



**ARITILMIŞ EVSEL ATIKSULARDAN İNCE-FİLM
FOTOKATALİZ PROSESİ İLE ANTİBİYOTİK VE
Escherichia coliforms GİDERİMİNİN MODELLENMESİ**

Can Burak ÖZKAL

Doktora Tezi

Çevre Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

2017



Bu tez NKUBAP.00.17.DR.14.01 numaralı proje ile NKÜBAP tarafından desteklenmiştir.

T.C
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ARITILMIŞ EVSEL ATIKSULARDAN İNCE-FİLM FOTOKATALİZ PROSESİ
İLE ANTİBİYOTİK VE Escherichia coliforms GİDERİMİNİN MODELLENMESİ**

Can Burak ÖZKAL

**ÇEVRE BİLİMLERİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM
DALI**

DANIŞMAN: SÜREYYA MERİÇ PAGANO

TEKİRDAĞ-2017

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO danışmanlığında Can Burak ÖZKAL tarafından hazırlanan “Arıtılmış Evsel Atıksulardan İnce-Film Fotokataliz Prosesi ile Antibiyotik ve *Escherichia coliforms* Gideriminin Modellenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

İmza :

Üye : Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON

İmza :

Üye : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aylin YILDIZ

İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeki Ünal YÜMÜN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ARITILMIŞ EVSEL ATIKSULARDAN İNCE-FİLM FOTOKATALİZ PROSESİ İLE ANTİBİYOTİK VE *Escherichia coliforms* GİDERİMİNİN MODELLENMESİ

Can Burak ÖZKAL

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

Bu çalışmada, evsel atıksu arıtma tesislerinde yeterli oranda arıtılamayan antibiyotiklerin ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin Paralel Levha Tipi fotoreaktörde ince-film fotokataliz prosesi ile giderimi deneysel olarak araştırılmıştır. Öncelikle, antibiyotikler ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin alıcı ortama geçişleri, arıtma alternatifleri ve temel olarak ileri oksidasyon prosesleri ve mekanizmaları hakkında kuramsal temeller ve kaynak özetleri sunulmuştur. Deneysel çalışmalarda ilk olarak, optimum yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör (YSF) üretim yöntemi belirlenmiştir. Bu aşamada çalışma planı, literatürde fotokatalizör üretiminin önde gelen çalışma ekipleri tarafından geliştirilen sol-jel hazırlama yöntemlerinin karşılaştırması üzerine kurulmuştur. Optimum ince-film, fotokatalitik aktivite ve yüzey karakterizasyon sonuçları üzerinden yapılan değerlendirmeler sonucu belirlenmiştir. Daha sonra, optimum ince-film ile fotokatalitik antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu prosesi verimliliğine etki eden faktörler ve etki seviyeleri deneysel olarak araştırılmıştır. Bu amaçla laminar akış koşullarında tekrar edilebilir deneysel koşul ve sonuçlar sağlayan PPL fotoreaktör tasarımı ve üretimi sağlanmıştır. PPL reaktörde ince-film fotokataliz prosesi etkinliği, model olarak seçilen sulfametoksazol antibiyotiği üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarla test edilmiştir. Farklı proses parametrelerinin etkileri faktöriyel deneysel tasarım sonucu elde edilen sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesi ile ortaya konulmuş ve kinetik model elde edilmiştir. SMX antibiyotiği fotokatalitik bozunum yolu zamana karşı analitik ölçümlerle belirlenmiştir. Proses çıkış akımında yürütülen toksisite analizleri ile ince-film fotokataliz prosesi ile SMX bozunumundan kaynaklı toksik etki değerlendirilmiştir. Ayrıca PPL fotoreaktörde Sefaklor ve Levofloksasin antibiyotiklerinin fotokatalitik bozunum verimlilikleri değerlendirilmiştir. PPL reaktörde ince-film fotokataliz prosesinin, farklı tür ve kaynaktan bakteri kültürleri üzerinde etkinliği deneysel olarak araştırılmıştır. Bu amaçla laboratuvar standardı *E.coli* DSM-498 ve *E.faecalis* ATCC-14506 kültürleri ve çevresel izolat *E.coli* ve *Enterococcus* sp. kültürleri ile çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin, literatürde sunulan farklı dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu değerlendirilmiştir. Model bakteri olarak seçilen *Escherichia coli* üzerinde, farklı deneysel koşulların ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu verimine etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. Faktöriyel deneysel tasarım sonuçları elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve kinetik model elde edilmiştir. Standart ve çevresel izolat bakteri kültürlerinin, fotokataliz prosesi öncesi ve sonrasında farklı antibiyotiklere dirençlilik seviyeleri karşılaştırılarak, procesten kaynaklı değişim deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur. Antibiyotik konsantrasyonunun, ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu verimliliğine etkisi değerlendirilmiştir. Solar enerji altında PPL fotoreaktörde ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu verimliliğine metal dopant katkısının etkisi deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Ayrıca arıtılmış evsel atıksu ortamında ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu denemeleri yapılarak, doğal çözücü ortamda proses verimliliği deneysel olarak araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Bakteri inaktivasyonu, Sol-jel, İnce-film Fotokataliz, Antibiyotik Bozunumu, Antibiyotiklere Dirençli Bakteriler

2017, 266 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

MODELLING OF ANTIBIOTICS and *Escherichia coliforms* REMOVAL BY THIN FILM PHOTOCATALYSIS FROM URBAN WASTEWATER TREATMENT PLANT EFFLUENTS

Can Burak ÖZKAL

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Sciences and Environmental Biotechnology

Supervisor: Prof.Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

In this study, photocatalytic treatment of antibiotics and antibiotic resistant bacteria were experimentally investigated in a Parallel Plate Photo Reactor configuration. First of all, release of antibiotics and antibiotic resistant bacteria into environment, treatment alternatives and Fundamentals and theory of advanced oxidation processes were examined and provided in the form of a literature summary. As a first stage of the experimental plan, the methodology regarding photocatalyst immobilization have been defined. Given with the following order; Making a literature survey and comparison of pioneering studies in the field of sol-gel methodology, followed by experimental comparison of produced thin-film(s) regarding evaluation of their photocatalytic activities and surface characterization results. Later on taking the optimum thin-film as reference, process parameter and other factors and their level of effect on photocatalytic antibiotic degradation and bacteria inactivation have been investigated, Within this perspective, Parallel plate photoreactor configuration has been designed and produced in a way to provide repeatable experimental conditions and results under laminar flow conditions. Photocatalytic Sulfamethoxazole degradation rate was taken as reference for examining Thin-film photocatalysis process efficiency in PPL photoreactor configuration. Level and type of effect for different process parameters have been revealed with the help of a factorial experimental design approach. Photocatalytic degradation pathway of Sulfamethoxazole antibiotics have been determined and correlated with the toxicity findings in the process effluent, in consequence of which a more explicit conclusion could be made on detoxification performance of the system. Process efficiency of thin-film photocatalysis have also been examined taking into account the photocatalytic degradation rates of Cefaclor and Levofloxacin antibiotics at the optimum process conditions optimized in SMX degradation experiments. Efficiency of thin-film photocatalysis on bacteria inactivation, have been examined in a wide range of bacteria by type and origin. To this end, laboratory standard cultures of *E.coli* DSM-498 and *E.faecalis* ATCC-14506 and environmental isolates of *E.coli* and *Enterococcus sp.* cultures have been used in photocatalytic inactivation experiments. Compatibility of the obtained bacteria inactivation profiles with well known disinfection models have been evaluated. Effect Assessment of varying process parameters and experimental conditions on thin-film photocatalytic inactivation have been determined taking *E.coli* DSM-498 as the model bacteria of concern. Factorial experimental design and statistical evaluation of the results were taken as reference for the obtained kinetic model. Alteration in antibiotic resistance profiles of intact cells and cells exposed to photocatalytic treatment were investigated and evaluated taking into account the laboratory standard and environmental isolates cultures of Gram(-) and Gram(+) bacteria. Effect of initial antibiotic concentration on observed variation in photocatalytic bacteria inactivation rates have been investigated. Thin-film photocatalysis in PPL photoreactor configuration have been tested for its bacteria inactivation efficiency under solar irradiation conditions, taking into account the effect of a metal dopant on thin-film performance. Besides, thin-film photocatalysis have been tested for its bacteria inactivation potential at tertiary treated urban waste water matrix conditions.

Keywords: Bacteria inactivation, Sol-jel, Thinfilm Photocatalysis, Antibiotics degradation, Antibiotics Resistant Bacteria

2017, 266 Pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vii
ŞEKİL DİZİNİ.....	ix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
ÖNSÖZ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	2
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Antibiyotikler	4
2.1.1 Antibiyotiklerin kullanımı ve alıcı ortama geçişleri.....	4
2.2 Bakterilerde Antibiyotiklere Direnç Gelişimi	6
2.2.1 Bakterilerde antibiyotiklere direnç seviyesinin ölçülmesi.....	8
2.3 Antibiyotik İçeren Atıksuların Arıtılması	10
2.3.1 Konvansiyonel ve ileri arıtma yöntemleri karşılaştırması.....	10
2.4 Antibiyotiklere Dirençli Bakterilerin Giderimi	13
2.4.1 Dezenfeksiyon prosesleri.....	15
2.4.2 Dezenfeksiyon kinetikleri.....	18
2.4.3 Fotokatalitik dezenfeksiyon proses mekanizması	21
2.5 Fotokataliz Prosesi.....	23
2.5.1 Fotokataliz prosesi.....	25
2.5.1.1 Proses mekanizması.....	26
2.5.1.2 İşletme prensibine göre sınıflandırılması	29
2.5.1.3 Fotokatalizör olarak TiO ₂ ve kullanım alanları	31
2.5.2 Fotokataliz prosesi verimini etkileyen faktörler	33
2.5.2.1 Çözücü ortam bileşenlerinin etkisi	33
2.5.2.2 Fotokatalizör ile hedef kirletici arası yüzey etkileşimi.....	36
2.5.2.3 Fotokatalizör özellikleri.....	38
2.5.3 Yüzeye sabitlenmiş fotokatalitik malzeme üretimi	41
2.5.3.1 Sol-Jel metodu	41
2.5.3.2 Daldırma-kaplama metodu ile ince-film kaplı yüzey üretimi	44
2.6 Güneş Işığı ile Fotokataliz Uygulamaları, Reaktör Model ve Verimlilikleri	45
2.6.1 Parametre etki seviyelerinin belirlenmesi ve modelleme yaklaşımı	51
2.6.2 Reaktör konfigürasyonu seçimi	51
3. MATERYAL VE YÖNTEM	54
3.1 Çalışmanın Planı.....	54

3.2 Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler	57
3.3 İnce-film Kaplı Yüzeylerin Üretimi	59
3.3.1 TTIP temelli sol-jel üretimi	59
3.3.2 Dopant Katkılı sol-jel üretimi:.....	62
3.3.2 İF kaplamaların üretimi	63
3.4 UV-A Simulasyon Reaktörü.....	64
3.5 Paralel Levha Tipi (PPL) Fotoreaktör Üretimi ve Test Aşamaları.....	65
3.5.1 Boya enjeksiyon testi ile akış yönünde uniformluğun belirlenmesi.....	68
3.5.2 Kütle transfer katsayısının belirlenmesi	69
3.6 Ölçüm Metodları.....	73
3.6.1 İnce-film karakterizasyon çalışmaları	73
3.6.1.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri.....	73
3.6.1.2 X ışınları kırınım cihazı analizleri (XRD).....	74
3.6.1.3 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre analizleri (FTIR)	74
3.6.1.4 Atomik kuvvet mikroskopu analizleri (AFM).....	74
3.6.1.5 Raman spektroskopisi analizleri	75
3.6.1.6 Yüzey temas açısı ölçümleri.....	75
3.6.1.7 ICP – metal analizleri	76
3.6.2 İF fotokatalitik aktivitelerinin değerlendirilmesi.....	76
3.6.2.1 Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi.....	76
3.6.2.2 Bakteri inaktivasyonu potansiyellerinin belirlenmesi	77
3.6.2.3 İF Fotokatalitik aktivitesi sürekliliğinin test edilmesi	78
3.6.2.4 İF fotokatalitik aktivitesi tekrar edilebilirliği	79
3.6.2.5 İF yüzey rejenerasyonu.....	79
3.6.3 PPL reaktörde bakteri inaktivasyonunun izlenmesi	80
3.6.3.1 PPL reaktör düzeneğinin hazırlanması ve sterilizasyonu	80
3.6.3.2 Bakteri kültürünün fotokataliz deneyleri için hazırlanması	80
3.6.3.3 Seri seyreltme ve koloni sayımı metodu.....	82
3.6.3.4 Bakteri kültürünün doğal ortamdan izole edilmesi.....	82
3.6.3.5 Bakteriler için minimum inhibe edici antibiyotik konsantrasyonunun (MİK) belirlenmesi	83
3.6.3.6 Bakteri kültürünün doğal ortamdan izole edilmesi.....	85
3.6.4 PPL fotoreaktörde antibiyotik gideriminin izlenmesi	85
3.6.4.1 HPLC analizleri	85
3.6.4.2 LC-TOF-MS analizleri	86
3.6.5 Toksisite analizleri.....	86
3.7 Modelleme Yaklaşımı	87
3.7.1 İnce-film fotokataliz prosesi ile antibiyotik gideriminin modellenmesi: Temel proses parametrelerinin optimizasyonu ve deneysel tasarım.....	88
3.7.1.1 Deneysel koşullarının tekrar edilebilirliği	88
3.7.1.2 Fotokataliz prosesi ile antibiyotik gideriminin toplam sıvı hacmi ve debi ile ilişkisi ..	89
3.7.1.3 Faktöriyel deneysel tasarım	90
3.7.2 Fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu modellenmesi: Temel proses parametrelerinin optimizasyonu ve deneysel tasarım.....	91

3.7.2.1 pH etkisi.....	92
3.7.2.2 NaCl konsantrasyonu etkisi	93
3.7.2.3 Debi etkisi.....	94
3.7.2.4 Sınır UV- enerjisi belirlenmesi.....	94
3.7.2.5 Fotokatalitik Bakteri İnaktivasyonu Tekrar Edilebilirliği	95
3.7.2.6 Faktöriyel Deneysel Tasarım.....	95
3.7.3 Antibiyotik konsantrasyonunun fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyona etkisi	96
3.7.4 Güneş enerjisi altında yürütülen bakteri inaktivasyonu çalışmaları.....	96
3.7.5 Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında yürütülen bakteri inaktivasyonu çalışmaları ...	98
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	99
4.1 Farklı Sol Jel Yöntemleri ile Elde Edilen İnce-Filmlerin Karşılaştırılması	99
4.1.1 Karakterizasyon sonuçları	99
4.1.1.1 İnce-film UV absorbans değerleri	99
4.1.1.2 Ağırlıksal yüzey kaplama ölçümleri.....	101
4.1.1.3 Yüzey temas açısı ölçümleri ve yüzey enerjisi analizleri.....	101
4.1.1.4 SEM analizi sonuçları.....	103
4.1.1.5 AFM Analizi Sonuçları	108
4.1.2. İnce-film fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi	109
4.1.3 İnce-film fotokatalitik bakteri inaktivasyonu potansiyellerinin belirlenmesi	111
4.1.3.1 Bakteri inaktivasyonu sonrası ince-film yüzey görüntüleme sonuçları.....	114
4.1.4 Dopant ilavesinin fotokatalitik aktivite ve bakteri inaktivasyonu potansiyeline etkisi .	116
4.1.5 Optimum ince-film karakterizasyon sonuçları	120
4.1.5.1 SEM analizi sonuçları.....	120
4.1.5.2 XRD analizi sonuçları	121
4.1.5.3 Raman Spektroskopi analizi Sonuçları.....	122
4.1.6 Fotokataliz prosesi boyunca yüzey özelliklerinin değerlendirilmesi	123
4.1.7 Fotokatalitik aktivitenin tekrar edilebilirliği ve yüzey rejenerasyonunun etkisi	126
4.2 PPL Fotoreaktör Test Çalışmaları	127
4.2.1 Fotoreaktör boyunca akış rejiminin belirlenmesi	128
4.2.2 Boyar madde testi ile reaktör hidrolik koşullarının değerlendirilmesi	129
4.2.3 Kütle transfer katsayısının belirlenmesi	133
4.3 İnce-film Fotokataliz Prosesi ile Antibiyotik Giderimi Çalışmaları, Faktöriyel Deneysel Tasarım ve Modelleme Yaklaşımı.....	135
4.3.1 Fotokatalitik antibiyotik bozunumu için temel proses parametrelerinin optimizasyonu	135
4.3.1.1 Volumetrik parametrelerin fotokatalitik bozunuma etkisi.....	136
4.3.1.2 Fotokatalitik aktivitenin tekrar edilebilirliği ve yüzey rejenerasyonu etkisinin belirlenmesi	140
4.3.2 Kinetik modelleme yaklaşımı	147
4.3.2.1 Proses parametreleri etki türü ve seviyelerinin istatistiksel değerlendirmesi.....	147
4.3.3 Sulfametoksazol antibiyotiğinin fotokatalitik bozunum yolu	152
4.3.4 Fotokatalitik sulfametoksazol bozunumu çıkış akımında ekotoksosite değerlendirmesi	156

4.3.5 Farklı antibiyotiklerin fotokatalitik bozunum seviyeleri ve model tahmini sonuçları ile karşılaştırılması.....	159
4.4 İnce-Film fotokataliz Prosesi ile Bakteri Giderimi Çalışmaları, Modelleme Yaklaşımı .	162
4.4.1 Fotokatalitik bakteri inaktivasyonunda temel proses parametrelerinin optimizasyonu	164
4.4.1.1 NaCl Konsantrasyonu Etkisi	164
4.4.1.2 PPL fotoreaktörde bakteri inaktivasyonu için sınır UV-A enerji seviyesi belirlenmesi	166
4.4.1.3 Fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna pH etkisi.....	167
4.4.1.4 Debi etkisi.....	170
4.4.1.5 Deneysel koşul ve sonuçların tekrar edilebilirliği	171
4.4.2 Kinetik modelleme yaklaşımı	173
4.4.2.1 Parametrelerin belirlenmesi	173
4.4.2.2 Faktöriyel deneysel tasarım	174
4.4.2.3 Proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerinin istatistiksel değerlendirmesi.....	175
4.4.3 Bakteri türü ve kaynağının fotokatalitik bakteri giderimine etkisi.....	179
4.4.3.1 Gram(-) ve Gram(+) bakteri türleri karşılaştırması	182
4.4.3.2 Standart ve çevresel doğal izolat bakteri kültürü karşılaştırması	185
4.4.3.3 Başlangıç bakteri konsantrasyonu etkisi.....	187
4.4.4 Fotokatalitik inaktivasyonun bakteri antibiyotik direnç seviyesine etkisi.....	192
4.4.5 Güneş ışığı altında yürütülen bakteri inaktivasyonu çalışmaları.....	198
4.4.5.1 Fotokataliz prosesi sonrası bakteri yeniden büyüme değerlendirmesi	200
4.4.6 Farklı çözücü ortamda yürütülen fotokatalitik bakteri giderimi çalışmaları	203
4.4.6.1 Fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna antibiyotik konsantrasyonunun etkisi	204
4.4.6.2 Arıtılmış evsel atıksuda bakteri inaktivasyonu çalışmaları	206
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	209
6. KAYNAKLAR.....	213
EKLER.....	230
ÖZGEÇMİŞ.....	246

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1	Başlıca antibiyotik türlerinin atıksu arıtma tesislerinde bulunma miktarları	11
Çizelge 2.2	İkincil ve ileri arıtma yöntemleri ile antibiyotiklerin giderim verimlilikleri	12
Çizelge 2.3.	E.coli inaktivasyonu amacıyla kullanılan ileri oksidasyon prosesleri (Meric ve Özkal, 2016; Pelgrift ve Friedman, 2013)	17
Çizelge 2.4.	Askıda sistem (heterojen fotokataliz) ve ince-film fotokataliz yöntemlerinin SWOT analizi karşılaştırması (Herrmann, 2010; Robert ve Malato, 2002).....	30
Çizelge 3.1.	Çalışma kapsamında kullanılan sol-jel üretim yöntemleri	54
Çizelge 3.2.	Çalışmalarda kullanılan antibiyotikler ve kimyasal özellikleri	58
Çizelge 3.3.	Dopant ilaveli sol-jel üretiminde kullanılan kimyasalların miktar ve oranları	63
Çizelge 3.4.	Güneş enerjisi altında çalışmaların yürütüldüğü döneme ait UV enerji seviyesi ölçümleri	97
Çizelge 4.1.	Yüzey Temas Açısı Ölçümleri ve Yüzey Enerjisi analizi sonuçları	101
Çizelge 4.2.	Üretilen ince-filmlerin EDX Yüzey Kimyasal Analiz sonuçları, elementlerin yüzdesel dağılımı.	108
Çizelge 4.3.	İnce-film kaplamaların AFM analizi sonuçları üzerinden nanotopografik karakterizasyonu (Gwydion yazılımı ile hesaplanmış değerler)	108
Çizelge 4.4.	Farklı koşullarda ve farklı ince-filmler ile metilen mavisi renk giderimi kinetikleri	110
Çizelge 4.5.	Fotoliz ve fotokataliz uygulanan koşullar sonrasında, yüzeyde E.coli bakteri hücresi SEM görüntüleme sonuçları	116
Çizelge 4.6.	Farklı molar oranlarda dopant katkısıyla üretilen ince-filmlerin fotokatalitik aktivitelerini ifade eden kinetik katsayılar	118
Çizelge 4.7.	B3 filmi ile zamana karşı yürütülen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarına ait ince-filmlerin EDAX yüzey kimyasal analiz sonuçları	124
Çizelge 4.8.	B3 filmi ile zamana karşı yürütülen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarına ait ince-filmlerin AFM yüzey analiz sonuçlarından elde edilen katsayıları	125
Çizelge 4.9.	Farklı debi koşullarında hesaplanan Reynolds sayısı değerleri	128
Çizelge 4.10.	Benzoik asit ve SMX için farklı debi koşullarında deneysel olarak belirlenen kütle transfer katsayıları	134
Çizelge 4.11.	Farklı volumetrik koşullara ait fotokatalitik SMX bozunum hızı karşılaştırması; Tekrar edilebilirliğe rejenerasyon yönteminin etkisi	139
Çizelge 4.12.	Deneysel çalışmalarda kullanılan su kaynaklarına ait karakterizasyon sonuçları	144
Çizelge 4.13.	Proses parametreleri ve aldıkları değerler	148
Çizelge 4.14	Faktöriyel deneysel tasarımına göre, belirlenen faktörlerin kombinasyonlarından oluşan deneysel çalışma koşulları. İF fotoreaktörde, farklı deneysel koşullarda 30- 80 dakika proses sonucu oksitlenen SMX miktarları, SMX giderim oranları üzerinden hesaplanmıştır (faktörlerin aldığı değerler (-) ve (+) ile ifade edilmektedir)	149
Çizelge 4.15.	Negatif iyonizasyon modunda SMX ve DYÜ için yüksek çözünürlüklü isabetli LC-MS verisi (*DYÜ hem negatif hem pozitif iyonizasyon modunda tespit edilmiştir)	155
Çizelge 4.16.	Negatif iyonizasyon modunda SMX ve DYÜ için yüksek çözünürlüklü isabetli LC-MS verisi (*DYÜ hem negatif hem pozitif iyonizasyon modunda tespit edilmiştir)	156
Çizelge 4.17.	Levofloksasin (LVX), sulfametoksazol (SMX) ve sefaklor (CFL) antibiyotiklerinin ince-film fotokataliz prosesi ile giderimi çalışmalarına ait	

deneysel koşullar	159
Çizelge 4.18 Farklı pH koşullarında elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin temel dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu	168
Çizelge 4.19. Proses parametreleri ve aldıkları değerler	174
Çizelge 4.20. Faktöriyel deneysel tasarımına göre, belirlenen faktörlerin kombinasyonlarından oluşan deneysel çalışma koşulları. İF fotoreaktörde, farklı deneysel koşullarda 60-240 dakika proses sonucu elde edilen <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri inaktivasyonu seviyeleri, (faktörlerin aldığı değerler (-) ve (+) ile ifade edilmektedir	176
Çizelge 4.21. Literatürde elde edilen fotokatalitik <i>E.coli</i> inaktivasyonu kinetik bulguları ve model uyumlulukları	185
Çizelge 4.22. Fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna bakteri türü ve kaynağının etkisi	187
Çizelge 4.23. Farklı başlangıç bakteri konsantrasyonu koşullarında elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin temel dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu (PPL - Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları)..	189
Çizelge 4.24. Kullanılan antibiyotiklerin EUCAST tarafından rapor edilen MİK değerleri	193
Çizelge 4.25. Solar fotokataliz prosesi ile <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin Modifiye HOM dezenfeksiyon model uyumluluğu	200
Çizelge 4.26. Referans koşullarda antibiyotik konsantrasyonunun <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri inaktivasyonuna etkisi, Modifiye HOM model uyumluluğu.....	205
Çizelge 4.27. Evsel atıksu arıtma tesisi ileri biyolojik arıtma çıkışından ve ultrafiltrasyon çıkışından alınan numunelere ait karakterizasyon sonuçları	207

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Serbest olan sulama limit değerleri	14
Şekil 2.2. TiO_2 temelli fotokataliz prosesi yüzey mekanizması (Özkal ve Pagano, 2016)	28
Şekil 2.3. Farklı yarı-iletkenler için band boşluğu enerji seviyeleri.....	38
Şekil 2.4. Dopant katkılı yarı-iletkenler için band boşluğu enerji seviyeleri	38
Şekil 2.5. Daldırma kaplama yöntemi aşamalarının şematik gösterimi	44
Şekil 3.1. Asetik asit ilaveli Titanyum Tetra Isopropoksit (TTIP) temelli sol-jel üretim yöntemi (Yuranova ve ark. 2006).....	60
Şekil 3.2. Sol Jel Üretimi sırasında (hidroliz öncesi sol çözeltilerin görünüşü).....	60
Şekil 3.3. Sol-jel üretimi sırasında, diyaliz işlemi aşamasından bir görüntü.....	61
Şekil 3.4. Nitrik asit ilaveli Sol-jel Üretim Adımları (B ve C).....	61
Şekil 3.5. Sol-jel üretimi aşamalarından bir görüntü. (Hidroliz sonrası, ideal renk ve akışkanlığa ulaşan sol-jel)	62
Şekil 3.6 Daldırma-kaplama yöntemiyle ince-film üretimi aşamaları	64
Şekil 3.7. PPL Fotoreaktör ve UV simulasyon düzeneğinin şematik gösterimi	65
Şekil 3.8. PPL fotoreaktörü tasarımına ait teknik çizime ait farklı kesit görüntüleri	67
Şekil 3.9. PPL fotoreaktörü üst ve alt plakaların görünüşleri ve UV aydınlatma düzeneği	67
Şekil 3.10. Alüminyum yüzeyin benzoik asit ile kaplanması – kütle transferi katsayısı eldesi amacıyla deneysel çalışma uygulaması	72
Şekil 3.11. Otomatik dijital gonyometre cihazı ile ince film yüzey özelliklerinin ölçümü.....	75
Şekil 3.12. İnce-film fotokatalitik etkinliğinin resirkülasyona dayalı olarak çalışıldığı düzenek	77
Şekil 3.13. Seri seyreltme ve koloni sayımı metoduna ait görsel.....	78
Şekil 3.14. Seri seyreltme ve katı besi yerinde koloni sayımı metodu.....	82
Şekil 3.15. Membran filtrasyon tekniğiyle doğal ortam sıvı numunesinden bakteri kültürü izole edilmesi prosedürü; Sırasıyla, sterilize edilebilir cam Whatmann filtrasyon düzeneği, Selülozik membran filtre, Seçici besi yeri	83
Şekil 3.16. Mikro-plaka metodu ile MİK belirleme çalışmalarına ait görüntüler, Mikro-plaka ve Mikro-plaka okuyucu.....	84
Şekil 3.17. Toksisite seti – Daphnia magna ve alg kültürü yaşam ortamları	87
Şekil 4.1. Tek kat ince-film kaplı quartz yüzeylere ait spektrofotometrik analiz sonuçları, A1: A solu, A2: A solu + PEG + TiO_2 , B1: B solü, B2: B solü + PEG, B3: B solü + PEG + TiO_2 , C1: B solü – hidroliz olmayan koşul.....	99
Şekil 4.2. Üç kat ince-film kaplı quartz yüzeylere ait spektrofotometrik analiz sonuçları, A1: A solu, A2: A solu + PEG + TiO_2 , B1: B solü, B3: B solü + PEG + TiO_2 , C1: B solü – hidroliz olmayan koşul.....	100
Şekil 4.3. Üç kat ince-film kaplı quartz yüzeylere ait spektrofotometrik analiz sonuçları – 0-1 Abs değerleri aralığı. A1: A solu, A2: A solu + PEG + TiO_2 , B1: B solü, B3: B solü + PEG + TiO_2 , C1: B solü – hidroliz olmayan koşul.....	100
Şekil 4.4. Yüzey Temas açısı ölçümü sırasında cihazdan alınan örnek görüntü.....	102
Şekil 4.5. Temel A ve B solları ile PEG+ TiO_2 katkılı ince-filmelerin UV-A ışığı altında yüzey temas açısındaki değişimler.....	102

Şekil 4.6. Quartz cama ait SEM analizi görüntüleri – 1000 x	103
Şekil 4.7. Quartz cama ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x	103
Şekil 4.8. B3 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 1000 x (Toz TiO ₂ ilaveli sol)	104
Şekil 4.9. B3 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x (Toz TiO ₂ ilaveli sol).....	104
Şekil 4.10. B3 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 25000-10000 x (Toz TiO ₂ ilaveli sol).....	104
Şekil 4.11. B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 2000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)	105
Şekil 4.12 B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 5000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)	105
Şekil 4.13. B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 4000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)	105
Şekil 4.14. B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)	106
Şekil 4.15. A1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 1000 x (Asetik asit ilaveli).....	106
Şekil 4.16. A1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 5000 x (Asetik asit ilaveli).....	106
Şekil 4.17. A1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x (Asetik asit ilaveli).....	107
Şekil 4.18. Farklı ince-filmlerde SEM Haritalama çalışma sonuçları. a,b,c,d görüntüleri Sırasıyla B1, B3, A1, A3 3 kat ince-filme aittir.	107
Şekil 4.19. Farklı ince-filmlerin fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırılması, zamana karşı metilen-mavisi molar konsantrasyonundaki azalma	109
Şekil 4.20. Farklı enerji seviyelerinde UV-A uygulaması sonucu bakteri gelişiminin değişimi-120 dakika bakteri inaktivasyonu sonuçları	111
Şekil 4.21. Foton etkisiyle oluşan yüzey boşluk yapılarının (h ⁺) yüzeyin hidrofilik dönüşümü mekanizması	112
Şekil 4.22. Fotoliz ve Fotokataliz Sonrası <i>E.coli</i> bakteri hücresi SEM görüntüleri.....	115
Şekil 4.23. Farklı dopant katkılı ince-filmlerin fotokatalitik aktivite karşılaştırması	116
Şekil 4.24. Farklı ince-filmlerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu etkinlikleri karşılaştırması; [C] ₀ bakteri : 10 ⁵ CFU/mL.....	118
Şekil 4.25. B3 ince-filmi SEM görüntülemesi; 10.000 x büyütme	120
Şekil 4.26. B3 ince-filmine ait EDAX elemental yüzey analizi sonuçları	120
Şekil 4.27. B3 ve A3 ince-film yüzeyi XRD analiz sonuçları.....	121
Şekil 4.28. A3 ve B3 ince-film yüzeyi Raman-spektroskop analizi sonuçları – yüzey grupları	123
Şekil 4.29. Fotokataliz prosesi öncesi ve sonrasında ince-film yüzeyi FTIR analizi sonuçları	126
Şekil 4.30. B3 ince-filmi ile yürütülen yüzey fotokatalitik aktivite ömrü belirleme çalışması sonuçları, rejenerasyon sonrası fotokatalitik aktivite.	127
Şekil 4.31. Teorik olarak anlık girdiye karşı boyar maddenin reaktör boyunca bekleme süresi	

dağılımı.....	130
Şekil 4.32. Farklı debi koşullarında reaktör yatay eksen boyunda akış yönünde hareketin ortalama hızları dağılımı (Debi 1, 2, 3, 4 - 85, 142, 218, 550 ml/dk)	131
Şekil 4.33. Reaktör akış yönünde hesaplanan ortalama hızların yatay eksen boyunda dağılımının bar-histogram gösterimi (Debi 1, 2, 3, 4 - 85, 142, 218, 550 ml/dk) .	132
Şekil 4.34. MATLAB kullanılarak elde edilen kma fitting sonuçları (tahmini olarak hesaplanan kma değerleri deneysel olarak hesaplanan kma verisine karşı çizilmiştir).....	134
Şekil 4.35. Farklı başlangıç hacmi koşullarında, SMX antibiyotiklerinin İF fotokataliz prosesi ile bozunumu, $[C]_0_{SMX} : 0,5 \text{ mg/L}$, Debi: 142 mL/dak. UV-A enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$; Her proses turu arasında rejenerasyon prosedürü: UV-A enerjisi altında $DS+H_2O_2$. Toplam hacime göre sıvının reaktörde sirküle edilmesi sayısı, #tur olarak grafik lejandında belirtilmektedir.	136
Şekil 4.36. Farklı debi koşullarında, SMX antibiyotiklerinin İF fotokataliz prosesi ile bozunumu, $[C]_0_{SMX} : 0,5 \text{ mg/L}$, Hacim: 1 L. UV-A enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$; Her proses turu arasında İF yüzeyinde uygulanan rejenerasyon prosedürü: UV-A enerjisi altında $DS+H_2O_2$. Toplam hacime göre sıvının reaktörde sirküle edilmesi sayısı, #tur olarak grafik lejandında belirtilmektedir.	137
Şekil 4.37. Sabit hacim: 1 L ve 85-142-174-218 mL/dk debi koşulunda elde edilen reaksiyon hızları ile, sabit debi: 142 mL/dk. ve 1100-670-540-435-250 mL toplam hacim koşullarında yürütülen İF fotokataliz prosesi reaksiyon hızı karşılaştırması. $[C]_0_{SMX} : 0,5 \text{ mg/L}$, pH: 5,5, UV-A enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$	138
Şekil 4.38. Ardarda gerçekleştirilen FK prosesi boyunca İF fotokatalitik etkinliğinin devamlılığı, $[C]_0_{SMX} = 0,25 \text{ mg/L}$ DS, pH ~ 5,5, Debi: 142 ml/min. UV Enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$ Rejenerasyon: FK turları arası DS akışı	141
Şekil 4.39. Ardarda gerçekleştirilen FK prosesi boyunca İF fotokatalitik etkinliğinin devamlılığı, $[C]_0_{SMX} = 0,25 \text{ mg/L}$ DS, pH ~ 5,5, Debi: 142 ml/dak. UV Enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$ Rejenerasyon : FK turları arası, UV-A altında $DS+H_2O_2$ (%0,1 v/v) akışı	141
Şekil 4.40. Art arda yürütülen deneysel çalışmalarda İF fotokataliz reaksiyon hızlarındaki değişim, 0-30, 30-60, 60-120 dakika proses süresi aralıklarındaki reaksiyon hızları baz alınmıştır. Turlar arasında İF, Distile su+ H_2O_2 rejenerasyon prosedürüne tabi tutulmuştur.....	142
Şekil 4.41. $[C]_0_{SMX} = 0,3 \text{ mg/L}$ ultra safsu çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV-A enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): $2,58 \text{ mW/cm}^2$ ve yüzey alanı (-): 110, yüzey alanı(+): 220 cm^2	143
Şekil 4.42 $[C]_0_{SMX} = 0,3 \text{ mg/L}$ evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV-A enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): $2,58 \text{ mW/cm}^2$ ve Yüzey alanı (-): 110, Yüzey alanı(+): 220 cm^2	143
Şekil 4.43. $[C]_0_{SMX} = 1,2 \text{ mg/L}$ Ultra safsu çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): $2,58 \text{ mW/cm}^2$ ve Yüzey alanı (-	

) : 110 cm ² , Yüzey alanı(+): 220 cm ²	145
Şekil 4.44. [C] ₀ SMX = 1,2 mg/L Evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): 2,58 mW/cm ² ve Yüzey alanı (-): 110 cm ² , Yüzey alanı(+): 220 cm ²	146
Şekil 4.45. UV: 2,58 mW/cm ² ve Yüzey alanı: 220 cm ² , pH: 7,7 başlangıç koşulunda, Başlangıç SMX konsantrasyonuna ve çözücü ortam özelliklerine bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. SMX(-): 0,3 mg/L, SMX(+): 1,2 mg/L ve çözücü ortam(-): Ultra safsu, çözücü ortam(+): Evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamlarını ifade etmektedir.	147
Şekil 4.46. Standartlaştırılmış etkilerin normal dağılımı, anlamlı ve anlamlı olmayan etkiler. Doğrunun solunda kalanlar negatif etki eden faktörleri göstermektedir. (20-180 dk faktöriyel dizayn yaklaşımı esasına göre)	150
Şekil 4.47. Standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiksel gösterimi. Hata payı: 3,18. Hata payından büyük etkilerin grafiksel gösterimi.	151
Şekil 4.48. Tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların farkından kalan değerin normal istatistiksel dağılımı. 25 faktöriyel dizayn ile SMX giderimi modeli.	152
Şekil 4.49. Fotokatalitik SMX bozunumu boyunca dönüşüm yan ürünleri oluşum profili (Ultrasaf su, pH: 7,7, 2,58 mW/cm ² UV-A enerjisi, [C] ₀ SMX= 10 mg/L).....	154
Şekil 4.50. Fotokatalitik oksidasyon ile SMX antibiyotiği bozunum yolu, Ultrasaf su, pH: 7,7, 2,58 mW/cm ² UV-A enerjisi, [C] ₀ SMX= 10 mg/L.....	155
Şekil 4.51. Fotokatalitik SMX bozunumu prosesi boyunca çıkış akımında ekotoksosite değerlendirmesi, Model tahmini SMX bozunumu sonuçları ikincil eksen olarak sunulmuştur ([C] ₀ SMX : 10 mg/L, pH: 7,7, 142 ml/dk debi ve 2,58 mW/cm ² UV-A enerjisi koşulunda).....	158
Şekil 4.52. Kesikli geri dönüşlü sistem koşullarında işletilen İF Fotokataliz prosesi antibiyotik giderimi sonuçları, Ultra safsu, pH: 7,7, [C] ₀ = 1,2 mg/L antibiyotik konsantrasyonu	160
Şekil 4.53. Farklı antibiyotiklerin fotokatalitik giderim verimlilikleri; Deneysel sonuçlar ve model tahmini sonuçlarının karşılaştırması a) % Giderim üzerinden karşılaştırma, b) Ln giderim verimi üzerinden karşılaştırma (Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu: 1.2 mg/L, Ultrasaf su pH:7,7, UV-A enerjisi 2,58 w/cm ²)......	161
Şekil 4.54. Farklı NaCl konsantrasyonu seviyelerinde yürütülen fotoliz ve fotokataliz çalışmalarında elde edilen bakteri inaktivasyonu kinetikleri; <i>E.coli</i> bakteri konsantrasyonu: 10 ⁵ CFU/mL, Debi: 80 mL/dk. UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm ² (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5).....	166
Şekil 4.55. Farklı UV-A enerjisi seviyelerinde fotolitik ve fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetikleri; [C] _{NaCl} : 0.08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, <i>E.coli</i> bakteri konsantrasyonu: 10 ⁵ CFU/mL, UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm ² (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5).....	167
Şekil 4.56. Farklı pH koşullarında <i>E.coli</i> DSM-498 bakterisinin fotolitik-fotokatalitik inaktivasyon kinetikleri, [C] _{NaCl} : 0.08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, <i>E.coli</i> bakteri konsantrasyonu: 10 ⁵ CFU/mL, UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm ² (FK: Fotokataliz)	

(Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5).....	169
Şekil 4.57. Farklı debi koşullarında yürütülen çalışmalara ait fotokatalitik bakteri inaktivasyon kinetikleri; [C] _{NaCl} : 0.08 g/L, UV-A Enerjisi: 0.90 mW/cm ² , <i>E.coli</i> bakterisi konsantrasyonu: 10 ⁵ CFU/mL.	171
Şekil 4.58. Fotokatalitik <i>E.coli</i> bakterisi giderim verimi tekrar edilebilirliği, YSF rejenerasyon etkisi; pH: 5.5 UV-A enerjisi: 0.90 mW/cm ² , [C] _{NaCl} : 0.08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, [C] _{bakt} : 10 ⁵ CFU/mL. Rejenerasyon prosedürü; UV-A enerjisi altında, 140 mL/dakika %0.1 H ₂ O ₂ + Distile su akışı. a) Bakteri koloni sayısındaki zamana karşı azalma b) Bakteri inaktivasyonu kinetikleri. (Deneyssel çalışmalar 3 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)	172
Şekil 4.59. Standartlaştırılmış etkilerin normal dağılımı, anlamlı ve anlamlı olmayan etkiler. Doğrunun solunda kalanlar negatif etki eden faktörleri göstermektedir. (60-240 dk faktöriyel dizayn yaklaşımı esasına göre)	176
Şekil 4.60. Standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiksel gösterimi. Hata payı 2,776 Hata payından büyük etkilerin grafiksel gösterimi.	178
Şekil 4.61. Tahmini sonuçlar ile deneyssel sonuçların farkından kalan değerin normal istatistiksel dağılımı. 2 ⁴ faktöriyel dizayn ile bakteri inaktivasyonu kinetik modeli	179
Şekil 4.62. Optimum proses koşullarında farklı bakteri türlerinin fotokatalitik inaktivasyonu, [C] _{bakt} : 10 ⁵ CFU/mL (Deneyssel çalışmalar 3 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)	182
Şekil 4.63. Gram(-) ve Gram(+) bakteri hücre yapıları.....	183
Şekil 4.64. Optimum proses koşullarında farklı bakteri türlerinin doğal çevresel izolatları ile yürütülen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışması sonuçları, [C] _{bakt} : 10 ⁵ CFU/mL, (Deneyssel çalışmalar 3 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)	186
Şekil 4.65. Farklı başlangıç bakteri konsantrasyonu (CFU/mL) koşullarında, fotokatalitik yöntemle <i>E.coli</i> bakterisi giderim kinetikleri, (Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları) (Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5).....	188
Şekil 4.66. Farklı başlangıç bakteri konsantrasyonu (CFU/mL) koşullarında, fotokatalitik yöntemle <i>E. faecalis</i> bakterisi giderim kinetikleri, (Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları) (Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5).....	188
Şekil 4.67. Fotokataliz prosesi öncesi ve sonrasında farklı kaynak ve türden bakterilerin antibiyotiklere direnç özelliklerindeki değişim, MİK değerleri karşılaştırması (300 dakika proses süresi, [C] _{bakt} : 10 ⁵ CFU/mL, Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları) (Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)	196
Şekil 4.68. Güneş ışığı koşullarında fotolitik ve fotokatalitik <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri inaktivasyonu sonuçları, Deneyssel koşullar: pH: 5.5, [C] _{0 bakteri} : 10 ⁵ CFU/mL, Debi: 80 mL/dk, [C] _{NaCl} : 0.08 gr/L, (Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak	

yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, $SS < \%5$).....	199
Şekil 4.69. Fotokataliz prosesi sonrası <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri kültürü yeniden büyüme davranışı, $[C]_0$ bakteri : 10^5 CFU/mL, $[C]_{NaCl}$: 0.08 gr/L, pH: 5.5 (MH sonrası: Mueller-Hinton besiyerinde TPS kadar bekletilmiş çıkış numunesi, NaCl sonrası: NaCl çözeltisinde TPS kadar bekletilmiş çıkış numunesi, Doğrudan besiyeri: Herhangi bir ön işlem görmeden katı besiyerine ekimi yapılan çıkış numunesi) (Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, $SS < \%5$).....	203
Şekil 4.70. Referans koşullarda antibiyotik konsantrasyonunun <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri inaktivasyonuna etkisi (240 dakika proses süresi, $[C]_{bakt}$: 10^5 CFU/mL, Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları).....	206
Şekil 4.71. Antibiyotik konsantrasyonunun fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna etkisi (240 dakika proses süresi, $[C]_{bakt}$: 10^5 CFU/mL, Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları)	206
Şekil 4.72. Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında fotokatalitik <i>E.coli</i> DSM-498 bakteri inaktivasyonu, UV-A enerjisi: 0.90 mW/cm^2 , Debi: 80 mL/dak, $[C]_{bakt}$: 10^5 CFU/mL, pH: ~ 7.2 (İBA: İleri biyolojik arıtma, UF: Ultrafiltrasyon çıkışı) (Deneyssel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: $SS < \%5$)	208

KISALTMALAR

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AD	: Antibiyotiklere Direnç
ADB	: Antibiyotiklere Dirençli Bakteriler
ADG	: Antibiyotiklere Dirençli Genler
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AMK	: Amikasin
AMP	: Ampisilin
ASF	: Askıda Sistem Fotokataliz
CFL	: Sefaklor
CLR	: Klaritromisin
CW	: Chick Watson
DOM	: Çözünmüş Organik Madde
DS	: Distile su
EDX	: Enerji Dağınımlı X-ışınları Çözümleci
ERY	: Eritromisin
FK	: Fotokataliz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
LVX	: Levofloksasin
MİK	: Minimum inhibe edici konsantrasyon
Km	: Kütle Transfer Katsayısı
OH	: Ortalama Hata
PEG	: Polietilen glikol
PPL	: Paralel Levha Tipi Reaktör
Ra	: Ortalama pürüzlülük
Re	: Reynolds sayısı
ROT	: Reaktif Oksijen Türleri
Rkurt	: Basıklık (kurtosis) katsayısı
Rskew	: Yamukluk (skewness) katsayısı
RU	: Reaktör Uzunluğu
SEM	: Elektron Tarama Mikroskobu
Sc	: Schmidt sayısı
Sh	: Sherwood sayısı
SMX	: Sulfametoksazol
SODIS	: Solar Dezenfeksiyon
SS	: Standart Sapma
SWOT	: Güçlü yönler-Zayıf Yönler-Fırsatlar-Tehditler
TTIP	: Titanyum Tetra Isopropoksit
UV	: Ultraviyole
UF	: Ultrafiltrasyon
YSF	: Yüzeye Sabitlenmiş Fotokataliz
XRD	: X-ışını difraktometre

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanması sürecinde, konu ölçeği ve kapsamı ile sınırlı kalmadan sunduğu bilimsel bakış açısı ve tüm değerli katkıları için Hocam Sayın Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO' ya teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım kapsamında kullandığım MATLAB kodlarının hazırlanmasında verdiği destekten ötürü dostum Dr.Yavor KAMER'e, fotoreaktör tasarım aşamasında katkılarından ötürü arkadaşım Mustafa ÖZKAYA' ya, fotoreaktör üretimi aşamasında ilgisi, titiz çalışması ve güler yüzü sebebiyle Irmak Çağdaş Makine firması ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu süreci birlikte göğüslemek için gösterdiği çaba ve anlayışı için sevgili hayat arkadaşım Ceylan ÖZKAL' a ve hayatım boyunca desteği ve güvenini esirgemeyen annem Yasemin MALKOÇ' a teşekkür ederim.

Bu doktora çalışması boyunca, COST (Bilim ve Teknolojide Avrupa İşbirliği) Programı kapsamında “ENTER- ES1205 kodlu Engineered NanoMaterials (ENMs) from wastewater Treatment & stormwater to Rivers” ve “MP1106 Smart and green interfaces - from single bubbles and drops to industrial, environmental and biomedical applications” proje gruplarından Kısa süreli Bilimsel etkinliklerde (STSM) kullanılmak üzere 2 kez hibe şeklinde fondan yararlanılmıştır.

Bu doktora çalışması, “European PhD School on Advanced Oxidation Processes” uzmanlık okuluna kayıtlıdır ve başarı ile tamamlanması durumunda ilgili okulun Bilimsel Komitesi tarafından değerlendirilmek üzere İngilizce özeti sunulacaktır.

Ocak, 2017

Can Burak ÖZKAL

1. GİRİŞ

Su sıkıntısı olan ülkelerde, patojen bakterilerin çevrede dağılımı ve direnç gelişimi ile çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşması, araştırmaların hem etkin dezenfeksiyon hem de dezenfeksiyon metoduna bağlı oluşacak yan ürünlerin kontrolü konusunda yoğunlaşması gereğini gündeme getirmiştir. Arıtılmış evsel atıksularda rastlanan antibiyotik konsantrasyonları, mevcut arıtma yöntemlerinin mikrokirleticilerin gideriminde yetersiz kaldığını göstermektedir. Benzer olarak evsel atıksu arıtma tesisleri çıkış akımlarında sıklıkla dezenfeksiyon amaçlı ileri arıtma alternatiflerinin kullanımına gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, öncelikli kirleticiler arasında listelenen antibiyotiklerin ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin giderimi için etkin proses alternatiflerinin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Doktora çalışması kapsamında, ince-film fotokataliz prosesi yeşil ve güneş enerjisi koşulunda uygulanma potansiyeli olan sürdürülebilir bir arıtma alternatifi olarak ele alınmıştır.

Bu çalışmanın amacı, paralel levha tipi fotoreaktörde (PPL) ince-film fotokataliz prosesinin farklı işletme koşullarında, antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu etkinliğinin değerlendirilmesi, farklı proses parametrelerinin etkilerini hesaba katan bir kinetik model elde edilmesidir.

PPL reaktörde, ince-film fotokataliz prosesinin farklı tür ve kaynaktan elde edilen bakteri kültürü ve farklı antibiyotikler üzerinde etkinliği ortaya koyulmuştur. Fotokatalitik Sulfametoksazol antibiyotiği bozunumu sonrası çıkış akımında yapılan ekotoksikoloji analizleri ile dönüşüm yan ürünlerinden kaynaklı etkiler değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hedef antibiyotiğin fotokatalitik antibiyotik bozunum yolu bulguları ile birlikte yorumlanmıştır.

Bakteri hücrelerinin antibiyotiklere dirençlilik seviyelerinde fotokatalitik inaktivasyondan kaynaklanan değişim deneysel çalışmalarla ortaya konulmuş ve değerlendirilmiştir.

Bu amaçlar çerçevesinde, deneysel olarak ilk aşamada yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör üretimi için uygun materyal ve metod seçimi literatür araştırması ile irdelenmiş ve deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

İkinci aşamada, Paralel Levha Tipi Fotoreaktör tasarımı ve üretimi gerçekleştirilmiştir. PPL fotoreaktör test çalışmaları ile akış yönünde uniformluğu ve tekrar edilebilir sonuçları sağlayan minimum debi koşulu belirlenmiştir. PPL Fotoreaktörde ince-film fotokataliz prosesinin UV-A enerjisi koşullarında sulfametoksazol antibiyotiği giderimi etkinliği deneysel çalışmalarla test edilmiştir. Farklı proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerini içeren kinetik model eldesi sağlanmıştır. Sulfametoksazol antibiyotiğinin fotokatalitik bozunum yolu bulguları ile proses süresi boyunca çıkış akımında ekotoksikoloji analizi sonuçları birlikte değerlendirilerek, ince-film fotokataliz prosesinin detoksifikasyon etkinliği ve olası çevresel etkileri değerlendirilmiştir.

Paralel Levha Tipi Fotoreaktörde ince-film fotokataliz prosesinin, fekal kirlenmenin göstergesi olarak tanımlanan Gram (-) *Escherichia coli* ve Gram (+) *Enterococcus faecalis* bakteri türleri üzerindeki etkinliği karşılaştırılmıştır. Farklı proses parametrelerinin etki türü ve

seviyelerini içeren kinetik model eldesi sağlanmıştır. Proses etkinliği laboratuvar standart kültürleri ve çevresel izolatlar üzerinde yapılan deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur. Elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçlarının, literatürde sunulan dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu değerlendirilmiştir. Fotokataliz prosesi sonrasında hedef bakteri türlerinin antibiyotiklere karşı dirençlilik seviyesindeki değişimler deneysel çalışmalarla sonuçları ile değerlendirilmiştir. Antibiyotik konsantrasyonunun ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu verimine etkisi de deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

PPL Fotoreaktörde, güneş ışığı altında ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu verimliliği değerlendirilmiştir. Mangan dopant ilavesinin güneş enerjisi ve UV-A enerjisi koşullarında fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna etkileri karşılaştırılmıştır. Dopant katkılı ince-film fotokataliz prosesinin bakteri yeniden büyüme davranışına olan etkileri araştırılmıştır. Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu etkinliği değerlendirilmiştir.

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Su sıkıntısı olan ülkelerde, patojen bakterilerin çevrede dağılımı ve direnç gelişimi ile çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşması, araştırmaların hem etkin dezenfeksiyon hem de dezenfeksiyon metoduna bağlı oluşacak yan ürünlerin kontrolü konusunda yoğunlaşması gereğini gündeme getirmiştir.

Arıtılmış evsel atıksularda rastlanan antibiyotik konsantrasyonları mevcut arıtma yöntemlerinin mikrokirleticilerin gideriminde yetersiz kaldığını göstermektedir. Benzer olarak evsel atıksu arıtma tesisleri çıkış akımlarında sıklıkla dezenfeksiyon amaçlı ileri arıtma alternatiflerinin kullanımına gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, öncelikli kirleticiler arasında listelenen antibiyotiklerin giderimi ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin dezenfeksiyonu için etkin proses alternatiflerinin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, ince-film fotokataliz prosesi yeşil ve güneş enerjisi koşulunda uygulanma potansiyeli olan sürdürülebilir bir arıtma alternatifi olarak ele alınmıştır. Paralel levha tipi fotoreaktörde (PPL) antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu kinetik modelleme çalışmaları yürütülmüştür. Önerilen fotoreaktör konfigürasyonunda hedef kirleticilerin giderimine etkisi olan parametrelerin ve etki türü ve seviyelerini ifade eden kinetik model elde edilmiştir.

PPL reaktörde ince-film fotokataliz prosesinin çeşitli tür ve kaynaktan antibiyotik&ADB giderimi alanında etkinliği, farklı değişen çözücü ortam ve UV enerji kaynağı koşullarında araştırılmıştır. Fotokataliz prosesinden kaynaklı, bakteri antibiyotik direnç davranışındaki değişim deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, ince-film fotokataliz prosesinin farklı koşullarda antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu etkinliğinin değerlendirilmesi ve farklı parametrelerin etkilerini hesaba katan bir kinetik model elde edilmesidir.

İlk olarak, yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör üretimi için uygun materyal ve metod seçimi literatür araştırması ile irdelenmiş ve deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Sol-jel metodu ve daldırma kaplama yöntemiyle üretilen ince-film fotokatalitik aktiviteleri ve yüzey karakterizasyon sonuçları üzerinden optimize edilmiştir.

İkinci aşamada elde PPL Fotoreaktör tasarımı ve üretimi gerçekleştirilmiştir. UV-A enerjisi koşullarında Sulfametoksazol antibiyotiği ve Sefaklor, Levofloksasin antibiyotiklerinin fotokatalitik bozunum etkinliği deneysel çalışmalarla test edilmiştir. Faktöriyel deneysel tasarım ile, farklı proses parametrelerinin fotokatalitik SMX bozunumuna etki türü ve seviyelerini içeren kinetik model eldesi sağlanmıştır. Sulfametoksazol antibiyotiğinin fotokatalitik bozunum yolu ile proses süresi boyunca çıkış akımında toksikoloji analizleri birlikte değerlendirilerek, ince-film fotokataliz prosesinden kaynaklı toksisite etkisi ortaya konulmuştur.

PPL fotoreaktörde ince-film fotokataliz prosesinin, fekal kirlenmenin göstergesi olarak tanımlanan Gram (-) *Escherichia coli* ve Gram (+) *Enterococcus faecalis* bakteri türü üzerindeki etkinliği karşılaştırılmıştır. Proses etkinliği laboratuvar standart kültürleri ve çevresel izolatlar üzerinde yapılan deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur. Elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçlarının, literatürde sunulan dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu değerlendirilmiştir. Fotokataliz prosesinin bakteri hücrelerinin antibiyotiklere dirençlilik seviyesine olan etkisi, minimum inhibe edici konsantrasyon değerlerindeki değişim üzerinden değerlendirilmiştir.

Güneş ışığı altında İnce-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu verimliliği değerlendirilmiştir. Mangan dopant ilavesinin güneş enerjisi ve UV-A enerjisi koşullarında fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna etkileri karşılaştırılmıştır.

Güneş enerjisi altında ve ayrıca arıtılmış evsel atıksu ortamında yürütülen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmaları ile, İnce-film fotokataliz prosesi ve PPL reaktörün doğal koşullarda uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen bakteri inaktivasyon kinetiklerinin, literatürde önde gelen dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Antibiyotikler

Dünya üzerinde kullanımı her geçen gün gelişen çok çeşitli tıbbi kimyasalların kullanımı sonrası ana maddesi herhangi bir değişime uğramadan, ayrıca çeşitli biyometabolit ürünleri (bozunum ürünü) atıksulara ve oradan evsel atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Son 10 yılda birçok çalışmanın odağında olması, hakkında artan yayın sayısı ile bilimsel bulgular bu kimyasalların ölçümünde ve arıtma tekniklerinin ortaya konulmasında çok yol katedildiğini göstermekle birlikte, özellikle antibiyotik ilaç grubunun çevre sularını kirletmesi yanında çevrede antibiyotik direnci gelişimine yol açabilecek bir faktör olduğunu ortaya koymuştur.

Tıbbi ilaçlar sucul sistemlere karışırken insan vücudundan atılmalarına bağlı olarak dışkı ve idrar ile etken madde hiç değişmeden veya ilaç metabolitleri olarak vücuttan atılırlar. Bu atıksulardan en önemlileri evsel atıksular, hastane atıksuları, ilaç endüstrisi atıksuları ve deponi sızıntı sularıdır. Kısmen veya hiç arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj olan bu tıbbi ilaçlar nehirlerin, göllerin, denizlerin, haliçlerin ve sıklıkla da yeraltı ve içme sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarda arıtma tesisi çıkışında yeraltı ve yüzeysel sulara 100'ün üzerinde ilaç bileşimine rastlanmıştır (Heberer 2002; Watkinson ve ark. 2007).

Farklı bölge ve ülkelerin kanalizasyon ham atıksu deşarj sistemlerinde tanımlanan ve miktarları belirlenen antibiyotikler farklılıklar göstermektedir. Farklı günlük kişi başı su kullanım değerleri değişen seyreltme oranlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Birçok antibiyotik tedavi amaçlı kullanımları sırasında canlı bünyesinde tamamen metabolize edilemeyerek dışarı atılmaktadır ve boşaltım yoluyla kanalizasyon akımına karışmaktadır. Mevsimsel ilaç kullanımı ve reçetelenmiş kullanım verileri ile, atıksuda ölçülen konsantrasyon değerlerinin ilişkiendirilebilmesi mümkündür. Ayrıca EMEA (Avrupa İlaç Ajansı) modeli ile çevresel konsantrasyonların kestirimsel olarak hesaplanabilmesi mümkündür (Le-Minh ve ark. 2010; Saraçoğlu ve ark. 2014; Müller ve ark. 2011).

