak, burun, boğaz idrar yolu ve deri enfeksiyonları dahil olmak üzere çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. E.coli ve salmonella'nın neden olduğu daha ciddi mikrobiyal enfeksiyonlarda amoksisilin ile tedavi edilebilir. Veteriner hekimlikte de sık kullanılan amoksisilin hem insan hem de hayvan hastalıklarını tedavi etmek için düzenleme, uygulama ve dozaj değiştirilerek terapötik olarak kullanılmaktadır.

Amoksisilin, geniş bir gram-pozitif ve sınırlı bir gram-negatif organizma yelpazesine karşı etkili bir orta spektrumlu antibiyotiktir. Bakterilere hücre duvarı sentezi ile etki eder. Genellikle beta-laktam sınıfı içinde tercih edilen bir ilaçtır. Çünkü diğer

beta-laktam antibiyotiklere göre oral uygulamayı takiben daha iyi emilmektedir. Amoksisilin,  $\beta$ -laktamaz üreten bakteriler tarafından bozunmaya yatkındır. E. coli de dahil olmak üzere P-laktamaz üreten dirençli organizmaların insidansı artmaktadır. Amoksisilin bazen Gram-negatif organizmalara karşı etki spektrumunu arttırmak ve  $\beta$ -laktamaz üretiminin aracılık ettiği bakteriyel antibiyotik direncinin üstesinden gelmek için bir  $\beta$ -laktamaz inhibitörü olan klavulanik asit ile kombine edilir. Kloramfenikol, makrolidler, sülfonamidler ve tetrasiklinler penisilinin bakterisit etkilerini engelleyebilir [50].

**Tablo 2.5.** Amoksisilin özellikleri [51]

Moleküler Formülü	Molekül Ağırlığı	Molekül Boyutu	Sudaki Çözünürlüğü
C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	365,404 g/mol	158 Å <sup>2</sup> -1,32nm	3430 mg/L



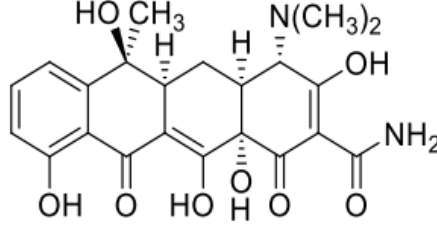
**Şekil 2.5.** Amoksisilin molekülünün açık formülü [51]

### 2.3.2. Tetrasiklin

Tetrasiklin, penisilin alerjisi olan kişiler için alternatif bir ilaç olabilmektedir. Tablo 2.6 ve Şekil 2.6`da özellikleri verilen tetrasiklin, Streptomycesrimosus isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotiktir. Birçok bakteriyel enfeksiyonda kullanılır. *Tetrasiklinler* bugün bir grup antibiyotiğe verilen genel isimdir, tetrasiklin de bu antibiyotiklerden birisidir. Tetrasiklin orta şiddette duyarlı mikrobiyal organizmalar nedeniyle oluşan enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılan oral ve geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Tetrasiklin, bakteriyel büyümeyi engelleyen kısa etkili ve doğada tersinir bir antibiyotiktir. Tetrasiklin, hücrelerden nükleotitler gibi hücre içi muhtevasının sızmasına neden olan sitoplazmikmembranı değiştirebilir. Veteriner hekimlikte yılda 2500 ton dan fazla kullanıldığı belirtilen tetrasiklin sucul ortamda sıklıkla tespit edilmektedir. Yüksek miktarda tetrasiklin çevreye sızarak potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır [52- 55].

**Tablo 2.6.** *Tetrasiklin özellikleri* [54]

<b>Moleküler Formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>	<b>Molekül Boyutu</b>	<b>Sudaki Çözünürlüğü</b>
C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	444,44 g/mol	182 Å <sup>2</sup>	231 mg/L (25 °C)



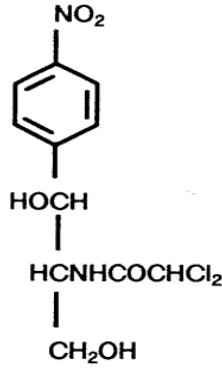
**Şekil 2.6.** *Tetrasiklin molekülünün açık formülü* [54]

### 2.3.3. Kloramfenikol

Kloramfenikol, başlıca bakteriyostatik aktivitesi yarı sentetik bir geniş spektrumlu antibiyotiktir. Tablo 2.7 ve Şekil 2.7`de özellikleri verilmiştir. Kloramfenikol çok çeşitli mikroorganizmalara karşı etkilidir, ancak insanlarda ciddi yan etkilere (örn., Aplastik anemi de dahil olmak üzere kemik iliği hasarı) bağlı olarak, tifo gibi genellikle ciddi ve yaşamı tehdit eden enfeksiyonların tedavisi için kullanılmaktadır. Kloramfenikol bakteriyostatiktir ancak yüksek konsantrasyonlarda veya yüksek düzeyde duyarlı organizmalara karşı kullanıldığında bakterisidal olabilir. Kloramfenikol, bakteriyel büyümeyi bakteriyel ribozoma (bloke edici peptidil transferaz) bağlayarak ve protein sentezini inhibe ederek durdurur. Birçok ülkede yasal kontrollere rağmen kloramfenikol`un yaygın olarak veteriner hekimlikte kullanıldığı düşünülmektedir. Ayrıca çeşitli hayvansal ürünlerde kalıntı miktarları belirlenmiştir [56].

**Tablo 2.7.** *Kloramfenikol özellikleri* [57]

<b>Moleküler Formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>	<b>Molekül Boyutu</b>	<b>Sudaki Çözünürlüğü</b>
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	323,126 g/mol	115 Å <sup>2</sup>	2500 mg/L (25 °C)



Şekil 2.7. Kloramfenikol Molekülü [57]

## 2.4. Antibiyotik İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri

### 2.4.1. Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtma atık suyun içinde bulunan askıda veya çözülmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebilen biyolojik yumaklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak havaya kaçan sabitin organik bileşiklere dönüşmesidir. Biyolojik arıtmanın esası organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için yer alan biyolojik yumaklaştırma ve mineralleştirme süreçlerinin kontrollü şartlarda gerçekleşmesidir. Böylece doğadaki tepkimelerinin hızlandırılarak daha kısa bir sürede, güvenli ortamda gerçekleştirilmeleri sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılırlar.

Antibiyotiğin biyolojik olarak arıtımı literatürde çalışılmış olsa da, bu yöntem ile antibiyotik giderimi ikincil bir çevre sorununa sebep oluşturmaktadır. Arıtım sırasında bakterinin antibiyotiğe direnç geliştirmesine katkı sağlamaktadır. Bu ikincil etki değerlendirildiğinde, antibiyotik giderimi için ileri arıtım yöntemlerinin daha uygun olduğunu söylemek mümkündür [58-62].

### 2.4.2. İleri arıtım

İleri arıtmada atık suyun içerisindeki uçucu organik karbon, ağır metal, iyon, nütrient, tat, koku gibi parametreler giderilir. Oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon, iyon değiştirme prosesleri, membran sistemleri ileri arıtmada kullanılan bazı yöntemlerdir.



### 2.4.3. Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrooksidasyon yöntemi, birçok kirliliğin yanı sıra yüksek toksiteye sahip atıkların parçalanmasına da olanak sağladığı için atıksu gideriminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir [63]. Süreçde organik kirleticiler tamamen mineralleştirilebilir. Bu sebeple yönteme "elektrokimyasal yanma" da denilmektedir [64, 65].

Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anotdur. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelmektedir. Hidroksil radikallerinin ( $\cdot\text{OH}$ ) üretim ve reaktivitesi doğrudan elektrot materyalinin tipine bağlı olarak değişir [66]. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önem taşımaktadır. Eğer anotun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya organik bileşikler doğrudan oksidasyon ile parçalanabilir [67, 68].

Elektrooksidasyon prosesleri ile yapılan çalışmalarda genellikle; Ti/Pt-Ir, Ti/RhO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ti/PdO-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/TiRuO<sub>2</sub>, Ti/Pt, PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>/Ti, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, BDD vb. anotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon yönteminde bor katkılı elmas anotun (BDD) kullanımı, atık sudaki organik kirleticiler için yüksek akım verimi ile yüksek mineralizasyon sağlamaktadır [69]. Bor katkılı elmas anot, bu davranışı sunan en iyi aktif olmayan elektrodu temsil ettiği için ve organik maddelerin degradasyonu için mükemmel bir anot olarak önerilmektedir [70,71].

**Tablo 2.8.** Elektrooksidasyonda kullanılan farklı anot çeşitlerinin asidik ortamda oksidasyon güçleri [72]

Elektrot Malzemesi	Oksidasyon Potansiyeli (V)	O <sub>2</sub> oluşum potansiyeli (V)	Adsorpsiyon Entalpisi MO <sub>x</sub> (.OH)	Anotun Oksidasyon Gücü
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,4-1,7	0,18	OH radikallerinin kemisorpsiyonu	
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,30		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8-2,0	0,50	↑	↓
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9-2,2	0,70		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,30	OH radikallerinin fiziksel sorpsiyonu	

Sudaki organik bileşiklerin elektrooksidasyonu için; doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki ana mekanizma vardır.

### 2.4.3.1. Dolaylı oksidasyon

Dolaylı oksidasyonda oksidasyon işleminde yer alan farklı elektroaktif türler üretilir. Dolaylı oksidasyon sürecinde en yaygın üretilen organik bileşikler yüksek derecede reaktif hipoklorit iyonlarıdır. Örneğin, elektrolit çözeltisi sodyum klorür içeriyorsa anotta klor gazı açığa çıkar. Açığa çıkan klor gazı ile su molekülleri ile tepkimeye girerek hidroklorik asiti oluşturur (Denk. 2.1-2.2).



Hipokloröz asit kısmen hipoklorit iyonu ve hidrojen iyonuna ayrılır.

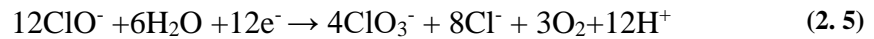


Nötr ve bazik ortamda, katotta oluşan hidroksit iyonları hipokloröz asit ile reaksiyona girer ve hipoklorit iyonu üretir.



HClO'nun nötralizasyonu, dengenin sağ tarafa ilerlemesine yol açacaktır. Bu durumda anottan klor gazı çıkışı mümkündür. Ancak, hipoklorit iyonları oluşumu süreci yan reaksiyonlarla kesilebilir. Bu durumda anotta klorat ve katotta klorür iyonlarına dönüşümü beklenir.

Anotta:



Katotta:



Yani, süreçte oluşacak iyonlar birçok parametreye bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Elektrolit çözeltisindeki klorür iyonlarının derişimi, elektrolit çözeltisi, uygulanan akım yoğunluğu ve elektrot malzemesi gibi parametreler ve ortam pH'ı önemli parametrelerdir.

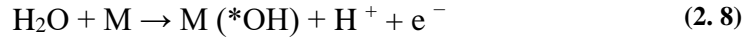
Özellikle asidik koşullarda toksik klorlu ara madde oluşumu organik bileşiklerin dolaylı oksidasyonun da karşılaşılan büyük bir dezavantajdır [74].

#### 2.4.3.2. Doğrudan Oksidasyon

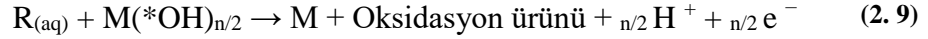
Adından da anlaşılacağı gibi, su örneğindeki kirleticilerin anot yüzeyinde oksitlenmesidir. Yani, anotta elektriksel olarak sudan üretilen hidroksil radikalleri ( $\cdot\text{OH}$ ) ile organik kirleticinin doğrudan etkileşimi sonucu atığın;  $\text{CO}_2$ , su ve inorganik tuzlara kadar oksitlenmesidir [75]. Termodinamiğe göre, standart hidrojen elektrot (SHE=1.23 V) 'un teorik potansiyelinin altındaki potansiyelerde suda organik kirleticilerin tümünün elektrokimyasal olarak parçalanması mümkündür. Suyun moleküler oksijene oksidasyonu Denklem 2.7 ile verilmektedir [76].



Asidik koşullarda, elektrot yüzeyinde su oksitlenirken yüksek oranda oksidatif hidroksil radikalleri üretilir (Denklem 2.8). M, elektrot yüzeyini temsil etmektedir.

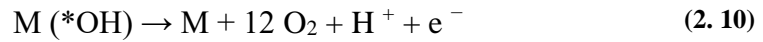


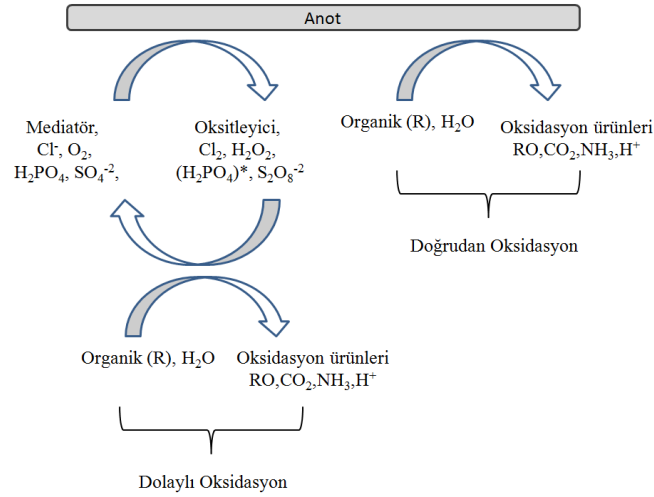
Organik kirletici R, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi (Denklem 2.9) radikal tarafından anot yüzeyinde oksitlenebilir.



n, organik kirleticinin oksidasyon reaksiyonuna katılan elektron sayılarını gösterir.

Üretilen hidroksil radikalleri ve organik kirletici (R) etkileşimi sonucu Denklem 2.9 ile denklem 2.10 'da verilen yan reaksiyonlar yarış halindedir.





**Şekil 2.8.** Organik kirliliklerde direk ve dolaylı elektrokimyasal oksidasyon mekanizmaları

### 2.4.3.3. Elektrooksidasyon yönteminin avantajları

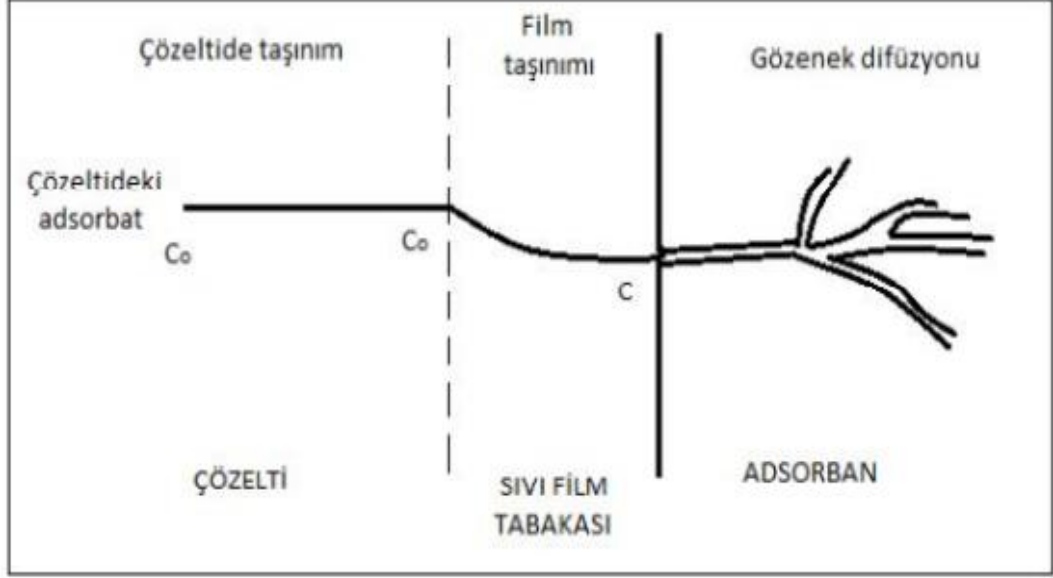
Organik kirleticinin oksidasyonunda sadece elektrik enerjisinin kullanılması ve ilave kimyasallara ihtiyaç duyulmaması elektrooksidasyon yönteminin en büyük avantajıdır. Yöntem etkili, temiz, güvenli ve çevre dostu olarak bilinir. Ayrıca elektrooksidasyon yöntemi seçici değildir. Mikro litreden bin litreye kadar ve birçok kirletici maddeyi parçalayabilir ve arıtabilir [77,78].

## 2.4.4. Adsorpsiyon

### 2.4.4.1. Adsorpsiyon kavramı ve kullanım alanları

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Ancak, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu nedenle derişim ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeyi ile temasta olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Adsorbsiyon katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan madde, gaz veya sıvı fazda olabilir. Adsorbsiyon, maddelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan maddeye “adsorblanan maddde veya adsorbat” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Ayrıca adsorbsiyon işleminin

tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işleme “desorbsiyon” denir [79].



Şekil 2.9. Adsorpsiyon işleminin basamakları [80]

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında;

- İnsektisit, bakterisid ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yöntemi olarak,
- Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması için,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması, endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi için,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması, klor ihtiyacının azaltılması için,
- Deklorinasyon (klor giderme) için kullanılmaktadır [81].

#### 2.4.4.2. Adsorpsiyon çeşitleri

Çözünmüş maddeler ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon çeşidi gerçekleşmektedir.

*Fiziksel adsorpsiyon*, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon ısısının -20 kJ/mol civarında olan etkileşmelerde görülen çok tabakalı, rejenerasyonu kolay bir süreçtir. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi enerji gereksinimi az olduğunda tersinirdir ve işlem çok hızlıdır [82].

*Kimyasal adsorpsiyon*, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağın olduğu bir süreçtir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için desorpsiyonun gerçekleşmesi güçtür. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir [83].

*İyonik Adsorpsiyon*, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [84].

**Tablo 2.9.** *Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri* [85]

Özellikler	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon ısı, kJ/mol	20-40	> 80
Adsorpsiyon Hızı	273 K`de hızlı	273 K`de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifik olma	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplanma	Çoklu tabaka	Tek tabaka

#### 2.4.4.3. *Adsorpsiyonu etkileyen faktörler*

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında karıştırma hızı, pH, sıcaklık, adsorbentin, adsorplanan maddenin ve çözücünün özellikleri gibi çeşitli faktörler sayılabilir.

*Karıştırma hızı:* Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer karıştırma hızı düşük tutulursa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olur ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olur. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızının yerine, por difüzyon hızı

sınırlayıcı olmaya başlar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

*pH*: Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'da daha iyi adsorplanır.

*Sıcaklık*: Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte adsorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise adsorpsiyon azalan sıcaklıkla artacaktır.

*Adsorbentın özellikleri*: Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir.

*Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri*: Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Adsorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır [86].

#### **2.4.4.4. Adsorpsiyon denklemleri**

Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermidir [87].

*Langmuir İzoterm Modeli*: Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonunda,  $q_e$  değeri bir limite erişir ve adsorpsiyonda doymuşluğa varılır. Bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Mikro gözenekli katılarda adsorpsiyonu

en iyi Langmuir izotermi açıklar. Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde molekülleri arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2.11)$$

Bu eşitlik, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.12)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.13)$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada;

$C_e$ : Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

$q_e$ : Gram adsorban(adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_m$ : Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

$K_L$ : Adsorpsiyon enerjisini belirten Langmuir sabitidir (L/mg).

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $C_e$  değerine karşı  $C_e / q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar yardımıyla hesaplanır. Doğrunun eğiminden  $q_m$  ve kayma değerinden ise  $K_L$  hesaplanır. Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmiştir [84,88].

*Freundlich İzoterm Modeli*: Temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilmiştir. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin dağılımları toplamı olarak belirtilmektedir. Bu izoterm, çözeltilerden adsorpsiyonda ve gazların adsorpsiyonunda kullanılır. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin derişimi yer alır ve eşitlik; sıvıdan katı yüzeyine adsorpsiyon için aşağıdaki şekilde düzenlenir;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.14)$$



Burada;

$K_f$  : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ( $L_{1/n}mg_{1-1/n}/g$ ),

$N$  : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

$q_e$  : Gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  : Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

Bu eşitlik, genellikle elde edilen verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirilmiş şekliyle kullanılır.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.15)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa bir doğru elde edilir. Burada  $1/n$  ve  $\ln K_f$  sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalardan belirlenir [82,89-91].

#### 2.4.4.5. Adsorban maddeler

Günümüzde birçok saflaştırma ve ayırma işlemi, özel olarak geliştirilmiş adsorplayıcılar ile yapılmaktadır. Adsorplayıcıları, doğal adsorplayıcılar ve yapay adsorplayıcılar olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Doğal adsorplayıcılar kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Kömür, selüloz, kitosan, zeolit ve kil doğal adsorplayıcılardandır. Yapay adsorplayıcılar ise ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen yüzey özelliklerinde üretilebilen maddelerdir. Yapay adsorplayıcılardan en önemli olanları aktif karbon, silikajel, reçine, aktif alüminadır [83].

#### 2.4.4.6. Aktif karbon ve aktif karbon üretimi

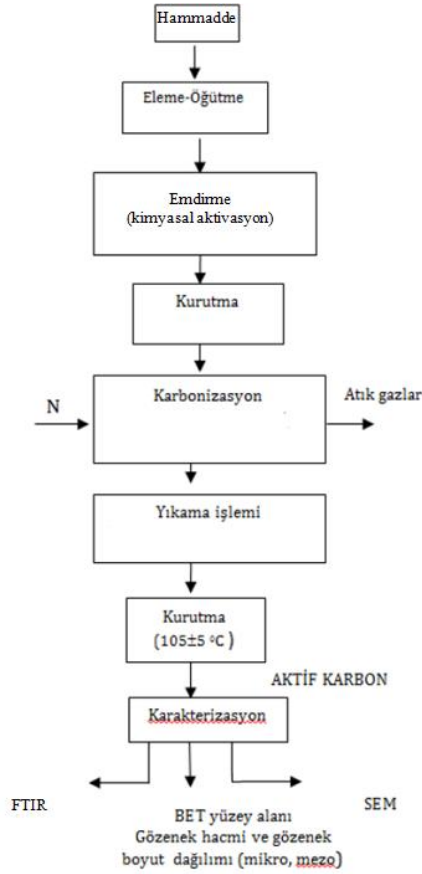
Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve gözenek yapısı ile yaygın kullanıma sahip bir adsorbanttır. Renk, tat, koku giderici olduğu gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de önemli bir maddedir [92].

Odun, kömür, çeşitli meyve çekirdekleri ve bitkisel atıklar gibi doğal hammaddelerin yanında polimer bazlı sentetik hammaddeler de aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Aktif karbon üretim maliyetini düşürmek amacıyla daha ucuz yeni hammadde arayışları günümüzde de sürmektedir. Karbon içeriği yüksek, bol bulunan ve

düşük maliyete sahip her madde aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir [93].

Aktif karbon üretimi özellikle bitkisel orijinli karbonlu yapılardan karbonizasyon ve aktivasyondan oluşan iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyonda büyük boyutlu endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha düşük yüzey alanına sahip ucuz aktif karbon üretilmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise daha spesifik uygulama alanı bulan yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilmektedir [94]. Aktivasyon, bir oksidasyon işlemidir. Aktivasyon işlemi, üründen istenilen aktive derecesine bağlı olarak 15 dakika ile birkaç saat süre arasında değişen bir zaman diliminde gerçekleştirilmektedir. Aktivasyonun, karbon kaybına neden olmasından dolayı, belirli bir zaman diliminden sonra ekonomik olmaktan çıkmaktadır. Genellikle karbondioksit veya su buharı gibi gazlar ile fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmektedir. Bazı durumlarda aktivasyon ve karbonizasyon adımları fosforik asit, çinko klorür, sülfürik asit gibi kimyasal aktivasyon maddeleri kullanılarak eş zamanlı olarak da yapılabilmektedir.

Karbonizasyon işlemi ise hammadde içeriğine bağlı olarak 400- 800 °C arasındaki bir sıcaklıkta havasız ortamda gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi, hammaddedeki nem ve uçucu maddenin inert ortamda ısı yardımıyla uzaklaştırılmasıyla temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon işleminde meydana gelen gözenek yapısı aktivasyon işlemi sırasında da gelişmektedir. Üretilen aktif karbonun özellikleri kullanılan hammaddeye bağlıdır. Karbonizasyon işlemindeki ısıtma hızı, son sıcaklık, aktivasyon işleminin uzunluğu üretilen aktif karbonun gözenek çapını, gözenek boyut dağılımını, yüzey alanını ve gözenek hacmini etkilemektedir [92,95,96,97]. Şekil 2.10`da aktif karbon üretim aşamaları görülebilir.



Şekil 2.10. Aktif karbon üretim aşamaları

## 2.5. Literatür Taraması

Wu ve arkadaşları çalışmalarında [98], tetrasiklin içeren antibiyotik atık suyunun elektrooksidasyon yöntemi ile giderimini incelemişlerdir. Katot olarak Carbon-Felt, anot da ise DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Deneyleerin Box-Behnken istatistiksel yöntemi temelinde, Response surface methodu (RSM) ile dizaynı yapılmış ve 8 saat sonunda %33 giderim verimi elde edilmiştir.

Kong ve arkadaşları [99], çeşitli antibiyotiklerin katotta giderim ve işlem yolunu analiz edip, karakterizasyonunu yapmışlardır. Nitrofurazon, metronidazol, kloramfenikol ve florfenicol antibiyotikleri kullanılmıştır. Farklı katot potansiyellerinin antibiyotik degradasyon verimliliği üzerinde önemli etkiler gözlenmiştir. Antibiyotiklerin Katodik indirgenme sırası nitrofurazon > metronidazol > kloramfenikol > florfenicol olarak bulunmuştur. Katotta giderim antibiyotik için kullanılabilecek bir proses olarak belirlenmiştir.

Bir başka çalışmada da Moreira ve arkadaşları [100], UVA fotoelektro-Fenton yöntemi ile sudan trimethoprim antibiyotiğini gidermişlerdir. Anot olarak boron-doped

elmas (BDD) elektrot ve karbon-PTFE hava-düfzyon katot olarak kullanılmıştır. Arıtım verimine farklı derişimlerde mediatör etkisi; pH 3,5-5,5 aralığında incelenmiştir. pH 5`de 1:9 oranında eklenen mediatör eşliğinde en yüksek hız sabiti  $9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  bulunmuştur.

Dirany ve arkadaşları [101], sudan elektrokimyasal yöntem ile sülfametoksazolün antibiyotiğinin giderimini çalışmışlardır. Anot olarak bor katkılı elmas (BDD) elektrot ve Pt/Carbon-felt elektrot karşılaştırılmıştır. pH 3`de elektrofenton ve anodik oksidasyon denenmiş olup oksidatif bozunumu için mutlak oran sabitleri ve tespit edilen aromatik yan ürünler de belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğu hesaplanmış ve bor katkılı elmas elmas (BDD) anot kullanılarak sülfametoksazolün antibiyotiğinin elektrofenton yöntemi ile arıtımının etkili olduğu rapor edilmiştir.

Llorca ve Mozaz arkadaşları [102], tetrasiklin ve eritromisin antibiyotiklerinin enzimatik giderimini çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda sırasıyla 78% ve 50% verim elde edilmiştir. Ayrıca mediatör eşliğinde 100% 'e varan giderim verimine ulaşılmıştır.

Japonya'da Kitazono ve arkadaşları [103] çiğ sütte olan antibiyotiğın elektrokimyasal yöntem ile arıtılabilirliğini çalışmışlardır. Sütte tespit edilen tetrasiklinin arıtımında, Ti/PbO<sub>2</sub> anot ve NaCl elektrot kullanılmıştır. Mandıra atık suyunun sebep olduğu antibiyotik kontaminasyonuna engel olmak için elektrokimyasal yöntemin etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Novo ve Manaia`da [104] giderek artan antibiyotik direncinin sorumlusunun kentsel atık su arıtma tesisleri olduğu düşüncesinden hareketle çalışmalarında farklı kentsel atık su arıtma tesislerini incelemişlerdir. Çalışma sonunda kentsel atık su arıtma tesislerinin antibiyotiğe dirençli bakteri saçtığı tespit edilmiştir.

Çin'de Xu ve arkadaşları [105], kanalizasyon arıtım tesislerinde, antibiyotik ve antibiyotik direncin varlığını ve deşarj edildiği nehri incelemişlerdir. Pekin`de bulunan atıksu arıtım tesisinden alınan çıkış suyu kullanılmıştır. Tetrasiklin, sülfonamid ve kinolon antibiyotikleri seçilmiş olup atıksuda bu antibiyotiklerin derişimleri sırası ile 195, 2001 and 3866 ng/L olarak LC-MS ile belirlenmiştir. Durum karakterize edilmiş ve risk tespit edilmiştir. Çalışma sonunda deşarj öncesi etkili bir arıtım ihtiyacı önerilmiştir.

Haddad ve arkadaşları çalışmalarında [106], antibiyotiğın ve stostatik ilaçların sucul ortamda taşınımı ve çevreye etkisini araştırmışlardır. Çalışma kapsamında 21 maddeden oluşan 158 ara ürün bileşiği için veriler sunulmuştur. Bu bileşikler ve değışim ürünlerini inceleyerek deşarj öncesi arıtım gerekliliğinin acil olduğunu rapor etmektedirler.

Rizzo ve arkadaşları [107], kentsel atık su arıtım tesisinde UV ve ileri arıtım yöntemlerini incelemiştir. Antibiyotik ve antibiyotik direnci üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Değirmentaş ve Deveci [108], antibiyotik türevleri üretimi atıksuyunun anaerobik arıtımını ve kinetiğini incelemiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda, düşük ( $KOİ < 10.000$  mg/L) ve orta kirlilikteki antibiyotik üretim atıksuyunun ( $KOİ = 10.000 - 20.000$  mg/L) arıtım kinetiğinin birinci mertebeye uyum gösterdiği, yüksek kirlilikteki ( $KOİ > 25.000$  mg/L) antibiyotik üretim atıksuyunun arıtımının da ikinci mertebe kinetiğine uygun olduğu tespit edilerek ikinci mertebe yaklaşımına göre herhangi bir andaki toplam kirliliğin zamanla değişimini veren kinetik model geliştirilmiştir.

Ay [109], Dokuz Eylül Üniversitesindeki çalışmasında ileri oksidasyon deneyleri için kirletici madde olarak, amoksisilin trihidrat kullanmıştır. Fenton ve foto-Fenton metotları kullanılarak amoksisilin bozunma ve mineralizasyonu incelemiş ve amoksisilin parçalanması ve mineralizasyonu üzerindeki etkilerini belirlemek için Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Amoksisilin içeren sentetik atık suların ileri oksidasyonunda fenton reaktifi kullanılarak %100 antibiyotik ve %37,08 TOK giderimi sağlanmıştır. Foto-Fenton yöntemi kullanıldığında ise %100 antibiyotik ve %50,25 TOK giderimi sağlanmıştır.

Demirden [110], Dokuz Eylül Üniversitesinde ki çalışmasında laboratuvar ölçekli sürekli beslemeli bir yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (YAAÇYR) reaktör/ sürekli tam karışimli tank (SKTR) reaktör ve anaerobik perdeli (APR) reaktör/ sürekli tam karışimli tank (SKTR) reaktör kullanarak antibiyotik içeren atıksuların arıtımını etkileyen faktörleri incelemiştir. Reaktörlerde işletme süresi boyunca iki farklı antibiyotik (Kemicetine ve Sulfamerazine) kullanılmıştır. Yüksek verimler elde edilmiş ve ABR/CSTR sıralı reaktör sisteminin, UASB/CSTR sıralı reaktör sisteminden daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışmada farklı grup antibiyotikler içeren atık suların ileri arıtım yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Hem veterinerlik hem de tıp alanında geniş kullanım alanına sahip olduğu için amoksisilin, tetrasiklin ve kloramfenikol antibiyotikleri seçilmiş olup, elektrooksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak antibiyotik arıtımı gerçekleştirilmiş ve pH, akım yoğunluğu ve başlangıç antibiyotik derişimi gibi parametrelerin giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Anot olarak bor kaplı elmas plaka (BDD) anot ve katot olarak demir elektrot kullanılmıştır. Elektrooksidasyon yöntemi ile arıtım performansı; kinetiği belirlenerek ve enerji tüketimleri hesaplanarak değerlendirilmiştir.

İkinci arıtım çalışmasında ise antibiyotik giderimi adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle kızılçık çekirdeğinden karbonizasyon yöntemi ile farklı sıcaklık (450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C) ve doyurma oranlarında (0,5/1, 1/1, 2/1) aktif karbonlar üretilmiştir. Biyokütlenin kimyasal aktivasyonu çinko klorür ile yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve doyurma oranlarında 12 adet farklı aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbonların içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR spektrumları, adsorbanların gözenek hacmi ve yüzey alan tespiti için BET analizleri ve morfolojisini görmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Üç farklı antibiyotiğin adsorpsiyon yöntemi ile giderimine etki eden pH, aktif karbon miktarı, sıcaklık gibi işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon yönteminin performansı; izoterm grafikleri çizilerek ve termodinamik parametrelerin hesaplanması ile değerlendirilmiştir.

Üretilen aktif karbonların performanslarını karşılaştırmak için belirlenen pH ve aktif karbon miktarına 20°C ve 50°C`de deneyler yapılmıştır. Farklı aktivasyon ve karbonizasyon koşullarının giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen adsorbanların performansı termodinamik parametreler hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları Tablo 3.1 'de, kullanılan cihazlar ise Tablo 3.2`de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları

<b>Kimyasal Madde</b>	<b>Cas No</b>	<b>Firma</b>	<b>Kullanım Amaçları</b>
Amoksisilin antibiyotiği	26787-78-0	SigmaAldrich	Sentetik atıksu hazırlama
Tetrasiklin antibiyotiği	64-75-5	SigmaAldrich	Sentetik atıksu hazırlama
Kloramfenikol antibiyotiği	56-75-7	SigmaAldrich	Sentetik atıksu hazırlama
Sülfürik Asit	7664-93-9	SigmaAldrich	pH ayarı
Sodyum Hidroksit	1310-73-2	SigmaAldrich	pH ayarı
Çinkoklorür	7646-85-7	SigmaAldrich	Kimyasal Aktivasyon
Asetonitril	75-05-8	SigmaAldrich	LC-MS analizi
Formik Asit	64-18-6	SigmaAldrich	LC-MS analizi

**Tablo 3.2.** Kullanılan Cihazlar

<b>Cihaz</b>	<b>Marka/Model</b>	<b>Kullanım Amaçları</b>
Hassas terazi	Scaltec SBC 31	Kimyasal Tartımı
İletkenlik ölçer	InolabCord Level 1	Atık su iletkenliği ölçümü
pH ve sıcaklık ölçer	Hanna Edge Bench Meter with pH/ Temperature	Atık su pH ve sıcaklık ölçümü
Güç Kaynağı	GEINSTEK SPD-3606	Elektrooksidasyondeneyi
Isıtıcı Çoklu karıştırıcı	KikaWerke-RT 10	Adsorpsiyon deneyi
Isıtıcı Tekli karıştırıcı	ISOLAB	Elektrooksidasyon deneyi
Mekanik Elek	Retsh-Vibra elek seti	Hammadde hazırlanması
Kontrollü Yüksek Sıcaklık ve Basınç Reaktörü	Uniterm8030	Karbonizasyon
LC-MS analiz cihazı	Shimadzu LC-MS-8040	Antibiyotik derişimini belirleme
FTIR analiz cihazı	ThermoScientificNicolet iS10	Fonksiyonel grupların belirlenmesi
BET analiz cihazı	Micromeritics Asap 2020	Gözenek yapısı ve yüzey alan belirleme

## 3.2. Deneysel Yöntem

### 3.2.1. Farklı grup antibiyotikler içeren atık suların elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı

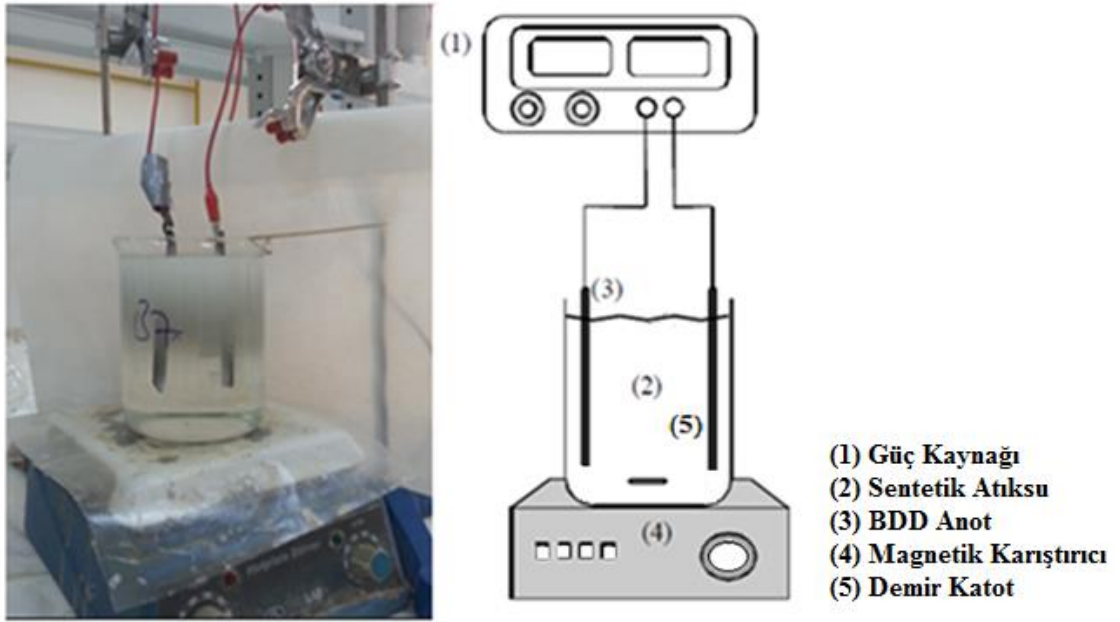
Deneysel çalışmalar için 250 mL antibiyotik içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Başlangıç pH'ları laboratuvarında hazırlanan 1M'lık sodyum hidroksit ve 1M'lık sülfürik asit kullanılarak ayarlanmıştır. Deneysel Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak Tablo 3.3'de verilen çeşitli işletme parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda 250 mL antibiyotik içeren atıksu cam reaktöre konularak, elektrooksidasyon 40 dakika devam ettirilmiştir ve her 10 dakikada bir örnek alınmıştır. Deneysel boyunca pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri kaydedilmiş ancak kontrol edilmemiştir. Elektrooksidasyon deneyleri sırasında kullanılan elektrotların fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.4'de verilmiştir. Alınan numuneler 0,22 µm'lik sırınga filtreden geçirilerek Şekil 3.2 'de görüldüğü gibi 2 ml'lik viallere doldurulmuş ve LC-MS okumaları yapılana kadar +4°C'de karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.

**Tablo 3.3.** Farklı grup antibiyotikler içeren atık suların elektrooksidasyon yöntemi ile arıtım parametreleri

Antibiyotik Tipi	pH etkisi			Akım yoğunluğu etkisi (mA/cm <sup>2</sup> )			Başlangıç antibiyotik derişim etkisi (mg/L)		
	200 mg/L ve 2mA/cm <sup>2</sup>			200 mg/L ve pH:2			pH:2 ve 4 mA/cm <sup>2</sup>		
Amoksisilin	pH 2	pH 3	pH 4	2	3	4	100	200	300
Tetrasiklin	pH 2	pH 3	pH 4	2	3	4	100	200	300
Kloramfenikol	pH 2	pH 3	pH 4	2	3	4	100	200	300

**Tablo 3.4.** Elektrooksidasyon deneyleri sırasında kullanılan elektrotların özellikleri

Anot Özellikleri	
Firma	Magneto- Kimya B.V. (Schiedam /Hollanda)
Tipi	Bor katkılı Elmas (Boron-Doped Diamond / BDD)
Substrat	Niyobyum
Boyutlar	100 x 50 x 2 mm (Çift taraflı kaplı)
İnce Film Hazırlama	Sıcak Filaman Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
Elmas Film kalınlığı	2-7 µm
Katot özellikleri	
Boyutlar	100 x 50 x 2 mm
Malzeme	Demir



**Şekil 3.1.** Elektrooksidasyon yöntemi deney düzeneği

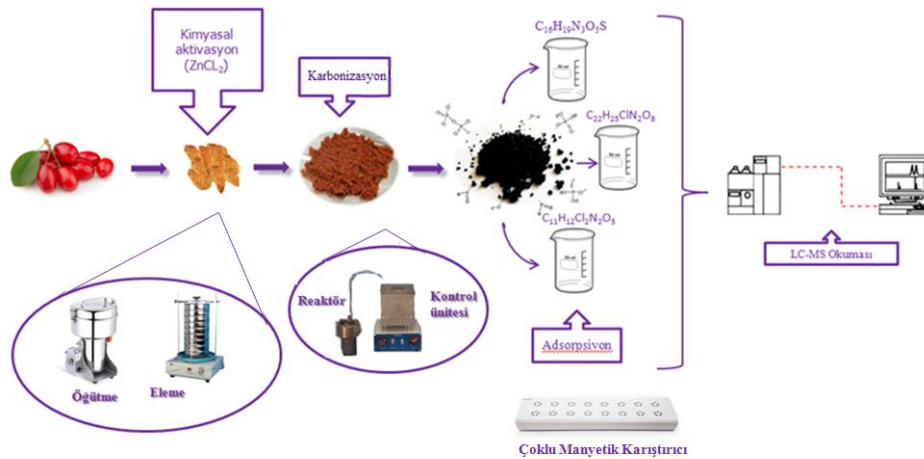




Şekil 3.2. Şırınga filtre ve vial

### 3.2.2. Farklı grup antibiyotikler içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı

Antibiyotik içeren atık suların arıtımı adsorpsiyon yöntemi kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon bu alanda en çok kullanılan adsorban maddesidir. Bu çalışmada, adsorban olarak sıkça kullanılan ticari aktif karbon yerine bitkisel bir atık olan kızılıcık çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar kullanılmıştır. Kızılıcık çekirdeği yüksek sıcaklık altında işleme tabi tutularak yapısındaki bazı unsurlar uzaklaştırılmış ve gözenekler oluşturulmuştur. Böylece aktif karbonlar üretilmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile antibiyotik giderimi ise seçilen aktif karbon ile parametrik adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En iyi koşulların belirlenmesi ile tüm aktif karbonların performansları belirlenmiştir. Deneyler için izlenen genel akış şeması Şekil 3.3`de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.3. Adsorpsiyon yöntemi arıtım akış şeması

### 3.2.2.1. Kızılılık çekirdeğinden karbonizasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi

Çalışmanın bu basamağında, daha önce literatürde çalışılmamış kızılılık çekirdeği kullanarak aktif karbon üretimi yapılmıştır. Karbonizasyon deneyleri, Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Termokimyasal Süreçler Araştırma laboratuvarında bulunan Şekil 3.5`de fotoğrafı ve 3.6`da akım şeması görülen reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kızılılık çekirdekleri öğütücü ile öğütülmüş ve ardından mekanik elek sisteminde elenerek (Şekil 3.4) karbonizasyona hazırlanmıştır. Elekten alınan 0,6-0,85 mm partikül aralığındaki örnekler kullanılmıştır.

*Aktivasyon:* Aktivasyon için  $ZnCl_2$  kullanılmıştır. Öğütülmüş ve elenmiş 10`ar gram kızılılık çekirdeği alınarak kütlece (0,5:1), (1:1), (2:1) (aktivasyon aracı/kızılılık çekirdeği) oranlarında  $ZnCl_2$  ile doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızılılık çekirdeğinin  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonu mikrodalga eşliğinde yapılmış ve sonrasında 100 °C `de etüvde bekletilmiştir.

*Karbonizasyon:* Karbonizasyon aşamasında  $ZnCl_2$  ile doyurulmuş kızılılık çekirdeği kullanılmıştır. Deneyler sırasında inert atmosfer sağlamak için azot gazı kullanılmış ve azot akış hızı 50 mL/dk. değerinde sabit tutulmuştur.  $ZnCl_2$  ile aktive edilen kızılılık çekirdeğinin karbonizasyon çalışmaları 10°C/dakika ısıtma hızıyla 450°C, 550°C, 650°C, 750°C sıcaklıklarında azot ortamında sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi gerçekleştikten sonra, reaktör sıcaklığının ortam sıcaklığına düşmesi azot atmosferinde sağlanmıştır. Aktivasyon sonrası elde edilen katı ürün, kimyasallardan arındırılması için sıcak saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar ultra saf su ile pH 7 olana kadar yıkandıktan sonra 105 °C`de iki gün etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.7).

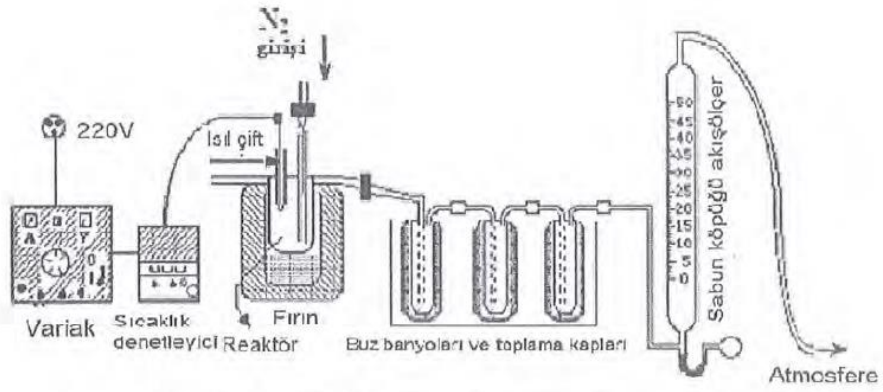
Böylelikle karbonizasyon işlemi sonucunda üç farklı doyurma oranında ve dört farklı piroliz sıcaklığında 12 farklı aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbonların, yapı bilgisi için Fourier dönüşümlü kızılılötesi spektrofotometre analizleri (FTIR), yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu için BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizleri ve morfolojisi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) çekimleri yapılmıştır.



Şekil 3.4. Mekanik öğütücü ve elek



Şekil 3.5. Kızılçık çekirdeğinden aktif karbon üretimi için kullanılan karbonizasyon düzeneği



Şekil 3.6. Kızılçık çekirdeğinden karbonizasyon ile aktif karbon üretim akış şeması



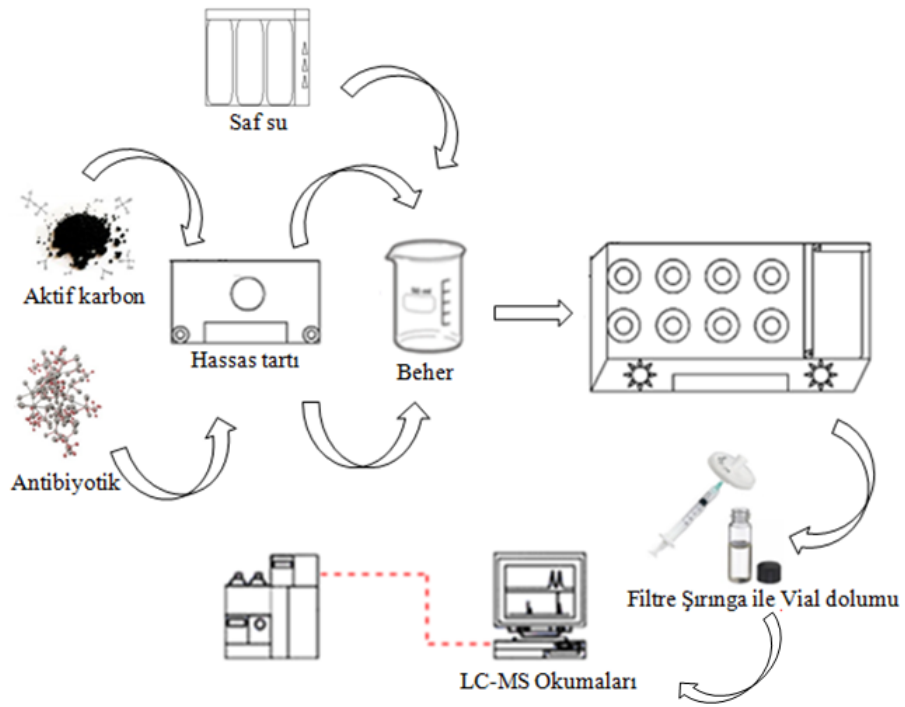
Şekil 3.7. Karbonizasyon sonrası yıkama işlemi ve etüvde kurutma işlemi

### 3.2.2.2. Antibiyotikler içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı

Deneyleer için 50 mg/L derişimde 30 mL'lik sentetik antibiyotikli sular hazırlanmıştır. Başlanğıç pH ayarlaması 1 M'lık sodyum hidroksit ve 1M 'lik sülfürik asit kullanılarak yapılmıştır. Deneyleer Şekil 3.8'de fotoğrafı ve 3.9'da akış diagramı görülen düzenekte, Tablo 3.5'da belirtilen parametreler ile çalışılmıştır. Deneyleer 90 dakika devam ettirilmiştir. Alınan numuneler 0,22 µm'lik şırınga filtreden geçirilerek 2ml'lik viallere doldurulmuş ve LC-MS okumaları yapıłana kadar +4 °C'de karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.8. Adsorpsiyon deney düzeneği



Şekil 3.9. Adsorpsiyon yöntemi akış şeması

**Tablo 3.5.** Antibiyotikler içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtım parametreleri

Antibiyotik tipi	50 mg/L derişimde ve 30ml antibiyotikli atık su		
	pH	Aktif karbon miktarı	Sıcaklık
Amoksisilin	3,5,7 (0,1 g. A.K. 20 <sup>0</sup> C)	0,05g,0,15g,0,20g. (pH:5,2)	30-40-50 <sup>0</sup> C (pH:5,2 ve 0,15 g. AK.)
Tetrasiklin	3,5,7 (0,1 g. A.K. 20 <sup>0</sup> C)	0,05g,0,15g,0,20g. (pH:5,7)	30-40-50 <sup>0</sup> C (pH:5,7 ve 0,15 g. AK.)
Kloramfenikol	3,5,7 (0,1 g. A.K. 20 <sup>0</sup> C)	0,05g,0,15g,0,20g. (pH:7,0)	30-40-50 <sup>0</sup> C (pH:7,0 ve 0,15 g. AK.)

### 3.2.2.3. Üretilen aktif karbon performanslarının karşılaştırılması

Kızılılık çekirdeğinden karbonizasyon ile farklı sıcaklık ve doyurma oranlarında üretilen 12 farklı aktif karbonların, karakterizasyonları yapılmıştır. Analizler sonucu yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonlardan 550<sup>0</sup>C`de 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve üç farklı antibiyotiğin giderimine etki eden pH, aktif karbon miktarı ve sıcaklık gibi işletme parametreleri incelenmiştir. Gözlenen en iyi giderim koşullarında üretilen tüm aktif karbonlar için deneyler tekrar edilerek üretilen aktif karbonların performansları karşılaştırılmıştır.

## 3.3. Ölçüm Metotları

### 3.3.1. LC-MS Analizi

Deneyler tamamlandıktan sonra filtre şırınga ile alınan örnekler viallere doldurulmuş ve +4<sup>0</sup>C`de karanlık ortamda LC-MS okumaları yapına kadar muhafaza edilmiştir. Analizler Shimadzu LC-MS-8040 marka cihaz ile Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Doping ve Narkotik Maddeler Analiz Laboratuvarı DOPNA-LAB`da gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında Tablo 3.6`de verilen kromatografik koşullarda analizler ve analizlerde Tablo 3.6`de belirtilen kolon kullanılmıştır. Analizler tampon çözelti kullanılmadan izokratik olarak sürdürülmüştür. A mobil fazı Asetonitril ve %0,1`lik formik asit ile hazırlanırken B mobil fazı su ve %0,1`lik formik asit ile hazırlanmıştır. Enjeksiyon hacmi 1µm`dir. Analiz süreleri 8 dakika olarak ayarlanmıştır. İyonlaşma tipi olarak elektrosprey yöntemi ve kütle spektrometresinde Multiple Reaction Monitoring (MRM) metodu kullanılmıştır.

**Tablo 3.6.** LC-MS analizinde kromatografik koşullar ve kolon özellikleri

Antibiyotik Tipi	Pik zamanı (dk)	Karakteristik İyonlar (m/z)		Akış Hızı (ml/dk)	
		Ana Ürün	Parçalanmış Ürün	A mobil faz	B mobil faz
Amoksisilin	2,4	364	206,10- 223,10- 129,05	0,08	0,05
Tetrasiklin	1,7	444,70	410,15- 154,10	0,05	0,05
Kloramfenikol	3,1	320,95	151,90- 121,20	0,08	0,08

Kolon tipi	Kolon Boyutları	Kolon Sıcaklığı	Gözenek Çapı
Shim-Pack FC-ODS	150×2 mm	40 °C	3 µm

### 3.3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi

Üretilen aktif karbonların gözenek ve yüzey alan tespiti için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan MICROMERITICS ASAP 2020 marka cihaz kullanılmıştır. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

### 3.3.3. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre) analizi

Hammaddenin ve üretilen aktif karbonların içerdiği fonksiyonel grupların ve maruz kaldıkları süreçte değişimlerinin belirlenmesi FTIR analizi ile yapılmıştır. Bu amaçla Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Thermo Scientific Nicolet iS10 marka ve model FTIR cihazı kullanılmıştır.

FTIR çekimleri 4000 ve 600  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm işlemi pelletleme işlemi yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir. Ölçümde scan sayısı 4 alınmış ve her ölçümden önce "background" çekimi yapılmıştır. Böylece, ölçüm ortamından gelebilecek olası hatalar engellenmiştir.

### 3.3.4. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi

Hammaddenin yüzey yapısının gözlenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri Eczacılık Fakültesi Bitki, ilaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkez'in de bulunan HITACHI marka TM3030 model SEM cihazı ile elde edilmiştir. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiştir. Aktive edilmeden önceki ve aktivasyon sonrasında elde edilen adsorbanların 100 ve 200 büyütme oranı ile meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak kaydedilmiştir.

### 3.3.5. Yüzde Giderim hesabı

Çalışmada antibiyotik giderim verimini belirlemek için, Eşitlik 3.1`de verilen % giderim hesabı kullanılmıştır. Eşitliğe göre, t anında çözelti derişim farkının başlangıç derişimi üzerinden yüzde giderimi belirlenmiştir.

$$\%Giderim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

C<sub>0</sub>: Başlangıç derişimi

C<sub>t</sub>: t anında derişim

### 3.3.6. Van` t Hoff Denklemi

Adsorpsiyon yöntemi ile antibiyotik giderimi çalışmalarında adsorpsiyon yönteminin karakterini belirleyebilmek için süreci termodinamik açıdan incelemek gerekir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağını, ekzotermik veya endotermik olduğunu termodinamik incelemeler ortaya koyar. Bu amaç ile çalışmada, ΔH<sup>o</sup>, ΔG<sup>o</sup> ve ΔS<sup>o</sup> termodinamik parametreleri Van't Hoff denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Van't Hoff denklemi, denge sabitinin sıcaklık ile bağı hakkında bilgi sağlar. 1/T değerlerine karşı ln K<sub>d</sub> değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen eğim ΔH<sup>o</sup>/R` ye, kesim noktası ise ΔS<sup>o</sup>/R` ye karşılık gelmektedir.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (3.2)$$

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H^o}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (3.3)$$

ΔG<sup>o</sup>:Standart Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH<sup>o</sup>: Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS<sup>o</sup>: Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

K<sub>d</sub>: Denge sabiti

T: Sıcaklık (Kelvin)

R:Gaz sabiti (8,314 j/mol K)



### 3.3.7. Enerji Tüketim Hesapları

Bir elektrooksidasyon prosesinde işletme maliyetinin büyük bir kısmını enerji sarfiyatı oluşturduğu için enerji tüketimi oldukça önemlidir. Harcanan enerji aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$E = VIt / (v_r \times 3,6 \times 10^6) \quad (3.4)$$

$E$ : Harcanan enerji (kWh / m<sup>3</sup>)

$V$ : Gerilim (Volt)

$I$ : Akım (Amper)

$t$ : Zaman (saniye)

$v_r$ : Reaktör hacmi (m<sup>3</sup>)

### 3.3.8. Kinetik denklemler

Oksidasyonun hızını ve mekanizmasını belirlemek amacıyla çeşitli kinetik modeller türetilmiştir. Bu kinetik modeller kullanılarak oksidasyon hız sabitleri belirlenebilmektedir. Bu amaçla çalışmada aşağıda denklemleri verilen sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modelden yararlanılmıştır.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (3.5)$$

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (3.6)$$

$C_0$ : Başlangıç derişimi

$C_t$ :  $t$  anında derişim

$k$ : Hız sabiti

$t$ : Zaman

$t_{1/2}$ : Yarılanma zamanı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Antibiyotik İçeren Atık Suların Elektrokoksiasyon Yöntemi ile Arıtımı

#### 4.1.1. Başlangıç pH'ının etkisi

Literatür çalışmalarında asidik pH'ın, çeşitli elektrokoksiasyon uygulamalarının performansına [111] ve ayrıca antibiyotiklerin atık sudan giderimine önemli bir etkisi olduğu bildirilmiştir [112]. Bu çalışmada, başlangıç pH'ın etkisi 2, 3 ve 4 pH değerleri kullanılarak, 2,0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve 200 mg/L antibiyotik derişiminde belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.1- 4.9'da verilmiştir. Üç farklı antibiyotik için farklı pH'larda zamanla derişim değişimi Şekil 4.1- 4.3'de gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, her bir antibiyotik için başlangıç pH'ı 2 olduğunda en yüksek arıtım verimi elde edilmiştir. Amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin'in 40 dk. elektrokoksiasyonu sonucunda pH 2'de sırasıyla %73,8, %71,3 ve %89,3 giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon, tetrasiklin için çok hızlıdır, ilk 10 dk. elektrokoksiasyon sonrasında, %60 giderim ile başlangıç derişimi 200 mg/L'den 80,1 mg/L'ye düşmüştür.

**Tablo 4.1.** Amoksisilin gideriminde başlangıç pH= 2 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	2,00	5,19	0,2	5,4	0	0
10	2,15	4,40	0,2	5,6	34,85	0,75
20	2,20	3,85	0,2	5,8	56,59	1,52
30	2,30	3,00	0,2	6,0	67,26	2,32
40	2,40	2,90	0,2	6,3	73,76	3,16

**Tablo 4.2.** Amoksisilindideriminde başlangıç pH= 3 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	3,00	0,41	0,2	34,7	0	0
10	3,30	0,42	0,2	26,9	22,95	3,59
20	3,00	0,40	0,2	26,3	36,38	7,09
30	2,97	0,44	0,2	24,9	50,97	10,41
40	2,57	0,50	0,2	25,7	53,08	13,84

**Tablo 4.3.** Amoksisilin gideriminde başlangıç pH= 4 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	4,00	0,15	0,2	48,0	0,00	0,00
10	3,96	0,20	0,2	41,0	13,19	5,47
20	3,80	0,23	0,2	36,1	25,17	10,28
30	3,65	0,25	0,2	32,7	36,62	14,64
40	3,63	0,28	0,2	30,7	45,03	18,73

**Tablo 4.4.** Kloramfenikolgideriminde başlangıç pH=2 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	2,00	2,90	0,2	5,8	0,00	0,00
10	2,14	3,15	0,2	6,0	26,26	0,80
20	2,35	3,10	0,2	6,3	45,26	1,64
30	2,32	2,76	0,2	6,7	60,12	2,53
40	2,34	2,50	0,2	6,9	71,34	3,45

**Tablo 4.5.** Kloramfenikolgideriminde başlangıç pH=3 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	3,00	0,83	0,2	13,8	0,00	0,00
10	3,30	0,84	0,2	13,4	25,31	1,79
20	3,00	0,74	0,2	15,8	39,00	3,89
30	3,00	0,78	0,2	14,6	61,20	5,84
40	2,58	0,80	0,2	14,1	66,95	7,72

**Tablo 4.6.** Kloramfenikolgideriminde başlangıç pH=4 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	4,00	0,07	0,2	40,0	0,00	0,00
10	3,60	0,13	0,2	34,0	21,28	4,53
20	3,66	0,16	0,2	28,5	35,39	8,33
30	3,60	0,18	0,2	25,2	55,24	11,69
40	3,66	0,21	0,2	22,0	63,06	14,63

**Tablo 4.7.** Tetrasiklin gideriminde başlangıç pH=2 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	2,00	5,73	0,2	5,0	0,00	0,00
10	2,20	4,62	0,2	5,0	59,97	0,67
20	2,22	4,12	0,2	5,2	76,47	1,36
30	2,26	3,64	0,2	5,6	84,87	2,11
40	2,40	3,27	0,2	5,4	89,34	2,83

**Tablo 4.8.** Tetrasiklin gideriminde başlangıç pH=3 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	3,00	0,72	0,2	18,3	0,00	0,00
10	3,11	0,62	0,2	19,9	38,74	2,65
20	3,10	0,61	0,2	19,7	50,82	5,28
30	3,10	0,60	0,2	19,4	76,39	7,87
40	3,10	0,59	0,2	19,9	83,04	10,52

**Tablo 4.9.** Tetrasiklin gideriminde başlangıç pH=4 olduğu durumda elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve akım yoğunluğu 2mA/cm<sup>2</sup>

Süre (dk)	pH	İletkenlik (ms/cm)	Akım (Amper)	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	4,00	0,11	0,2	62	0,00	0,00
10	4,08	0,11	0,2	62	29,01	8,27
20	4,11	0,11	0,2	62	49,13	16,53
30	4,20	0,11	0,2	62	65,98	24,80
40	3,76	0,13	0,2	62	76,26	33,07

Deneysel çalışmaların elektrooksidasyon kinetiği incelendiğinde, literatürdeki çalışmalarda önerildiği gibi [113, 114] (sanki) birinci derece reaksiyonla ilerlediği görülmüştür. Tablo 4.10`de görülen R<sup>2</sup> değerleri, zamanla derişimin değişimi birinci merteye reaksiyona uygun olarak ilerlediğini göstermiştir. Başlangıç derişiminin yarıya düştüğü süre yarılanma süresi olup reaksiyon hız sabitinden daha kolay karşılaştırma imkânı sunduğu için gerçekleşen reaksiyonların kinetiğini değerlendirirken yarılanma süreleri kullanılmıştır. Hesaplanan kinetik verilere bakıldığında (Tablo 4.10) ve ayrıca Şekil 4.4`de pH 2'nin amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için elektrooksidasyon reaksiyon hızında önemli bir iyileşmeye neden olduğunu ortaya çıkmaktadır.

**Tablo 4.10.** Hesaplanan elektrooksidasyon deney sonuçları

Deney	pH	Akım yoğ. (mA/cm <sup>2</sup> )	Antibiyotik	Baş.Der. (mg/L)	K (dk <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (dk.)	R <sup>2</sup>	Giderim (%)
1	2	2.0	AMX	200	0.034	20.6	0.98	73.7
2	2	2.0	CAP	200	0.031	22.3	0.99	71.3
3	2	2.0	TET	200	0.047	14.58	0.96	89.3
4	3	2.0	AMX	200	0.020	35.3	0.96	53.0
5	3	2.0	CAP	200	0.029	24.2	0.98	66.9
6	3	2.0	TET	200	0.045	15.4	0.98	83.0
7	4	2.0	AMX	200	0.015	45.9	0.99	45.0
8	4	2.0	CAP	200	0.026	27.1	0.99	63.0
9	4	2.0	TET	200	0.036	19.2	0.99	76.2
10	2	3.0	AMX	200	0.048	14.5	0.99	85.8
11	2	3.0	CAP	200	0.043	16.0	0.99	82.2
12	2	3.0	TET	200	0.054	12.8	0.99	89.7
13	2	4.0	AMX	200	0.057	12.2	0.99	90.9
14	2	4.0	CAP	200	0.045	15.5	0.99	83.3
15	2	4.0	TET	200	0.058	12.0	0.99	90.6
16	2	4.0	AMX	100	0.116	6.0	0.96	99.4
17	2	4.0	CAP	100	0.055	12.6	0.99	89.0
18	2	4.0	TET	100	0.092	7.5	0.99	97.8
19	2	4.0	AMX	300	0.040	17.4	0.98	81.6
20	2	4.0	CAP	300	0.035	19.9	0.94	73.2
21	2	4.0	TET	300	0.034	20.4	0.99	75.3

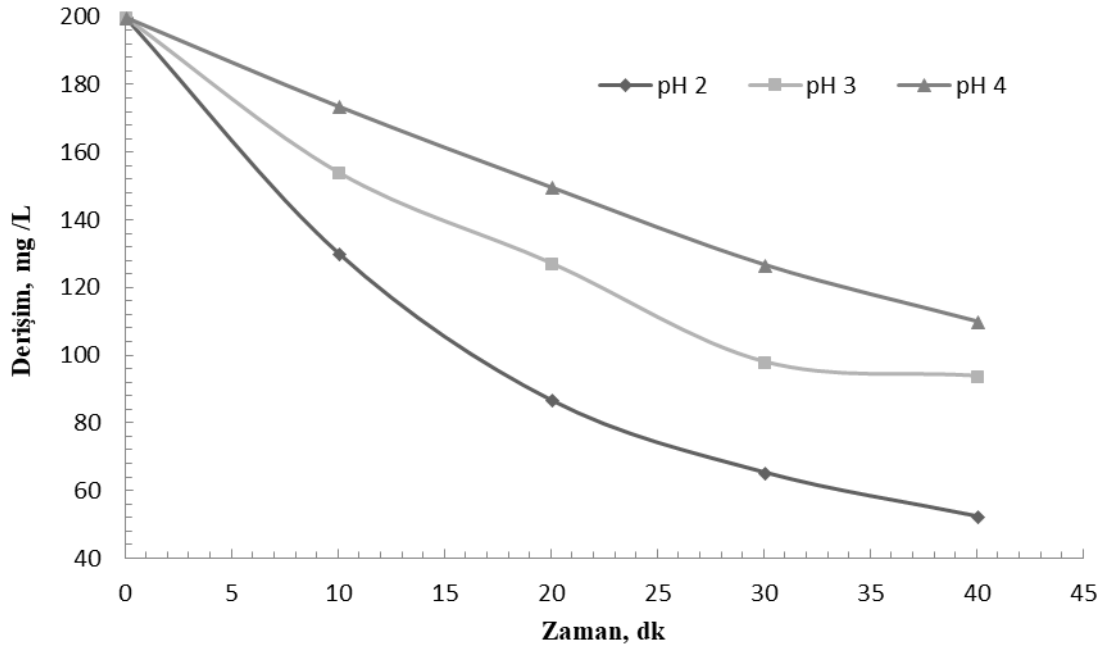
pH 2 başlangıç değerinde, hesaplanan hız sabitleri, amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla 0,034, 0,031 ve 0,047 dk<sup>-1</sup> 'dır. Tetrasiklin'in başlangıç pH 3 ve 4' teki hız sabitleri sırasıyla 0,045 ve 0,036 dakika<sup>-1</sup>dir. Daha yüksek pH değerlerinde daha düşük reaksiyon hızı ile pH reaksiyon hızı ters oranı açıkça gözlenmiştir. Aynı zamanda düşük pH'ların pozitif etkisi, alkali pH'larda (+2,02 V) ve asidik pH'larda (+2,85 V) olan hidroksil radikalının daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasıyla da alakalıdır. Bunun yanında antibiyotiğin alkali şartlarda oksidasyonunda, karbondioksitin karbonat ve bikarbonat iyonlarına dönüşümü engellenmektedir [115].