2.1.1 Antibiyotiklerin kullanımı ve alıcı ortama geçişleri

Tıbbi ilaçlar ve ilaç kökenli mikrokirleticiler, arıtılmadan veya mevcut tesislerin sağlayabildiği yetersiz giderim verimleri sebebiyle kısmen arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Bu nedenle çevrede ve suda ng/L-µg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda rastlanmakta, nehir, göl, deniz, haliç ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olmaktadır (Kümmerer, 2009; Locatelli ve ark., 2011). Farklı kaynaklardan gelen antibiyotik kalıntıları,

metaller ve yüzey aktif maddeler gibi farklı bir çok faktörle birleşerek evsel kanalizasyon sistemlerine karışmaktadır. Doğu Asya’da kanalizasyon sistemlerinde 6 gruba ait 56 çeşit antibiyotik türüne ng/L ile µg/L seviyelerinde rastlanmıştır (Zhang and Li, 2011) Farmasötiklerin ve özellikle antibiyotiklerin ölçümü ve izlenmesi konuları uluslararası bilimsel literatürde yoğun ilgi görmektedir. Fakat evsel atıksularda farmasötiklerin araştırması alanında Türkiye’de henüz oldukça az çalışmaya rastlanmaktadır (Saraçoğlu ve ark. 2014).

Tekirdağ bölgesinde antibiyotik kullanımından kaynaklı çevresel risk belirleme çalışması sonuçlarına göre elde edilen PEC/PNEC değerleri uzun süreli çevresel maruziyet durumunda, Ampisilin için düşük, klaritromisin için ise ortalama risk seviyelerine işaret etmektedir. Antibiyotik kullanımından kaynaklanan olası çevresel risk, Avrupa İlaç Ajansı (EMA) modeline uygun ve kestirimsel olarak hesaplanmıştır (Saraçoğlu ve ark. 2014; Yadav ve ark. 2014; Bound & Voulvoulis 2004; Müller ve ark. 2011). Toplanan antibiyotik kullanım verileri üzerinden hesaplanan kestirimsel çevresel konsantrasyon verileri (PEC) ile aynı bölgeden dönemsel olarak alınan numunelerde ölçülen çevresel konsantrasyon (MEC) sonuçlarının birbiri ile ve literatür bulguları ile uyumlu olduğu bir diğer çalışmada ortaya konulmuştur (Bound & Voulvoulis 2004; Müller ve ark. 2011).

Antibiyotiklerin çevreye salınmasından duyulan başlıca endişe, antibiyotiklere dirençli genlerin (ADG) ve bakteri türlerinin gelişmesi potansiyeli ve sonucunda insan ve hayvan üzerindeki tedavi edici etkiyi azaltacak olmasından kaynaklanmaktadır (Michael, Rizzo, C. S. McArdell, ve ark. 2013). Bu konu her ne kadar tıp bilim adamları ve doktorların uygulayacağı yöntemler ile kontrol edilebilecek olsa da, evsel atıksulardaki antibiyotik konsantrasyonlarının ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin ayrıca ele alınması gerektiği açıktır. A.B içinde ayrıca EMA ilaç bileşiklerinin çevre sularına salınımı konusu ile ilgilenmektedir. Farmasötiklerin çevrede gerçekleşen prosesleri; toprağın ve sedimentin sorpsiyonu, metaller ve organikler ile kompleksleşmeyi, kimyasal oksidasyon, fotoliz, uçuculuk ve biyodegradasyonu içerir (Use 2014, EMA 2006). A.B bilimsel proje fonları ile desteklenen COST ESSEM aktiviteleri arasında son yıllarda özellikle evsel atıksu arıtma tesisi çıkışında antibiyotiklere dirençli bakterilerin (ADB) ve antibiyotiklerin kontrolünde solar fotokatalitik proses ele alınmaktadır. Bu çerçevede yapılan güncel yayınlarda Rizzo ve ark. (2012), fotoliz ve klorlama yöntemleri ile antibiyotik ve antibiyotiklere dirençli bakterileri giderimini incelemiştir. Klorlama ve fotoliz yöntemlerinin *Escherichia coli* aktivitesi üzerine etkili olmadığı ve her geçen gün bu bakterinin direncinin artma riski ile maruz kalınacağı çalışmada belirtilmiştir (Rizzo ve ark. 2012).

Antibiyotik direncinin gelişimi ve önceliği ile antibiyotik tüketimi arasındaki bağlantı gittikçe daha iyi bir şekilde belgelenmektedir.

2.2 Bakterilerde Antibiyotiklere Direnç Gelişimi

Antibiyotik direnci (AD); bir mikroorganizma türünün bazı suşlarının antibiyotikten etkilenmemesi ya da antibiyotiğe duyarlı bir suşun çeşitli direnç mekanizmalarından biri ile dirençli hale dönmesi olarak tanımlanır. Günümüzde çeşitli antibiyotiklerin toplumda tüketiminin artması, bağışıklık sistemi bozulmuş hastaların sayısında artma olması yoğun bakım ünitelerinin sayısının artması, gıda endüstrisinde antibiyotik kullanımı gibi nedenlerle mikroorganizmalardaki AD giderek artmaktadır. İnsanlık tarihinin en önemli buluşlarından olan antibiyotikler, başta uygunsuz ve gereksiz kullanımları sonucu gelişen direnç nedeniyle etkilerini önemli oranda kaybetmişlerdir. Mikroorganizmanın yapısı ve etkisi farklı birçok antimikrobiyal maddeye karşı dirençli hale gelmesi durumu ise birden çok ilaca dirençlilik (multiple- drug resistance) olarak tanımlanmaktadır.

Kazanılmış AD ya mikroorganizma kromozomunda oluşan mutasyonlarla ya da transpozan, plazmid veya integron aracılığıyla direnç geninin duyarlı mikroorganizmalara aktarılması ile ortaya çıkar (European centre for disease prevention and control, 2012; Heberer, 2002; Kümmerer, 2009). Bakterilerde antibiyotik direncinin gelişimi ve önceliği ile antibiyotik tüketimi arasındaki bağlantı gittikçe daha iyi bir şekilde belgelenmektedir. Direnç gelişimi en az üç aşamada meydana gelir, direnç genlerinin canlı tarafından yapıya alınması, bu genlerin canlı yapısında etkinleşmesi, bu genleri ifade eden mikropların seleksiyonu. Bakteri aynı zamanda mevcut genlerin aniden gelişen mutasyonu ile de direnç kazanabilir (Michael, Rizzo, C. S. McArdell, ve ark. 2013).

Antibiyotiklerin farklı noktalarda ve arıtma öncesi sonrası ölçüm verileri ile kalıcılığının belirlenmesinin önemi, atıksu ve arıtma tesisi yakınındaki yüzeysel su kaynaklarında bakteri türlerinin antibiyotik direnci geliştirme mekanizması üzerine olan etkilerinden kaynaklanmaktadır. Birçok derleme çalışmada, farklı konvansiyonel ve ileri arıtma proseslerinin antibiyotiklerin nihai kaderine olan etkilerini ortaya koymak amacıyla mevcut verilerin kullanımı ve değerlendirmesine rastlanmaktadır (Le-Minh ve ark. 2010). Antimikrobiyal direnç (AR); antimikrobiyal ilaçların kullanım oranları, çevrede rastlanan konsantrasyonları, mikroorganizmalara ve coğrafi bölgelere göre avrupa ülkeleri arasında oldukça farklı bir seyir izlemektedir. Bazı istisnalar haricinde izleme kötüye giden bir durum göstermektedir. Güney ve güneydoğu üye ülkelerinde çoğu antimikrobiyal ilaç ve mikroorganizmalar için dirençli izolat yüzdesi daha yüksektir.

EARS-Net (2012)'de rapor edilen izleme altındaki isolatların büyük çoğunluğu en az bir antibiyotiğe direnç göstermektedir. Son 5 yıla bakıldığında, Avrupa ülkelerinin rapor ettiği sonuçların %30 undan fazlasında, *E.coli* ve *Klebsiella pneumonia* bakterilerinde antibiyotiklere karşı çoklu direnç gelişimine rastlanmaktadır (Al-Assil ve ark. 2013; European centre for disease prevention and control 2012; Jury ve ark. 2011). Avrupa' da rapor edilen 10 ülkeyi kapsayan bilgiler ışığında *K. pneumoniae* bakterisinin çoklu ilaç direnç gelişimin arttığı, sadece İngiltere'de düşüş gözlemlendiği belirtilmiştir (European centre for disease prevention and control, 2012).

EUCAST'ın A.B ülkeleri verilerine göre, *E.coli*'nin direnç geliştirdiği tanımlanan antimikrobiyal grupları ve direnç geliştirme yüzdeleri, bölgesel antibiyotik kullanımı ve direnç gelişimi gösteren bakteri türlerine ait verilerle karşılaştırılabilir. Böylece atıksu arıtma tesisleri öncesindeki antibiyotik konsantrasyonlarının tahmin edilmesi veya analiz edilmesi, arıtma sistemi içinde ve çıkışında ADB türlerinin ve direnç geliştirme oranlarının ortaya konulmasında önemli bir araç olarak kullanılabilir. Avrupa Birliği Antibiyotiklere Direnç Gelişimi İzleme ve araştırma ağına göre, üçüncü jenerasyon sefalosporinler, florokinolon ve karbapenem antibiyotik gruplarına karşı *E.coli* ve *Klebsiella pneumoniae* gibi Gram(-) bakteri türlerinde artan dirençlilik seviyelerine rastlandığını rapor etmiştir. Dünya Sağlık Örgütü' nün de bu bağlamda oluşturmaya çalıştığı A.B üyesi olmayan ülkeleri de kapsayan antibiyotik kullanımı izleme ve araştırma ağı yaklaşımına uygun olarak, Tekirdağ bölgesinde sık kullanılan antibiyotik türleri ve evsel atıksuda rastlanan ADB türlerinin ilişkisini inceleyen çalışma sonuçlarına göre, *Klebs. pneumonia*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium* bakteri türleri ile karşılaştırıldığında, *E.coli* bakterisinde rastlanan dirençlilik seviyeleri ile bölgedeki antibiyotik kullanımı oran ve dağılımı arasında yakın bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur (European centre for disease prevention and control 2012; Saraçoğlu ve ark. 2014).

Genel anlamda antibiyotiklere karşı direnç yayılımı, klonlanma ve yatay gen transferi ile gerçekleşmektedir. ADG' ye tüm çevresel ortamlarda rastlanabilmekte ve öncelikli kirleticiler arasında yer almaktadır (Marti ve ark. 2013; Kamruzzaman ve ark. 2013; Michael, Rizzo, C. S. McArdell, ve ark. 2013). Bulguların çoğu atıksu arıtma tesislerinin, yüzeysel sularda geniş-kapsamlı betalaktamaz üreten (ESBL) *E.coli* oluşumuna katkıda bulunduğunu belirtse de, benzer özellikte *E.coli*'ye arıtma tesisi öncesi akımlarda da rastlanmaktadır. Bu durum, ESBL üreten *E.coli* kültürünün farklı kaynakları olabileceğine işaret etmektedir (Al-Assil ve ark. 2013).

Antibiyotiklere karşı direnç global ölçekte bir sorun olsa da çevreye yayılımını engellemek için bölgesel önlemler alınması gerekmektedir. Gerçekten de antibiyotiklerin tarımda ve klinik kullanımını ile ilgili bölgesel yönetim stratejileri ulusal anlamda da başarılı sonuçlar vermektedir (McKinney ve ark. 2009). Arıtılmış evsel atıksuların yeniden ve güvenli kullanımı konusundaki çalışmalar gelişmiş Ülkelerde hız kazanmış ve bu amaçla Yönetmeliklerin güncellenmesi alanında çalışmalar yürütülmektedir. Su sıkıntısı olan ülkeler arasında yer alan Türkiye’ de, mevcut Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği’nde yayınlanmış olmakla birlikte henüz yaygın etkiye sahip bir proje örneği bulunmamaktadır. “Yüzeysel Suların Korunması Yönetmeliği” ve “Yüzme Sularının Sınıflandırılması Yönetmeliği” kapsamında deşarj edilecek veya arazide kullanıldıktan sonra su ortamlarına taşınan atıksularda patojenlerin etkin kontrolü önem kazanmaktadır. Patojenlerin çevrede dağılımı ve özellikler direnç gelişimi mekanizması ile çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşması hem etkin dezenfeksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi hem de tercih edilen dezenfeksiyon prosesinin olası çevresel etkilerinin belirlenmesi ve kontrolü alanında yoğun çalışmaları gündeme getirmiştir (Eslamian, 2016; S Meriç , CB Ozkal , D.İ. Cifci, 2015)

2.2.1 Bakterilerde antibiyotiklere direnç seviyesinin ölçülmesi

Herhangi bir su ortamında etken patojen bakteriler saptanırsa AB duyarlılık testleri yapılmalıdır. Böylece patojene en etkili antibiyotikler tespit edilmiş olur ve buna göre bölgesel olarak kullanılan antibiyotik değiştirilebilir. AD testleri dünya genelinde çalışmalarda standardize hale getirilmiştir. Numunelerin özellikleri ve içerdiği bakterilerin çeşitliliği gereği yöntem birçok modifikasyona uğramış ve yüzeysel ve atıksulara uygulanabilecek güvenilir metod geliştirilmiştir. AD testleri sıklıkla disk difüzyon, mikro seyreltme vb. yöntemlere dayanmaktadır. Bu yöntemler duyarlı ve direnç gösteren bakterilerin net olarak ayrımının yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Direnç geliştiren tür ve direnç oranı, bakteri türü için özel belirlenmiş kültür ortamına (besi yeri), hedef bakteri türü için inhibe edici olduğu rapor edilen ve daha yüksek konsantrasyonlarda antibiyotik ilavesiyle hiç antibiyotik ilave edilmeyen koşullarda bakteri büyüme oranlarının karşılaştırılması ile elde edilmektedir. Birçok antibiyotiğe ve birden çok antibiyotiğe dirençli bakterilerin bu özellikleri ve AD genlerin yayılımı, gen kasetleri içinde gömülü olan AD genlerini barındıran, bir diğer gen ile değiştiren ve dışa vuran integron denilen yapılardan kaynaklanmaktadır (Rizzo ve ark., 2013-b).

ADG ve Antibiyotiklere Dirençli Bakteriler (ADB)’lerin ana kaynaklarının belirlenmesi için öncelikle atıksu şebekelerinde rastlanma miktarları göreceli olarak ortaya konulmalıdır. Bu aşamada kültür veya moleküler bazlı yaklaşım olmak üzere iki temel yaklaşım

söz konusudur (Gilbride ve ark. 2006). Pratik ve ucuz olduğu için en fazla tercih edilen yöntem disk difüzyon yöntemidir. Antibiyotik hassasiyetini belirlemede kullanılan Kirby-Bauer disk difüzyon yöntemi, aerob veya fakültatif anaerobiklerin belirli kimyasallara hassasiyet ve direnç seviyelerini belirlemekte kullanılmaktadır. Kimyasalın, bakteri gelişim ortamına diskler şeklinde tatbik edilmesiyle oluşacak inhibisyon alanları, bakterinin ilaç türlerine hassasiyetini belirlemekte araç olarak kullanılmaktadır. Temel olarak; agarı sıyırılarak ilave edilen ve 24 saat uygun koşullarda büyümesi sağlanan bakteri kültürünün bulunduğu petri kabın yüzeyine antibiyotik disklerinin yerleştirilmesi prensibine dayanır. Antibiyotik diskten agarı doğru, diskten uzaklaştıkça azalan miktarlarda difüze olarak ortama yayılır. Organizma, maruz kaldığı antibiyotik konsantrasyonu sebebiyle canlılığını yitirir veya inhibe olursa, disk çevresindeki alanda büyüme olmayacaktır. Bu alan inhibisyon bölgesi olarak adlandırılır ve milimetrik olarak ölçümü yapılır. Standardize edilmiş bir çizelge üzerinden inhibisyon bölgesi boyutları kontrol edilerek, duyarlı, dirençli veya orta seviye olarak kategorize edilir. Çoğu çizelgede ayrıca, ilgili antibiyotik türü için MİK (minimum inhibe edici konsantrasyon) değerlerini temsil eden bir kolon bulunmaktadır. MİK yöntemi antibiyotik duyarlılığını belirlemede standart yöntemdir, minimal dozlarda daha geçerli sonuçlar sunmaktadır. Standart olarak yüksek protein içeriğine sahip muller-hinton besi yeri kullanılmaktadır. İnhibisyon bölgesi belirlenmesi amacıyla besi yerine eklenen disklerin antibiyotik dozları (miktarları) standartlarca belirlenmiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde, bakteri gelişiminin olmadığını gösterir nispeten daha saydam bölgede eğer ufak koloni oluşumları söz konusuysa, son koloniden itibaren arada kalan alan milimetrik olarak ölçülür, koloni bulunan bölge kesinlikle hesaba katılmaz. Ölçüm sırasında antibiyotik disklerinin 6-7 mm lik kendi boyutları da hesaba katılmaktadır. Yapılan ölçüm sonucu, antibiyotik türleri için standartlaştırılmış değerlerle karşılaştırılır ve R, I, S (resistant:dirençli, intermediate:orta, susceptible:duyarlı) sonucuna varılır. Farklı bakteri türlerine karşı tek bir konsantrasyonun etkinliği veya tek bakteri türüne antibiyotik karışımlarının etkisi çalışılabilmektedir (Da Silva ve ark., 2006; Watkinson ve ark., 2007).

Benzer olarak, mikro-seyreltme metodunda, standart besiyeri ortamında hedef bakteri hücrelerinin değişen antibiyotik konsantrasyonu koşullarında büyümesi bulanıklık sonuçları ile ilişkilendirilerek optik ölçüm metodları ile belirlenmektedir. Farklı antibiyotiklerin değişen antibiyotiklere dirençlilik seviyeleri, besiyeri mikroseyreltme metodu kullanılarak ve hedef antibiyotik türü için MİK değerinin hesaplanması ile belirlenmiştir. MİK: bir organizmanın bir gecelik inkübasyon süresi sonunda gözle görülür büyümesini (toplam koloni sayısında artış)

inhibe edebilen en düşük antibiyotik konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. 96 adet steril hazneden oluşan mikropalakalarda, seçilen antibiyotiğin seri seyreltilmesi ile her bir hücrede azalan konsantrasyonlarda olacak şekilde test hücrelerinin hazırlanmasına dayanmaktadır. Ardından Mueller-hinton besiyerinde başlangıç konsantrasyonu 10^5 CFU/mL 'e ayarlanmış bakteri çözeltisi her bir hücreye eşit hacimde aktarılır. (5 uL). Aynı zamanda referans hücrelerin de dikkatle hazırlanması ardından, her bir mikro plaka 37°C de 24 saat süre inkübasyona bırakılmıştır. Mikro-plaka üzerindeki referans hücrelerdeki (yalnızca MH içeren) bakteri gelişimi baz alınarak, diğer hücrelerdeki büyüme hesaplanmaktadır. Ardından 630 nm'de optik mikro-plaka okuyucu cihazında 1 dakika süre ile ön-karıştırma (yatay eksen de titreşim ile) sonrası ölçüme tabi tutulmuştur. (Lab-Tech LT-4000). Elde edilen sonuçlar cihazın bilgisayar ile kontrolünde de kullanılan Manta LML yazılımı ile toplanarak değerlendirilmiştir (Munir ve ark. 2011; Iwane ve ark. 2001)

Ribozomal DNA kısıtlamasına dayalı analizler olarak bilinen (ARDRA – 16s-RFLP) birçok mikrobiyal araştırmada karışık bakteri popülasyonlarının izlenmesi ve aynı türlerin viral ve non-viral cinslerini ayırt etmek amacıyla kullanılmaktadır. PCR yöntemi olarak bilinen (polimeraz zincir reaksiyonlarının) güçlendirilmesi/yükseltilmesine dayanan bir yaklaşımdır. PCR ve DNA mikroçip yöntemlerinin birlikte kullanımıyla mikroorganizma kompozisyonu ve aktivitelerini hızla belirlemek mümkün olmaktadır. Bu teknolojinin su ve atıksu arıtma tesislerinin işletim aşamasına doğrudan olarak uygulanması planlanmaktadır (Marti ve ark. 2013). Son dönemlerde gelişme sağlanmış olmasına karşın kentsel atıksu arıtma tesislerinde ARG transferinin ortaya konulması çalışılması zor bir konudur (Michael, Rizzo, C.S. McArdell, ve ark. 2013; Manaia ve ark. 2015).

2.3 Antibiyotik İçeren Atıksuların Arıtılması

2.3.1 Konvansiyonel ve ileri arıtma yöntemleri karşılaştırması

Atıksu ve yüzeysel suların arıtılmasında ve yeniden kullanımında konvansiyonel parametreler baz alınmaktadır. Başlıca antibiyotik türlerinin atıksu arıtma tesislerinde bulunma miktarları Çizelge 2.1 de ifade edilmektedir. Konvansiyonel arıtma sistemi çıkış akımlarında, potansiyel endokrin bozucular, farmakolojik bileşikler (antibiyotikler), dezenfeksiyon yan-ürünleri, kişisel bakım ürünleri, metabolitler ve dönüşüm yan ürünleri gibi zor ayrışabilir yapıda organik madde yüklerine rastlanmaktadır. Bunun sebebi bu kirleticilerin yapısal özellikleri sebebiyle mevcut sistemlerde yetersiz oranda arıtılabilmeleridir (Fatta-Kassinou ve ark. 2011) Su kalitesi değerlendirmesi ve arıtma ihtiyacı belirlenmesi aşamalarında bu parametrelerin

yanında mikrokirletici ve öncelikli kirleticilerin miktar ve olası etkilerini ortaya koyan bir süreç izlenmesi gerekmektedir (Muñoz ve ark. 2009).

Çizelge 2.1 Başlıca antibiyotik türlerinin atıksu arıtma tesislerinde bulunma miktarları

Başlıca Antibiyotik Türlerinin Atıksu Arıtma Tesislerinde Bulunma Miktarları						
Analiz tür/Bölge	Edilen	Giri akımında kons.(ng/L)	Çıkış Akımında kons. (ng/L)	Uygulanan Arıtma Yöntemi	Giderim Yüzdesi	Kaynak
Amoksisilin (Avustralya)		<280	<30	AÇ	-	(Watkinson ve ark. 2007)
Penisilin (Avustralya)	G	<2	<2	A.Ç	-	(Watkinson ve ark. 2007)
Sulfametaksazol (A.B.D)		<1090	<210	A.Ç / Klorlama	81	(Yang ve Carlson, 2004)
Sulfametaksazol (Hırvatistan)		<590	390	A.Ç	33	(Gros ve ark. 2006)
Sulfametaksazol (İsveç)		<20	<70	A.Ç / K.P giderimi	-	(Bendz ve ark. 2005)
Siprofloksasin (A.B.D)		<50-310	50-60	A.Ç	100	(Karthikeyan ve Meyer, 2006)
Siprofloksasin (İsveç)		90-300	<6-60	K.P giderimi	87	(Richard H. Lindberg ve ark. 2005)
Siprofloksasin (İsviçre)		320-570	60-90	A.Ç / Fe flokulasyon	83	(Eva M. Golet ve ark. 2003)
Siprofloksasin (Avustralya)		90	130	A.Ç	-	(Costanzo ve ark. 2005)
Eritromisin (Hırvatistan)		<20	<20	Aktif çamur	-	(Gros ve ark. 2006)
Eritromisin (İsviçre)		60-190	60-110	Aktif çamur	-	(Göbel ve ark. 2005)
İngiltere		71-141	145-290	DF / A.Ç / UV	79	(Roberts ve Thomas, 2006)
Klaritromisin (İsviçre)		330-600	110-350	A.Ç/Kum filtresi	21	(Göbel ve ark. 2005)
Klaritromisin (Japonya)		492-883	266-444	A.Ç	43	(Yasojima ve ark. 2006)
Klaritromisin		59-1433	12-232	İkincil arıtım/UV veya klorlama	<0 - 99	(Lin ve ark. 2009)

Biyolojik arıtma sistemlerinde antibiyotiklerin biyolojik bozunma oranları düşük olup, giderim mekanizmaları arasında yoğun olarak adsorpsiyon, biyodegradasyon, dezenfeksiyon ve membran prosesler ön plandadır (Le-Minh ve ark. 2010; Lin ve ark. 2009). Hidroliz, fotoliz ve buharlaştırma da antibiyotik türüne göre etkin olan mekanizmalardır. Örnek olarak tetrasisin, biyokütleler üzerine adsorplanarak giderilebilirken, beta-laktamlar bakteri metabolik faaliyetleri veya fizikokimyasal prosesler ile hidrolize olarak bozunabilmektedir. Eritromisin ile siprofloksasin biyodegradasyona karşı rekalsitrant özellik göstermektedir (Watkinson ve ark. 2007; Lin ve ark. 2009). Evsel atıksularda antibiyotiklerin biyolojik ve diğer arıtma yönetmeleri ile giderimi (Çizelge 2.2)'de özetlenmiştir. Antibiyotik içeren atıksuların aktif çamur sistemi ile arıtılması kaçınılmazı gereken bir durumdur çünkü yüksek mikrobiyal

konsantrasyonu içeren bu sistemlerin arıtma sonrası dirençli bakteri üretme potansiyelleri oldukça yüksektir. Bu senaryo kaçınılmaz ise, arıtma sonrası akım deşarj öncesinde mutlaka başarılı bir dezenfeksiyon uygulaması ile bakterilerden arındırılmalıdır (Pruden ve ark. 2013). Kanalizasyon sistemleri ve atıksu arıtma tesisleri, askıda katı, nutrientler, organik madde ve patojenler gibi konvansiyonel kirleticilerin giderimi amacıyla tasarlanmıştır.

Çizelge 2.2 İkincil ve ileri arıtma yöntemleri ile antibiyotiklerin giderim verimlilikleri

Uygulanan Arıtma		Hidrolik bekleme süresi	Çamur bekleme süresi	Klaritromisin giderimi (%)	Eritromisin giderimi (%)	Siprofloksasin giderimi (%)	Sulfametaksazol giderimi (%)	Beta-laktam antibiyotik grubu giderimi (%)	Makrolidler giderimi (%)	Florokinolon	Kaynak	
Koşullar ve antibiyotik türü												
İkincil Arıtma	MBR	13	16	57	34		37					
		13	33	41	26		38					
		13	60-80	88	87		37					
	AÇ / N-DN	31	21-25	4-20	<0		0-60					
		12	20			92						
	AÇ							0				
		7	10	11								
				43								
						83						
						33						
AÇ/MF-UV	9	12	27									
AÇ/Klorlama						83						
İleri Arıtma	Ozonlama							80-100	>95	> 95	(Morse and Jackson, 2004)	
	UV- radyasyon	Düşük doz, Tipik Dez. Dozu						<20	<20	< 20	(Baumgarten ve ark. 2007; Le-Minh ve ark. 2010)	
		Yük. doz (9,2 w/cm ²)							20-45	80-95		
	NF-RO Membran								>95	>95	> 95	(Göbel ve ark. 2005)
	İkincil arıtma + UV-Klor			0-99	-							

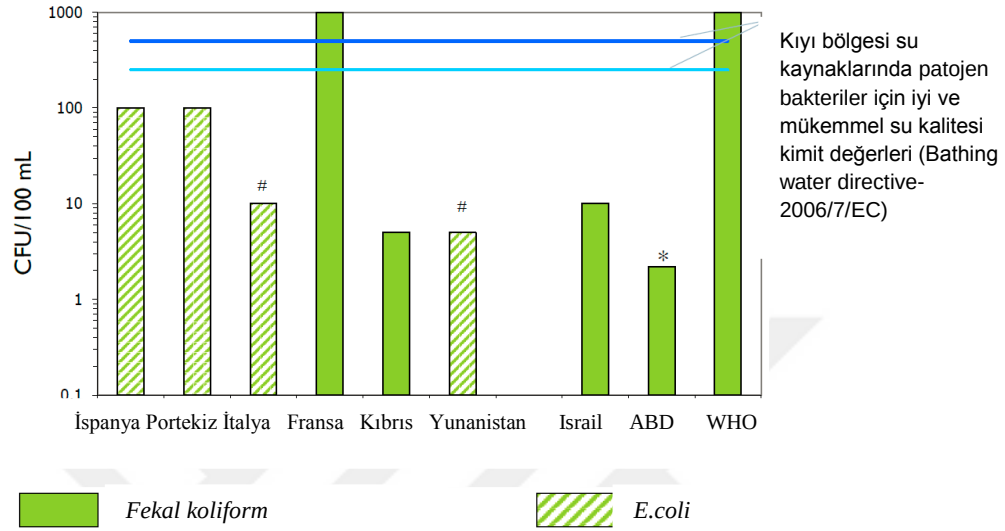
Biyolojik arıtma ve konvansiyonel arıtma sistemleri mikro kirleticilerin ve yüksek toksisiteye sahip kirleticilerle inhibe olmakta ve gideriminde yetersiz kalmaktadır. Ozonlama, Fenton ve foto/Fenton, yarı iletken temelli fotokataliz prosesleri gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) antibiyotiklerin gideriminde sıklıkla kullanılan yöntemlerdir (Homem ve Santos, 2011). İOP yüksek reaktiflikte kimyasal türlerin oluşumu ve rekalsitrant yapıdaki molekülleri biyolojik olarak indirgenebilir bileşiklere çevirme prensibine dayanmaktadır. Mekanizmaları sonucu serbest hidroksil radikalleri oluşturan ileri oksidasyon prosesleri en etkili olan tür olarak belirlenmiştir çünkü hidroksil radikalleri standart oksidanlara göre daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir (Stephen J. Bransfield ve ark. 2006; Chang ve ark. 2005a). Antibiyotiklerin gideriminde etkin olan mekanizma aynı zamanda bakterilerde direnç gelişimini de etkinleştirebilmektedir. Antibiyotiklerin, dirençli bakterilerin ve antibiyotiklere direnç geliştiren genlerin konvansiyonel arıtma sistemlerinde kontrol altına alınması hemen hemen mümkün değildir.

2.4 Antibiyotiklere Dirençli Bakterilerin Giderimi

Fekal kirlenmenin başlıca kaynağı, yerinde atıksu arıtma tesisleri (septik tank-toprak adsorpsiyon sistemi) olarak tanımlanabilir. Atıksu arıtma tesisine gelen akım, çıkış akımı, kullanım noktalarından toplanan farklı bakteri izolatlarının analizi sonucu rekreasyon amaçlı kullanılan sularda 1-2 koloni/100 ml ortalama konsantrasyona rastlanmıştır. Taşkın ve seller ile evsel kullanım alanlarına kadar ulaşan patojenlerin büyüme ve direnç geliştirme oranları, akımın hacmine kimyasal ve biyolojik içeriğine, ısı nem gibi çevresel faktörlere bağlıdır. Cansız yüzeylerde tutunmuş halde 1,5 saat ile 16 ay arasında süren bakterisi faaliyetine rastlanmıştır (Taylor ve ark. 2011; Jury ve ark. 2011)

Biyolojik arıtma sistemi çıkış akımında %99'un üzerinde *E.coli* giderim oranlarına ulaşılırken yine de 1000 adet/100 mL konsantrasyonunda *E.coli* alıcı ortama verilmektedir (Schaechter, 2009). Bu nedenle etkin bir dezenfeksiyon işlemi uygulanması kaçınılmazdır. **Şekil 2.1'** de görüldüğü üzere, yüzeysel su kaynaklarına verilebilecek farklı patojen bakteriler için limitler değerler her ne kadar ülkeler arasında değişkenlik gösterse de, son yıllarda tekrar yoğunluk kazanan evsel atıksuların tarımsal amaçlı geri kullanımı ile özellikle *E.coli* ön plana çıkmıştır (Rizzo ve ark. 2012; Meric & Özkal 2016). Ülkemizde, Atıksuların Arazide Kullanılması Teknik Usuller Tebliğinde ise *F. koliform* esas alınmış ve **Şekil 2.1** 'de tanımlanan limit aralığı kabul edilmiştir.

Hem değişen bakteri limitleri hem de direnç gelişimine yol açan antibiyotik türlerindeki çeşitlilik dikkate alındığında bakterilerin inaktivasyonu çalışmaları daha geniş bir bakteri yelpazesinde ve antibiyotik listesi dikkate alınarak yapılmalıdır (Lewis Ivey ve Miller, 2013).



Şekil 2.1. Serbest olan sulama limit değerleri

Ham atıksuda en yüksek direnç geliştirme yüzdelerine rastlanırken bu değer artırılmış atıksuda daha düşüktür. Bu durumun tam tersine rastlanan aktif çamur arıtma tesisi çıkış sularında, artan direnç gelişimi sonuçları elde edilmiştir. İleri arıtma, ikincil arıtma çıkışı sularının uzaklaştırılması veya yeniden kullanımı öncesi kalitesini arttırmayı hedeflemektedir. Kum filtresi, adsorpsiyon, membran filtrasyon ve ileri oksidasyon en sık kullanılan arıtma prosesleridir (Menceloğlu ve Balcioğlu, 2011). Askıda katı madde miktarlarının mikroorganizmaları çevreleyerek kalkan görevi gördüğü ve dezenfeksiyon ajanlarının hedef mikroorganizmanın deaktivasyonunu engellediği belirtilmiştir. Koliform bakteri grubunun büyük bir kısmı askıda katı madde bünyesinde yer almaktadır. İkincil arıtma çıkışı sularında klorlama uygulaması sonrasında arıtılmış suyun tarımsal sulamada kullanılma potansiyeli oluşmaktadır. İkincil arıtma sonrası akımında, koagülasyon&flokülasyon ve sedimentasyon sistemleri ile klorla dezenfeksiyon sistemleri kombinasyonunun uygulandığı çalışmada, dezenfeksiyon öncesinde %93 – 94 fekal koliform ve toplam koliform giderim verimleri elde edilmiştir (Üstün ve ark. 2011).

2.4.1 Dezenfeksiyon prosesleri

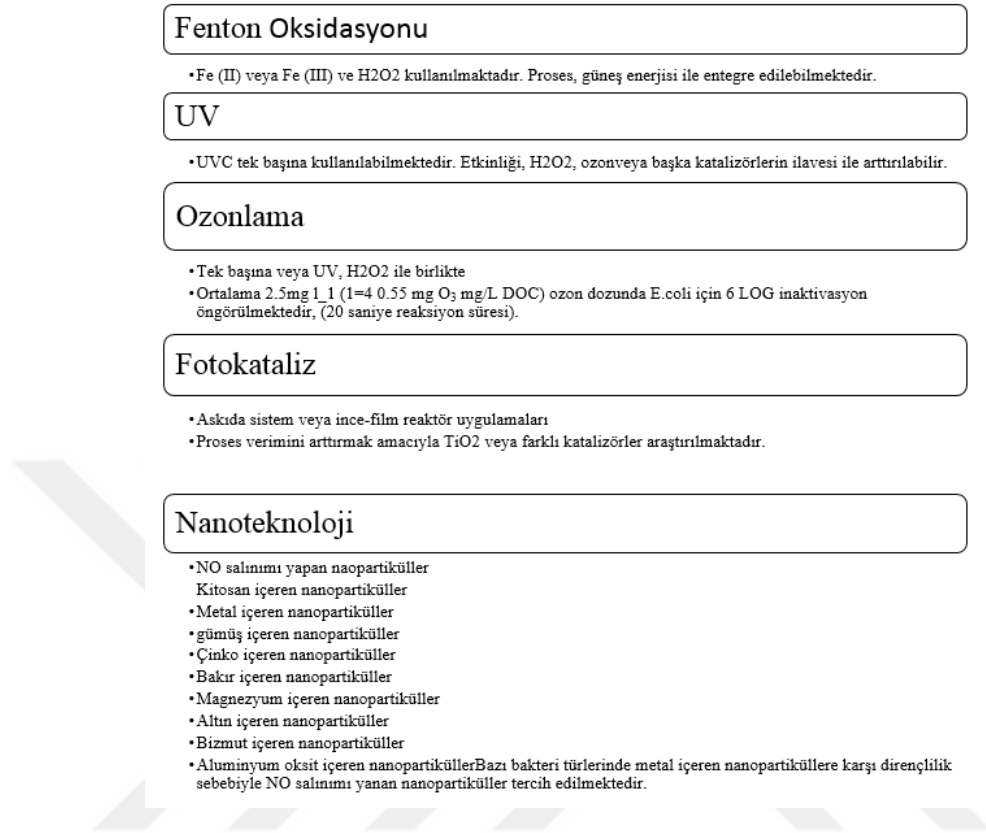
Yüzeysel su mikrobiyal kalitesini arttırarak bitki ve insan için hastalık yapıcı patojenlerin girişimini engelleyebilecek arıtma tesislerinin geliştirilip uygulama alanı bulabilmesi amacıyla bir çok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Atıksu arıtımında en sık rastlanan dezenfeksiyo uygulaması klorlamadır, bunu yanında UV ışınımına maruz bırakma da sıklıkla uygulama alanı bulmaktadır. Klorun antiseptik özelliği; (klor gazı veya hipoklorit formunda) mikrop hücrelerini oksitleme, hücre geçirirmliliği özelliğini değiştirme, hücre protoplazmasını değiştirme, enzim aktivitesini inhibe etme ve hücre DNA ve RNA yapısını tahrip etme gibi mekanizmalardan kaynaklanmaktadır. Klorün baskın olarak hücrede membran yapısındaki lipid dokular ile reaksiyona girdiği ve bu nedenle yağ içeriği yüksek membran yapıların oksidatif tahribata daha meyilli olduğu literatürde rapor edilmektedir. Etkin dezenfeksiyon mekanizması mikroorganizmaya (hedef suşun dirençlilik seviyesi) bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca atıksu karakterizasyonu, klor dozu belirleyici diğer faktörlerdir. Fakat yaygın kullanımının yanında klorlama ile dezenfeksiyonun başlıca dezavantajı, proses mekanizması sonucu zarar gören bakterilerin yaşamını sürdürmesi ve düşük klorür dozlarında tekrar büyüebilmesidir. UV ışınımı uygulamalarında ise DNA yapısı zarar görmekte, hücre yenilenmesini inhibe edebilmektedir ve ölümcül dozlar sonunda tekrar gelişim/çoğalma ihtimalini ortadan kaldırmaktadır. UV dezenfeksiyon metodu etkinliğinin, atıksu karakterizasyonuna ve UV ışını yoğunluğuna (mikroorganizmaların etkin inaktive edildiği optimum dalgaboyu 250-270 nm), ışınımına maruz kalınan süre ve reaktör konfigürasyonuna bağlı olduğu literatürde belirtilmektedir (Meric ve Özkal, 2016). **Çizelge 2.3'te** dezenfeksiyon amacıyla kullanılan ileri oksidasyon prosesleri listelenmektedir.

Literatürde, antibiotiklere dirençli *E.coli* ve farklı koliform bakterilerin araştırıldığı çalışmada Tokyo şehri evsel AAT' nin farklı noktalarından alınan numunelerden izole edilen *E.coli* kültürünün 7 farklı antimikrobiyale karşı duyarlılık seviyeleri analiz edilmiştir. Giriş akımı, klorlama öncesi ve sonrası olmak 3 noktadan alınan numunede hedef antimikrobiyal ilaçlara karşı *E.coli* dirençlilik seviyeleri izlenmiştir. Klorlamanın *E.coli* dirençlilik seviyeleri üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı rapor edilmiştir. Templeton ve ark. (2009) çalışmalarında, ampisilin ve trimethoprim antibiyotiklerine dirençli *E.coli* kültürü ile antibiyotiklere duyarlı kültür üzerinde serbest klor ve UV (0.247 mW/cm²) dezenfeksiyon prosesi etkinliğini karşılaştırmıştır. Trimethoprim antibiyotiğine dirençli *E.coli* kültürünün diğerlerine göre klorlama ile dezenfeksiyon prosesine daha yüksek direnç gösterdiği rapor edilmiştir. Farklı antimikrobiyal direnci özelliklerine sahip *E.coli* bakteri kültürleri arasında, çalışılan UV şiddeti

aralığında, UV dezenfeksiyon prosesine karşı dirençlilik seviyesinde farklılık gözlenmemiştir (Iwane ve ark. 2001; Templeton ve ark. 2009).

Bir diğer çalışmada, 2.0 mg/L klor dozu ile, çoklu direnç özelliğine sahip, Evsel AAT çıkışından izole edilen *E.coli* kültürünün inaktivasyonu sonucu, 60 dakika sonunda koloni sayısında %99.999 azalma sağlanırken, sulfametoksazol, amoksisilin ve siprofloksasin antibiyotiklerine karşı minimum inhibe edici konsantrasyon değerinde herhangi bir değişik olmadığı ortaya konulmuştur (Rizzo ve ark. 2012). Ivey ve ark. (2013) çalışmasında, klor gazı (Cl_2) ve klor dioksit (ClO_2) enjeksiyonu ve hızlı kum filtresi kombinasyonu ile sulama suyunda fekal kirlilik göstergesi mikroorganizmaların giderimini değerlendirmiştir. Numune alma dönemi ve konumunun klor gazı ile dezenfeksiyon prosesi etkinliği üzerinde belirleyici olduğu rapor edilirken, ClO_2 için yalnızca numune alma noktasına bağlı bir değişim bildirilmiştir. Hızlı kum filtrasyonu öncesinde ClO_2 ve Cl_2 ile yüzeysel su kaynağının arıtılmasının fekal kirlenmeyi tamamen önlemek için yetersiz kaldığı rapor edilmiştir (Lewis Ivey and Miller, 2013). Öte yandan, klorlama ile dezenfeksiyon uygulaması sonucu oluşan dönüşüm yan ürünleri; haloasetik asit, trihalometanlar önemli sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu tür dönüşüm yan ürünlerinin su ortamından giderimi ayrı bir çalışma konusudur ve bu alanda çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Sürdürülebilir ve uygun maliyetli proses alternatiflerine olan ilgi artmaktadır (Chong ve ark. 2011). Bu bağlamda solar dezenfeksiyon (SODIS) uygulamaları uzun yıllardır uygulama alanına sahip önemli bir alternatiftir. Fakat SODIS temel olarak az güvenilir su kaynaklarının risk seviyesini azaltmak amacıyla uygulanmaktadır. Bireysel olarak kullanımı dünya genelinde yaygın iken, etkinliği su kalitesine, solar enerji seviyesine, kirleticinin doğal özelliklerine (bazı patojen bakterilerin SODIS uygulamasına karşı daha dirençli olduğu rapor edilmiştir) bağlı olarak değişmektedir (Alrousan ve ark. 2012). SODIS temel olarak doğrudan ve difüze elektromanyetik radyasyondan oluşan UV-A ya dayanmaktadır. Bu nedenle uygulama şekli farklı ölçülerde cam tüp ve şişelerin kullanımına dayanmaktadır. 6 saat süre sonunda etkin inaktivasyon seviyeleri sağlayabildiği rapor edilmiştir. Bu noktada, SODIS prosesinin iyileştirilmesi amacıyla ışık ile yarı-iletken fotokatalizörün uyarılması sonucu reaktif oksijen türlerinin oluşumuna dayanan fotokataliz prosesi geliştirilmiştir. Organik kirleticilerin bozunumu ve patojen mikroorganizmaların inaktivasyonunda etkin sonuçlar sağlamaktadır (Keane ve ark. 2014; Polo-López ve ark. 2011; Malato ve ark. 2015).

Çizelge 2.3. *E.coli* inaktivasyonu amacıyla kullanılan ileri oksidasyon prosesleri (Meric ve Özkal, 2016; Pelgrift ve Friedman, 2013)



Fotokataliz prosesi ile dezenfeksiyon ilk kez Matsunaga ve ark. (1985)'nin 1985 yılında TiO₂ ve difüze ışıktan yararlanarak *E.coli* inaktivasyonu çalışmaları ile literatüre kazandırılmıştır. Daha sonra bakteri inaktivasyonu amacıyla literatüre kazandırılan ileri oksidasyon prosesleri Çizelge 2.3' te ifade edilmektedir (Matsunaga ve ark. 1985). Fotokataliz prosesi klorlama ile karşılaştırıldığında, proses sonucunda oldukça az miktarda kalıntı dezenfektan oluşumuna sebep olmaktadır. Bunun nedeni OH radikallerinin su ortamında yarılanma ömrünün kısa olmasıdır. Bu durum bakteri hücrelerinin tekrar gelişiminin önünü açmaktadır. UV ışıını ile bakteri inaktivasyonu sonrası gözlenen re-aktivasyon sonucu 24 ve 48 saat süreler sonunda yeniden koloni oluşturabilen bakteri sayısında ciddi artış görülebilmektedir (Chong ve ark. 2010). Pulgarin ve ark. (2006)'nın çalışmaları haricinde oldukça nadir çalışmada pilot ölçek veya daha büyük ölçekte fotokatalitik dezenfeksiyon uygulamasına rastlanmaktadır (Gumy ve ark. 2006). Bunun başlıca sebebi, yaygın kullanım alanına sahip askıda sistem fotokataliz prosesi sonunda katalizörün su ortamından ayrılmasının zorluğudur. Yüzeye sabitlenme prensibine göre işletilen fotokataliz proseslerinin tercih edilmesi başlıca çözüm yöntemleri arasındadır (Chong ve ark. 2010). SODIS uygulamaları ile karşılaştırıldığında, fotokataliz prosesinin bakteri hücrelerinin tekrar büyüme davranışı

üzerindeki etkilerini değerlendiren çalışma sonuçlarına göre; DNA yapısında doğrudan etki eden mekanizması sonucu tekrar büyümenin önüne geçebilen örneklerine rastlanmaktadır (Faure ve ark. 2011; Rincón ve Pulgarin, 2007).

2.4.2 Dezenfeksiyon kinetikleri

Dezenfeksiyon kinetikleri ilk olarak, birince derece reaksiyon kinetiklerine uygun olarak Chick tarafından 1908 yılında tanımlanmıştır;

$$\frac{dC}{dt} = -kN \quad (2.1)$$

denkleminde N: mikroorganizma sayısı, t: süre, k: ölüm katsayısı olarak tanımlanmıştır. Kinetik model, dezenfeksiyon dozuna, mikroorganizma türü ve su koşuluna bağlı olarak değişen bir k katsayısı üzerine kurulmuştur. Watson 1908 yılında, bu katsayısı dezenfektanın konsantrasyonunu ve dezenfeksiyon etkinliğini içeren bir katsayıyı denkleme ilave etmiştir (Watson, 1908).

$$k = aC^n \quad (2.2)$$

C: dezenfektan konsantrasyonu

N: seyrelme sabiti ve a: inaktivasyon sabiti olarak tanımlanmıştır.

Chick ve Watson'un yaklaşımları entegre edilerek Chick-Watson (C-W) dezenfeksiyon modeli elde edilmiştir.

$$\log\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kC^n t \quad (2.3)$$

denkleminde ifade edilmektedir.

N₀: Başlangıç koşulunda mikroorganizma sayısını ifade etmektedir. C: t anında dezenfektan konsantrasyonu, n: Reaksiyon derecesini tanımlamaktadır. Fotokataliz gibi bir dezenfeksiyon uygulamasında, dezenfektan madde örnek olarak TiO₂ fotokatalizörü ise, zamana karşı konsantrasyon değeri sabit kabul edileceğinden, denklem,

$$\log\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k t \quad (2.4)$$

pseudo birinci derece reaksiyon kinetiklerine karşılık gelen bu log-lineer denklem basitliği sebebiyle literatürde farklı proseslerini, k kinetik sabitini baz alarak dezenfeksiyon etkinlikleri üzerinden karşılaştırmak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Bu denklemin bakteri giderimini sağlıklı olarak ifade edebilmesi amacıyla, reaksiyon süresiboyunca reaksiyon hızının değişmemesini gerektirmektedir. Tam da bu nedenle, C-W modeli, çoğunlukla karşılaşılan

bakteri inaktivasyonu senaryolarının 2. Fazını yani log-lineer giderimin elde edildiği kısmı isabetli olarak tarif edebilmektedir (Marugán ve ark. 2008).

Oysa bir çok bakteri inaktivasyonu çalışmasında, başlangıçta durağan bir inaktivasyon fazının varlığından bahsedilmektedir (shoulder). Bu durumda, gecikmeli C-W model ile deneysel sonuçların başarılı şekilde fit edilebilmesi mümkün olmaktadır. Bu modelde yeni bir t_0 parametresi tanımlanmıştır ve gecikmeyi hesaba katmaktadır.

$$\log \frac{c}{c_0} = \begin{cases} t \leq t_0 & \text{için } 0 \\ t > t_0 & \text{için } -k'(t - t_0) \end{cases} \quad (2.5)$$

Farklı bir senaryo da, başlangıçtan itibaren sabit seyreden bir inaktivasyon fazından sonra, bakteri konsantrasyonunun oldukça azaldığı koşulda dezenfeksiyon hızının azalmasıdır (tail). Bu durumda yine C-W modelinin bir modifikasyonu kullanılmaktadır.

$$\log \frac{c}{c_0} = k_1[1 - \exp(-k_2 t)] \quad (2.6)$$

Modifiye C-W modeli ile başlangıçta veya sonda durağan inaktivasyon fazının gözlemlendiği “shoulder” veya “tail” davranışlarını ifade edebilmek mümkündür. Fakat bu model dahi, her iki senaryonun da aynı anda gözlemlendiği bir inaktivasyon sürecini ifade etmekte yetersiz kalmaktadır.

Diğer yandan Hom 1972 yılında önerdiği bakteri inaktivasyonu modelinde, genel olarak log-lineer giderimden uzak davranış sergilenen bakteri inaktivasyonu kinetiklerini hedef almıştır;

$$\log \frac{c}{c_0} = -k't^h \quad (2.7)$$

Bu model temel olarak C-W modeli ile benzeşmektedir fakat, h parametresini içermektedir. $h=1$ olduğu koşulda, model C-W modeline indirgenmektedir. $h>1$ koşulunda bakteri inaktivasyonunda başlangıçta durağan faz gözlemlendiği, $h<1$ koşulunda ise bakteri inaktivasyonu sonuna doğru gözlenen durağan faz ifade edilebilmektedir (Hom, 1970). Fakat, Hom modelinin temel eksiği, her iki davranışın da gözlemlendiği inaktivasyon davranışını tam olarak ifade edememesidir. Modifiye Hom model de ise bu sorun ortadan kalkmıştır ve aşağıda eşitlikte ifade edildiği şekliyle;

$$\log \frac{c}{c_0} = -k_1[1 - \exp(-k_2 t)]^{k_3} \quad (2.8)$$

sabit dezenfektan konsantrasyonu koşulunda uygulanıyor olması kabulü ile özellikle fotokataliz prosesleri ile bakteri inaktivasyonunu k_1 , k_2 , k_3 parametreleri ile isabetli olarak ifade edebilmektedir. 3 parametre sırasıyla, başlangıçta gecikme, log-lineer faz ve son fazdaki yavaşlama özellikleri sergileyen dezenfeksiyon profiline karşılık gelmektedir. Buraya kadar, ileri oksidasyon prosesleri ile su ortamında dezenfeksiyonu ifade eden kinetik modeller tanımlanmıştır. Diğer yandan farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda dezenfeksiyon prosesinin kinetik modellenmesi çalışmaları yürütülmüştür. Gıda endüstrisi vb. alanlarda üretilen kinetik modeller, dezenfeksiyon prosesi sonucu hayatta kalan mikroorganizma sayısını isabetli olarak kestirebilmektedir. Fakat, ısıtma işlemi vb. uygulama alanlarında üretilen bakteri inaktivasyonu modelleri, mekanizmaları gereği ileri oksidasyon prosesleri için temsil edici olmamaktadır.

Temel olarak, bakteri inaktivasyonunda başlangıçta gözlenen durağan faz seri oksidasyon mekanizması olgusu ile açıklanmaktadır. Buna göre, oksidasyon sonucu mikroorganizma hücresinin gördüğü zarar, anlık ölümcül bir etkiden ziyade kümülatif bir etkinin sonucu olarak tanımlanmıştır. Termal ve UV-C ışığı ile bakteri inaktivasyonunda da bu yaklaşım temel alınmaktadır. Termal uygulamada, yüksek sayıda kritik molekülün doğal özelliklerinin değiştirilmesi gerekmekte iken, UV-C örneğinde, fotonlar DNA tarafından absorplanır ve önemli bir genetik tahribat oluşarak bakterinin yenilenmesi engellenir (Marugán ve ark. 2008).

Sunada ve ark. (2003) önerdiği fotoakatalitik dezenfeksiyon mekanizmasına göre, yarı-iletkenin UV ışınları ile uyarılması sonucu oluşan ROT ler hücre dışı zarına (membran yapı) zarar vererek, geçirimsizlik özelliğini değiştirmekte ve yok etmektedir. Böylece ROT hücre duvarına ve sitoplazmik zara ulaşarak hücre parçalanmasına sebep olmaktadır. Başlangıçta gözlenen durağan fazın (bakteri inaktivasyonunda gecikme olarak da yorumlanabilir) uzunluğu, oluşan ROT lerin hacimsel oranına bağlıdır. Ve bu hacimsel oran, fotokatalizör konsantrasyonuna ve birim alana ulaşan foton akısına doğrudan bağlıdır (Sunada ve ark. 2003).

Dezenfeksiyon profilinin sonlarında gözlenen durağan faz ise literatür bulgularının bir kısmına göre inaktivasyon sonucu kalan bakteri hücrelerinin oksidatif koşullara karşı nispeten daha dayanıklı olmaları ile açıklanmaktadır. Bir diğer benzer yaklaşımda ise Berney ve ark. (2006) bulguları, oksidatif koşullara karşı bakterilerde gözlenen dirençlilik seviyelerindeki bu farklılığın, uygulanan arıtma işlemi sırasında eşzamanlı olarak oluştuğu yönündedir (Berney ve ark. 2006).

Fotokatalitik dezenfeksiyon sistemlerinin etkin biçimde dizayn edilebilmesi için, kinetik bilgilerin isabetli bir şekilde elde edilebilmesi gerekmektedir. Literatür araştırması neticesinde, fotokatalizör bakteri hücresi etkileşim süresi, katalizör- dozu, ışık şiddeti parametrelerinin optimum kombinasyonunu belirleyebilmek amacıyla isabetli bir mekanistik modele ihtiyaç duyulduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şimdiye kadar sıklıkla ampirik modeller ve yarı-mekanistik ampirik modeller literatüre kazandırılmıştır. Uzun matematiksel hesaplamalar sonucu elde edilen kestirimsel sonuçlar deneysel çıktılar ile örtüşse de inaktivasyon proseslerinin altında yatan mekanizmanın kompleksliği hakkında herhangi bir teorik gerçeklik üzerine kurulmamıştır. Biyolojik özelliklerin veya parametrelerin oluşturulan denklemlere katılması ile farklı organizmalar için geçerli olabilecek modeller elde edilmesi mümkündür (Dalrymple ve ark. 2010).

2.4.3 Fotokatalitik dezenfeksiyon proses mekanizması

Mikrobiyal inaktivasyonun hangi mekanizmalar üzerinden gerçekleştiği birçok araştırmaya konu olmuştur. Fotokatalitik oksidasyon prosesleri sonucunda bakteri inaktivasyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Özet olarak, oluşan reaktif oksijen türlerinin bakteri hücresi üzerindeki kümülatif etkisinin belirleyici olduğu bulgusu öne çıkmaktadır. Yaygın olarak, hücre zarı yapısı tahribatının bakteri inaktivasyonunda önemli bir rolü olduğu belirtilmiştir. Hücre yapısının kuru ağırlığının %96 sı organik makromoleküllerden oluşmaktadır. Protein, polisakkarid, lipid ve lipopolisakkaritler ile nükleik asitlerden (DNA-RNA) oluşmaktadır. Literatürde yürütülen çalışmalarda elde edilen bulgular açıkça göstermektedir ki, TiO_2 fotokatalizörü aminoasitler ve DNA yapısına kritik seviyede zarar verebilmektedir. Fakat bunlar kompleks yapılar olduğundan, kolektif olarak farklı fiziksel ve kimyasal koşullara karşı direnç göstermektedirler. Bu ve benzeri yapıların tekil özellikleri yanında, hücrede yapısal olarak dizilimleri de inaktivasyona dirençlilik özelliklerini etkilemektedir (Dalrymple ve ark. 2010). Peptidoglukan yapının radikal saldırılarına açık olduğu rapor edilmektedir. Gram (-) ve Gram (+) bakterilerin her ikisinde de, bu yapı oldukça gözenekli ve 2nm boyuta kadar partikül geçişine olanak sağlamaktadır. Bu gözenekler oksidatif türlerin geçişine imkan vermektedir fakat yine de hidroksil radikalleri ve superoksitlerin hücre içi membran yapısına ulaşmaları oldukça zordur. Bu açıdan peptidoglukan yapının kalınlığına bağlı bir inaktivasyon profili olduğuna dair bulgular literatürde yer almaktadır. Bu yaklaşıma göre Gram(+) bakterilerin fotokataliz prosesine karşı daha yüksek dirençlilik seviyelerine sahip olduğu önerilmektedir. Fakat bu karşılaştırmayı da sağlıklı olarak

sonlandırabilmek mümkün değildir çünkü bahsi geçen yapının farklı bakteri hücrelerindeki konumları da birbirinden farklıdır.

Literatürde rapor edilen bir diğer önemli mekanizma lipid peroksidasyonudur. LPS tabakası ve fosfolipid çift tabakası yağ asitlerinden oluşmaktadır ve peroksidasyona karşı oldukça duyarlıdır (Carr ve ark. 2014). Hidroksil radikallerinin hücre dışı çevrede oluştuğu ve oldukça kısa mesafeler katedebildiği göz önünde bulundurulursa, bu kısa süre ve mesafe aralığında yağ asitlerinin radikal saldırısı hedefinde olduğu teorik ve deneysel bulgularla desteklenmektedir. Literatürde genetik farklılıklara ve büyüme koşullarına bağlı olarak değişen yağ asidi kompozisyonuna sahip birçok farklı fosfolipid sınıfı ndan bahsedilmektedir. Bu bileşenlerin tekil özellikleri kadar, yapısal olarak ne şekilde sıralandıkları da farklı koşullarda inaktivasyona karşı dirençlilik seviyelerini belirlemektedir (Magnuson ve ark. 1993; Dalrymple ve ark. 2010).