Başlangıç pH'ın etkisi ile ilgili literatür araştırması yapıldığında daha bir fikir birliği olmadığı görülebilir, ancak araştırmacıların çoğu asidik pH'ın daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Örneğin, Wu ve arkadaşları [116], bir DSA (Ti / RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anodu kullanarak tetrasiklin'in uzaklaştırılması üzerinde yaptıkları çalışmada, pH'ın önemli etkisi olduğunu ve daha düşük pH'larda daha yüksek giderim verimliliği gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

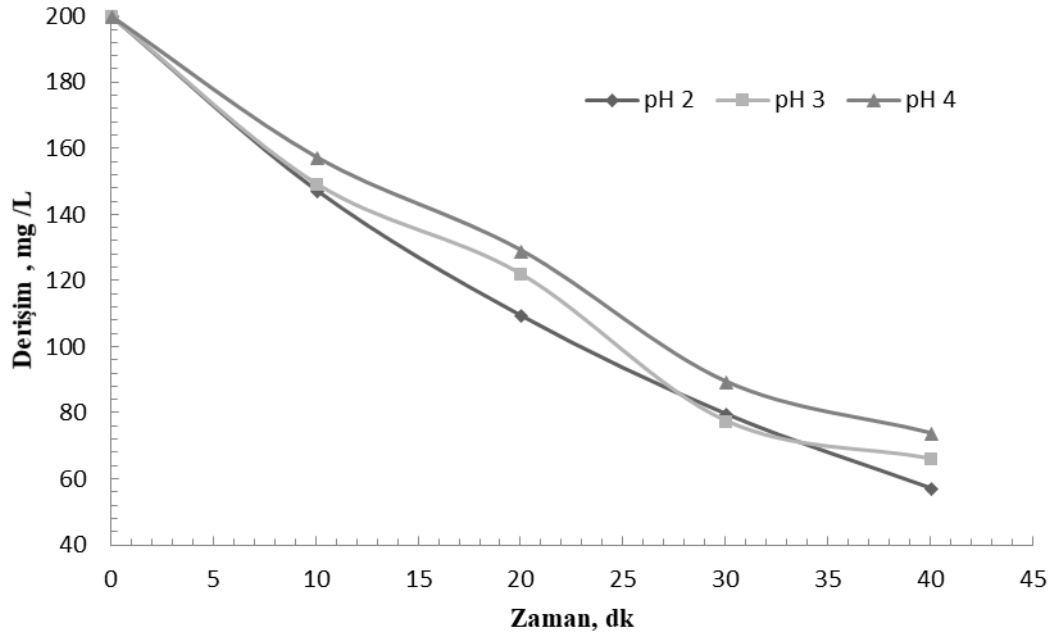
40 dakika elektrooksidasyon sonucunda toplam tüketilen elektrik enerjisi Şekil 4.7'de sunulmuştur. Elektrooksidasyon pH 2'de pH 3 ve 4'e kıyasla önemli ölçüde daha az enerji tüketmiştir. pH 2 olduğunda amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin gideriminde sırasıyla enerji tüketimi 3,16 kWh/m<sup>3</sup>, 3,45 kWh/m<sup>3</sup> ve 2,83 kWh/m<sup>3</sup>

kaydedilmiş iken başlangıç pH değeri 4'de 18,73 kWh/m<sup>3</sup>, 14,63 kWh/m<sup>3</sup> ve 33,06 kWh/m<sup>3</sup> olmuştur.

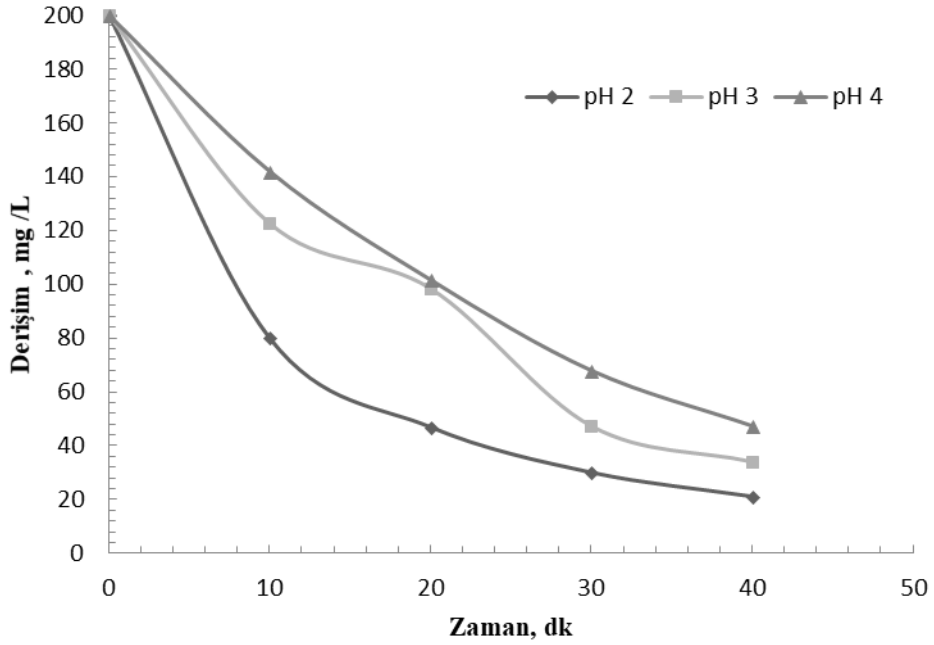
Elektrokimyasal arıtım sistemlerinde sabit bir akımı korumak için kullanılan enerji miktarı voltajla doğru orantılıdır. Çözeltinin daha düşük pH değerinde daha yüksek iletkenliği, uygulanan voltajı azaltır, böylece daha az enerji tüketilir. Reaksiyon sırasında pH önemli ölçüde değişmemiştir. Daha düşük pH'ta daha yüksek iletkenlik, yüksek H<sup>+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları konsantrasyonuna bağlıdır. pH 2, 3 ve 4'te 200 mg/L amoksisilin çözeltisi için iletkenlik 5,19 ms/cm, 0,41 ms/cm ve 0,15 ms/cm olmuştur. Kloramfenikol için bu değer 2,90 ms/cm, 0,83 ms/cm ve 0,07 ms/cm'dir ve son olarak tetrasiklin için 5,73 ms/cm, 0,72 ms/cm ve 0,11 ms/cm'dir.



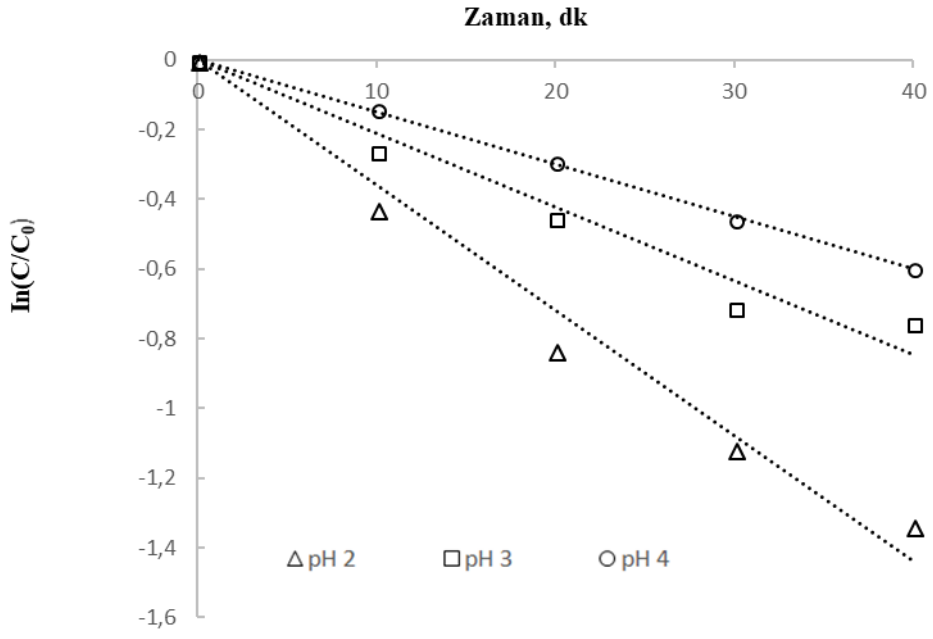
**Şekil 4.1.** Amoksisilin giderimine pH etkisi



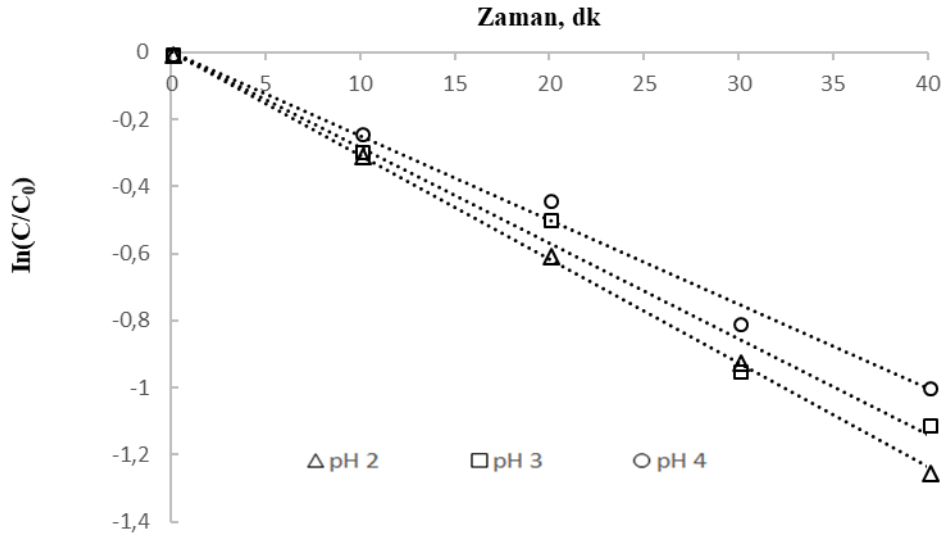
Şekil 4.2. Kloramfenikol giderimine pH etkisi



Şekil 4.3. Tetrasiklin giderimine pH etkisi

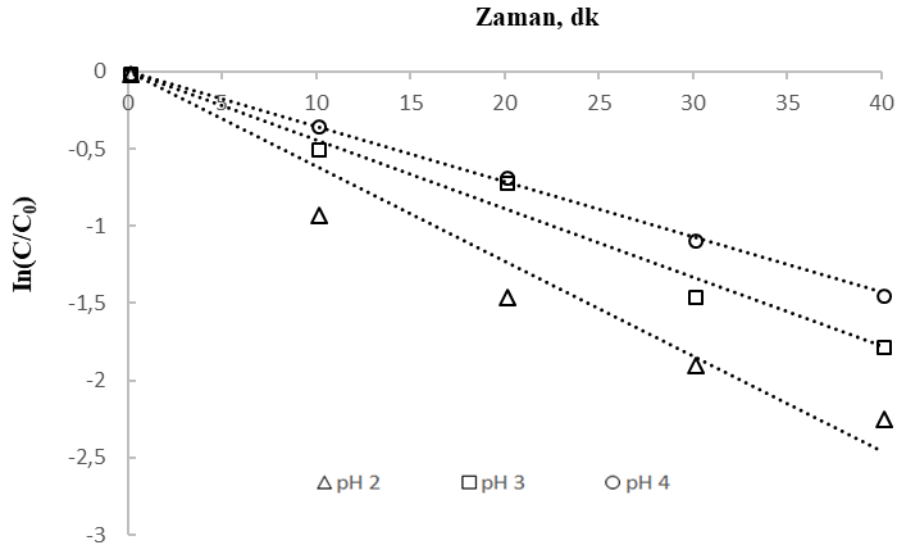


Şekil 4.4. Amoksisilin giderim kinetiği

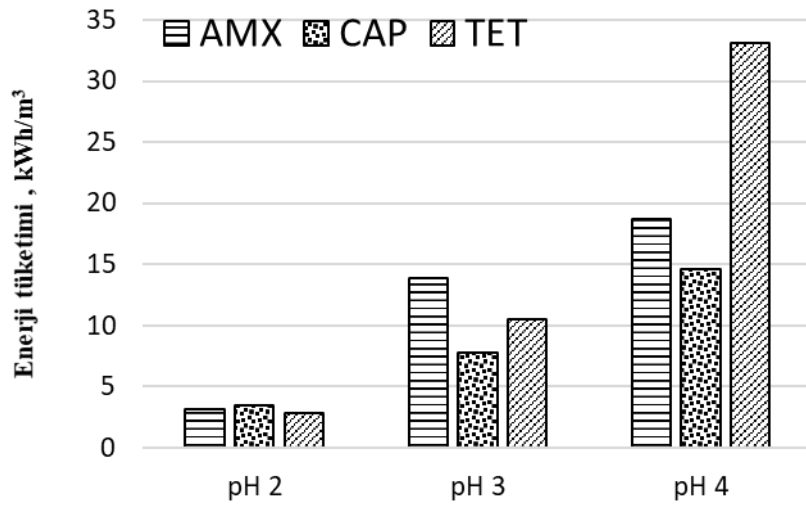


Şekil 4.5. Kloramfenikol giderim kinetiği





Şekil 4.6. Tetrasiklin giderim kinetiği



Şekil 4.7. Enerji tüketimine pH etkisi

#### 4.1.2. Akım yoğunluğunun etkisi

İletkenin birim kesitinden geçen elektrik akımına akım yoğunluğu denir. Uygulanan akım yoğunluğu hidroksil radikali üretimi için itici güç olması nedeniyle elektrooksidasyon performansını güçlü bir şekilde etkileyen belirleyici bir faktördür. Bu nedenle, akım yoğunluğunda küçük değişiklikler bile sonuçlarda önemli farklılıklara neden olabilir. Akım yoğunluğunun etkisi, 2,0, 3,0 ve 4,0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 200 mg/L antibiyotik derişimi ile pH 2'de araştırılmıştır. Tablo 4.11- 4.16'da ve Şekil 4.8- 4.10'dan da görüleceği gibi akım yoğunluğu arttıkça giderim verimi artmış ve elektrooksidasyon özelliklerinde önemli bir gelişme gözlenmiştir. Kaydedilen en iyi giderim 4 mA/cm<sup>2</sup> 'de, amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla %90,9, %83,3 ve %90,6'dır. Amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için reaksiyonun yarılanma süresi (Tablo 4.10) akım yoğunluğunun artışıyla azalmıştır. Uygulanan tüm akım yoğunluklarında elektrooksidasyon reaksiyon oranının, amoksisilin ve kloramfenikol ile karşılaştırıldığında en yüksek orana tetrasiklin'in sahip olduğu gözlenmiştir. 4.0 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğunda, k değeri, sırasıyla amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla 0,057 dakika<sup>-1</sup>, 0,045 dakika<sup>-1</sup> ve 0,058 dakika<sup>-1</sup> olup 12,2, 15,5 ve 12,0 dakikalık yarı reaksiyon sürelerine karşılık gelmektedir. Akım yoğunluğunun olumlu etkisi, uygulanan akımla orantılı olarak daha yüksek oranda hidroksil radikal oluşumu ile ilişkili olabilir [117]. Akım yoğunluğunun bu artırıcı etkisi, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan görülebileceği gibi, amoksisilin ve kloramfenikol için daha belirgindir. Akım yoğunluğunun 2 mA/cm<sup>2</sup>'den 4 mA/cm<sup>2</sup>'ye yükselmesi amoksisilin ve kloramfenikol için nihai giderim verimliliğini sırasıyla %17,2 ve %12,0 kadar daha artırırken tetrasiklin için bu artış sadece %1,3'de kalmıştır.

**Tablo 4.11.** 3mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda amoksisilin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi 200 mg/L ve başlangıç pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,3	5,86	2,00	5,5	0	0
10	0,3	5,28	2,25	5,7	42,46	1,14
20	0,3	5,20	2,32	5,5	61,92	2,24
30	0,3	5,11	2,34	5,7	75,83	3,38
40	0,3	5,11	2,15	5,4	85,81	4,46

**Tablo 4.12.**  $4\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda amoksisilin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi  $200\text{ mg}/\text{L}$  ve başlangıç  $\text{pH}=2$

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	5,63	2,00	7,0	0,00	0,00
10	0,4	5,26	2,25	6,9	48,07	1,84
20	0,4	5,22	2,22	7,0	67,51	3,71
30	0,4	5,15	2,16	7,0	78,70	5,57
40	0,4	5,12	2,11	7,0	90,87	7,44

**Tablo 4.13.**  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda kloramfenikol giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi  $200\text{ mg}/\text{L}$  ve başlangıç  $\text{pH}=2$

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,3	5,76	2,00	5,5	0,00	0,00
10	0,3	5,10	2,11	5,7	34,62	1,14
20	0,3	4,26	2,20	5,8	56,85	2,30
30	0,3	4,54	2,37	6,2	72,45	3,54
40	0,3	4,36	2,20	6,4	82,24	4,82

**Tablo 4.14.**  $4\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda kloramfenikol giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi  $200\text{ mg}/\text{L}$  ve başlangıç  $\text{pH}=2$

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	5,80	2,00	6,0	0,00	0,00
10	0,4	5,47	2,21	6,1	39,74	1,63
20	0,4	5,25	2,04	6,0	61,90	3,23
30	0,4	5,22	2,16	6,3	74,93	4,91
40	0,4	5,08	2,15	6,4	83,32	6,61

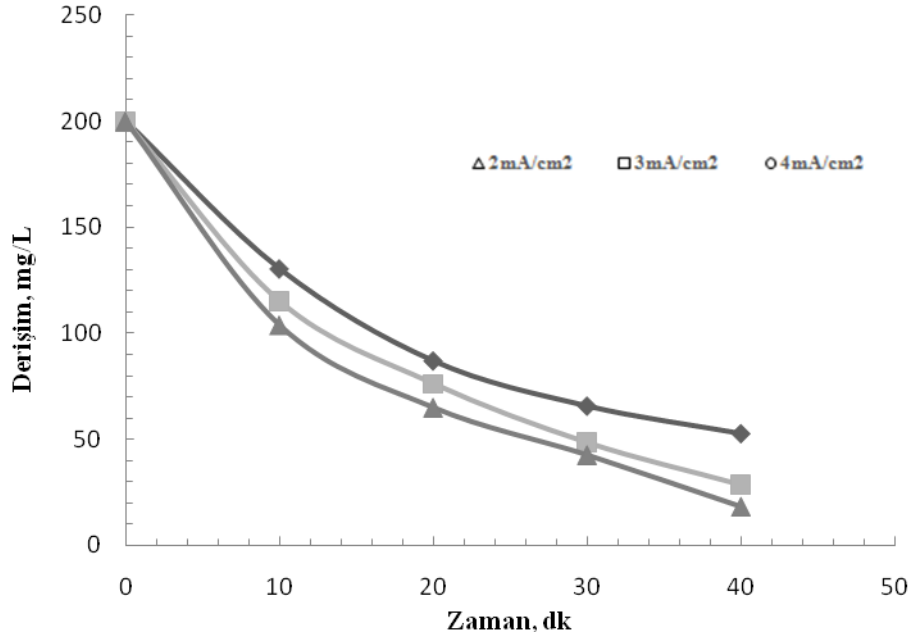
**Tablo 4.15.**  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda tetrasiklin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi  $200\text{ mg}/\text{L}$  ve başlangıç  $\text{pH}=2$

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,3	5,44	2,00	5,9	0,00	0,00
10	0,3	5,15	2,19	6,1	48,64	1,22
20	0,3	5,09	2,18	6,1	62,88	2,44
30	0,3	5,02	2,19	6,2	78,61	3,68
40	0,3	4,97	2,13	6,2	89,70	4,92

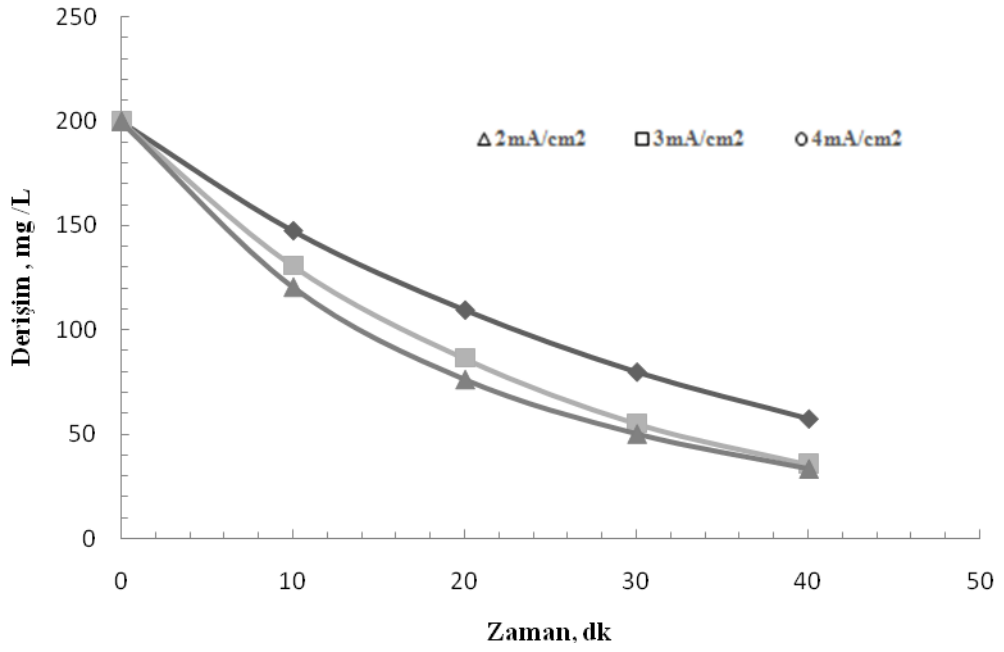
**Tablo 4.16.**  $4\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda tetrasiklin giderimi için elde edilen sonuçlar, antibiyotik derişimi  $200\text{ mg}/\text{L}$  ve başlangıç  $\text{pH}=2$

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	5,67	2	6	0,00	0,00
10	0,4	5,37	2,06	6,3	42,74	1,68
20	0,4	5,33	2,07	6,3	66,67	3,36
30	0,4	5,24	2,1	6,3	79,60	5,04
40	0,4	5,18	2,11	6,3	90,66	6,72

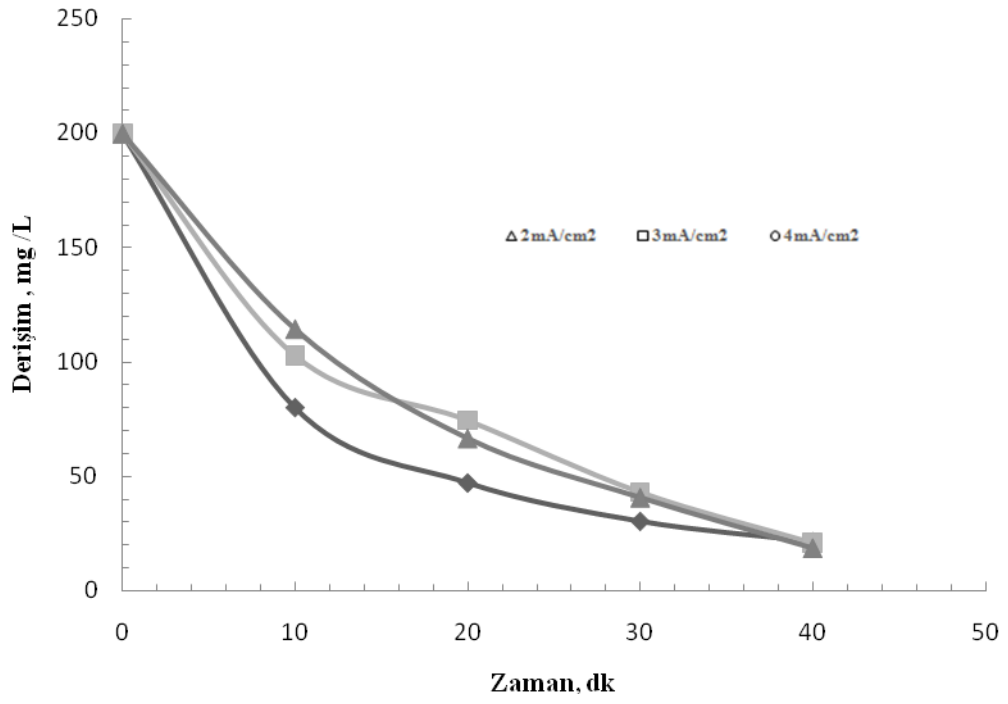
Akım yoğunluğu arttıkça K değerleri (Tablo 4.10) ve kinetik denkleminin lineer grafikleri (Şekil 4.11, 4.12, 4.13), reaksiyon hızının amoksisilin ve kloramfenikol için arttığını ortaya koymaktadır. Ancak akım yoğunluğunun artması ile reaksiyon hızındaki artış tetrasiklin için çok anlamlı değildir. Benzer şekilde Sun ve arkadaşları [118], akım yoğunluğundaki artışın sonuçlara olumlu katkı sağladığını ancak çok yüksek akım yoğunluklarının da çok etki olmadığını bildirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, yüksek akım yoğunluğu yüksek giderim verimi elde etmek için kullanışlı olacağı düşünülmektedir. Ancak uygulanan akımın artması ile suyun hidrojen ve oksijene ayrıştığı elektroliz tepkimesi gerçekleşmekte ve üretilen oksijen yan reaksiyona girerek hidroksil radikal kullanımını engellemektedir [117]. Farklı akım yoğunluklarının uygulanması ile elektrik enerjisi tüketimi Şekil 4.14 'te verilmiştir. Şekil 4.14'den ve denklem 3.4'den de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça tüketilen enerjide artmaktadır. Ayrıca şekilde antibiyotik tipinin enerji tüketimi üzerinde çok anlamlı olmadığı da görülmektedir.  $4\text{ mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda, 40 dakika elektrooksidasyon sonucunda elektrik tüketimi sırasıyla amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için  $7,44\text{ kWh}/\text{m}^3$ ,  $6,61\text{ kWh}/\text{m}^3$  ve  $6,72\text{ kWh}/\text{m}^3$  olmuştur.



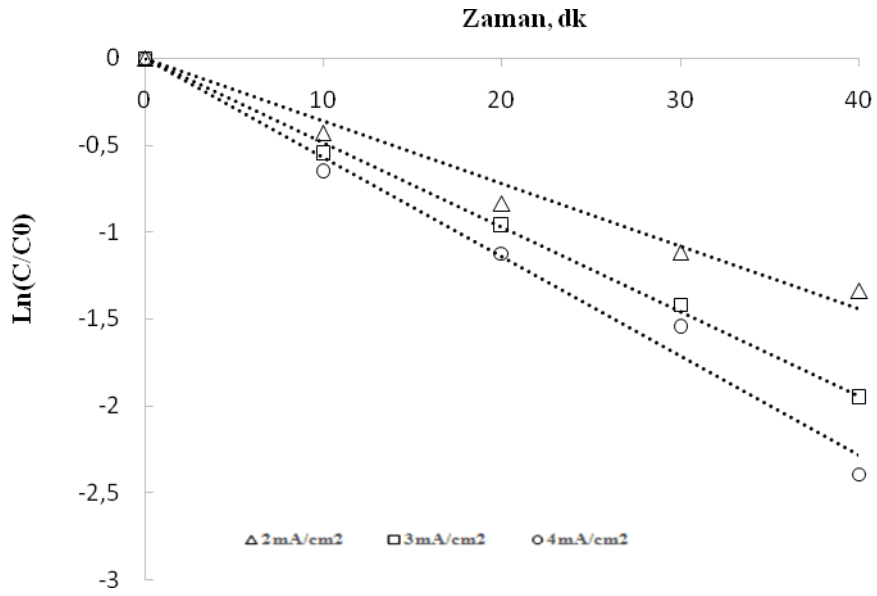
Şekil 4.8. Amoksisilin giderimine akımın etkisi



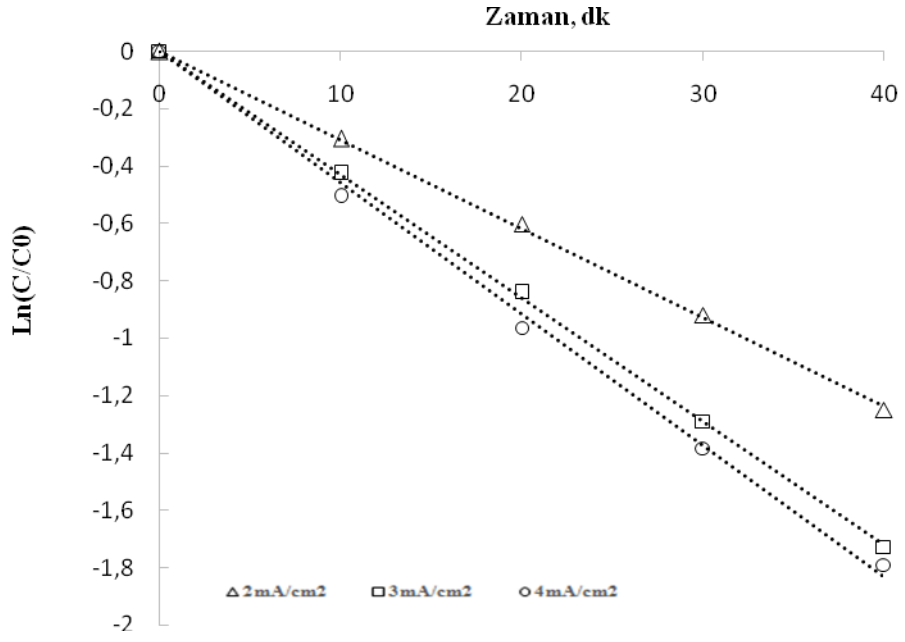
Şekil 4.9. Kloramfenikol giderimine akımın etkisi



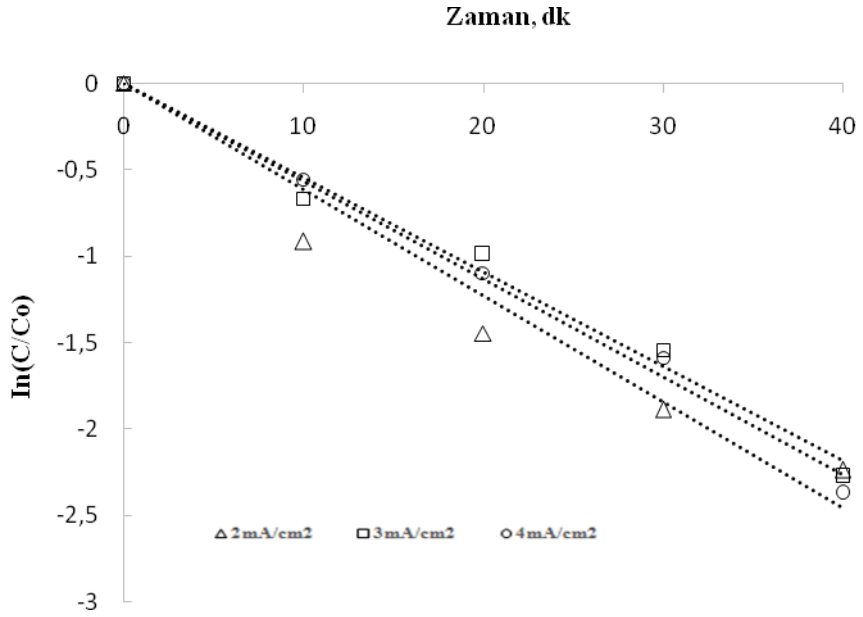
Şekil 4.10. Tetrasiklin giderimine akımın yoğunluğunun etkisi



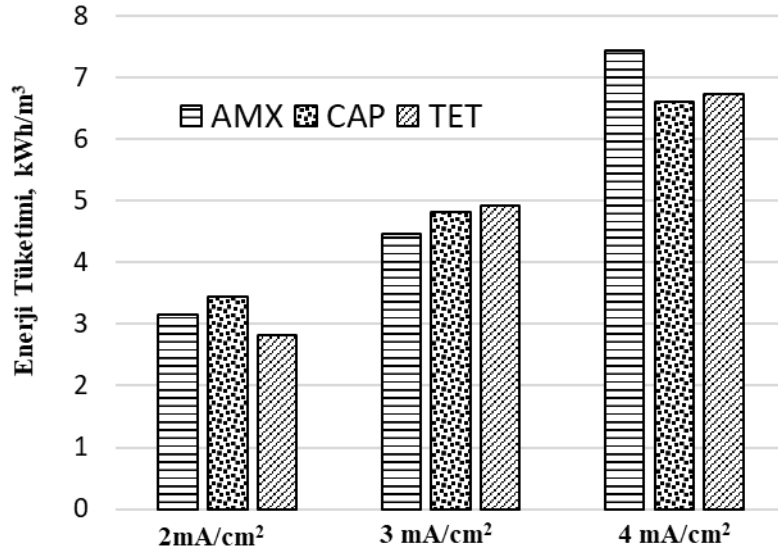
Şekil 4.11. Amoksisilin giderim kinetiğine akım yoğunluğunun etkisi



Şekil 4.12. Kloramfenikol giderim kinetiğine akım yoğunluğunun etkisi



Şekil 4.13. Tetrasiklin giderim kinetiğine akım yoğunluğunun etkisi



Şekil 4.14. Enerji tüketimine akım yoğunluğunun etkisi

#### 4.1.3. Başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi

Kirletici maddenin ilk derişimi, atıksuyun deşarj edilebilir standartlara kadar arıtılabilirliğini etkileyen, seçilecek yöntemi/yöntemleri belirleyen önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle elektrooksidasyon etkinliği farklı derişimlere sahip atıksular için denenmiştir. 100 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L antibiyotik derişimleri kullanılarak, pH 2 ve 4,0 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğunda etkisi araştırılmıştır. Tablo 4.17- 4.22`de ve Şekil 4.15 - 4.17`de görüldüğü gibi amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin`in için 40 dakikalık elektrooksidasyonu sonucunda 100mg/L antibiyotik derişimleri yüksek giderim verimleri ile 0,61 mg/L, 18,25 mg/L ve 55,29 mg/L derişimlerine arıtılmıştır. 100 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L amoksisilin derişimleri sırasıyla %99,4, %90,9 ve %81,6'lık giderim verimleri ile arıtılmış, kloramfenikol %89,0, %83,3 ve %73,2'lik giderimlerle arıtılarak 11,02 mg/L, 33,35 mg/L ve 80,23 mg/L 'lik nihai konsantrasyonlara düşürülmüştür. Tetrasiklinin 100 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L başlangıç değerleri 2,22 mg/L, 18,67 mg/L ve 73,99 mg/L 'lik son derişimlere düşürülerek, %97,8, %90,6 ve %75,3'lük giderim verimleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak test edilen tüm antibiyotikler için giderim verimi başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu ile ters orantılı bulunmuştur. Bu sonuçlar benzer çalışmalar ile de uyumludur [117]. Düşük konsantrasyonlar için yöntemin etkin olması büyük bir avantaj taşımaktadır. Çünkü gerçek atık sularda bu kirleticilerin derişimleri çalışılan bu



derişimler kadar yüksek olmamaktadır. Çalışmada ilaç üretim sektöründe oluşabilecek seviyede yüksek derişimlerin seçilmesi ile artım sisteminin performansı denenmiştir.