Cheng ve ark. (2007)' nin bulgularına göre, düşük reaktif lipid konsantrasyonu seviyesi, organizmanın fotokataliz prosesine direnç seviyesini arttırmaktadır. Hücre içi hedef yapılar değerlendirildiğinde, ROT lerinin bu yapılara erişimini engelleyen 3 başlıca faktör öne çıkmaktadır i) Yaygın su arıtımı pH koşulu aralığında (pH 5-8) fotokatalizör partikülleri bir araya gelme ve 300 nm. Boyutundan büyük yapılar oluşturma eğilimindedir, ii) Oksidasyonun baskın olarak bakteri yüzeyine adsorplanmış radikaller üzerinden etki gösterdiği kabul edilmektedir, hücre içi yapılara ulaşabilecek serbest hidroksil radikallerinin baskın etkisi olmadığı belirtilmektedir, iii) Serbest haldeki radikallerin daha çok hücre dışı sitoplazmik membran yapısını hedef alacakları teorik ve deneysel bulgularla desteklenmektedir (Cheng ve ark. 2007; Huang ve ark. 1997). Sitoplazmik yapı içindeki enzim yapılar bir diğer olası hedef yapı olarak değerlendirilmektedir. Fakat fotokataliz prosesi mekanizmasının enzim yapısı ve faaliyetleri üzerine etkisi alanında oldukça az deneysel çalışma bulunmaktadır. Nükleik asitler, özellikle DNA oksidatif stresin hedefindedir. Reaktif oksijen türleri DNA yapısını hedef almaktadır ve özellikle etki sonrai gözlenen mutant hücrelerde prosese karşı duyarlılık seviyeleri artmaktadır (Hidaka ve ark. 1997).

Alanda yürütülen çalışmaların temelinde şu sorular yer almaktadır; i)Hücre inaktivasyonuna sebep olan ardışık prosesler hangileridir, ii) Hücre inaktivasyonu için gerekli süre ne kadardır, iii) Bu prosesler ve etki mekanizmaları mikroorganizmaya göre nasıl farklılık göstermektedir (Dalrymple ve ark. 2010). Farklı moleküllerin substrat yüzeyine adsorpsiyonu farklı modeller ile ifade edilebilirken, bu proses mikro-organizmalar için farklılık

göstermektedir. Mikrobiyal adsorpsiyon net olarak **adezyon** terimi ile tanımlanabilmektedir (Bitton and Marshall, 1980). Fotokataliz prosesi sonucu hedef kimyasalın oksidasyonu ile mikroorganizmanın inaktivasyonu mekanizmaları arasındaki en temel fark, hedef kirleticinin boyutsal farklılığıdır. Askıda sistem TiO_2 fotokataliz uygulamalarında bu boyutsal farklılık kavramsal ölçektir. Hedef kimyasalın oksidasyonunda kirletici TiO_2 üzerine adsorplanabilecek boyutlara sahipken, inaktivasyon prosesinde mikroorganizmaların dış membran yapısı üzerine tutunmuş TiO_2 partikülleri ile çevrelenmektedir. Yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör kullanıldığında, bu boyutsal farklılığı önemi daha net ortaya çıkmaktadır. Mikroorganizmanın yüzeye sabitlenmiş gözenekli yapıyı aşp, TiO_2 kristal yapıya ulaşması gerekmektedir. Ve mikroorganizma-fotokatalizör arası yüzey etkileşimi bununla sınırlıdır (Marugán ve ark. 2008).

Bakteri yüzeyi özellikleri dikkate alındığında, çözünür formda moleküller veya canlı olmayan kolloid yapılar ile karşılaştırıldığında oldukça kompleks bir yapı söz konusudur. Genel olarak çoğu fizyolojik koşulda, yüzeylerinde bulunan farklı fonksiyonel yapılar temel olarak negatif yüzey yüklerinin baskın olması sonucunu yaratmaktadır. Yüzey grupları, pH koşullarındaki değişimle veya yaklaşan yüklü bir yüzey varlığı sebebiyle protonları birleştirme veya ayırıştırma eğilimi göstermektedir (Cox ve ark. 1999).

2.5 Fotokataliz Prosesi

İleri oksidasyon prosesleri, ürettiği yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikalleri ile konvansiyonel arıtma sistemlerine göre üstündür. Tam mineralizasyon sağlayarak, kompleks ve rekalsitrant yapıdaki mikrokirletici yapılarını çok daha basit temel bileşenlerine dönüştürebilme potansiyeli ile ileri oksidasyon prosesi oldukça etkili bir alternatiftir. Ozonlama, Fenton ve foto/Fenton, yarı iletken temelli fotokataliz (FK) prosesleri gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) antibiyotiklerin gideriminde sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Ozonlama, hidrojen peroksit ilavesi, Fenton prosesi gibi uygulamalarda proses mekanizması sonucu hedef kirletici türüne göre değişen kirleticilerin-(dönüşüm yan ürünleri) oluşumu gözlenmektedir (Li ve ark. 2008; Tekin ve ark. 2006; Sánchez-Polo ve ark. 2008; Klauson ve ark. 2010).

Benzer şekilde, ileri arıtma proseslerinin, bakteri inaktivasyonu üzerindeki etkinliği birçok çalışmada görülsede antibiyotiklere direnç gelişiminin gen transferinden kaynaklanan mekanizması üzerine herhangi bir etkisi belgelenmemiştir. Ozonlama ile TiO_2 tabanlı heterojen fotokataliz ve konvansiyonel klorlamanın DNA yapısı üzerindeki etkileri karşılaştırılmış ve

klorlamanın plasmid DNA üzerinde etkisine rastlanmazken, ozonlama ve fotokatalitik yöntemde artan oksidant dozunun DNA yapısında bozunmalara sebep olduğu belirtilmiştir (Menceloğlu & Balcioğlu 2011; Paul ve ark. 2010).

Reaktif oksijen türlerinin (ROT) biyolojik moleküller üzerinde yüksek toksik etki yarattığı bilinmektedir ve kimyasal/fotokimyasal prosesler sonucu oluşan yüksek oksidasyon potansiyeli olan türler bakteri hücre duvarını hedef alarak foto-inaktivasyonu sağlamaktadır. Şu ana kadar yapılan bazı çalışmalarda *E.coli* örneği için, fotokataliz temelli çalışmalarda bakteri hücreleri ile fotokatalizör yüzeyi temas süreleri prosesinin genel verimliliğini etkilediği rapor edilmiştir. Bakteri inaktivasyonunun sürdüğü ve %99'un üzerinde giderim verimleri elde edilen koşullarda tekrar bakteri gelişimi gözlenen durumlar söz konusudur. Güneş enerjisi altında, Fe^{+3} metal iyonları ile katkılanırılan TiO_2 temelli fotokataliz prosesi ile foto-Fenton prosesi tam dezenfeksiyon verimlilikleri açısından karşılaştırılmıştır. Uygulanan proses alternatifleri sonrasında, farklı besiyeri özellikleri ve karanlık koşullarda bakteri tekrar büyüme davranışı değerlendirilmiştir. Metal iyonlarının, fotokataliz proses mekanizmasında rekombinasyonu en aza indirerek proses verimliliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır (A.-G. Rincón ve Pulgarin 2004; Chong ve ark. 2010; Rincón ve Pulgarin 2007).

Evsel atıksudan ADB ve AD genlerinin giderimi ve dezenfeksiyon konularında çok fazla çalışmaya rastlanmamaktadır. Atıksu dezenfeksiyonunda kolay işletimi ve ortalama maliyet seviyeleriyle tercih edilen klor ve klor-bazlı bileşikler proses sırasında zararlı yan-ürünler oluşturma potansiyelleri ile de bilinmektedir (Li-Sha Wang ve ark. 2007). Genel olarak kimyasal ve biyolojik arıtmanın tek başına uygulanması ADB gideriminin sağlanması için yeterli olmamaktadır. Çoklu dirence sahip ve duyarlı bakteri kültürlerinin uygulanan prosesten aynı seviyede etkilenmediği rapor edilmiştir. Aktarılabılır direnç geni taşıyan koliform ve fekal bakterilerin oranları karşılaştırıldığında, arıtılmış evse latıksuda ham atıksuya göre daha yüksek seviyelere rastlandığı belirtilmiştir (Bell ve ark. 1983). Farklı çalışmalarda elde edilen ortak bulgulardan biri de, dezenfeksiyonun ADB için seçiciliğinin olmadığı fakat antibiyotiklere direnç geliştirme mekanizmasını tetiklediği sonucudur (Fraise, 2002).

Chang ve ark.(1985), insan kaynaklı bakteri grubundan *E.coli.*, *Acanthamoeba cast.*, *Streptococcus fecalis* vb. inaktivasyonu için yeterli ve gerekli UV dozunu belirleme çalışmalarında, UV maruziyeti sonucu hayatta kalan koliform grubu bakteri miktarını esas alınmışlardır. Bakteri grupları arasında UV ve klorlama ile dezenfeksiyona karşı dirençlilik seviyelerinin farklılıklar gösterebileceği rapor edilmiştir (Chang ve ark. 1985).

Bir başka çalışmada (McKinney ve ark. 2009) UV dezenfeksiyonunun ve çamur çürütmenin AR genleri üzerine etkisini araştırmıştır. Çıkış akımında dezenfeksiyon uygulanması ve çamur çürütme prosesinin, atıksu arıtma tesisinden kaynaklı ADB 'nin azaltılması için kilit öneme sahip olduğu ve geliştirilmesinin gerekliliği vurgulanmıştır.

E.coli kolonilerinin foto-inaktivasyona karşı hassasiyet seviyesinin, hücrenin soyoluşsal özellikleri, antibiyotiklere karşı direnç mekanizması ve türün saflığı (çevresel ortamdan alınan türlerin izolasyonu ile laboratuvar ortamında geliştirilen türler karşılaştırılarak) özelliklerine bağlılığının araştırıldığı çalışmada, fotokatalitik boya tabakası ile doğrudan temas ile askıda TiO_2 heterojenik sistem verimlilikleri, *E.coli* türlerinin canlılık oranlarındaki değişim üzerinden karşılaştırılmış ve 40 dakika sonunda sırasıyla %98,7 ve %99.5 canlılık kaybı gözlenmiştir. Sonuçlara göre antibiyotiklere direnç fenotipi ve bakteri filogenetik grubu özelliklerinin fotoinaktivasyon mekanizmasına karşı direnç gelişimi ile bir ilgisi olmadığı ortaya konulmuştur. Ayrıca elde edilen sonuçların yorumunda, bakteri fotoinaktivasyonu çalışmalarının yalnızca doğadan alınıp izole edilen bakteri kültürleri üzerinde değil, referans bakteri kültürleri ile de yürütülmesi gerekliliği belirtilmiştir (Sousa ve ark. 2013).

2.5.1 Fotokataliz prosesi

İleri oksidasyon yöntemleri arasında son yıllarda en çok tercih edilen FK prosesidir. FK terimi fotokimya ile katalizin bir kombinasyonudur. Fotokatalitik proses ile karboksilik asitler, kloroanilinler, mono-kADBoksilik asitler, kloro fenoller, boyar maddeler, fungusitler, herbisitler, ketonlar ve fenolikler ile farmasötikler gibi bir çok organik maddenin bozunumunun sağlanabildiği belirtilmiştir. Ancak proses verimini etkileyen parametrelerin optimize edilmesi gereklidir (Malato ve ark. 2002; Elmolla ve Chaudhuri 2010). Fotokataliz prosesi sucul ortamda bulunan antibiyotiklerin mineralizasyonunu sağlayabildiği gibi ayrıca su kaynaklarında bulunan ve temiz su kaynağı elde edilmesi yönündeki engellerden olan mikroorganizmaların inaktivasyonunda da yüksek verimlilik sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda TiO_2 temelli fotokataliz prosesinin de hedef kirleticiye göre değişen zararlı yan ürünlerin oluşumuna yol açtığı fakat diğer oksidasyon mekanizması üzerine kurulu yöntemlerden farklı olarak, oluşan dönüşüm yan ürünlerinin yeterli proses süresi (hedef kirletici ve dönüşüm yan ürünleri ile etkileşim için yeterli süre ve koşullar) sağlandığında kolayca bozunuma uğrayarak giderilebildiği belirtilmektedir (Gogate and Pandit, 2004). Fotokataliz prosesi ile kabul edilebilir proses süresi aralığında, doğal ve yapay ışık kaynakları altında etkin olarak bakteri

inaktivasyonu sağlanabildiği literatürde bir çok çalışmada ifade edilmiştir (Hameed ve ark. 2014; Mills ve Le Hunte, 1997; Ollis ve ark. 1991). Fotokimyasal stabilitesi, kolay bulunabilirliği, toksisite oluşturma potansiyelinin düşük olması gibi sebeplerle TiO_2 su ortamında dezenfeksiyon amacıyla en yaygın kullanılan fotokatalizör olma özelliğine sahiptir (J. Byrne ve ark. 2015).

2.5.1.1 Proses mekanizması

Fotokatalizör olarak kullanılacak yarı-iletkenin bant boşluğu enerjisinden yüksek enerji seviyesinde fotona maruz kalması sonucu, elektronlar valans bandından iletim bandına doğru ilerlemektedirler. Foton etkisiyle oluşan valans bandı boşluk yapıları (hole^+) fotokatalizör yüzeyine adsorplanmış su veya hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturur. Partikül ara yüzünde boşluk yapıların elektronlara ($k_{h^+} > k_{e^-}$) kıyasla daha hızlı reaksiyon verdikleri bilinmekte ve bu da UV ışığı altında fazladan elektron birikmesine sebep olmaktadır. Bu elektronlar fotokatalizör yüzeyindeki boşluk yapılar ile rekombinasyon reaksiyonuna girerek enerjinin verimsiz kullanımına sebep olmaktadır (oksidasyon özelliğini kaybedip yalnızca ısı üretmektedir). Şekil 2.2' de fotokatalizör yüzey mekanizması ifade edilmektedir. Rekombinasyonu engellemek için, su gibi redoks aktif bir çözücünün elektron verme veya alma özelliği göstermesi yeterlidir (Özkal ve Pagano, 2016). Fotokataliz prosesinin temelinde bulunan hidroksil radikali üretme potansiyeline ilave olarak, O_2^- (süperoksit) oluşurken diğer yandan H^+ iyonu iletim bandı elektronlarını yakalayarak hidrojen oluşturmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri ve O_2^- yüksek oksidasyon potansiyelleri ile organik maddeleri bozundurarak, mineralize etmektedir. Mikroorganizmaları ve diğer canlı organizmaları ise yüksek oksidasyon koşulları altında inaktive olmaktadır (Michael, Rizzo, C. S. McArde, ve ark. 2013; Le-Minh ve ark. 2010; Homem ve ark. 2010; Esplugas ve ark. 2007).

Fotokatalizör olarak kullanılacak yarı-iletkenin bant boşluğu enerjisinden yüksek enerji seviyesinde fotona maruz kalması sonucu, elektronlar valans bandından iletim bandına doğru ilerlemektedirler. Foton etkisiyle oluşan valans bandı boşluk yapıları (hole^+) fotokatalizör yüzeyine adsorplanmış su veya hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturur (Özkal ve Pagano, 2016). Bunun yanında, yakalanan boşluk yapıların bir kısmı TiO^+ ile reaksiyona girer ve Ti-O_2 arasındaki bağı kırarak, Ti konumundaki su molekülleri ile koordine bağ kurar. Koordine su moleküllerinin yük dengelenmesi için proton salınımı sonrası yeni bir OH grubu oluşur ve TiO_2 yüzeyindeki OH gruplarının sayısını arttırmış olur. Bu da başlangıç koşullarında TiO_2 yüzeyini çevrelemiş olan OH gruplarına göre daha az kararlı ve

yüksek enerjiye sahip OH gruplarının sayısını arttırmaktadır (Rtimi ve ark. 2015; Homem ve Santos 2011).

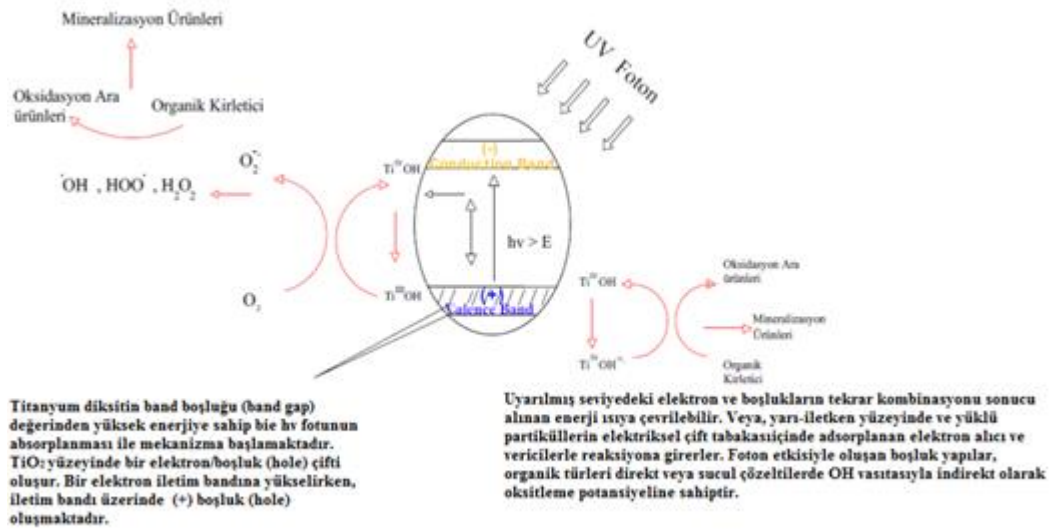
Partikül ara yüzünde boşluk yapıların elektronlara ($k_{h+} > k_{e-}$) kıyasla daha hızlı reaksiyon verdikleri bilinmekte ve bu da UV ışığı altında fazladan elektron birikmesine sebep olmaktadır. Bu elektronlar fotokatalizör yüzeyindeki boşluk yapılar ile rekombinasyon reaksiyonuna girerek enerjinin verimsiz kullanımına sebep olmaktadır (oksidasyon özelliğini kaybedip yalnızca ısı üretmektedir). Rekombinasyonu engellemek için, su gibi redoks aktif bir çözücünün elektron verme veya alma özelliği göstermesi yeterlidir. Fotokatalizör yüzeyindeki e^-/h^+ çiftleri, su molekülü ve O_2 bulunan koşullarda hidroksil/süperoksit radikallerini oluşturabilecek redoks potansiyeline sahiptir (Esplugas ve ark. 2007; Pelizzetti ve ark. 1992). Titanyum dioksit geniş bir bant boşluğu aralığına sahiptir (3,2 eV) ve yalnızca UV ışığı altında aktive olmaktadır. Bu durum güneş enerjisinin TiO_2 kullanılan fotokataliz uygulamalarında enerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Denklem 2.9 - 2.19 Fotokataliz prosesi sırasında oluşan reaksiyonları özetlemektedir.



* : Okside edilen ürün, ** : İndirgenen ürünler

Fotokatalitik bozunum mekanizması, hedef kirletici türüne göre değişen birçok farklı reaksiyon basamağı içermektedir. Farklı dönüşüm yan ürünleri oluşturarak izlenecek olası

reaksiyon basamağı senaryolarının sayısını arttırmaktadır. Farklı kirleticiler ve koşullar için geçerli proses mekanizmaları farklı olduğundan uygun bir reaksiyon hızı denkleminin oluşturulabilmesi oldukça zordur. Özellikle fotoliz ve adsorpsiyonun ihmal edilebilir seviyelerde katkısı olan koşullarda, yarı iletken fotokatalizörün organik molekülleri oksitlemesindeki baskın mekanizma $HO^\bullet$ radikali üretmesidir (Pelizzetti ve ark. 1992; Dimitrakopoulou ve ark. 2012). Elektron yakalayıcı görevi gören herhangi bir organik-inorganik iyon bulunmaması durumunda organik bileşenin fotokatalizör üzerine ön-adsorpsiyon ile tutunması etkili bir giderim elde edilebilmesi için başlıca koşul olarak tanımlanmıştır (Esplugas ve ark. 2007). Hedef kirleticinin fotokatalizör partikülü yüzeyine adsorpsiyon seviyesi düşük ise, fotokatalitik oksidasyon için birinci derece reaksiyon kinetiği koşulları geçerlidir. Belli kirletici konsantrasyonu aralığında reaksiyon kinetikleri değişiklik gösterebilmekte ve konsantrasyon artışı ile reaksiyon sabiti ve dönüşüm oranlarında azalmalar görülmektedir. Proses kinetiklerindeki bu değişim fotokatalitik olarak oksitleyici türlerin oluşumu, foton akısı ve katalizör dozunun bir fonksiyonu olduğundan sabit işletme koşullarında geçerli değildir. Böylesi bir yaklaşımla, fotokatalitik prosesin hedefi olan substratın dozu arttırıldıkça hidroksil radikalinden kaynaklı oksidasyon olasılığını ve reaksiyon hızını arttıracaktır. Bu durumun reaksiyonun ilk aşamalarında gözlenmesi daha muhtemeldir çünkü hidroksil radikali için hedef olma potansiyeli taşıyan yan ürünler henüz oluşmamıştır (Dimitrakopoulou ve ark. 2012).



Şekil 2.2. TiO_2 temelli fotokataliz prosesi yüzey mekanizması (Özkal ve Pagano, 2016)

2.5.1.2 İşletme prensibine göre sınıflandırılması

Fotokataliz proses verimliliğine etki eden, fotokatalizör ve hedef kirleticinin özelliklerinden kaynaklanan faktörler ele alındığında yüzey yükü etkileşimleri ve yüzeyler arası çekim kuvvetlerinin doğrudan boşluk yapı (hole⁺) oksidasyonu mekanizması açısından yüksek öneme sahip olduğu görülmektedir. Birçok farklı çalışma sonucuna göre, fotokatalizörün sistemde bulunma şekli giderim verimlerine doğrudan etki etmektedir. Askıda sistem fotokatalizin (ASF), bir yüzeye sabitlenme prensibine göre işletilen sistemlere göre daha fazla yüzey teması sağlayarak yüksek giderim verimleri sağladığı belirtilmektedir. Öte yandan yüzeye sabitlenmiş fotokatalizörün (YSF) kullanımı sonucunda geri kazanıma ihtiyaç duyulmaması başlıca avantajıdır. Bu durumda YSF etkinlik ömrünün belirlenmesi ve incelenmesi gerekmektedir. Öte yandan ASF ve YSF sistemlerinde fotokatalitik giderim verimlerinin kuantum verimliliği, aktivitenin sürekliliği ve fotokatalizör inhibisyonu açısından karşılaştırıldığı çalışma sonuçlarına göre YSF kullanımının ASF 'ye göre oldukça avantajlı olduğunu ve büyük ölçek sistemlerde uygulanma potansiyelinin yüksek olduğunu vurgulayan çalışmalara rastlanmaktadır. Ayrıca, fotokataliz uygulamalarında hedef kirleticinin (antibiyotik, antibiyotiklere dirençli bakteri türü vb.) yüzey yükü özelliklerine uygun yüzeysel morfolojik ve kimyasal özelliklere sahip fotokatalizör kullanımının önemli olduğuna literatür değerlendirmesi sonucunda karar verilmiştir (Gumy ve ark. 2006; Faure ve ark. 2011; Ahmad ve ark. 2015; Sadowski ve ark. 2015; Krýsa ve ark. 2011).

Gerçek zamanlı sürekli akışlı bir fotokataliz sisteminin geliştirilip uygulama alanı bulabilmesi amacıyla fotokatalizörün sistemde bulunma şekline göre (ASF veya YSF) proses verimliliğine etki eden faktörler ve fotokatalitik aktivitenin sürekliliği (fotokatalizör inaktivasyonu) gibi konular üzerinde önemle durulmalıdır. Elde edilen model veya konfigürasyonu bilgisi doğrultusunda üretilecek fotoreaktör ile orta ve büyük ölçekte sistemlerin hedef kirletici giderim verimliliklerini sağlaması mümkündür (Vezzoli ve ark. 2013). Bu amaçla daha yüksek aktiviteye sahip katalizör eldesine duyulan ihtiyaç kadar, reaksiyonu ve etki eden faktörleri daha iyi ifade eden kinetik modeller ve tüm sistemi en iyi şekilde ifade eden modellere (katalizör, sıvı akışı, ışık, reaksiyon) ihtiyaç duyulmaktadır (Özkal ve Pagano, 2016). Özellikle yüzeye sabitlenmiş ince-film uygulamalarında, öncelikli amaç katalizör yüzeyi ile reaktör hacmi arasında uygun bir oran belirleyebilmek ve bu oranı sağlayabilecek sabit koşullarda işletilebilecek reaktör tasarımıdır. ASF için bu amaçla kullanılabilecek çeşitli matematiksel modeller geliştirilmiş olsa da YSF ve özellikle ince-film fotokataliz sistemler için bu durum söz konusu değildir (Özkal and Pagano, 2016). YSF prosesinin yürütüleceği reaktör materyali

belirlenirken hem ışık geçirimi hem de UV dayanımının yüksek olması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır (fluoropolimer, akrilik polimerler ve borosilikat cam malzemeler tercih edilebilir ve boru şeklinde reaktör seçimi en ideal olanıdır). Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda (heterojen fotokataliz uygulamaları arasında) askıda katı katalizör sistemlerinde, bir yüzeye sabitlenme prensibine göre yürütülen sistemlere oranla daha yüksek fotokatalitik verimlilik elde edilmiştir (Robert ve Malato, 2002).

Çizelge 2.4. Askıda sistem (heterojen fotokataliz) ve ince-film fotokataliz yöntemlerinin SWOT analizi karşılaştırması (Herrmann, 2010; Robert ve Malato, 2002)

İnce-film Fotokataliz *	Heterojen Fotokataliz (Askıda sistem)	
	* Sistemden ayırma maliyetinin olmaması. * Daha düşük miktarda TiO_2 sarfıyatı. * Kirletici türüne özel yüzey özelliklerine sahip ince film geliştirilebilmesi.	* Çıkış akımında nispeten düşük seviyelerde de olsa, nanopartikül salınımına sebep olacaktır. * Yüzeyin fotokatalitik aktivitesinin stabilitesi ve proses ömrünün belirlenmemiş olması. * Olası rejenrasyon ihtiyacının gerektirdiği ek süre ve maliyetlerin belirsizliği.
	Uygulama kolaylığı. Yüksek yüzey etkileşim kapasitesi. Ticari olarak üretilen fotokatalizörler ile yüksek verimler elde edilebilmesi.	Artan doz ile sistemin ışık enerjisinden yararlanma verimi düşmektedir. Yüksek kirletici konsantrasyonları için, optik koşulları sağlayabilmek için alan ihtiyacı artacaktır. Geri kazanılan ve yeniden kullanılan fotokatalizör verimi değerlendirilmemiştir
	* Sürekli sistem amaçlı olarak düz ve silindirik yüzeylere uygulanabilmesi. * Fotokatalitik aktivite kaybı durumunda rejenerasyon işleminin sistem bütünlüğü bozulmadan akış yönünde uygulanabilmesi.	* Birim fotokatalizör miktarının hedef kirleticii oksidasyon ile giderme verimliliği ortaya konulmamış ve askıda sistem ile karşılaştırılmamıştır.
	Endüstriyel atıklardan geri kazanılan nanopartikül fotokatalizör maddeler ile uygulanabilme potansiyeli. Proses sırasında alınacak fotokatalizör örneklerinde fotokatalitik aktivite kaybı oranı değerlendirilebilir.	Pilot veya tam ölçek uygulanabilme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, fotokatalizör etkinliği, yüzey özelliklerindeki değişimin süre/proses sayısı vb. zamansal değişkene karşı ortaya konulması gerekmektedir.

Temel olarak prosesin iki farklı uygulama biçimi Çizelge 2.4' te SWOT (Güçlü-zayıf yönler, fırsatlar, tehditler) analizi şeklinde karşılaştırılmaktadır (Özkal ve Pagano, 2016). YSF ile ASF sistemlerin fotokatalitik etkinliklerin karşılaştırıldığı çalışmalara çok sık rastlanmamaktadır. Örnek olarak sol-jel metodu yardımıyla 3 kat TiO_2 ile kaplanmış cam kürelerin 500 C⁰'de kalsine edilmesi ile baskın anataz fazda ince-film kaplamalar elde edilmiştir. Ortalama 600 nm kalınlığındaki ince-film kaplı cam kürelerin güneş ışığı altındaki fotokatalitik etkinlikleri 4

chlorophenol ve carbaryl giderimi üzerinden deneysel olarak araştırılmıştır (Malato ve ark. 2002). Elde edilen giderim verimlerinin P25 Degussa ile askıda sistem çalışma sonuçları ile karşılaştırılabilir seviyelerde olduğu belirtilmiştir.

Bu ve benzeri çalışmalarda çeşitli kimyasal kirleticilerin gideriminde elde edilen sonuçlar, YSF sistemlerinin SODIS (solar-dezenfeksiyon) uygulamalarında kullanıma potansiyelini arttırmış ve çalışmaların önünü açmıştır. Referans olarak yalnızca güneş ışığı uygulanan SODIS koşulları ile karşılaştırıldığında, YSF ile fekal koliformların inaktivasyonunda 80 dakikadan 30 dakikaya düşen tam inaktivasyon süreleri elde edilmiştir. Total koliform bakteri gideriminde ise 60 dakikadan 20 dakikaya düşen inaktivasyon süresi elde edilmiştir. Ayrıca uygulanan inaktivasyon prosesi sonrasında, bakteri hücrelerinin güneş ışığı altında yeniden oluşumu deneysel olarak incelenmiştir. YSF uygulaması sonrasında, TiO_2 kaplı şişeler ile temas halinde iken bakteri hücrelerinde tekrar büyüme (regrowth) gözlenmemesi en önemli bulgular arasındadır (Keane ve ark. 2014). SODIS sonrasında oda ışığı koşullarında da 7 gün bekletilen TiO_2 içeren şişelerde koliform bakteri oluşumu gözlenmemiştir. Bu noktada Byrne ve ark. (2015) belirttiği farklı proseslerin sağladığı bakteri inaktivasyonu mekanizmalarındaki farklılık ortaya çıkmaktadır. Fotokatalitik SODIS uygulamasında hücrelerin kendini onarması için uygun koşullar oluşmamaktadır (Keane ve ark. 2014; J. A. Byrne ve ark. 2015).

2.5.1.3 Fotokatalizör olarak TiO_2 ve kullanım alanları

TiO_2 nin yüksek bir band genişliği değeri bulunmaktadır ve aktifleşme için UV ışığı gereklidir. Foton etkisiyle oluşan $e_{cb}^- - h_{vb}^+$ çiftlerinin yüksek yeniden eşleşme oranları (recombination rate), TiO_2 'in fotokatalitik verimini olumsuz etkilemektedir. Bu amaçla, görünür ışık ile uyarılabilir fotokatalizörlerin hazırlanması önemli bir yaklaşımdır. Birçok yarı iletken arasında TiO_2 'nin çok tercih edilmesi, düşük maliyeti, yüksek fotostabilitesi, yakın UV-dalgaboyu ve güneş ışığının UV kısmı ile aktive edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. TiO_2 3 kristal fazdan oluşmaktadır. Anataz, rutil ve brukit fazlar arasında anataz faz en yüksek etkinliğin sağlandığı faz olarak belirlenmiştir. TiO_2 'nin anataz ve rutil fazları benzer band genişliği değerlerine sahiptir (3,2 ve 3,0 eV) ve fotoaktiviteleri arasındaki farklılığın yalnızca bununla açıklanabilmesi mümkün değildir. Foton etkisiyle oluşan elektron ve hole yapılarının rekombinasyon oranları iki faz için oldukça farklıdır ve rutile fazda bu oran çok daha yüksektir. Bu oran arttıkça fotondan alınan enerji redoks reaksiyonlarını oluşturmak yerine ısı oluşumuna sebep olmaktadır. Bu oran yüksek oldukça TiO_2 yüzeyine adsorplanan türler için alınacak iletim bandı elektronu ve h_{vb}^+ redüksiyon etkisi azalmaktadır (Herrmann, 1999, 2010).

TiO₂ fotokatalitik aktivitesi birçok faktörden etkilenmektedir. TiO₂'nin fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal yüzey özelliklerinden kristal yapısı, yüzey alanı, yüzey gözenekliliği, yüzeyde OH grupları miktarı, ilave metal/ametal dopantlar ile zenginleştirme, elektron taşıyıcı varlığı vb. fotokatalitik aktivitesi üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Daha önceden belirtildiği gibi çözücü ortamda farklı elektron alıcıların olmaması durumunda gözlenen yük rekombinasyonu fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır. Bu duruma karşı çözücü ortamda ve/veya fotokatalizör yüzeyinde uygun elektron alıcıların bulunması gerekmektedir. Metal iyonları ile fotokatalizör yüzeyini zenginleştirme uygulamaları doplama (dopant ilavesi) olarak adlandırılmakta ve sıklıkla belirtilen amaçla kullanılmaktadır. Fakat metal dopantların etkisini yalnızca fazladan elektron alıcı görevi görmeleri ve/veya görünür bölge ışığı absorplama kapasitesini artırma ile tanımlamak yetersiz kalmaktadır. TiO₂ nin metal dopant ile birlikte kullanımında görülebilir ışık fotoaktivitesi, TiO₂ nin band boşluğunda oluşan yeni enerji seviyesi ile açıklanabilmektedir.

TiO₂ nin metal dopantların kullanımı ile yapısal modifikasyonu 3 farklı şekilde ifade edilmektedir i) band boşluğunun daraltılması, ii) katışıklık enerji seviyeleri düşürülmesi ve iii) oksijen boşlukları oluşumudur. TiO₂ ile diğer düşük band boşluğu değerine sahip yarı-iletkenler arasında farklı bağlar kurulmasına dayanan kompozit eldesi izlenen diğer metodlardandır (Heterojunctions). Literatürde çeşitli metal iyonları ile doplama çalışmalarına rastlanmaktadır; 3d geçiş metalleri, lantanitler ve soy metaller vb. ayrıca grafen bazlı yarı-iletken nano-kompozitlerin eldesi çalışmalarına da rastlanmaktadır. Ayrıca farklı metal-ametal dopantlama çalışma örnekleri de, bir metal-ametal ikilisinin yarı-iletken fotokatalizörün fotokatalitik etkinliğine olumlu yönde sinerjistik etkileri olabileceğini göstermektedir. N-Fe, C-Mo, C-Nd, S-Fe vb. örneklerde sinerjistik etki ile artan fotokatalitik etkinlik sonuçları rapor edilmiştir (Banerjee ve ark. 2015). Farklı band boşluğu değerlerine sahip yarı-iletkenlerden oluşan kompozit yapılar, artan fotostabilite ve fotoakataliz proses verimleri sağlamaktadır. Kompozit malzemelerdeki temel mekanizma yük taşıyıcıların birbirinden ayrılmasını artırarak yük rekombinasyonunu azaltıcı yönde etki etmektedir. Bu alandaki çalışmalarda önde gelen uygulamalar, grafen temelli ve TiO₂/SiO₂ gibi kompozit yapıların eldesi olarak sıralanabilir. (sıklıkla kendini temizleme özelliğine sahip yüzey uygulamalarında). Bu kompozit yapıların özellikle fotokatalitik bakteri inaktivasyonu alanında birçok farklı türevi geliştirilmiştir. Fotokatalitik proses etkinliğini arttırmak (ROT miktarını arttırarak) veya, fotoakatalizör hedef bakteri hücresi etkileşimini arttırmak gibi yollarla bakteri inaktivasyon etkinliğinin iyileştirmesi hedeflenmektedir. Bu alanda son dönemlerde çalışılmaya başlanan ve öne çıkan konulardan biri

de, bakteri inaktivasyonu sonrası, uygun çoğalma şartlarında bakteri hücrelerinin yeniden büyüme gösterip göstermediği konusudur (Banerjee ve ark. 2015). TiO_2 ye uygulanan çeşitli modifikasyonlar ardından, fotokataliz prosesi boyunca fiziksel ve kimyasal stabilitesi oldukça önemlidir. Dopant vb. katkılandırma yöntemleri ile TiO_2 nin aktivitesini arttırmak kadar, elde edilen fotoaktalitik etkinliğin devamlılığı, tekrar edilebilirliği ve ömrü deneysel çalışmalar ile ortaya konulmalıdır.

Kullanım alanı olarak; kendi kendini temizleyebilen yüzey uygulamaları, su tutan/tutmayan (hidrofilik/hidrofobik) çeşitli yüzey uygulamaları, görünür ışık dalgaboyu aralığında bakteri inaktivasyonu sağlayan yüzeyler, implant kaynaklı enfeksiyonların önlenmesinde kullanılan TiO_2 kaplamaları, hava temizliği, koku giderimi, su arıtımı, su ürünleri endüstrisi, gıda endüstrisi, kozmetik ve ilaç endüstrisinin, tıbbi malzemeler, mutfak araç-geçerleri ve tarihi eserleri koruma örnekleri sayılabilir. Su arıtımında, N doplanmış TiO_2 ile toluen vb. aromatik bileşenleri fotooksidasyonu sağlanmıştır. Öte yandan Ag, C, B, P ile dopantlama sonucu fenolik bileşiklerin etkin foto-oksidasyonu sağlanmıştır. Fe, V, Au gibi metaller ile dopantlanmış TiO_2 ise sıklıkla renk giderimi uygulamalarında kullanılmaktadır (Zaleska, 2008). Temel olarak hidrofilik özellik kazandırmak amacıyla ametaller ile doplama uygulamalarına rastlanmaktadır. Cu, Mn ve N dopantlı TiO_2 uygulamalarına sıklıkla aromatik bileşiklerin fotooksidasyonu uygulamalarında rastlanmaktadır. %0.5-2 (ağırlıksal dopant/ TiO_2 oranı) Mn ve Cu dopant dozu aralığında, TiO_2 fotokatalitik aktivitesinin geliştirildiği çalışma sonuçlarına rastlanmaktadır. Dopant katkısı ile rekombinasyonun en aza indirilmesi ile reaktif oksijen türleri oluşumunun hızlandığı rapor edilmiştir. Literatürde, farklı metal/ametall doplama çalışmaları ile TiO_2 fotokatalitik aktivitesinin geliştirildiği çalışma sonuçlarına da rastlanmaktadır (Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a; Fisher ve ark. 2013; Liou & Chang 2012; Mantzavinos & Venieri 2015; Özkal ve ark. 2016).

2.5.2 Fotokataliz prosesi verimini etkileyen faktörler

2.5.2.1 Çözücü ortam bileşenlerinin etkisi

Hedef kirleticinin fotokatalitik bozunum hızı özellikle gerçek sistemlerde alkalinite, doğal organik maddelerin varlığı gibi faktörler ile yakından ilişkilidir. Karbonat ve bikarbonat iyonlarını OH radikallerini tüketerek fotokatalitik bozunum hızını azaltmaktadır. Hümitik asit ve fülvik asit (DOM: doğal organik madde) varlığının fotokatalitik bozunum hızını olumsuz etkilediği rapor edilmiştir. Sülfat, nitrat gibi inorganik iyonların varlığı, fotokatalizör yüzeyindeki pozitif boşluk yapılarını işgal ederek fotokataliz verimini azaltmaktadır. İnorganik iyonlar tarafından ışığın direk absorpsiyonu sebebiyle, reaktif oksijen türleri için rekabet ortamı

yaratarak da verimliliği azaltabildiği belirtilmiştir. Fotokatalitik dezenfeksiyon ele alındığında organik maddelerin varlığı, moleküller arası bağlar ve etkileşimler ile fotokatalizör yüzeyine tutunmaları sebebiyle $\text{HO}^\bullet$ radikali oluşumunu azaltarak inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Fotokatalitik dezenfeksiyon verimi başlangıç su kaynağı kalitesi ile doğrudan ilişkilidir. Kirletici yükü yüksek olan bir su kaynağı için fotokataliz öncesi ön arıtma kaçınılmaz olabilmektedir (Lazar ve ark. 2012; Villegas-Guzman ve ark. 2015). Mevsimsel şartlara göre fiziksel ve kimyasal olarak değişiklik gösterebilecek bir su kaynağında, TiO_2 fotokatalizörü ile fotokatalitik aktiviteyi optimize etmek için: i) Küçük gözenek boyutuna sahip TiO_2 sentezlenmesi, ii) TiO_2 tozundaki topaklanmayı azaltma, iii) TiO_2 nano partikülüne uygulanacak yüzey işlemleri, iv) farklı morfolojik özelliklerde TiO_2 kullanılması önerilmektedir. Bu konudaki detaylar (Lazar ve ark. 2012) tarafından detaylı olarak ifade edilmiştir.

Yüzeysel sular, yeraltı suları vb. su ortamlarında rastlanan antibiyotik miktarları, yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılan konsantrasyonlara göre çok daha düşük seviyelerdedir. Bu ve benzeri çevresel su ortamlarında fotokatalitik oksidasyon ile antibiyotik bozunumunun birinci derece reaksiyon kinetiklerinin izlemesi öngörülmektedir. Antibiyotik üretiminden kaynaklı endüstriyel atık sularda ise yüksek antibiyotik konsantrasyonlarına rastlanacağından reaksiyon koşulları daha düşük reaksiyon kinetiklerine doğru kayacaktır.

Villegas-Guzman ve ark. (2015) çalışmalarında, dünya genelinde yaygın kullanım alanı olan dikloksasilin (DXC) antibiyotiği üzerinde yürütülen askıda sistem fotokataliz deneylerinde giderim verimliliğini, yüzey yükleri ve reaksiyonları üzerinden değerlendirmiştir. Katalizörün (+) yüklü olduğu doğal pH koşullarında (pH 5,8) elektrostatik çekim kuvvetleri etkisiyle DXC moleküllerinin katalizör yüzeyine daha yakın olduğu rapor edilmiştir. Oluşan hidroksil radikallerinin hedef kimyasal yapı ile hızla reaksiyona girdiği ve DXC bozunum prosesinde iyileşme sağladığı rapor edilmiştir (2.9 nolu denklem). pH 7 koşullarında yüzeysel çekim ve itme kuvvetlerinin her ikisinden de bahsedilebilmektedir ve DXC moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması da söz konusudur, bu nedenle verim daha düşüktür (2.10 nolu denklem). Hidroksil radikalleri hedef kirleticiler için herhangi bir seçiciliğe sahip değildir. Kirletici molekülleri ile reaksiyona girmeyen OH radikalleri rekombinasyon vb. reaksiyonlara neden olacak ve proses verimini olumsuz etkileyecektir (2.11 nolu denklem). Bazı koşullarda da asidik koşullarda gözlenen inhibisyon etkisi gözlenmektedir. pH 3 koşulunda TiO_2 pozitif yüklü iken hedef kirleticinin büyük kısmı pKa değerine bağlı olarak (DXC pKa=2,8) nötral veya yüksüz formdadır ve çekim kuvvetleri baskın değildir (2.17-2.18-2.19 nolu denklemler) (Villegas-Guzman ve ark. 2015).

Litearatürde, gerçek atıksu matrislerinin fotokataliz proses verimine etkisini incelemek amacıyla glikoz, doğal su kaynaklarında sıklıkla rastlanan Fe^{+2} ve doğal organik maddenin dönüşüm yan ürünü olan oksalik asit ilaveli deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre oksalik asit fotokataliz mekanizmasında inhibisyona sebep olduğu belirtilmektedir. 1,27 ve 4,27 pKa değerlerine sahip oksalik asit, pH 5,8 koşullarında ikili deprotonasyona uğramıştır. Bu nedenle anyonik formda iken (+) yüklü olan TiO_2 ile oksalik asit arasında oluşan çekim kuvvetleri, DXC ile oluşana oranla oldukça yüksektir. Benzer şekilde glikoz da yüksek seviyede inhibisyona neden olmaktadır (pKa=12,3 bu nedenle pH 5,8 koşulunda moleküler formundadır). Glikozun TiO_2 üzerine adsorbsiyonu, hidroksil grupları ile TiOH 'ın hidrojen atomu arasındaki hidrojen bağları vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Fe^{+2} ise fazladan hidroksil radikali üretilebilmesine olanak sağlayarak fotokataliz prosesini hızlandırmıştır. Ayrıca elektron alıcı olarak rekombinasyonu engellemesi sayesinde proses fotokatalizör aktif yüzeyi ömrünü arttırarak proses verimini iyileştirmiştir. Doğal su örneğinde yürütülen çalışmada distile su koşullarına göre daha yüksek inhibisyon etkisi gözlenmiştir. Katalizör yüzeyindeki pozitif boşluk yapılar, su matrisindeki bikarbonat, sülfat, nitrat ve klorür gibi negatif yüklü iyonlarca işgal edilmektedir. Bu bilgi ışığında daha az miktarda su ve hidroksil radikalının yüzeye adsorplandığı ve oluşan hidroksil radikali miktarının azaldığı ifade edilmiştir (Villegas-Guzman ve ark. 2015).

Gerçek atıksu matrislerinin bakteri inaktivasyonu verimliliği üzerine etkilerini inceleyen çalışma sonuçlarına göre, çeşitli inorganik ve organik maddelerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu üzerine etkileri organik madde oksidasyonuna olan etkilerine göre daha yüksek bulunmuştur. Hümik asit ve bikarbonat iyonlarının varlığı metilen çözeltisinin oksidasyonu üzerine çok fazla etki etmezken, *E.coli* bakterisinin inaktivasyon kinetiklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Fosfat iyonlarının bakteri inaktivasyonu verimliliğine etkisi, çok düşük konsantrasyonlarda bile oldukça farkedilir seviyelerdedir. Fotokatalizör yüzeyinde oluşan inorganik tabakanın hedef kirletici ile yüzey etkileşimlerini minimuma indirdiği ve fotokatalitik etkinliğin bu nedenle inhibe olduğu bildirilmektedir. İnhibe edici etkinin bakteri inaktivasyonu verimliliği sonuçlarında daha net gözlenmesi Li ve Logan (2004) tarafından, artan iyonik kuvvetin bakteri hücrelerinin yüzeye adsorpsiyon özelliğini geliştirmesi mekanizması ile açıklanmaktadır. Bikarbonat ve fosfat varlığı sebebiyle negatif yüklü hale gelen katalizör yüzeyi ile bakteri hücre duvarının negatif yükü sebebiyle iki yüzey arasında itici kuvvetlerin olduğu rapor edilmiştir. Bu mekanizma sebebiyle azalan yüzey adsorpsiyonu, bakteri inaktivasyonu seviyesini de olumsuz etkilemektedir. Hidroksil radikali kaynaklı bakteri

inaktivasyonunun bakteri-fotokatalizör arası etkileşim ile doğrudan olarak ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bakteri hücrelerinin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon eğilim/kapasiteleri üzerinde önemle durulması gereken bir konudur (Li ve Logan 2004; Marugán ve ark. 2015).

2.5.2.2 Fotokatalizör ile hedef kirletici arası yüzey etkileşimi

Farklı katalizörlerin suda çözünürlük seviyeleri ve hedef kirletici ile arasındaki yüzey etkileşimleri, ortam pH koşulu ile yakından ilişkilidir. Örnek olarak TiO_2 fotokatalizörü için, sucul ortamda çözülduğünde bir araya toplanma/çökme eğiliminin yüksek olduğu ve bunun çözeltinin iyonik kuvveti ve pH özellikleri ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir (Miranda-García ve ark. 2010). Fotokataliz proses verimliliğine etki eden, fotokatalizör ve hedef kimyasalın özelliklerinden kaynaklanan faktörler ele alındığında, yüzey yükü etkileşimleri ve yüzeyler arası çekim kuvvetlerinin doğrudan boşluk (hole^+) oksidasyonu mekanizması açısından yüksek öneme sahip olduğu bir çok çalışma sonucunda ifade edilmiştir (Marugán ve ark. 2008; Sun ve ark. 2003; Yadav ve ark. 2014; Marugán ve ark. 2011).

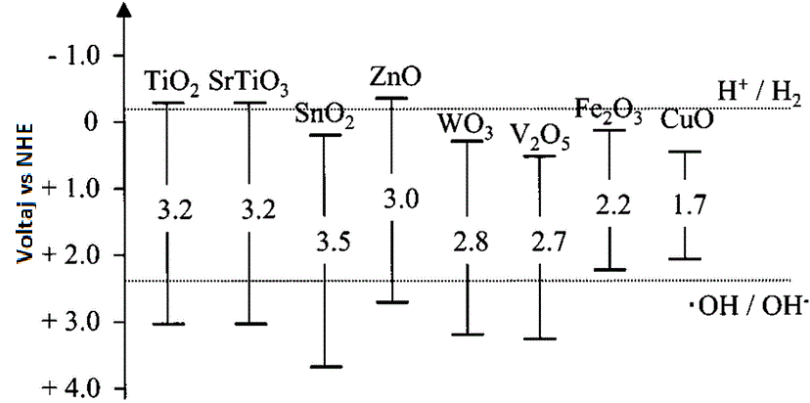
Fotokataliz prosesi başlangıç pH koşulları hedef kimyasal ve fotokatalizörün iyonlaşma seviyelerini etkilediğinden, yüzey yükleri ve elektrostatik yüzey etkileşimleri açısından önemlidir. Dimitrakopoulou ve ark. (2012) çalışmasında AMX ve TiO_2 fotokatalizörü arasındaki yüzey etkileşimlerini hesaba katan bir yaklaşım izlemiştir. Fotokatalitik giderim verimliliği sonuçlarını AMX antibiyotiklerinin 2,7-7,5-9,6 gibi üç farklı pKa değerine sahip olduğunu göz önünde bulundurarak değerlendirmişlerdir. Bu sonuçlar aynı zamanda, Elmolla ve Chaudhuri (2010) çalışmalarıyla da uyum içindedir. Belirli bir pH koşulunda başlatılan proses sırasında oluşan dönüşüm yan ürünlerinin aynı pH koşulunda farklı yüzey yükü özellikleri gösterebildiğinin altı çizilmiştir. Hedef kirleticinin değişen yüzey yükü özellikleri fotokatalizör yüzeyine tutunma özelliğini/seviyesini etkilemektedir. Fotokataliz prosesinin ilerleyen periyodlarında gözlenen mineralizasyon seviyelerindeki farklılık bu bulgu ile açıklanmıştır. Fakat böyle bir açıklamanın mümkün ve güvenilir olabilmesi için dönüşüm yan ürünlerinin mutlaka tanımlanması gerekmektedir (Miranda-García ve ark. 2010; Dimitrakopoulou ve ark. 2012)

Antimikrobiyal özelliği beta-laktam halkasından alan amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin ile yürütülen askıda sistem TiO_2 çalışmalarında antibiyotik bozunumu veriminin pH'ya bağlı değişimi rapor edilmiştir. İzoelektrik noktası pH 6,4 olan TiO_2 ve hedef kimyasalların (antibiyotikler) pKa değerleri göz önüne alındığında değişen giderim verimlilikleri, farklı pH koşulunda değişen antibiyotik yüzey yükü özellikleri ile ilişkilendirilerek açıklanmıştır. Asidik pH koşullarında sınırlı adsorpsiyon ve hidroliz etkisi söz konusudur (Elmolla & Chaudhuri 2010; Klauson ve ark. 2010). Alkali pH koşullarında yüzey elektrostatik yükleri sebebiyle adsorpsiyonu engelleyen itici yükler oluşmakta ve proses verimini azaltmaktadır. Alkali koşullarda buna rağmen yüksek verimler elde edilebilmesi, yüksek pH koşulunda daha çok hidroksil radikali oluşma potansiyeli ve beta-laktam halkanın stabil olmaması sonucu antibiyotik hidrolizi ile ifade edilmektedir (Elmolla ve Chaudhuri, 2010). 10 mg/L AMX, 250 mg/L TiO_2 ilavesi ile ham atıksu, arıtılmış atıksu ve distile su ortamında yürütülen çalışmalarda sırasıyla birim sürede artan bozunum oranları elde edilmiş ve bu farklılığın OH radikalleri için rekabet eden doğal organik maddeden kaynaklandığı belirtilmiştir. pH'nın bozunum verimliliğine etkisi görülmez iken pH 5'ten 7,5'e yükseldiğinde mineralizasyonun yavaşladığı belirtilmiştir (Dimitrakopoulou ve ark. 2012; Sousa ve ark. 2013). Yüzeye kazandırılan polar yüzey grupları ile hidrofilik özelliğin arttığı rapor edilmiştir. UV ışığı altında yüksek hidrofilik özellik gösteren yüzey karanlık koşullarda başlangıçtaki hidrofobik durumuna döndüğü saptanmıştır. Foton etkisiyle oluşan yüzey boşluk yapılarının (h^+) yüzeyin hidrofilik dönüşümünü sağladığı belirtilmiştir (Sousa ve ark. 2013).

Bakteri inaktivasyonu uygulamalarında fotokatalizör-hedef kirletici arası yüzey etkileşimleri Marugán ve ark. (2011) tarafından farklı bir şekilde tanımlanmıştır. FK dezenfeksiyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için mikrobiyal yapının (moleküler reaktanlar olarak) fotokatalizör yüzeyine çok yakın veya temas halinde olması gerektiği belirtilmiş ve bunu mikrobiyal adsorpsiyona karşılık gelen adezyon (birleşme) terimi ile tanımlamıştır. Marugán ve ark. (2008) çalışma sonuçlarına göre mikrobiyal hücre boyutunun katalizör partikülüne göre büyük olması nedeniyle gerçekleşen prosesin adsorpsiyon tanımına uymadığı belirtilmiş ve adezyon tanımı önerilmiştir (Duffy ve ark. 2004; Sun ve ark. 2003; Yadav ve ark. 2014).

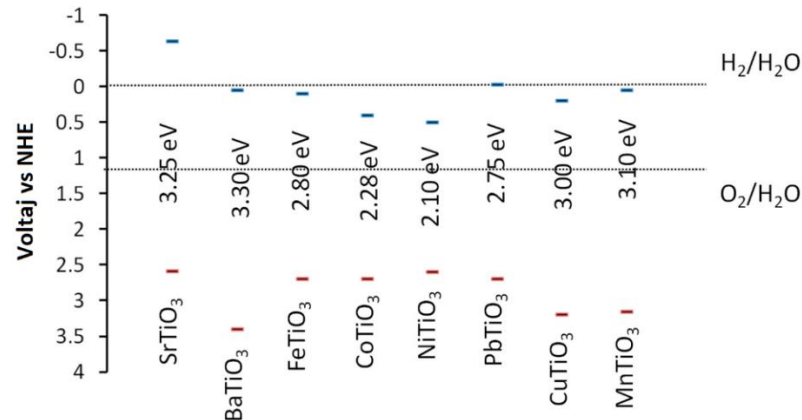
2.5.2.3 Fotokatalizör özellikleri

Fotokatalizörün fiziko-kimyasal özellikleri, baskın kristal fazı ve kristal fazların yüzdesel dağılımı, sentez esnasında kazandırılmış yüzey kimyasal grupları fotokatalitik etkinliği potansiyeline doğrudan etki etmektedir.



Şekil 2.3. Farklı yarı-iletkenler için band boşluğu enerji seviyeleri

Örnek olarak, Titanyum tetra isopropoksit temelli sol-jel eldesinde sol, zayıf asit ile katalize edildiğinde, saf anataz kristal faza sahip nanopartikül elde mümkündür. Rutil-anataz fazlarının bir kombinasyonunu elde etmek amacıyla solün nitrik asit ile katalizlenmesi ve pH:0.5 koşullarının saplanması gerekmektedir (Fisher ve ark. 2013; Schwegmann ve ark. 2013; Reyes-Coronado ve ark. 2008). Saf anataz kristal faz özelliklerine sahip fotokatalizör eldesi, fotokatalitik olarak en etkin faz olması ve daha birçok açıdan ideal olsa da, farklı kristal fazların bulunmasının da (anataz-rutil-brukit) yüzey yük rekombinasyonunu en aza indirerek fotokatalitik aktiviteyi geliştirdiği belirtilmektedir (Behnajady ve ark. 2011; Fisher ve ark. 2013; Reyes-Coronado ve ark. 2008).



Şekil 2.4. Dopant katkılı yarı-iletkenler için band boşluğu enerji seviyeleri

İnce-film fotokataliz uygulamalarında hedef kirleticinin (antibiyotik, antibiyotiklere dirençli bakteri türü vb.) yüzey yükü özelliklerine uygun yüzeysel morfolojik ve kimyasal özelliklere sahip ince-film kullanımı önemli olduğuna literatür değerlendirmesi sonucunda karar verilmiştir. Örnek olarak; Bakterilerin inaktivasyonunda ince-film uygulamaları özelliklere antibiyotiklere dirençli bakterilerin yayılımını önlemek amaçlı uygulamalarda önemli potansiyele sahiptir. TiO_2 filmler ile ADB'lerin tamamen inaktive edilebilmesi önemlidir. Bu nedenle bakteri-incefilm yüzey etkileşimlerinin optimum seviyelerde olması gerektiği bir çok çalışmada önemle belirtilmiştir. Çeşitli tekstil ürünleri (polietilen ve polyster vb) üzerine TiO_2 filmleri uygulanmış çalışmalarda, ince-film kaplanacak yüzeyin radyo-frekans dalgalarıyla veya UV-C ışığı ile ön işlemden geçirilmesi yüzeyin TiO_2 tutma kapasitesini arttırmaktadır. Ve yüzeye kazandırılan polar yüzey grupları ile hidrofilik özelliğin arttığı rapor edilmiştir (Rtimi ve ark. 2015). Yüzeyin hidrofobik/hidrofilik özellikleri bakteri türlerinin yüzeye tutunma kapasitelerini doğrudan etkilemektedir. *Escherichia coli* bakterisinin hidrofilik yüzeylere tutunma eğiliminde olduğu rapor edilmiştir. Öte yandan *Staphylococcus epidermidis* vb. hidrofobik bakterilerin daha çok hidrofobik yüzeylere tutunma eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Rtimi ve ark. 2015; Schwegmann ve ark. 2013).

Titanyum dioksit nanopartikülüne güneş enerjisi altında verimliliğini arttıracak, uygun yüzeysel ve yapısal modifikasyonlar uygulanmaktadır. Uygulanan modifikasyonlar, metal ve/veya ametaller ile dopantlama, yarı-iletken veya boyar malzemeler ile yüzey işlemleri olarak sayılabilir. Bu etki, band boşluğu enerji seviyesinin azaltılması veya görünür ışık absorpsiyon kapasitesinin artırılması gibi mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir. Şekil 2.3 ve 2.4' te farklı yarı-iletkenler için band boşluğu enerji seviyeleri ifade edilmektedir. Farklı çalışmalarda katyonik ve anyonik dopantların ilavesi ile TiO_2 'nin UV absorbans spektrumunu görünür bölge dalga boyuna doğru genişletmenin mümkün olduğu belirtilmiştir. Ayrıca metal/ametal iyon dopantlar ile zenginleştirilen TiO_2 'nin yüzey rekombinasyon mekanizması sınırlandırılarak fotokatalitik etkinliğinin artırıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda çeşitli kimyasallar ve *Escherichia coli*'nin fotokatalitik bozunumunda yüksek verimler elde edilmiştir (Gurkan ve ark. 2012; Özkal ve ark. 2016). P25 Degussa TiO_2 ile yürütülen askıda sistem çalışma sonuçlarına göre; N ve S dopant ilaveli TiO_2 görünür ışık altında 90 dakika sonunda 4 log giderim sağlayabilmektedir. Co dopantı ile daha hızlı bir inaktivasyon sağlandığı belirtilmiştir. 10^6 CFU/mL başlangıç *E.coli* konsantrasyonu koşulunda yürütülen çalışmalarda, ağırlıksal olarak %1 Co dozu ile 15 dakikada %90 ın üzerinde giderim sağlanmıştır ve bu süre referans TiO_2 fotokatalizörü koşulunda 40 dakikanın üzerinde olarak rapor edilmiştir. Benzer verimlilik

artışına Mn dopantı ile yürütülen çalışmalarda da rastlanmaktadır. Mn dopant ilaveli TiO₂ ile askıda sistem fotoakataliz uygulamasının %90 oranında bakteri inaktivasyonu süresini 40 dakikadan 10 dakikaya indirdiği rapor edilmiştir. Mn dopantı için ağırlıksal %0.3 oranından fazla dopant katkısının gözlenebilir fotokatalitik aktiviteyi daha fazla iyileştirmede olduğu ayrıca rapor edilmiştir (Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014b). Atıksu arıtma tesisi biyolojik arıtma çıkışı ortamında MS2 fajının (*E.coli* adlı bakteriyi enfekte eden virüstür) fotokatalitik inaktivasyonun araştırıldığı çalışma sonuçlarına göre çeşitli metal-metal, metal-ametal dopantların çoklu kullanımı çalışmalarında farklı sinerjistik verim artışı sonuçları rapor edilmiştir. 7.5 W/m² UV enerjisi altında, %1 Mn/Co dopantlı TiO₂ ile 4 log *E.coli* giderimi solar simülör altında 35 dakikada, güneş ışığı altında ise 50 dakikada elde edilmiştir. TiO₂ nanopartikülünün çoklu dopant ile katkılanılmasının, fotokataliz yüzey mekanizması üzerinde rekombinasyonu minimize edici yönde etki ettiğı çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. Ayrıca Fisher ve ark. (2003)'a göre N dopantlı TiO₂ çalışmalarında gözlenen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu seviyesinde düşüş, N atomlarının rekombinasyon noktası olarak görev yapmasından kaynaklanmaktadır (Gfummy ve ark. 2006). Fisher ve ark. (2013) çalışmasında, N ve Cu dopantlı TiO₂ ince-film ile kaplı cam boncuklar ile yürütülen fotokataliz çalışmalarında, artan metilen mavisi giderimi ve *E.coli* inaktivasyon verimleri elde edilmiştir. Ayrıca TiO₂ kaplı borosilikat şişeler ile 6 saat sonunda tam renk giderimi sağlandığı da rapor edilmiştir. Cu/N dopantlı ince-filmlerin *E.coli* inaktivasyonu verimi arttırdığı rapor edilmiştir (Fisher ve ark. 2013). TiO₂ kaplamanın şişe yerine cam boncuklara uygulanması iel daha yüksek giderim verimleri sağlandığı belirtilmiştir. Burada etkin faktörün, birim hacimde UV ışığına maruz kalan fotokatalizör yüzey alanındaki artış olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüzey alanı/hacim oranının artmasıyla mikroorganizma hücreleri ile fotokatalizör arası ortalama mesafe de azaldığından daha etkin inaktivasyon gözleendiğı rapor edilmiştir. Bakteri inaktivasyonunda etkin mekanizmanın yüzey etkileşimine dayandığı birçok çalışmada belirtilmiştir. Benzer sonuçlar Cu ve N dopant katkısı sonucu, anti-bakteriyel etkideki gelişmenin belirgin olarak TiO₂ kaplı cam boncuklarla yağılan çalışmalarda gözleendiğı belirtilmiştir. Cu ve N dopantlı yüzeylerin fotokataliz prosesi mekanizması sonucu ürettiğı ROT kısa ömürlü olduğu ve ancak kısa mesafelere difüze olarak hedef kirleticie etki edebildiğı ortaya konulmuştur (Keane ve ark. 2014). Literatür değerdirmesi sonucunda elde edilen bulgular, birim fotokataliz yüzey alanı ile reaktör hacmi oranının ve birim FK alanının maruz kaldığı UV enerjisinin önemine işaret etmektedir (Özkal ve Pagano, 2016).

2.5.3 Yüzeye sabitlenmiş fotokatalitik malzeme üretimi

Çeşitli yüzeylerde TiO_2 filmi oluşturmak kaplama ve aktivasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. İlk kaplama aşaması titanyumun çeşitli yüzeylere tutturulması ile gerçekleşirken ikinci aşamada ise yüzeylere tutturulmuş titanyumun oksitlenerek TiO_2 oluşturulmasıyla aktivasyonu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı pek çok araştırma yüzey kaplama metotları geliştirerek fotokatalitik oksidasyon veriminin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bunlar arasında daldırma kaplama, sol-jel metodu, teflon reaktörde film oluşturma, katalitik buhar yöntemi ile oksit tabakası oluşturma, elektrokimyasal, termal, elektroforetik, spray kaplama, lazer kaplama, hidrotermal kaplama literatürde geliştirilen kaplama yöntemleridir. TiO_2 nanopartikülleri ve ince-film eldesinde sol-jel yöntemi kullanımının yüksek homojenlik, düşük işletme sıcaklığı, stabilite gibi avantajlara sahip olduğu belirtilmiştir (Behnajady ve ark. 2011). Filmin homojen optik özelliklere sahip olması, kristal yapı boyutlarının, gözenekliliğin kontrollü olarak hazırlanması gibi avantajlara sahiptir. Yüksek ışık geçirgenliğine sahip ince silindirik quartz, boro silikat, polietilen malzemelerin sol-jel yöntemiyle hazırlanmış TiO_2 çözeltisine daldırılıp kaplanması ile ince film elde edilmesi yayın olarak uygulanmaktadır. Kullanılan farklı yöntemler hazırlanan filmlerin optik karakterizasyonu sonuçlarına yansıyan değişik özellikler yaratmaktadır. Değişik özellikler daha çok yöntem ve uygulama koşullarındaki katışıklık, dopant bileşik türü, stokiometri, fazlar arası etkileşimler, kristal boyutları, yapısal hatalar, yüzey sertliği ve film kalınlığı ile gözenekliliğindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Iijima ve ark. 2008).

2.5.3.1 Sol-Jel metodu

Sol- jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jelleşme proseslerinin geniş bir sınıfını tanımlar. “Sol- jel” isminin içeriğinden de anlaşılacağı gibi bu proses koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin xerogel (kuru jel) şekline dönüşmesi aşamalarını içerir (Aurobind ve ark. 2006). Genel anlamda, sol- jel işlemi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, tetra n- butil titanat gibi bir metal- organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir (Metroke ve ark. 2001; Mackenzie & Bescher 2007). Sol- jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla oksit ağdaki moleküler ön başlatıcıların dönüşümüne dayanmaktadır (Znaidi, 2010). Alkol- su çözeltisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti

hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle (polimerizasyon) meydana gelir (Toygun ve ark. 2013).

Sol-jel yöntemi, alternatif yöntemlere göre daha düşük proses sıcaklığı koşulları gerektirmektedir ($100-600\text{ }^{\circ}\text{C}$), ayrıca çözelti tamamen katılaşmadan döndürme, daldırma kaplama ve püskürtme gibi yöntemlerle yüzeye sabitlenebilmektedir. Sol-jel yöntemi ile ince-film kaplamaların oluşturulurken, çok katlı filmlerin eldesi ve büyük yüzey alanlarının homojen olarak kaplanabilmesi önde gelen avantajlarından. Sol-jel yöntemi, kaplama saflığı ve yüzey boyunca film kalınlığının uniformluğunu sağlamak için elverişlidir. Farklı geometrik özelliklere sahip yüzeylere uygulanabilmektedir ve gözenekli yüzey özellikleri sağlamaktadır. Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol- jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana grup altında tanımlanabilirler: Metal tuzları ve alkoksitler (Schubert & Pierre 1998; Kloskowski ve ark. 2010). Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğundan ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir. Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol- jel prosesinde reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır. Sol- jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Sol, bir alkoksit ön başlatıcının (örn. tetra n- butil titanat (TNBT)) su, bir eş-çözücü ve asit ya da baz katalizör ile oda sıcaklığında karışımı sonucu oluşan yapı olarak tanımlanmaktadır. Sol-jel yöntemi ile fotokataliz üretiminde sıklıkla TiO_2 temelli ön başlatıcılara rastlanmaktadır (Locher ve ark. 2005). Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da asırı gözenekli aerogel malzemelerdir. İnce-film fotokataliz çalışmalarında fotokatalitik etkinliği yalnızca hedef herhangi bir bileşiğin bozunum veya mineralizasyon derecesi üzerinden değil, standart olarak metilen mavisi çözeltisi ile yürütülen çalışmalardaki renk giderim verimliliği üzerinden değerlendirilmektedir. Sol-jel üretimi sırasında sol yapısına çeşitli yüzey etken maddelerin ilave edilmesi, ince-film yüzey özelliklerini değiştirecek kimyasalların ilavesi ve farklı termal uygulamalar ile TiO_2 temelli ince-filmlerin fotokatalitik etkinlikleri, pürüzlülük oranları, morfolojik özellik (çoklu morfolojik özellik, değişen anataz/rutil faz oranı) ve ıslanabilme özellikleri (hidrofobik/hidrofilik özellik) değiştirilebilmektedir (Bekbölet & Araz 1996; Krýsa ve ark. 2011; Gros ve ark. 2006; Baumgarten ve ark. 2007; Rtimi ve ark. 2015). çalışmada artan fotokatalitik giderim verimi, PEG ilavesi ile ince-filmin hidrofobik özelliğindeki artış sebebi ile ince-film yüzeyine su molekülleri yerine doğrudan olarak metilen

mavisi boyar maddesinin adsorplanması ile açıklanmıştır. Bu nedenle ince-film yüzey hidrofilik özelliğini kontrol altına alan veya azaltacak yönde etki eden yüzey etken maddelerin ilavesi önerilmektedir (Krýsa ve ark. 2011).

Doktora çalışması kapsamında özellikle, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayan, morfolojik ve yüzey kimyasal özellikleri değiştirilerek hidrofilik ve hidrofobik özellikleri belirlenebilen sol-jel temelli ince-film üretim çalışmaları incelenmiş ve Titanyum tetra isopropoxide temelli sol-jel yöntemi baz alınmıştır. İnce-film mekanik stabilitesi ve belirli sayı ve sürede fotokataliz prosesi sonrası giderim verimi etkinliğinin de değerlendirildiği (Miranda-García ve ark. 2010) çalışmasında, TTIP temelli sol-jel yapısına katılan PEG ve D25 Degussa TiO₂ nanopartikülleri ile gelişmiş ince-film fotokatalitik verimlilik seviyelerine ulaşılmıştır. Yöntemin temelinde yer alan TTIP temelli sol-jel üretim prosedürü ilk kez (Sirisuk ve ark. 1999) tarafından uygulanmıştır. Yine benzer şekilde TTIP temelli sol-jel üretim tekniği ve sol-jel yapısına çeşitli yüzey etken maddelerin ilave edildiği çalışmada fotokatalitik etkinlik metilen mavi çözeltisi renk giderimi üzerinden değerlendirilmiştir. TTIP temelli sol-jelinden elde edilen toz TiO₂ ile Degussa P25 TiO₂ nanopartikülünün olası sinerjistik etkilerinin araştırıldığı çalışma sonuçlarına göre, üretilen sol-jelin daldırma-kaplama yöntemiyle ince-filme uygulanması işleminde kaplanan kat sayısı önemi rapor edilmiş ve Titanyum tetra isopropoksit temelli (TTIP) sol-jel üretim prosedürü ile hazırlanan ince-filmlerde fotokatalitik verimlilik üzerinden optimum kat sayısı 3 olarak belirlenmiştir (Andronic ve ark. 2013). TTIP temelli sol-jelden elde edilen ve Degussa P25 toz TiO₂ partikülleri farklı yüzey etken maddeler (Polietilen glikol-PEG, Dodesil sülfat-sodyum-DSS ve oksilfenoksi polietoksietanol-TX) ve etanol ile karıştırılarak viskozitesi yüksek macunsu bir kıvamda karışım elde edilmiş ve daldırma-kaplama yöntemiyle substrata uygulanmıştır. Özellikle, sol-jel temelli toz TiO₂ ile Degussa P25 tozlarının birlikte kullanımıyla üretilen filmlerde fotokatalitik verimliliğin, yalnızca Degussas P25 ile elde edilenden düşük seviyede olduğu belirtilmiştir. Bu iki tozun farklı oranlarda karışımına PEG ilave edilen koşulda elde edilen ince-filmin sağladığı morfolojik özellikler incelendiğinde, yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve hidrofilikliğin azaldığı rapor edilmiştir. Ayrıca anataz fazda TiO₂ oranının %14 oranında arttığı ifade edilmiştir. Bu sonuçlar Miranda-García ve ark. (2010)'nın farklı mikrokirleticilerin giderimi çalışmalarında elde ettikleri bulgular ile örtüşmektedir. Metilen mavisi çözeltisi ile yürütülen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarında PEG ilavesi ile üretilen sol-jel temelli ince-filmlerde daha yüksek verim elde edilmiştir. PEG ilaveli sol-jel ile üretilen fotokatalizör, mikrokirleticilerin bozunumu çalışmalarında da benzer sonuçlar sağlamıştır (Miranda-García ve ark. 2010).

Sol-jel yöntemi ile üretilen ince-filmlerde sıklıkla mekanik stabilite, uygulandığı yüzeyde uniform dağılım göstermeme gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Ayrıca ince-film fotokatalitik etkinliğinin devamlılığı ve tekrar edilebilirliği üzerinde durulması gereken konulardır. İnce-film kaplı yüzeyler ile yürütülen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmaları sonrasında bakterinin yeniden gelişme davranışı da ölçümlerle test edilerek değerlendirmeye katılmıştır (Rtimi ve ark. 2015). Bu çalışmada sol-jel yönteminin daldırma-kaplama metodu ile kombinasyonu sonucu cam yüzeye ince-film kaplanması prosedürü izlenmektedir.

2.5.3.2 Daldırma-kaplama metodu ile İnce-film kaplı yüzey üretimi

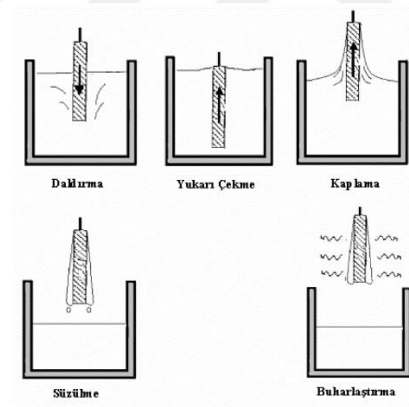
Taşıyıcı yüzey, kaplama amacıyla kullanılacak çözeltiye sabit bir hızda daldırılır ve aynı hızda çıkarılır. Uygulanan yöntem sayesinde, saydam, yarı-saydam yüzeyler elde edilmektedir. Daldırma-kaplama yönteminin aşamaları;

Daldırma

Çıkarma

Kaplama

Akıtma ve buharlaştırma olarak özetlenmektedir.



Şekil 2.5. Daldırma kaplama yöntemi aşamalarının şematik gösterimi

Özet olarak, çözelti içine daldırılan taşıyıcının, sıvı içindeki hareketli kısmı çevresinde akışkanlar mekaniğinde tanımlı kapiler akış hareketi gereği bir sınır tabaka oluşumu söz konusudur.

Buna göre, taşıyıcı çözelti içerisinden yukarı doğru çıkarılırken, çözeltinin bir kısmını sürükleyerek dışarı taşır ve bu hacim taşıyıcı yüzey alanını çevrelemektedir. Bu noktadan sonra sürülme aşaması başlar ve artık İç tabaka ve dış tabaka olmak üzere iki tip tabakadan söz edilebilir.

Süzülme sırasında iç tabaka taşıyıcı yüzey ile birlikte çıkartma yönünde hareket eder, dış tabaka ise çözeltiye doğru daldırma yönünde hareket eder. Bu iki tabaka arasındaki hız farkı ana akış şiddetini oluşturur ve kaplama özelliği üzerinde belirleyicidir. Ana akış şiddeti üzerinde etki eden kuvvetler ve etki seviyeleri farklı çalışmaların konusu olmuştur (İzgi, 1996; Özenbaş ve Kaya, 2004).

2.6 Güneş Işığı ile Fotokataliz Uygulamaları, Reaktör Model ve Verimlilikleri

Güneş ışığı altında hedef kimyasalın fotokatalitik bozunumu veya fotokatalitik bakteri inaktivasyonu uygun foto-reaktör seçimi ile uygulanma potansiyeline sahiptir. Solar fotokatalitik uygulamalara ilk olarak 1980 lerin başında parabolik oluklu kolektörler ile desteklenen sistemlerle rastlanmıştır. Dezenfeksiyon uygulamalarında birim alana düşen foton akısının kullanım verimliliğini arttırarak prosesi geliştirmektedir. Fakat fotoreaktör etkinliğini optimize edebilmek için arıtılacak suyun toplam hacmi, prosese insan müdahalesi ihtiyacının en aza indirilmesi, ucuz ve dayanıklı materyal kullanımı gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır (Keane ve ark. 2014).

Solar fotokimyasal detoksifikasyon teknolojileri, atık yönetimi endüstrisine yenilikçi ve güneş ışığıyla yürütülebilen temiz bir yöntem olarak katkı sağlamaktadır (Bahnmann ve ark. 1991; Ledakowicz ve ark. 2001). Konvansiyonel ısı işlem uygulamaları ile benzeşen ve ayrışan yönleri bulunmaktadır. Proses mekanizması ve etkin parametreler göz önüne alındığında, sıvı yüzeyinin UV güneş radyasyonuna maruz bırakılması gerektiğinden absorbe eden yüzeyin ilgili dalgaboyuna transparan olması gerekmektedir. Sıcaklığın fotokataliz üzerinde belirgin bir etkisi olmadığından ısı izolasyonu gerekli değildir. Fotokataliz prosesinin yürütüleceği reaktör materyali belirlenirken hem ışık geçirimi hem de UV dayanımı yüksek olan seçim yapılmalıdır. (fluoropolimer, akrilik polimerler ve borosilikat cam malzemeler tercih edilebilir ve reaktör geometrisi seçimi kirletici yükü ve en ideal olanıdır) Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda heterojen fotokataliz uygulamalarında askıda katı katalizör sistemlerinde, bir yüzeye sabitlenme prensibine göre yürütülen sistemlere göre daha yüksek verimlilik elde edilmiştir. Güneş enerjisinden daha verimli yararlanmak amacıyla kullanılan kolektör sistemler konsept ve tasarımları açısından; Tek odaklı veya konsantre güneş enerjisi sistemleri (CSP) ve konsantre olmayan güneş enerjisi sistemleri (NCSP) olarak ikiye ayrılmaktadır. CSP lerin başlıca dezavantajı difüze solar radyasyonu konsantre edememesidir. Difüze radyasyonun toplam solar radyasyona oranının düşük olması nedeniyle, termal uygulamalarda bu önemli bir konu değildir. TiO_2 in katalizör olarak kullanıldığı solar fotokatalitik detoksifikasyon uygulaması

güneş ışınlarının yalnızca UV kısmını kullanmakta ve bunun da %50 veya daha fazlası difüze radyasyondan oluşmaktadır. CSP lerin bir diğer dezavantajı, ışık akısı ile lineer ilişkili kuantum veriminin olmaması, verimin ancak birim ışık akısının karesi ile orantılı quantum verimi oranını sağlayabilmesidir (Malato ve ark. 2015; Colina-Márquez ve ark. 2010).

Parabolik oluk yataklı (PYR) reaktörler, fotokatalitik olarak etkin olan direk ultraviyole ışınlarını 30-50 kat yoğunlaştırmaktadırlar ve tipik piston akımlı reaktörler olarak tanımlanırlar. Avrupa'nın en büyük güneş enerjisi teknolojileri araştırma tesisi olan Plataforma Solar de Almeria'daki reaktör toplam hacmi 419 L olan ve birbirine seri bağlı altı adet parabolik oluk yatak içeren modülden oluşan bir reaktör bulunmaktadır. PYR lerin yansıtıcı yüzeyi anotlanmış alüminyum ile kaplanmış olup, güneş ışınlarını yoğunlaştırarak borosilikat camdan yapılmış seri bağlı tüplere yansıtmaktadır. Reaktör malzemesi, boru vb. malzeme seçiminde anotlanmış alüminyum ve polietilen fiziksel&kimyasal koşullara dayanıklılığı ile öne çıkmaktadır. Yansıtıcılık ve yarı saydamlıktan dolayı UV –ışığının yalnızca %58'i tüpler içerisindeki atıksuya ulaşabilmekte, türübülanslı akımın hakim olduğu tüplerde sadece doğrudan güneş ışığından yararlanılabilmesi sistemin başlıca dezavantajıdır (Bahnmann 2004; Keane ve ark. 2014). Navntoff ve ark. (2014) 4 yıl süre ile yatay ve 37° eğimli düzlemde global güneş ışıını değerleri ve PSA bölgesinde UV-A ışıını değerlerini toplamıştır. Ağustos ayından nisan ayına kadar olan sürede, güneş ışıınından yararlanma UV aralığında 1-1.25 arasında, PSA'da global solar spektrumunda ise 1-1.55 aralığındadır. Bu değerler Mayıs-Temmuz periyodunda, 0.95(UV) ve 0.85 (global) e kadar gerilemektedir. (Keane ve ark. 2014). Parabolik oluklu reaktör tasarımları bugüne kadar daha çok labortuvar ölçekli dezenfeksiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca su kaynaklarının dekontimanyonu alanında daha büyük ölçekli uygulamalarına da rastlanmaktadır. (>1000 L) Solar kolektör alanı 98 m² olan ve 975 L toplam hacime sahip sistemde 400 L/saat arıtma kapasitesinin sağlanması için 200 mg/L TiO₂ askıda sistem için optimum doz olarak belirlenmiştir. 2000 li yılların başından itibaren askıda sistem fotokataliz prosesi ile endsüriyel atıksudan pestisit ve antibiyotiklerin giderimi alanında farklı ölçeklerde uygulamalara rastlanmaktadır. Reaktör geometrisi ve boyutlandırması SODIS alanında da büyük öneme sahiptir ve bu alanda bir çok kinetik ve modelleme çalışması yürütülmüştür.

Reaktör konfigürasyonu üzerinden fotokatalitik etkinlik optimizasyonu çalışmaları çoğunlukla şu faktörlere bağlı kalmıştır;

- UV ışıını altında kalan hacim/toplam sıvı hacmi

- Askıda sistem çalışmalarda fotokatalizör yükü
- Yüzeyle sabitlenmiş veya askıda fotokatalizör kullanımı verimliliği karşılaştırması
- Debi

Fotokataliz prosesi, fotokatalizörün sistemde bulunma şekline göre askıda sistem (heterojen) veya bir yüzeyle sabitlenme (ince-film) prensibine göre işletilmektedir. Fotokatalizin temelinde olan hidroksil radikali oluşturma özelliği, heterojen fotokataliz sistemlerinde dağınık halde bulunan katı partiküllerin daha büyük UV fraksiyonlarını etkin biçimde absorplayabilmesi sonucu çözünmüş oksijen ve su ile reaksiyona girerek kimyasal oksidantlar oluşturmaları şeklinde gerçekleşmektedir (Malato ve ark. 2002). Yüzeyle sabitlenmiş ince-film uygulamalarında ise öncelikli amaç, katalizör yüzeyi ile fotoreaktör hacmi arasında uygun bir oran belirleyebilmek ve bu oranı sağlayabilecek sabit koşullarda işletilebilecek reaktör tasarımıdır (Pozzo ve ark. 1997).

Toplam hacmine oranla daha yüksek yüzey alanı UV ışınımına maruz kalan reaktör konfigürasyonunda daha etkin bakteri inaktivasyonu gözlemlendiği Gummy ve ark. (2006) tarafından (*Fusarium solani* bakterisi) rapor edilmiştir (Gummy ve ark. 2006). Çalışmaya ait diğer reaktörde UV ışınımından yararlanamayan karanlık bölge oranı yüksek olduğundan bakteri hücrelerinin bu koşullarda iyileşme gösterdikleri belirtilmiştir. Bu noktada Rincon ve Pulgarin (2006) çalışmalarında tekrar bakteri gelişimine olanak sağlamayacak etkin dezenfeksiyon yönteminin reaktör koşullarına bağlı olduğu üzerinde önemle durmaktadır. Rincon ve Pulgarin (2006), 50 mL borcam silindirik reaktörde *E.coli* inaktivasyonunu farklı TiO_2 konsantrasyonlarında (50, 100, 250, 500 mg/L) deneysel olarak araştırmış ve 500 mg/L değerinin optimum olduğuna karar verilmiştir (Gummy ve ark. 2006).

Benzer parabolik kolektör destekli reaktörde, kimyasal bileşiklerin gideriminde optimum TiO_2 fotokatalizör dozu 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Özellikle SODIS uygulamaları için reaktör içi optik koşullar ne kadar önemli olsa da, hedef bakteri türünün inaktivasyon verimliliği üzerindeki etkisi açıkça ifade edilmektedir. Silindirik reaktörlerde (AD) genel olarak, toplam fotokatalizör alanının yüksek olması başlıca avantajdır. Akış boyunca karıştırmanın homojenliğini sağlamak zor olduğundan konsantrasyon gradyanları oluşmaktadır. Bu durum beraberinde uniform ışık dağılımını sağlama zorluğunu da getirmektedir. Çoklu-lamba içeren (MLR) ve döner silindirik reaktörler (RAR) gibi çeşitli reaktör konfigürasyonları ile konsantrasyon gradyanları sorunu en aza indirilebilmek mümkündür. Bu şekilde her bir katalizör partikülü eşit şekilde UV ışınımına maruz kalmaktadır.

Leblebici ve ark. tarafından önerilen, fotokatalizör dozu (CL-mg/L), UV lamba gücü (LP – w/m³) ve reaktör etkinliğini ifade etmede kullanılan “fotokatalitik konum-zaman verimi” (PSTY) olarak tanımlanan ölçüt üzerinden farklı reaktör konifügrasyonları verimlilikleri açısından karşılaştırılmıştır. Konum-zaman verimi (STY), söz konusu reaktörün reaksiyon hız sabiti üzerinden bir gün süre sonunda hedef atıksuyun 100 mmol den 0.1 mmol/L’ye düşürülebilen miktarının volumetrik gösterimine dayanmaktadır. Kullanılan lamba gücü de benzer şekilde toplam 1 m³ hacim değerine göre ölçeklendirilip yeniden düzenlenerek denkleme katılmaktadır (Leblebici ve ark. 2015). Karşılaştırmada özellikle nispeten büyük ölçekli uygulamaların daha yüksek verimlilik sonuçları vermesindeki temel sebep, laboratuvar ölçekli çalışmalarda çoğunlukla UV enerjisi optimizasyonu yapılmaması ve kirletici giderim hedefine ulaşmak için gerekenden fazla enerji uygulanmasıdır. Bu nedenle enerji biriminden yapılan verimlilik hesabında, laboratuvar vb. küçük ölçekli sistemler gerilerde kalmaktadır. Bir diğer önemli bulgu da PSTY değerinin, laboratuvar ölçekli askıda sistem ve YSF sistemler arasında ciddi bir farklılık göstermemesidir. Öte yandan katalizör geri kazanım problemi çözülebildiği taktirde büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabilirliği artacaktır. YSF ve ASF reaktörlerinin benzer fotokatalitik performans sergilemeleri literatürde sıklıkla rastlanan bir sonuç değildir. Fakat bu noktada, yapılan verimlilik karşılaştırmasında fotokataliz dozu ve UV enerjisi optimizasyonu konuları detaylıca ele alınmadığından, askıda sistem fotokataliz uygulamalarının fotokatalitik verimliliğinin yüksek olduğu yönünde sonuçlar çoğunluktadır. Temel olarak piston akışlı reaktör modelinin (Parelel levha modeli vb.), tam karışım tank reaktör modeline göre birinci derece reaksiyonlar için daha verimli olması beklenmektedir. Bu durumun temel gerekçesi, yüzeye sabitlenmiş fotokatalitik reaktörlerde sıklıkla rastlanan kütle transferi kısıtlamalarıdır. Paralel levha tipi reaktörlerde, silindirik reaktör konifügrasyonuna göre daha yüksek verim elde edilmesi teorik olarak mümkündür. Bu reaktör knfigürasyonunda kütle transferi kısıtlamaları üzerinde durulması gereken bir konudur. Bu bağlamda, kütle transfer etkisini ortaya koymak amacıyla literatürde bir çok farklı çalışma yürütülmüştür. Farklı kaplama kalınlıkları için Thiele modülü katsayıları hesaplanmış ve yüzey gözenekliliği ile kaplama yapısında gözlenen (gözenek içi) difüzyon mekanizmaların ilişkilendirilmiştir. 1 um kalınlığında eşit dağılımlı bir kaplamada difüzyon mekanizmalarından bahsedilebileceği tanımlanmıştır. Visan ve ark. (2014) ve Leblebici ve ark. (2015) ise katalizör kaplama yüzeyinde subsrat konsantrasyonu dağılımını modellemişlerdir. Visan ve ark. (2014) yaklaşımında ışıktan bağımsız ve ışığa bağlı iki farklı modelleme yaklaşımını esas almıştır. Işığa bağlı modelin, 1 um üzerindeki kaplamalar için daha isabetli sonuçlar verdiği rapor edilmiştir. İki çalışma ekibi de kaplama yüzeyinde konsantrasyon gradyanları oluştuğunu

belirtmekte ve bu bulgularının öngörülen kütle transferi sınırlamaları ile uyum içinde olduğunu belirtmiştir (Visan ve ark. 2014; Leblebici ve ark. 2015).

Bir diğer önemli nokta da tercih edilen fotokataliz prosesi işletme prensibidir. Askıda sistem ve YSF seçimi birçok farklı avantaj ve dezavantaja sahiptir. Yine daha önceki bölümlerde üzerinde durulduğu gibi fotokataliz proses verimliliği çözücü ortamda bulunan çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile yakından ilişkilidir. Çözünmüş oksijen seviyesinin düşük olması hidroksil radikalleri oluşumunu olumsuz etkilemektedir. Resirkülasyona dayalı sürekli akış koşullarında, askıda sistem fotokataliz prosesinin türbülanslı akış rejimi koşullarında işletilmesi ortamda etkin oksijen çözünümünü sağlamaktadır. Ayrıca akış koşulları katalizörün çökmesinin önüne geçebilmek için yeterli olmaktadır. Bu noktada YSF prosesinin beraberinde getirdiği kütle transferi kısıtlamaları, proses verimini olumsuz etkilemektedir. Özellikle fotokatalitik dezenfeksiyon prosesinde mikroorganizmaların fotokatalizöre oranla büyük boyutları sebebiyle, sistem kütle transferi kısıtlayıcılığı altında kalabilmektedir. Katalizör yüzeyi ile mikroorganizma arasındaki etkileşim/temas potansiyelinin düşük olması sebebiyle sistemin nispeten düşük debi koşullarında işletilmesi, mikroorganizma içeren çözeltinin sistemde bekleme süresini arttıracaktır (Polo-López ve ark. 2010; Rodríguez ve ark. 2004). Farklı boyut ve konfigürasyonlarda silindirik yüzeylere sabitlenmiş TiO_2 ile yürütülen *E.coli* inaktivasyonu çalışmaları neticesinde, reaktör konfigürasyonu etkinlikleri karşılaştırılmıştır. P25 degussa ile kaplı i) 1,5 m boyunda, 50 mm çapında borosilikat cam, ii) 50 mm cam silindirin içine yerleştirilmiş dış yüzeyi TiO_2 film kaplı 32 mm genişliğinde silindirik camdan oluşan konfigürasyon, iii) kaplanmamış 50 mm ve kaplanmamış 32 mm borosilikat silindirlerden oluşan seçenekler reaktör konfigürasyonları karşılaştırılmıştır. Elde edilen inaktivasyon verimlilikleri üzerinden, iç ve dış yüzeyi kaplı büyük ve küçük silindirik tüplerin iç içe bulunduğu reaktör seçeneği öne çıkmaktadır. (Alrousan ve ark. 2012). Birçok farklı çalışmanın odağında, hedef kirleticinin giderimi için uygun reaktör konfigürasyonunu belirlemek bulunmaktadır. YSF uygulamalarında kütle transferi kısıtlamalarına dikkat edilmesi ve uygun fotokatalizör yüzey alanı/toplam reaktör hacmi oranında çalışılması gerekliliği birçok literatür değerlendirmesinde vurgulanmaktadır. Fotokatalitik reaktörün sağladığı hedef kirletici bozunum kapasitesi değerlendirilirken görünür reaksiyon hız sabitinden yararlanılmaktadır. Hedef kimyasalın bozunumunda sıklıkla yararlanılan kinetik model Langmuir-Hinshelwood olmaktadır. Öte yandan sistemin bağımsız reaksiyon kinetiklerinin elde edilmesi amacıyla kütle transferi vb. mekanizmaların hesaba katılması gereklidir. Sistem verimliliğini tanımlayan asıl reaksiyon kinetiklerinin eldesi, farklı reaktör konfigürasyonlarının

verimlilik karşılaştırmasına olanak sağlamaktadır. Aksi takdirde, farklı reaktör konfigürasyonlarının karşılaştırılabilmesi mümkün değildir. Örnek olarak söz konusu askıda sistem ve YSF sistem verimliliklerinin karşılaştırması olduğunda, ışığın yayılımından kaynaklı farklılıklar ancak ışığa bağlı olarak elde edilmiş bağımsız (asıl) kinetikler ile ilişkilendirilebilmektedir.

Kinetik araştırmaların yapılabilmesi için temel yaklaşım ve koşul; sistem reaksiyonu kısıtlayıcı koşullar altında çalıştırılması ve böylece görünür reaksiyon hızını bağımsız (asıl) reaksiyon hızına sonsuz seviyede yaklaştırabilmektedir. Klasik metod bu amaçla diferansiyel reaktör konfigürasyonundan yararlanmaktadır. Reaksiyon haznesi ve karışım tankından oluşan bu sistemde, reaktif bölge hacmi toplam hacime göre oldukça küçük olmalıdır. Sıvının her turunda tanka geri transfer edilen reaksiyona girmiş sıvı miktarının minimum seviyede olması ile sistem kütle dengesi kesikli reaktör denklemine yakınsayacaktır. Tasarlanan ve/veya üretilen reaktörün hidrodinamik koşullarının değerlendirilmesi bir diğer önemli noktadır. En önde gelen yaklaşımlardan birtanesi Bilgisayara dayalı akış dinamikleri simulasyonundan (CFD) yararlanmaktır. Askıda sistem konfigürasyonu için Eulerian model ile sıvı hızını katı parçacıkların dağılımı ile ilişkilendirmek mümkündür. Laminer akış koşullarından ufak sapmalar olduğunda, sistem eksensel dispersiyon modeli ele alınabilir. Bu amaçla akış koşullarına uygun olarak Peklet sayısı (Pe) deneysel olarak belirlenebilir. Modellenebilirlik açısından net laminer ve net türbülans akımlı koşullar en elverişli seçeneklerdir. Fakat bu noktada, türbülanslı akış rejimi, daha kompleks yapısı sebebiyle modelleme yaklaşımında ele alınması gerekecek farklı boyutları da içermektedir (Visan ve ark. 2014).

YSF uygulamalarında reaksiyon hızı ile kütle transferini ilişkilendirebilmek daha kolaydır. Kütle transferi katsayısı, deneysel olarak yüzeyden benzoik asit çözünümüne dayalı metod ile sağlıklı biçimde ifade edilebilmektedir. Mikroreaktörlerin laminer koşullar altında çalıştırılmaları ve yüzeyin sabit foton akısı yoğunluğu koşuluna maruz kalması sebebiyle modellenebilmesi nispeten daha basittir. YSF uygulamalarının modellenmesinde, gözeneklilik vb. özellikler sebebi ile yüzeyde dağılım ihmal edilmektedir. Böylece ışıyım transfer denklemi Lambert-Beer kanunua indirgemek mümkündür. Birçok çalışmada, literatürde tanımlanmış, görünür reaksiyon hızı değerleri baz alınarak bağımsız (asıl) hız sabitini belirleme gibi bir yaklaşım söz konusudur. (Charles ve ark. 2011) çalışmasında mikroreaktör koşullarında merkezden dairesel biçimde yayılım söz konusu olan koşullarda kütle transferi “durgun film teorisi” ile ifade edilmiştir. Eksensel dispersion ve kütle transferi katsayıları ampirik ifadeler

vasıtasıyla hesaplanmıştır. Kinetik model başlangıçta Langmuir-Hinselwood iken birinci derece reaksiyon denkleminde dönüşerek basitleştirilmiştir. Kinetik katsayıların özylenelemleri ile modele uyumu sağlanmıştır (Charles ve ark. 2011).

2.6.1 Parametre etki seviyelerinin belirlenmesi ve modelleme yaklaşımı

Hedef kirleticilere göre fotoreaktör konfigürasyonu seçimine karar verebilmek oldukça önemlidir. Çünkü bu amaçla hazırlanmış bir dizayn klavuzu veya yararlanılacak bir model yoktur. Ve senaryoya uygun tercihi yapabilmek amacıyla aralarından seçim yapılabilecek kadar çeşitli ve farklı çalışma literatürde mevcut değildir. Literatürde farklı konfigürasyonlarda işletilen fotokataliz prosesi verimliliklerine ait bolca çalışma sonucu bulunmaktadır fakat her bir deneysel çalışma farklı koşullarda gerçekleştirilmiş ve minor dizayn farklılıkları içermektedir. Bu nedenle sonuçların karşılaştırılabilmesi veya büyük ölçekli sistem tasarımı ve uygulamalarında yararlanılacak çıkarımlar yapılabilmesi söz konusu değildir.

Cassano ve ark. (2010) çalışması sonuçları incelendiğinde, askıda sistem fotoreaktör modellenmesi ve işletilmesi anlamında önemli gelişmeler sağlandığı görülmektedir. ASF modellemesi çalışmalarının YSF uygulamalarına göre daha kompleks matematiksel ifadelerle ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir. Gerçek zamanlı sürekli akışlı bir fotokataliz sisteminin geliştirilip uygulama alanı bulabilmesi amacıyla fotokatalizörün sistemde bulunma şekline göre (askıda sistem fotokataliz -ASF veya yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör- YSF) proses verimliliğine etki eden faktörler ve fotokatalitik aktivitenin sürekliliği (Fotokatalizör inaktivasyonu) gibi konular üzerinde önemle durulmalıdır. Üretilen matematiksel model veya geniş alanda etkin sonuçlar elde edilen bir reaktör konfigürasyonundan elde edilen bilgiler doğrultusunda, yeni bir fotoreaktör ile orta ve büyük ölçekli sistemlerin hedef kirleticiler giderim verimliliklerini sağlamak mümkündür (Marugán, van Grieken, Cassano, ve ark. 2010; Dijkstra ve ark. 2002). Bu doğrultuda fotokataliz prosesi alanında daha yüksek aktiviteye sahip katalizör eldesine duyulan ihtiyaç kadar, reaksiyonu ve etki eden faktörleri yapısında bulunduran matematiksel modellere de (katalizör, sıvı akışı, ışık enerjisi, reaksiyon, kütle transferi) ihtiyaç duyulmaktadır (Gumy ve ark. 2006; Benabbou ve ark. 2007).

2.6.2 Reaktör konfigürasyonu seçimi

Belli bir reaksiyonun hız kanununu oluşturmak üzere, reaksiyon hız verilerinin elde edilmesinde, homojen reaksiyonlarda kesikli reaktörler, katı-sıvı heterojen reaksiyonlarda diferansiyel reaktör tipi ile çalışılmaktadır. Kimyasal reaksiyon mühendisliği esaslarına göre, kesikli reaktör deneylerinde veriler kararsız bir çalışma esnasında toplanarak, genel olarak

konsantrasyon, basınç ve/veya hacim ölçülmekte, reaksiyon ilerleyişi sırasında farklı zamanlarda kaydedilmektedir. Diferansiyel reaktörlerdeki ölçümler kararlı bir haldeki çalışma esnasında yapılır ve deneylerde ürün konsantrasyonu genellikle farklı besleme koşullarında gözlemlenir. Toplanan verilerin analizinde, diferansiyel yöntem, yarı ömür yöntemi, integral, doğrusal regresyon ve doğrusal olmayan regresyon (en küçük kareler yöntemi) gibi farklı yöntemler uygulanır (Mills ve ark. 1992).

Reaksiyonu veya bir sistemi tanımlayacak kinetik parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla, özellikleri iyi bilinen ve kontrollü bir sistem (reaktör) koşulundan üretilen verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Burada karşılaşılan iki tip sistem söz konusudur; kesikli ve sürekli sistem reaktörler. Cassano ve Alfano 'nun öncülüğünü yaptığı fotoreaktör mühendisliği ve modelleme yaklaşımlarını, farklı çalışma ekipleri tarafından geliştirilen çeşitli modeller izlemiştir (Marugán, van Grieken, Cassano, ve ark. 2010). Zalazar ve ark. (2005) askıda sistem fotokimyasal reaksiyonlar için bağımsız kinetik parametrelerin eldesi yaklaşımında çalışmasını; öncelikle kinetik parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla işletme koşulları ve geometrisi çok iyi bilinen bir deneysel reaktör (ideal piston akış veya mükemmel karışım sağlanan koşullar) tasarımı üzerine kurmuştur (Zalazar ve ark. 2005). Son zamanlarda gerçekleştirilen Vezzoli ve ark. (2013) çalışmasında, gözenekli TiO_2 kaplı yüzeylerin fotokatalitik aktivitesinin isabetli ve valide edilmiş bir modeli geliştirilmiştir. Fenol giderimi üzerinden sağlanan bu yaklaşımın farklı proses koşulları için de bir modelleme aracı olarak kullanılabilmesi de söz konusudur. Ayrıca etkinliği ilk defa test edilecek bir reaktör konfügrasyonunun optimizasyonu amacıyla da kullanılabilir. Doktora çalışması kapsamında, modelleme hedefi ile uyumlu olarak, tekrar edilebilir deneysel çalışma sonuçları sağlayacak, ince-film yüzeyinde kontrollü, uniform akış koşulları sağlayan düz plaka tipi fotoreaktör düzeneği tasarlanıp üretilmiş ve çalışmalarda kullanılmıştır (Vezzoli ve ark. 2013).

Bu çalışmada, literatür araştırmalarında konu ile ilgili kilometre taşı niteliğindeki çalışmalardan yapılan çıkarımlar sonucu, Marugan ve ark (2010) ve Vezzoli ve ark. (2012)' nin uyguladıklarına benzer bir prosedür izlenerek, Vezzoli ve ark. (2012)' deki modelleme çalışması baz alınarak tasarlanıp üretilen, ideal piston akış koşullarını sağlayabilen fotoreaktör (PPL Reaktör) ile antibiyotik giderim ve bakteri inaktivasyon çalışmaları yürütülmüştür. İnce-film fotokataliz ile antibiyotik ve ADB giderimine etki eden parametreler uygun deneysel tasarım yaklaşımıyla değerlendirilmiştir. Faktöriyel deneysel tasarım ile sistemin basit tahmin modelini elde etmek amacıyla kinetik parametrelere dayanan ampirik matematiksel model

oluşturmak hedeflenmiştir. Bu tip modellerin eldesinde sıklıkla yzey tepki metodları veya faktöriyel deneysel dizayn yaklaşımları kullanılmaktadır (Vezzoli, 2012).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışmanın Planı

Doktora çalışmaları kapsamında kullanılmak üzere, sabit deneysel koşullar altında tekrar edilebilir deneysel sonuçlar sağlayabilecek, fiziksel ve kimyasal dayanımı ön çalışmalarla test edilmiş YSF (ince-film kaplama) üretimi hedeflendiğinden, farklı sol-jel metodlarının YSF üretimindeki etkinliklerini karşılaştırma yaklaşımı esas alınmıştır. Bu bağlamda, öncelikli olarak literatürde sıklıkla tercih edilen TiO_2 temelli Titanyum Tetraisopropoksit (TTIP) önmaddesi ile yürütülen çalışmalar değerlendirilmiştir. Literatür araştırmaları sonucu, farklı TTIP temelli sol-jel metodu alternatifleri ile ince-film kaplamalar üretilmesine karar verilmiştir. TTIP temelli sol-jel üretim tekniğinin tercih edilme sebepleri ve farklı TTIP temelli sol-jel üretim metodu prosedürleri Çizelge 3.1’ de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan sol-jel üretim yöntemleri

Sol-jel ve ince-film kodu	Metodun kısa tanımı	pH koşulları	Uygulama alanı	Öne çıkan noktalar	Kaynak
A1	TTIP temelli – asetik asit ilaveli	>3.5	Tekstil yüzeyinde uygulanmış ve renk gideriminde kullanılmıştır.	Tekstil alanında uygulanmış olması. Zayıf asit ile aktifleştirilmiş sol-jel üretimi prosedürü.	Yuranova ve ark 2006
A3	TTIP temelli – asetik asit ilaveli + PEG + TiO_2	>3.5	İlk kez bu çalışma kapsamında uygulanmaktadır		
B1	TTIP temelli – nitrik asit	(pH: 3.5)	6 mm çapında cam küreler üzerine sabitlenmiş ve fotokatalitik etilen bozunumu çalışmaları yürütülmüştür. 5.2 mW/cm ² UV-A	Lyon değiştirici membrane ile sol-jel saflaştırma ve pH ayarlanması Temel aldığı sol-jel metodlarının fotokatalitik etkinlik karşılaştırmalarının yapılmış olması	Anderson ve ark. 1999
B3	TTIP temelli – nitrik asit + PEG + TiO_2		6 mm çapında cam küreler üzerine sabitlenmiş ve 15 farklı öncelikli kirleticinin fotokatalitik bozunumu çalışmaları yürütülmüştür.	Kuvvetli asit ile aktifleştirilmiş sol-jel prosedürü. Sol-jelin PEG 600 ve TiO_2 ile katkılanılmıştır. Fotokatalitik etkinliğin sürekliliği ele alınmıştır. Simule atıksu ortamında çalışmalar yürütülmüştür. Farklı öncelikli kirleticiler üzerinde etkinliği test edilmiştir.	Malato ve ark. 2010

İnce film üretimindeki aşamalar;

- Sol-jel hazırlanması (hidroliz-iyon difüzyon ile pH stabilite sağlanması ve safsızlaştırma),
- Sol-jelin, daldırma-kaplama metodu ile cam yüzeye uygulanması sonucu ince-film kaplamaların eldesi
- Kaplanan katlar arasında, ara ısıt işlem.
- Kalsinasyon

şeklinde özetlenebilir.

İnce-film kaplı yüzeyler fiziksel ve kimyasal karakterizasyona tabi tutularak stabilite, homojenite, yüzey elemental dağılımı ve hidrofilsite/hidrofobisite gibi özellikleri açısından değerlendirilmiştir. İnce-filmin fiziksel ve kimyasal stabilite sonuçları göz önünde bulundurularak elde edilen ince-film kaplı yüzeylerde kristal faz oluşumu ve dağılımı değerlendirilmiştir.

Yüzey karakterizasyonuna ilave olarak, elde edilen ince-filmin fotokatalitik etkinliği ISO 10678-2010 standartlarında tanımlanan başlangıç deneysel koşullar baz alınarak belirlenmiştir. ISO metodunda tanımlı başlangıç deneysel koşullar baz alınarak, ince-film yüzeyinden sürekli sıvı akışı sağlanacak şekilde modifiye edilmiştir ve “3.6.2.1 Fotokatalitik Etkinliğin Belirlenmesi” bölümünde tarif edilmektedir. İnce-filmlerin bakteri inaktivasyonu potansiyeli ISO 27447-2009 standartına uygun olarak belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Fotokatalitik etkinliği üzerinden optimumuna karar verilen ince-filmin yüzey aktivitesi sürekliliği ve tekrar edilebilirliği test edilmiştir.

Optimum ince-filmin elde edildiği sol-jel çözeltisine Cu ve Mn metal dopantların ilavesiyle elde edilen ince-film kaplamaların fotokatalitik etkinlik ve bakteri inaktivasyonu verimliliği ayrıca değerlendirilmiştir. Tüm çalışmalar UV-A enerjisi koşullarında yürütülmüştür. Bu amaçla kullanılan UV-simulasyon reaktörü “Bölüm 3.4’ te “ ifade edilmektedir.

Tekrar edilebilir deneysel sonuçlar sağlayan ve optimum fotokatalitik etkinliğin sağlandığı TTIP temelli ince-filmler, Paralel Levha Tipi (PPL) Fotoreaktör ile yürütülen antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu modelleme çalışmalarında kullanılmıştır. Ayrıca PPL fotoreaktör konfigürasyonunda ince-film fotokataliz prosesi ile farklı antibiyotiklerin bozunum verimlilikleri de değerlendirilmiştir. Faktöriyel deneysel tasarım sonuçlarının

istatistiksel analizi sonucu elde edilen lineer model, farklı antibiyotiklerin bozunumu sonuçları ile valide edilmiştir.

PPL Fotoreaktörde yürütülen çalışmalar;

- Farklı fotokataliz prosesi parametrelerinin PPL fotoreaktörde antibiyotik giderimi üzerine etkileri, Sulfametoksazol (SMX) antibiyotiği ile yürütülen çalışmalarla belirlenmiştir. SMX antibiyotiğinin fotokatalitik bozunum yolu deneysel çalışmalarla belirlenmiş ve proses çıkışında zamana karşı toksisite analizleri yapılarak fotokatalitik antibiyotik bozunumunun çevresel etkileri değerlendirilmiştir.
- Farklı fotokataliz prosesi parametrelerinin (antibiyotik konsantrasyonu, proses süresi, fotokatalizör kaplı yüzey alanı, UV-enerjisi, çözücü ortam özellikleri) PPL reaktörde antibiyotik bozunum verimine etkileri, SMX model antibiyotiği kullanılarak yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.
- Farklı fotokataliz prosesi parametresi ve dış faktörlerin (pH, tuzluluk %NaCl, başlangıç bakteri konsantrasyonu, antibiyotik konsantrasyonu) PPL reaktörde bakteri inaktivasyonu üzerine etkileri, *Escherichia coli* bakteri kültürü kullanılarak yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.
- Seçilen proses parametresi ve faktörlerin fotokatalitik antibiyotik bozunumu ve bakteri inaktivasyonu verimliliğine olan etki türü ve seviyeleri faktöriyel deneysel tasarım yaklaşımı ile ele alınmış ve istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Faktöriyel deneysel tasarıma uygun olarak rastgele sıra ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait koşul, sonuç ve istatistiksel değerlendirme yaklaşımı antibiyotik bozunumu ve bakter inaktivasyonu için sırasıyla “4.4.2” ve “4.3.3” “Kinetik Modelleme yaklaşımı” bölümlerinde detaylı olarak anlatılmaktadır.
- Ayrıca *E.coli* ve *E.faecalis* bakterilerinin laboratuvar standart kültürü ve çevresel izolatlardan elde edilen kültürleri üzerinde, ince-film fotokataliz prosesinin ve PPL reaktör konfigürasyonunun etkinliği değerlendirilmiştir.
- Fotokataliz prosesi sonrasında *E.coli* ve *E.faecalis* bakterilerinin hedef antibiyotiklere (Ampisilin-AMP, sulfametoksazol-SMX, amikasin-AMK, levofloksasin-LVX, sefaklor-CFL, eritromisin-ERY, klaritromisin-CLR) duyarlılık seviyelerindeki değişim deneysel çalışmalarla incelenmiştir.
- Güneş ışığı koşulunda ince-film ve Mn dopant katkılı ince-filmlerin bakteri inaktivasyonu potansiyelleri değerlendirilmiştir.

- Antibiyotik konsantrasyonunun ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonuna etkisi SMX antibiyotiği ve *E.coli* DSM498 bakterisi ile yürütülen çalışmalar ile araştırılmıştır.
- Çözücü ortam özelliklerinin ince-film fotokataliz prosesi ile *E.coli* DSM498 inaktivasyonuna etkisi, İleri biyolojik evsel atıksu arıtma tesisi çıkışı ve ultrafiltrasyon çıkışı ortamlarında deneysel olarak araştırılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler

Titanyum tetraisopropoksit (TTIP) çözeltisi (CAS# 546-68-9), titanyum dioksit (TiO₂: CAS# 1317-70-0) Nitrik asit (70% saflıkta), asetik asit (99% saflıkta), isopropanol (99.7% saflıkta), polietilen glikol (PEG 600: CAS # 25322-68-3), bakır nitrat (CAS # 10031-43-3) ve mangan nitrat (CAS # 15710-66-4) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Çözetlilerin hazırlanmasında kullanılan distile su (Nuve ND12) distile su cihazı ile elde edilmiştir. Ultra safsu EASYPureRF-Barnstead/Thermolyne cihazından elde edilmiştir. PENTA ve Sigma Aldrich marka NaCl kullanılmıştır. İnce-film fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesinde ve PPL reaktör test çalışmalarında Metilen mavisi boyar maddesi (CAS# 28983-56-4) kullanılmıştır. Mikrobiyolojik çalışmalarda, bakteri hücre yoğunluğunun ayarlanması amaçlı spektrofotometrik ölçümlerde McFarland bulanıklık standartlarından yararlanılmıştır.

Kullanılan antibiyotikler (SCBT) Santa Cruz biyoteknoloji'den temin edilmiştir. ampisilin, sulfametoksazol (CAS#: 723-46-6), sefaklor (CAS# 53994-73-3), amikasin, levofloksasin (CAS# 100986-85-4), eritromisin (CAS# 114-07-8), klaritromisin (CAS# 81103-11-9) PPL reaktör test çalışmalarında ve bakteri inaktivasyonu öncesi ve sonrasında MİK belirleme çalışmalarında kullanılmıştır (Çizelge 3.2). SMX, Sefaklor ve Levofloksasin antibiyotikleri PPL reaktör verimliliği belirlenmesi çalışmalarında kullanılmıştır. ile test edilmiştir. Antibiyotiklerin giderimi çalışmalarında, ayarlanan başlangıç pH koşullarının sağlanmasında NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Antibiyotiklerin fotokatalitik bozunum ve bakteri inaktivasyonu çalışmalarında başlangıç pH koşullarının ayarlanmasında NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan diğer antibiyotikler *E.coli* ve *E.faecalis* bakterilerinin antibiyotiklere direnç seviyelerini değerlendirmek amacıyla MİK (minimum inhibe edici konsantrasyon) belirleme çalışmalarında kullanılmıştır.

Çevresel bakteri kültürü izolatlarının elde edilmesinde, nitro-selüloz filtreler ve Whatmann borosilikat membran filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. Çalışmalarda uygulanan UV-A enerji seviyesi ölçümlerinde MRC marka fotometre cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan antibiyotikler ve kimyasal özellikleri

Antibiyotik	Molekül Ağırlığı	pKa	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı
Sulfametoksazol	253.279	1.6 5.7	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	
Sefaklor	367.808	3.03 7.44	$C_{15}H_{14}ClN_3O_4S$	
Levofloksasin	361.368	6.24 8.74	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	
Amikasin	585.603	12.1 9.79	$C_{22}H_{43}N_5O_{13}$	
Eritromisin	733.93	8.9	$C_{37}H_{67}NO_{13}$	
Klaritromisin	747.953	8.99	$C_{38}H_{69}NO_{13}$	
Ampisilin	371.387	3.24 7.44	$C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$	

E.coli referans bakteri kültürü olarak ATCC 25922 ve *E.coli* DSM-498 kültürleri kullanılmıştır. Ayrıca *Enterococcus faecalis* ATCC-14506 bakteri kültürü kullanılmıştır. Mueller Hinton katı besiyeri, Hichrome agar (HI-MEDIA) ve Slanetz Bartley (HI-MEDIA) seçici besi yeri kullanılarak, bakteri hücrelerinin doğal ortam numunelerinden izolasyonu, üretimi ve devamlılığı sağlanmıştır.

3.3 İnce-film kaplı Yüzeylerin Üretimi

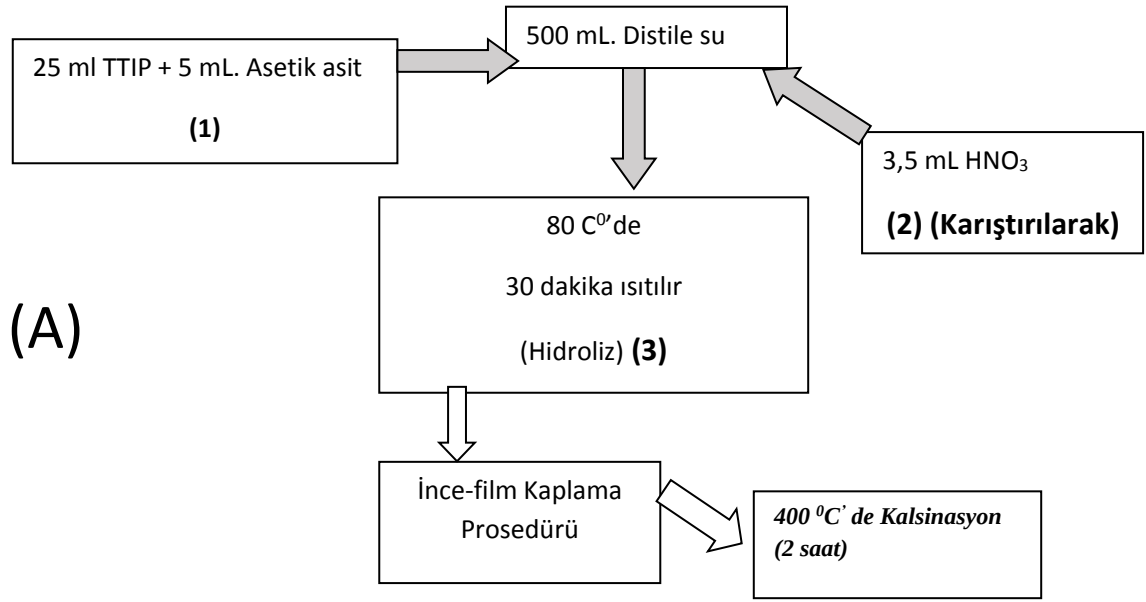
TiO₂ temelli ince-film ile kaplanması amacıyla sol-jel üretimi ve daldırma kaplama metodlarından yararlanılmıştır. Sol-jel ön maddesi olarak Titanyum tetra isopropoksit (TTIP) kullanılmıştır. TTIP temelli ince-film kaplamalar literatürde farklı çalışmalarda sağladığı fotokatalitik aktivite seviyeleri ve hedef kimyasalların bozunumu alanında uygulamaları sebebiyle tercih edilmiştir. Bu çalışmada TTIP temelli sol-jel üretim metodlarının, üretilen ince-film fotokatalitik aktiviteleri üzerinden karşılaştırılması esas alınmıştır.

3.3.1 TTIP temelli sol-jel üretimi

TTIP temelli sol-jel üretim metodu olarak Yuranova ve ark. (2006) 'nin izlediği yol Şekil 3.1' de ifade edilmektedir. Çalışmalarımızda ayrıca Sirisuk ve ark 1999' un metodu ile Miranda-García ve ark. 2010 çalışmalarında uyguladıkları tercih ettikleri metod birleştirilerek alternatif sol-jel üretim yöntemine karar verilmiştir (A3). Şekil 3.4' te bu yöntem ve alternatif üretim yolları özetlenmiştir (Sirisuk ve ark. 1999; Miranda-García ve ark. 2010; Yuranova ve ark. 2006)

Sirisuk ve ark. (1999) uyguladıkları yöntemde, TTIP temelli sol-jel yapısına Polietilen glikol (PEG), isopropanol içinde çözülerek eklenmekte ve solün vizkositesini arttırdığı rapor edilmektedir. Ayrıca, Miranda Garcia ve ark (2010)'nin nitrik asit ilaveli sol-jel üretim yönteminde uyguladığı gibi toz Degussa P25 TiO₂ nanopartikülleri sol-jel yapısına ilave edilerek ince-film yapısında sabitlenip, hedef kirleticiler ile nispeten yüksek yüzey etkileşimi seviyeleri yakalamak hedeflenmiştir (Miranda-García ve ark. 2010; Sirisuk ve ark. 1999). Özetle, PEG ilave edilmiş sol-jel yapısına toz TiO₂ ilavesi de yapılarak, daldırma-kaplama yöntemi ile üretilen ince-film yüzeyinin hedef kirleticilerle yüzey etkileşim kapasitesinin artırılması amaçlanmaktadır.