**Tablo 4.17.** 100mg/L amoksisilin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	5,30	2,00	7,1	0,00	0,00
10	0,4	4,90	2,09	6,7	85,90	1,79
20	0,4	4,82	2,18	7,2	91,05	3,71
30	0,4	4,66	2,15	7,8	96,68	5,79
40	0,4	4,55	2,19	7,9	99,39	7,89

**Tablo 4.18.** 300mg/L amoksisilin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	5,46	2,00	6,9	0,00	0,00
10	0,4	5,37	2,22	6,9	44,35	1,84
20	0,4	5,26	2,13	6,7	54,24	3,63
30	0,4	5,21	2,12	6,6	69,44	5,39
40	0,4	5,18	2,14	6,8	81,57	7,20

**Tablo 4.19.** 100mg/L kloramfenikol başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	6,16	2,00	6,1	0,00	0,00
10	0,4	5,83	2,09	6,3	47,34	1,68
20	0,4	5,82	2,09	6,4	69,76	3,39
30	0,4	5,65	2,15	6,2	82,16	5,04
40	0,4	5,62	2,13	6,5	88,98	6,77

**Tablo 4.20.** 300mg/L kloramfenikol başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	6,05	2,00	6,3	0,00	0,00
10	0,4	5,83	2,14	6,1	2,74	1,63
20	0,4	5,80	2,11	6,0	34,69	3,23
30	0,4	5,90	2,16	6,3	58,51	4,91
40	0,4	5,81	2,09	6,3	73,26	6,59

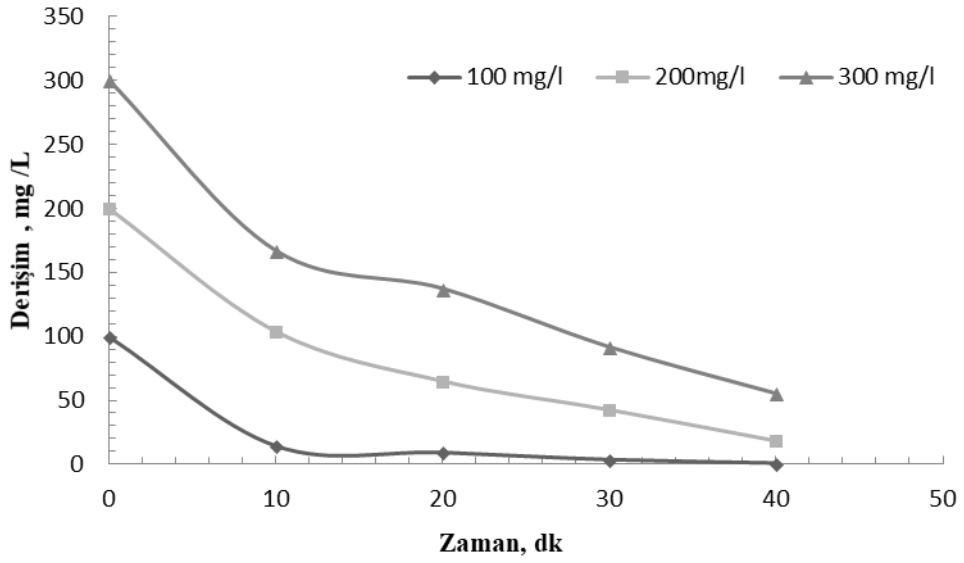
**Tablo 4.21.** 100mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	6,14	2,00	6,3	0,00	0,00
10	0,4	5,99	2,10	5,9	63,72	1,57
20	0,4	5,86	2,08	5,9	85,91	3,15
30	0,4	5,72	2,10	6,0	92,81	4,75
40	0,4	5,66	2,16	6,1	97,78	6,37

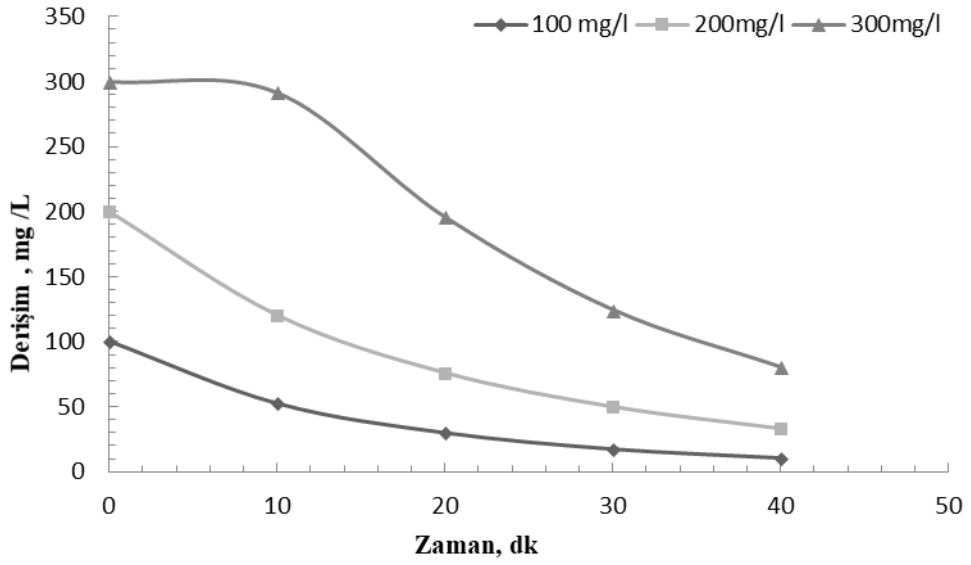
**Tablo 4.22.** 300mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi için elde edilen sonuçlar. Akım yoğunluğu 4mA/cm<sup>2</sup>, pH= 2

Süre (dk)	Akım (Amper)	İletkenlik (ms/cm)	pH	Gerilim (Volt)	% Giderim	Enerji Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
0	0,4	6,07	2	6	0,00	0,00
10	0,4	5,95	2,06	6,1	32,93	1,63
20	0,4	5,9	2,04	6,1	47,33	3,25
30	0,4	5,84	2,05	6,1	63,06	4,88
40	0,4	5,87	2,05	6,1	75,34	6,51

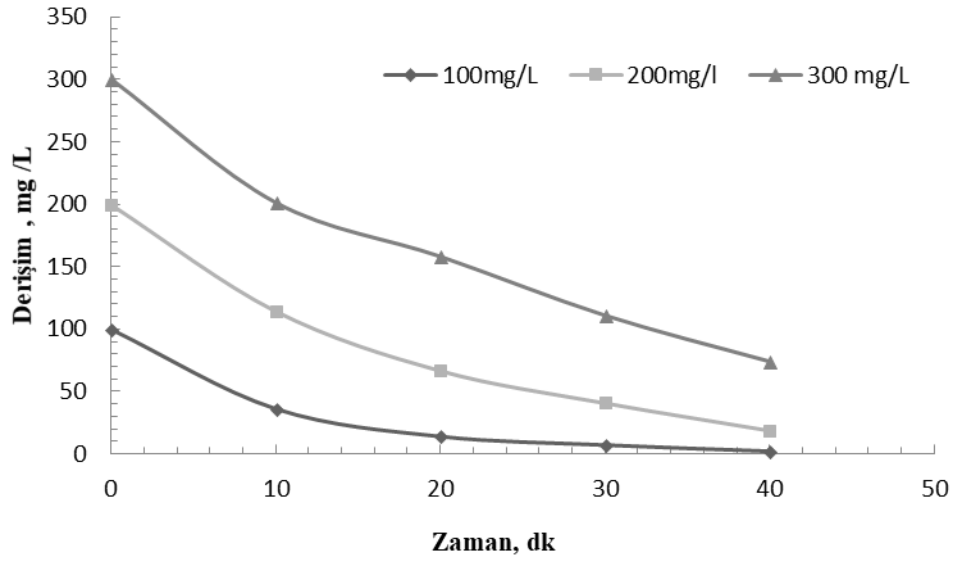
Elektrooksidasyon kinetiği denklem 3.5'e göre hesaplandığında lineer bir grafik oluşmakta ve Tablo 4.10'daki k değerleri ve yarı ömür süresi açık bir şekilde, tepkimenin daha düşük kirletici derişimlerinde çok daha hızlı olduğunu göstermektedir. Amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin'in 100 mg/L ile başladığı deneylerde yarı ömür süresi 6,0, 12,6 ve 7,5 dakika iken başlangıçtaki 300 mg/L' lik konsantrasyonda 17,4, 19,9 ve 20,4 dakikadır. Şekil 4.21'den de görülebileceği gibi özellikle kloramfenikol ve tetrasiklin için farklı başlangıç konsantrasyonlarında toplam tüketilen enerjide önemli bir fark oluşmamıştır. Elektrik enerjisi tüketimi, amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için 100 mg/L konsantrasyonda sırasıyla 7,89 kWh/m<sup>3</sup>, 6,77 kWh/m<sup>3</sup> ve 6,37 kWh/m<sup>3</sup> iken 300 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 7,20 kWh/m<sup>3</sup>, 6,59 kWh/m<sup>3</sup> ve 6,51 kWh/m<sup>3</sup>'tür. Enerji tüketimindeki önemsiz değişimin nedeni, daha yüksek antibiyotik derişimleri çözeltide olmasına rağmen antibiyotiklerin organik yapıları nedeniyle çözeltilerin iletkenliğini etkilememesidir. Örneğin 100 mg/L ve 300 mg/L'lik konsantrasyonlarda elektriksel iletkenlik, amoksisilin için 5,30 ms/cm ve 5,46 ms/cm, kloramfenikol için 6,16 ms/cm ve 6,05 ms/cm ve tetrasiklin için 6,14 ms/cm ve 6,07 ms/cm'dir. Bu çalışmada, analiz yöntemine girişimi önlemek için destek elektrolit kullanılmamıştır. Literatürde önerildiği gibi [26] az miktarda destek elektrolit eklenmesi daha yüksek iletkenliğe ve dolayısıyla daha düşük enerji tüketimine neden olmaktadır.



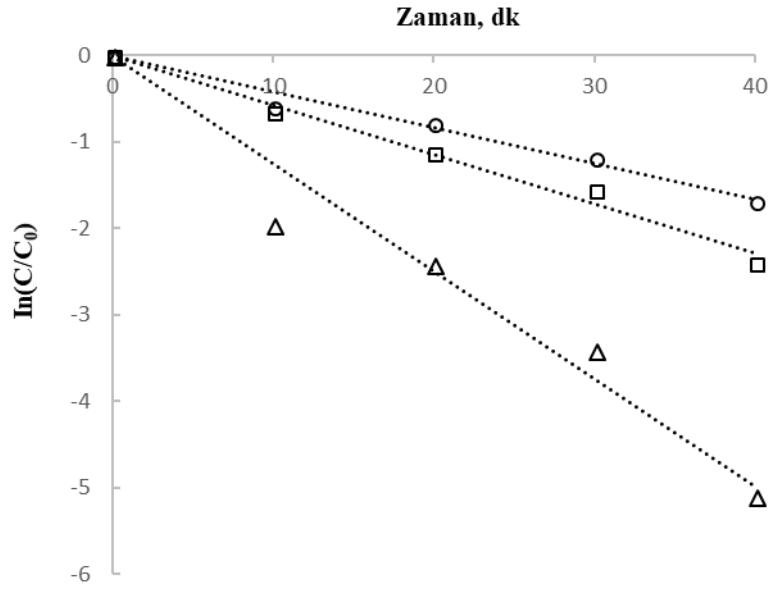
Şekil 4.15. Amoksisilin giderimine başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi



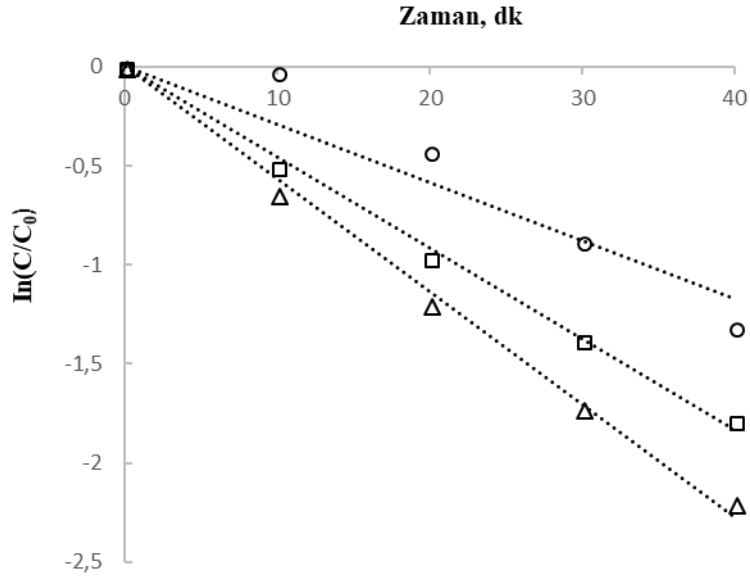
Şekil 4.16. Kloramfenikol giderimine başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi



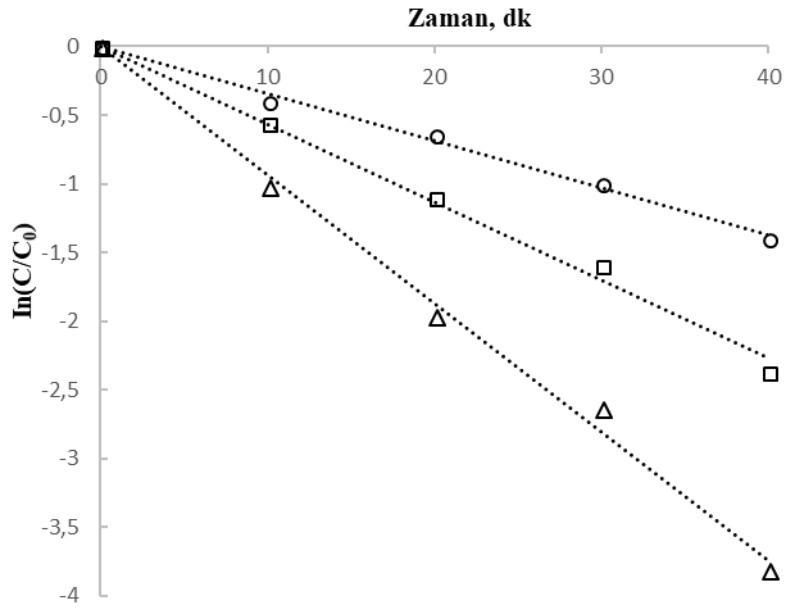
Şekil 4.17. Tetrasiklin giderimine başlangıç antibiyotik derişiminin etkisi



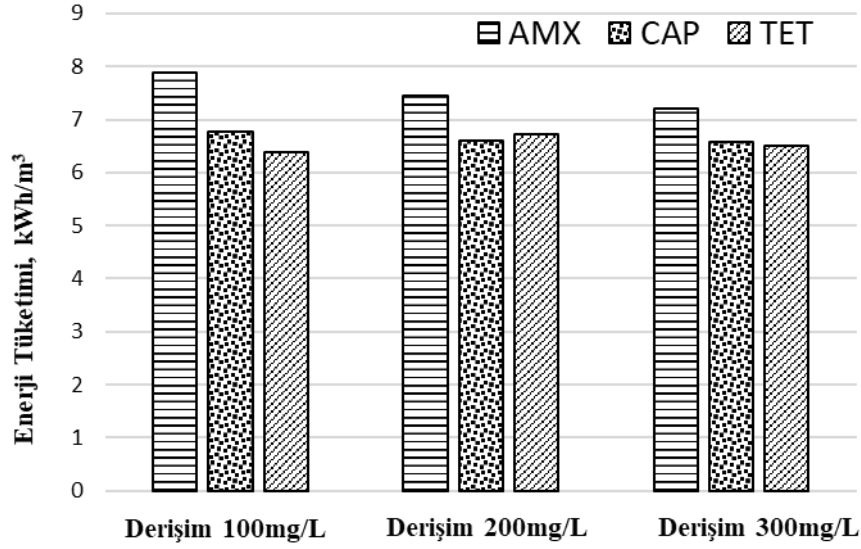
Şekil 4.18. Amoksisilin giderim kinetiği



Şekil 4.19. Kloramfenikol giderim kinetiği



Şekil 4.20. Tetrasiklin giderim kinetiği



Şekil 4.21. Enerji tüketimine başlangıç derişiminin etkisi

#### 4.2. Antibiyotikler İçeren Atık Suların Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımı

Literatürde antibiyotik arıtımı için kullanımına rastlanılmayan, bitkisel bir atık olan kızcılık çekirdekleri öğütücü ile öğütülmüş ve ardından mekanik elek sisteminde elenerek pirolize hazırlanmıştır. Kütlece 0.5/1, 1/1 ve 2/1 oranlarında  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonu ve 450°C, 550°C, 650°C, 750°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda 2 saatte karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle oniki farklı aktif karbon elde edilmiştir.

Üretimin yanı sıra ilgili aktivasyon süreçlerinde meydana gelen fonksiyonel grupların ve yapısal değişimlerinin belirlenmesi amacı ile aktif karbonların karakterizasyonlarının yapılması sonucu, BET yüzey alanlarını karşılaştırma fırsatı olmuştur. Üretilen oniki farklı aktif karbonlar karşılaştırıldığında, 550°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 emdirme oranında üretilen adsorbanın toplam BET yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve dış yüzey alanlarının sırasıyla 1110,44 m<sup>2</sup>/g, 510,04 m<sup>2</sup>/g ve 600,40 m<sup>2</sup>/g olduğu görülmektedir. Adsorpsiyonda parametrelerin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda, yüzey alanlarının yüksek olmasından dolayı iyi adsorban olması beklenen, 550°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 emdirme oranında üretilen aktif karbon kullanılmıştır.

#### 4.2.1. Kızılçık çekirdeğinden üretilen aktif karbonların karakterizasyonu

Kızılçık çekirdeğinden farklı sıcaklık ve çinko klorür doyurma oranlarında yavaş piroliz yöntemi ile üretilen aktif karbon örneklerinin üretim parametreleri ve BET analiz sonuçları Tablo 4.23`de verilmektedir.

**Tablo 4.23.** Aktif karbonların üretim koşulları ve BET analiz sonuçları

C <sup>0</sup>	Doyurma Oranı	Yüzey Alanı m <sup>2</sup> /g			Gözenek Hacmi cm <sup>3</sup> /g		
		BET	Mikro gözenek	Dış	Mikro	Mezo	Toplam
450	0,5/1	623,62	490,21	133,41	0,2262	0,0824	0,3086
450	1/1	1051,28	394,10	657,18	0,1707	0,4013	0,5720
450	2/1	1142,91	204,00	938,91	0,0872	0,5671	0,6543
550	0,5/1	651,45	547,09	104,37	0,2536	0,0608	0,3143
550	1/1	1110,44	510,04	600,40	0,2318	0,3152	0,5470
550	2/1	1404,40	137,96	1266,44	0,0512	0,8655	0,9167
650	0,5/1	535,67	413,40	122,28	0,1918	0,0633	0,2551
650	1/1	984,03	487,99	496,04	0,2250	0,2460	0,4710
650	2/1	862,58	375,82	486,76	0,1729	0,2932	0,4661
750	0,5/1	718,40	478,71	239,70	0,2217	0,1410	0,3627
750	1/1	874,24	371,33	502,92	0,1718	0,2734	0,4452
750	2/1	1159,11	136,50	1022,61	0,0526	0,6941	0,7467

##### 4.2.1.1. Kimyasal aktive edici madde oranının etkisi

Kimyasal aktivasyon, çinko klorür ile biyokütlenin ağırlıkça 0,5/1 ,1/1 ve 2/1 oranlarında doyurulması şeklinde uygulanmıştır. Yüzey alanı ve oluşan gözenek hacmi Tablo 4.23`de görülmektedir ve sonuçlar incelendiğinde, kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çinko klorür miktarına bağlı olarak farklı yüzey alanlarının oluştuğu görülmektedir. Ağırlıkça 2/1 doyurma oranında eklenen çinko klorür sıcaklığın etkisini minimize ederek BET yüzey alanı oluşumunu arttırmıştır. Ancak buna karşın mikro gözenek alanı oluşumunun da azaldığı görülmektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda eklenen çinko klorür miktarındaki artış ile oluşan BET yüzey alan artışı belirgindir. Ağırlıkça 2/1 doyurma oranında uygulanan çinko klorür için net bir şekilde, dış yüzey alan ve BET yüzey alan artışı yanında mikro gözeneklerin mezo gözeneklere genişlediği gözlemlenebilir. Bununla birlikte oluşan en yüksek BET yüzey alanı ve mezo gözenek hacmi 550oC karbonizasyon sıcaklığı ve ağırlıkça 2/1 oranda üretilen aktif karbondadır. Ancak bu aktif karbonun da mikro gözenek hacmi diğerlerine göre düşük kalmıştır. Yüzeydeki boşlukların, daha önceden kimyasal reaktif tarafından doldurulduğu ve karbonizasyon sırasında kimyasal madde buharlaşarak, aktif karbonun yüzeyinde

görülen bu boşlukların oluşumuna neden olmaktadır. Çinko türevlerinin daha fazla matrikste tutularak gözenek oluşumunu arttırması yanında karbonun yükseltgenerek CO, CO<sub>2</sub> ve aldehitler şeklinde uzaklaşmasını da engellediği düşünülmektedir. Gözenek oluşumunda beklenen bu artış, 450<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C ve 650<sup>0</sup>C karbonizasyon sıcaklıklarında, ağırlıkça 0,5/1 ve 2/1 kimyasal emdirme oranları karşılaştırıldığında görülmektedir. Kütlece 0,5/1 emdirme oranlarında 450<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C, 650<sup>0</sup>C`de ve ağırlıkça 1/1 emdirme oranlarında 450<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C, 650<sup>0</sup>C`de üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları karşılaştırıldığında, uygulanan çinko klorür miktarının artması ile BET yüzey alanının sırasıyla 623,62m<sup>2</sup>/g `dan 1051,28m<sup>2</sup>/g`a; 651,45 m<sup>2</sup>/g`dan 1404,40 m<sup>2</sup>/g`a ve 535,67m<sup>2</sup>/g`dan 984,03m<sup>2</sup>/g`a artmaktadır. Mezo gözenek hacmi doyurma oranına paralel artmakta ve Şekil 4.36-4.41`de verilen SEM analiz görselleri ile de oluşan gözenekli yapı farkları net bir şekilde görülmektedir. Deneysel sonuçlarda literatürdeki çalışmalara benzer bulgular elde edilmiştir. Lignoselülozik materyallerin karbona dönüşümü O ve H atomlarının H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, aldehitler şeklinde uzaklaşmasını ya da katranın destilasyonunu gerektirir. Karbonizasyon verimi O ve H atomlarına bağlanarak uzaklaşan karbon miktarına bağlıdır. Literatürde; ZnCl<sub>2</sub> doyurma oranı düşük deneylerde verimin düşük olmasının, büyük miktarlarda karbonun O ve H atomlarıyla birleşerek CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve katran şeklinde uzaklaşmasının bir sonucu olduğu belirtilmektedir. [119].

#### **4.2.1.2. Karbonizasyon sıcaklığının etkisi**

Gözenekli katı üretiminin en önemli aşamalarından biri olan karbonizasyonda, sıcaklığın yüzey alanı, gözenek yapısı ve hacim gibi ürün özelliklerine etkisi 450- 750<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında incelenmiş ve Tablo 4.23 `de sonuçlar verilmiştir.

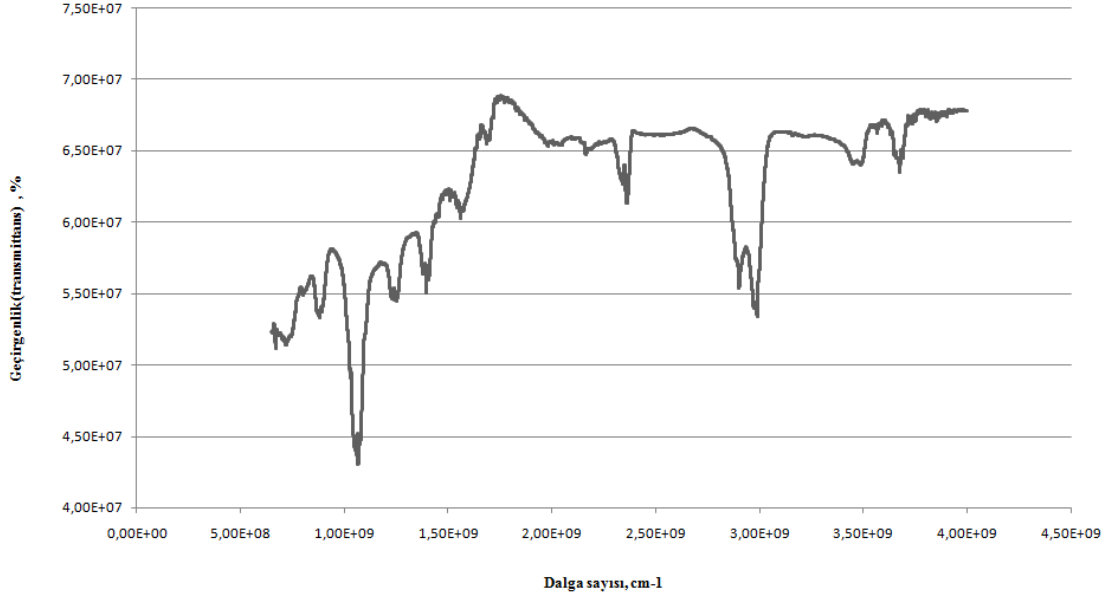
450<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C, 650<sup>0</sup>C ve 750<sup>0</sup>C `ler de elde edilen BET yüzey alanları 0,5/1 doyurma oranında sırasıyla 623,62 m<sup>2</sup>/g, 651,45 m<sup>2</sup>/g, 535,67 m<sup>2</sup>/g ve 718,40 m<sup>2</sup>/g`dır. 1/1 doyurma oranında sırasıyla 1051,28m<sup>2</sup>/g, 1110,44 m<sup>2</sup>/g, 984,03 m<sup>2</sup>/g ve 874,24 m<sup>2</sup>/g`dır. 2/1 doyurma oranında sırasıyla 1142,91 m<sup>2</sup>/g, 1404,40 m<sup>2</sup>/g, 862,58 m<sup>2</sup>/g ve 1159,11 m<sup>2</sup>/g`dır. Sonuçlar incelendiğinde, 0,5/1, 1/1 ve 2/1 oranlarında çinko klorür uygulamalarında sıcaklıkların 450<sup>0</sup>C`den 650<sup>0</sup>C`ye artması aktif karbonun yüzey alanını geliştirme yönünde önemli bir etkisi olmamış hatta artan sıcaklıkla yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. Bu duruma artan sıcaklıkla beraber yaşanan karbon kaybının neden olduğu söylenebilir.



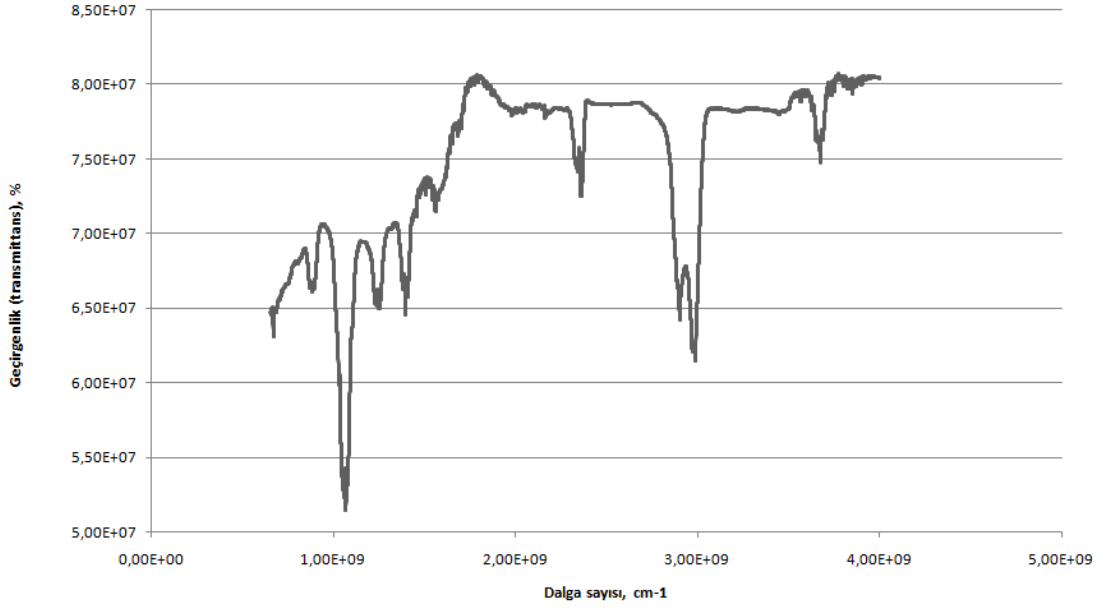
Ancak ağırlıkça 0,5/1 çinko klorür doyurma oranında sıcaklığın 450<sup>0</sup>C`den 750<sup>0</sup>C`ye artması ile oluşan BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacminde artış gözlenmiş ve en yüksek alanlar 750<sup>0</sup>C`de kaydedilmiştir. BET yüzey alanı 623,62 m<sup>2</sup>/g`dan 718,40 m<sup>2</sup>/g ve toplam gözenek hacmi 0,3086 cm<sup>3</sup>/g`dan 0,3627 cm<sup>3</sup>/g`a yükselmiştir. Hayashi ve arkadaşları [120] tarafından yapılan bir çalışmada, bazı alkali metal bileşikleri ile ligninin kimyasal aktivasyonu sonucu ZnCl<sub>2</sub>`ün 600<sup>0</sup>C`nin altındaki sıcaklıkta dehidrasyon reaktifi olarak etki ettiği ve karbon yapının aromatikleşmesini desteklediği, tar oluşumunun ise engellediği ifade edilmiştir. Benzer sonuçlara ulaşan Karacanlar da [121], ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların N<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri 500<sup>0</sup>C ve 600<sup>0</sup>C`de daha azken sıcaklığın 600<sup>0</sup>C`den 900<sup>0</sup>C`ye artması ile adsorplanan N<sub>2</sub> miktarının arttığını ve bu durum sonucu yüzey alanı ve gözenek alanı artışı olduğunu rapor etmişlerdir.

#### **4.2.1.3. Aktif karbonların FTIR spektrumları**

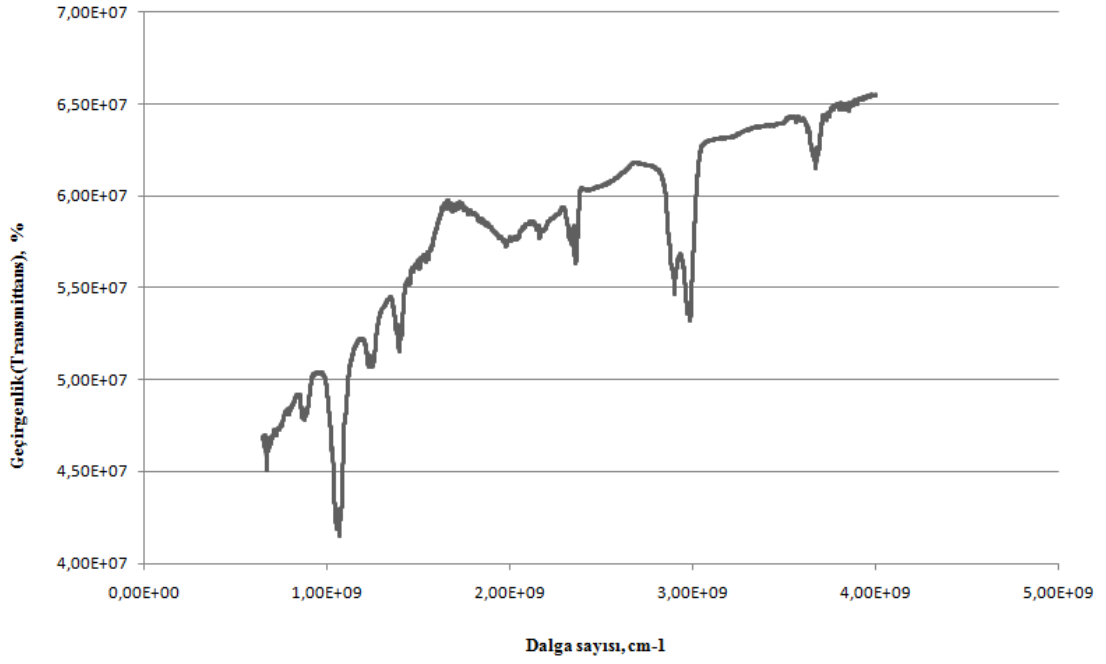
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan aktif karbonların FTIR analizleri yapılmıştır. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruptaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.22- 4.32`de farklı sıcaklık ve doyurma oranlarında üretilen aktif karbonların spektrumları görülmektedir. Karbonizasyondan sonra adsorbent yüzeyinde meydana gelen değişiklikler tutunma karakteristiği hakkında belirli bilgiler vermektedir.