Böylece, prosesin ince-film yüzey mekanizmaları sonucu hedef mikro kirleticilerin doğrudan hole⁺ oksidasyonu ile bozunumu veya yüzey Ti-OH grupları bakteri hücrelerinin etkileşim seviyesini arttırabilmek hedeflenmektedir (Chong ve ark. 2010; Zhang & Nosaka 2014; Herrmann 1999).



Şekil 3.1. Asetik asit ilaveli Titanyum Tetra Isopropoksit (TTIP) temelli sol-jel üretim yöntemi (Yuranova ve ark. 2006)

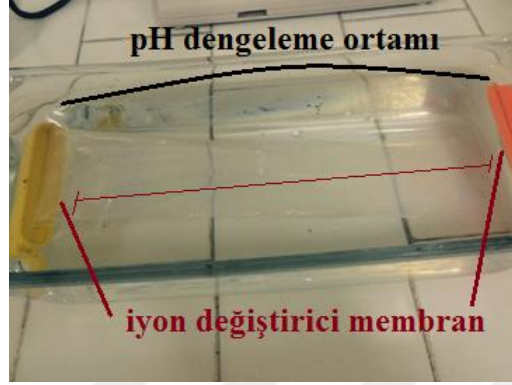
Bu çalışma kapsamında farklı yöntemler baz alınarak ve yöntemler üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapılarak üretilen sol-jel çözeltileri şu şekilde adlandırılarak sıralanabilir;

- Nitrik asit ve asetik asitin birlikte kullanıldığı, Şekil 3.1’de hazırlanış prosedürü ifade edilen A solü,
- Malato ve ark. (2010) çalışmalarında kullandığı sol-jel üretim yönteminin temeli olan Anderson ve ark. (1999) izlediği yöntem ile üretilen “B solü”
- B solünün hazırlanışı ve olası modifikasyonlar Şekil 3.4 üzerinde ifade edilmiştir.
- C1 solü ise, B solü hazırlama prosedüründe hızlı hidroliz basamağının (ısı uygulama ile hızlı hidroliz) uygulanmaması ile elde edilmiştir. Bunun yerine, hidroliz reaksiyonu için sol-jel 24 saat boyunca oda sıcaklığında atmosferik koşullarda karıştırılmıştır.

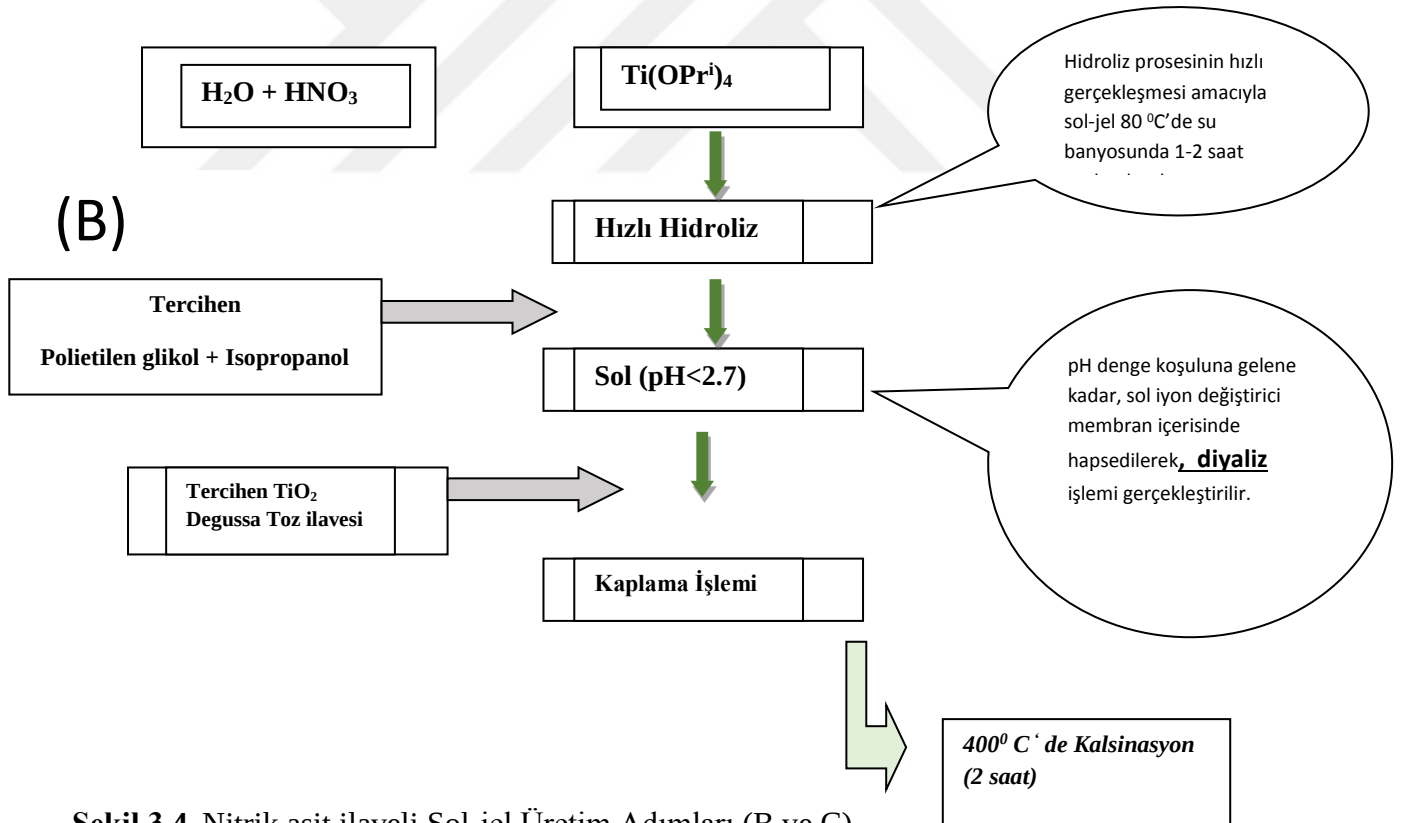


Şekil 3.2. Sol Jel Üretimi sırasında (hidroliz öncesi sol çözeltilerin görünüşü)

B solü üretim aşamalarından diyaliz basamağı sırasında sol-jel, iyon değiştirici membran içerisine hapsedilmiş ve distile su içerisinde pH dengeye gelene kadar bekletilmiştir. Uygulamaya ait görsel **Şekil 3.3**'te ifade edilmektedir. Bekletme süresi farklı sol-jel üretimi metodlarında 6-12 saat arasında değişmektedir (Reyes-Coronado ve ark. 2008; Sirisuk ve ark. 1999).



Şekil 3. 3. Sol-jel üretimi sırasında, diyaliz işlemi aşamasından bir görüntü



Şekil 3.4 Nitrik asit ilaveli Sol-jel Üretim Adımları (B ve C)

Toplam 6 adet farklı özellikte ince-film üretilmiştir. Daldırma-kaplama yöntemiyle her bir sol-jel üretim metodu vasıtasıyla 1 ve 3 kat ince-filmler üretilmiştir.



Şekil 3.5. Sol-jel üretimi aşamalarından bir görüntü. (Hidroliz sonrası, ideal renk ve akışkanlığa ulaşan sol-jel)

3.3.2 Dopant Katkılı sol-jel üretimi:

Bu amaçla geliştirilen sol-jel hazırlama yönteminde, metal iyonlarının sol-jel yapısına katılması amacıyla PEG'i çözmekte kullanılan isopropanol Mangan nitrat ve Bakır nitratın çözülmesinde kullanılmıştır (Calderon-Moreno ve ark. 2014; Yeung ve ark. 2003; Miranda-García ve ark. 2010). Dopant katkılı sol-jel üretiminde esas alınan miktar ve oranlar Çizelge 3.3' te özetlenmiştir. Isopropanol-metal çözeltisi, solün pH denge koşuluna gelmesi-saflaştırılması aşamasından sonra ilave edilmiştir. Ardından en az 3 saat süre ile karışımı sağlanmıştır.

A solünden elde edilen ince-filmler; Temel A solü ve PEG+TiO₂ katkılı solden üretilenler olmak üzere A1 ve A3 olarak adlandırılmıştır. Üretilen bu ince-filmlerin fotokatalitik etkinlik sonuçlarına göre, mangan ve bakır dopant ilavelerinin B3 solü ve ince-filmine yapılmasına karar verilmiştir. B3-Mn (%0,5-1-2 Mn/TiO₂ ağır/ağır oranlarında) ve B3-Cu (%0,5-1-2 Mn/TiO₂ ağır/ağır oranı) solleri elde edilmiş ve ince-film üretiminde kullanılmıştır.

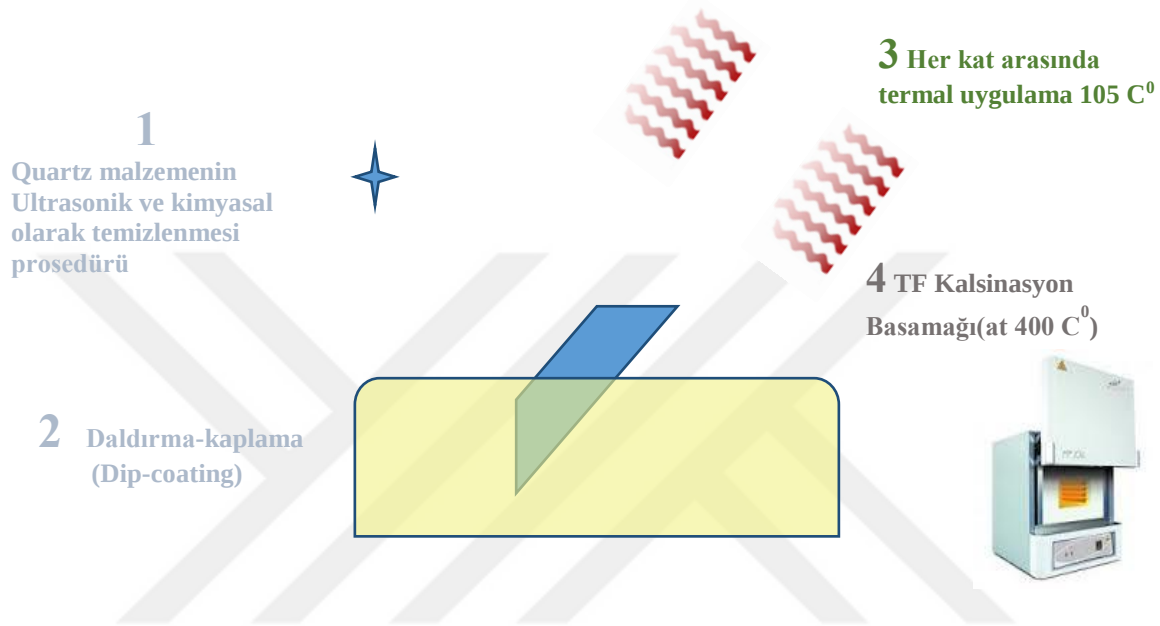
Çizelge 3.3. Dopant ilaveli sol-jel üretiminde kullanılan kimyasalların miktar ve oranları

Farklı oranlarda Mn dopant ilaveli sol jel hazırlanması – B solü		
Mn Katkılı Sol Jel		
500 ML Distile Su 25 mL TTIP 3,5 mL HNO ₃ 13,125 mL Isopropanol (5,6 gr TiO ₂ + 0,093 gr Mn(NO ₃) ₂) 13,125 mL Isopropanol (2,625 gr PEG) mM Mn(NO ₃) ₂ = 0,94 Mn/Ti oranı : % 0,5 ağır/ağır	500 ML Distile Su 25 mL TTIP 3,5 mL HNO ₃ 13,125 mL Isopropanol (5,6 gr TiO ₂ + 0,188 gr Mn(NO ₃) ₂) 13,125 mL Isopropanol (2,625 gr PEG) mM Mn(NO ₃) ₂ = 1,88 Mn/Ti oranı : % 1 ağır/ağır	500 ML Distile Su 25 mL TTIP 3,5 mL HNO ₃ 13,125 mL Isopropanol (5,6 gr TiO ₂ + 0,376 gr Mn(NO ₃) ₂) 13,125 mL Isopropanol (2,625 gr PEG) mM Mn(NO ₃) ₂ = 3,76 Mn/Ti Oranı : %2 ağır/ağır
Cu Katkılı Sol Jel		
500 ML Distile Su 25 mL TTIP 3,5 mL HNO ₃ 13,125 mL Isopropanol (5,6 gr TiO ₂ + 0,107 gr Cu(NO ₃) ₂) 13,125 mL Isopropanol (2,625 gr PEG) mM Cu(NO ₃) ₂ = 0,80 Cu/Ti oranı : % 0,5 ağır/ağır	500 ML Distile Su 25 mL TTIP 3,5 mL HNO ₃ 13,125 mL Isopropanol (5,6 gr TiO ₂ + 0,214 gr Cu(NO ₃) ₂) 13,125 mL Isopropanol (2,625 gr PEG) mM Cu(NO ₃) ₂ = 1,60 Cu/Ti oranı : % 1 ağır/ağır	500 ML Distile Su 25 mL TTIP 3,5 mL HNO ₃ 13,125 mL Isopropanol (5,6 gr TiO ₂ + 0,428 gr Cu(NO ₃) ₂) 13,125 mL Isopropanol (2,625 gr PEG) mM Cu(NO ₃) ₂ = 3,2 Cu/Ti oranı : % 2 ağır/ağır
ağır/ağır : ağırlıksal oran,		

3.3.3 İF kaplamaların üretimi

Fotokatalitik etkinliklerini belirlemek ve yüzey karakterizasyonları yapılmak üzere, farklı sol-jel metodları sonucu üretilen ince-film kaplamalar, 25,4 x 76,2 mm quartz lamalar üzerine uygulanmıştır. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında PPL fotoreaktörde kullanılmak üzere 4 mm kalınlığında Schott marka cam yüzeyler tercih edilmiştir. Cam substratlar öncelikle temizlenme prosedürüne tabi tutulmuş ve sonrasında sol-jel tabanlı daldırma-kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama işlemlerinden önce cam malzeme saf asetonla temizlenmiş ve distile su ile yıkanarak durulanmıştır. Daha sonra cam malzeme yüzeyindeki mikro çatlak ve yarıklardaki tanecikler, ultrasonik banyoda kavitasyon etkisi ile giderilmiştir. Bu işlemlerin sonunda tekrar aseton ile temizlenmiş ve inert azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlik işlemlerinin son aşaması olarak levhalar ultrasaf su ile yıkanarak 105 °C etüvde kurutulmuştur. Kaplama işlemlerine geçmeden önce cam malzemenin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Kaplama işlemlerinde literatüre göre göreceli olarak düşük dalma ve çekme hızları (60 mm dk⁻¹) tercih edilmiştir. Her bir kat kaplama işleminden sonra (incelenen literatür çalışmaları ışığında) substratlar 105 °C’de 30 dakika kurutulmuştur. Bu ara ısı işlem, substrat yüzeyindeki

hidrokarbonların uzaklaştırılması ve yüzey alanının artırılması amacıyla yapılmıştır. Literatürde, artan kalsinasyon sıcaklıklarının (300-1100 °C) ince film yüzeyi kristal yapısında istenmeyen dönüşümler yaratabileceği ve dopant ilaveli koşullarda ince-film kaplamanın yüzey stabilitesini olumsuz etkileyeceği belirtilmektedir. Bu nedenle çalışmalarda kalsinasyon sıcaklığı 450 C⁰ de sabitlenmiştir. Üretim aşamaları Şekil 3.6 ‘da ifade edilmektedir.



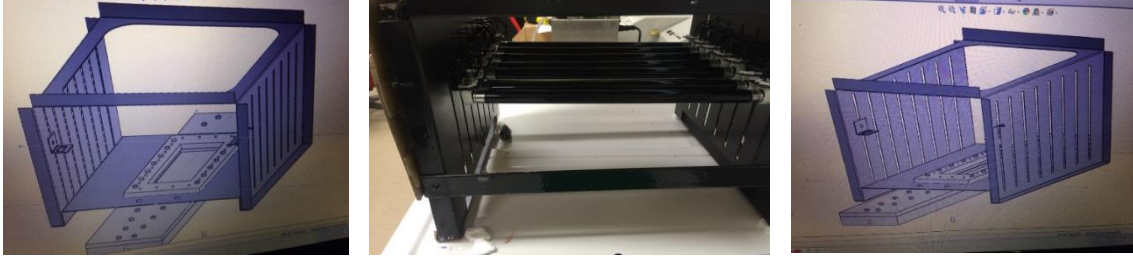
Şekil 3.6 Daldırma-kaplama yöntemiyle ince-film üretimi aşamaları

3.4 UV-A Simulasyon Reaktörü

İnce-film fotokataliz prosesi ile antibiyotiklerin giderimi ve bakteri inaktivasyonu çalışmalarında kullanılmak üzere, dikey ekseninde konumları değiştirilebilir çok lambalı UV simulasyon reaktörü (PALET fotoreaktörün şekil ve boyutlarına uygun olarak, hedef yüzeyi aydınlayabilecek geometrik ölçülerde) tasarlanmış ve üretilmiştir. Bahsi geçen fotokataliz UV simulasyon reaktörü boyutlandırması, UV lamba güç ve ölçüleri belirlenirken, birim alana düşen UV enerjisi hesapları ve ideal UV aydınlatma reaktör boyutlandırması için gerekli teorik bilgiler kullanılmıştır. Şekil 3.7’ de tasarım aşamasındaki teknik çizim ve üretilmiş haline ait görsel sunulmaktadır. Karşılıklı olarak konumlandırılan duyların dikey ekseninde hareketli olması sayesinde “PPL fotoreaktörü” reaktif bölgesine olan uzaklığın her bir lamba için farklı şekilde ayarlanabilmesi sağlanmıştır.

Benzer şekilde, aynı teorik temele dayanan anotlanmış alüminyum yüzeyler ile kapalı sistem olarak tasarlanan ve üretilen alternatif UV simulasyon reaktörü ise Şekil 3.12’ de görülmektedir. İnce-film fotokatalitik aktivitesi belirlenirken deneysel çalışmalar alternatif UV

simulasyon reaktöründe yürütülmüştür. Antibiyotiklerin giderimi ve bakteri inaktivasyon çalışmalarının tamamı ise konumları ayarlanabilir çok lambalı UV simulasyon reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Her iki sistemde de, Philips-BLB 8W marka UV-A lambaları kullanılmıştır.



Şekil 3.7. PPL Fotoreaktör ve UV simulasyon düzeneğinin şematik gösterimi

3.5 Paralel Levha Tipi (PPL) Fotoreaktör Üretimi ve Test Aşamaları

Farklı reaktör konfigürasyonlarına ait verimlilik karşılaştırmaları ve modelleme yaklaşımları, “Güneş ışığı ile Fotokataliz Uygulamaları, Reaktör Model ve Verimlilikleri” başlığı altında önceki bölümlerde ele alınmış ve tartışılmıştır.

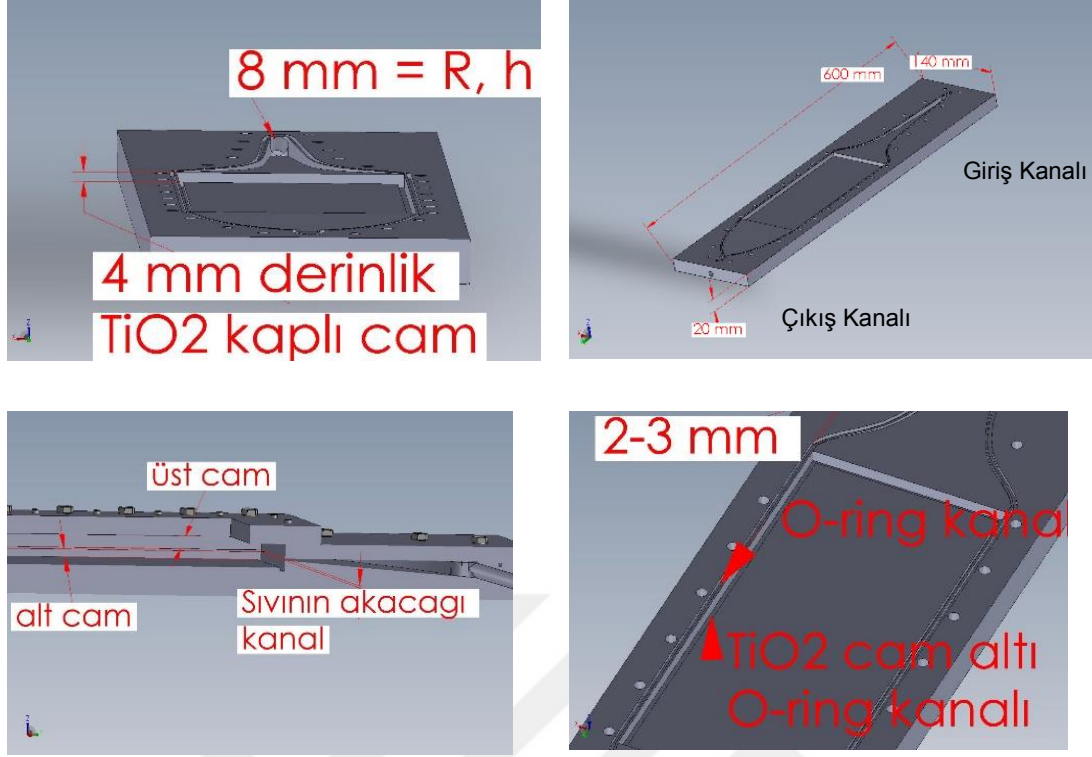
Askıda sistem fotokataliz çalışmalarında, silindirik reaktör tipi ve türbülanslı akış koşulları önerilen koşullardır. Silindirik yüzeylere fotokatalizörün sabitlenmesi göreceli olarak zordur. Ek olarak, UV ışınımına maruz kalan toplam alanın reaktör hacmine oranından kaynaklanan fotokatalitik etkinlik kaybı yüksektir. Bu nedenle dikdörtgen kesitli kanal boyunca YSF yüzeyinden akış sağlanması daha uygulanabilir bir yaklaşım olarak literatürde yer bulmuştur (Marugán, van Grieken, Pablos, ve ark. 2010; Malato ve ark. 2002). Özellikle mikroreaktör ve Paralel levha tipi reaktörler gibi, reaktif bölgenin sistem toplam hacmine oranla oldukça düşük olduğu konfigürasyonlarda yürütülen modelleme çalışmalarında sistemin laminar akış koşullarında işletilmesi mümkündür ve önerilmektedir.

YSF ile fotokataliz prosesi uygulamalarında yüzey etkileşim mekanizması önemli ve belirleyici olduğundan bu çalışmada türbülanslı akış koşulları tercih edilmemektedir. Türbülanslı akışlı sistemin modellenmesi, altta yatan kompleks teorilerin de hesaba katılmasını gerektireceğinden laminar akış koşullarının tercih edilmesine karar verilmiştir. Türbülanslı akımın başlangıç koşullarına bağlılığı yüksek seviyelerdedir ve geniş bir Eddie difüzyon skalası çeşitliliğine sahiptir. Bu da modelleme çalışmalarını oldukça kompleks hale getirmektedir. Türbülanslı akım simülasyonun 3 boyutlu olmasını gerektirmektedir. Bu durumda, sistemin ancak zamana bağlı oldukça küçük bölümlere ayrılması ile kusursuz modellemenin

sağlanabilmesi mümkündür (Fogler ve Brown, 1992; Launder ve Spalding, 1974; Pope, 2001; Wilcox, 1998).

Bu çalışmada, sistemin laminer akış koşullarını sağlayacak şekilde farklı debi koşullarında işletildiği deneysel çalışmalar yapılmıştır. Neticesinde, debinin fotokatalitik verimliliğe ve kütle transfer mekanizmasına olası etkilerinin değerlendirilip ortaya konulduğu bir yaklaşım izlenmiştir (Leblebici ve ark. 2015; Visan ve ark. 2014; Vezzoli ve ark. 2011).

Doktora çalışmalarında kullanılan PPL fotoreaktör tasarımı; tam piston akışlı reaktör koşullarını sağlayan, reaktör boyunca herhangi bir resirkülasyona veya durağan akış bölgesine neden olmayacak akış kanalı geometrisi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla literatürde Vezzoli ve ark. (2012)' nin ince film yüzeylerin kalınlık ve gözeneklilik seviyelerinin fotokatalitik etkinlikleri üzerine etkilerini incelediği çalışmada temel alınan reaktör dizaynı üzerinde durulmuştur. PPL fotoreaktörün tasarım ve boyutlandırması ile ilgili teknik çizime ait görseller Şekil 3.8' de ifade edilmektedir. Reaktör iki farklı kısımdan oluşmaktadır (alt ve üst plakalar). Alt plakada akış özellikleri ve regülasyonunu sağlayacak geometrik özelliklere sahip kanal bulunurken, üst plakada da kanal geometrisi boyunca olgunlaşan akımın, ince film üzerinden sabit kalınlıkta (1 mm) akmasını sağlayacak kanal bulunmaktadır. Bu kanal sabit derinlikte ve alt kanal geometrisi (uzunluk-genişlik) ile uyumludur. Üst plaka, UV ışınlarına, korozyona ve yüksek sıcaklık koşullarına mukavemeti sebebiyle, AW-5083 Euro standardlarında, Mg ve Mn içerikli (AlMg4,5Mn) tipi alüminyum malzemeden üretilmiştir. Alt plaka ise toplam reaktör ağırlığını minimize edebilmek ve korozyon koşullarına yüksek dayanımı sağlamak amacıyla PVC 1000 (yeşil) malzemeden üretilmiştir. Reaktör giriş ve çıkış kısımlarında bulunan kesit alanı sabit kanal sayesinde, fotoreaktörün reaktif alanı olarak tanımlanan yüzeyden (UV ışınları altında ince-film yüzeyinden 1mm derinliğinde akışın geçtiği 98 mm genişliğindeki çerçeve) geçen sıvı akışı yüzey boyunca üniform özelliği sağlamaktadır. Herhangi bir ölü bölge ve/veya resirkülasyon olmadığı deneysel olarak ifade edilmiş ve matematiksel çözümü "PPL Fotoreaktörü Test çalışmaları" başlığı altında sonuçlar bölümünde sunulmaktadır. Fotoreaktörün reaktif alanı, pleksi glas malzemeden oluşan bir pencere ile UV ışınlarına açık halde tasarlanmıştır.



Şekil 3.8. PPL fotoreaktörü tasarımına ait teknik çizime ait farklı kesit görüntüleri

Sistem, türbülanslı akış koşullarından kaynaklı düzensiz ve aperiodyik hareketin ve beraberinde getireceği performans dalgalanmaların önüne geçecek şekilde tasarlanmıştır. 3 boyutlu olarak ele alındığında sıvı özelliklerinde rastgele konumsal farklılıklar en aza indirilmiştir. İnce-film yüzeyinden akan sıvı hacmi $21,6 \text{ cm}^3$ olarak sabitlenmiştir. (220 mm uzunluk x 98 mm genişlik ve 1 mm kanal kalınlığı-yükseklik). Tasarlanan sistem Şekil 3.9’ da görüldüğü gibi PPL fotoreaktör, ince-film fotokataliz prosesi için hedef olacak kirleticiyi içeren sıvının UV enerjisi altında fotokatalizör kaplı yüzeyden akışına dayanan bir işletme prensibine sahiptir. PPL fotoreaktör sıvı akışı yönünde regülasyonu sağlayacak giriş ve çıkış kanalı geometrisine sahiptir. Bu nedenle PPL fotoreaktörde sıvının giriş ve çıkış yönleri tanımlıdır.



Şekil 3.9. PPL fotoreaktörü üst ve alt plakaların görünüşleri ve UV aydınlatma düzeneği

3.5.1 Boya enjeksiyon testi ile akış yönünde üniformluğun belirlenmesi

Fotokataliz deneylerinde kullanılacak PPL fotoreaktörün aktif bölgesi; hedef kirleticiyi içeren çözeltinin ince-film kaplı cam yüzey üzerinden akışının sağlandığı ve UV ışınlarına açık bölge olarak tanımlanmıştır. İki paralel levhadan oluşan PPL reaktörün aktif bölgesinde UV enerjisini verimli iletebilmesi amacıyla üst kapağa Pleksi glas bir pencere yerleştirilmiştir. Pleksi glas malzemenin %90 üzerinde ışık geçirimine sahip olduğu, UV-A ve UV-vis dalgaboyu aralıklarında yapılan spektrofotometrik ölçümlerle belirlenmiştir. Bu pencere aynı zamanda reaktör aktif bölgesi boyunca sıvı akışının izlenebilmesine olanak vermektedir.

Boya enjeksiyon testi ile paralel levha tipi reaktörlerde akış yönünde dikey ve yatay hareketin izlenmesi mümkündür. Bu yöntem boya çözeltisinin reaktör boyunca sirküle edilen akış yönünde, reaktör giriş kısmından enjekte edilmesi ve dikey-yatay yönde hareketinin izlenmesine dayanmaktadır (Perry ve ark. 1997). Boya çözeltisinin yatay ve dikey ekseninde hareketini net bir şekilde ifade edebilmek amacıyla sabit bir noktadan kamera ile sıvı akışı görüntü kaydı yapılmıştır. Benzer uygulamalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Saniyede 24 kare görüntünün kayıt altına alınması ile boyar maddenin reaktör aktif bölgesindeki hareketi(adveksiyon) ve yayılımının (yatay ekseninde difüzyon) ortaya konulması hedeflenmiştir (Vezzoli 2012; Vezzoli ve ark. 2011).

Elde edilen görsel veri, görüntü işleme algoritmaları ile iki renge indirgenmiştir. Elde edilen veri, reaktör aktif bölgesinde yatay ve dikey eksenin bölmelere ayrılması ile sınıflandırılarak zaman-konum biçimine dönüştürülmüştür. Böylece görsel veri matematiksel biçimde ifade edilmiştir. Farklı debi koşullarında zamana karşı yatay ve dikey eksenindeki hareket matematiksel denklemlerle ifade edilmiştir. Görsel verinin işlenmesinde MATLAB fonksiyonlarından yararlanılmıştır ve Ek 1’ te ifade edilmektedir. Çözeltide kullanılan boya metilen mavisidir ve hazırlanan çözelti, stabilitesi amacıyla pH 10 koşullarında gece boyu karıştırılmıştır. 85, 142, 218, 550 ml/dk debi koşullarında PPL reaktörden sirküle edilen çözeltinin akış yönünde ve yatay yönde yayılımı “4.2.2 Boyar madde testi ile reaktör hidrolik koşullarının değerlendirilmesi” bölümünde değerlendirilmektedir. (Fogler & Brown 1992; Loffill ve ark. 2010).

3.5.2 Kütle transfer katsayısının belirlenmesi

Özellikle düşük kirletici konsantrasyonu koşullarında gözlemlenen kütle transferi kısıtlayıcılığı- yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör uygulamalarında büyük öneme sahiptir. Kütle transferi kavramı ile vurgulanan, kirleticinin sıvı içinden fotoaktalizör yüzeyine transferi hızı ve fotokataliz prosesi hızından hangisinin proses verimliliği üzerinde belirleyici olduğudur. Eğer PPL reaktör kütle transferi kısıtlayıcılığı altında işletiliyorsa (bu durum debi koşulları ile yakından ilişkilidir çünkü böyle bir reaktör konfügrasyonunda artan debi yüzeyden akan sıvının karışım koşullarını da etkilemekte ve iyileştirmektedir) debi arttırıldıkça reaksiyon hızının artması gerekmektedir. Bu durumda kirleticinin fotokatalitik bozunum seviyesi üzerinde yalnızca reaksiyon mekanizması değil, yüzeye kütle transferi etkisi de belirleyici olmaktadır. Aksi taktirde artan debiye karşı reaksiyon hızı belli bir seviyeye kadar yükselecek ve doygunluğa ulaşacaktır. Bu koşulda proses verimi üzerinde belirleyici olan faktör fotokatalitik oksidasyonun gerçekleşme hızı olacaktır. Kütle transfer modeli ve kat sayısı deneysel olarak belirlenebilir. Belirlenmesi ardından uygun reaksiyon hızı denklemi ile sistem kütle dengesi oluşturulabilir (Perry ve ark. 1997; Vezzoli 2012; Dijkstra ve ark. 2002; McMurray ve ark. 2004; Leblebici ve ark. 2015)

Düz plaka tipi sistemler için (açık kanal konfigrasyonlar için) laminer akış koşullarında konsantrasyon profilini ifade eden denklem ile kütle transfer katsayısına ulaşmak mümkündür;

$$\frac{k_{m,x}}{D_{AB}} = 0.332 \left(\frac{xv_b \rho}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

Temel kimya mühendisliği bilgilerinden yararlanarak, yukarıdaki eşitliğin sol tarafının Sherwood sayısı (Sh) olarak tanımlanması mümkündür. Sh, toplam kütle transferinin difüzyif transfere oranını veren bir sayıdır. Eşitliğin sağında birinci parantez içindeki birim (n)^{1/2} Reynolds sayısına karşılık gelmektedir. (atalet ve viskoz kuvvetlerin oranını ifade eder). Eşitliğin sağında ikinci parantez içindeki birim (m)^{1/3} ise Schmidt sayısı (Sc) yani momentum ile kütle difüzyonu arasındaki oranı ifade etmektedir.

$$Sh = 0.664 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (3.2)$$

Veya daha genelleştirilmiş haliyle;

$$Sh = a Re^b Sc^{1/3} \quad (3.3)$$

Reynolds sayısına bağlı katsayıların değişebildiği fakat Schmidt sayısının değişemediği görülmektedir. Bu da denklemin farklı reaktör konfigürasyonlarına adapte edilebilmesini sağlamaktadır. Farklı bir reaktör konfigürasyonunda tamamen farklı bir akış karakteristiği oluşacaktır ve Re sayısına etki eden a-b katsayıları değişikliğe uğrayacaktır. Araştırmada kullanılan sıvı aynı ise, viskozite ve difüzivite karakteristiği aynı kalacak ve Schmidt sayısında herhangi bir değişikliğe gerek olmayacaktır (Schmidt ve Liauw, 2005; Vezzoli, 2012).

Yapılan ön deneysel çalışmalarda fotoreaktör boyunca akış hızı artışının fotokatalitik etkinliği de arttırdığı belirlenmiştir. Bu durum fotokatalitik prosesin kütle transferi kısıtlayıcılığı altında olduğunu göstermektedir. Konu ile ilgili sonuç ve tartışma “Bölüm 4.2.3 Kütle transfer katsayısının belirlenmesi” başlığı altında verilmektedir. Durağan film modelinde, kütle transfer katsayısının (km) benzoik asit metodu ile deneysel olarak belirlenebilmesi mümkündür. Km katsayısı, sistemin Reynolds sayısı ile ifade edilen akış koşullarını difüzyif ve advectif güçlerin etkileri ile ilişkilendiren bir katsayıdır ve deneysel olarak hesaplanabilmektedir.

Bu yaklaşımda fotokatalitik reaksiyonu modelleyebilmek için gerekli olan, film yüzeyinde kirletici konsantrasyonu ve besleyici ortamdaki (sıvı yığını) kirletici konsantrasyonu değerleridir. Benzoik asit yaklaşımında, yüzeydeki bir maddenin doygunluk konsantrasyonu değeri esas alınarak çözünümü gözlemlenir ve besleme ortamından alınan sıvı numunedeki konsantrasyon değişimi izlenir. Akış etkisi sebebiyle maddenin yüzeyden çözünümü ile sıvı yığınındaki konsantrasyon artışı zamana karşı ölçümlerle belirlenmektedir. Bu noktada durağan film modeline uygun genel kütle dengesi denklemine göre kütle transferi katsayısının elde edilmesi mümkündür.

$$\frac{dCb}{dt} = -km \cdot a \cdot (Cb - Cs) \quad (3.4)$$

Denklemden km: kütle transfer katsayısını ($m \cdot s^{-1}$), a: film yüzey alanının toplam reaktör hacmine oranı (m^{-1}), Cb ve Cs sıvı yığını ve film yüzeyindeki hedef kirletici konsantrasyonunu ($mol \cdot m^{-3}$) ifade etmektedir. Benzoik asit metodu ile farklı akış koşullarında (farklı Re sayısı değerleri) elde edilen km katsayıları “Bölüm 4.2.3 Kütle transfer katsayısının belirlenmesi” başlığı altında ifade edilmektedir. Re sayısı hesaplanırken, yapılan kabul ve reaktör boyutları

ile ilgili değerler; A: Aktif yüzey alanı, D: Geniş düz kanal geometrisi için hesaplanan hidrolik çap, v: Reaktör hacmi, Q: Debi olmak üzere,

A: 0,0000098 m²

D: 0,002 mm

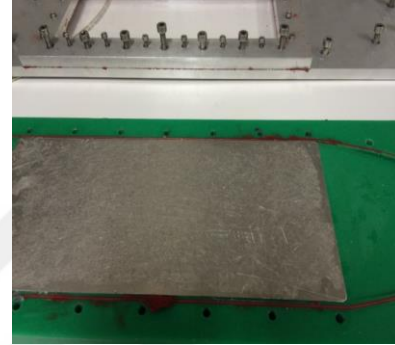
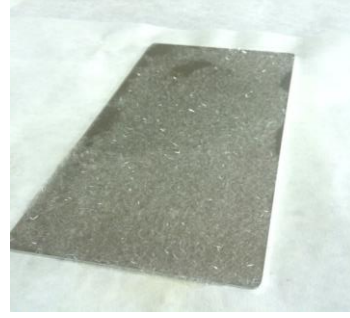
V: 1,012*10⁻⁶

Q: 3,63*10⁻⁶ olarak hesaplamalarda kullanılmıştır.

Ktle Transfer Katsayısının Deneysel olarak Elde Edilmesi

Akışkan hareketine maruz kalan yüzeyin benzoik asit ile kaplanması ve sıvı akışının yüzeyden sıvıya transfer edeceği benzoik asit miktarının zamana karşı lmne dayanan yöntem uygulanmıştır. Benzoik asit metodunun uygulanabilmesi amacıyla fotoreaktör alt plakası ince-film yuvası boyutları ile uyumlu ve özel olarak üretilmiş alüminyum plaka kullanılmıştır. Temizlenmesi ve 105  C'de kurutulması ardından, öncelikle darası alınmış daha sonra aşağıda tarif edilen şekilde benzoik asit ile kaplanmıştır. (225 mg/m²). Böylece PPL reaktörde ktle transfer katsayısı belirlenirken ince-film kaplı cam yüzeyler ile aynı şekilsel özelliklere sahip yüzeyde çalışmalar yürütülmesi sağlanmıştır. Deneysel düzenek hazırlanırken öncelikle benzoik asit toz halinde iken yüzeyle yayılmış ve alüminyum plaka ile birlikte benzoik asitin erime sıcaklığı olan 122-123  C'de fırına yerleştirilmiştir.

Alüminyum yüzeyin erimiş benzoik asit ile kaplandığından emin olduktan sonra, eriyen benzoik asitin fazlası yüzeyden silindirik bir cam çubuk vasıtasıyla süpürülmüştür. Böylece alüminyum tabaka fırından alınırken, sıvı formdaki benzoik asitin yüzeyden akmasının önüne geçilmiştir. Ortalama hızda bir soğuma sağlanabilmesi için alüminyum plaka önce kapalı konumdaki fırında daha sonra oda sıcaklığında soğutulmuştur. Soğuma sonunda yüzey üzerinde kalın bir tabaka oluşarak sabitlenmiştir. Bu esnada en dış yüzeyin daha hızlı soğuması sebebiyle oluşan büyük kristal yapılar gözlemlenmiştir. Kristal yapıları minimize etmek ve yüzeyden uzaklaştırmak amacıyla, soğumakta olan yüzey sıcak bir bez ile birkaç kez hafifçe silinmiştir, böylece yüzey düz ve pürüzsüz hale getirilmiştir. şekil 3.10' da prosedür görsel olarak özetlenmiştir (Vezzoli ve ark. 2011; McMurray ve ark. 2004; Dijkstra ve ark. 2002).



Şekil 3.10. Alüminyum yüzeyin benzoik asit ile kaplanması – kütle transferi katsayısı eldesi amacıyla deneysel çalışma uygulaması

Alüminyum yüzey benzoik asit ile kaplandıktan sonra, tekrar tartılarak kaplanan kimyasal miktarı hesaplanmıştır. Benzoik asit kaplı yüzeyden sıvı akışı 4 farklı debi koşulunda gerçekleştirilmiştir (Vezzoli ve ark. 2011). Benzoik asit kaplı alüminyum yüzey, fotoreaktör içine yerleştirilmiş ve besleme tankı 200 mL distile su ile doldurulmuştur. Akışın başlaması ardından başlangıç anında ve ilk 2 dakika boyunca her 30 saniyede bir, daha sonra ise 10 dakika sonuna kadar dakikada bir 2 mL numune alınmıştır. Alınan numunelerdeki benzoik asit konsantrasyonu UV spektrofotometrede 272 nm dalga boyunda gerçekleştirilen okumalarla belirlenmiştir. Benzoik asit konsantrasyonu değerlerini hesaplayabilmek amacıyla, stok benzoik asit çözeltisinin ardışık seyreltilerinden oluşan çözeltilerden yararlanılarak bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Ek-2). Böylece spektrofotometrik analizler ile belirlenen benzoik asite ait UV absorbans değerleri kalibrasyon eğrisi vasıtası ile mmol/L konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir.

Farklı akış koşullarında elde edilen km katsayıları, MATLAB fonksiyonlarından yararlanarak en uygun veri eldesi (fitting) yaklaşımı ile tahmini olarak hesaplanmıştır. (MATLAB kodları ve en uygun veri eldesi yaklaşımı Ek 2’de verilmektedir). Elde edilen Km değerlerini kuvvet yasası uyarınca Re değerleri ile uyumlu olacak şekilde eşleştiren fonksiyon yardımıyla, km -Re arası optimum uyum matematiksel olarak elde edilmiştir.

En uygun veri eldesi (data fitting) prosedürü (3.4) nolu denklem baz alınarak yürütülmüş, Cs: yüzey benzoik asit konsantrasyonu olmak üzere Cs: 27 mmol/L benzoik asit için, mevcut reaktör koşulları a: 5,5, ve t: 0-840 saniye aralığı olarak belirlenmiştir. Elde edilen km değerleri ve Re değerlerinin, aralarındaki kuvvet ilişkisini ifade eden matematiksel denklem aşağıdaki gibidir:

$$km_{BA} = a.Re^b \quad (3.4)$$

3.6 Ölçüm Metodları

3.6.1 İnce-film karakterizasyon çalışmaları

Üretilen ince-filmlerin SEM, AFM, XRD, FTIR ve Raman Spektrofotometre analizleri ile yüzey özellikleri değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında yapılan analizler literatürde fotokatalitik aktivite belirleme, yüzey aktivitesi ömrünü belirleme çalışmaları ve fotokataliz sonrası yüzey özelliklerini değerlendirme amacına hizmet eden birçok çalışma ile uyum içindedir (Sonawane ve ark. 2004; Lu ve ark. 2012; Houas 2001; Venieri ve ark. 2014b)

Fotokataliz çalışmaları sonrasında ince-filmlerde karakterizasyon çalışmaları yapılarak, ince-film kaplı yüzeyde hedef kirleticinin fotokatalitik bozunumundan kaynaklı değişimler ve olası yüzey-kirletici arası etkileşimler değerlendirilmiştir (Chang ve ark. 2012).

3.6.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

İnce-film kaplamaların homojenitesi, stabilitesi, ince-film kaplı yüzeyde elemental dağılımın homojenitesi SEM görüntüleme analizleri ve haritalama çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Film yüzeyinde 1000, 2000, 5000, 10000 x büyütme oranlarında yapılan görüntülemeler sonucunda alınan sonuçlar optimum ince-filmlerin yapısal özelliklerini değerlendirmede ve ayrıca fotokataliz prosesi sonrası yüzey özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla kullanılmıştır. EDAX yüzey haritalama ve elemental analiz yöntemiyle fotokataliz sonrasında yüzey elemental dağılımındaki değişiklikler takip edilmiş ve zamanla fotokataliz proses

mekanizmasından kaynaklanan oluşumlar değerlendirilmiştir. SEM ve EDAX analizleri (FEI – Quanta FEG250) elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

3.6.1.2 X ışınları kırınım cihazı analizleri (XRD)

XRD analizleri Cu Ka kaynağı bulunan, ($\lambda = 1.5496 \text{ \AA}$), Philips P (PW 1830/40) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İşletme koşulları: 40 kV ve 40 mA. 15° – 80° , 2θ aralığında veriler toplanmıştır. Nanokristal yapıların, birincil kristal boyutları Debye-Scherrer formülü ile hesaplanmıştır (Cullity, 2001). λ : X-ışınları dalgaboyu olup, Cu Ka radyasyonuna (0.15406 nm) karşılık gelmektedir. D kırınım açısı, B çizgi enlenmesi (radyan biriminde) değeri; Maksimum değer yarısı seviyesinde. D değerinin kestiriminde yararlanılan difraksiyon piki açısı (2θ): $25,6^\circ$. (Özkal ve ark. 2016). Kristal faz dağılımı ve boyutsal analiz ve hesaplama sonuçları “4.1.5.2” başlığı altında ifade edilmektedir.

3.6.1.3 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre analizleri (FTIR)

İnce-film yapısındaki, Ti grupları, OH molekülleri vb. oksidasyon potansiyeli olan bileşenlerin belirlenmesi ve fotokataliz sonrasındaki değişimlerin ortaya konulabilmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. (BRUKER, Vertex 70 model) marka ve model FTIR cihazı, kullanılmıştır. FTIR analiz sonucu elde edilen farklı bağların titreşim frekansları UCLA veritabanı (<http://webspectra.chem.ucla.edu>) ve literatürden farklı çalışma sonuçları baz alınarak eşleştirilip değerlendirilmiştir.

3.6.1.4 Atomik kuvvet mikroskobu analizleri (AFM)

AFM analizleri kullanılmamış ince-film veya fotokataliz deneylerinde kullanılmış ince-filmeler üzerinde yapılmıştır. NanoMagnetic Instruments AFM cihazında gerçekleştirilmiştir. 3D yüzey görüntüleme Literatürde sıklıkla rastlanan ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ve $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) taranan numune yüzeyi alanı değerlerinden $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ seçilmiş ve tüm ince-film yüzeyleri aynı koşullarda analize tabi tutulmuştur. AFM analizi sonucu R_a , R_q , R_{max} gibi yüzey pürüzlülüğünü ifade eden değerler ve yüzey dalgalanmasını ifade eden R_{skw} , R_{kur} gibi katsayılar elde edilerek, fotokataliz öncesi ve sonrası yüzey özelliklerini karşılaştırabilmek mümkün olmuştur. Ayrıca yüzey morfolojisi hakkında bilgi veren R_{skw} (skewness-eğrilik katsayısı) ve R_{kur} (basıklık katsayısı) Gwydion yazılımı ile elde edilmiştir (Ivanova ve ark. 2011; Naranjo ve ark. 2014). Yüzey nano topografyası özelliklerini temsil eden ilgili katsayılar AFM analiz sonuçlarının, Gwydion yazılımı ile işlenmesi sonucu tahmini olarak hesaplanmıştır. Gwydion yazılımı, Çek

Metroloji Enstitüsü, Nanometroloji departmanı tarafından açık erişim olarak web sitesi üzerinden sağlanmaktadır (<http://gwyddion.net>).

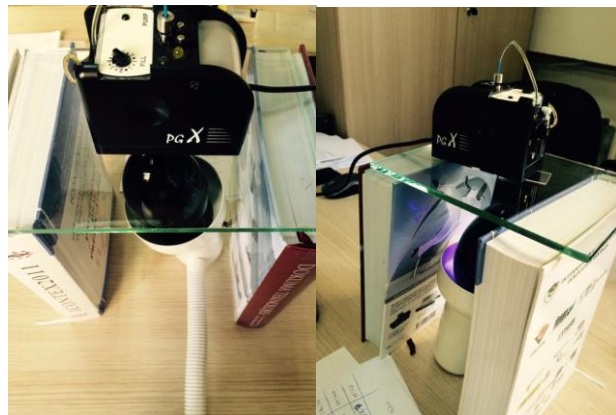
3.6.1.5 Raman spektroskopisi analizleri

İnce-filmde bulunan kristal yapının faz karakterizasyonu, ThermoFisher Scientific, DXR modelinde, (532 nm excitation) Raman spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.6.1.6 Yüzey temas açısı ölçümleri

İnce-film kaplanan yüzeyin UV ışığı uygulanması sırasında hidrofilik/hidrofobik özelliğindeki değişim deneysel olarak araştırılmıştır. Fotokatalitik yüzeylerin UV ışığı altında ve karanlıkta farklı yüzey özellikleri sergilediği literatürde bir çok çalışmada rapor edilmiştir (Rtimi ve ark. 2015).

Üretilen ince-filmelerin yüzey özelliklerini (hidrofilik-hidrofobik ve yüzey enerji seviyeleri) analiz etmek amacıyla, distile su kullanılarak otomatik dijital gonyometre ile yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.11). Yüzey temas açısı ölçümleri, su damlasının cam yüzeye damlatılması ardından 60 saniye boyunca otomatik olarak yapılan fotoğraflama ve ölçümler sonucunda gerçekleştirilmektedir. Cihaz, belirlenen ölçüm periyodunda fotoğraflama ve analizleri yaparak, ortalama ve anlık yüzey temas açısı sonuçları vermektedir. Yüzey enerjisi mJ/m^2 cinsinden ifade etmektedir. UV açık/kapalı koşullarda ince-film yüzey özelliklerindeki değişim 60 saniye boyunca izlenerek yüzey temas açısı ölçümleri “4.1.1.3” bölümünde ifade edilmektedir.



Şekil 3.11. Otomatik dijital gonyometre cihazı ile ince film yüzey özelliklerinin ölçümü

3.6.1.7 ICP – metal analizleri

İnce-film yüzeyinden sıvı akışı süresince olası metal ve/veya TiO_2 partikülü salınımını değerlendirmek amacıyla prosesçikışında eser miktarda bakır, mangan ve Ti metalleri analizi SPECTRO-BLUE ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm hassasiyeti limitleri hedef metaller için sırasıyla 5-5-50 $\mu g/L$ dır. 90-180 dakika fotokatlaiz proses süresi sonunda alınan numuneler, ISO standart metoduna göre asitlendirilmiştir ve sonrasında ICP analizine tabi tutulmuştur (Association, 1981).

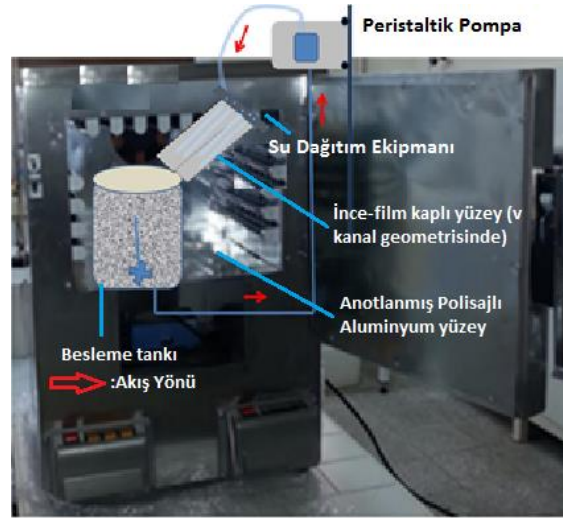
3.6.2 İF fotokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesi

3.6.2.1 Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi

Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi amacıyla ISO 10678:2010 metodunun deneysel çalışma şartları ve hedeflerine uygun bir adaptasyonu ile, yüzey alanından sabit akı ile metilen mavisi çözeltisinin ince bir tabaka halinde akması ve bu sırada UV ışığına maruz bırakılması prensibine dayanan reaktör düzeneğinden yararlanılmıştır. Bu düzenek önceki bölümlerde izah edilmiş ve Şekil 3.12 görseli ile ifad edilmektedir.

Üretilen ince filmler kaplı camlar (3x7 cm), v kanal şeklinde birbirine yapıştırılmıştır. (sabit açının yakalanması ve tekrarlanması amacıyla metal bir şablondan yararlanılmıştır) Peristaltik pompa ile ince-film yüzeyine iletilen çözelti tekrar besleme tankına cazibe ile akarak transfer olmaktadır. Zamana karşı alınan 2 ml. numunenin spektrofotometre cihazında UV absorbans ölçümü yapılarak renk giderimi üzerinden ince-filmlerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Metilen mavisi çözeltisi, toz halinde metilen mavinin distile suda çözülmesi ardından pH 10 değerine kadar NaOH ilavesi ile 1 saat karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Üretilen metilen-mavisi çözeltisi 2 mg/L konsantrasyonundadır.

Fotokatalitik etkinliğin belirlenmesi çalışmaları boyunca uygulanan UV-A enerjisi $8,12 \text{ w/m}^2$ değerinde sabitlenmiştir. Bu değer deneysel çalışma koşullarımıza göre aynı zamanda UV-A'nın tek başına bakteri inaktivasyonuna neden olmadığı maksimum enerji seviyesidir ve ön çalışmalarla belirlenmiştir.



Şekil 3.12. İnce-film fotokatalitik etkinliğinin resirkülasyona dayalı olarak çalışıldığı düzenek

Metilen-mavisi çözeltisi ile renk giderimi etkinliği üzerinden, fotokatalitik etkinliğin belirlendiği birçok çalışma sonucu incelenmiş ve metodun deneysel koşullarımıza uygulanabilirliği belirlenmiştir (Houas 2001; Zhang ve ark. 2012).

Yürütülen çalışmalar, yüzey rejenerasyonu ve rejenerasyon sonrası ince-filmin fotokatalitik etkinliğinin tekrar izlenmesi çalışmalarını da içermektedir

3.6.2.2 Bakteri inaktivasyonu potansiyellerinin belirlenmesi

Bakteri inaktivasyonu çalışmalarında ISO:27447:2009 sayılı ve tarihli ISO metodunda belirtilen deneysel koşullar baz alınmış ve gerçekleştirilen modifikasyon ile deneysel koşullarımıza uyarlanmıştır. Çalışmalar, fotoliz etkisi ile bakteri inaktivasyonunun gözlenmediği en yüksek UV-A enerjisi $8,12 \text{ w/m}^2$ koşulunda yürütülmüştür. Bu değer bakteri inaktivasyonu için ISO27447:2009 metodunda belirtilen değerden farklıdır. Bu durum reaktör içi koşullar, kullanılan cam malzemelerdeki farklılıklar ve önerilen bakteri hücresi ve UV enerjisi kaynağı arası mesafenin farklı olması gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır.

Hayatta kalan bakteri sayısının belirlenmesinde koloni sayımı yöntemi tercih edilmiştir. Uygun şartlarda yetiştirilen bakteri kültürü, fotokataliz prosesi deneysel çalışmaları öncesinde katı besiyeri ile birlikte oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Ardından steril öze ile bir miktar koloni alınarak % 0.8 NaCl çözeltisinde tamamen çözünür hale getirilene kadar karıştırılmıştır. Bu şekilde elde edilen bakteri çözeltisi konsantrasyonu, Mc-Farland standartlarını referans alarak spektrofotometrik yöntemle ayarlanmıştır.

Uygulanan proses öncesi ve sonrasında katı besiyerine ekilerek 24 boyunca sabit 37 C⁰ sıcaklık koşulunda bekletilmekte ve sonrasında petri kaplarında yapılan koloni sayımı sonuçlarına göre, seyreltme oranlarına uygun olarak yapılan hesaplamalarla CFU/mL cinsinde sonuçlar elde edilmektedir. Zamana karşı besleme tankından alınan numunelerde de canlı koloniyoluşturabilen bakteri hücre sayımı seri seyreltme ve koloni sayımı metodu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13)



Şekil 3.13. Seri seyreltme ve koloni sayımı metoduna ait görsel

3.6.2.3 İF Fotokatalitik Etkinliğinin Sürekliliğinin Test Edilmesi

Bu amaçla ince-film, aynı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu koşulunda art arda fotokatalitik renk giderimi deneylerine tabi tutulmuştur. 300 dakika proses süresi sonunda ince-film kaplı yüzeylere rejenerasyon uygulanmıştır (Carbonaro ve ark. 2013; Chang ve ark. 2005b). Uygulanan rejenerasyon yöntemi 3.6.2.5 başlığı altında ifade edilmektedir.

Fotokataliz prosesi sonrasında yüzeyinde gözlenen etkinlik kaybı ile ilişkilendirilmek üzere yüzey karakterizasyonu sonuçlarından yararlanılmıştır (Carbonaro ve ark. 2013). İnce-film seri olarak üretilmiş, her bir ince-film ile sabit proses süresinde çalışmalar yürütülmüştür. Ve bu ince-film numuneleri zaman karşı yüzey özelliklerindeki değişimi prosesin ilk aşamalarından itibaren ifade edebilmek amacıyla SEM, AFM analizlerine tabi tutulmuştur.

PPL reaktörde antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu çalışmalarında da FK etkinliğin sürekliliği değerlendirilmiştir. Benzer şekilde, ince-film ile ardarda gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen giderim verimleri ve yüzey rejenerasyonu prosedürünün etkisi ortaya konulmuştur.

3.6.2.4 İF fotokatalitik aktivitesi tekrar edilebilirliği

Aynı koşullarda ve seri olarak üretilen ince-film kaplamaların fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Böylece ince-film üretimi metodunun tekrar edilebilirliğini sağlamıştır. Tekrar edilebilirlik sonuçları, fotokatalitik etkinliğin sürekliliği sonuçlarının ifade edildiği grafikte sonuçların istatistiksel hata barı olarak verilmiştir (Bölüm 4.1.7, Şekil 4.30).

3.6.2.5 İF yüzey rejenerasyonu

Literatürde, sürekli akışlı sistemlerde hedef kirletici ve farklı organik/inorganik yükleri içeren sıvı akışının fotokatalizörün sabitlendiği yüzeyi inaktivasyonuna sebep olduğu belirtilmiştir. Benzer bulgulara askıda sistem fotokatalizör uygulamalarında da rastlanmaktadır. Fakat bu tip sistemlerde fotokatalizörün son işlem olarak sistemden ayrılması gerekliliği sebebiyle yüzey inaktivasyonu üzerinde çoğunlukla durulmamıştır.

Farklı çalışmalarda gözlemlenen fotokatalizör/veya fotokatalitik yüzey inhibisyonuna karşı, rejenerasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Farklı hedef kirleticilerin, fotokataliz prosesi boyunca sebep olduğu fotokatalitik yüzey inaktivasyonu seviyeleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle çalışmaların geri kazanılamayan yüzey aktivitesi üzerinde durup fotokatalizör yüzey aktivitesi rejenerasyonu için uygun yöntemlerin test edilmesi gerekmektedir. Chang ve ark. (2005) tarafından, fotokatalizör malzemede fotokatalitik aktivite kaybı ve geri kazanımı araştırılmıştır. Fotokatalizör yüzeyindeki kimyasal grupların tanımlanmasına dayalı karakterizasyon bulguları ile farklı yöntemlerin rejenerasyon verimlilikleri ilişkilendirilmiştir (Chang ve ark. 2005a).

Literatürde, hava, hava+O₂, O₂/UV, H₂O/UV, H₂O₂/UV, H₂O₂ rejenerasyon yöntemleri arasında en yüksek verimin H₂O₂/UV ile elde edildiği rapor edilmiştir. Ayrıca katalizör yüzeyinde oluşan kimyasal yapısal farklılıklar FTIR analizleri ile ortaya konulmuş ve elde edilen fotokatalitik aktivite kaybı/geri kazanımı ile ilişkilendirilmiştir. O₂ nin fotokatalitik oksidasyonda önemli bir rolü olduğu vurgulanmıştır. Chang ve ark. (2005), O₂/UV ile rejenerasyon prosesinin H₂O₂ hariç diğer yöntemlere göre avantajlı olmasını, yüzeyde bolca oluşan süperoksit anyon radikallerinin TiO₂ yüzeyine adsorplanan ara ürünleri oksitleyebilmesi ile açıklamaktadır Hidroksil radikallerinin süper-oksit radikallerinden daha güçlü oksitleyiciler olması sebebiyle H₂O₂/UV prosesinin en iyi yüzey rejenerasyon sonucunu sağladığı belirtilmiştir (Chang ve ark. 2005a).

Bu çalışmada, rejenerasyon prosedürü ince-film kaplı yüzeyin fotokatalitik etkinliği sürekliliğini değerlendirmek ve tekrar edilebilir deneysel sonuçlar sağlamak amacıyla uygulanmaktadır.

3.6.3 PPL reaktörde bakteri inaktivasyonunun izlenmesi

3.6.3.1 PPL reaktör düzeneğinin hazırlanması ve sterilizasyonu

PPL reaktörün, deneysel çalışmalar öncesinde tamamen sterilize (S) edilmesi amacıyla %70 etil alkol çözeltisinin 20 dakika boyunca sistemde peristaltik pompa vasıtası ile çevrimi sağlanmıştır. Ardından, PPL reaktör distile su ile durulanmıştır(D). Son aşamada ise sisteme 10 dakika boyunca peristaltik pompa ile yalnızca hava verilerek PPL reaktör düzeneğinin kurutulması (K) sağlanmıştır. S+D+K prosedürü her deneysel çalışma öncesinde izlenmiştir. Reaktör ve hortum vb bağlantı noktalarının tamamen kuruması sağlanarak olası farklı bakteri, mantar vb. türlerin oluşumunu minimize etmek amaçlanmıştır. Ve dönem dönem yapılan testler ve referans koşullarda katı besiyerine yapılan ekimler ile düzeneğin kontamine olup olmadığı deneysel olarak test edilmiştir. Kuru halde bırakılmış sistem, bir sonraki gün yapılacak bakteri inaktivasyonu deneysel çalışmaları öncesinde, tekrar SDK prosedürüne tabi tutulmuştur. Ayrıca reaktör dışı, hortum vb. bağlantı ve tesisat ekipmanları ve deneysel çalışmaların yürütüldüğü laboratuvar ortamı, her gün zefisol ve %70 etil alkol çözeltisi ile sterilize edilmiştir.

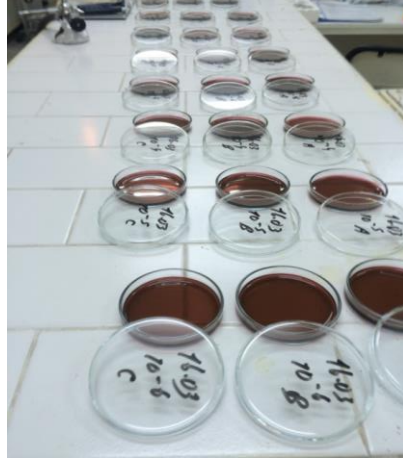
3.6.3.2 Bakteri kültürünün fotokataliz deneyleri için hazırlanması

Farklı sol-jel metodları ile üretilen ince-filmlerin fotokataliz ile bakteri inaktivasyonu potansiyelleri karşılaştırılırken *E.coli* ATCC 25922 kültürü kullanılmıştır. PPL fotoreaktörde yürütülen deneylerde ise *E.coli* DSM 498 kültürü kullanılmıştır. PPL reaktörde yürütülen çalışmalarda ayrıca *E.faecalis*, *E.coli* ve *Enterococcus.sp.* çevresel izolat kültürleri de kullanılmıştır. Farklı bakteri kültürü üzerinde yürütülen fotokataliz deneyleri ilgili başlıklar altında anlatılacaktır. Bu bölümün amacı, fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmaları öncesinde bakteri kültürünün hazırlanması ve deney başlangıç koşullarına uygun konsantrasyonun belirlenmesi aşamalarını izah etmektir.

Başlangıç bakteri konsantrasyonu belirlenirken spektrofotometrik ölçümlere ve McFarland standartlarına dayanan metod izlenmiştir. Bu metoda göre, %0.8 NaCl çözeltisini referans alan, 600 nm dalgaboyunda spektrofotometrik ölçümlerle 0.100 ABS değerine ulaşan bakteri çözeltisinin 10^8 CFU/mL e karşılık geldiği belirtilmektedir. Uygun koşullarda saklanan bakteri kültürü (katı besiyerinde) NaCl çözeltisine tranfer edilip tamamen çözünümü

sağlandıktan sonra spektrofotometre cihazında okumalar ile hedeflenen değere ulaşılmaktadır. Buzdolabında +4 °C koşullarda katı besiyerinde muhafaza edilen bakteri kültürü, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmesi ardından, steril öze yardımı ile oda sıcaklığındaki bir miktar steril %0.8 NaCL çözeltisine transfer edilmektedir. Özenin karıştırıcı olarak kullanılması ile katı besiyerinden aktarılan bakteri kolonisinin çözünmesi sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen 10^8 CFU/mL yoğun kültür, seri seyreltme metodundaki prosedür izlenerek 1ml bakteri kültürü - 9 mL NaCl çözeltisi olacak şekilde seri seyreltilerek, hedeflenen başlangıç konsantrasyonuna ulaşılır. Bakteri inaktivasyonu deneylerinin yürütüleceği toplam sıvı hacmine göre, hedeflenen başlangıç konsantrasyonuna uygun son seyreltme, distile su veya tercih edilen su kaynağı ile yapılmaktadır. Örnek olarak 10^7 CFU/mL lik bakteri kültüründen 5 mL alınıp 495 mL distile suya ilave ederek, 10^5 CFU/mL bakteri konsantrasyonu hedefine ulaşılabilir. Fotolitik veya fotokatalitik bakteri inaktivasyon çalışmaları öncesinde ve sırasında bakteri kültürü manyetik karıştırıcı ile yavaşça karıştırılmaktadır. Deneysel çalışmalarda zamana karşı alınan 1,5 mL hacminde numune 2 mL lik ependorflarda 1-2 dakika süre ile muhafaza edilmektedir. Normal şartlarda maksimum 1 haftalık süre ile buzdolabında saklanan hazır katı besi yeri dökülmüş plastik petri tabakları, buzdolabından çıkarıldığında sıcaklık farkı sebebiyle oluşan nemlenmenin giderilmesi amacıyla 35-40 °C'de kapağı açık ve ters şekilde 10-15 dakika bekletilmektedir. Alınan numune seri seyreltme metoduna uygun olarak seyreltilip katı besi yerine 100 uL hacminde ekimi gerçekleştirilmiştir. Ardından steril öze ile katı besi yeri yüzeyine yayılması sağlanır ve 37 °C de ayarlı inkübatöre koyulur.

3.6.3.3 Seri seyreltme ve koloni sayımı metodu



Şekil 3.14. Seri seyreltme ve katı besi yerinde koloni sayımı metodu

Besleyici çözelti olarak laktoz besiyeri tercih edilmiştir. PPL fotoreaktörde bakteri inaktivasyonuna etki eden parametrelerin belirlenmesinde ve matematiksel model eldesi çalışmalarında, *E.coli* DSM-498 kültürü kullanılmıştır. *E.coli* DSM-498, *Enteroccus faecalis* ATCC-14506 laboratuvar standart kültürü ve doğal izolatları üzerinde yürütülen çalışmalarda da aynı bakteri inokulasyon ve sayım metodu izlenmiştir.

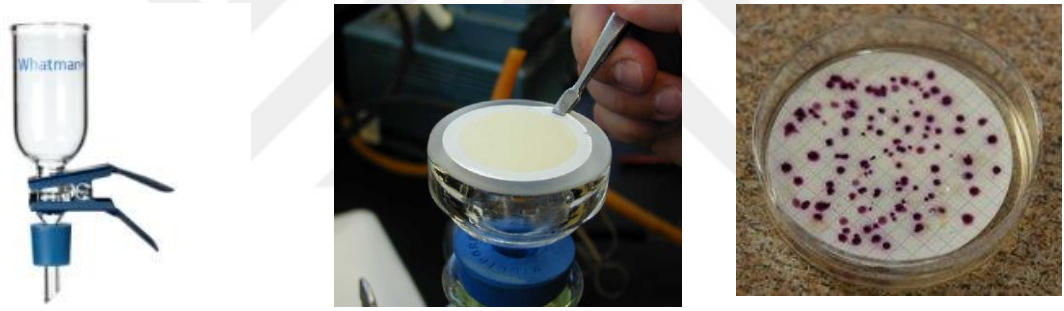
Deneysel çalışmalar sırasından alınan sıvı numuneler, seri seyreltme metoduna uygun olarak steril tuzlu su çözeltisi ile uygun seyreltileri hazırlanması ardından, katı besiyerine (0,1 mL) miktarda ilave edilerek, metal öze yardımı ile katı besiyeri yüzeyine yatay ve dairesel hareketlerle yayılmıştır. İnkübatör içi nem koşulunu uygun aralıkta tutabilmek amacıyla 24 saat sürede tükenmeyecek miktarda steril distile su bir beher içerisinde inkübatöre yerleştirilmiştir. 24 saat sonunda katı besiyerinde koloni sayımı gözle yapılmıştır (Şekil 3.14). Koloni yapı ve şekilsel özellikleri göz önünde bulundurularak kolonilerin oluşturduğu karakteristik yuvarlak şekiller gözlemlenmiştir. Sayımı yapılan kolonilerin mikrobiyolojik olarak anlamlı alt ve üst limitler arasında olmasına dikkat edilmiştir. Numune alımı sonrası seyreltme oranlarının bu değer aralıklarını sağlayacak şekilde yapılmasına özen gösterilmiştir. Maksimum koloni sayısı 300'ü geçmeyecek şekilde seyreltmeler yapılmıştır (Venieri ve ark. 2014b; Ferro ve ark. 2015; Sousa ve ark. 2013; Marugán ve ark. 2015).

3.6.3.4 Bakteri kültürünün doğal ortamdan izole edilmesi

E.coli ve *E. faecalis* toplam koliform bakteri grubunun varlığını belirlemek amacıyla deniz suyundan öğle saatlerinde alınan numunelerden filtrasyon tekniğiyle bakteri kültürü izolasyonu sağlanmıştır. Toplanan sıvı numunelerin her birinden 100 mL alınarak nitro-selüloz

(0.45-0.47 um gözenek boyutlu= Pall-Gelman marka membran filtrelerden süzülmesi ve kalan süzüntüden (bakteri kültürünün tutulduğu filtre üzeri kalıntı) bakteri kültürünün alınarak seçici besi yeri ortamına (Tryptone Bile-X Glucuronide ekilmesi) prosedürü izlenmiştir (Şekil 3.15). Prosedüre göre toplam koliform ve enterococcus s türleri için 37 °C’de 48 saat, *E.coli* için 44 °C’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Membran filtrasyon metodu şişelenmiş su ve ortam numunelerinde kalitatif ve kantitatif çalışmalar yürütülebilecek en esnek metod olarak öne çıkmaktadır (Reasoner, 2004).

TBX besiyerinde oluşan koloniler, oluşturdıkları renk özelliklerine göre değerlendirilerek en koyu siyah tonlarda olan koloniler tercih edilip öze ile alınarak, Slanetz Bartley besi yerine ekilmiştir (OXOID) (Manaia ve ark. 1990; Warburton ve ark. 1998). Son olarak 24 saat süre ile inkübasyona bırakılıp, süre sonunda koloni oluşumu takip edilmiştir. Bu metod ile izole edilen enterokok bakteri türleri *Enterococcus. sp.* olarak adlandırılmıştır.

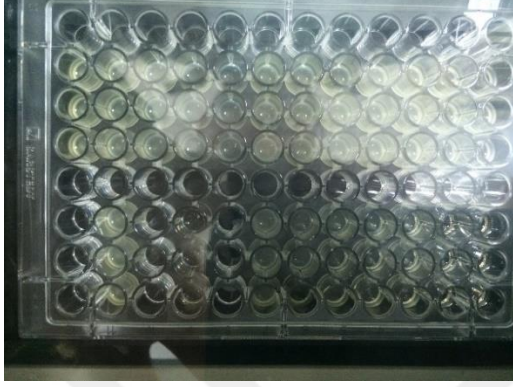


Şekil 3.15. Membran filtrasyon tekniğiyle doğal ortam sıvı numunesinden bakteri kültürü izole edilmesi prosedürü; Sırasıyla, sterilize edilebilir cam Whatmann filtrasyon düzeneği, Selülozik membran filtre, Seçici besi yeri

3.6.3.5 Bakteriler için minimum inhibe edici antibiyotik konsantrasyonunun (MİK) belirlenmesi

Antibiyotiklere dirençlilik seviyeleri belirlenirken, besiyeri mikroseyreltme metodu ile hedef antibiyotik türü için MİK değerleri hesaplanmıştır. MİK; bir organizmanın bir gecelik inkübasyon süresi sonunda gözle görülür büyümesini (toplam koloni sayısında artış) inhibe edebilen en düşük antibiyotik konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Metod, 96 adet steril hazneden oluşan mikroplakalarda, seçilen antibiyotiğin seri seyreltilmesi ile her bir hücrede azalan konsantrasyonlarda olacak şekilde test hücrelerinin hazırlanmasına dayanmaktadır.

Ardından Mueller-hinton besiyerinde başlangıç konsantrasyonu 10^5 CFU/mL 'e ayarlanmış bakteri çözeltisi her bir hücreye eşit hacimde aktarılır. (5 uL). Referans hücrelerin yalnızca M-H çözeltisi içerecek şekilde hazırlanmıştır. Ardından, mikro plaka 37°C de 24 saat süre inkübasyona bırakılmıştır



Şekil 3.16. Mikro-plaka metodu ile MİK belirleme çalışmalarına ait görüntüler, Mikro-plaka ve Mikro-plaka okuyucu.

Test edilen konsantrasyon aralıkları, Levofloksasin, Eritromisin, Sefaklor, Klaritromisin, Amikasin, Ampisilin, Sulfametoksazol antibiyotikleri için sırasıyla 0.5-16, 2.5-40, 16-512, 2.5-40, 0.5-32, 0.5-32 ve 2-32 ug/L olarak belirlenmiştir. Bu değer aralıklarının belirlenmesinde EUCAST verileri ve literatürde rastlanan çalışmalar baz alınmıştır (Michael, Rizzo, C. S. McArde, ve ark. 2013; Rizzo, Della Sala, ve ark. 2014; Rizzo, Sannino, ve ark. 2014; Kahlmeter ve ark. 2003). Dirençlilik profilinin belirlenmesi çalışmaları, fotokatalize maruz kalmamış hücrelerde ve fotokataliz sonrasında yaşamsal faaliyetlerini sürdüren bakteri hücreleri üzerinde yürütülmüştür. Fotokataliz prosesi sırasında alınan numunenin, 24 saatlik inkübasyon süresi sonunda koloni oluşumu gözlenmiştir. Oluşan kolonilerden steril öze ile alınarak tekrar katı besiyerine ekilmiş ve bir kez daha 24 saat süreyle 37°C 'de inkübasyona bırakılmıştır. Tekrar gelişim gösteren kolonilerin, fotokataliz prosesi sonrasında yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilen bakteri hücrelerini temsil ettiği kabulü ile dirençlilik belirleme çalışmalarına geçilmiştir.

Mikro-plaka üzerindeki referans hücrelerdeki (yalnızca MH içeren) bakteri gelişimi referans alınarak, diğer hücrelerdeki büyüme hesaplanmaktadır. Bu amaçla, 630 nm'de optik mikro-plaka okuyucu cihazında 1 dakika süre ile ön-karıştırma (yatay eksenle titreşim ile) sonrası spektrofotometrik ölçüme tabi tutulmuştur. (Lab-Tech LT-4000). Elde edilen sonuçlar cihaza özel Manta LML yazılımı ile toplanarak değerlendirilmiştir (Şekil 3.16).

3.6.3.6 Bakteri kültürünün doğal ortamdan izole edilmesi

Uygulanan inaktivasyon prosesi sonrasında çıkış akımından alınan sıvı numuneden sabit hacimde katı besiyerine ekim yapılmıştır. Ayrıca uygulanan proses süresi ile eşit sürede Mueller-Hinton besin çözeltisi veya %0.8 NaCl (gr/gr) çözeltisinde bekletilen çıkış numunesi, bu ön işlem ardından katı besi yerine ekilmiştir. Her iki koşulda da, katı besiyeri inkübatörde 37 C⁰ 'de sıcaklık koşullarında 24 saat süre ile bekletilmiştir. 24 saat süres sonunda oluşan koloni sayısı üzerinden bakteri yeniden büyüme davranışı sonuçları belirlenmiştir. Bu amaçla çalışmalar, solar fotoliz, UV-A fotokataliz, Solar fotokataliz ve Solar Mn dopantlı fotokataliz prosesi sonunda (tamamen bakteri inaktivasyonu sağlanan proses süreleri baz alınmıştır ve sonuçlar bölümünde ifade edilmektedir) alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. NaCl ve Mueller-Hinton çözeltilerinde bekletme ön işlemi, proses çıkışından alınan numunede bakteri hücrelerinin yeniden büyüme ve yaşamsal faaliyetleri üzerinde etkilerini belirleyebilmek amacıyla uygulanmıştır (A. G. Rincón & Pulgarin 2004a; Fiorentino ve ark. 2015)

3.6.4 PPL fotoreaktörde antibiyotik gideriminin izlenmesi

Yürütülecek deneysel çalışmaların en az bir gün öncesinde stok antibiyotik çözeltileri (gece boyunca sabit sıcaklık ve hızda manyetik karıştırma) hazırlanmıştır. Stok çözeltiler uygun oranlarda seyreltilmiş ve hedeflenen başlangıç pH değerine 0,1 N NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. pH ayarlanması ardından antibiyotik çözeltisi reaktör besleme tankına transfer edilmiştir. Antibiyotik çözeltisinin PPL reaktörde çevrimini sağlamak amacıyla peristaltik pompa kullanılmıştır. Karanlık ve fotoliz deneyleri (fotokatalizör kaplı cam yüzey olmadan) referans koşulları temsil etmektedir. Toplam 1 litre hacmindeki antibiyotik çözeltisinin tamamı PPL reaktörde sirküle edildikten sonra, zamana karşı numune alımı başlatılmaktadır. Belirlenen zaman aralıklarında alınan numuneler, HPLC analizi öncesinde 2 mL hacminde eppendorflarda muhafaza edilmiştir.

3.6.4.1 HPLC analizleri

SMX ve CFC, LVX antibiyotik konsantrasyonları, fotodiyot dizilimli dedektör ile kurulu (Waters 2996) Alliance HPLC sistemi ile belirlenmiştir. Sistemde aynı zamanda solvent iletimini ağılayacak Waters 2695 gradyen pompaya sahip ayırma modülü bulunmaktadır. (0.35 mL/dakika). Ayrıca 45 °C 'de işletilen Kinetex C18 100A column (150 mm × 3 mm; 2.6 µm particle size) kolon kullanılmaktadır.

Mobil faz: izokratik metoda göre %60 ultra safsu ve %40 asetonitrilden oluşmaktadır. SMX absorbansı spesifik olarak 270 nm dalgaboyunda takip edilmektedir. Alınan numunelerden 0.6 mL, HPLC analizleri öncesinde 0.2 µm PVDF filter ile süzölmektedir ve sonrasında asetonitril ilavesi yapılmaktadır. Tespit limiti ve tayin limiti değeri sırasıyla 6.9 ve 20.7 µg/L.

3.6.4.2 LC-TOF-MS analizleri

SMX fotokatalitik bozunumu boyunca numunelerde dönüşüm yan ürünleri, Ultra-yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazında ölçölmüştür (Dionex Ultimate 3000 RS pompa, RS otomatik numune alma cihazı, RS kolon termostat). Sıvı kromatografi cihazı, mikroTOF Focus II (Brüker Daltonics, Germany) uçuş zamanı kütle spektrometre cihazına arayüzlenmiş konifürasyonda kullanılmaktadır. Tüm elektrosprayleme iyonizasyon (ESI)-MS deneyleri, hem negatif hem pozitif modda gerçekleştirilmiştir. Kütle spektrometre, kontrol yazılımından yararlanılarak aşağıdaki koşullarda işletilmiştir: Kuru gaz akışı hızı 8 L/min (azot), sisleştirici basıncı (nebulizör) 2.4 bar, kapiler voltaj değeri 4500 V, plaka offset değeri 500 V, hekzapol RF 100.0 Vpp (pikten pike voltaj değeri), kuru hava sıcaklığı 200 °C sabitlenmiştir. Kromatografik ayırma işlemleri, Thermo Scientific C18 Acclaim™ RSLC 120, (100 mm × 2.1 mm, 2.2 µm partikül boyutu) kolonda, ayrıca kolon koruma aparatı (Waters) ile korunmuştur ve 30 °C de termostatlanmıştır. Enjeksiyon hacmi 10 µL iken, %0.01 formik asitli su ve metanol temel mobil faz karışımları olarak kullanılmıştır. Her iki iyonizasyon modu için de, adapte edilmiş seyreltme gradyanı %1 ile başlayıp 14 dakika sonunda %99 a lineer artışla ulaşacak şekilde belirlenmiştir. Sonunda, 17 dakikada başlangıç koşullarına ulaşılmış ve 1 dakika bu koşulda sabit bekletilmiştir. Her numune enjeksiyonu için gerekli toplam süre 18 dakikadır. Debi 0.2 mL/dk da sabitlenmiştir. Her ölçüm sonrasında, ±5 ppm seviyesinde kütle ölçüm isabetliliğini sağlamak amacıyla, TOF kütle analizi cihazı dışarıdan müdahale ile sodyum format kullanılarak, m/z 50-1000 aralığında kalibre edilmiştir. Dönüşüm yan ürünlerinin yarı-kestirimsel olarak belirlenmesi, kromatografik piklerinden yararlanılarak tamamlanmıştır. Dönüşüm yan ürünlerinin özgün standartlarının olmaması sebebiyle, tespit ve miktar tayini için sınır değeri belirlenmesi mümkün değildir (Ioannidou ve ark. 2016).

3.6.5 Toksisite analizleri

Daphnia magna ile toksisite ölçümü ISO 6341 (1996) metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. *Daphnia magna* rektörleri (3 lt) aynı laboratuvar koşullarında büyütölmüş olan yeşil alg “*Selenastrum capricornutum*” ve maya “*Saccharomyces cerevisiae*”, ile her bir reaktörde 300.000 hücre/ml yoğunluk sağlanacak şekilde 18 W’lık 1000 lux kapasiteli floresan lamba ile doğal ortamı yansıtmaları bakımından günde 16 saat aydınlatılmış koşullarda beslenmiştir (Şekil 3.17). Standart besleme suyu olarak hem *Daphnia* hem de alg inkübasyonu için ozon ile oksijen zenginleştirilmesi sağlanmış T.C. Sağlık Bakanlığı’nın doğal mineral suyu tescilli almış şişe suyu kullanılmıştır (Florür: 0.03 mg/L; Bikarbonat (HCO₃): 59,40 mg/L;

Klorür: 12,42 mg/L; Sülfat: 2,20 mg/L; Kalsiyum: 3,5 mg/L; Magnezyum: 0,83 mg/L; Potasyum: 0,78 mg/L; Sodyum: 14,6 mg/L; Demir: 0 mg/L; toplam mineral madde: 131 mg/L)



Şekil 3.17. Toksisite seti – *Daphnia magna* ve alg kültürü yaşam ortamları

3.7 Modelleme Yaklaşımı

Literatürde fotokataliz prosesi ile ADB (temel olarak *E.coli*) giderimi ve modelleme çalışmalarında, katalizör türü, dozu, ışık şiddeti ve yayılımı, atıksu içeriğinde organik-inorganik bileşenler, fotokatalizör ADB yüzey etkileşim mekanizmaları ve süresi parametrelerinin proses verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bir çok ampirik ve mekanistik temelli model elde edilmiştir (Marugán ve ark. 2011; Alrousan ve ark. 2009). Modellerin çoğu homojen reaksiyon kimyasına dayanan konvansiyonel dezenfeksiyonu baz almaktadırlar. Literatürde, katalizör dozu ve ışık yoğunluğunun proses hızına etkisi hesaba katılarak, temas süresi, katalizör dozu ve ışık yoğunluğunun en etkin kombinasyonu belirlemeyi amaçlayan çalışmalara rastlanmaktadır (Gumy ve ark. 2006; Dalrymple ve ark. 2010). Marugan vde ark. (2015) çalışmasında fotokatalitik bakteri inaktivasyonu, TiO_2 kaplı tabakanın net ışınlam absorpsiyonu ve birbirini izleyen reaksiyonlar denklemi (hasar görmüş ve görmemiş bakteri hücrelerinin sayımına dayanan) vasıtasıyla modellenmiştir. İç yüzü kaplı silindirik fotoreaktör konfigürasyonundan elde edilen deneysel veri ile kinetik model valide edilmiştir (Marugán ve ark. 2015; Zalazar ve ark. 2005).

Bu çalışmada, fotokataliz ile antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu prosesleri üzerinde etkili parametrelerin etki seviyelerini hesaba katan lineer model eldesi hedeflenmiştir. Modelin, farklı deneysel koşullarda elde edilecek sonuçlar ile doğrulanması hedeflendiğinden, tekrar edilebilir koşul ve sonuçlar sağlayacak bir reaktör tasarımına ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla üretilen fotoreaktör, “PPL reaktör” olarak adlandırılmıştır. Düz plaka tipi reaktör, reaktif bölgesi (ince-filmlerin aktivitelerinin test edileceği kısım) ‘nde laminar akış özelliklerini sağlayabilecek şekilde özel bir giriş-çıkış kanal geometrisi ile üretilmiştir. Böylece üretilen ince-film fotokatalitik etkinliklerinin belirlenebilmesi ve tekrarlanabilen sabit deneysel koşullar altında laboratuvar ölçekli çalışmaları yürütülebilmek mümkün olmuştur (Vezzoli, 2012). Böylesi bir sistem ile geniş bir başlangıç konsantrasyonu ve UV ışık şiddeti aralığında ince-film fotokatalitik oksidasyon verimliliği ve proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerini belirleyebilmek mümkündür. Antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu üzerinde etkili olan parametrelerin etki seviyelerinin belirlenmesi öncesinde, hedef kirletici için tekrar edilebilir deneysel çalışma sonuçlarının sağlanabilmesi ve parametreler için değer aralığı seçimi amacıyla, ön deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.7.1 İnce-film fotokataliz prosesi ile antibiyotik gideriminin modellenmesi: Temel proses parametrelerinin optimizasyonu ve deneysel tasarım

3.7.1.1 Deneysel koşullarının tekrar edilebilirliği

Bu bölümde yürütülen tüm çalışmalar model SMX antibiyotiği ile yürütülmüştür. Periyodik olarak yapılan ölçümlerde, UV-A ışınlarının sebep olduğu sıcaklık artışı ve fotokataliz prosesine olan etkileri değerlendirilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalarda tekrar edilebilir koşul ve sonuçların elde edilmesi hedeflendiğinden, sıcaklığın etki türü ve seviyesi deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur (Malato ve ark. 2002; Marugán ve ark. 2011).

Yeni üretilen ince-filmler ile yürütülen çalışmalarda ilk 2-3 kullanım boyunca (3-4 saatlik kullanım) fotokatalitik aktivitede dalgalanmalar görülmüştür. Bu nedenle, çalışmalar öncesinde sabit bir ön işleme tabi tutulmaları gerektiğine karar verilmiştir. Bu duruma literatürde TTIP temelli ince-filmler ile yürütülen fotokataliz prosesi sonuçlarında rastlanmaktadır (Miranda-García ve ark. 2010). Bu nedenle ince-film yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla literatürde önerilen ve karşılaştırmalar sonucu optimum olduğuna karar verilen UV-A altında H_2O_2 + distile su rejenerasyon yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir (Chang ve ark. 2005a). Bu prosedür ince-filmler ile gerçekleştirilecek herhangi bir

deneysel çalışma öncesinde (antibiyotik giderimi- bakteri inaktivasyonu vb.) yeni üretilmiş ince-filmlere standart olarak uygulanmıştır.

Ardışık 4 fotokatalitik antibiyotik bozunum çalışmasına ait verimlilikler karşılaştırılmıştır. Yalnızca distile su ile yüzey temizleme işleminin, H_2O_2 +Distile su ve H_2O_2 +Distile su + UV-A yöntemleri ile karşılaştırılması sonucu, rejenerasyon yöntemi seçiminin önemi belirlenmiştir.

3.7.1.2 Fotokataliz prosesi ile antibiyotik gideriminin toplam sıvı hacmi ve debi ile ilişkisi

İnce-film fotokataliz prosesi üzerinde etkisi olan bir diğer mekanizma kütle transferidir. Kütle transferi mekanizması sistemde geçerli akış koşulları ve debi ile yakından ilişkilidir (Vezzoli 2012; Zalazar ve ark. 2005). Bu nedenle bu çalışmada, fotokataliz prosesinin farklı debilerde sağladığı fotokatalitik aktiviteleri karşılaştıran bir yaklaşım izlenmiştir. Böylece sistemin kütle transferi kısıtlayıcılığı altında olup olmadığı ortaya konulmuştur. İF-fotokataliz prosesi ile SMX antibiyotiği giderimi çalışmaları 85-220 mL/dakika debi aralığında, 25-150 dak^{-1} Reynolds sayısı sınırlarında gerçekleştirilmiştir. PPL fotoreaktörün hidrolik çapı, geniş düz kanal geometrisi için geliştirilmiş formüle uygun olarak hesaplanmıştır. Bu formülde, D değeri sıvı akışının gerçekleştiği iki yüzey arasındaki genişliğin 2 katı olarak kabul edilmektedir. 1 mm 'lik sıvı akış kanalı yüksekliği değerinin 2 katı alınarak, 2 mm olarak hesaplamalarda kullanılmıştır (Vezzoli 2012; Perry ve ark. 1997). Kinematik viskozite $1,0126 \cdot 10^{-6} m^2.s^{-1}$ ve reaktörün fotokatalitik olarak aktif bölgesinin kesit alanı $9,8 \cdot 10^{-5} m^2$ olarak alınmıştır.

PPL fotoreaktörünün işletme koşulları kesikli geri dönüşlü olarak tanımlanmıştır. Sabit hacimde sıvının reaktör boyunca sürekli akışı, besleme tankına geri devri ve reaktöre tekrar beslenmesi ile sağlanmıştır. Sıvı hacminin sabit tutulup debinin değiştirildiği koşullar ve sabit debide farklı toplam sıvı hacminde yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen fotokatalitik antibiyotik bozunumu seviyeleri karşılaştırılmıştır. İki yaklaşımda da, deneysel çalışmalarda sıvının birim sürede (toplam proses süresi) sistemde sirküle edilme sayıları üzerinden karşılaştırılabilir deneysel koşullar sağlanmıştır. Böylece sistem verimliliğinin debiye ve toplam hacime bağlılığı karşılaştırmalı olarak ifade edilmiştir.

Periyodik olarak besleme tankından alınan numunelerde antibiyotik bozunumu seviyeleri HPLC analizleri ile takip edilmiştir. Debiye ve başlangıç hacmine bağlı reaksiyon hızındaki değişim Bölüm 4.3.1.1' de Çizelge 4.11' de ifade edilmektedir.

3.7.1.3 Faktöriyel deneysel tasarım

Minimum sayıda deneysel çalışma ile proses değişkenlerinden kaynaklı fotokataliz proses verimliliği sonuçlarını değerlendirebilmek amacıyla, deneysel çalışmalar faktöriyel deneysel dizayn ile planlanmış ve istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Bağımsız parametrelerin aldıkları farklı seviyelerde değerler ile fotokatalitik verimliliğe olan etkileri, bakteri inaktivasyonu ve antibiyotik giderimi üzerinden ayrı çalışmalarla değerlendirilmiştir. SMX antibiyotiği ile yürütülen çalışmalarda, deneysel dizayn 2^5 tam deneysel setten oluşan 32 deneysel çalışmadan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar rastgele bir sıra ile gerçekleştirilmiştir ve her bir koşul için bağımsız parametrelerin geçerli değerlerini de içerecek şekilde sonuçlar bölümünde 4.3.3 başlığı altında Çizelge 4.15' te ifade edilmektedir.

Deneysel çalışmalar 5 farklı proses parametresinin 2 şer seviyesinde gerçekleştirilmiştir, bunlar;

Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu: Hedef kirletici konsantrasyonu fotokataliz prosesine etki eden faktörler arasında. Literatürde de sıklıkla benzer çalışmalarda etki seviyesi belirlenen parametreler arasında tanımlanmıştır.

- **Çözücü ortam özellikleri:** Fotokataliz prosesine etki eden bir çok çözücü ortam içeriği literatürde rapor edilmiştir. Bu konu ile ilgili bilgi ve tartışma doktora çalışması literatür araştırması kapsamında “2.5.2.1” başlığı altında verilmektedir. Çözücü ortam özelliklerindeki farklılıktan kaynaklı fotokatalitik giderim verimi değişimini izlemek amacıyla, ultra saf su ve ikincil arıtma çıkışından alınan numuneler ile antibiyotik çözeltisi hazırlanması şeklinde bir yaklaşım izlenmiştir. Böylelikle özellikle sülfat (SO_4^{2-}), nitrat (NO_3^-) ve organik madde konsantrasyonunun YSF prosesi ile antibiyotik giderimine olası etkisinin ortaya konulması hedeflenmiştir. Faktöriyel deneysel tasarım yaklaşımında, 2^5 deneysel koşula ilave olarak 4 tekrar olarak tüm parametreler için tanımlanan düşük/yüksek değerlerin aritmetik ortalaması koşullarında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çözücü ortam özelliklerinde bu koşulu sağlamak amacıyla, evsel atıksu arıtma tesisi ikincil arıtma çıkışı numunesi distile su ile seyreltilerek bu orta deneysel koşul elde edilmiştir. Ultra saf su ve evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı numunesine ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.12' de sunulmaktadır.

- **Proses süresi:** Proses süresi aralığının belirlenebilmesi amacıyla ön-deneysel çalışmalarda elde edilen antibiyotik giderimi sonuçlarından yararlanılmıştır.
- **UV enerji seviyesi:** UV-A enerjisi parametresi için uygun aralık belirlenirken, ön deneysel çalışma sonuçlarından yararlanılmıştır. Farklı UV-A enerjisi seviyelerinde yürütülen çalışmalara ait SMX antibiyotiği giderim verimleri değerlendirilerek uygun aralığa karar verilmiştir. Ölçülebilir ve anlamlı oranda antibiyotik gideriminin görülmeye başlandığı proses süresi ile, %90 üzerinde antibiyotik gideriminin sağlandığı proses süresi aralığı referans alınmıştır.
- **UV enerjisi uygulanan yüzey alanı:** UV-A enerjisi uygulanan fotokatalizör kaplı cam yüzey, YSF uygulamaları için fotokatalizör konsantrasyonu ile eşdeğer anlam ve öneme sahiptir. Bu nedenle yürütülen çalışmalarda, UV enerjisinin tek başına fotokatalitik giderim verimliliğine olan etkisi dışında, uygulandığı yüzey alanı etkisi de hesaba katılmıştır.

2ⁿ faktöriyel dizayn yaklaşımında, 2 seviyeden oluşan faktör etkilerinin lineer olarak kabul edilmektedir. Burada 2ⁿ faktöriyel tasarımda, mevcut deneysel koşullar arasında belirlenen orta noktalarda deneysel çalışmaların tekrarlanması yaklaşımı öne çıkmaktadır. Böylece bağımsız hata payının belirlenebilmesi mümkün hale gelmektedir. Belirlenen orta değerler 2ⁿ dizaynındaki olası tahmini etki seviyelerinde bir değişikliğe neden olmayacaktır. Bu amaçla proses parametrelerinin(faktörlerin), yüksek ve düşük değerlerinin aritmetik ortalamaları baz alınarak, orta değerleri sağlayan deneysel koşullarda 4 tekrar deneysel çalışma yürütülmüştür (Montgomery, 2008).

Proses parametrelerinin etkisi, Sulfametoksazol antibiyotiğinin fotokatalitik bozunum verimliliği ile ilişkilendirilerek istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Fotokatalitik bozunum kütleli olarak oksitlenen SMX antibiyotiği miktarı ile ifade edilmiştir. Elde edilen ampirik model denkleminin tahmini sonuçları ile deneysel sonuçların uyumluluk seviyeleri ayrıca istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Modelin PPL fotoreaktörde farklı antibiyotiklerin bozunum oranlarını tahmin etmede geçerliliği Levofloksasin ve Sefaklor antibiyotikleri ile yürütülen deneysel çalışma sonuçları ile teyid edilmiştir.

3.7.2 Fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu modellenmesi: Temel proses parametrelerinin optimizasyonu ve deneysel tasarım

E. coli DSM-498 nin model bakteri olarak seçildiği faktöriyel deneysel çalışmalarda da önceki bölümde tarif edilen, antibiyotik giderimi için izlenen faktöriyel deneysel tasarıma benzer yaklaşım izlenmiştir. Fotokataliz prosesi ile ADB giderimi ve modelleme çalışmalarında UV

enerjisi uygulanan fotokatalizör kaplı yüzey alanı, başlangıç bakteri konsantrasyonu, pH koşulları, çözücü ortam iyon konsantrasyonu ve proses süresi parametrelerin proses verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Literatürde bu ve benzeri yaklaşımlarla bir çok ampirik ve mekanistik temelli model elde edilmiştir (Marugán ve ark. 2011; Alrousan ve ark. 2009). Marugan ve ark. (2015) çalışmasında fotokatalitik bakteri inaktivasyonu, TiO₂ kaplı tabakanın net ışınım absorpsiyonu, birbirini izleyen reaksiyonlar denklemi (hasar görmüş ve görmemiş bakteri hücrelerinin sayımına dayanan) vasıtasıyla modellenmiştir. İç yüzü kaplı silindirik fotoreaktör konfigürasyonundan elde edilen deneysel veri ile kinetik model valide edilmiştir, benzer yaklaşımlara literatürde rastlanmaktadır (Marugán ve ark. 2015; Vezzoli 2012).

Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen deneysel çalışmalardan önce reaktör hidrolik koşullarının ve proses işletme koşullarının etkisini en aza indirmek hedeflenmektedir. Böylece tekrar edilebilir deneysel sonuçlar sağlanabilecektir. Bu amaçla;

- Yalnızca UV-A enerjisinden kaynaklanan bakteri inaktivasyonu etkisinin gözlenmediği maksimum UV enerjisi koşulu belirlenmesi, YSF üzerinden sıvı akışı debisi optimize edilmesi, çözücü ortam inorganik iyon konsantrasyonu optimizasyonu (NaCl konsantrasyonu belirlenmesi) ve pH koşullarının optimizasyonu ön çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir.

Ön çalışmalarla belirlenen fotokataliz prosesi koşullarında, aynı ince-film kaplı yüzey ile üst üste yürütülen deneysel çalışmalarla, İF fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonunun sürekliliği ortaya konulmuştur. Ön çalışma ve temel deneysel çalışma sonuçları, ilgili başlıklar altında literatürde elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilerek tartışılmıştır.

3.7.2.1 pH etkisi

Bu çalışmaların temelinde, bakteri yaşam koşulları ve bakteri-fotokatalizör yüzey etkileşimi mekanizmasında belirleyici rolü olan çözücü ortam pH koşulunun optimizasyonu bulunmaktadır. pH koşulu, literatürde rapor edilen deneysel çalışma koşulları arasında çoğunlukla belirtilmemektedir. Oysa, bakteri hücrelerinin metabolik faaliyetleri ve fotokataliz vb. proses mekanizmasında, ve yüzey etkileşimlerinde ortamın pH özellikleri oldukça önemli bir role sahiptir. Bu amaçla, literatürde rapor edilen deneysel çalışma koşulları incelenmiş ve pH 5-9 aralığında, karanlık koşul, fotolitik ve fotokatalitik proses koşullarında *E.coli* bakteri inaktivasyonu seviyeleri deneysel olarak araştırılmıştır (Chong ve ark. 2011; Rincón & Pulgarin 2004).

3.7.2.2 NaCl konsantrasyonu etkisi

Çözücü ortam bileşenlerinin bakteri inaktivasyonu verimliliği üzerine etkileri incelendiğinde, çeşitli inorganik ve organik maddelerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu üzerindeki etkileri organik maddenin oksidasyonuna olan etkiden daha yüksektir. Hümik asit ve bikarbonat iyonlarının varlığı, metilen mavisi çözeltisi vb. hedef kimyasalın oksidasyonu üzerine çok fazla etki etmezken, *E.coli* bakterisinin inaktivasyon kinetiklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Fosfat iyonlarının bakteri inaktivasyonu verimliliğine etkisinin, çok düşük konsantrasyonlarda bile oldukça fark edilir seviyelerde olduğu farklı çalışmalarda belirtilmiştir. Fotokatalizör yüzeyinde oluşan inorganik tabakanın hedef kirletici ile yüzey etkileşimlerini minimuma indirdiği ve fotokatalitik etkinliğin bu nedenle inhibe olduğu bildirilmektedir. İnhibe edici etkinin bakteri inaktivasyon verimliliği sonuçlarında daha net gözlenmesi Li ve Logan (Li ve Logan, 2004) tarafından, artan iyonik kuvvetin bakteri hücrelerinin yüzeye adsorpsiyon özelliğini geliştirmesi mekanizması ile açıklanmaktadır. Bikarbonat ve fosfat varlığı sebebiyle negatif yüklü hale gelen katalizör yüzeyi ile bakteri hücre duvarının negatif yükü sebebiyle iki yüzey arasında itici kuvvetlerin oluştuğu rapor edilmiştir. Bu mekanizma sebebiyle azalan yüzey adsorpsiyonu, bakteri inaktivasyonu seviyesini de olumsuz etkilemektedir. Hidroksil radikali kaynaklı bakteri inaktivasyonunun bakteri-fotokatalizör arası etkileşim ile doğrudan ilişkili olduğu literatürde farklı deneysel çalışmalarla ifade edilmiştir (Li & Logan 2004; Marugán ve ark. 2015).

Farklı organik ve inorganik bileşenlerin, askıda sistem ve yüzeye sabitlenme prensibine göre işletilen fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonuna olan etkilerinin araştırıldığı çalışmada, bakteri hücreleri yüzeysel su ve distile su ortamlarına eklenerek çalışmalar yürütülmüştür. Distile su ve yüzeysel su ortamında *E.coli* bakterisinin yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör sistemi ile giderimini ele alan çalışma sonuçlarına göre, inorganik iyonların ve hümik asit varlığının fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimini olumsuz etkilemektedir (Ede ve ark. 2012). İnorganik iyonların proses mekanizması sonucu oluşan ROT ve özellikle seçiciliği düşük OH radikalleri için rekabetçi birer hedef olması sebebiyle, fotokataliz proses verimi azalmaktadır. Spesifik olarak NaCl varlığının fotokatalitik aktivite üzerinde inhibe edici etkisini ele alan literatür çalışmalarında göre de 8 gr/L konsantrasyonu, olumsuz etki gözlenen minimum değerlerin oldukça üzerindedir (Yang ve ark. 2015; Krivec ve ark. 2014; Li ve ark. 2011).

Bu nedenle deneysel çalışmalarda öncelikle farklı başlangıç NaCl konsantrasyonu değerlerinde karanlık koşul ve fotokataliz deneysel çalışmaları yürütülerek, inorganik iyon konsantrasyonunun bakteri yaşamsal faaliyetlerine ve fotokatalitik aktiviteye olan etkilerini ayrı ayrı ortaya koymak hedeflenmiştir. Öncelikle karanlık koşullarda sabit 10^5 CFU/mL ve farklı NaCl (%0.008-0.8 ağırlık/ağırlık) konsantrasyonunda, *E.coli* bakteri çözeltilisinin fotoreaktör boyunca sirkülasyonu sağlanmıştır. Karanlık koşullarda zamana karşı alınan numunelerde elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçları değerlendirilmiştir. Bu bulgular ışığında, deneysel çalışmalar için optimum NaCl konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.7.2.3 Debi etkisi

Fotokatalitik bakteri inaktivasyonunda etkin mekanizmanın, yüzeye adsorplanan bakteri hücreleri ve proses sırasında oluşan OH radikallerinin etkileşimi olduğu literatürde rapor edilmiştir. Yüzey-bakteri hücresi etkileşimi, bakteri türüne göre değişim gösterirken, yüzey hidrofilik/hidrofobik özellikleri de belirleyici olmaktadır. Bu alanda literatürdeki çalışma sonuçları değerlendirildiğinde, fotokatalizör yüzeyinden salınan reaktif oksijen türleri ile askıda veya yüzeye tutunmuş haldeki bakteri hücreleri arasında etkileşim belirleyici faktör olarak tanımlanmaktadır (Carbonaro ve ark. 2013; Dijkstra ve ark. 2002; TURCHI 1990; Liou & Chang 2012). Fotokatalizör ile bakteri hücreleri arasında etkileşimi doğrudan etkileyen sıvı akış hızının etkisi farklı debi koşullarında yürütülen çalışmalarla değerlendirilmiştir. Değişen debi değerleri aynı zamanda birim sıvı miktarının UV ışığına maruz kalma süresini belirlemektedir. Ortalama olarak 50-140 mL/dakika aralığında debi değerlerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçlarına göre, optimum işletme debisi tercihi yapılmıştır. Artan debi ile bakteri inaktivasyonu verimi artışının korelasyonu zayıf olduğundan, 80 mL/dakika debisinin optimum olduğuna karar verilmiştir.

3.7.2.4 Sınır UV- enerjisi belirlenmesi

Dezenfeksiyon prosesi ile bakteri inaktivasyonu çalışmaları ve mekanizmalar incelendiğinde, özellikle UV-A ve UV-C ışınlarının bakteri hücrelerinde tahribata sebep olduğu ve bakteri inaktivasyonu sağlayabildiği görülmektedir. Bu nedenle UV enerjisi temelli fotokatalitik deneysel çalışmalar öncesinde, yalnızca UV-A enerjisinden kaynaklanacak bakteri inaktivasyonunun minimize edilmesi gerekmektedir. Özet olarak, öncelikle bakteri inaktivasyonuna sebep olmayan en yüksek UV-A enerjisi koşullarını deneysel çalışmalarla belirlemek esas alınmıştır. Ön çalışmaların yürütüldüğü UV-A enerjisi değer aralığı, literatürde

baz alınan değerler (0.25-1.25 mW/cm²) ve elde edilen bulgular ile uyum içindedir (Ede ve ark. 2012; Li ve ark. 2011; Pal ve ark. 2007; Venieri ve ark. 2014b).

3.7.2.5 Fotokatalitik Bakteri İnaktivasyonu Tekrar Edilebilirliği

Temel proses işletme parametreleri için uygun olan değer aralıkları belirlendikten sonra bu optimum deneysel koşullarda ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu veriminin tekrar edilebilirliği deneysel olarak araştırılmıştır. Bu amaçla ince-film, optimum deneysel koşullarda ardışık fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmalarında kullanılmıştır. Her bir deney arasında yüzey sterilizasyonu prosedürü ve rejenerasyon prosedürü uygulanmıştır. Yalnızca 4. Tur bakteri inaktivasyonu öncesinde, yalnızca sterilizasyon prosedürü uygulanarak, rejenerasyon yapılmaması koşulunda oluşan verim kaybını değerlendirmek hedeflenmiştir. Tüm fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimi tekrar edilebilirliği deneyleri, 10⁵ CFU/mL *E.coli* bakteri konsantrasyonu koşulunda yürütülmüştür.

3.7.2.6 Faktöriyel Deneysel Tasarım

Deneysel çalışmalar 4 farklı proses parametresinin 2 şer seviyesinde gerçekleştirilmiştir, bunlar daha önce belirtildiği gibi;

Başlangıç bakteri konsantrasyonu: Başlangıç bakteri konsantrasyonu değeri için uygun aralık belirlenmesinde, ön deneysel çalışmalar ve literatürde rastlanan bulgular göz önünde bulundurulmuştur. Ortalama evsel atıksu arıtma tesisi ikincil arıtma çıkışı suyu kirlilik seviyeleri de hesaba katılarak 103 – 107 CFU/mL arasında değişen seviyelerde başlangıç bakteri konsantrasyon değerinde çalışılmasına karar verilmiştir (Chong ve ark. 2010; Chong ve ark. 2011; Sordo ve ark. 2010)

UV enerjisi uygulanan fotokatalizör kaplı yüzey alanı: Birim fotokataliz yüzeyine uygulanan enerjinin (mW/cm²) bakteri inaktivasyonu çalışmalarındaki önemi bir çok çalışmada belirtilmiştir. Fotokataliz prosesine göre daha basit SODIS uygulamalarında baz alınan ve proses veriminin doğrudan ilişkilendirildiği parametrelerin başında gelmektedir (Keane ve ark. 2014).

Fotokataliz proses süresi: Yapılan ön çalışmalarla anlamlı seviyede minimum inaktivasyonun ve tam inaktivasyonun sağlandığı toplam süre aralığı baz alınmıştır.

NaCl konsantrasyonu: Fotokatalitik bakteri inaktivasyonu alanında bir çok çalışmada, iyon konsantrasyonunun proses verimliliğine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, farklı NaCl konsantrasyonu koşulunda yürütülen ön deneysel çalışmalarla (karanlık koşul ve fotokliz,

fotokataliz deneyleri) bakteri yaşam koşulları ve fotokataliz proses verimliliği için uygun tuzluluk değer aralığına karar verilmiştir.

2ⁿ faktöriyel dizayn yaklaşımında, 2 seviyeden oluşan faktör etkilerinin lineer olarak kabul edilmesi üzerinde durulması gereken bir konudur. Burada 2ⁿ faktöriyel tasarımda, mevcut deneysel koşullar arasında belirlenen orta noktalarda deneysel çalışmaların tekrarlanması yaklaşımı öne çıkmaktadır. Böylece bağımsız hata payının belirlenebilmesi mümkün hale gelmektedir. Belirlenen orta değerler 2ⁿ dizaynındaki olası tahmini etki seviyelerinde bir değişikliğe neden olmayacaktır. Bu amaçla proses parametrelerinin(faktörlerin), yüksek ve düşük değerlerinin aritmetik ortalamaları baz alınarak belirlenen başlangıç deneysel koşulunda 4 tekrar deneysel çalışma yürütülmüştür. Proses parametrelerindeki değişim, model bakteri olarak seçilen *E.coli*-DSM498 bakterisinin inaktivasyon verimi ve elde edilen kinetikleri ile ilişkilendirilerek istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

3.7.3 Antibiyotik konsantrasyonunun fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyona etkisi

Çözücü ortamda antibiyotik konsantrasyonunun fotokatalitik *E.coli*-DSM498 inaktivasyonuna etkisini deneysel çalışmalarla belirlemek amacıyla farklı başlangıç SMX konsantrasyonu koşulunda çalışmalar yürütülmüştür. PPL fotoreaktörde, distile su çözücü ortamında pH: 5.5'te 0.1, 0.3, 1.2, 2 mg/L SMX antibiyotiği içeren koşullarda, 10⁵ CFU/mL *E.coli* DSM-498 bakterisinin fotokatalitik inaktivasyon verimliliği deneysel olarak araştırılmıştır. Literatürde diğer çözücü ortam bileşenleri gibi antibiyotikler de, fotokataliz prosesinin HO[•] radikali ile oksidasyon mekanizması için reketçi bir unsur olarak tanımlanmaktadır. Referans deneysel çalışmalar, aynı antibiyotik konsantrasyonunda karanlık ve fotoliz koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.7.4 Güneş enerjisi altında yürütülen bakteri inaktivasyonu

Bu çalışmalar, distile su ortamında 10⁵ CFU/mL *E.coli* DSM 498 konsantrasyonunda, pH:5.5 koşulunda yürütülmüştür. Çalışmaların yürütüldüğü güneş enerjisi koşullarını temsilen (12.00-16.30) 3 haftalık UV-A enerji seviyesi ölçümleri Çizelge 3.4' da sunulmaktadır. Güneş enerjisi koşulunda çalışmalar, öğleden sonra 12.00-17.00 saatleri arasında yürütülmüştür. Bu saatler arasında, güneş enerjisinin geliş açısına göre enerjiden optimum seviyede istifade edebilmek amacıyla PPL fotoreaktör yerel olarak yatayla 37⁰ açı ile konumlandırılmıştır (Spasiano ve ark. 2015). Deneysel çalışmalar ortalama olarak 2.08 mW/cm² UV-A enerjisi koşulunda yürütülmüştür. Ek olarak, Mn dopantlı ince-filmin güneş enerjisi altında bakteri inaktivasyonu potansiyeli değerlendirilmiştir.

Referans deneysel çalışmalar, karanlık, UV-A ve solar fotoliz koşullarına yürütülmüştür. Bakteri inaktivasyonu sonuçlarının C-W, Gecikmeli C-W, Hom ve modifiye HOM dezenfeksiyon model uyumlulukları ve kinetik katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 3.4. Güneş enerjisi altında çalışmaların yürütüldüğü döneme ait UV enerji seviyesi ölçümleri

Tarih	Saat	UV Enerjisi mW/cm ²			Konum
		UV-A (37 ⁰ açı)	UV-A *	UV-C	
21.07.2016	12.00-13.00	1.78	2.42	0.005-0.010	41° 10` 51.85`` K  27° 49` 03.50 `` D
	16.00-16.30	2.27	0.912		
22.07.2016	12.00-13.00	1.65	2.39		
	16.00-16.30	2.33	1.12		
25.07.2016	12.00-13.00	1.81	2.45		
	16.00-16.30	2.38	1.08		
26.07.2016	12.00-13.00	1.67	2.31		
	16.00-16.30	2.23	0.92		
27.07.2016	12.00-13.00	1.82	2.49		
	16.00-16.30	2.56	1.14		
28.07.2016	12.00-13.00	1.77	2.41		
	16.00-16.30	2.42	1.07		
29.07.2016	12.00-13.00	1.66	2.27		
	16.00-16.30	2.39	1.01		
01.08.2016	12.00-13.00	1.74	2.36		
	16.00-16.30	2.40	0.99		
02.08.2016	12.00-13.00	1.83	2.48		
	16.00-16.30	2.51	1.15		
03.08.2016	12.00-13.00	1.72	2.33		
	16.00-16.30	2.34	0.95		
04.08.2016	12.00-13.00	1.79	2.44		
	16.00-16.30	2.37	1.04		
05.08.2016	12.00-13.00	1.75	2.41		
	16.00-16.30	2.41	1.05		
UV-A * : Yatayla 0 ⁰ açı koşulunda ölçülen enerji seviyesi					

3.7.5 Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında yürütülen bakteri inaktivasyonu çalışmaları

İSKİ'ye bağlı Ambarlı Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan çıkış suyu numunelerinde *E.coli* DSM-498 bakteri kültürü ile yürütülen çalışmalar ile gerçek arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında proses etkinliği değerlendirilmiştir. İleri biyolojik arıtma çıkışı ve Ultrafiltrasyon prosesi çıkışından, mikrobiyolojik analizlerde kullanılacak numune alımında uyulması gereken standartlara uygun olarak alınan numuneler aynı gün içinde laboratuvara ulaştırılmış ve buzdolabında +4 °C koşulda muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanımları öncesinde otoklavda 20 dakika süre 120 °C'de sterilize edilmiştir. Sterilize edilip oda sıcaklığına kadar soğutulan arıtılmış evsel atıksu numunelerine *E.coli* DSM-498 bakteri kültürü aşılması yapılmıştır. Başlangıç bakteri konsantrasyonu belirlenirken, daha önceki bölümlerde ifade edildiği Mc-Farland standartlarından ve spektrofotometrik ölçüm sonuçlarından yararlanılmıştır. Hedef bakteri konsantrasyonuna seri seyreltmeler ile ulaşılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

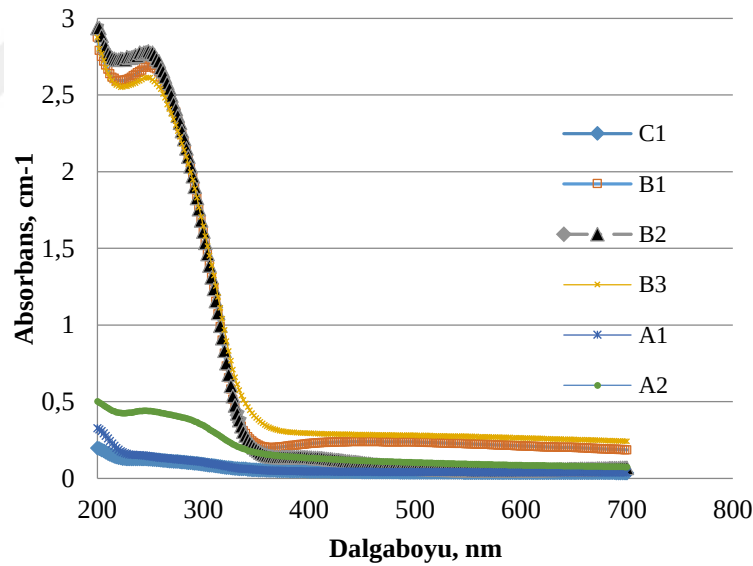
4.1 Farklı Sol Jel Yöntemleri ile Elde Edilen İnce-Filmlerin Karşılaştırılması

4.1.1 Karakterizasyon sonuçları

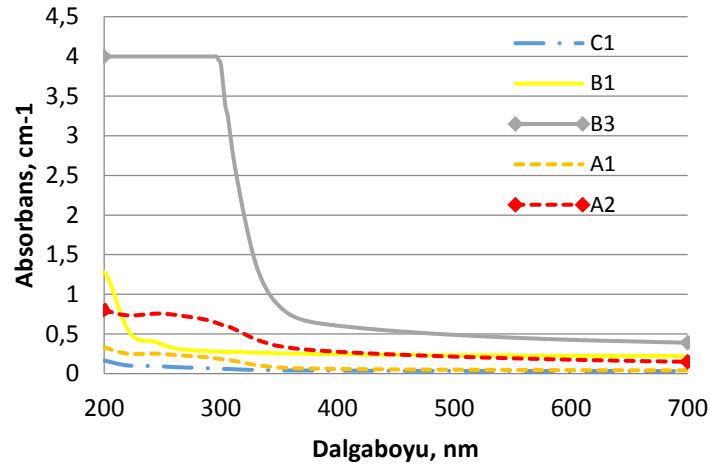
Farklı sol-jel üretim prosedürleri izlenerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen TiO_2 ince-filmleri, karanlık ve UV ışığı altında hidrofilik/hidrofobik yüzey özelliklerinin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yüzey temas açısı ölçümlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca elde edilen ince-filmlerin homojenliği ve kaplama kalitesini ifade etmek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır.