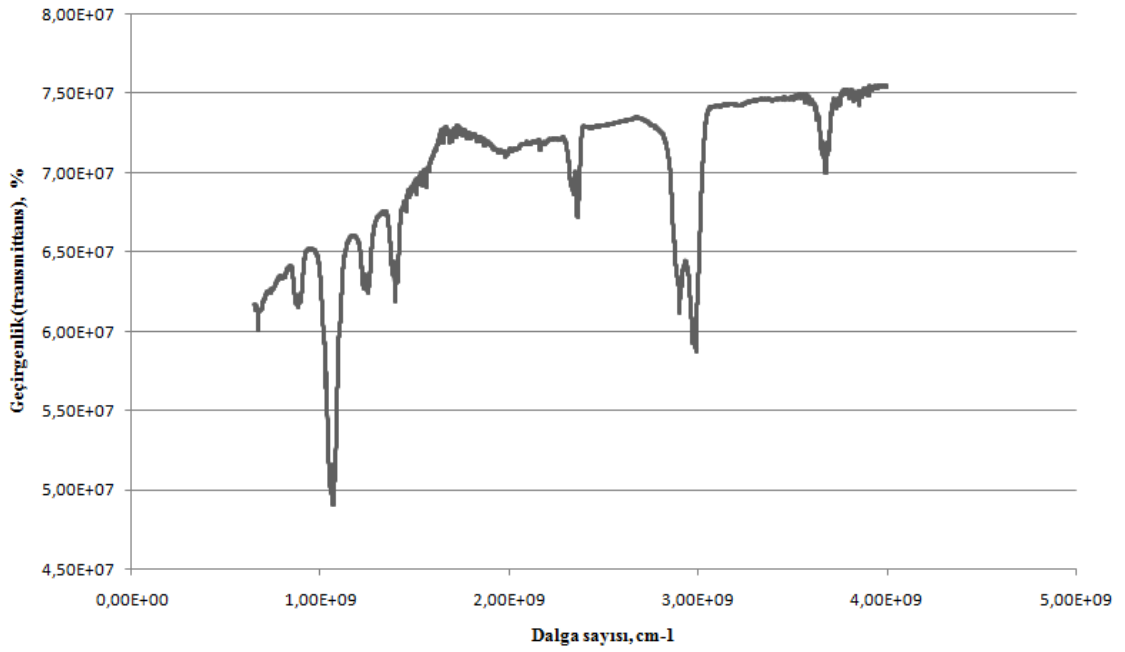
Şekil 4.22. 450 °C, 1/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spektrumu



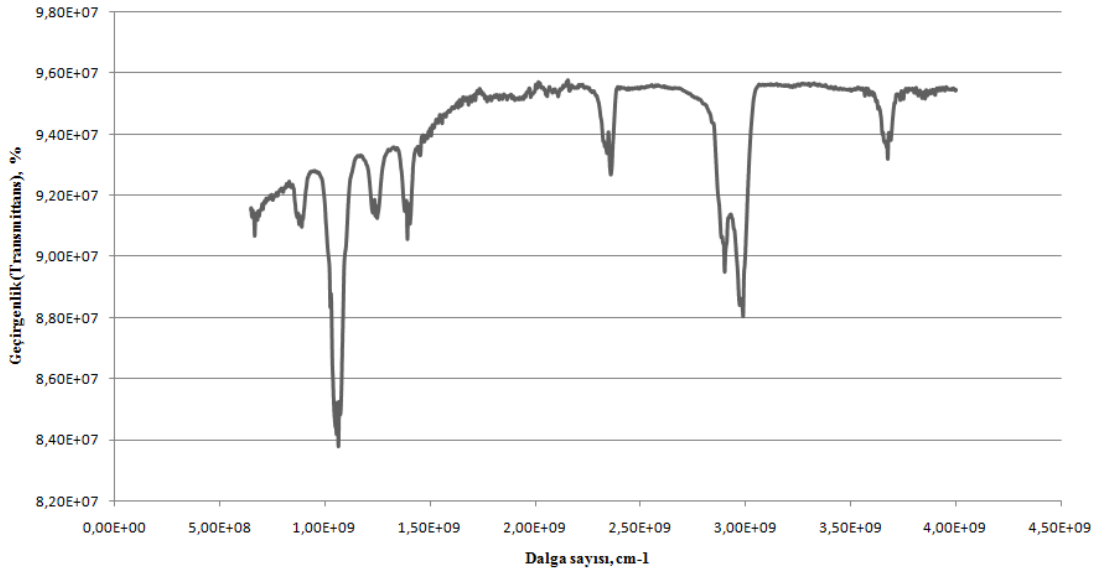
Şekil 4.23. 450 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spektrumu



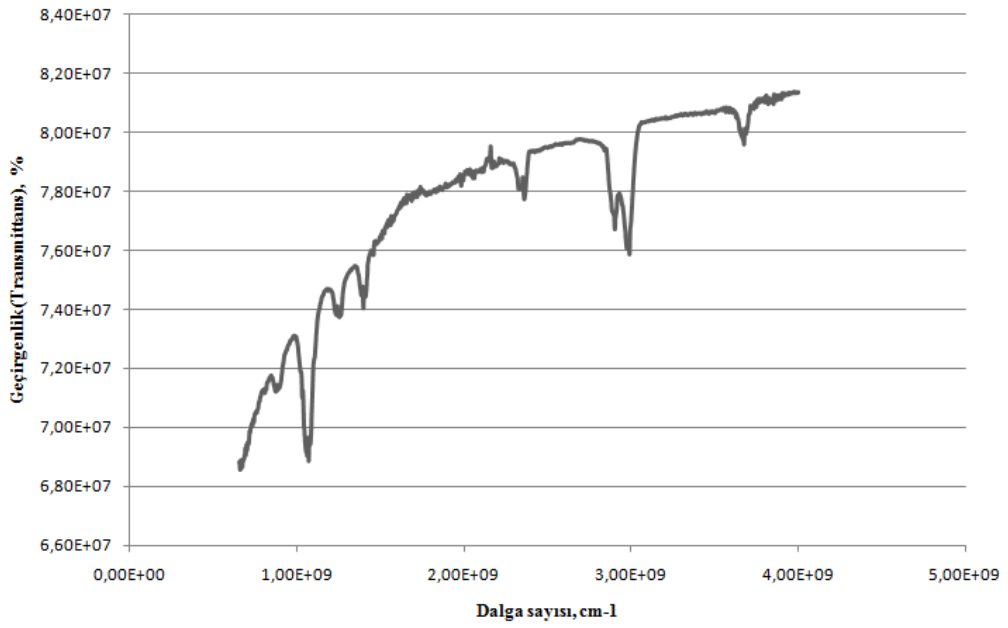
**Şekil 4.24.** 550 °C, 1/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spektrumu



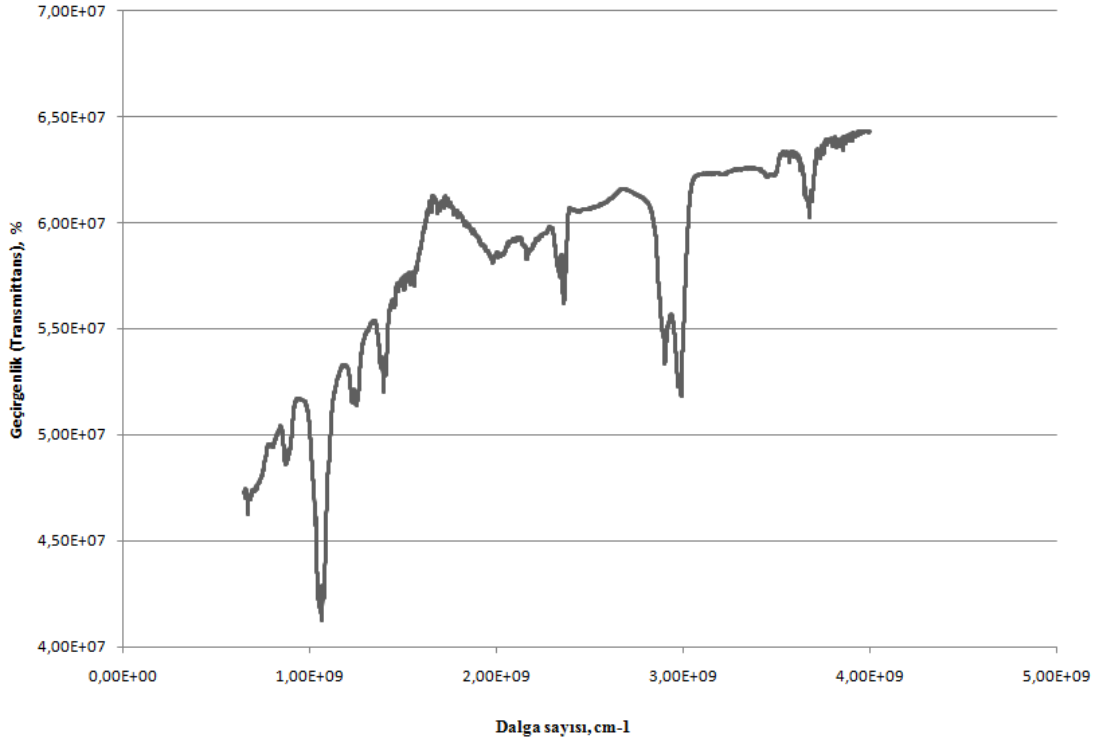
**Şekil 4.25.** 550 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spektrumu



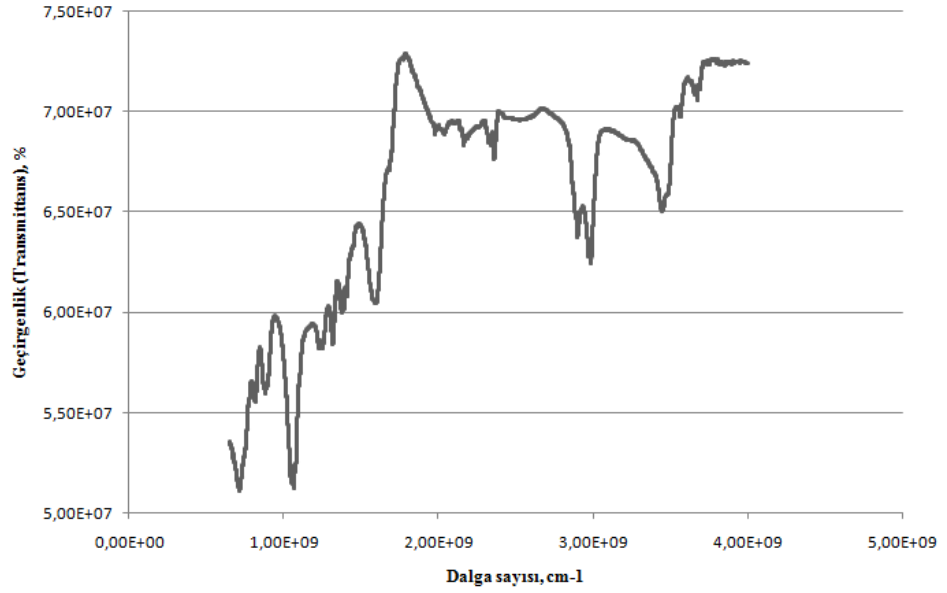
Şekil 4.26. 650 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu



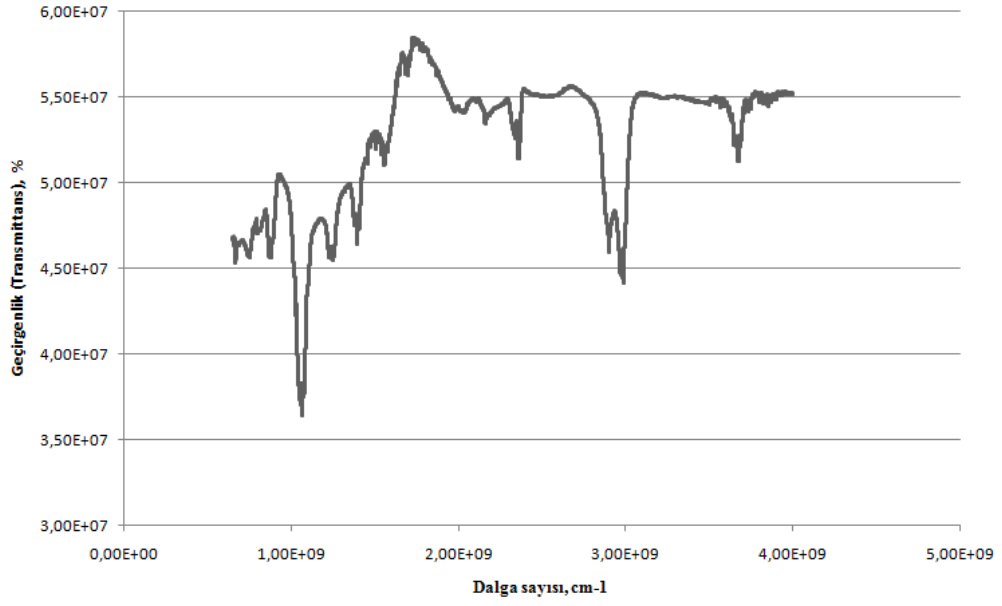
Şekil 4.27. 750 °C, 1/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu



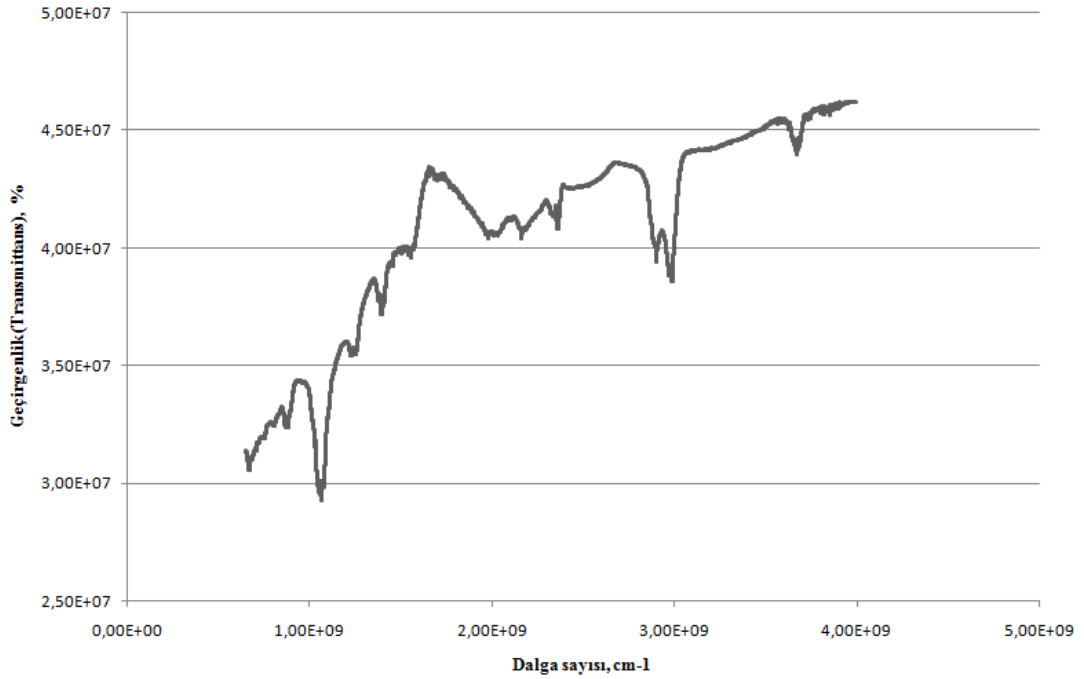
Şekil 4.28. 750 °C, 0,5/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spektrumu



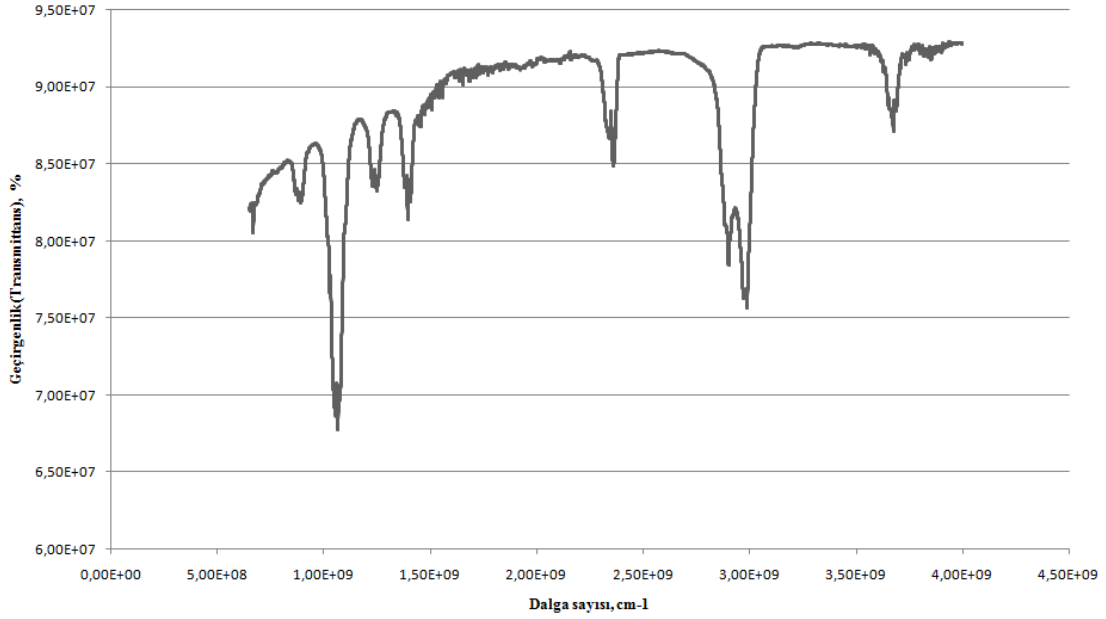
Şekil 4.29. 450 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spektrumu



Şekil 4.30. 550 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu



Şekil 4.31. 650 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu



**Şekil 4.32.** 750 °C, 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon FTIR spekturumu

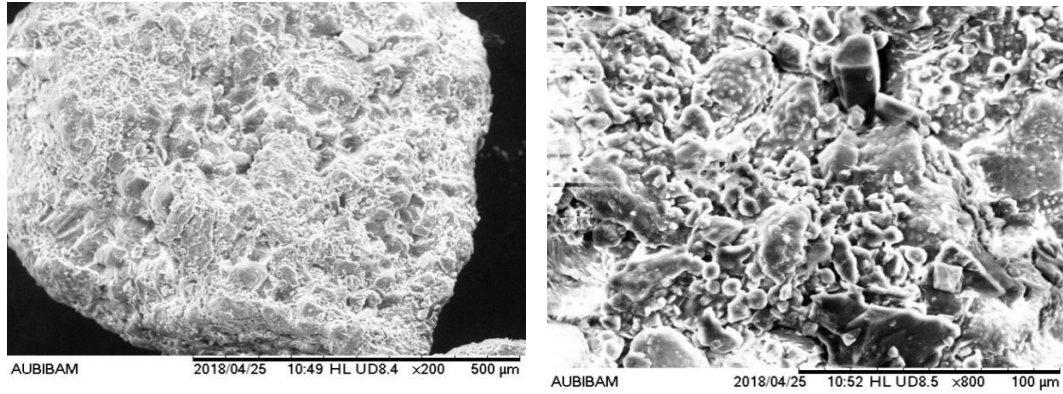
Kullanılan kimyasalların ve karbonizasyon sıcaklığının hammaddenin yapısında gerçekleştirdiği değişimleri gözlemek amacıyla, farklı doyurma oranlarında ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında FTIR spektrumları alınmıştır. Tablo 4.24`den ve şekillerden de görüleceği gibi tüm spektrumlarda; 2900-2990  $\text{cm}^{-1}$  de asimetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1070  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler ise şiddetli C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Adsorbanlara ait bir diğer karakteristik titreşim bandı -OH adsorpsiyon pikleri 3670  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. Artan sıcaklıkla parmak izi bölgesinde (650-1550 $\text{cm}^{-1}$ ) bulunan C-H ve C-C piklerin azaldığı görülmektedir. Bu durumun fonksiyonel gruplarda, belirgin bir farklılığa sebep olduğu ve adsorbanları değiştirdiği söylenebilir.

**Tablo 4.24.** Aktif karbonların fonksiyonel grupları

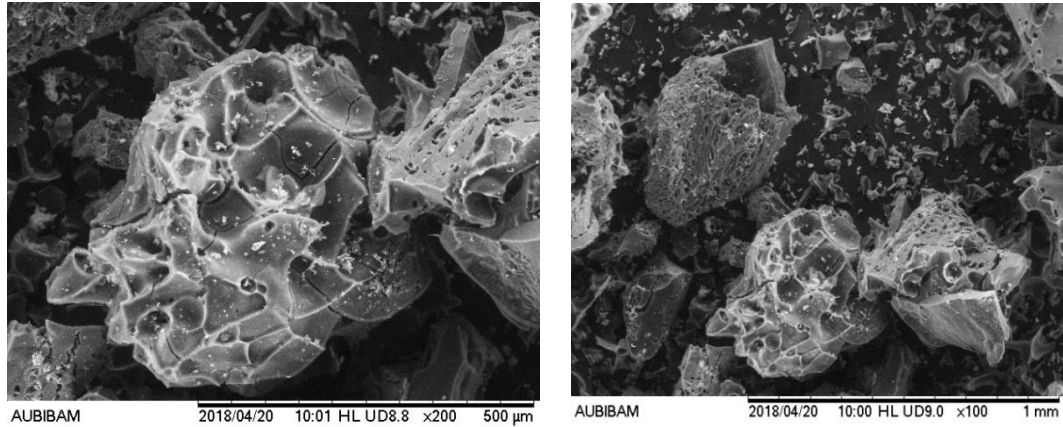
Dalga sayısı $\text{cm}^{-1}$	Fonksiyonel grup
3670-3690	OH hidroksil grup
2900-2990	C-H alifatikler
2350-2370	$\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{C}\equiv\text{N}$ üçlü bağ
1850-1650	$\text{C}=\text{O}$ karbonil grup
1650-1550	$\text{C}=\text{C}$ çift bağ gerilme
1050-1276	C-O alkoller

#### 4.2.1.4. Aktif karbonların SEM analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Aktif karbonların yüzeyinde gerçekleşen değişimleri gözlemlemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.33'de kızılılık çekirdeğinin, Şekil 4.34 – 4.45'de aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Üretilen aktif karbonlara ait SEM görüntüleri ile hammaddenin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında gerek kimyasalların gerekse ısıtma işleminin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler görülmektedir. Orijinal kızılılık çekirdeği örneğinin yüzeyi gözeneksiz ve düzensiz tabakalardan oluşan bir görünüm sergilerken, üretilen aktif karbonların yüzeyinde önemli miktarda oyuk ve/veya gözenek oluşumu görülmektedir. Artan sıcaklık ve eklenen kimyasal miktarının gözenek oluşumunu arttırdığı belirgin şekilde SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda gözenekler arası yapılar bozunmaya başlamış ve bazı gözeneklerin birleşmesi sonucu gözenek açıklıkları artmıştır. Ancak yüzey alanındaki ciddi artış göz önünde bulundurulacak olursa görüntülerdeki büyük oyukların etrafında ya da içinde çok sayıda mikro ve mezo gözenek bulunduğu tahmin edilmektedir.

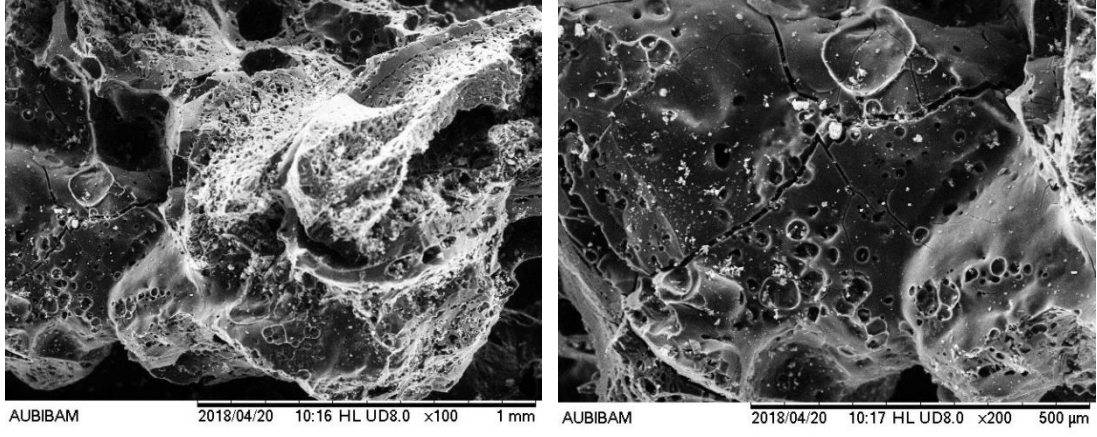


Şekil 4.33. Kızılılık çekirdeğinin morfolojik görüntüsü

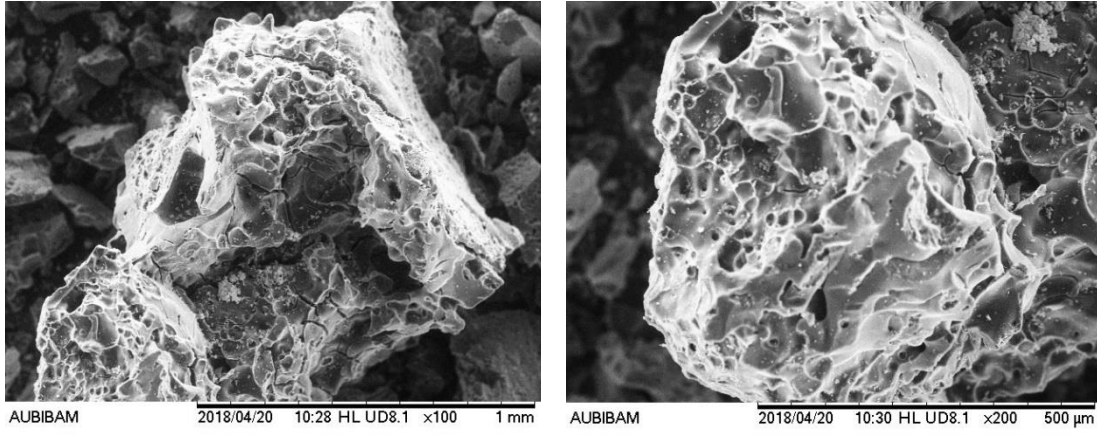


Şekil 4.34. 450 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü

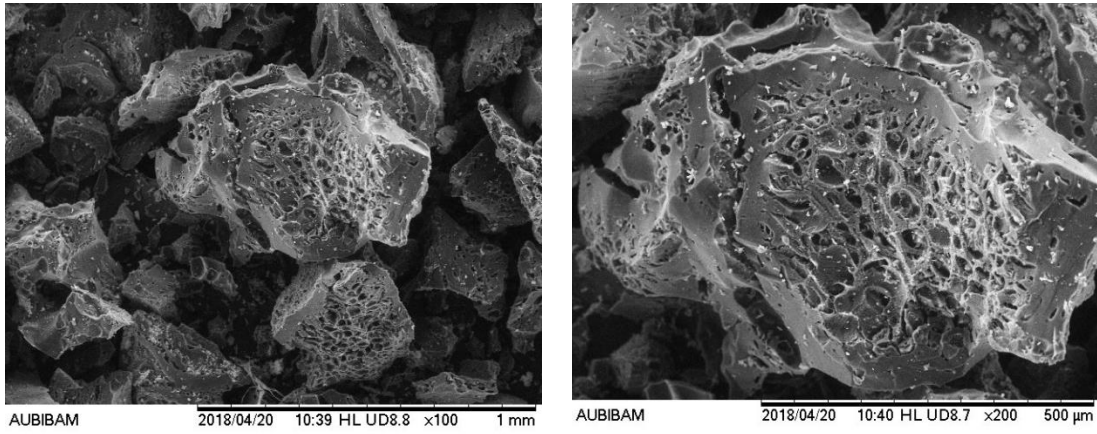




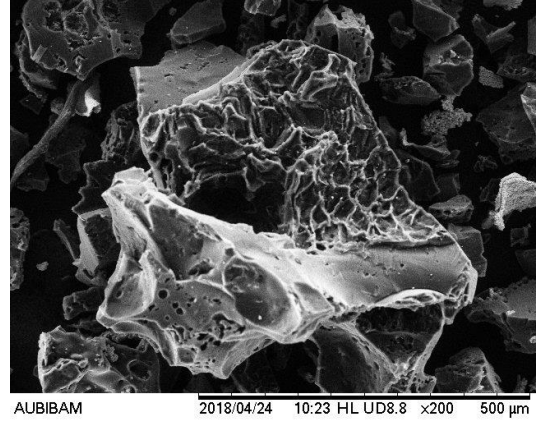
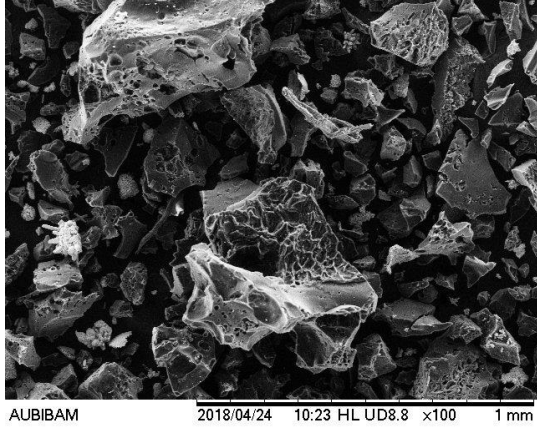
**Şekil 4.35.** 450 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



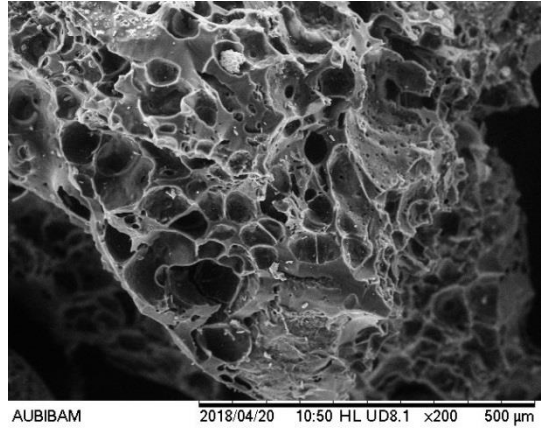
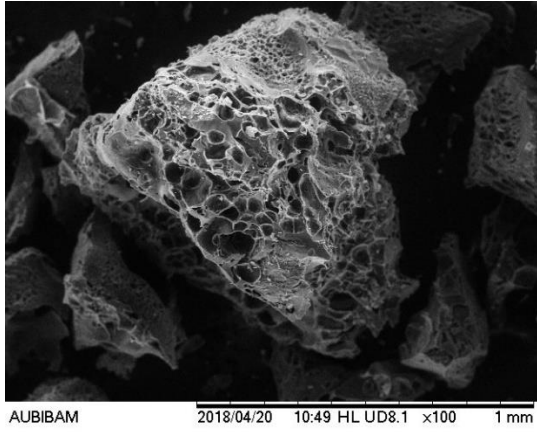
**Şekil 4.36.** 550 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



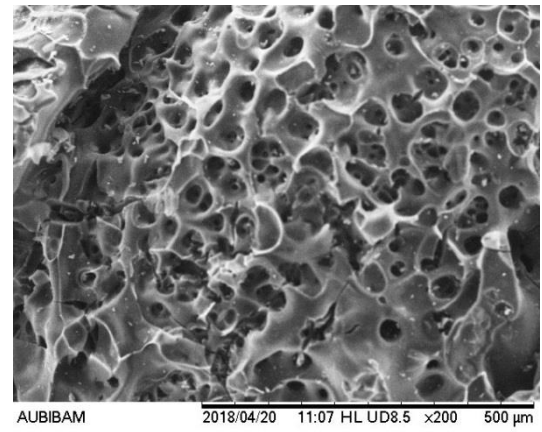
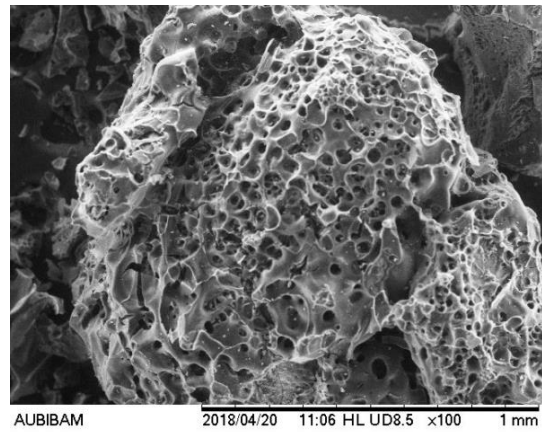
**Şekil 4.37.** 550 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



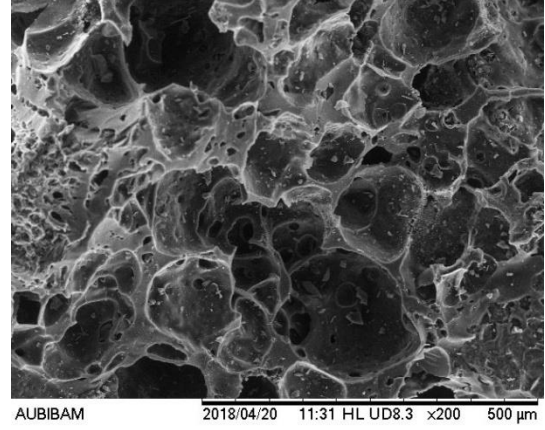
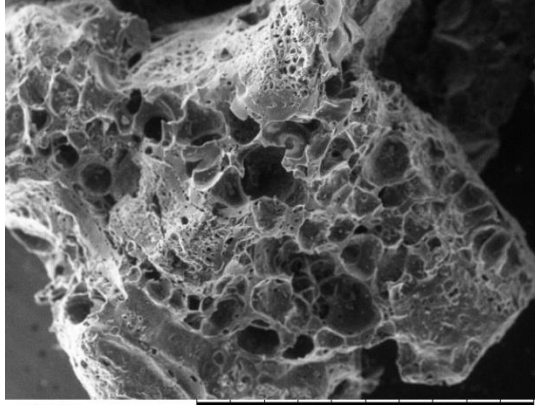
Şekil 4.38. 650 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