FTIR analizleri ile ince-film yapısındaki Ti grupları, OH molekülleri vb. oksidasyon potansiyeli olan bileşenler ifade edilmiştir. Ayrıca farklı koşullarda üretilen ince-filmlerin UV spektrofotometrede yapılan UV absorbans ölçümleri ile yüzey özellikleri sebebiyle absorpladıkları UV dalgaboyu aralığı belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. XRD ve Raman spektroskopisi analizleri ile optimum ince-film yüzeylerinde kristal faz oluşumu ve dağılımı belirlenmiştir.

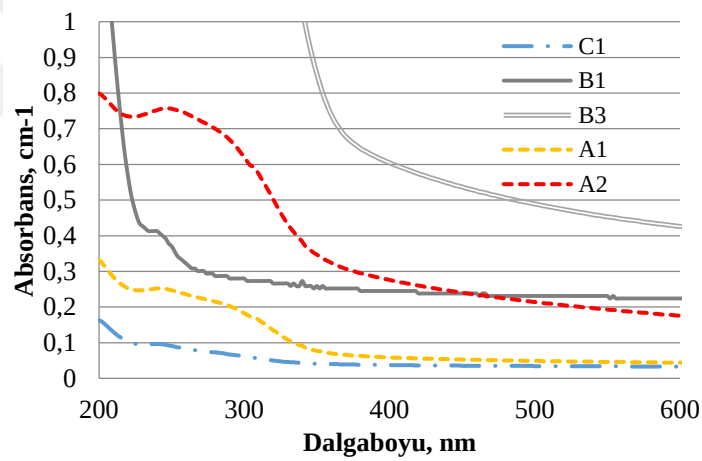
4.1.1.1 İnce-film UV absorbans değerleri



Şekil 4.1. Tek kat ince-film kaplı quartz yüzeylere ait spektrofotometrik analiz sonuçları, A1: A solu, A2: A solu + PEG + TiO_2 , B1: B solü, B2: B solü + PEG, B3: B solü + PEG + TiO_2 , C1: B solü – hidroliz olmayan koşul



Şekil 4.2. Üç kat ince-film kaplı quartz yüzeylere ait spektrofotometrik analiz sonuçları, A1: A solu, A2: A solu + PEG + TiO₂, B1: B solü, B3: B solü + PEG + TiO₂, C1: B solü – hidroliz olmayan koşul



Şekil 4.3. Üç kat ince-film kaplı quartz yüzeylere ait spektrofotometrik analiz sonuçları – 0-1 Abs değerleri aralığı. A1: A solu, A2: A solu + PEG + TiO₂, B1: B solü, B3: B solü + PEG + TiO₂, C1: B solü – hidroliz olmayan koşul

Farklı ince-film yüzeylerinden elde edilen sonuçlara göre, B1-B3 ve A1-A2 sollarından elde edilen ince-filmelerin geniş bir dalga boyu aralığında yüksek absorban özelliği gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.1-4.2-4.3). Bu değerlerin özellikle B solüne PEG ve toz TiO₂ ilave edilen B3 solünden elde edilen ince filmlerde en üst seviyeye çıktığı sonucuna varılmaktadır. Bu durum, ilgili ince-film yüzeyinde gerçekleşecek fotokatalitik aktivite için gerekli birim UV enerjisinin azalacağı veya UV enerjisinden yüksek verimle yararlanılacağı şeklinde değerlendirilebilir. Bu sonuçları desteklemek için ince-film fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi gereklidir. Ayrıca optimum ince-filmin belirlenebilmesi amacıyla, yüzeye bağlı

kimyasal gruplar, film kaplama homojenitesi ve stabilitesinin değerlendirildiği FTIR ve SEM analiz sonuçlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

4.1.1.2 Ağırlıksal yüzey kaplama ölçümleri

Elde edilen ince-filmler kaplama öncesi ve sonrasında (kalsinasyon tamamlanıp tamamen soğuduktan sonra) tartılarak, ağırlıkları B1,B3 ve A1, A3 ince-filmleri için ortalama (her bir ince-film için 3 adet örneğin ölçümlerinin aritmetik ortalaması baz alınmıştır) 0,9 – 1,9 – 1,15 – 1,35 mg olarak belirlenmiştir. Bu tartım sırasında, ince-film yüzeyinde herhangi bir solvent vb. kalıntı olmadığı ve yalnızca yüzeye uygulanmak istenen TiO₂ tabakasının tartımının yapıldığı kabul edilmiştir. Böylece sırasıyla 0,064 – 0,135 – 0,082 – 0,096 mg/cm² birim alana kaplama ortalaması yakalanmıştır. Elde edilen sonuçlar, literatürde rapor edilen 0,09 mg/cm² değeri ile uyumludur (Andronic ve ark. 2013).

4.1.1.3 Yüzey temas açısı ölçümleri ve yüzey enerjisi analizleri

Çizelge 4.1. Yüzey Temas Açısı Ölçümleri ve Yüzey Enerjisi analizi sonuçları

Sol-jel	Yüzey Temas Açısı				Yüzey Enerjileri (mj/cm ²)	
	UV kapalı		UV açık		UV kapalı	UV açık
	T=0	ortalama	T=0	Ortalama		
C1-1 kat	73	65,9	74,8	66,7	41,2	40,9
B1-1 kat	<u>81,3</u>	<u>75,8</u>	<u>81,1</u>	<u>70,7</u>	37,6	39,5
B2-1 kat	40,4	36,7	65,9	62,9	51,8	42,3
B3*1 kat	<u>63,8</u>	<u>59,1</u>	<u>77,9</u>	<u>71,5</u>	43,7	39,2
A1-1 kat	74,6	69,1	71,1	60,3	40,1	43,2
A2 – 1 kat	68,2	64,8	60,7	49,4	41,6	47,2
C1- 3 kat	78,8	74,7	75	68,4	38	40,3
B1- 3 kat	<u>54,7</u>	<u>51</u>	<u>40,3</u>	<u>36,8</u>	46,6	51,8
B3- 3 kat	<u>32,9</u>	<u>30,3</u>	<u>47,9</u>	<u>42,7</u>	54,1	49,6
A1- 3 kat	72,1	67,4	76,2	70,9	40,7	39,4
A2- 3 kat	57,7	53,5	83,5	76,9	45,7	37,2
C1-48 saat -3 kat	72,3	64,7	62,6	53,5	41,7	45,7

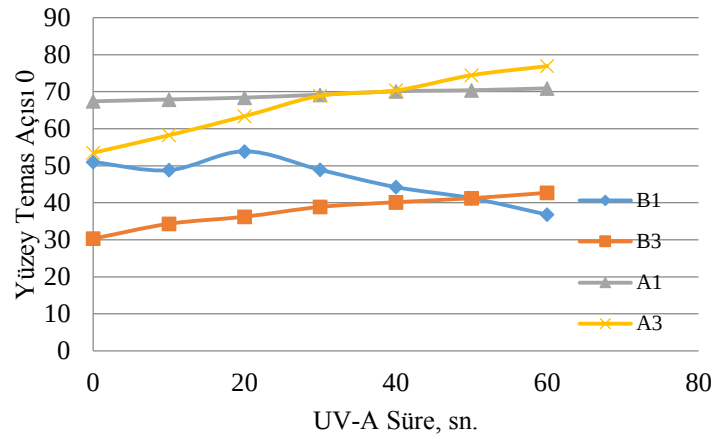
A1: A solu, A3: A solu + PEG + TiO₂, B1: B solü, B2: B solü + PEG, B3: B solü + PEG + TiO₂, C1- B solü – hidroliz olmayan koşul



Şekil 4.4. Yüzey Temas açısı ölçümü sırasında cihazdan alınan örnek görüntü

Çizelge 4.1’ de sunulan ince-film yüzey temas açısı ölçüm sonuçlarında görülmektedir ki, hidroliz işlemi uygulanan koşullarda üretilen B1-B3 solü temelli ince-filmler, asetik asit ilavesi yapılan A solü ve hidroliz işlemi yapılmayan C solünden üretilen ince-filmlere göre, UV ışığı altında hidrofilik özelliği artan özellik göstermektedir. Su içerisinde çözünmüş formda olan ve katı yüzeylere tutunmayan polar yapıdaki antibiyotiklerin polar yapıdaki su matrisi içinde kalma eğilimi göz önünde bulundurulduğunda, UV ışığı altında hidrofilik özelliği artan ince-filmlerin kullanıldığı koşullarda, antibiyotik gideriminde yüksek fotokatalitik verimler alınması beklenmektedir. Bu sonuçlar ışığında, fotokataliz ile antibiyotik giderimi çalışmalarında kullanılmak üzere üretilcek ince-filmlerin, B solü prosedürüne göre üretilmesi uygun bulunmuştur (Şekil 4.5).

B1 filminin UV ışığı altında hidrofilik özelliği artmaktadır. B3 İF ise hidrofilik özelliktedir ve UV ışığı altında zamanla bu özelliğin azaldığı görülmektedir.

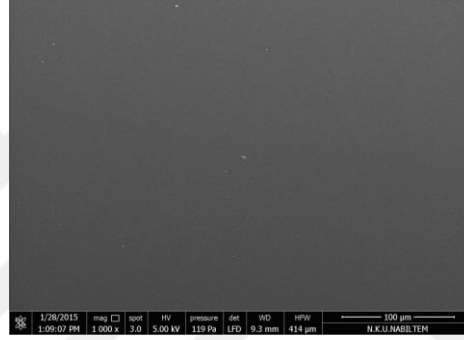


Şekil 4.5. Temel A ve B solleri ile PEG+TiO₂ katkılı ince-filmlerin UV-A ışığı altında yüzey temas açısındaki değişimler

B solünün temel yapısına PEG ilavesi ve toz TiO_2 ilave edilen koşullarda üretilen B3 ince-film yüzeyi, TiO_2 partikülleri ile nispeten daha gözenekli ve değişen yüzey pürüzlülük özelliklerine sahip hale gelmiştir. Fotokatalizör özelliklerindeki bu değişim hedef kirletici giderim verimi üzerinde etkili olabilecek modifikasyonlar arasında tanımlanmaktadır (Rtimi ve ark. 2015; Wen ve ark. 2013). Bakteri ve fotokatalizör yüzeyinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri bakteri inaktivasyon sonuçları ile birlikte sonraki bölümlerde değerlendirilmektedir.

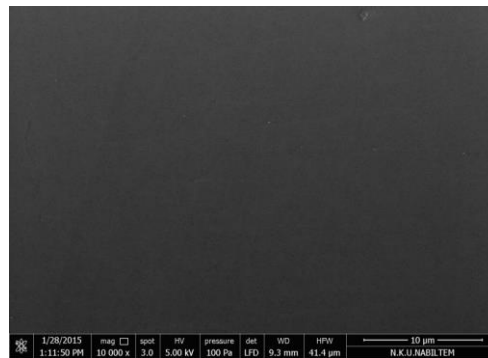
4.1.1.4 SEM analizi sonuçları

SEM analizi sonuçlarını daha sağlıklı değerlendirebilmek amacıyla analizlere, ince-filmi üzerine uyguladığımız quartz cam malzemenin analizlerinden başlayarak, yüzeydeki olası değişimler bu sonuçlar referans alınarak değerlendirilmiştir.

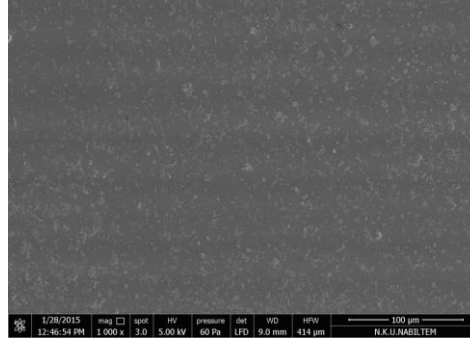


Şekil 4.6. Quartz cama ait SEM analizi görüntüleri – 1000 x

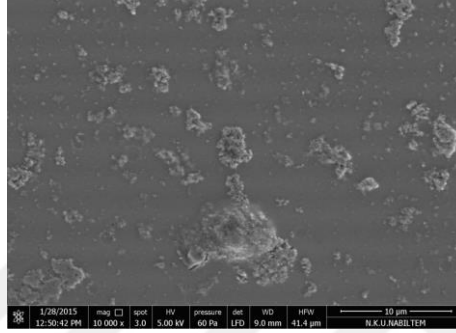
1000 kat büyütme sonucu alınan görüntülerde, ultra-ses cihazında yüzey temizliği yapılan ve 105°C 'de kurutulan quartz camın yüzeyinde herhangi bir deformasyon olmadığı görülmektedir (Şekil 4.6). Şekil 4.7'de ise 10000 kat büyütme sonucu farkedilebilir herhangi bir fiziksel deformasyona rastlanmamaktadır.



Şekil 4.7. Quartz cama ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x

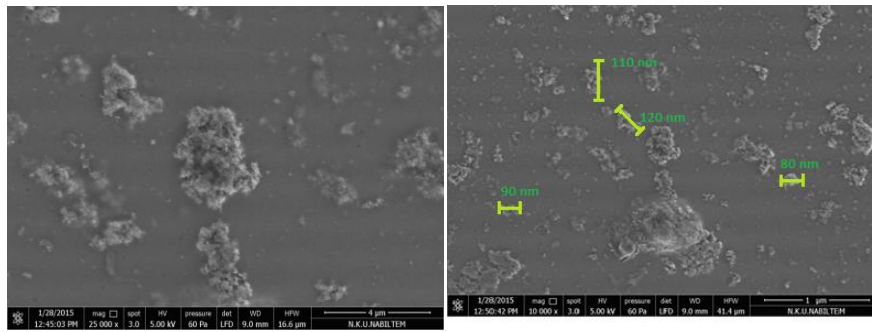


Şekil 4.8. B3 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 1000 x (Toz TiO_2 ilaveli sol)



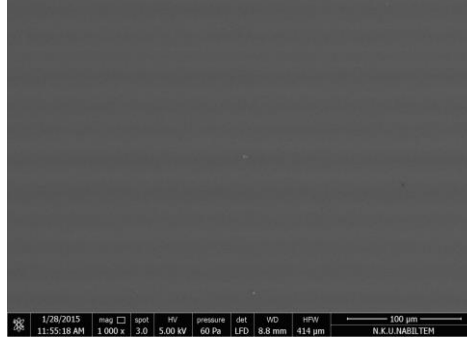
Şekil 4.9. B3 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x (Toz TiO_2 ilaveli sol)

B3 solünden elde edilen ince-film yapısında rastlanan yapılar yüzeye bağlı ve film yapısına katılmış partiküllerdir (Şekil 4.8-4.9) Toz olarak ilave edilen TiO_2 partiküllerinin film yapısında sabitlendiği görülmektedir. TiO_2 'nin sol yapısında ilave edilme hızı/dozu ve bu sıradaki karıştırma koşullarına bağlı olarak partiküllerin belirli noktalarda aglomerasyonu gözlenmiştir.

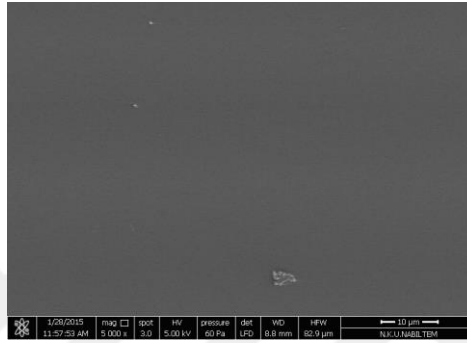


Şekil 4.10. B3 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 25000-10000 x (Toz TiO_2 ilaveli sol)

Yukarıda görülen (Şekil 4.10) 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüsünde, bir araya toplanmış TiO_2 partiküllerinden çok daha fazlasının film yapısına karışmış küçük boyutlarda olduğu görülmektedir. Bir araya toplanmış yapıların 50-200 nm arasında dağıldığı görülmektedir (Calderon-Moreno ve ark. 2014; Carbonaro ve ark. 2013).

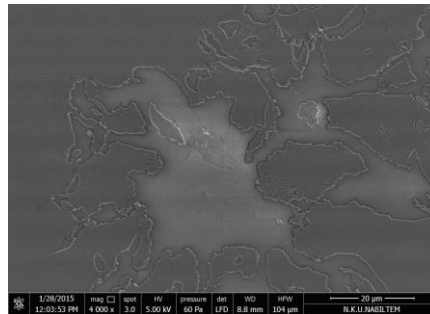


Şekil 4.11. B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 2000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)



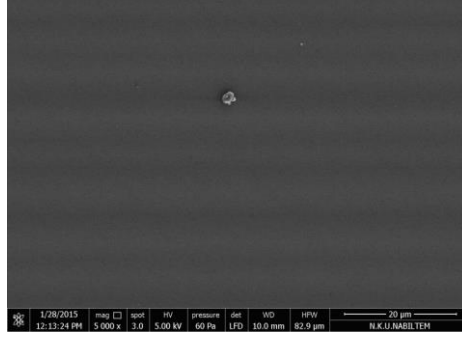
Şekil 4.12 B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 5000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)

Şekil 4.10’ da görüldüğü gibi 3 kat ince-film kaplı yüzeyin referans quartz cama benzer homojenlikte bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



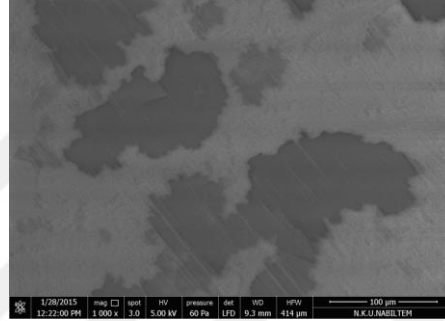
Şekil 4.13. B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 4000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)

Şekil 4.13’ te ince-film yüzeyinde 4000 kat büyütülmüş görüntüde, kaplamada oluşan minor deformasyon örneklerinden biri izlenebilmektedir.



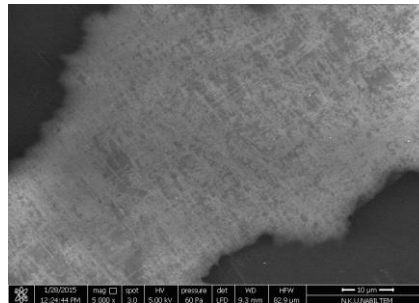
Şekil 4.14. B1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 10000 x (Hidroliz gerçekleştirilen, temel B solü)

5000 kat büyütülmüş görüntüde yüzey genelinde homojen ince-film kaplaması olduğu ve yapısal bozuklukların minör seviyelerde olduğu görülmektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.15. A1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 1000 x (Asetik asit ilaveli)

Şekil 4.15’ te A1 solünden elde edilen ince-film yüzeyinde kaplanan 3 katın birbiri üzerine tamamen tutunmadığına işaret eden kaplı-kaplanmamış alanlar görülmektedir. Ayrıca daldırma-kaplama işleminin yapıldığı yönde gözlemlenen yüzeysel çizik ve yırtıklar, sol-jelin cam yüzeylere uygulanmasında 2. veya 3. katlar kaplanırken bir önceki film katmanına zarar verdiğine işaret etmektedir (Şekil 4.15-4.17).



Şekil 4.16. A1 solünden elde edilen 3 kat ince-filme ait SEM analizi görüntüleri – 5000 x (Asetik asit ilaveli)

Çizelge 4.2. Üretilen ince-filmlerin EDX Yüzey Kimyasal Analiz sonuçları, elementlerin yüzdesel dağılımı.

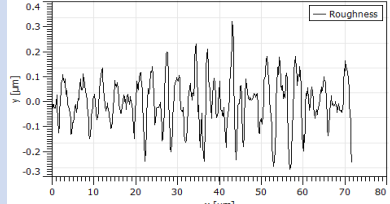
EDX Haritalama sonuçlarına göre, % Elemental dağılım						
	%Ti	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si
B1 TF	8,14	17,82	5,36	2,07	1,25	65,36
B3- %1Mn@TF	8,56	18,98	5,46	2,15	1,34	63,51
B3%1Cu@TF	6,77	18,76	5,52	2,08	1,28	65,69
B3 TF	%7,54	14,09	4,96	1,96	1,46	69,99

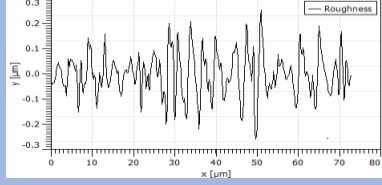
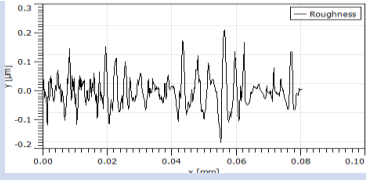
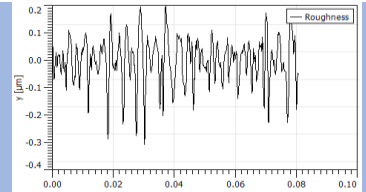
Elde edilen ince-filmlerdeki Ti yüzdesel oranlarında farklılık görülmektedir. Bakır dopant ilavesi ile hazırlanan sol-jel yapısında bakır-titanyum partiküllerinin birlikte çökme eğiliminde olmaları sebebiyle ince-film yüzeyine kaplanan miktarlar göreceli olarak daha düşük seviyelerdedir (Brinker ve Scherer, 2013).

4.1.1.5 AFM Analizi Sonuçları

AFM analizleri yalnızca optimum fotokatalitik aktivitenin elde edildiği ince-film (B3) ve Cu-Mn dopant katkılı ince-filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Literatürde birçok çalışmada, fotokatalitik yüzey aktivitesi, fotokatalizör etkin ömrü, bakteri inaktivasyon potansiyelleri AFM analizleri ve yüzey morfolojik özellikleri dikkate alınarak değerlendirilmektedir. Bu yaklaşımlarla paralel olarak, özellikle yüzey aktivitesi ve bakteri inaktivasyonu potansiyeli belirlenirken hedef kirletici-fotokatalizör yüzey etkileşimleri YSF yüzey özellikleri de hesaba katılarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla Çizelge 4.3’ te R_a , R_{skew} , R_{kurt} gibi yüzey nanotopografyasına ilişkin parametreler hesaplanmıştır (Ivanova ve ark. 2011; Singh ve ark. 2011).

Çizelge 4.3. İnce-film kaplamaların AFM analizi sonuçları üzerinden nanotopografik karakterizasyonu (Gwydion yazılımı ile hesaplanmış değerler)

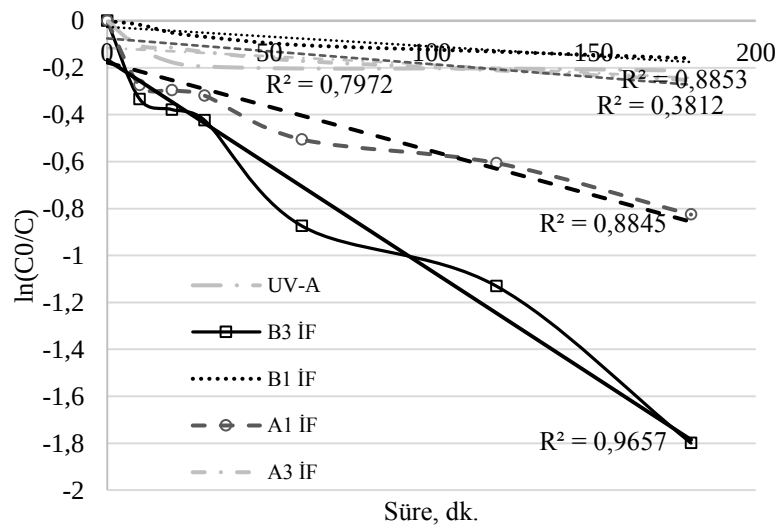
AFM analizi sonuçları				
	R_a nm	R_{skew} nm	R_{kurt} nm	Pürüzlülük dağılımı
B1 ince film	0.78 ± 0.02	4.19 ± 0.04	0.23 ± 0.03	

B3 ince- film	0.66 ± 0.03	4.44 ± 0.04	0.36 ± 0.04	
B3- %1 Mn dopant	0.42 ± 0.03	3.13 ± 0.05	0.30 ± 0.04	
B3- %1 Cu dopant	0.59 ± 0.02	3.25 ± 0.03	0.60 ± 0.05	
Ra: Ortalama pürüzlülük Rskw: Eğrilik katsayısı Rkurt: Basıklık katsayısı				

İnce-filmlere ait yüzey nanotopografyasına ilişkin özellikler değerlendirildiğinde, ortalama pürüzlülük değerlerinin 1%Mn@B3 ince-filminde referans B3 koşuluna göre ciddi oranda azaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür bulguları ile uyumludur (Ivanova ve ark. 2011; Carbonaro ve ark. 2013).

4.1.2. İnce-film fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi

B1-B3 ve A1-A3 ince-filmlerinin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmek üzere yürütülen çalışmalara ait sonuçlar Şekil 4.19 'da görülmektedir.



Şekil 4.19. Farklı ince-filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması, zamana karşı metilen-mavisi molar konsantrasyonundaki azalma

Elde edilen fotokatalitik aktivite sonuçlarından görülmektedir ki, B3 ince-filmi B1, A1-A3 ince-filmlerine göre oldukça yüksek etkinliğe sahiptir.

Çizelge 4.4. Farklı koşullarda ve farklı ince-filmler ile metilen mavisi renk giderimi kinetikleri

Koşul	K_{app} (dak ⁻¹)	Quantum verimi
Yalnızca O ₂ boş cam	0,00251	4,9 E ⁻⁶
UV+O ₂ boş cam	0,00288	1,35E ⁻⁰⁵
B3 İF + O ₂	0,01314	11,24 E ⁻⁰⁵
B1 İF + O ₂	0,002349	3,67E ⁻⁰⁶
A1 İF + O ₂	0,00651	2,92E ⁻⁰⁵
A3 İF + O ₂	0,00405	1,186E ⁻⁰⁵
Yalnızca UV	0,00172	2,35E ⁻⁰⁶
B3 İF	0,0121	9,69E ⁻⁰⁵
B1 İF	0,00268	5,23E ⁻⁰⁶

Literatürde rastlanan çalışmalarda özellikle, sol-jel temelli toz TiO₂ ile Degussa P25 tozlarının birlikte kullanımıyla üretilen filmlerde fotokatalitik verimliliğin, yalnızca Degussas P25 ile elde edilenden düşük olduğu belirtilmiştir. Bu iki tozun farklı oranlarda karışımına PEG ilave edilen koşulda elde edilen ince-filmin sağladığı morfolojik özellikler incelendiğinde, yüzey pürüzlülüğünü arttığı ve UV ışığı altında hidrofilik özelliği azalma eğiliminde olan ince-filmler üretildiği rapor edilmiştir.

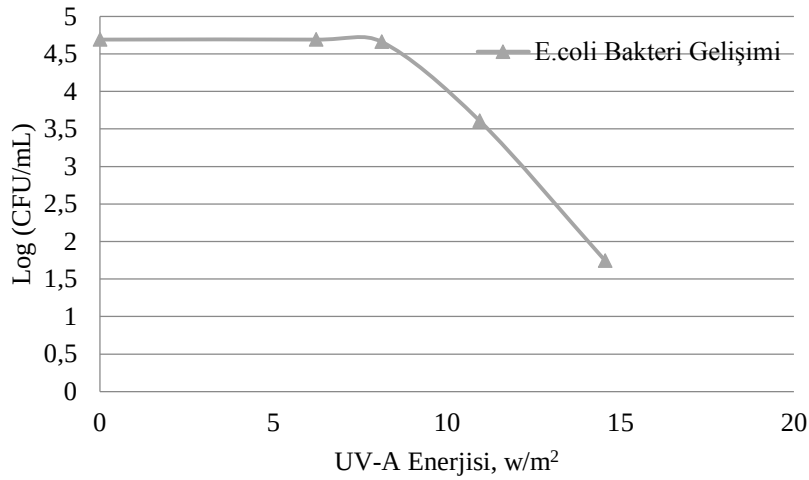
Bu çalışmada, metilen mavisi çözeltisi ile yürütülen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarında PEG+TiO₂ ilaveli sol-jel temelli ince-filmlerde daha yüksek verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Malato ve ark. (2010) PEG ilavesi ile fotokatalitik mikrokirletici bozunumunda sağladığı gelişme ile uyum içindedir (Miranda-García ve ark. 2010).

UV-A ışınımı altında, ince-film yüzeyinde gözlenen hidrofobik-hidrofilik dönüşüm, ortalama pürüzlülük özellikleri ve ince-film yapısındaki TiO₂ kristal faz çeşitliliği (anataz-rutil), B3 ince-filmlerinin sağladığı gelişmiş fotokatalitik aktivite üzerinde belirleyici role sahiptir. Kristal faz özellikleri ve dağılımına ilişkin sonuçlar “4.1.5 Optimum İnce-film karakterizasyonu” başlığı altında A3-B3 ince-film karşılaştırıldığı Şekil 4.27’de ifade edilmektedir. A3 ince-filmi kristal yapısı baskın olarak anataz fazdan oluşmaktadır. TiO₂ fotokatalizörünün, fotokatalitik aktivitesi değerlendirilirken, kristal faz özellikleri ve dağılımı her zaman üzerinde durulan konulardandır. Ve bir kısım çalışma anataz fazın yüzdesel dağılımı ile orantılı bir fotokatalitik aktivite artışını rapor etmekte iken, son 10 yılda bulguların çoğunluğu anataz-rutil-brookite faz arası

dağılımdaki çeşitliliğin fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı yönündedir (Behnajady ve ark. 2011; Fisher ve ark. 2013; Reyes-Coronado ve ark. 2008).

4.1.3 İnce-film fotokatalitik bakteri inaktivasyonu potansiyellerinin belirlenmesi

Ön çalışmalarla, fotoliz ile (UV-A) bakteri inaktivasyonu gözlenmeyen maksimum UV enerjisi seviyesi belirlenmiştir. Bu amaçla farklı UV-A enerjisi koşulları altında 120 dakika boyunca bakteri inaktivasyonu çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre, UV-A enerjisi olarak 0.812 mW/cm² seçilmiş ve bakteri inaktivasyon deneyleri, ayrıca metilen-mavisi ile fotokatalitik aktivite belirlenmesi deneyleri de bu UV enerjisi seviyelerinde yürütülmüştür (Şekil 4.20).

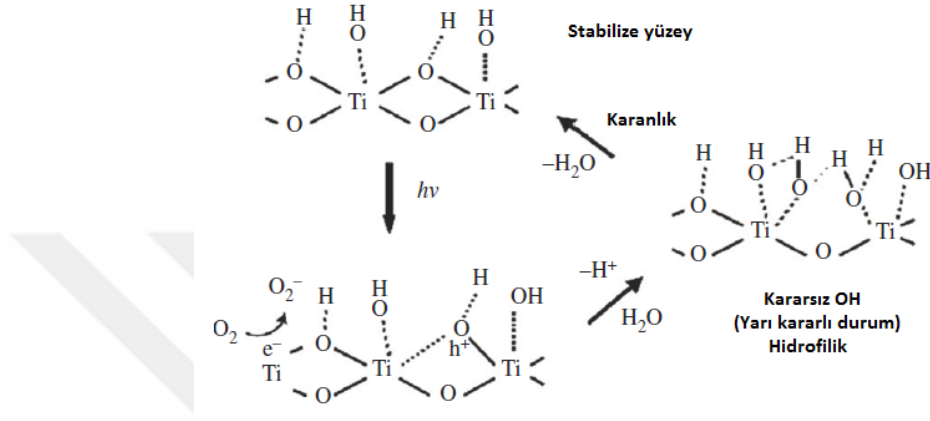


Şekil 4.20. Farklı enerji seviyelerinde UV-A uygulaması sonucu bakteri gelişiminin değişimi-120 dakika bakteri inaktivasyonu sonuçları

Fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmalarında öncelikle B3 ve B1 filmlerinin aktiviteleri belirlenmiştir. Yüzey karakterizasyon çalışmaları neticesinde, PEG+TiO₂ ilaveli B3 filminin B1 filmine göre farklı yüzey özelliklerine sahip olduğu hidrofilik/hidrofobik dönüşüm davranışı ve SEM, XRD analizi sonuçları ile ifade edilmektedir. Bakteri-yüzey etkileşimi seviyesinin, fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimliliği üzerinde belirleyici bir role sahip olduğu, benzer şekilde bir çok literatür çalışması sonucunda rapor edilmiştir. Bakteri hücrelerinin ince-film vb. Yüzeylere tutunma eğilimlerinin yüzey morfolojik özellikleri ve hidrofilik/hidrofobik özellikleri ile yakından ilişkili olduğu literatürde belirtilmiştir. *Escherichia coli* bakterisinin hidrofilik yüzeylere tutunma eğiliminde olduğu öte yandan hidrofobik bakterilerin daha çok hidrofobik yüzeylere tutunma eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Gumy ve ark. 2006; Sadowski ve ark. 2015). Öte yandan çalışılan pH koşullarında izoelektrik noktası altında (+) yüklü olan

TiO₂ kaplı yüzeyin, (-) yüklü *E.coli* ve *E.faecalis* bakteri hücreleri arasında elektrostatik çekim kuvvetleri belirleyici role sahiptir. Gram(+) bakteriler aynı zamanda hidrofobik özellikleri ile de bilinmektedir (Li ve Logan, 2004).

Foton etkisiyle oluşan yüzey boşluk yapılarının (h⁺) yüzeyin hidrofilik dönüşümünü sağladığı rapor edilmiştir ve Şekil 4.21’ de TiOH’ in yarı kararlı durumu ve UV etkisiyle hidrofobik/hidrofilik dönüşüm ifade edilmektedir (Rtimi ve ark. 2015).



Şekil 4.21. Foton etkisiyle oluşan yüzey boşluk yapılarının (h⁺) yüzeyin hidrofilik dönüşümü mekanizması

Literatürde ayrıca yüzey nanotopografik özelliklerinin bakteri hücrelerinin yüzeylere tutunmasında büyük öneme sahip oldukları belirtilmiştir (Carbonaro ve ark. 2013; Li & Logan 2004; Yeung ve ark. 2003). *P.aeruginosa* ve *Saureus* türleri için yüzey pürüzlülüğü arttıkça artan hidrofobik özellik sebebiyle yüzeye tutunma eğiliminin azaldığı sonuçlar rapor edilmiştir.

Fotokataliz proses verimliliğine etki eden, fotokatalizör ve hedef kirleticinin özelliklerinden kaynaklanan faktörler ele alındığında, yüzey yükü etkileşimleri ve yüzeyler arası çekim kuvvetlerinin doğrudan hol oksidasyonu mekanizması açısından yüksek öneme sahip olduğu literatürde bir çok çalışma sonucu ile desteklenmektedir (Faure ve ark. 2011; Ahmad ve ark. 2015; Gummy ve ark. 2006; Sadowski ve ark. 2015; Krýsa ve ark. 2011). Böylece, ince-film fotokataliz uygulamalarında hedef kirleticinin (antibiyotik, antibiyotiklere dirençli bakteri türü vb.) yüzey yükü özelliklerine uygun yüzeysel morfolojik ve kimyasal özelliklere sahip ince-film kullanımının önemli olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu ve benzeri yorumlara, etkin dezenfeksiyon seviyeleri sağlamak için bakteri-incefilm yüzey etkileşim etkisini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır (Gummy ve ark. 2006).

Paeruginosa türü için titanyum kaplı yüzeylere tutunma özelliğinin 0,5 nm ve altındaki değerler için geçerli olduğu ile ilgili çalışma sonuçları mevcuttur. Yüzey porozitesi 0,50 nm den 0,18’e

düşerken yüzeye tutunan bakteri sayısı en az iki kat artış göstermiştir. Farklı bakteri türleri arasındaki çeşitli yüzeylere tutunma eğilimleri arasındaki fark bakteri morfolojisiyle ve yakından ilişkili dış membran yapısının rijitliği ve esneklik özelliklerine bağlıdır (Ivanova ve ark. 2011; Pelgrift & Friedman 2013). Diaz ve ark. (2007) elde ettiği sonuçlara göre, *E.coli* bakteri hücrelerinin 1,3 µm genişliğinde ve 120 nm derinliğinde mikro gözeneklere sahip yüzeylere tutunma eğilimlerinin çok yüksek olduğu belirtilmiştir (Díaz ve ark. 2007).

B3 ve B1 filmleri arasında gözlenen bakteri inaktivasyonu farklılığı nanotopografik farklılık ve B1 yüzeyinin nispeten yüksek hidrofilik özelliği ile açıklanabilir. Azalan ortalama yüzey pürüzlülüğü ve azalan ortalama gözenek boyutu ile artan ortalama gözenek sayısı, ince-film yüzeyi ile *E.coli* bakterisi etkileşimini arttırmıştır. Diğer yandan, B3 filminin fotokatalitik aktivitesi B1 ince-filmine göre yüksek bulunmuştur. Bu durumda, ilerleyen çalışmalarda hedef kirlenici olarak antibiyotikler ve farklı bakteri türlerinin giderimi hedefleneceği göz önünde bulundurularak, fotokatalitik aktivitesi ve bakteri inaktivasyonu potansiyeli sebebiyle PEG+TiO₂ ilaveli B3 ince-filmi kullanımının optimum seçim olacağı sonucuna varılmıştır.

Fotokataliz proses ile dezenfeksiyon prosesi mekanizmasına göre, mikroorganizma dış hücre duvarı kuvvetli oksitleyicilerin ilk hedefi olmaktadır (hidroksil radikalleri) Bu sırada potasyum iyonlarından (K) oluşan hücre içi sıvısı hücre duvarından dışarı akmaktadır. Ve gözlenen bakteri hücre sayısında hızlı bir azalma söz konusudur (J. Byrne ve ark. 2015; Ahmad ve ark. 2015; Shirafuji ve ark. 2010). Literatürde oksitleyici türlerin, bakteri hücresi üzerindeki etkisi anlık olmaktan çok kümülatif bir etki olarak tanımlanmıştır (Marugán ve ark. 2008; Chong ve ark. 2010). Birçok fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmasında, bakteri inaktivasyonunun log-lineer faza geçmesi öncesinde değişen sürelerde durağan inaktivasyon fazı gözlemlendiği rapor edilmiştir (Dalrymple ve ark. 2010; Chong ve ark. 2010; Chong ve ark. 2011).

Literatürde parabolik ışık konsantre (PTC) etme prensibine göre çalışan ve merdiven modeli (üst kısmı atmosfere açık, güneş ışığına dönük düz yüzeylerde sabitlenmiş fotokatalizör uygulaması) fotokatalitik reaktör konfigürasyonlarında sürekli akış bakteri giderimi çalışmaları neticesinde, güneş ışığı koşullarında ortalama 700 w/m² ışık enerjisi altında 10⁶ CFU/mL başlangıç *E.coli* konsantrasyonunun ilk 20 dakikada PTC ve ST reaktör konfigürasyonları için sırasıyla %28 ve %75 oranında azaldıkları belirtilmiştir (Ahmad ve ark. 2015).

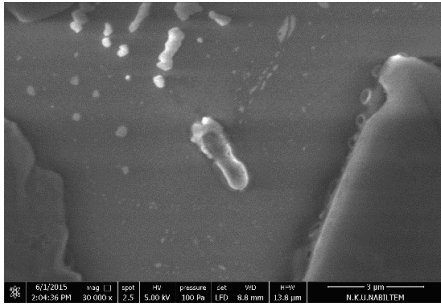
Bu çalışmada, birim sürede ve UV enerjisinde elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçları literatürde rastlanan sonuçlarla uyum içindedir. Elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçları, proses mekanizması sonucu oluşan HO• radikali etkisi ve yüzey etkileşimi mekanizmasından kaynaklı doğrudan hole oksidasyonuna bağlı oksidatif koşullardan kaynaklı bakteri hücresi tahribatı olarak tanımlanmıştır.

4.1.3.1 Bakteri inaktivasyonu sonrası ince-film yüzey görüntüleme sonuçları

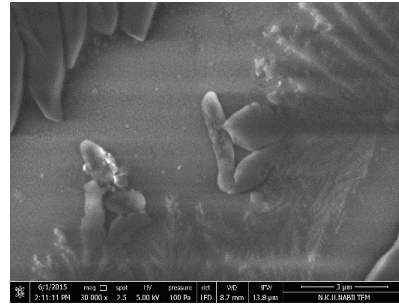
UV enerjisi altında bakteri inaktivasyonu çalışmalarında kullanılan boş cam ve ince-film kaplı filmlerde SEM görüntüleme analizi ve EDAX analizi sonuçları Çizelge 4.5 ve Şekil 4.22' de ifade edilmektedir. Fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sonucu *E.coli* bakteri hücre yapısı tahribatı Şekil 4.22' de görülmektedir. Fotokataliz prosesi mekanizması sonucu ROT ile bakteri hücrelerinin etkileşimi sonucu hücre yapısında oluşan bozunum, hücre çevresinde görülen kılcal yapılar ile ifade edilmektedir.

Literatürde bir çok kaynakta belirtilen bakteri hücre duvarının yüksek oksidasyon koşulları sebebiyle işlevini kaybetmesi ve gördüğü zarar sebebiyle hücre içi sıvısını (K⁺ iyonları) dışarı vermesi durumu çalışma sonuçlarımız ile uyumludur (Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a). Şekil 4.22'de ve Çizelge 4.5' te bakteri inaktivasyonu gözlenmeyen boş cam-UV ve B3 ince filmi 60 dakika fotokataliz sonrasına ait numunelerin SEM görüntüleme ve yüzey elemental analiz sonuçları sunulmaktadır.

Yalnızca UV enerjisi uygulanan *E.coli* bakteri hücresi

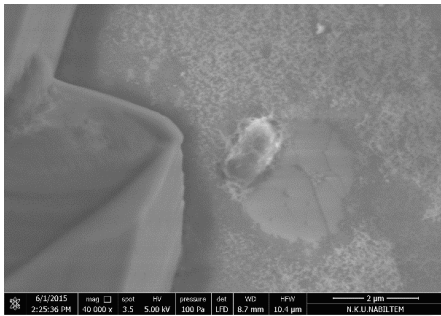


– 30.000 x

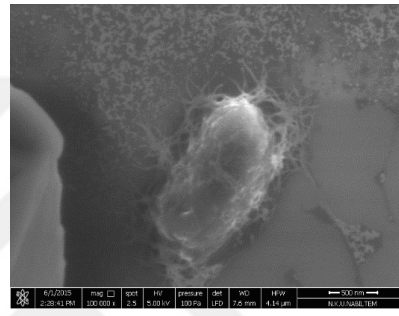


30.000 x

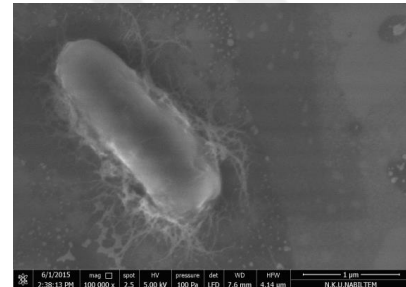
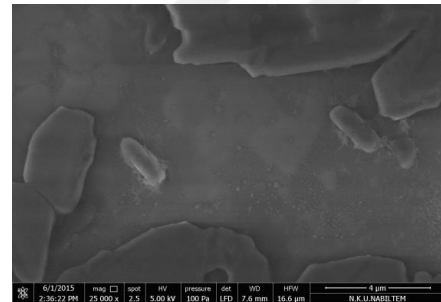
B3 – İnce Film 60 dk Fotokataliz sonrası *E.coli* bakteri hücresi



SEM görüntüsü, 40.000 x



100.000 x



Şekil 4.22. Fotoliz ve Fotokataliz Sonrası *E.coli* bakteri hücresi SEM görüntüleri

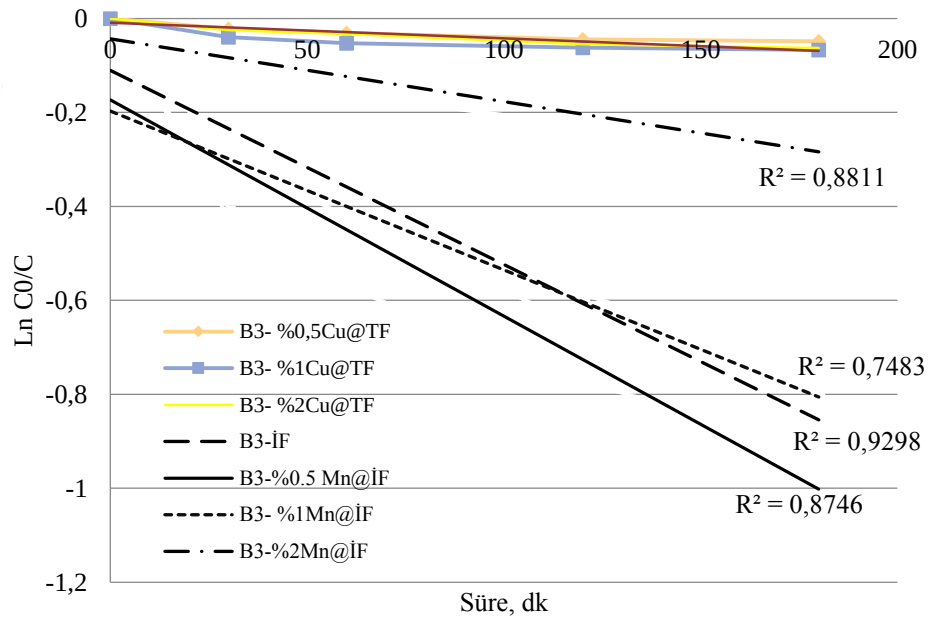
Elde edilen SEM görüntüleri, EDAX analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, bakteri inaktivasyonu sebebiyle hücre duvarının zarar gördüğü ve hücre içi K^+ sıvısını dışarıya saldırdığı gorsel ve yüzey kimyasal analiz sonuçları ile ifade edilmiştir. EDAX analizi sonuçlarına göre fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sonrasında analize tabi tutulan ince-film kaplı yüzeylerde K^+ varlığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Fotoliz ve fotokataliz uygulanan koşullar sonrasında, yüzeyde *E.coli* bakteri hücresi SEM görüntüleme sonuçları

	Yalnızca UV-A enerjisi sonrası	Fotokataliz prosesi sonrası
% O ₂	36,53	33,18
% Si	37,23	35,55
% Cl	23,89	10,23
% Ti	0,89	2,37
% Zn	1,46	1,46
% K	-	7,21

4.1.4 Dopant ilavesinin fotokatalitik aktivite ve bakteri inaktivasyonu potansiyeline etkisi

B3 ince-film yapısına farklı molar oranlarda Mn-Cu dopant ilave edilmiştir ve fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Sol içerisindeki molar oranları sırasıyla %0,5-1-2 olan bakır ve mangan katkılı ince-filmlere ait fotokatalitik aktivite sonuçları Şekil 4.23'te ifade edilmektedir.



Şekil 4.23. Farklı dopant katkılı ince-filmlerin fotokatalitik aktivite karşılaştırması

Dopant ilaveli ince-filmler ile fotokataliz çalışmaları öncesinde, üretilen dopant ilaveli ince-film kaplamaların yüzeyden sıvı akışının oluşturduğu mekanik stres koşulları altında fiziksel stabilitesini ortaya koymak amacıyla, çıkış akımında zamana karşı dopant olarak kullanılan metal türleri ve/veya yarı-iletken TiO_2 partiküllerinin ölçümü yapılmıştır. Zamana karşı distile su akışı altında alınan numunelerde, B3 İF ve dopant ilaveli B3 ince-filmi çalışmalarında herhangi bir Bakır, mangan ve/veya TiO_2 partikülü salınımının olmadığı deneysel olarak ortaya konulmuştur. ICP analizi ile ölçülebilen minimum konsantrasyon değeri Cu, Mn ve Ti için 5-5-50 $\mu\text{g/L}$ seviyelerindedir. Böylece İF kaplı yüzeyden fotokatalizör veya dopant partiküllerinin salınımının ihmal edilebilir seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Özellikle A1 ve A3 ince-film kaplamaların Mn ve Cu ile doplandığı çalışmalarda gözle görülebilen fiziksel stabilite sorunları ortaya çıkmıştır. Akış koşulları altında, oluşan fiziksel stabilite sorunları daha da belirgin hale gelerek, yüzeyden oluşan salınım gözle görülebilmektedir.

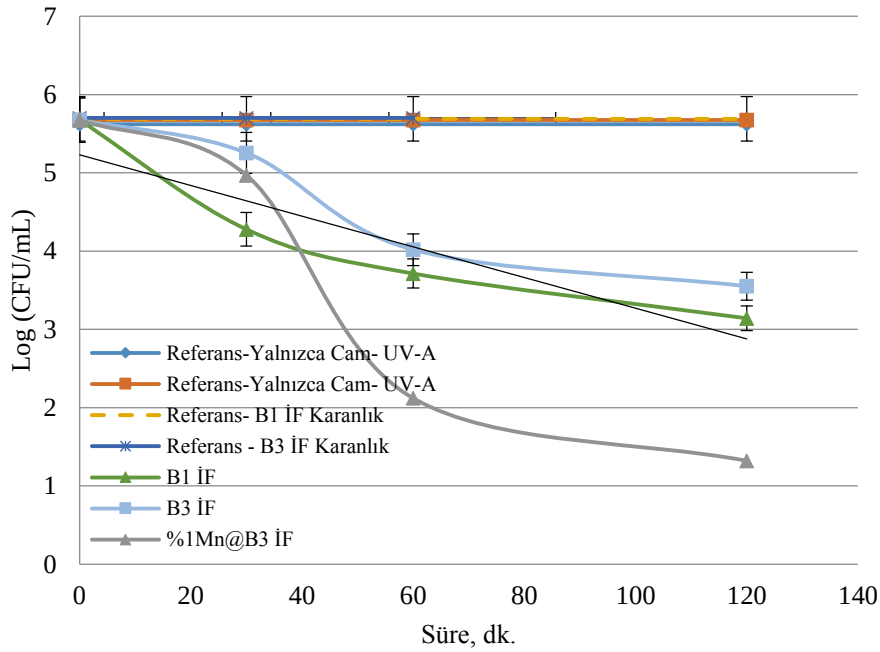
Dopant ilaveli çalışmalarda, uygulanacak dopant dozuna ve sol kimyasında molar oranlarına karar verilirken literatürden yararlanılmıştır. Elde edilen bulguların çoğunluğu askıda sistem fotoaktaliz çalışmalarında kullanılan toz veya xerojel malzemenin üretiminde izlenen sol-jel hazırlama prosedürüne dayanmaktadır. Referans alınacak değerler belirlenirken, YSF ile ASF prosesleri arasında kirletici ile etkileşim potansiyelindeki farklılıklar göz önünde bulundurulmuştur. ASF sistemlerde elde edilen verimin birebir YSF de tekrarlanabilmesi teorik olarak mümkün değildir. Birim fotokatalizör miktarının sağladığı toplam yüzey alanı, YSF ve ASF sistemlerde büyük farklılıklar göstermektedir. Literatürde çalışılan en yüksek dopant konsantrasyonları baz alınarak %0.5-2 (Ağırlık dopant/Ağırlık TiO_2) aralığına karar verilmiştir. Elde edilen fotokatalitik aktiviteler ve bakteri inaktivasyon verimlilikleri, seçilen dopant dozu aralığının uygun olduğunu göstermektedir (Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a; Gummy ve ark. 2006; Venieri, Gounaki, ve ark. 2014).

Bu çalışmada, Mn dopantı ile fotokatalitik etkinliğin ve bakteri inaktivasyonu potansiyelinin iyileştirildiği sonucuna varılmıştır. Belirlenen dopant konsantrasyonu aralığında, optimum değer aşıldığında yüzey fotokatalitik aktivitesindeki azalma Şekil 4.23' te görülmektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen fotokatalitik aktiviteleri üzerinden, optimum doz ve dopant %0.5-%1 aralığında Mn olarak bulunmuştur. Literatürde YSF uygulamalarında dopant katkısı ile fotokatalizör yüzeyinde rekombinasyonun minimum indirerek fotokatalitik aktivitenin arttırıldığı rapor edilmiştir (Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a; Fisher ve ark. 2013; Liou & Chang 2012; Venieri, Gounaki, ve ark. 2014). Dopant konsantrasyonu belli bir dozun üzerine çıktığında kristal yapıda bozunmalar oluşması ve bu

yapısal bozunmaların fotoaktalizör yüzeyinde fazladan rekombinasyon merkezleri görevi görerek, fotoakatalitik etkinliği inhibe etmesi literatürde rastlanan bir senaryodur (Shao 2008; Deng ve ark. 2011). Bu nedenle Mn dopant ile %0.5-1 gibi bir aralıkta optimum giderim verimleri sağlanmıştır. Fotokatalizör ile hedef kirletici arasındaki etkileşim seviyesindeki farklılık sebebiyle, fotokatalitik aktivite %0.5 Mn dopant dozu optimum iken, bakteri inaktivasyonu çalışma sonuçlarına göre optimum değer %1 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.6. Farklı molar oranlarda dopant katkısıyla üretilen ince-filmlerin fotokatalitik aktivitelerini ifade eden kinetik katsayılar

İnce-Film Fotokatalitik Aktiviteleri – Kinetik Katsayıları										
	B3 Aged İF	B3 Aged Adsorpsi yon	B3 İF	Boş cam + UV	B3 - %1Mn @İF	B3- %2Cu @İF	B3- %0,5Mn @İF	B3- %2Mn @İF	B3- %0,5Cu @İF	B3- %1Cu @İF
k_{app} (dak ⁻¹)	0,00342 069	0,000689	0,003 68	0,0000 4	0,00056 1	0,00191 2	0,000333	0,00042 3	0,000439	1,11494 E ⁻⁰⁵
Quant um verimi	6,67849 E ⁻⁰⁵	3,04E ⁻⁰⁵	8,55 E ⁻⁰⁵	7,2383 6E ⁻⁰⁸	2,29E ⁻⁰⁶	3,05E ⁻⁰⁵	9,75E ⁻⁰⁷	1,46E ⁻⁰⁶	1,59E ⁻⁰⁶	2,39447 E ⁻⁰⁸



Şekil 4.24. Farklı ince-filmlerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu aktiviteleri karşılaştırması; $[C]_0$ bakteri : 10^5 CFU/mL.

Literatürde, yüzeye sabitlenmiş TiO_2 fotokatalizörlü sistemlerde bakteri inaktivasyonu için gerekli toplam sürenin askıda sistem uygulamalarına göre uzun olduğu belirtilmektedir (Marugán, van Grieken, Pablos, ve ark. 2010).

Bu çalışmada B3 ince-filmi ile elde edilen 2-3 LOG seviyelerinde *E.coli* bakteri giderimi sonuçları literatür bulguları ile karşılaştırılabilir niteliktedir. Fotokatalik bakteri inaktivasyonu mekanizması ifade edilirken, ilk ve asıl oksidatif stres koşullarının katalizör partikülleri ile bakteri hücrelerinin etkileşiminden kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu yüzey etkileşimi mekanizması (adezyon fenomeni) ile tanımlanmaktadır (Li ve Logan, 2004).

Literatürde *E.coli* ve *E.faecalis* bakterileri için fotokataliz prosesi başlangıcında durağan bir bakteri inaktivasyonu fazı tanımlanmaktadır. Bu durağan faz, artan inaktivasyon hızı ile birlikte log-lineer faz ile devam etmektedir ve çalışmaların bir kısmında proses sonunda tekrar gözlenmektedir. Başlangıç fazındaki gecikme, bakteri türü ve fotokataliz prosesi prensibine göre (askıda sistem veya yüzeye sabitlenmiş sistem) değişen sürelerde tezahür etmektedir. Van Grieken ve ark. (2010) yüzeye sabitlenmiş TiO_2 ile deiyonize su ve sentetik atıksu arıtma tesisi çıkışı ortamında yürüttükleri çalışmalarda, *E.coli* bakterisi için, etkin inaktivasyon başlamadan önce gözlemledikleri durağan fazı 120 dakika olarak rapor etmiştir (van Grieken ve ark. 2010). Literatürde, ince-film temelli fotokatalitik bakteri inaktivasyon sonuçlarına göre Gram(-) *E.coli* bakterisi hücre zarı yapısının tahribatı için $5\text{-}15 \text{ W/m}^2$ UV-A enerjisi koşulunda 50-60 dakika proses süresine ihtiyaç duyulmaktadır. 2-3 LOG giderim seviyelerine 60-120 dakika aralığında ulaşıldığı belirtilirken, tam bakteri inaktivasyonu için 4-6 saat süreye ihtiyaç duyulmaktadır (Miron ve ark. 2005; Ahmad ve ark. 2015; Page ve ark. 2007; Kühn ve ark. 2003).

Bakteri inaktivasyonu ilk aşamalarında ve/veya sonlarında gözlemlenen durağan giderim fazları ile ilgili tanımlama ve yorumlara literatür bölümünde yer verilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen bakteri inaktivasyon kinetiklerinin farklı dezenfeksiyon modelleri ile uyumlulukları, PPL fotoreaktörde yürütülen deneysel çalışma sonuçlarının literatür bulguları ile tartışma bölümünde ifade edilmiştir.

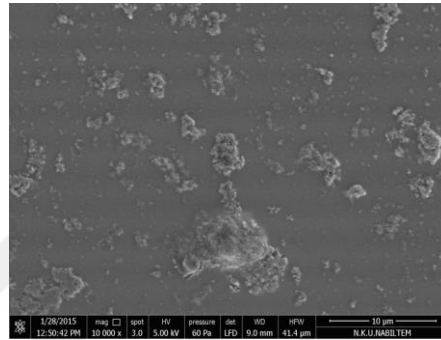
B3 ince-filmi ile elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçları bu bilgiler ışığında değerlendirildiğinde, durağan bir faz ardından nispeten hızlanan giderim sözkonusudur (Vijay ve ark. 2013). Mn dopant ilaveli koşullarda daha yüksek bakteri inaktivasyonu seviyelerine ulaşılmıştır (Şekil 4.24). %1 Mn dopant ilaveli İF ile 120 dakika sonunda 4 LOG *E.coli* giderimi elde edilmiştir. Bakteri inaktivasyonunda gözlemlenen durağan faz Mn dopant ilaveli çalışma sonuçlarında da görülmektedir. Fakat farklı olarak, Log giderim fazında daha etkin bir inaktivasyon sağlanmıştır.