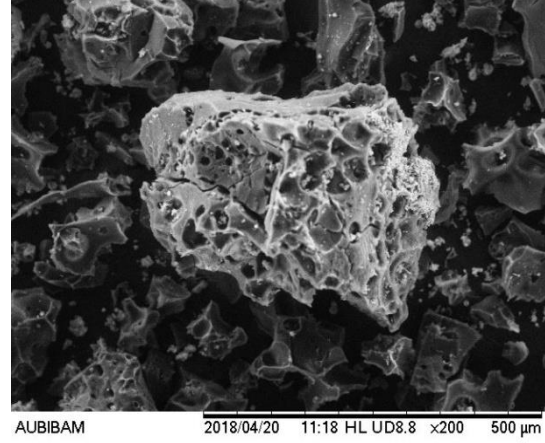
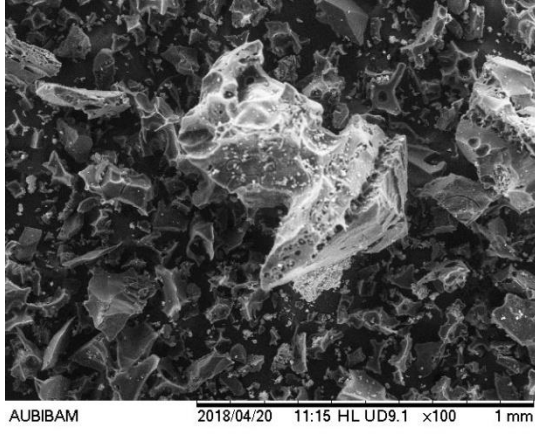
Şekil 4.39. 650 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



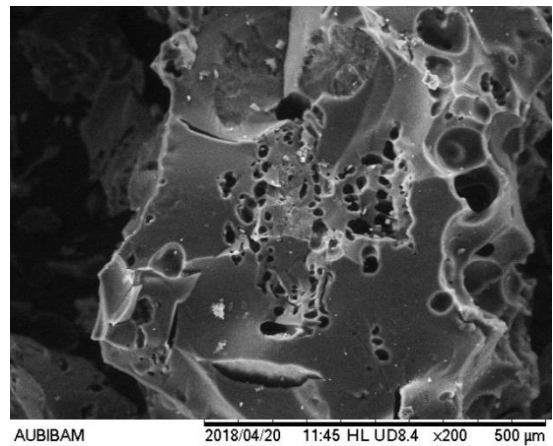
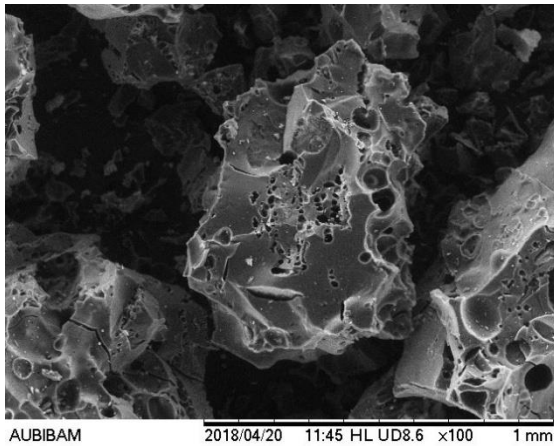
Şekil 4.40. 750 °C, 1/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



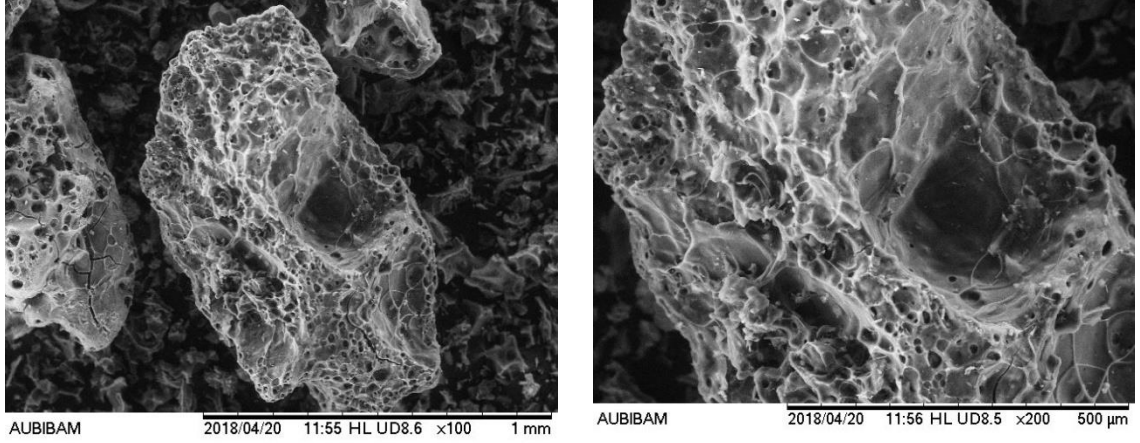
**Şekil 4.41.** 750 °C, 0,5/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



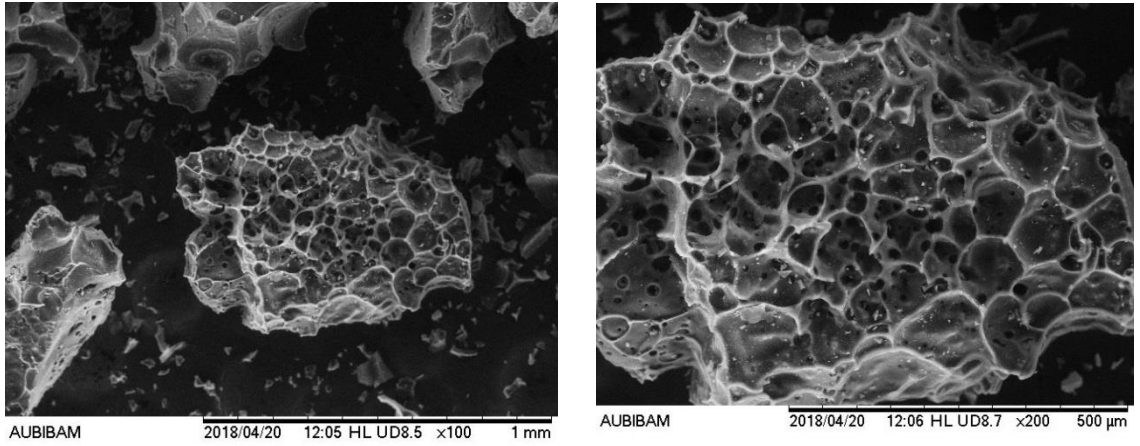
**Şekil 4.42.** 450 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



**Şekil 4.43.** 550 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



**Şekil 4.44.** 650 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü



**Şekil 4.45.** 750 °C, 2/1 doyurma oranında elde edilen aktif karbonun morfolojik görüntüsü

#### **4.2.2. Antibiyotik içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı**

Antibiyotik içeren atık suların arıtımı adsorpsiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada adsorban olarak ilk, kızılçık çekirdeğinden 550 °C`de ağırlıkça 1/1 çinko klorür emdirme oranlarında üretilen aktif karbon kullanılmıştır. Seçilen aktif karbon ile parametrik adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En iyi koşulların belirlenmesi ile tüm aktif karbonların performansları karşılaştırılmıştır.

##### **4.2.2.1. pH etkisi**

Çözeltinin iyonik gücü ve pH'ı adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerler arasındadır. Özellikle organik zayıf elektrolitlerin adsorpsiyon mekanizmasında pH anahtar rol almaktadır. Organik zayıf elektrolitlerin ve karbon malzemeler üzerindeki

polielektrolitlerin adsorpsiyon süreci pH'a çok bağlıdır. Çözelti pH'ı, karbon yüzey yükünü ve elektrolitin protonlarına ayrışmasını belirleyerek adsorban ve adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimleri kontrol etmektedir. Çözelti pH'ı  $pH_{PZC}$  veya  $pH_{IEP}$ 'dan daha düşük ise toplam ya da dış yük genelde pozitif, çözelti pH'ı daha büyük ise negatif olur. Ek olarak, çözelti pH'ı elektrolitin  $pK_a$ 'sına göre iyonlaşma veya ayrışmayıda kontrol eder. Örneğin, asidik elektrolitler  $pH > pK_a$  koşullarında ayrışır. Bu nedenlerle, çözelti pH'ı adsorpsiyon sürecinde büyük etkiye sahip bir faktördür [122]. 550°C'de ağırlıkça 1/1 emdirme oranında üretilen aktif karbon (0,10 g.) ile yapılan parametrik adsorpsiyon çalışmasında pH'ın etkisini belirlemek için başlangıç pH'ı 3, 5 ve 7 olarak ayarlanmış ve 50 mg/L derişimde hazırlanan amoksisilin, tetrasiklin ve kloramfenikol çözeltilerinden 30 mL alınarak çoklu magnetik karıştırıcıda 90 dk. adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.25 'de görülmektedir. Şekil 4.48'den de görüldüğü gibi 90 dk. sonunda amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için en yüksek sırasıyla %90,84, %95,81 ve %54,52 giderimleri elde edilmiştir.

Amoksisilinin pH 5'de aktif karbon tarafından daha fazla miktarda tutulduğu görülmüş (13,63 mg/g) ve yüksek giderim verimi (%90,84) elde edilmiştir. Amoksisilin içeren atıksu sentetik olarak hazırlandığında pH'ın 5,2 olduğu görülmüştür. Hem hazırlanan çözeltinin orijinal pH'nın 5,2 olması hemde pH 5'de yapılan deneylerde yüksek giderim elde edilmesi sebebi ile bundan sonra ki amoksisilin deneyleri pH 5,2 'de devam ettirilmiştir. Literatürde de amoksisilin için benzer aralıklarda benzer pH etkileri gözlenmektedir. Putra ve arkadaşları [123] çalışmalarında ticari aktif karbon ile amoksisilin giderimi üzerinde pH etkisinin pH 2-7 seviyelerini test etmişlerdir. Amoksisilin giderimi için maksimum adsorpsiyon verimini adsorban  $pH_{PZC}$ 'si civarında (pH 4.9) rapor etmişlerdir.

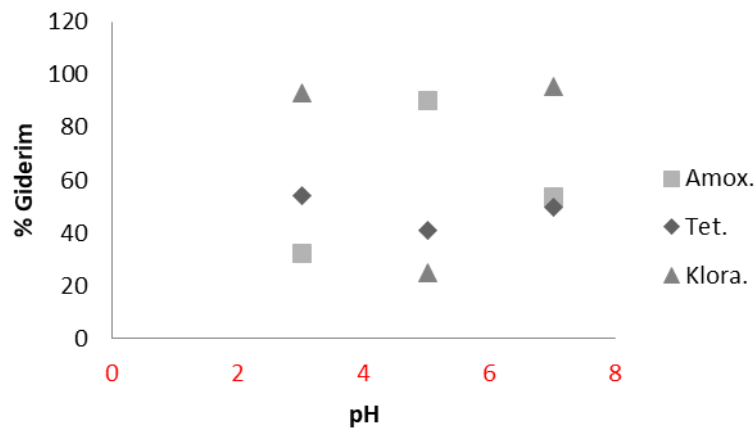
Kloramfenikol için pH 5 koşullarında en düşük giderim verimi kaydedilmiştir. Ancak daha yüksek giderim verimi sağlamak ve tutulan kloramfenikol miktarını arttırmak için Şekil 4.8'den görüldüğü gibi, pH 7 ve pH 3 değerlerinin uygun olduğu söylenebilir. Kloramfenikol ile hazırlanan çözeltinin orijinal pH'ı 6,8 olarak belirlenmiş ve Kloramfenikol deneylerinin kendi pH'ına yakın pH olan 7'de sürdürülmesinin hem ek kimyasal ilavesini engellemek hem de yüksek verime ulaşmak için uygun olacağına karar verilmiştir. Zhao ve arkadaşları [124] kloramfenikol'un adsorpsiyon mekanizmasını incelediği çalışmalarında, pH'ın adsorpsiyona etkisini pH 1, 3, 5, 7, 9 ve 11 değerlerinde incelemiş ve nötral pH'da deneylerine devam etmişlerdir. Ayrıca, kloramfenikol

molekölü pH <2 veya pH> 8'de hidrolize olduğu bilindiğinden, pH 2 ila pH 8 sınırları arasında bir değerin bu sebeplede daha uygun olacağı belirtilmektedir [125].

Tetrasiklin için Şekil 4.48'de görüldüğü gibi pH 3 ve 7 'de elde edilen verimler arasında çok büyük farklar gözlenmemiştir. Bu sebep ile minimum kimyasal tüketimi düşünülerek tetrasiklin deneyleri 5,7 olan orjinal pH değerinde sürdürülmüştür. Jinyan ve arkadaşları çalışmaların da [126], tetrasiklin için farklı arıtım yöntemlerinde başlangıç pH'ı etkisini incelemişler ve adsorpsiyon için 2.5–6.5 pH aralığındaki hemen hemen tüm giderim verimlerinin 30 dakika sonunda %90'a ulaştığını rapor etmişlerdir. Tetrasiklin molekülü pH değerine bağlı olarak 3 formda bulunabilir. pH < pH 3,3 ise pozitif yüklü; 3,3 < pH veya pH < 7,7 ise dipolar (zwitter) iyon formunda ve pH > 7,7 ise negatif yüklü olarak bulunur [127]. Ayrıca tetrasiklin için dipolar iyon formunda çalışmanın, yüklü yüzey fonksiyonel gruplar ile yüzey kompleksleşmesini minimize etmek içinde uygun olacağı düşünülmüştür.

**Tablo 4. 25.** 50mg/L derişimde farklı grup antibiyotik içeren atık su arıtımına başlangıç pH etkisi

	% Giderim			q <sub>e</sub> (mg/g)		
	pH:3	pH:5	pH:7	pH:3	pH:5	pH:7
<b>Amoksisilin</b>	37,73	90,84	54,14	5,66	13,63	8,12
<b>Kloramfenikol</b>	93,34	25,37	95,81	14,00	3,81	14,37
<b>Tetrasiklin</b>	54,52	41,22	50,33	8,18	6,18	7,55



**Şekil 4.46.** Arıtım verimine başlangıç pH etkisi

#### 4.2.2.2. Aktif karbon miktarının etkisi

Her bir antibiyotik için belirlenen en uygun pH değerlerinde adsorban miktarının (0,05g., 0,15g., 0,20g.) etkisini incelemek amacıyla deneyler yürütülmüştür. Deneyler sonucu elde edilen değerler Tablo 4.26`da ve Şekil 4.49`da verilmiştir.

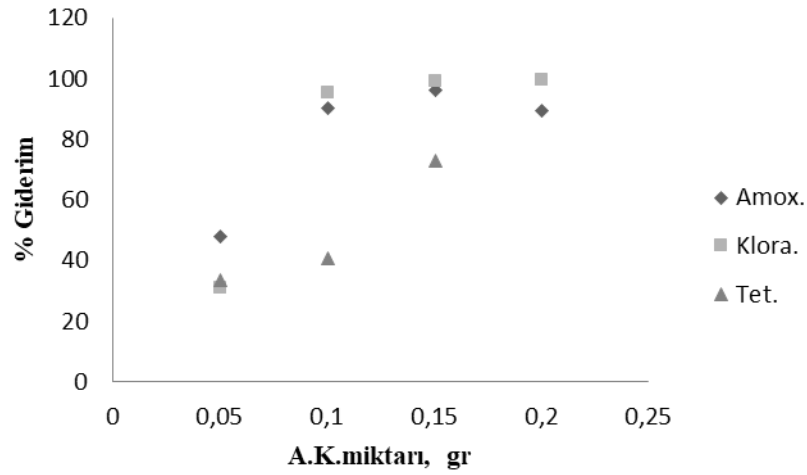
**Tablo 4.26.** 20°C`de 50mg/L derişimde antibiyotik içeren atık su arıtımına aktif karbon miktarının etkisi (550°C ve 1/1 emdirme oranı)

Antibiyotik tipi	pH	% Giderim			q <sub>e</sub> (mg/g)		
		Aktif karbon miktarı (gr.)			Aktif karbon miktarı (gr.)		
		0,05	0,15	0,20	0,05	0,15	0,20
Amoksisilin	5,2	48,48	96,54	89,79	14,54	9,65	6,73
Kloramfenikol	7	31,50	99,72	99,91	9,45	9,97	7,49
Tetrasiklin	5,7	33,92	73,44	78,69	10,18	7,34	5,90

Şekil 4.49`dan da görüleceği gibi artan aktif karbon miktarı ile % giderim veriminde artma elde edilmiştir. Birim aktif karbon başına tutulan birim madde olan q<sub>e</sub> değerleri karşılaştırıldığında ise amoksisilin ve tetrasiklin için en yüksek q<sub>e</sub> değerleri daha küçük aktif karbon miktarı ile elde edilirken kloramfenikol için 0,05 g. 0,15 g. ve 0,20 g. adsorban arasında çok fark bulunmamaktadır. Can ve arkadaşları çalışmalarında [128], bentonit ile boya madde giderimini incelemiştir. Kullanılan boyar madde Lanasan Brilliant Blue`nun q<sub>e</sub>`ye karşı adsorban kütlesi grafiğe geçirilmiş ve önemli bir etki kaydedilmemiştir. Adsorban miktarının artmasıyla 1 g. adsorban üzerinde tutulan adsorbat miktarında azalma olmaktadır. Adsorban miktarının artmasıyla gram adsorban başına tutulan adsorbat miktarındaki azalışı matematiksel ifade ile açıklamanın dışında, aşağıdaki iki durumla da açıklamak mümkündür:

(i) Sabit adsorbat konsantrasyonunda artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doyunluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşumuna yol açar.

(ii) Yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açar. Dolayısıyla adsorbanın kapasitesi düşer [129]. Yapılan deneylerde q<sub>e</sub> değerleri incelendiğinde, kullanılan aktif karbon örneklerinin henüz doyunluk seviyesine ulaşmadığı düşünülmektedir. Ancak, deneylerin devamında maksimum % giderim verimi, uygulama zamanı ve kaynak tasarrufu beraber düşünülerek 0,15 g. aktif karbon kullanılmıştır.



Şekil 4.47. Arıtma verimine aktif karbon miktarının etkisi

#### 4.2.2.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon mekanizmasını doğrudan etkilemesi nedeniyle önemli bir etkiye sahiptir. Adsorpsiyon entalpisine göre endotermik gerçekleşen süreçlerde sıcaklık artışı pozitif etkiye sahip iken ekzotermik gerçekleşen süreçlerde sıcaklık artışı negatif etkiye sahiptir. Bu çalışmada sıcaklık ile giderim verimi ve  $q_e$  değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için 30 °C , 40 °C ve 50 °C`de deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.26`de verilmektedir.

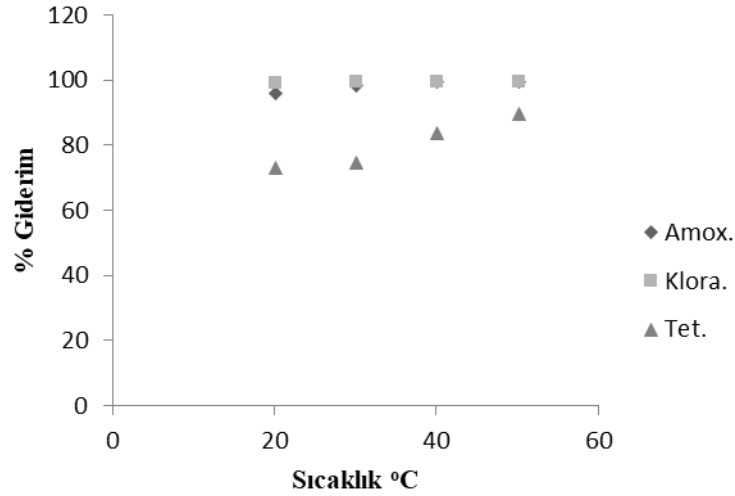
Tablo 4.27. 50mg/L derişimde antibiyotik içeren atık su arıtımına sıcaklık etkisi, 0,15g. aktif karbon (550°C ve 1/1 emdirme oranı)

Antibiyotik tipi	pH	% Giderim				$q_e$ (mg/g)			
		Sıcaklık		Sıcaklık		Sıcaklık		Sıcaklık	
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Amoksisilin	5,2	96,54	98,84	99,94	99,96	9,65	9,88	9,99	10,00
Kloramfenikol	7	99,72	99,86	99,93	99,94	9,97	9,99	9,99	9,99
Tetrasiklin	5,7	73,44	74,90	84,14	90,04	7,34	7,49	8,41	9,00

Sonuçlar incelendiğinde sıcaklık arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür. Amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla en yüksek %99,96, %99,94 ve %90,04 giderim değerleri elde edilmiştir. Bu artış amoksisilin ve kloramfenikol için çok belirgin olmamakla birlikte tetrasiklin için %15,5`lik belirgin bir artışla %74,9`dan 50 °C`de %90,04`e artmıştır. 50 °C`de sıcaklığa bağlı olarak gelişen bu artışın, sıcaklık ile zeta potansiyelinin artması sonucu, yüzeydeki aktif kısımlardaki potansiyelin değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. İlkün çalışmasında [85], aktif karbon ile



çevre kirletici bazı unsurların giderilmesini incelemiş ve sıcaklığa bağlı olarak gelişen adsorpsiyon kapasitesindeki artışı yüzey gruplarının zeta potansiyeli ile değişen davranımı veya endotermik gelişen difüzyon süreci ile ilgili olabileceğini söylemiştir. Tetrasiklin gideriminin sıcaklık artışı ile olan davranışı incelendiğinde, hem % giderimde hem de  $q_e$  değerinde kaydedilen bir artış bulunmaktadır. Şekil 4.50`de belirlenen artış eğilimi net olarak gözükmemektedir.



Şekil 4.48. Sıcaklığın arıtma verimine etkisi

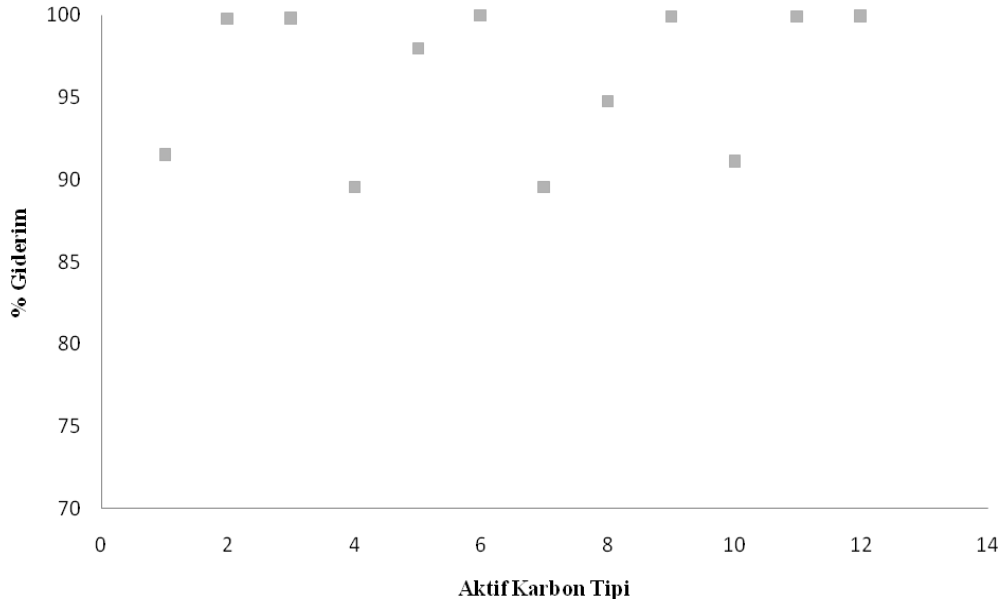
#### 4.2.3. Üretilen aktif karbon performanslarının karşılaştırılması

Yapılan çalışmada farklı doyurma oranı ve karbonizasyon sıcaklıklarında oniki tip aktif karbon üretilmiş ve BET yüzey alanı, mikro ve makro gözenek yapısına bakılarak 550°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 1/1 emdirme oranında üretilen aktif karbon ile adsorpsiyon deneylerinin sürdürülmesine karar verilmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen pH, sıcaklık, kirletici başlangıç derişimi ve aktif karbon miktarı gibi parametreler 550°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 1/1 emdirme oranında üretilen aktif karbon ile çalışılmış ve en yüksek arıtım verimini sağlayan şartlar belirlenmiştir. Adsorpsiyon yöntemi parametrik olarak tamamlandıktan sonra 0,15 g. adsorban miktarı ve amoksisilin, kloramfenikol, tetrasiklin için sırasıyla 5,2, 7 ve 5,7 başlangıç pH değerlerinde, üretilen diğer adsorbanlar ile deneyler sürdürülmüştür ve performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.28`de verilmiştir. Tüm antibiyotikler için adsorban performansları değerlendirildiğinde ağırlıkça yüksek oranla

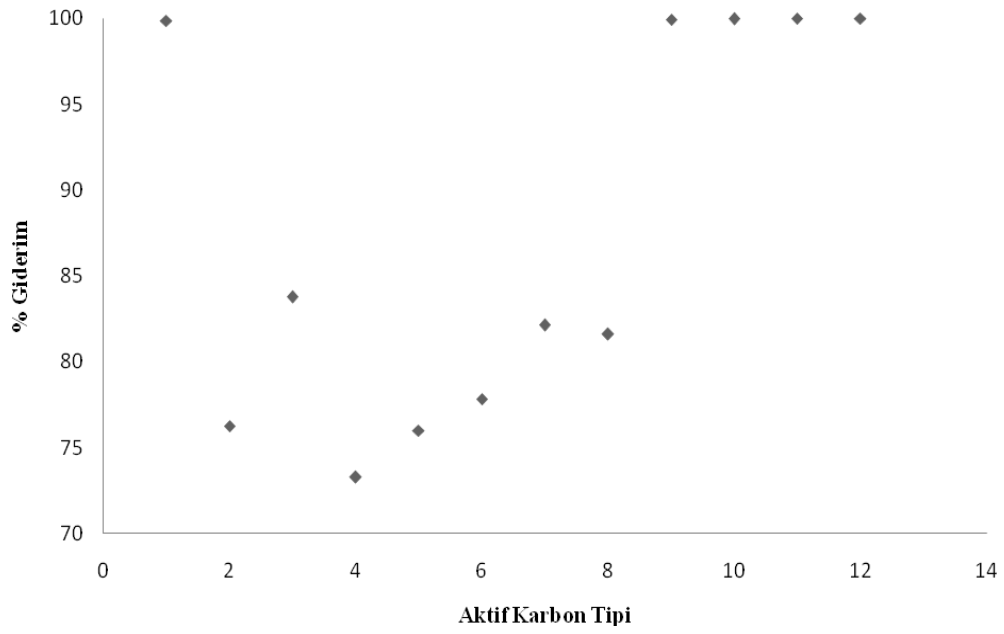
çinko klorür kullanılarak üretilen aktif karbonların giderim performanslarının oldukça yüksek olduğu Şekil 4.49-4.51`de görülmektedir. Biyokütlenin kimyasal aktivasyonu sırasında çinko klorür tarafından doldurulan alanlar, karbonizasyon sırasında buharlaşmakta ve aktif karbonun yüzeyinde boşlukların oluşumuna neden olmaktadır. Bu adsorbanların yüksek yüzey alanına sahip olması sebebi ile yüksek giderim verimi kaydedildiği düşünülmektedir. 450 °C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 0,5/1, 1/1 ve 2/1 doyurma oranlarında üretilen aktif karbonların giderim verimleri karşılaştırıldığında en etkili artış tetrasiklinde görülmüş ve giderim verimi %76,23`den %99,93`e yükselmiştir. Amoksisilin ve kloramfenikol için ise sırasıyla giderim verimi %91,46`dan %99,78`e ve %88,81`den %99,90`a yükselmiştir. 550 C<sup>0</sup> karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 0,5/1, 1/1 ve 2/1 doyurma oranlarında üretilen aktif karbonların giderim verimleri karşılaştırıldığında da en yüksek artış yine tetrasiklinde görülmüş giderim verimi %73,29`dan %99,97`e yükselmiştir. Amoksisilin ve kloramfenikol için ise sırasıyla yüzde giderim verimi %89,55`dan %99,99`e ve %79,81`den %99,93`a yükselmiştir. 650 °C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 0,5/1, 1/1 ve 2/1 doyurma oranlarında üretilen aktif karbonların giderim verimleri karşılaştırıldığında da büyük bir artış tetrasiklinde görülmüş ve giderim verimi %77,85`den %99,98`e yükselmiştir. Amoksisilin ve kloramfenikol için ise sırasıyla giderim verimi %89,54`dan %99,92`ye ve %89,22`den %99,63`a yükselmiştir. 750<sup>0</sup>C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 0,5/1, 1/1 ve 2/1 doyurma oranlarında üretilen aktif karbonların giderim verimleri karşılaştırıldığında tetrasiklin için giderim verimi %81,60`den %99,97`e yükselmiştir. Amoksisilin ve kloramfenikol için ise sırasıyla giderim verimi %91,07`dan %99,89`ye ve %97,19`dan %99,46`a yükselmiştir. En yüksek yüzde giderim verimi Tablo 4.28`de görüldüğü gibi, 550 °C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbon ile sağlanmıştır. Üretilen aktif karbonlar örnekleri arasında en yüksek yüzey alanı 1404,40m<sup>2</sup>/g ve toplam gözenek hacmine 0,9167 cm<sup>3</sup>/g sahip olduğu için, en iyi giderim veriminin üretilen bu aktif karbon (550°C ve 2/1 doyurma oranı) ile elde edildiği düşünülmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde yüksek sıcaklıklarda, doyurma oranlarının giderim verimleri üzerindeki etkisinin azaldığı görülmektedir.

**Tablo 4. 28.** Aktif karbon giderim performanslarının karşılaştırılması

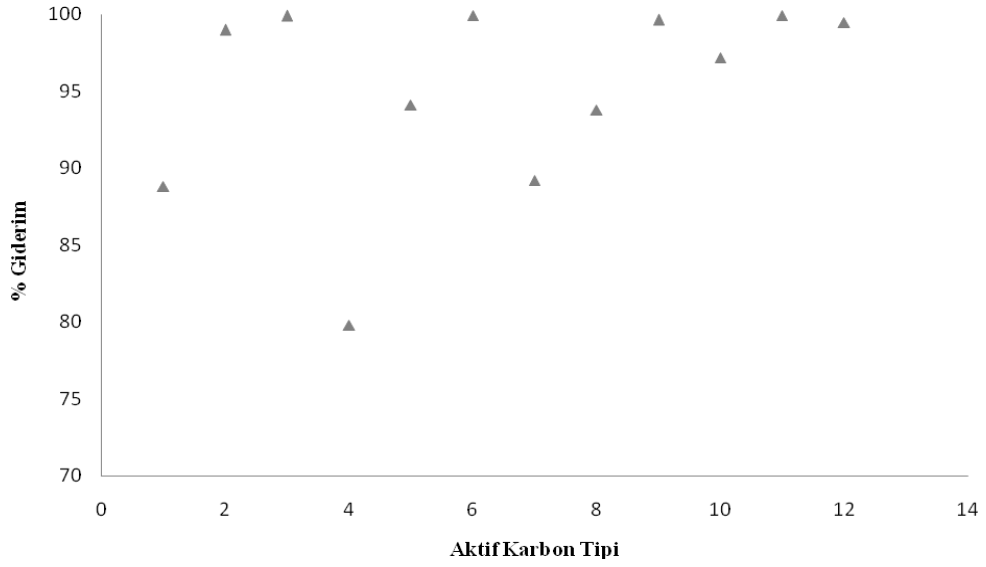
	Sıcaklık °C	Emdirme Oranı (g. ZnCl <sub>2</sub> / g. kızılçık çekirdeği)	% Giderim					
			Amoksisilin		Kloramfenikol		Tetrasiklin	
			20°C	50 °C	20°C	50 °C	20°C	50 °C
1	450	0,5/1	91,46	99,97	88,81	97,42	76,27	53,39
2	450	1/1	99,82	99,97	98,99	99,49	99,86	99,94
3	450	2/1	99,78	99,97	99,90	99,61	99,93	99,88
4	550	0,5/1	89,55	99,97	79,81	98,61	73,29	45,23
5	550	1/1	96,54	99,96	99,71	99,94	73,44	90,04
6	550	2/1	99,99	99,99	99,93	99,96	99,98	99,90
7	650	0,5/1	89,54	99,97	89,22	99,38	77,85	59,54
8	650	1/1	94,80	99,97	93,79	99,96	75,99	70,43
9	650	2/1	99,92	99,97	99,63	98,95	99,98	99,92
10	750	0,5/1	91,07	99,98	97,19	99,95	81,60	76,61
11	750	1/1	99,93	99,97	99,93	99,98	82,12	99,92
12	750	2/1	99,89	99,95	99,46	99,61	99,97	99,95



**Şekil 4.49.** Farklı aktif karbonların 20C<sup>0</sup>'de amoksisilin giderim performansı



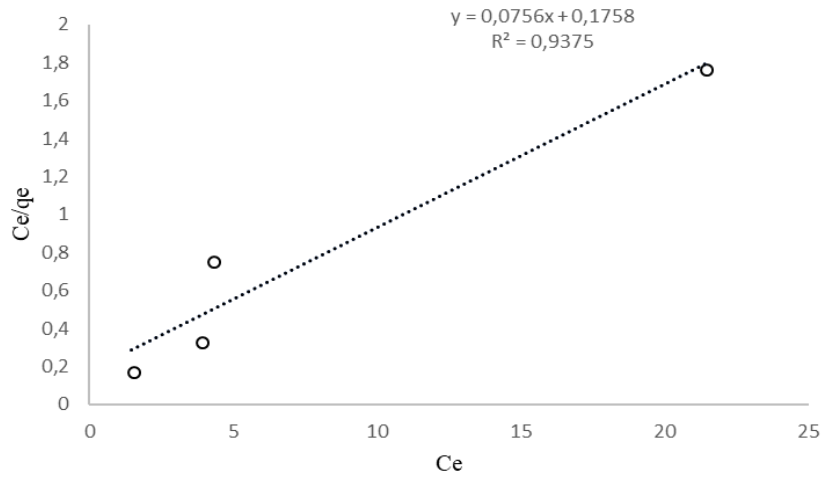
**Şekil 4.50.** Farklı aktif karbonların 20C<sup>0</sup>'de tetrasiklin giderim performansı



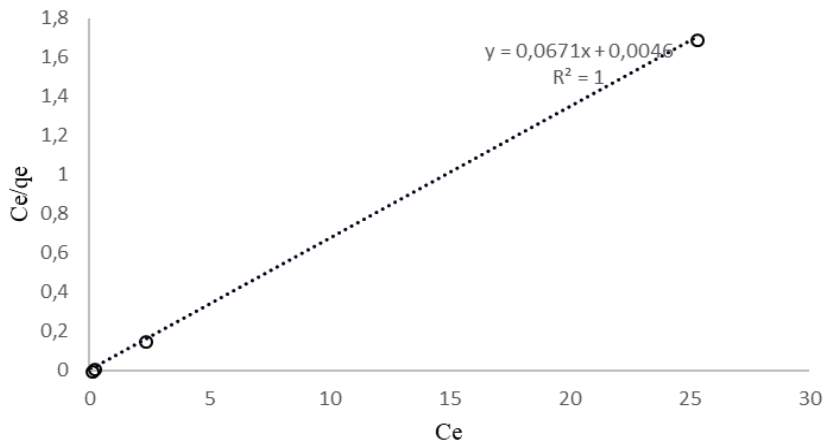
**Şekil 4.51.** Farklı aktif karbonların 20C<sup>0</sup>'de kloramfenikol giderim performansı

#### 4.2.4. Adsorpsiyon izotermi

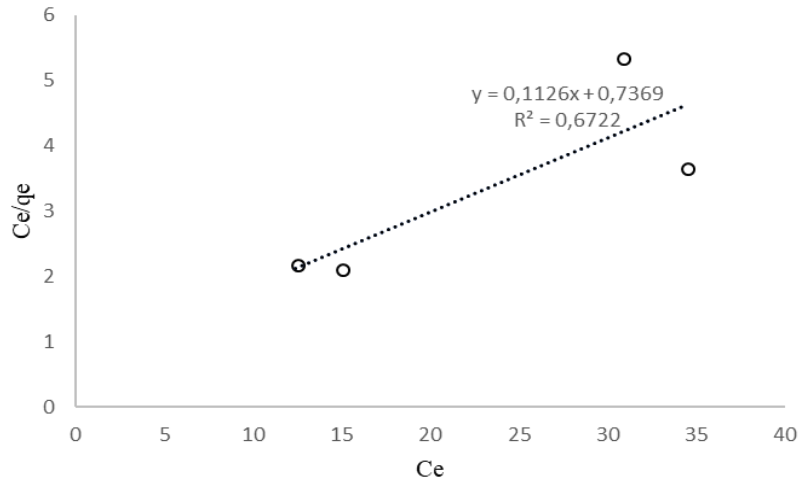
Adsorpsiyon izotermi, adsorban ve adsorbat arasında gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için kullanılmaktadır. 550 °C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbonun farklı miktarlarda eklenerek (0,05 g., 0,10 g., 0,15 g. ve 0,20 g.) 20 °C'de ve 50 mg/L derişimde amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin giderimi için yapılan deneylerin sonuçları ile adsorpsiyon izoterm eğrilerine uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Şekil 4.54- 4.56'da görüldüğü üzere deneylerin Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



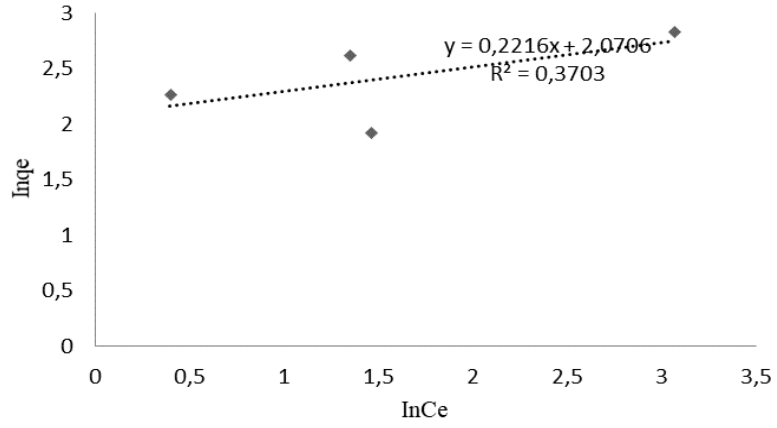
Şekil 4.52. Amoksisilin için Langmuir izoterm modeli



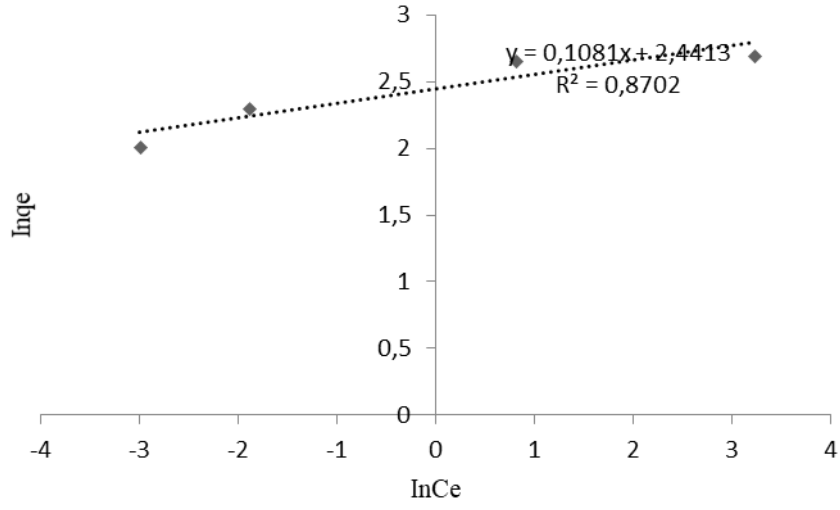
Şekil 4.53. Kloramfenikol için Langmuir izoterm modeli



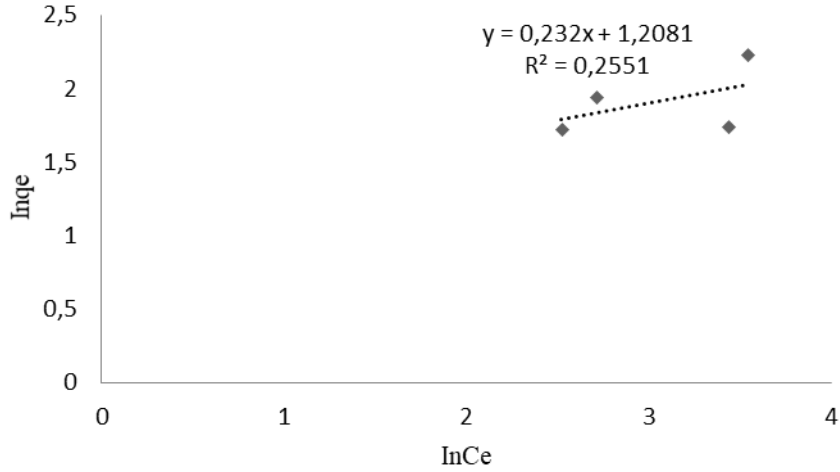
Şekil 4.54. Tetrasiklin için Langmuir izoterm modeli



Şekil 4.55. Amoksisilin için Freundlich izoterm modeli



Şekil 4.56. Kloramfenikol için Freundlich izoterm modeli



Şekil 4.57. Tetrasiklin için Freundlich izoterm modeli

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştıkça moleküller arası etkileşim kuvvetleri zayıfladığından, adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında

maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur. Langmuir izotermi çözünen ve adsorban arasında güçlü spesifik bir etkileşim olduğunda uygulanabilmektedir. İyon değiştirme ve afinite türü adsorpsiyonlar genellikle Langmuir izotermi izlemektedir. Bu izoterm adsorpsiyon bölgelerinin çözünen molekülleri ile doyurulmasını öngörmektedir, tek tabaka oluşumunu göstermektedir [130,131]. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyumlu olan deney sonuçları için Langmuir izoterm değerleri hesaplanmıştır. Bu veriler Tablo 4.28`da verilmiştir.

**Tablo 4.29.** Langmuir izoterm sabitleri

Langmuir izoterm Sabitleri	Amoksisilin	Kloramfenikol	Tetrasiklin
$Q_m$ (mg/g)	13,20	14,89	8,93
$K_a$ (L/mg)	0,43	14,46	12,05
$R^2$	0,937	1	0,672

#### 4.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin değerlendirilmesi

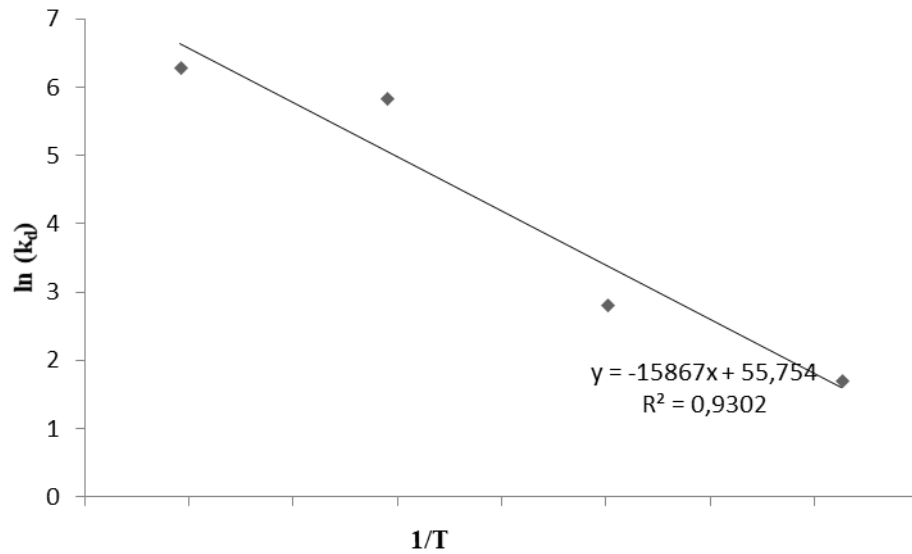
Van't Hoff denklemi, denge sabitinin sıcaklık ile bağı hakkında bilgi sağlar.  $1/T$  değerlerine karşı  $\ln k_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen eğim  $\Delta H^\circ/R$  `ye, kesim noktası ise  $\Delta S^\circ/R$  `ye karşılık gelmektedir. Endotermik gerçekleşen reaksiyonlarda eğimin işareti negatif ve ekzotermik gerçekleşen reaksiyonlarda eğimin işareti pozitif olmaktadır [132]. Farklı grup antibiyotiklerle adsorpsiyon giderimi çalışılan 550 °C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 doyurma oranında üretilen aktif karbonu için,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  termodinamik parametreleri Van` t Hoff denkleminde yararlanarak hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 4.30`da, çizilen grafikler Şekil 4.60- 4.62`de verilmiştir. 550 °C`de ağırlıkça 1/1 çinko klorür emdirme oranlarında üretilen aktif karbon örneği kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde sırası ile amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin giderimi için hesaplanan  $\Delta H^\circ$  değerleri 131,918 kJ/mol, 41,75 kJ/mol ve 32,23 kJ/mol `dur.  $\Delta H^\circ$  değerleri pozitif olduğu için adsorpsiyonunun çalışılan antibiyotik numuneleri için endotermik karaktere sahip olduğu görülmektedir. Tablo 4.30`da verilen, amoksisilin ve kloramfenikol atibiyotikleri için serbest enerji değişimlerinin  $\Delta G^\circ$ ; 293K, 303K, 313K ve 323 K`de negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir [133]. Tetrasiklin antibiyotiği için 313 K ve 323 K sıcaklıklarında serbest enerji değişimlerinin  $\Delta G^\circ$  negatif değerlerde olduğu görülmekte ve bu yüzden tetrasiklin antibiyotiği için yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmekte olduğu söylenebilir. Tablo



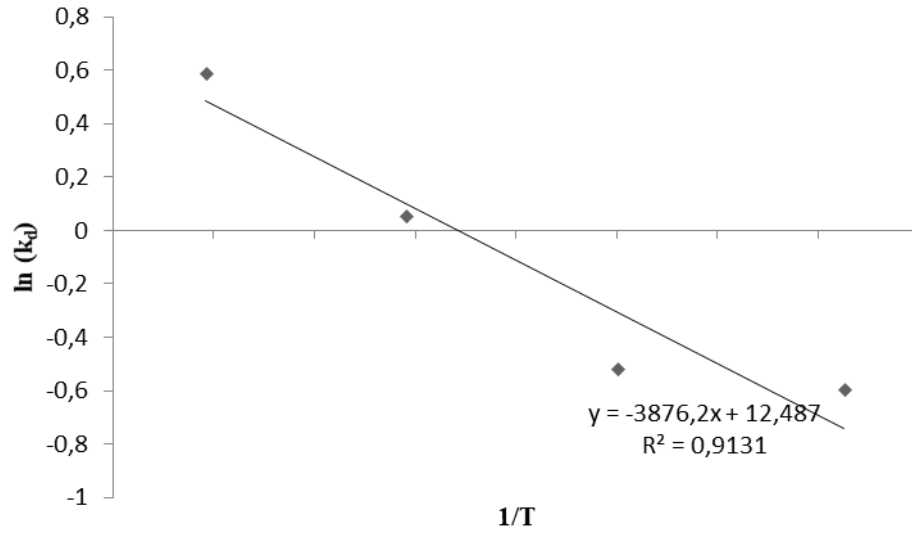
4.30`da  $\Delta S^\circ$  değerleri amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin giderimi için sırası ile 0,464 kJ/molK, 0,104 kJ/molK ve 0,179 kJ/molK olarak hesaplanmıştır. Tüm  $\Delta S^\circ$  değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Pozitif entropi işareti düzensizliğin arttığını ve yapısal bozulmaları işaret edebilir [134].  $\Delta H^\circ$ 'nın pozitif değerin büyüklüğü, adsorban ile adsorplanan iyon arasındaki güçlü bağın şiddetini göstermektedir [85]. Adsorpsiyon ısısının büyüklüğünden, gerçekleşen adsorpsiyonun türü anlaşılmaktadır. Amoksisilin molekülleri ile 550<sup>0</sup>C`de ağırlıkça 1/1 ınko klorür emdirme oranlarında üretilen aktif karbonun yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağın oluştuğu kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. [83] 550<sup>0</sup>C`de ağırlıkça 1/1 ınko klorür emdirme oranlarında üretilen aktif karbon yüzeyi ile kloramfenikol ve tetrasiklin molekülleri arasında ise zayıf olan Van der Waals ekim kuvvetlerinin etkin olduğu ve adsorpsiyonun başlıca fiziksel yolla ilerlediği söylenebilir [82].

**Tablo 4.30.** 550<sup>0</sup>C`de 1/1 emdirme oranında üretilen 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim antibiyotik adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

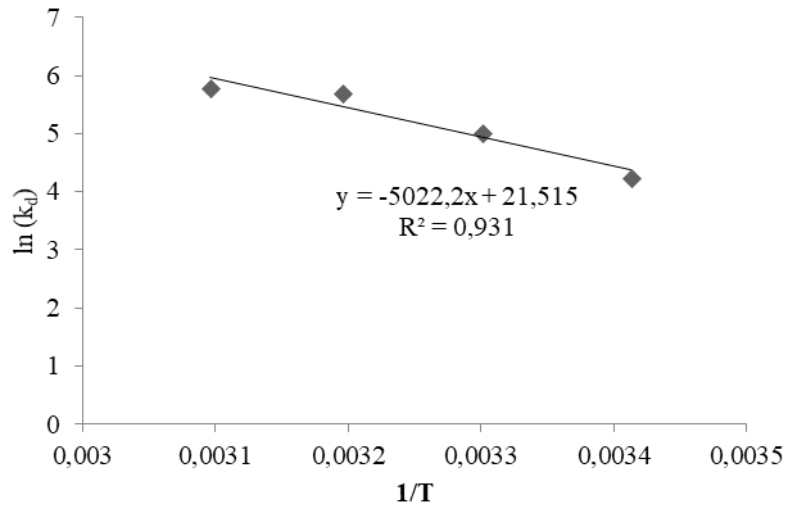
Termodinamik parametreler	$\Delta H^\circ$ Kj/mol	$\Delta S^\circ$ Kj/molK	$R^2$	$\Delta G^\circ$ Kj/mol			
				293 K	303 K	313 K	323 K
				<b>Amox.pH:5</b>	131,92	0,464	0,93
<b>Tet.pH:5,7</b>	32,23	0,104	0,91	1,824	0,786	-0,2514	-1,289
<b>Klora.pH:7</b>	41,75	0,179	0,93	-10,646	-12,434	-14,222	-16,011



**şekil 4.58.** Amoksisilin için  $\ln(k_d)/ 1/T$  grafiği



Şekil 4.59. Tetrasiklin için  $\ln(k_d)/ 1/T$  grafiği



Şekil 4.60. Kloramfenikol için  $\ln(k_d)/ 1/T$  grafiği

Termodinamik parametreler diğer üretilen adsorban örnekleri için de hesaplanmış ve sırasıyla amoksisilin, tetrasiklin ve kloramfenikol için Tablo 4.31, Tablo 4.32 ve Tablo 4.33`de verilmiştir.

Amoksisilin antibiyotiği için farklı aktif karbon örnekleri ile adsorpsiyonun entalpi değerleri incelendiğinde tüm adsorbanlar için reaksiyonun endotermik gerçekteğiği görölmektedir. Tablo 4.31 değerlendirildiğinde, düşük entalpi değerlerinde daha yüksek amoksisilin giderimi sağlanmıştır. Yüksek  $\Delta H^0$  değerlerine sahip ağırlıkça 0,5/1 emdirme oranlarında 450°C ve 550°C karbonizasyon sıcaklıklarında, 650°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 1/1 emdirme oranında, 750°C karbonizasyon sıcaklığında ağırlıkça 0,5/1 emdirme oranında üretilen aktif karbon örnekleri ile düşük  $\Delta H^0$  değerlerine sahip ağırlıkça 1/1 emdirme oranında 450°C ve 750°C karbonizasyon sıcaklığında; ağırlıkça 2/1 emdirme oranında 450°C, 550°C, 650°C ve 750°C karbonizasyon sıcaklığında, aktif karbon örnekleri karşılaştırıldığında sırası ile giderim verimleri %91,46, %89,55, %94,80, %89,54, %91,07 ve %99,82, %99,93, %99,78, %99,99, %99,92, %99,89`dir. Düşük  $\Delta H^0$  değerlerine sahip adsorpsiyon denyleri ile daha yüksek amoksisilin giderimi sağlandığı net bir şekilde gözökmektedir. Pozitif  $\Delta S^\circ$  işareti düzensizliğin arttığını, negatif  $\Delta G^\circ$  işareti tepkimelerin kendiliğinden gerçekteğiğini göstermektedir. 550°C karbonizasyon sıcaklığı ve ağırlıkça 2/1 çinko klorür emdirme oranında üretilen aktif karbon örneği ile yapılan çalışmada elde edilen en yüksek giderim verimi %99,99`dur.  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^\circ$  değerleri ise sırasıyla 21,46 kJ/mol ve -17,98 kJ/mol ve -21,99 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hu ve Wang çalışmalarında [135], amoksisilin antibiyotiğinin 80 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon yöntemi ile giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreleri belirlenerek giderim karakterizasyonu yapılmıştır. Standart entalpi değerleri  $\Delta H^0$  24.9 kJ/mol ve standart serbest enerji  $\Delta G^\circ$  değerleri -4,26 kJ/mol, -5,11 kJ/mol, -6,19 kJ/mol olarak hesaplanmışlardır. Adsorpsiyonun endotermik gerçekteğiğini  $\Delta H^0$  in pozitif işareti ile ve adsorpsiyonun spontan ilerlediğini  $\Delta G^\circ$  in negatif işareti ile anlaşıldığını rapor etmişlerdir. Literatür çalışmalarının sonuçları ile hesaplanan değerlerin paralel olduğu görölmektedir.

**Tablo 4.31.** 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim amoksisilin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler					
Sıcaklık °C	Emdirme oranı	$\Delta H^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ kJ/mol K	293K	323K
				$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta G^0$ kJ/mol
450	0,5/1	150,816	0,521038	-1,84829	-17,4794
450	1/1	24,45147	0,09586	-3,63563	-6,51144
450	2/1	53,18466	0,218824	-10,9309	-17,4956
550	0,5/1	154,1665	0,530599	-1,29915	-17,2171
550	2/1	21,45843	0,134521	-17,9561	-21,9917
650	0,5/1	154,3494	0,531181	-1,28676	-17,2222
650	1/1	139,5921	0,487117	-3,1333	-17,7468
650	2/1	24,45147	0,045976	10,98038	9,60109
750	0,5/1	162,4223	0,560197	-1,71551	-18,5214
750	1/1	22,53094	0,123962	-13,7898	-17,5087
750	2/1	22,73048	0,120553	-12,5916	-16,2081

Adsorbanların tetrasiklin giderimi için Tablo 4.32`de verilen termodinamik parametreleri değerlendirildiğinde homojen bir sonuç görülmemektedir. Aktivasyon / karbonizasyon süreçlerinde eklenen kimyasalın ve miktarının, uygulanan sıcaklık farklılıklarının üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey kimyasını ve elektrostatiğini önemli ölçüde etkilendiği düşünülmektedir. Ancak  $\Delta H^0$  lar değerlendirildiğinde genel itibari ile tetrasiklin için fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini söylemek mümkündür. 293 K`de negatif  $\Delta G^0$  işaretli olan 450°C`de ağırlıkça 1/1 ve 2/1 emdirme oranlarında, 2/1 emdirme oranlarında 550°C, 650°C, 750°C karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon örnekleri ile pozitif  $\Delta G^0$  işaretli olan 450 °C karbonizasyon sıcaklığında ağırlıkça 0,5/1 emdirme oranında, 550°C karbonizasyon sıcaklığında ağırlıkça 0,5/1 ve 1/1 emdirme oranlarında, 650°C karbonizasyon sıcaklığında ağırlıkça 0,5/1 ve 1/1 emdirme oranlarında, 750°C karbonizasyon sıcaklığında ağırlıkça 0,5/1 ve 1/1 emdirme oranlarında üretilen aktif karbon örnekleri karşılaştırıldığında sırası ile giderim verimleri %99,86, %99,93, %99,97, %99,98, %99,97 ve %76,27, %73,44, %73,29, %75,99, %77,85, %82,12, %81,60`dır. Kendiliğinden gerçekleşen negatif işaretli  $\Delta G^0$  değerlerinde daha yüksek tetrasiklin antibiyotiğinin giderildiği açık şekilde görülmektedir. 550°C`de ağırlıkça 2/1 aktif karbon örneği ile yapılan çalışmada en yüksek giderim verimi %99,98 elde edilirken sırası ile  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri, -32,07 kJ/mol ve -15,77 kJ/mol, -14,10 kJ/mol olarak bulunmuştur. Li ve arkadaşlarının çalışmalarında [136], tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde, pH`a bağlı yüzey yüklerini etkisi

araştırılmıştır. Adsorpsiyon karakterizasyonu yapılmış ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Çalışmada  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  termodinamik parametreler hesaplanmış ve sırası ile -34,7 kJ/mol ve -8,4kJ/mol, -8,2 kJ/mol, -8,0 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  değerlerinin işaretleri negatif olduğu için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik ilerlediği rapor edilmiştir. Deney sonuçları ve literatür karşılaştırıldığında değerler arasında paralellik görülmektedir.

**Tablo 4.32.** 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim tetrasiklin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler					
Sıcaklık °C	Emdirme oranı	$\Delta H^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ kJ/mol K	293K	323K
				$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta G^0$ kJ/mol
450	0,5/1	-27,0621	-0,09603	1,073753	3,954554
450	1/1	20,62703	0,11174	-12,1128	-15,465
450	2/1	-13,6266	0,000449	-13,7582	-13,7717
550	0,5/1	-31,4851	-0,11241	1,449629	4,821787
550	2/1	-32,0754	-0,05564	-15,7737	-14,1046
650	0,5/1	-22,8219	-0,08085	0,865753	3,291114
650	1/1	7,45267	0,019272	1,806017	1,227861
650	2/1	-39,7243	-0,07759	-16,9915	-14,6639
750	0,5/1	-7,94403	-0,02811	0,292096	1,135385
750	1/1	147,1329	0,501417	0,217577	-14,8249
750	2/1	-17,4766	-0,00618	-15,6666	-15,4813

Üretilen adsorban örneklerinin kloramfenikol giderimi için Tablo 4.33 `de verilen termodinamik parametreler değerlendirildiğinde, ağırlıkça 0,5/1 emdirme oranında 450°C ve 550°C karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlar dışında 293K ve 323 K`de serbest enerji değişimlerinin  $\Delta G^0$  işareti negatiftir ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Kloramfenikol antibiyotiği için hesaplanan  $\Delta H^0$  standart entalpi değişimleri ve  $\Delta S^0$  standart entropi değişimleri, 450°C karbonizasyon sıcaklığında ağırlıkça 0,5/1 ve 2/1 emdirme oranlarında üretilen aktif karbonlar dışında pozitif işaretli olup adsorpsiyon sürecinin endotermik ilerlediği ve düzensizliğin arttığı anlamına gelmektedir. Üretilen aktif karbonlar arasında farklı davranış gösteren aktif karbonların aktivasyon / karbonizasyon süreçleri incelendiğinde; aktif karbonların düşük emdirme oranının ve düşük karbonizasyon sıcaklığının ortak olduğu görülmüştür. Doyurma oranı ve karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey kimyasını ve elektrostatikini önemli ölçüde etkilediği düşünülmektedir. 550°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 emdirme

oranında üretilen aktif karbon örneği ile yapılan çalışmada en yüksek giderim verimi %99,93 elde edilirken sırası ile  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri, 13,11 kJ/mol ve -13,77 kJ/mol, -16,52 kJ/mol olarak bulunmuştur. Wu ve arkadaşları [137] sentezledikleri aktif karbon ile kloramfenikol arıtım çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Arıtım karakterizasyonu yapılmış ve standart entalpi değişim değeri  $\Delta H^0$  11,232kJ/mol hesaplanmış ve reaksiyonun endotermik ilerlediği belirtilmiştir. Standart serbest enerji değişimin  $\Delta G^0$  işareti negatif bulunmuş ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği rapor edilmiştir.

**Tablo 4.33.** 0,15 g. aktif karbon ile 50mg/l derişim kloramfenikol adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler					
Sıcaklık °C	Emdirme oranı	$\Delta H^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ kJ/mol K	293K	323K
				$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta G^0$ kJ/mol
450	0,5/1	-52,9602	-0,16404	-4,89786	0,023196
450	1/1	17,91667	0,0858	-7,22287	-9,79689
450	2/1	-36,274	-0,07956	-12,9639	-10,5772
550	0,5/1	75,76548	0,25657	0,59046	-7,10664
550	2/1	13,11949	0,091787	-13,774	-16,5276
650	0,5/1	77,86892	0,269956	-1,22806	-9,32673
650	1/1	136,2997	0,474314	-2,6742	-16,9036
650	2/1	26,39695	0,114484	-7,1468	-10,5813
750	0,5/1	104,2243	0,371719	-4,68935	-15,8409
750	1/1	42,06884	0,189975	-13,5938	-19,2931
750	2/1	8,546792	0,059221	-8,80485	-10,5815

## 5. SONUÇ

Az ya da hiç metabolize olmadan atılan ve sucul ortama taşınan antibiyotik çevre için büyüyen bir sorundur. Literatürde antibiyotik arıtımı sıklıkla biyolojik yöntem ile yapılmaktadır. Ancak son zamanlarda biyolojik arıtımın, dirençli bakteri oluşumunu arttıran, çevre için daha büyük tehdit oluşturan ikincil bir sorun olduğu vurgulanmaktadır [60]. Bu çalışmada farklı antibiyotik gruplarının elektrooksidasyon ve adsorpsiyon ileri arıtım yöntemleri ile giderimi gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada farklı grup antibiyotiklerin elektrooksidasyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Bu amaçla karbon elektrotlara alternatif, yüksek potansiyele sahip (2,2-2,4 V/SHE) BDD anot kullanılmıştır [138]. Literatürde, hastane ve ilaç sanayi çıkış suyunda antibiyotik derişimlerinin 100-500 mg/L arasında olduğu rapor edilmektedir [139]. Kullanım ve reçete edilme oranı yüksek antibiyotik gruplarından kloramfenikol, tetrasiklin ve amoksisilin [140] seçilerek çevrede oluşan antibiyotik yükü örneklenmiş, antibiyotik içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Elektrooksidasyon yöntemi ile pH (2, 3, 4), akım yoğunluğu (2 mA/cm<sup>2</sup>, 3 mA/cm<sup>2</sup>, 4 mA/cm<sup>2</sup>), başlangıç antibiyotik derişimi (100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L) gibi çeşitli işletme parametrelerinin arıtım verimine etkileri belirlenmiştir. 2 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve 200 mg/L antibiyotik derişimi için başlangıç pH'ı 2, 3 ve 4`de amoksisilin giderimi sırasıyla %73,76, %53,08, %45,03, kloramfenikol giderimi %71,34, %66,95, %63,06 ve tetrasiklin giderimi %89,34, %83,04, %76,26 olarak elde edilmiştir. Başlangıç pH'ı düşükçe arıtım verimi artmıştır ve bu sonuç asidik koşullarda veriminin daha yüksek bulunduğu literatür sonuçları ile paraleldir [138]. Elektrokimyasal arıtım çalışmalarında önemli bir işletme parametresi olan akım yoğunlunun etkisi ise 200mg/L antibiyotik derişiminde ve pH 2`de araştırılmıştır. Akım yoğunluğu 2 mA/cm<sup>2</sup>, 3 mA/cm<sup>2</sup>, 4mA/cm<sup>2</sup> `de amoksisilin giderim verimi %73,76, %85,81, %90,87 iken kloramfenikol giderim verimi %71,34, %82,24, %83,32 ve tetrasiklin giderim verimi %89,34, %89,70, %90,66 olarak elde edilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile giderim verimlerinin de arttığı gözlenmiştir. Antibiyotik başlangıç derişiminin arıtım verimine olan etkisi ise pH 2`de ve 4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 100 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L derişimler kullanılarak araştırılmıştır. 100, 200 ve 300 mg/L antibiyotik derişimleri için amoksisilin giderimi %99,39, %90,87, %81,57, kloramfenikol giderimi, %88,98, %83,32, %73,26 ve tetrasiklin giderimi %97,78, %90,66, %75,34 olarak elde edilmiştir.

Elektrooksidasyon yönteminin performansı, kinetiği belirlenerek ve enerji tüketimleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. 4,0 mA / cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğunda birinci derece hız sabiti k değeri, amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla 0,057, 0,045 ve 0,058 dakika<sup>-1</sup> olup 12,2, 15,5 ve 12,0 dakikalık yarı reaksiyon sürelerine karşılık gelmekte ve birinci derece hız sabiti k değerleri literatür sonuçları ile paraleldir [141,142]. 4 mA/cm<sup>2</sup>'de elektrooksidasyon sonucunda elektrik tüketimi amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin için sırasıyla 7,44, 6,61 ve 6,72 kWh/m<sup>3</sup> olmuştur.

İkinci aşamada farklı grup antibiyotiklerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Adsorban olarak kullanılan aktif karbonlar, literatürde antibiyotik arıtımında kullanımına rastlanılmayan, bitkisel bir atık olan kızılıçık çekirdeğinin farklı koşullarda aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri ile üretilmiştir. çinko klorür ile ağırlıkça 0,5/1, 1/1 ve 2/1 emdirme oranlarında aktivasyonu ve 450<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C, 650<sup>0</sup>C, 750<sup>0</sup>C sıcaklıklarda karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle karbonizasyon işlemi sonucunda üç farklı doyurma oranında ve dört farklı sıcaklıkta 12 farklı aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbonların, yapı bilgisi için FITR analizleri, yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu için BET analizleri ve morfolojisini gözlemlemek için SEM çekimleri yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çinko klorür miktarına bağlı olarak farklı yüzey alan ve gözenek hacim oluşumu gözlenmiştir. Karakterizasyonu tamamlanan aktif karbonların adsorpsiyon performansları değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon yöntemi ile pH (3, 5, 7), aktif karbon miktarı (0,05g., 0,10g., 0,15g., 0,20g.), sıcaklık (20<sup>0</sup>C, 30<sup>0</sup>C, 40<sup>0</sup>C, 50<sup>0</sup>C) gibi çeşitli işletme parametrelerinin arıtım verimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Parametrik çalışmalarda yüksek BET (1110,44 m<sup>2</sup>/g.) ve mikro gözenek (510,04 m<sup>2</sup>/g.) yüzey alanına sahip, 550<sup>0</sup>C'de ağırlıkça 1/1 çinko klorür emdirme oranında üretilen aktif karbon kullanılmıştır. 50 mg/L antibiyotik derişimine sahip 30mL örnek içerisinde aktif karbon konularak 90 dk adsorpsiyona tabi tutulmuştur. pH etkisi, pH 3, 5, 7'de araştırılmış ve amoksisilin için sırasıyla %37,73, %90,84 ve %54,14 giderim; kloramfenikol için sırası ile %93,34, %25,37 ve %95,81 giderim; tetrasiklin için sırasıyla %54,52, %41,22 ve %55,33 giderim verimleri elde edilmiştir. Amoksisilin içeren atıksu sentetik olarak hazırlandığında pH'nın 5,2 olduğu görülmüştür. Hem hazırlanan çözeltinin orijinal pH'nın 5,2 olması hemde pH 5'de yapılan deneylerde yüksek giderim elde edilmesi nedeniyle amoksisilin deneyleri pH 5,2 'de devam ettirilmiştir. Kloramfenikol ile hazırlanan çözeltinin orijinal pH'ı 6,8 olarak



belirlenmiş ve kloramfenikol deneylerinin kendi pH'ına yakın pH olan 7'de sürdürülmesinin hem ek kimyasal ilavesini engellemek hem de yüksek verime ulaşmak için uygun olacağına karar verilmiştir. Tetrasiklin için pH 3 ve 7'de elde edilen verimler arasında çok büyük farklar gözlenmemiştir. Bu sebep ile minimum kimyasal tüketimi düşünülerek tetrasiklin deneyleri 5,7 olan orjinal pH değerinde sürdürülmüştür. Her bir antibiyotik için belirlenen pH değerlerinde adsorban miktarının etkisi 0,05g, 0,15g ve 0,20 g aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Amoksisilin için sırasıyla %48,48, %96,54, %89,79; kloramfenikol için %31,50, %99,71, %99,91 ve tetrasiklin için %33,92, %73,44, %78,69 giderim verimleri elde edilmiştir. Sonuçta aktif karbon miktarı arttıkça giderim verimlerinin de arttığı gözlenmiştir. Ancak devam eden deneylerde kaynak tasarrufu da düşünülerek 0,15 g. aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisi 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de deneyler gerçekleştirilerek belirlenmiştir. 50mg/L derişimde 30 mL atıksuda 0,15g. aktif karbon eklenerek 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda amoksisilin için sırasıyla %96,54, %98,84, %99,94 ve %99,96 giderim, kloramfenikol için %99,71, %99,86 %99,93 ve %99,94 giderim ve tetrasiklin için %73,74, %74,90, %84,14 ve %90,04 giderim verimleri elde edilmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak gelişen adsorpsiyon kapasitesindeki artışın yüzey gruplarının zeta potansiyeli ile değişen davranımı veya endotermik gelişen difüzyon süreci ile ilgili olabileceği söylenebilir [85]. Çalışmanın devam eden sürecinde belirlenen başlangıç pH ve aktif karbon miktarında üretilen tüm aktif karbonların adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır. En yüksek giderim verimi 550°C karbonizasyon sıcaklığında ve ağırlıkça 2/1 çinko klorür emdirme oranında üretilen, en yüksek yüzey alanı (1404,40m<sup>2</sup>/g) ve gözenek hacmine (0,9167 cm<sup>3</sup>/g) sahip aktif karbon ile sağlanmıştır. 50mg/L derişimde hazırlanan amoksisilin, kloramfenikol ve tetrasiklin içeren atıksudan 20°C'de sırasıyla %99,99, %99,93, %99,98 ve 50°C'de %99,99, %99,96, %99,90 giderim verimi elde edilmiştir. Sıcaklığın 20°C'den 50°C'e yükselmesi ile amoksisilin derişimi 6,3 µg'dan 2,8 µg'a; kloramfenikol derişimi 35 µg'dan 21 µg'a düşerken; tetrasiklin derişimi 15,4 µg'dan 52,2 µg'a yükselmiştir. Adsorpsiyon prosesinin termodinamiği değerlendirildiğinde ise antibiyotiklerin  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri amoksisilin için  $\Delta H^0$ :21,46 kJ/mol ve  $\Delta G^0_{20^\circ\text{C}}$  -17,98 kJ/mol,  $\Delta G^0_{50^\circ\text{C}}$  -21,99 kJ/mol; kloramfenikol için  $\Delta H^0$ :13,11 kJ/mol ve  $\Delta G^0_{20^\circ\text{C}}$  -13,77 kJ/mol,  $\Delta G^0_{50^\circ\text{C}}$  -16,52 kJ/mol; tetrasiklin için  $\Delta H^0$ :-32,07 kJ/mol ve  $\Delta G^0_{20^\circ\text{C}}$  -15,77 kJ/mol,  $\Delta G^0_{50^\circ\text{C}}$  -14,10 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürde amoksisilin ve kloramfenikol antibiyotiği için verilen benzer  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$

verileri rapor edilmektedir [143]. Amoksisilin ve kloramfenikol antibotiklerinin hesaplanan standart entalpi değişim  $\Delta H^0$  işaretleri pozitifdir ve adsorpsiyon tepkimelerinin endotermik gerçekleştiğini; serbest enerji değişim  $\Delta G^0$  işaretleri negatifdir ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gostermektedir. Tetrasiklin için elde edilen bulgulara paralel sonuçlar [144] adsorpsiyonun kendiliğinden ama ekzotermik ilerlediğini söylemektedir. Sıcaklıkla artan tetrasiklin derişimi bunun gosterGESidir.

Sonuç olarak, 100 mg/L başlangıç derişiminde hazırlanan atıksular elektrooksidasyon yöntemi ile pH 2`de, 4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda arıtıma tabi tutulmuş ve sırası ile amoksisilin, kloramfenikol, tetrasiklin için %99,39, %88,98, %97,78 giderim verimi elde edilmiştir.

Adsorpsiyon yöntemi ile antibiyotik giderimi çalışmasında 50 mg/L derişime sahip 30 mL atıksu 0,15g. aktif karbon ile 90 dk adsorpsiyona tabi tutulduğunda amoksisilin, kloramfenikol, tetrasiklin için %99,99, %99,96, %99,98 giderim verimleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi ile amoksisilin için 2,8  $\mu$ g`a, kloramfenikol için 21  $\mu$ g`a ve tetrasiklin için 15,4  $\mu$ g son derişime ulaşılmıştır.

Çalışmanın sonucu olarak elektrooksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri ile %97`nin üzerinde giderim verimlerine ulaşılarak direk deşarj edilebilecek seviyelere inilmiştir. Bu yöntemlerin antibiyotik içeren su ve atıksularda başarı ile kullanılabileceği görülmüştür.

## KAYNAKÇA

- [1] Özaslan, A. (2009). Adana İçme Suyunda Fekal Koliform Düzeyinin Belirlenmesi Ve Antibiyotik Dirençlilik Frekansları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, Türkiye.
- [2] Tunç, M. S., & Ayhan, Ü. (2015). Zeytinyağı Üretim Atıksularının Özellikleri, Çevresel Etkileri Ve Arıtım Teknolojileri. Nevşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 4(2), 44-74.
- [3] Einsiedel, E. F., & Medlock, J. (2005). A Public Consultation On Plant Molecular Farming.
- [4] Manav, Ş. U. (2013). Kıyısız Sular Ve Midyelerden İzole Edilen Enterik Bakterilerin Antibiyotik Direncinin Moleküler Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul, Türkiye.
- [5] Çelebi, H., & Sponza, D. (2010). Amoksisilinin Anaerobik Arıtılabilirliği. İtÜ Dergisi/E, 18(2-3).
- [6] Sivri, N., Sandalli, C., Ozgumus, O. B., Colakoglu, F., & Dogan, D. (2012). Antibiotic resistance profiles of enteric bacteria isolated from Kucukcekmece Lagoon (Istanbul-Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12(3).
- [7] Çelebi, H., & Sponza, D. Antibiyotiklerin Anaerobik Ayrışabilirlikleri. Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi, (2), 1-8.
- [8] Yalap, K. S., & Balcioğlu, I. A. (2008). Oksitetrasiklinin İleri Oksidasyon İle Arıtımına Su Bileşenlerinin Etkisi. *Itu Journal Series E: Water Pollution Control*, 18.
- [9] Kümmerer, K. (2001). Drugs In The Environment: Emission Of Drugs, Diagnostic Aids And Disinfectants Into Wastewater By Hospitals In Relation To Other Sources— A Review. *Chemosphere*, 45(6-7), 957-969.
- [10] Çerçi, N. A. (2011). Ankara İli Ve Çevresindeki Akarsularda Bulunan Bazı Tatlı Su Balıklarından İzole Edilen Gr (-) Bakterilerin İzolasyonu Ve Antibiyotik Dirençliliklerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.
- [11] Rayaman, E. (2010). Bazı Antibiyotik Kombinasyonlarının, Post Antibiyotik Etkileri Ve Post Antibiyotik Lökosit Aktivite Artışı Üzerine Etkisi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul, Türkiye.

- [12] Bayhan, G. İ., Tanır, G., Levent, B., Özkan, Ş., Güleşen, R., & Timur, Ö. M. (2014). Salmonella Enfeksiyonlarının Serotip Dağılımı, Antibiyotik Direnci Ve Klinik Özellikleri. *Turkiye Klinikleri Journal Of Medical Sciences*, 34(2), 137-144.
- [13] Yalçın, İ. (2016). Kemoterapötik İlaçlar, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya A.B.D., Ankara, Türkiye.
- [14] Akgül, Y., & Öztürk, Ş. (2014). İdrar Yolu Enfeksiyonlarına Neden Olan Pseudomonas Aeruginosa Ve Klebsiella Pneumoniae İzolatlarına Karşı Bazı Bitki Ekstraktlarının Antibakteriyel Aktiviteleri (Master's Thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).
- [15] Tahaoğlu, K., Kizkin, Ö., Karagöz, T., Tor, M., Partal, M., & Şadoğlu, T. (1994). High initial and acquired drug resistance in pulmonary tuberculosis in Turkey. *Tubercle and Lung Disease*, 75(5), 324-328.
- [16] TOPAL, M., ŞENEL, G. U., TOPAL, E. I. A., & Erdal, Ö. B. E. K. (2015). Antibiyotiklere kullanımları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 31(3), 121-127.
- [17] Sanderson, H., Brain, R. A., Johnson, D. J., Wilson, C. J., & Solomon, K. R. (2004). Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. *Toxicology*, 203(1-3), 27-40.
- [18] Topal, M., Uslu, G., Topal, E. I. A., & Öbek, E. (2013). Antibiyotiklerin Tespiti Ve Artırılması.
- [20] Kümmerer, K. (2009). Antibiotics In The Aquatic Environment—A Review—Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- [21] Özüner, Z. (1979). Antibiyotiklerin Kullanılmasında Temel İlkeler-Basic Principles In The Use Of Antibiotics. *Journal Of Istanbul University Faculty Of Dentistry*, 13(3), 209-218.
- [22] Celasin, N. Ş., Ergin, D., & Atman, Ü. (2008). Yüksek Ateş Şikâyeti İle Hastaneye Yatırılan 0-6 Yaş Grubu Çocukları Olan Annelerin Yüksek Ateşe İlişkin Bilgi Ve Tutumları. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 22(6), 315-322.
- [23] El Salabi, A. A. (2011). Characterisation Of Antibiotic Resistance Mechanisms In Gram-Negative Bacteria From Tripoli And Benghazi, Libya. Cardiff University (United Kingdom).

- [24] Topal, M., Gülşad, U. S. L. U., Topal, E. I. A., & Öbek, E. (2012). Antibiyotiklerin Kaynakları Ve Çevresel Etkileri. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(2).
- [25] Baquero, F., & Blázquez, J. (1997). Evolution Of Antibiotic Resistance. *Trends In Ecology & Evolution*, 12(12), 482-487.
- [26] Schwarz, S., Kehrenberg, C., & Walsh, T. R. (2001). Use of antimicrobial agents in veterinary medicine and food animal production. *International journal of antimicrobial agents*, 17(6), 431-437.
- [27] Henderson, K. L. D. (2008). *Impact Of Veterinary Antibiotics In The Environment*. Iowa State University.
- [28] Sahoo, K. C. (2012). *Antibiotic Resistance And Environmental Factors: Focusing On The Situation In Odisha, India*. Inst För Folkhälsovetenskap/Dept Of Public Health Sciences. Chicago.
- [29] Yıbar, A., & Soyutemiz, E. (2013). *Gıda Değeri Olan Hayvanlarda Antibiyotik Kullanımı Ve Muhtemel Kalıntı Riski*.
- [30] Gangle, B. J. (2005). *Sources And Occurrence Of Antibiotic Resistance In The Environment (Doctoral Dissertation)*.
- [31] Şahal, M. *Süt Ve Besi Hayvancılığında Antibiyotik Kullanımı*, Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi İç Hastalıkları Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye.
- [32] Özdemir, S. (2015). *Balıklardan İzole Edilen Bakterilerin Antibiyotik Direnç Geni Profillerinin Belirlemesi*, Karadeniz Teknik üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, Türkiye.
- [33] Klevens, R. M., Morrison, M. A., Nadle, J., Petit, S., Gershman, K., Ray, S., ...& Craig, A. S. (2007). Invasive methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infections in the United States. *Jama*, 298(15), 1763-1771.
- [34] Versporten, A., Bolokhovets, G., Ghazaryan, L., Abilova, V., Pyshnik, G., Spasojevic, T., ... & Carp, A. (2014). Antibiotic Use In Eastern Europe: A Cross-National Database Study In Coordination With The Who Regional Office For Europe. *The Lancet Infectious Diseases*, 14(5), 381-387.
- [35] Vander Stichele, R. H., Elseviers, M. M., Ferech, M., Blot, S., Goossens, H., & European Surveillance of Antibiotic Consumption (ESAC) Project Group†. (2006). Hospital consumption of antibiotics in 15 European countries: results of the ESAC Retrospective Data Collection (1997–2002). *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 58(1), 159-167.

- [36] Sağlık Bakanlığı (2017). *Türkiye Akılcı İlaç Kullanımı Bülteni 4(9)*
- [37] Javid, A., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Mahvi, A. H., Alimohammadi, M., & Gharibi, H. (2016). Assessment Of Tetracycline Contamination İn Surface And Groundwater Resources Proximal To Animal Farming Houses İn Tehran, Iran. *Journal Of Environmental Health Science And Engineering*, 14(1), 4.
- [38] Kumar, K., Gupta, S. C., Baidoo, S. K., Chander, Y., & Rosen, C. J. (2005). Antibiotic Uptake By Plants From Soil Fertilized With Animal Manure. *Journal Of Environmental Quality*, 34(6), 2082-2085.
- [39] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, K. L. (1999). Occurrence Of Antibiotics İn The Aquatic Environment. *Science Of The Total Environment*, 225(1-2), 109-118.
- [40] Topal, M., Şenel, G. U., Topal, E. I. A., & Erdal, Ö. B. E. K. (2015). Antibiyotikler Ve Kullanım Alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 31(3), 121-127.
- [41] Rooklidge, S. J. (2004). Environmental Antimicrobial Contamination From Terraccumulation And Diffuse Pollution Pathways. *Science Of The Total Environment*, 325(1-3), 1-13.
- [42] University of Glasgow. Veterinary Pathology. (1996). *Veterinary Public Health-Module 2: Meat Hygiene*. Veterinary Pathology, University of Glasgow.
- [43] Horrigan, L., Lawrence, R. S., & Walker, P. (2002). How sustainable agriculture can address the environmental and human health harms of industrial agriculture. *Environmental health perspectives*, 110(5), 445.
- [44] Ghosh, S., & LaPara, T. M. (2007). The effects of subtherapeutic antibiotic use in farm animals on the proliferation and persistence of antibiotic resistance among soil bacteria. *The ISME journal*, 1(3), 191.
- [45] Christian, T., Schneider, R. J., Färber, H. A., Skutlarek, D., Meyer, M. T., & Goldbach, H. E. (2003). Determination Of Antibiotic Residues İn Manure, Soil, And Surface Waters. *Clean-Soil, Air, Water*, 31(1), 36-44.
- [46] Kümmerer, K. (2009). Antibiotics İn The Aquatic Environment-A Review-Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- [47] Le Tortorec, J. (2014). Observing The Behaviour Of Amoxicillin İn Phosphate And Ammonium Buffers.

- [48] Landers, T. F., Cohen, B., Wittum, T. E., & Larson, E. L. (2012). A Review Of Antibiotic Use In Food Animals: Perspective, Policy, And Potential. *Public Health Reports*, 127(1), 4-22.
- [49] Yıbar, A. (2011). Bursa'da Tüketime Sunulan Tavuk Göğüs Eti, But Eti ve Karaciğerinde Bazı Antibiyotik Kalıntılarının Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni Ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Doktora Tezi, Bursa, Türkiye
- [50] Baghapour, M. A., Shirdarreh, M. R., & Faramarzian, M. (2014). Degradation Of Amoxicillin By Bacterial Consortium In A Submerged Biological Aerated Filter: Volumetric Removal Modeling. *Journal Of Health Sciences And Surveillance System*, 2(1), 15-25.
- [51] Androozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., & Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*, 122(3), 243-250.
- [52] Vanghel, M. (2012). Effects of the antibiotic Tetracycline: sublethal nematode toxicity tests.
- [53] Sussman, R. J. (2015). I. Synthesis Of C4-Modified Tetracyclines Ii. Aldolizations Of Pseudoephedrine Glycinamide And Applications Toward The Synthesis Of Monocyclic Beta-Lactam Antibiotics. Harvard University.
- [54] Zinnes, H., Comes, R. A., & Shavel, J. (1967). 1, 2-Benzothiazines. IV. 1 The Synthesis of 7, 8-Dihydropyrido [1, 2-b][1, 2] benzothiazine-10, 11 (9H, 10aH)-dione 5, 5-Dioxides as 1, 2-Benzothiazine Analogs of Partial Tetracycline Structures. *Journal of medicinal chemistry*, 10(2), 223-227.
- [55] Stezowski, J. J. (1976). Chemical-Structural Properties Of Tetracycline Derivatives. 1. Molecular Structure And Conformation Of The Free Base Derivatives. *Journal Of The American Chemical Society*, 98(19), 6012-6018.
- [56] Shirahata, K., Hayashi, T., Deguchi, T., Suzuki, T., & Matsubara, I. (1972). The Structures of Corynecins; Chloramphenicol Analogues Produced by an-Paraffin-grown Bacterium. *Agricultural and Biological Chemistry*, 36(12), 2229-2232.
- [57] Arcangioli, M. A., Leroy-Sétrin, S., Martel, J. L., & Chaslus-Dancla, E. (1999). A new chloramphenicol and florfenicol resistance gene flanked by two integron structures in *Salmonella typhimurium* DT104. *FEMS microbiology letters*, 174(2), 327-332.

- [58] Khademi, M., Najafpour, G., Nia, B. N., Zinatizadeh, A., & Kalantary, R. R. (2009). Biological Treatment Of Antibiotic Plant Effluent In An Uasff Bioreactor. *World Appl. Sci. J*, 5, 1-8.
- [59] Chelliapan, S., & Golar, S. (2011). Pre-treatment of antibiotic wastewater using an anaerobic reactor. *Research Journal of Chemical Sciences*
- [60] Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M. C., ... & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban Wastewater Treatment Plants As Hotspots For Antibiotic Resistant Bacteria And Genes Spread Into The Environment: A Review. *Science Of The Total Environment*, 447, 345-360.
- [61] Zhang, H., Liu, P., Feng, Y., & Yang, F. (2013). Fate Of Antibiotics During Wastewater Treatment And Antibiotic Distribution In The Effluent-Receiving Waters Of The Yellow Sea, Northern China. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), 282-290.
- [62] Larcher, S. H. (2011). Biological Removal Of Sulfamethoxazole And 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol And The Impact Of Ozone On Biodegradability, Estrogenicity And Toxicity. McGill University (Canada).
- [63] Martinez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical Oxidation Of Organic Pollutants For The Wastewater Treatment: Direct And Indirect Processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324-1340.
- [64] Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Centellas, F., Arias, C., & Brillas, E. (2006). Electrochemical Degradation Of Paracetamol From Water By Catalytic Action Of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, And Uva Light On Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *Journal Of The Electrochemical Society*, 153(1), D1-D9.
- [65] Scialdone, O. (2009). Electrochemical Oxidation Of Organic Pollutants In Water At Metal Oxide Electrodes: A Simple Theoretical Model Including Direct And Indirect Oxidation Processes At The Anodic Surface. *Electrochimica Acta*, 54(26), 6140-6147.
- [66] Panizza, M., & Cerisola, G. (2004). Influence Of Anode Material On The Electrochemical Oxidation Of 2-Naphthol: Part 2. Bulk Electrolysis Experiments. *Electrochimica Acta*, 49(19), 3221-3226
- [67] İlhan, F., Kurt, U., Apaydin, Ö., Arslankaya, E., & Gönüllü, M. T. Elektrokimyasal Aritim Ve Uygulamaları: Kati Atik Sızıntı Suyu Çalışması. *Türkey-2007*.



- [68] Coşkun, T. (2011). Zeytin Karasularının Fizikokimyasal Ve Membran Proseslerle Arıtımı (Doctoral Dissertation, Ytü Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [69] Kraft, A. (2007). Doped Diamond: A Compact Review On A New, Versatile Electrode Material. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2(5), 355-385.
- [70] Sirés, I., Brillas, E., Cerisola, G., & Panizza, M. (2008). Comparative Depollution Of Mecoprop Aqueous Solutions By Electrochemical Incineration Using Bdd And Pbo<sub>2</sub> As High Oxidation Power Anodes. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 613(2), 151-159.
- [71] Guinea, E., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., & Brillas, E. (2009). Solar Photoassisted Anodic Oxidation Of Carboxylic Acids In Presence Of Fe<sup>3+</sup> Using A Boron-Doped Diamond Electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 459-468.
- [72] Muff, J. (2014). Electrochemical oxidation—A versatile technique for aqueous organic contaminant degradation. In *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water* (pp. 75-134).
- [73] Sillanpaa, M., Sarkka, H., Vepsalainen, M., & Sillanpaa, M. (2014). Nom Removal By Electrochemical Methods. *Natural Organic Matter In Water: Characterization And Treatment Methods*, 81.
- [74] Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced Oxidation Processes For Water Treatment: Advances And Trends For R&D. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 83(6), 769-776.
- [75] Gupta, V. K., & Ali, I. (2013). *Environmental Water: Advances In Treatment, Remediation And Recycling*. Newnes.
- [76] Kapałka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2010). Basic Principles Of The Electrochemical Mineralization Of Organic Pollutants For Wastewater Treatment. In *Electrochemistry For The Environment* (Pp. 1-23). Springer New York.
- [77] Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced Oxidation Processes For Water Treatment: Advances And Trends For R&D. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 83(6), 769-776.

- [78] Rajeshwar, K., & Ibanez, J. G. (1997). Environmental Electrochemistry: Fundamentals And Applications In Pollution Sensors And Abatement. Academic Press.
- [79] Şeker, A. (2010). Epoksi Reçine/Sepiyolit Kompozitlerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu (Doctoral Dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [80] Baylan, N. (2013). Bentonit Ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli Ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [81] Dinçyürek, Ö., & Bayat, B. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması.
- [82] Kılıç, M. (2009). *Euphorbia Rigida*'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, Türkiye
- [83] Karaman, İ. (2010). Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu Ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [84] Şimşek, M. Y. (2010). Kimyasal Aktivasyonla İki Farklı Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, Türkiye
- [85] Orbak, İ. (2009). Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [86] Topal, M., Topal, E. I. A., & Aslan, S. (2011). Limon Kabuğu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cu (I) Giderimi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27(3), 265-270.
- [87] Damaskin, B. B., Petrii, O. A., & Batrakov, V. V. (1971). Adsorption Of Organic Compounds On Electrodes.
- [88] Ovrutsky, A. M., Prokhoda, A. S., & Rasshchupkyna, M. S. (2013). Computational Materials Science: Surfaces, Interfaces, Crystallization. Elsevier.
- [89] Marchon, D., Mantellato, S., Eberhardt, A. B., & Flatt, R. J. (2016). Adsorption of chemical admixtures. In *Science and Technology of Concrete Admixtures* (pp. 219-256).
- [90] Özdemir, Y. (2005). Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Kinetiği.

- [91] Bilgin, Ö., & Koç, E. (2013). Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı. Atatürk Üniversitesi, Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 6, 169-17
- [92] Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi.
- [93] Gerçel, Ö., & Seydioğlu, G. (2015). Kiraz Çekirdeğinden Granül Aktif Karbon Üretimi. Anadolu University Journal Of Science And Technology–A Applied Sciences And Engineering, 16(2), 189-193.
- [94] Aygün, A. (2002). Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [95] Akyıldız, H. (2007). H<sub>3</sub>po<sub>4</sub> Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [96] Orbak, İ. (2009). Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [97] Karacan, F., & Karacan, S. (2014). Koh ve Zncl<sub>2</sub> Aktivasyonu İle Çanakkale-Çan Linyitinden Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20(1), 1-8.
- [98] Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., & Oturan, M. A. (2012). Application Of Response Surface Methodology To The Removal Of The Antibiotic Tetracycline By Electrochemical Process Using Carbon-Felt Cathode And Dsa (Ti/Ruo<sub>2</sub>-İro<sub>2</sub>) Anode. Chemosphere, 87(6), 614-620.
- [99] Kong, D., Liang, B., Yun, H., Cheng, H., Ma, J., Cui, M., ... & Ren, N. (2015). Cathodic Degradation Of Antibiotics: Characterization And Pathway Analysis. Water Research, 72, 281-292.
- [100] Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J. (2015). Degradation Of Trimethoprim Antibiotic By Uva Photoelectro-Fenton Process Mediated By Fe (I<sub>11</sub>)–Carboxylate Complexes. Applied Catalysis B: Environmental, 162, 34-44.
- [101] Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2010). Electrochemical Abatement Of The Antibiotic Sulfamethoxazole From Water. Chemosphere, 81(5), 594-602.

- [102] Llorca, M., Rodríguez-Mozaz, S., Couillerot, O., Panigoni, K., De Gunzburg, J., Bayer, S., ... & Barceló, D. (2015). Identification Of New Transformation Products During Enzymatic Treatment Of Tetracycline And Erythromycin Antibiotics At Laboratory Scale By An On-Line Turbulent Flow Liquid-Chromatography Coupled To A High Resolution Mass Spectrometer Ltq-Orbitrap. *Chemosphere*, 119, 90-98.
- [103] Kitazono, Y., Ihara, I., Yoshida, G., Toyoda, K., & Umetsu, K. (2012). Selective Degradation Of Tetracycline Antibiotics Present In Raw Milk By Electrochemical Method. *Journal Of Hazardous Materials*, 243, 112-116.
- [104] Novo, A., & Manaia, C. M. (2010). Factors Influencing Antibiotic Resistance Burden In Municipal Wastewater Treatment Plants. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 87(3), 1157-1166.
- [105] Xu, J., Xu, Y., Wang, H., Guo, C., Qiu, H., He, Y., ... & Meng, W. (2015). Occurrence Of Antibiotics And Antibiotic Resistance Genes In A Sewage Treatment Plant And Its Effluent-Receiving River. *Chemosphere*, 119, 1379-1385.
- [106] Haddad, T., Baginska, E., & Kümmerer, K. (2015). Transformation Products Of Antibiotic And Cytostatic Drugs In The Aquatic Cycle That Result From Effluent Treatment And Abiotic/Biotic Reactions In The Environment: An Increasing Challenge Calling For Higher Emphasis On Measures At The Beginning Of The Pipe. *Water Research*, 72, 75-126.
- [107] Rizzo, L., Fiorentino, A., & Anselmo, A. (2013). Advanced Treatment Of Urban Wastewater By Uv Radiation: Effect On Antibiotics And Antibiotic-Resistant E. Coli Strains. *Chemosphere*, 92(2), 171-176.
- [108] Değirmentaş, İ. (2001). Organik Yüğü Yüksek Olan Antibiyotik Üretimi Atıksuyunun Anaerobik Arıtımı Ve Kinetik Modellenmesi (Doctoral Dissertation).
- [109] Ay, F. (2009). Advanced Oxidation Treatment Of Antibiotic Containing Water (Doctoral Dissertation, Deü Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [110] Demirden, P. (2005). Treatability of pharmaceutical industry wastewaters containing antibiotic in anaerobic/aerobic sequential processes. *Ph-thesis, İzmir*.
- [111] Barrios, J. A., Becerril, E., De León, C., Barrera-Díaz, C., & Jiménez, B. (2015). Electrooxidation Treatment For Removal Of Emerging Pollutants In Wastewater Sludge. *Fuel*, 149, 26-33.

- [112] Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., & Mantzavinos, D. (2017). Boron-Doped Diamond Oxidation Of Amoxicillin Pharmaceutical Formulation: Statistical Evaluation Of Operating Parameters, Reaction Pathways And Antibacterial Activity. *Journal Of Environmental Management*, 195, 100-109.
- [113] Wu, D., Sun, F., & Zhou, Y. (2017). Degradation Of Chloramphenicol With Novel Metal Foam Electrodes In Bioelectrochemical Systems. *Electrochimica Acta*, 240, 136-145.
- [114] Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V. K., & Oturan, M. A. (2013). Electrocatalytic Destruction Of The Antibiotic Tetracycline In Aqueous Medium By Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Effect Of Electrode Materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 92-97.
- [115] Zhao, J., Zhu, C., Lu, J., Hu, C., Peng, S., & Chen, T. (2014). Electro-Catalytic Degradation Of Bisphenol A With Modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/B-PbO<sub>2</sub>/Ti Electrode. *Electrochimica Acta*, 118, 169-175.
- [116] Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., & Oturan, M. A. (2012). Application Of Response Surface Methodology To The Removal Of The Antibiotic Tetracycline By Electrochemical Process Using Carbon-Felt Cathode And Dsa (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) Anode. *Chemosphere*, 87(6), 614-620.
- [117] Chen, J., Xia, Y., & Dai, Q. (2015). Electrochemical Degradation Of Chloramphenicol With A Novel Al Doped PbO<sub>2</sub> Electrode: Performance, Kinetics And Degradation Mechanism. *Electrochimica Acta*, 165, 277-287.
- [118] Sun, Y., Li, P., Zheng, H., Zhao, C., Xiao, X., Xu, Y., ... & Ren, M. (2017). Electrochemical Treatment Of Chloramphenicol Using Ti-Sn/Γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Electrodes With A Three-Dimensional Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1233-1242.
- [119] Gürses, A. (2011). *Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu Ve Adsorpsiyon özelliklerinin Karakterizasyonu*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Erzurum, Türkiye
- [120] Hayashi, J. I., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., & Ani, F. N. (2002). Preparing Activated Carbon From Various Nutshells By Chemical Activation With K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Carbon*, 40(13), 2381-2386.

- [121] Karacan, F., & Karacan, S. (2014). Koh ve Zncl<sub>2</sub> Aktivasyonu İle Çanakkale-Çan Linyitinden Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20(1), 1-8.
- [122] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption Of Organic Molecules From Aqueous Solutions On Carbon Materials. Carbon, 42(1), 83-94.
- [123] Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance Of Activated Carbon And Bentonite For Adsorption Of Amoxicillin From Wastewater: Mechanisms, Isotherms And Kinetics. Water Research, 43(9), 2419-2430.
- [124] Zhao, H., Liu, X., Cao, Z., Zhan, Y., Shi, X., Yang, Y., ... & Xu, J. (2016). Adsorption Behavior And Mechanism Of Chloramphenicols, Sulfonamides, And Non-Antibiotic Pharmaceuticals On Multi-Walled Carbon Nanotubes. Journal Of Hazardous Materials, 310, 235-245.
- [125] Xia, S., Gu, Z., Zhang, Z., Zhang, J., & Hermanowicz, S. W. (2014). Removal Of Chloramphenicol From Aqueous Solution By Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. Chemical Engineering Journal, 257, 98-104.
- [126] Cao, J., Xiong, Z., & Lai, B. (2018). Effect Of Initial Ph On The Tetracycline (Tc) Removal By Zero-Valent Iron: Adsorption, Oxidation And Reduction. Chemical Engineering Journal, 343, 492-499.
- [127] Güler, Ü. A. (2016). Aljinat-Tio<sub>2</sub>-Alg Kompozitinin Sentezi Ve Sulu Çözeltilerden Tetrasiklin Gideriminde Kullanılabilirliği Ve Karakterizasyonu. Karaelmas Fen Ve Mühendislik Dergisi, 6(1), 130-135.
- [128] Can, M., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2002). Bentonit Üzerine Metal Kompleks Boyaların Adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2), 122-126.
- [129] Gündoğdu, A. (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 15-18.
- [130] Filiz, E. (2007). *Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- [131] Zhu, X., Gao, Y., Yue, Q., Kan, Y., Kong, W., & Gao, B. (2017). Preparation Of Green Alga-Based Activated Carbon With Lower Impregnation Ratio And Less Activation Time By Potassium Tartrate For Adsorption Of Chloramphenicol. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 145, 289-294.
- [132] Chayid, M. A., & Ahmed, M. J. (2015). Amoxicillin Adsorption On Microwave Prepared Activated Carbon From *Arundo Donax* Linn: Isotherms, Kinetics, And Thermodynamics Studies. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1592-1601.
- [133] Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., & Eskandari, M. (2013). Preparation, Characterization And Adsorption Potential Of The  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Induced Activated Carbon For The Removal Of Amoxicillin Antibiotic From Water. *Chemical Engineer*
- [134] Demiral, Y. F. (2012). Doğal Ve Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi Ve Pülpü Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr (VI) İyonlarının Uzaklaştırılması (Master's Thesis, Esogü, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [135] Hu, D., & Wang, L. (2016). Adsorption Of Amoxicillin Onto Quaternized Cellulose From Flax Noil: Kinetic, Equilibrium And Thermodynamic Study. *Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, 64, 227-234.
- [136] Li, Z., Schulz, L., Ackley, C., & Fenske, N. (2010). Adsorption Of Tetracycline On Kaolinite With Ph-Dependent Surface Charges. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 351(1), 254-260.
- [137] Wu, Y., Yue, Q., Ren, Z., & Gao, B. (2018). Immobilization Of Nanoscale Zero-Valent Iron Particles ( $\text{NZVI}$ ) With Synthesized Activated Carbon For The Adsorption And Degradation Of Chloramphenicol (Cap). *Journal Of Molecular Liquids*, 262, 19-28
- [138] Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.
- [139] Marzbali, M. H., & Esmaili, M. (2017). Fixed bed adsorption of tetracycline on a mesoporous activated carbon: Experimental study and neuro-fuzzy modeling. *Journal of Applied Research and Technology*, 15(5), 454-463.

- [140] Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of environmental management*, 92(10), 2304-2347.
- [141] Chen, T. S., Tsai, R. W., Chen, Y. S., & Huang, K. L. (2014). Electrochemical degradation of tetracycline on BDD in aqueous solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9(8422), e8434.
- [142] Quand-Même, G. C., Auguste, A. F. T., Hélène, M., Evelyne, L., Ibrahima, S., & Lassine, O. (2015). Electrochemical oxidation of amoxicillin in its pharmaceutical formulation at boron doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 5(2), 129-143.
- [143] Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., & Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. *Chemical engineering journal*, 228, 496-505.
- [144] Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., & Su, X. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, 368(1), 540-546.