4.1.5 Optimum ince-film karakterizasyon sonuçları

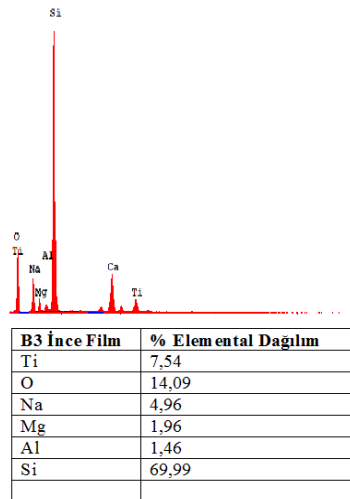
PPL fotoreaktörde yürütülecek çalışmalar öncesinde, bu çalışmalarda kullanılacak B3 ince-filmlerinin karakterizasyon çalışmaları bu bölümde detaylı olarak incelenmektedir.

4.1.5.1 SEM analizi sonuçları

B3 ince-filmine ait SEM analiz sonuçlarına göre homojen bir yüzey kaplaması elde edilmiştir. Ayrıca PEG+TiO₂ çökteltilerinin yer yer gözlenen mikron seviyesindeki yapıları oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.25). PEG ve TiO₂ ile zenginleştirilmiş sol-jelden elde edilen ince-film kaplamalarda bu sıklıkla rastlanan bir durumdur (Calderon-Moreno ve ark. 2014).



Şekil 4.25. B3 ince-filmi SEM görüntülemesi; 10.000 x büyütme



Şekil 4.26. B3 ince-filmine ait EDAX elemental yüzey analizi sonuçları

Aynı zamanda, B3 filmi yüzeyinde elemental analiz sonucu elde edilen yüzdesel dağılıma göre, titanyum cam ham maddesi olarak silisyumdan sonra en baskın element olarak öne çıkmaktadır.

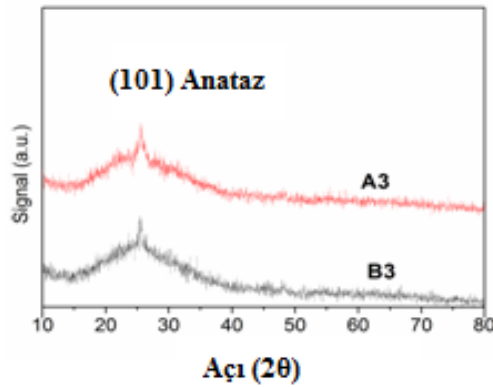
4.1.5.2 XRD analizi sonuçları

XRD analizi sonuçlarına göre B3 filminde anataz faz oluşumu gözlenmektedir (Şekil 4.27). Ortalama kristal faz boyutu olarak 16 nm hesaplanmıştır. Analitik yöntemde kullanılan X-ışını Difraktömetre işletme koşulları $\lambda = 1.5496 \text{ \AA}$ ve veri toplama aralığı 2θ değeri $15^\circ\text{--}80^\circ$ aralığı baz alınarak, başlıca nanokristal yapı ortalama boyutu Debye-Scherrer formülüne göre hesaplanmıştır (Cullity, 2001).

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

Burada λ değeri X-ray dalgaboyu (Cu Ka ışınımına dalgaboyuna denk gelen 0.15406 nm , θ i difraksiyon açısı ve B ise çizgi enlemesi değeri (maksimum değerin yarısında hesaplanan değer-radyan biriminde). Hesaplamalarda d değerinin difraksiyon piki (2θ) $25,6^\circ$ pozisyonunda gözlenen pik olarak alınmıştır.

Hesaplanan ortalama nanokristal yapının boyutu, PEG ile zenginleştirilmiş TTIP temelli film kaplama uygulamalarında elde edilen sonuçlar ile uyumluluk içindedir (Calderon-Moreno ve ark. 2014). TTIP temelli sol-jel uygulamalarında, zayıf asitin katalizör olarak kullanıldığı koşulda saf anataz faz elde edilirken, rutil faz oluşumu için solün nitrik asit vb. Kuvvetli bir asit ile katalizlenmesi ve solün 0.5-1 aralığında bir pH değerine sahip olması gerektiği belirtilmiştir (Fisher ve ark. 2013; Schwegmann ve ark. 2013; Reyes-Coronado ve ark. 2008).



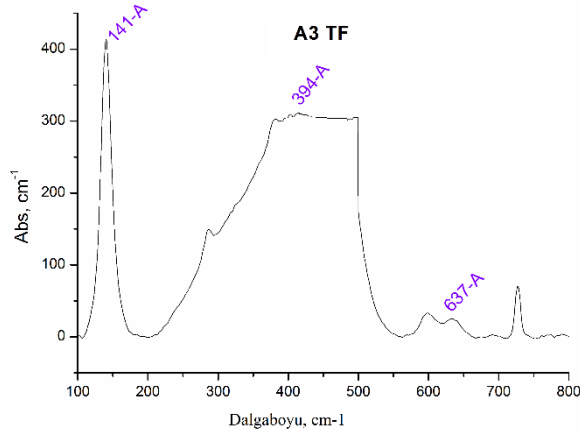
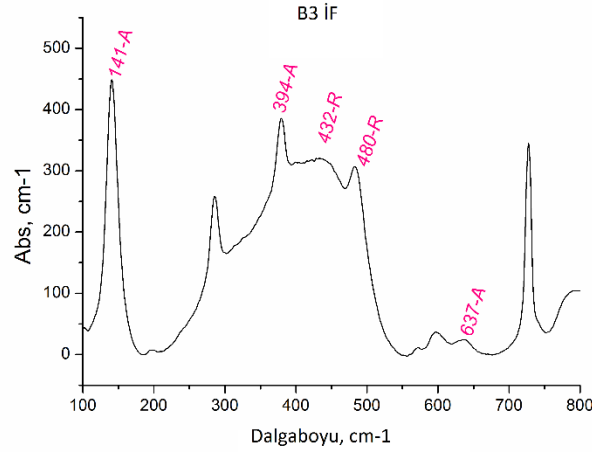
Şekil 4.27. B3 ve A3 ince-film yüzeyi XRD analiz sonuçları

B3 solü hazırlanırken sol, nitrik asit ilavesi ile katalizlenmiştir. Hidroliz aşamasının ardından yapılan membran diyaliz ile sol saflaştırma aşamasından sonra pH tekrar 2.7-3 aralığına gelmiştir.

Bu nedenle çok kuvvetli asidik koşullar ($\text{pH} < 1.5$) geçerli değildir. Raman spektroskopisi sonuçları incelendiğinde, A3-B3 ince-filmler arası anataz-rutil faz dağılımı farklılıklar daha net ifade edilebilmektedir.

4.1.5.3 Raman Spektroskopisi analizi Sonuçları

TiO_2 ince-filminin cam yüzeyde varlığı, kristal faz oluşumu ve dağılımı raman spektroskopisi analizi sonuçları ile doğrulanmıştır. 450°C 'de kalsine edilmiş A3 ve B3 ince-filmlerine ait raman spektroskopisi sonuçlarına göre 141, 394 ve 637 cm^{-1} ana band değerlerinde elde edilen pikler, anataz kristal faza işaret etmektedir (Şekil 4.28). Öte yandan 432 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik rutil faz varlığını göstermektedir ve yalnızca B3 filminde elde edilmiştir (Andronic ve ark. 2013; Behnajady ve ark. 2011). Anatazın fotokatalitik aktivitesi en yüksek faz olması bakış açısına göre bu durum kristal yapıda safsızlık olarak değerlendirilebilse de, kapsamlı çalışmalar göstermektedir ki, farklı (anataz-rutil- brookite) fazların karışımı, yüzey rekombinasyonunu minimuma indirerek fotoakatalizörün fotokatalitik etkinliğini arttırmaktadır. (Behnajady ve ark. 2011; Fisher ve ark. 2013; Reyes-Coronado ve ark. 2008).



Şekil 4.28. A3 ve B3 ince-film yüzeyi Raman-spektroskop analizi sonuçları – yüzey grupları

4.1.6 Fotokataliz prosesi boyunca yüzey özelliklerinin değerlendirilmesi

B3 ince-filmli ile yürütülen metilen-mavisi giderim çalışmaları neticesinde; karanlık koşul, 180 dk adsorpsiyon ve 30, 60, 120, 180 dakika fotokataliz prosesi sonrasında yüzey özelliklerindeki değişimleri incelemek amacıyla SEM analizleri, AFM analizleri ve FTIR, Raman spektrofotometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, İF Fotokataliz Prosesi ile Metilen mavisi renk giderimi boyunca, ince-film yüzey özelliklerinde oluşacak değişiklikler, zamana karşı ince-film karakterizasyon çalışmaları ile incelenmiştir. Bu amaçla, B3 ince-filminin birden çok sayıda aynı üretim koşulunda kopyası üretilmiş ve çalışmalarda kullanılmıştır.

Zamana karşı SEM analizi sonuçları: Literatürde fotokataliz uygulamaları sonrasında, fotokatalizör veya fotokatalizör kaplı yüzeyde biriken maddelerin EDAX, RAMAN vb. analizler ile belirlendiği çalışmalara rastlanmıştır. Bu çalışmada Yüzey fotokatalitik

aktivitesinde zamanla gözlenen azalma yüzey karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilmektedir (Carbonaro ve ark. 2013; Naranjo ve ark. 2014).

Bu çalışma kapsamında, zamana karşı fotokataliz deneyleri neticesinde, ince-film yüzeyinde fotokatalitik etkinliği sonucu metilen-mavisi bozunumu ile eşzamanlı olarak karbon veya karbonlu bileşiklerin biriktiği gözlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.7’ de ifade edilmektedir.

Çizelge 4.7. B3 filmi ile zamana karşı yürütülen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarına ait ince-filmlerin EDAX yüzey kimyasal analiz sonuçları

EDAX Yüzey Kimyasal Analizi sonuçları, % Elemental dağılım								
	% C	%Ti	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
B3 İF	-	8,14	17,82	5,36	2,07	1,25	65,36	-
B3 İF 30 dk FK	3,93	10,25	16,78	4,93	2,02	-	62,1	-
B3 İF 60 dk FK	4,65	9,87	15,96	4,46	2,2	1,28	61,61	-
B3 İF 120 dk FK	4,72	9,23	15,77	5,17	2,44	1,25	61,47	-
B3 İF 180 dk FK	7,23	9,03	14,99	4,79	1,88	-	62,08	
B3 İF 180 dk adsorpsiyon	-	10,35	17,44	5,04	1,91	1,24	64,02	

Fotokataliz prosesi sonrasında, EDAX sonuçlarına göre ince-film yüzeyinde metilen mavisi dönüşüm ürünlerinin adsorpsiyonuna işaret eden karbonlu bileşiklere rastlanmaktadır. Literatür bulgularına göre metilen mavisinin oksidasyon sonucu izlediği bozunum yolu sebebiyle fotokatalizör yüzeyinde karbonlu bileşikler tespit edildiği rapor edilmiştir. Hedef kirleticiye ve uygulanan prosese göre bozunum yolları değişiklik göstermekle birlikte, mineralizasyona yaklaşan bozunum seviyeleri sonucu karbonlu basit bileşiklere daha sık rastlandığı rapor edilmiştir (Naranjo ve ark. 2014).

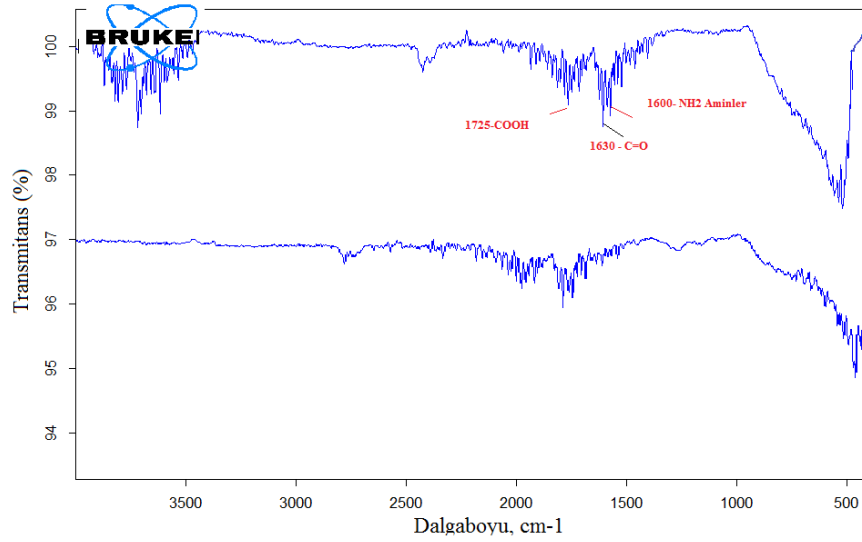
Zaman karşı AFM Analizi Sonuçları

Çizelge 4.8. B3 filmi ile zamana karşı yürütülen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarına ait ince-filmlerin AFM yüzey analiz sonuçlarından elde edilen katsayıları

AFM analiz sonuçları					
	Ra nm	Skew Coef	Kurt coef	Ort.göz sayısı	Ort.göz.boyutu um
B3 İF	0,62	0,23	4,19	2410	0,42
B3 İF 30 dk FK	0,55	0,624	4,988	2313	0,41
B3 İF 60 dk FK	0,74	0,078	3,057	2070	0,40
B3 İF 120 dk FK	0,47	0,541	3,966	4350	0,49
B3 İF 180 dk FK	0,68	0,424	2,935	3150	0,48
B3 İF 180 dk Ads	0,70	0,314	3,525	3250	0,45

Fotokataliz prosesi mekanizması gereği, ince-filmin su molekülleri ile verdiği hole oksidasyonu mekanizması sonucu $\text{HO}^\bullet$ radikali ürettiği teorik olarak bilinmektedir. Metilen mavisi çözeltisinin bozunumundan kaynaklanan dönüşüm yan ürünlerinin ince-film yüzeyini işgal ettiği ve fotokatalizör yüzeyinin $\text{HO}^\bullet$ radikali üretme potansiyelinin azaldığı teorik olarak öngörülebilir. Fotokataliz prosesi boyunca yüzey pürüzlülük seviyesinde değişim izlenmektedir (Çizelge 4.8).

İnce-filmde fotokatalitik aktivite kaybı durumunda rejenerasyon amacıyla ince-film yüzeyi distile su, distile su + O_2 veya H_2O_2 gibi farklı prosedürlere tabi tutularak, yüzey iletim bandı aktivitesi ile $\text{HO}^\bullet$ radikali üretimini arttırması sağlanarak, çok daha hızlı bir yüzey aktivitesi rejenerasyonu sağlanabilmesi mümkündür. Farklı çözücü ortam bileşenlerinin fotokatalitik bozunumu sonucu ince-film yüzey pürüzlülük özelliklerinde oluşacak değişimin bakteri inaktivasyonu verimliliğinde farklılıklar yaratması mümkündür (Ivanova ve ark. 2011; Li & Logan 2004). Bu nedenle, bakteri inaktivasyonunun farklı çözücü ortamlarda yürütüleceği çalışmaların (arıtılmış evsel atıksu, distile) önemli olduğuna karar verilmiştir. Bakteriler ile doğal şartlarda aynı ortamda bulunan iyonların ince-film fotokatalitik bakteri inaktivasyon verimine etkisinin belirlenmesine karar verilmiştir.

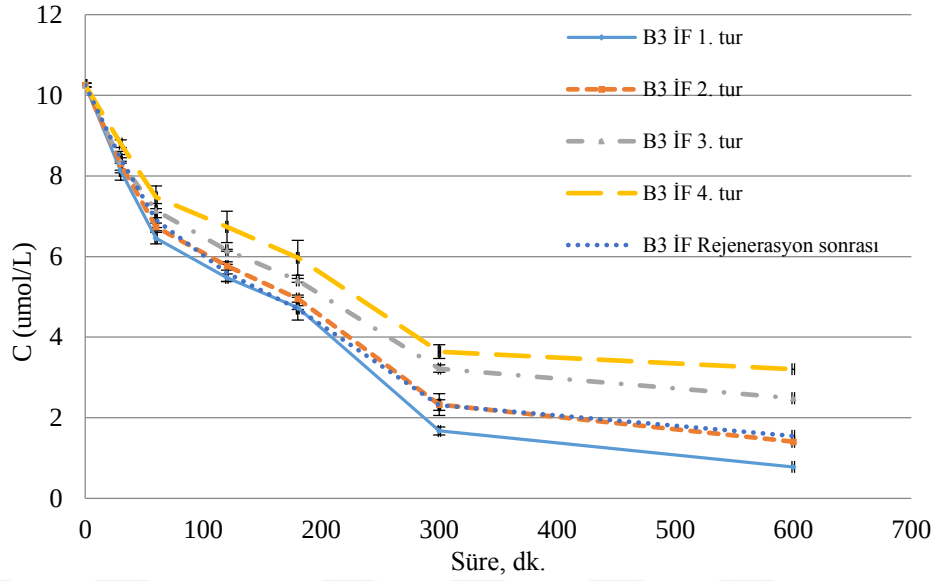


Şekil 4.29. Fotokataliz prosesi öncesi ve sonrasında ince-film yüzeyi FTIR analizi sonuçları

B3 filmi ile fotokataliz prosesi öncesi ve sonrası yüzey FTIR analizi sonuçları, 1725 ve 1630 cm^{-1} bandındaki piklerin, sırasıyla karboksilik asidin karbon oksijen bağlarını ifade eden pikler olduğu göz önünde bulundurulursa, metilen mavisinin fotokatalitik bozunumunda izlediği kimyasal süreçler ile uyumlu olarak oluşan yan ürünlerin ince-film yüzeyinde biriktiği yorumu yapılabilir (Şekil 4.29). Ayrıca 1600 cm^{-1} bandındaki pik NH_2 gruplarını göstermektedir, bu da ayrıca metilen mavisi bozunum ara ürünleri arasındadır. Bu sonuçlar EDAX yüzey kimyasal analizi sonuçlarında fotokataliz prosesi boyunca ince-film yüzeyinde karbonlu bileşiklerin artışı bulgularıyla da uyum içindedir (Chang ve ark. 2012). Bu bölümde elde edilen bulgular ince-film fotokatalizör uygulamalarında, yüzey aktivitesi ömrü ve yüzey rejenerasyonu konularının önemi vurgulamaktadır. Bu amaçla literatürde önerilen yüzey rejenerasyon yöntemlerinin değerlendirilmesi ve karşılaştırmaları temel alınarak uygun metodun seçilmesine karar verilmiştir.

4.1.7 Fotokatalitik aktivitenin tekrar edilebilirliği ve yüzey rejenerasyonunun etkisi

Bu bölümde ince-film ile ard arda çalışmalarda, aynı başlangıç konsantrasyonu değerinde metilen mavi çözeltisinde renk giderimi verimleri karşılaştırılmıştır. İnce-film 1. turda Metilen-mavisi çözeltisini tamamen renksiz hale getimesi için gerekli proses süresi baz alınarak, deneysel çalışma ve zamana karşı ölçümler tekrarlanmıştır (2, 3 ve 4. Turlar için). İnce-filme rejenerasyon uygulanması ile inaktive olmuş ince-film yüzey özelliklerinin hangi ölçüde tekrar kazanılabildiği deneysel sonuçlarla ifade edilmiştir. Uygulanan bu prosedürün ve deneysel sonuçların tekrar edilebilirliği amacıyla çalışma aynı anda üretilen 3 adet B3 ince-filmi ile tekrarlanmış ve elde edilen veri istatistiksel hata barı olarak ifade edilmiştir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. B3 ince-filmi ile yürütülen yüzey fotokatalitik aktivite ömrü belirleme çalışması sonuçları, rejenerasyon sonrası fotokatalitik aktivite.

Sonuç olarak, üretilen ince-filmler ile tekrar edilebilir deneysel sonuçlar sağlanabilmektedir. Sonraki bölümlerde yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör üzerinden homojen akışı sağlayabilecek reaktör koşulları PPL fotoreaktör test çalışmaları ile değerlendirilmiştir. PPL fotoreaktör test çalışmaları TTIP temelli B3 ince-film kaplı yüzeyler ile fotokatalitik antibiyotik (sulfametoksazol) bozunumunu temel almaktadır.

4.2 PPL Fotoreaktör Test Çalışmaları

YSF üzerinden sıvı akışına dayanan, büyük ölçekte ve doğal koşullarda güneş ışığı altında uygulanabilme kolaylığı ve yatırım maliyetleri gibi faktörler değerlendirilerek, paralel levha tipi reaktör konfigürasyonu tercih edilmiştir. Bu tip bir reaktör konfigürasyonunun büyük ölçekte uygulanması önündeki maliyet, alan ihtiyacı gibi engeller minimum seviyelerdedir. Literatürde, YSF ün çeşitli uygulama örneklerinde, fotokatalizör kaplı yüzey üzerinden ince bir film tabakası halinde sıvı akışına dayanan konfigürasyonun başarılı sonuçlar elde ettiği görülmektedir. Bu yaklaşımda önemli noktalardan biri, birim yüzey alanına düşen ışık enerjisinin akış koşulları ile optimize edilebilmesidir. Ayrıca yüzeyden akan sıvının derinliği, uygulanan ışık enerjisinden yararlanma verimi üzerinde doğrudan etkili ve belirleyici olmaktadır. Heterojen askıda sistem fotokataliz uygulamalarında, optimum fotokatalizör dozuna karar verilirken fotokatalizör ilavesinin sıvı ortamını ne kadar opak ve bulanık hale getirdiği göz önünde bulundurulmaktadır (Leblebici ve ark. 2015; Imoberdorf ve ark. 2007; Visan ve ark. 2014).

Doktora çalışması kapsamında modelleme hedefi ile uyumlu olarak, tekrar edilebilir deneysel çalışma sonuçları sağlayacak, ince-film yüzeyinde kontrollü, uniform akış koşulları sağlayan düz plaka tipi fotoreaktör düzeneği tasarlanıp üretilmiş ve çalışmalarda kullanılmıştır (Vezzoli ve ark. 2013). PPL fotoreaktörde hidrolik koşulları ve ince-film fotokataliz prosesi tekrar edilebilirliğini değerlendirmek amacıyla ön çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmaların, fotokataliz prosesi verimliliğinin debi, sıcaklık, akış düzensizliği vb. Faktörlerin etkisi altında olmadığı aralıkta yürütülmesi amacıyla PPL fotoreaktör test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PPL fotoreaktörün laminer akış koşullarında, uniform akış özelliği sağlayıp sağlamadığı deneysel olarak araştırılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalar, ilgili alt başlıklarda detaylı olarak ifade edilmektedir.

4.2.1 Fotoreaktör boyunca akış rejiminin belirlenmesi

Re sayısı hesaplanırken, yapılan kabul ve reaktör boyutları ile ilgili değerler; A: Aktif yüzey alanı, D: Geniş düz kanal geometrisi için hesaplanan hidrolik çap, v: Reaktör hacmi, Q: Debi olmak üzere,

$$A: 0,0000098 \text{ m}^2$$

$$D: 0,002 \text{ mm}$$

$$V: 1,012 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Q: Debi değeri olarak 1.42×10^{-6} , 2.36×10^{-6} , 2.9×10^{-6} , $3.63 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ hesaplamalarda kullanılmıştır.

Reynolds sayısı = $Q \cdot D / (v \cdot A)$ formülü ile ifade edilmektedir. Burada v terimi suyun kinematik vizkozitesini ifade etmektedir. Yukarıda belirtilen debi değerleri sırasıyla ve 85-142-174-218 mL/dk'ya karşılık gelmektedir. Çizelge 4.9' da debi değerlerine karşılık hesaplanan Reynolds sayısı değerleri ifade edilmektedir.

Çizelge 4.9. Farklı debi koşullarında hesaplanan Reynolds sayısı değerleri

Debi (m^3/sn)	Debi (mL/dk)	Reynolds sayısı
1.42×10^{-6}	85	28
2.36×10^{-6}	142	47
2.9×10^{-6}	174	58
3.63×10^{-6}	218	74

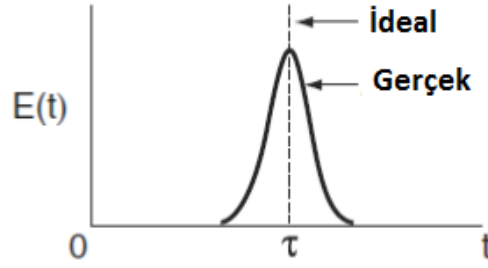
Yüksek Re sayısı koşulunda türbülans akış, düzensiz ve değişken özellik gösterebilmektedir. Fakat zamana karşı ortalaması alındığında, düzenli ve kestirilebilirdir. V ortalama hızında bir sıvı akışı için, L uzunluğunda kayma tabakası kabulüyle, yaklaşık aralıklar şu şekildedir;

- $0 < Re < 1$: oldukça viskoz laminar akış, sürünme hareketi.
 $1 < Re < 100$: Belirgin laminar akış – Re ’ ye yüksek bağlılık
 $100 < Re < 10^3$: Laminar akış, sınır tabakası teorisi geçerlidir
 $10^3 < Re < 10^4$: Türbülans akışa geçiş
 $10^4 < Re < 10^6$: Türbülanslı akış, ortalama Re ye bağlılık seviyesi
 $10^6 < Re < \infty$: Türbülanslı akış, düşük seviyede Re ’ye bağlılık

4.2.2 Boyar madde testi ile reaktör hidrolik koşullarının değerlendirilmesi

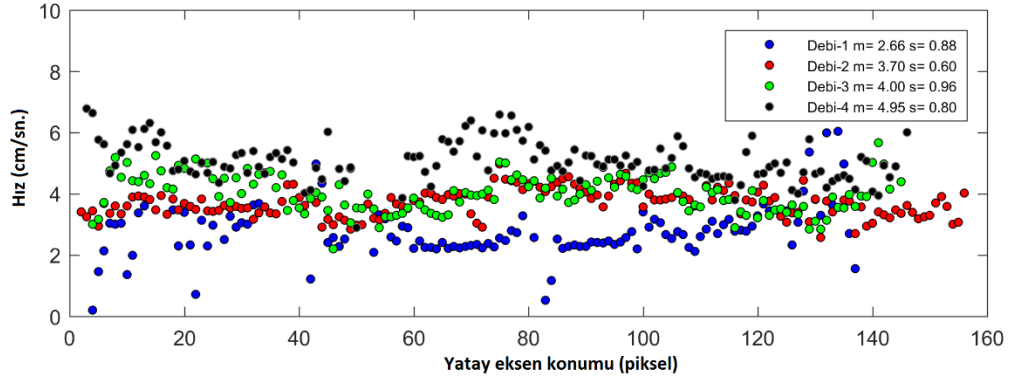
İdeal geri-devirli reaktör modeller, piston akışlı reaktör ve tam karışımli geri devirli reaktör modelleri olarak ikiye ayrılmaktadır; İdeal piston akışlı reaktörde, sıvı partiküllerinin reaktör boyunca akış yönünde veya tersi yönde karışmamaktadır. Tam karışımli geri devirli reaktör modelinde, karışım eşzamanlı olarak ve bütün olarak gerçekleşir. Sıvı, reaktördeki istatistiksel yoğunluğuna orantılı olarak reaktörden çıkmaktadır. İz boyar maddeler kullanılarak yapılan testler ile reaktör boyunca akış özelliği deneysel olarak belirlenebilmektedir. Bu yöntemler reaktör işleyişindeki olası aksaklık ve düzensizliği belirleyip giderebilmek amacıyla kullanılmaktadır. Alternatif olarak reaktör başka bir prosese göre uyarlandığında reaktör performansını kestirebilmek amacıyla da kullanılmaktadır. İz boyar madde içeren bir çözeltinin reaktör boyunca akışı, izlediği yol ve hız ele alınarak sıvının akış alanından geçiş sürelerinde reaktör üzerinden akış yönünde dik eksende herhangi bir düzensizlik olup olmadığı değerlendirmek mümkündür. Reaktör boyunca bekleme süresi dağılımı deneysel olarak belirlenirken reaktif olmayan bir boyar madde reaktör akışı yönünde enjekte edilerek çıkış akımında konsantrasyon ölçümleri yapılmaktadır. İz boyar madde çalışmalarında genellikle iki yaklaşım öne çıkmaktadır; Anlık bir seferde dozlama ve aşamalı dozlama yaklaşımı. Anlık dozlamaya karşı reaktör boyunca boyar madde dağılımı için ideal ve sıklıkla karşılaşılan gerçek sonuçlar Şekil 4.31’ de ifade edilmektedir.

Hidrolik modellerin karakterizasyonu birçok uygulama için önem arz etmektedir; literatürde, dezenfeksiyon gibi temas süresi temelli uygulamalarda piston akışlı koşullardan uzaklaştıkça azalan bir performans elde edildiği rapor edilmiştir (Greene ve ark. 2006). Bu nedenle iz boyar maddelerden yararlanılarak, reaktör akış alanındaki anormallikleri belirleme yaklaşımı önemlidir (Gresch ve ark. 2009). Literatürde, bu amaçla metilen mavisinden yararlanılan çalışmalara rastlanmaktadır. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında ve debi koşullarında yürütülen deneysel çalışmalar ile iz boyar maddenin reaktör boyunca yayılımı konsantrasyona bağlı olarak değerlendirilmektedir.



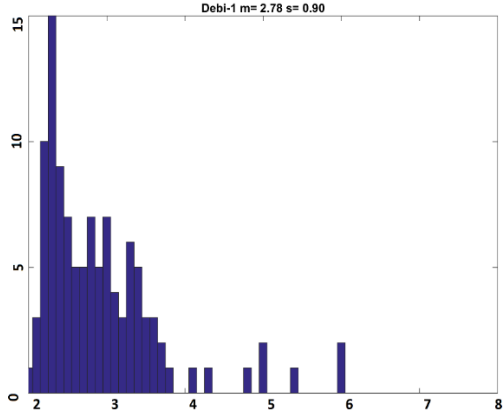
Şekil 4.31. Teorik olarak anlık girdiye karşı boyar maddenin reaktör boyunca bekleme süresi dağılımı

Metilen mavisi çözeltisinin reaktör akış yönünde enjekte edilmesi ardından, akış yönündeki boyar madde hareketi görsel olarak kaydedilmiştir. Kaydedilen görüntünün işlenerek matematikselleştirilmesi ile farklı debi koşullarında akış özellikleri isabetli olarak ifade edilebilmektedir. Toplam 10 mL metilen mavisi çözeltisi 3 saniyede giriş akımına enjekte edilmiştir. Boyar maddenin reaktör boyunca hareketi 30 kare/saniye oranı ile kayıt altına alınmıştır. Her saniyeyi ifade eden 30 kare fotoğraf görüntüsünü arka plan (yeşil reaktör tabanı) ve metilen mavisi çözeltisi renklerinden (mavi-lacivert) oluşan iki renge indirgeyen görüntü işleme MATLAB kodlarından yararlanılmıştır. Elde edilen video görüntüsünün her bir karesinde sabit yeşil arka plan üzerinde mavi metilen mavisi çözeltisinin ilerleyişi ve katettiği mesafe üzerinden akış hızı ve reaktörde bekleme süresi hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca, reaktör boyunca akış yönündeki hareketi, yatay ekseninde tek bir kolon (reaktör akış alanının tamamı) üzerinden değil, bir çok kompartmana ayırarak değerlendirmek olmuştur. Bu amaçla dikey eksenindeki akış hızının, reaktör yatay eksenini boyunca dağılımını ve olası farklılıklarını ortaya koyabilmek amacıyla 98 mm enindeki akış kanalı 160 kolona ayrılarak, metilen mavisi çözeltisinin dikey eksenindeki hareket hızı her bir kolon için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, bu kolonların her biri için hesaplanan hızın ortalaması baz alınmıştır (Şekil 4.32). Ortalamadan sapmalar, akışın uniform olmadığını ifade etmektedir. Bu nedenle akış uniformluğunu karşılaştırma amacıyla standart sapma değerlerindeki farklılık üzerinden bir değerlendirme baz alınmıştır. Bu hesaplamaların yapılmasında kullanılan MATLAB kodları Ek-1’ de verilmektedir. 85, 142, 218, 550 ml/dk debi koşullarında elde edilen görsel veri benzer yaklaşımla işlenmiş ve değerlendirilmiştir.

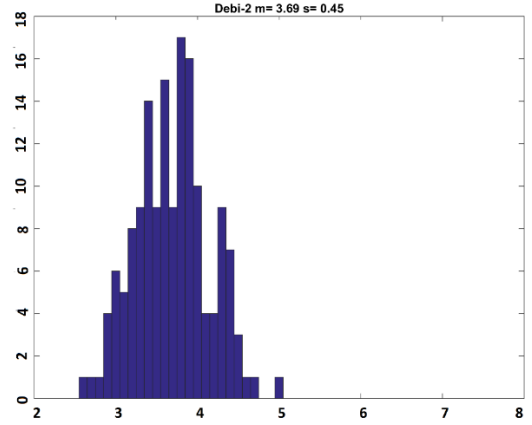


Şekil 4.32. Farklı debi koşullarında reaktör yatay eksenı boyunca akış yönünde hareketin ortalama hızları dağılımı (Debi 1, 2, 3, 4 - 85, 142, 218, 550 ml/dk)

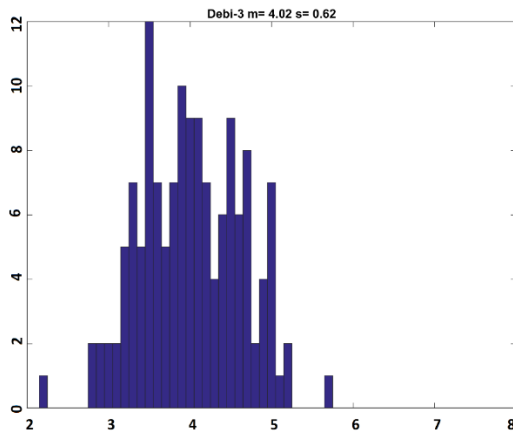
Yatay eksenı her bir kolonda akış yönünde hız hesaplaması yapılırken, dikey eksenı katedilebilecek toplam yol (reaktör uzunluğu-RU: 220 mm) baz alınarak 0-RU/3, RU/3 - 2RU/3 ve 2RU/3- RU aralıklarında birim sürede katedilen mesafe üzerinden hız hesaplamaları yapılarak bu 3 aralığın aritmetik ortalaması ile 0-RU mesafesini katetme hızı hesaplanmıştır. Bu yaklaşımla hesaplanan hızların reaktör akışı boyunca yatay eksenıdaki dağılımları Şekil 4.32’ de ifade edilmektedir. Hesaplanan ortalama hızların yatay eksenı boyunca dağılımının bar-histogram gösterimi Şekil 4.33’ de ifade edilmektedir.



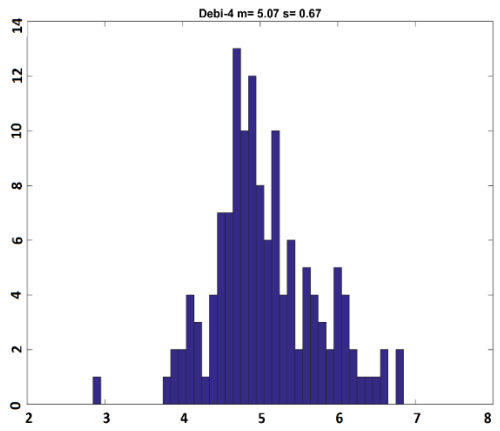
Debi-1: m=2.78 s=0.90



Debi-2: m=3.69 s=0.45



Debi-3: m=4.02 s=0.62



Debi-4: m=5.07 s= 0.67

m: Ortalama Hız, s: standart sapma

Şekil 4.33. Reaktör akış yönünde hesaplanan ortalama hızların yatay eksen boyunca dağılımının bar-histogram gösterimi (Debi 1, 2, 3, 4 - 85, 142, 218, 550 ml/dk)

Şekil 4.33’ te görüldüğü gibi ortalama hız beklendiği gibi debi ile birlikte artmaktadır. Fakat yatay eksen de akış yönünde kolonlarda hız dağılımı incelendiğinde ortalama hız etrafındaki dağılımın daha geniş bir değer aralığında olduğu standart sapma değerleri ile değerlendirilebilmektedir. Özellikle ortalama hız/standart sapma değerlerini baz alacak olursak, artan debi ile birlikte sırasıyla 3-8.2-6.5-7.5 gibi oranlar elde edilmiştir. 85 mL/dakika debi koşulunda ideal piston akışlı koşullara yaklaşıldığı görülmektedir ve bu aşamadan sonra debi artışı ile birlikte daha yüksek standart sapma değerleri ve OH/SS değerlerine doğru bir değişim söz konusudur. Reaktör hidrolik koşullarının, hedeflenen bakteri inaktivasyonu ve antibiyotik giderimi hedefleri göz önünde bulundurularak, piston akışlı koşulları sağlayan ve dikey eksen de karışımın gözlenmediği ve Re etkisinin baskın olduğu en düşük debi koşullarında işletilmesine karar verilmiştir. YSF fotokatalitik bakteri inaktivasyonu için belirleyici ve en önemli

mekanizmalardan birinin bakteri-fotokataliz temas ve etkileşimi olduğu göz önünde bulundurulduğunda, debinin rolü oldukça önemlidir (Li ve Logan, 2004).

4.2.3 Kütle transfer katsayısının belirlenmesi

Akış koşullarının kolaylıkla belirlenebileceği ve durağan film teoreti ile kütle transferi kavramı ve etkisinin belirlenebileceği reaktör konfigürasyonu tercih edilmiştir. PPL Reaktör, kesikli-geri devirli reaktör için kütle dengesi denklemi oluşturulmasına izin verecek koşullarda işletilmiştir. Bu amaçla besleme tankındaki çözelti sürekli olarak karıştırılmakta ve böylece tam karışım koşulları sağlanmaktadır. Reaktör hacmi ile besleme tankı hacmi arasında oran ve sıvının hızlı bir şekilde reaktör üzerinden sirküle edilerek tekrar tanka beslenmesi sayesinde bu koşullar sağlanabilmektedir.

Fotoreaktör boyunca akış hızı artışının fotokatalitik etkinliği de arttırdığı belirlenmiştir. Bu durum fotokatalitik prosesin kütle transferi kısıtlayıcılığı altında olduğunu göstermektedir.

Benzoik asit metodu ile farklı akış koşullarında (farklı Re sayısı değerleri) elde edilen km katsayıları Çizelge 4.10’ da ifade edilmektedir. Re sayısı hesaplanırken, yapılan kabul ve reaktör boyutları ile ilgili değerler; A: Aktif yüzey alanı, D: Geniş düz kanal geometrisi için hesaplanan hidrolik çap, v: Reaktör hacmi, Q: Debi olmak üzere,

A: 0,0000098 m²

D: 0,002 mm

V: 1,012*10⁻⁶

Q: 3,63*10⁻⁶ olarak hesaplamalarda kullanılmıştır.

$$\frac{dCb}{dt} = -km. \alpha. (Cb - Cs) \quad (4.2)$$

Farklı akış koşullarında elde edilen km katsayıları, MATLAB fonksiyonlarından yararlanarak uygun veri uydurma (fitting) yaklaşımı ile kestirimsel olarak hesaplanmıştır. (MATLAB kodları ve veri uydurma yaklaşımı Ek 1’de bulunmaktadır). Elde edilen Km değerlerini kuvvet yasası uyarınca Re değerleri ile uyumlu olacak şekilde eşleştiren fonksiyon yardımıyla ve km - Re arası optimum uyum matematiksel olarak elde edilmiştir (Şekil 4.34).

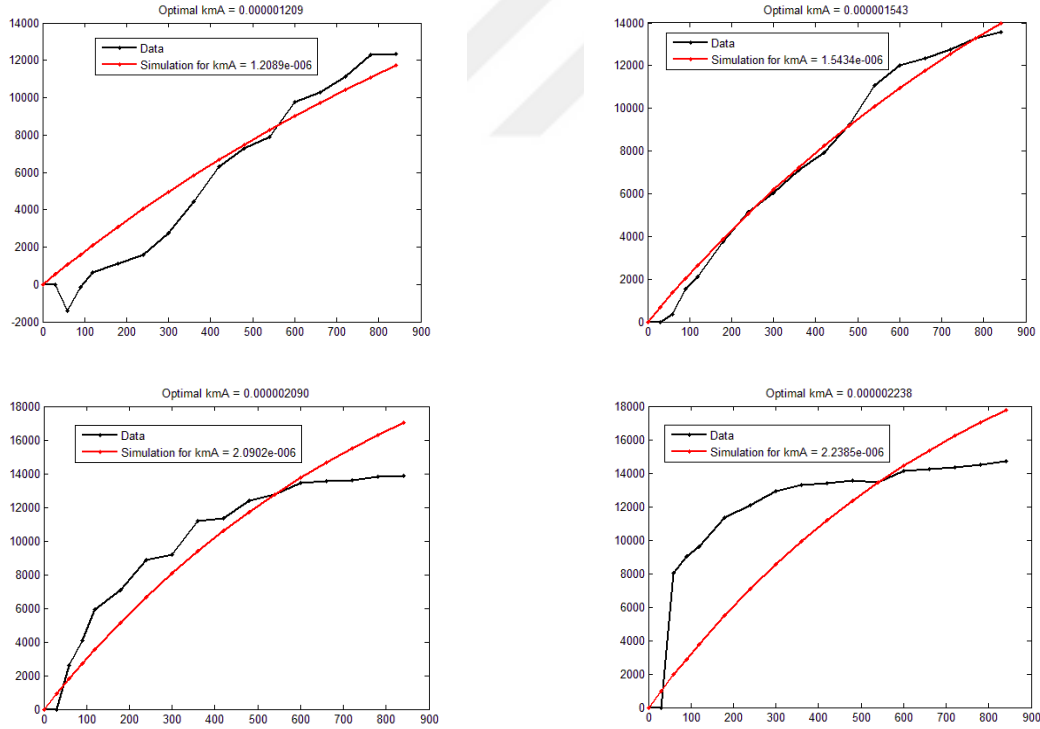
$$k_{mBA} = a.Re^b \quad (4.3)$$

Veri uydurma (data fitting) prosedürü (1) nolu denklem baz alınarak yürütülmüş, Cs: Yüzey benzoik asit konsantrasyonu olmak üzere Cs: 27 mmol/L benzoik asit için, mevcut reaktör koşulları için a: 5,5, ve t: 0-840 saniye aralığı olarak belirlenmiştir. Elde edilen km değerleri ve Re değerlerinin, aralarındaki kuvvet ilişkisini ifade eden grafiksel gösterimi ve elde edilen matematiksel denklem (4.4):

$$K_{ma} = 2.10^{-07} Re^{0,6151} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.10. Benzoik asit ve SMX için farklı debi koşullarında deneysel olarak belirlenen kütle transfer katsayıları

Debi, ml/dk.	Re Sayısı	Kma BA, m/sn	Kma SMX, m/s
85	28,5518118	1,21E-06	2,45808E-09
142	47,69832088	1,54E-06	2,94017E-09
174	58,44723827	2,09E-06	3,98247E-09
218	73,22699967	2,24E-06	4,26448E-09



Şekil 4.34. MATLAB kullanılarak elde edilen kma fitting sonuçları (tahmini olarak hesaplanan kma değerleri deneysel olarak hesaplanan kma verisine karşı çizilmiştir)

Km – Re değerleri arası kuvvet ilişkisi, literatürde rastlanan farklı reaktör konfigürasyonları için geçerli deneysel bulgular ile uyum içindedir (Vezzoli ve ark. 2011; T.A. McMurray ve ark. 2004; Dijkstra ve ark. 2002).

4.3 İnce-film Fotokataliz Prosesi ile Antibiyotik Giderimi Çalışmaları; Faktöriyel Deneysel Tasarım ve Modelleme Yaklaşımı

İnce- film fotokataliz prosesi ile antibiyotik giderimine etki eden faktörlerin etki seviyelerinin deneysel çalışmalarla ortaya konulması öncesinde, seçilecek parametrelerin ve değer aralıklarının belirlenebilmesi amacıyla ön deneysel çalışmalar yürütülmüştür. PPL fotoreaktörde, deneysel koşul ve sonuçların tekrar edilebilirliği ispatlandıktan sonra faktöriyel deneysel tasarım dayanan kinetik matematiksel modelleme yaklaşımı uygulanmıştır. Modelleme yaklaşımı ile, farklı fotokataliz proses parametrelerinin etki türü ve seviyeleri ortaya konularak, matematiksel bir denklem elde edilmiştir. Bu denklem ile kestirimsel olarak, hedef kirletici bozunum oranını belirleyebilmek mümkün olmaktadır. Elde edilen model denkleminin isabetliliği deneysel sonuçların tahmininde ve ayrıca farklı antibiyotik türleri için dışa değerlendirme yaklaşımı ile irdelenmiştir.

4.3.1 Fotokatalitik antibiyotik bozunumu için temel proses parametrelerinin optimizasyonu

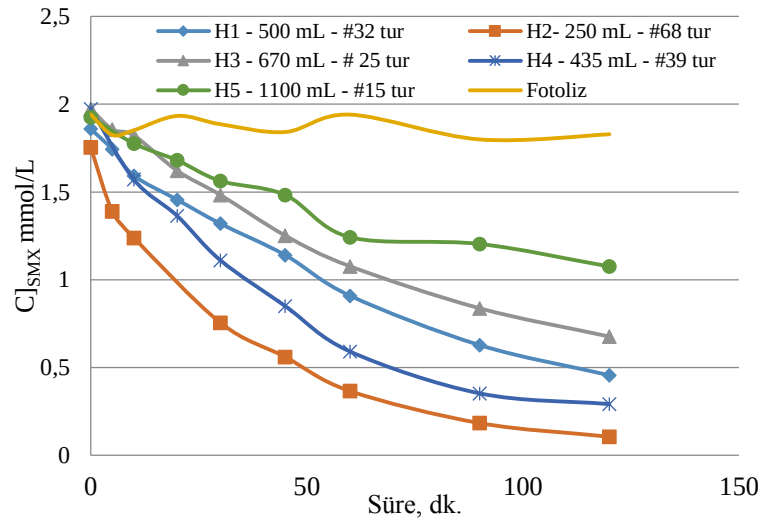
Reaktör boyunca UV-A enerjisi altında sıcaklık değişimi, reaksiyon hızının toplam hacim ve debi gibi volumetrik parametrelerle ilişkisi ön deneysel çalışmaları sonuçları ile ortaya konulmuştur. Önceki bölümlerde ince-filmlerin sağladığı fotokatalitik aktivite değerlendirilmiş ve ince-film üretiminin tekrar edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu bölümde, ön deneysel çalışmalar ile optimize edilen koşullarda aynı İF ile fotokatalitik etkinliğin devamlılığı ve İF yüzeyine uygulanan rejenerasyon prosedürünün etkisi deneysel çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Farklı fotokataliz prosesi parametrelerinin elde edilen antibiyotik bozunumu verimliliğine etkileri, ön çalışmalar tamamlandıktan sonra yapılan deneysel çalışmalarla ele alınmıştır. Yürütülen tüm ön deneysel çalışmalar ultra saf su çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Ön deneysel çalışmalar, “Volumetrik parametrelerin fotokatalitik bozunuma etkisi” ve “Deneysel koşul ve sonuçların Tekrar Edilebilirliği” başlıkları altında sunulmaktadır.

4.3.1.1 Volumetrik parametrelerin fotokatalitik bozunuma etkisi

Test fotoreaktörünün işletme koşulları kesikli geri devirli olarak tanımlanmıştır. Ve sabit hacimde sıvının reaktör boyunca akışının sağlanması, besleme tankına geri devredilmesi ve reaktöre tekrar beslenmesi şeklinde bir sirkülasyon şeklinde işletilmektedir. Bu bölümde, toplam sıvı hacminin sabit tutulduğu ve debinin değiştirildiği koşullar ve ayrıca sabit debide farklı toplam sıvı hacminde yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen fotokatalitik antibiyotik bozunumu seviyeleri karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda model antibiyotik olarak Sulfametoksazol kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, sıvının birim sürede (toplam proses süresi) sistemde kaç kez sirküle edildiği üzerinden karşılaştırılabilir deneysel koşullar sağlanmıştır. Böylece kesikli geri devirli olarak işletilen ince-film fotokataliz sistemi proses verimliliğinin, debiye ve toplam hacime bağlılığı karşılaştırmalı olarak ifade edilmiştir.

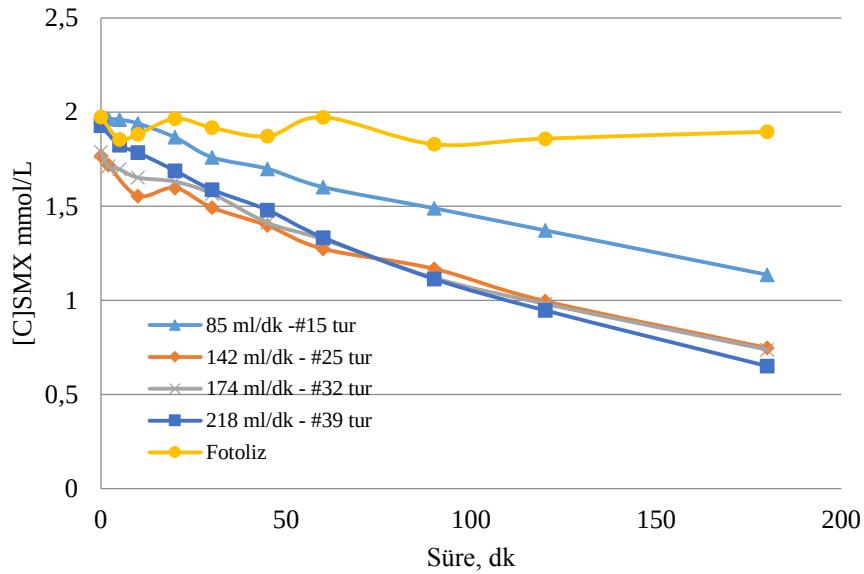
Farklı toplam başlangıç hacmi koşullarında, SMX antibiyotiği bozunumu sonucu konsantrasyondaki azalma Şekil 4.35’ te ifade edilmektedir. Şekil 4.37’ de debiye ve başlangıç hacmine bağlı reaksiyon hızındaki değişiminin lineere yakın bir ilişki içinde olduğu görülmektedir (Çizelge 4.11).



Şekil 4.35. Farklı başlangıç hacmi koşullarında, SMX antibiyotiğinin İF fotokataliz prosesi ile bozunumu, $[C]_0 \text{ SMX} : 0,5 \text{ mg/L}$, Debi: 142 mL/dak . UV-A enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$; Her proses turu arasında rejenerasyon prosedürü: UV-A enerjisi altında $\text{DS} + \text{H}_2\text{O}_2$. Toplam hacime göre sıvının reaktörde sirküle edilmesi sayısı, #tur olarak grafik lejandında belirtilmektedir.

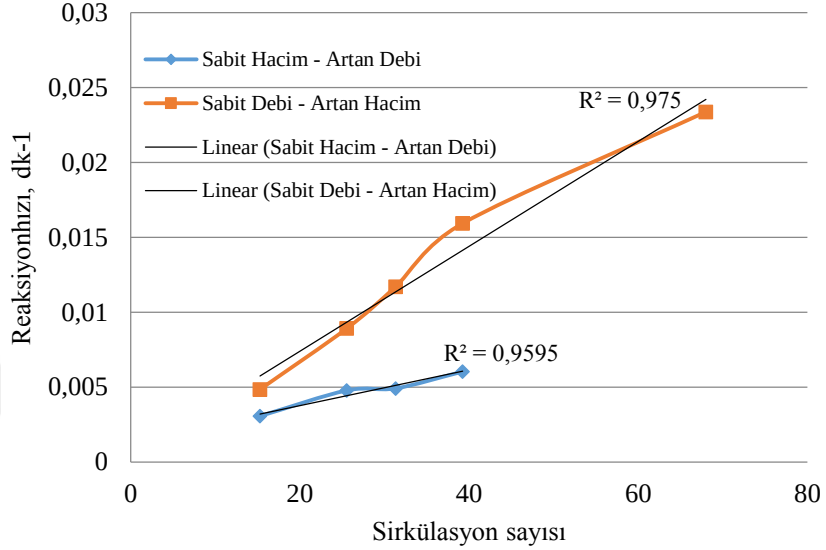
SMX antibiyotiğinin İF fotokataliz prosesi ile bozunum kinetikleri, 120 dakika reaksiyon hızı sonuçlarındaki değişim üzerinden karşılaştırıldığında, artan debi ve azalan hacmin fotokatalitik etkinliği arttırdığı görülmektedir. Debi ve hacimdeki değişimlerin, çözeltinin sistemde sirküle edilme sayısını sabit oranda etkilediği koşullar karşılaştırıldığında (Şekil 4.35 – Şekil 4.36), toplam hacmin İF fotokataliz prosesi etkinliği ve sistem performansı üzerinde çok daha yüksek etkisi olduğu, reaksiyon hızları karşılaştırması üzerinden Şekil 4.37’ de görülmektedir.

Artan debi ve azalan başlangıç hacmi koşullarının her ikisi de besleme tankında bulunan antibiyotik çözeltisinin birim sürede fotoreaktörde sirküle edilme sayısını arttırmaktadır. 142 ml/dk. debi değeri baz alınır, sabit hacimde artan debinin fotokatalitik etkinliği az miktarda arttırabildiği görülürken, sabit debi de (142 ml/dk.) azalan başlangıç hacmi koşullarında gözlenen antibiyotik bozunumunda ciddi oranda bir artış söz konusudur. Bu durum birim sürede, fotoreaktörün reaktif bölgesinde (20 mL’ye yakın hacimde) oluşan oksitleyici tür miktarının ($\text{HO}^\bullet$ radikali vb.) örnek olarak 250 mL toplam hacmindeki antibiyotik çözeltisi üzerinde doğrudan ve hızla etkili olarak, SMX bozunumunu hızlandırdığı görülmektedir.



Şekil 4.36. Farklı debi koşullarında, SMX antibiyotiğinin İF fotokataliz prosesi ile bozunumu, $[C]_0 \text{ SMX} : 0,5 \text{ mg/L}$, Hacim: 1 L. UV-A enerjisi: $2,58 \text{ mW/cm}^2$; Her proses turu arasında İF yüzeyinde uygulanan rejenerasyon prosedürü: UV-A enerjisi altında $\text{DS} + \text{H}_2\text{O}_2$. Toplam hacme göre sıvının reaktörde sirküle edilmesi sayısı, #tur olarak grafik lejandında belirtilmektedir.

Fotoreaktörün UV-A ışınlarına maruz kalan bölgesinde sabit debide sıvı akışı sırasında, reaktif türlerin oluşma hızı ve miktarı proses verimliliği üzerinde doğrudan belirleyici etkiye sahiptir. Benzer yaklaşımla, sabit debide sürekli akışlı İF fotokataliz prosesi koşullarının sağlanabilmesi için gerekli fotokatalizör yüzey alanı (İF yüzey alanı) kestirimsel olarak belirlenebilir.



Şekil 4.37. Sabit hacim: 1 L ve 85-142-174-218 mL/dk debi koşulunda elde edilen reaksiyon hızları ile, sabit debi: 142 mL/dk. ve 1100-670-540-435-250 mL toplam hacim koşullarında yürütülen İF fotokataliz prosesi reaksiyon hızı karşılaştırması. $[C]_0$ SMX: 0,5 mg/L, pH: 5,5, UV-A enerjisi: 2,58 mW/cm².

OH radikallerinin oluşumu, (ince-film yüzeyindeki h^+ yapılar ve yüzeye adsorplanan su moleküllerinin etkileşim mekanizması üzerinden) fotokatalitik oksidasyon ile SMX bozunumuna mekanizmasının temelini oluşturmaktadır. SMX ve bozunum yan ürünlerinin OH radikalleri için rekabet etmesi, proses verimini olumsuz etkilemektedir. Bu durum, SMX bozunumu olarak izlediğimiz reaksiyon hızını olumsuz etkilerken, dönüşüm yan ürünlerinin daha basit bileşenlere bozunumu ile mineralizasyon verimini arttırmaktadır. Fotoreaktörün reaktif bölgesinden geçen toplam sıvı miktarının oluşan reaktif türlerin miktarı üzerinde belirleyici fakat hedef kirletici konsantrasyonu için kısıtlayıcı olmadığı sonucuna deneysel çalışmalar sonucunda karar verilmiştir (Elmolla ve Chaudhuri, 2010).

Çizelge 4.11. Farklı volumetrik koşullara ait fotokatalitik SMX bozunum hızı karşılaştırması; Tekrar edilebilirliğe rejenerasyon yönteminin etkisi

Deney sıralaması/ Koşulu	Turlar arası DS pros.		Turlar arası Rej. pros.		Çöz.Si s.Sirk. Ed.Say y	Sabit debi : 142 mL/dak			Sabit başlangıç hacmi: 1000mL		
	k	R ²	k	R ²		Baş. Hac.mL	k ⁻¹	R ²	Debi mL/dak	k	R ²
1. tur	-0.0062	0.95	-0.0053	0.99	15	250	-0.4	0.99	85	-0.0030	0.99
2. tur	-0.0044	0.99	-0.0050	0.98	25	435	-0.0166	0.98	142	-0.0047	0.99
3. tur	-0.0016	0.98	-0.0048	0.96	32	500	-0.012	0.98	174	-0.0050	0.99
4. tur	-0.0014	0.92	-0.0048	0.98	39	670	-0.0091	0.98	218	-0.0060	0.99
Fotoliz	-0.005	0.82	-0.005	0.82	68	1100	-0.0048	0.97			

Toplam sıvı hacminin Sistemde sirküle edilme sayısı ile reaksiyon hızı k (dak-1) lineer korelasyonu
R²: 0.93 **R²: 0.95**
DS: Distile su, Pros: Prosedürü, Çöz.Sis.Sirk.Ed.Say: Çözeltinin sistemde sirküle edilme sayısı, k değerleri dak⁻¹ biriminde ifade edilmiştir.

Sabit debide, başlangıç çözelti hacminin azaltıldığı deneysel çalışma sonuçlarına göre; oluşan HO[•] radikali miktarının (oluşması en muhtemel ve baskın reaktif tür) toplam antibiyotik çözeltisi hacmine oranı, düşük hacimde yürütülen çalışmalarda daha yüksektir. Azalan başlangıç antibiyotik çözeltisi hacmine karşı artan fotokataliz proses verimliliği (SMX bozunumu miktarı üzerinden) oluşan reaktif türü miktarının / sistemdeki çözelti hacmine oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Fotokataliz sistemleri ve reaktif türlerin oluşma mekanizmaları ile ilgili teorik bilgiye göre, oluşan HO[•] radikali molar konsantrasyonu, UV ışınları tarafından uyarılan fotokatalizör yüzey alanı ile etkileşen birim sıvı miktarına (ince-film yüzeyinden akan miktar) bağlıdır (Dominguez ve ark. 2014; Cho ve ark. 2004). Sabit debi ve sabit hacim koşullarında yürütülen, toplam çözelti hacminin fotoreaktörden 39 kez sirküle edildiği ayrı çalışma sonuçlarını ele aldığımızda; fotoreaktörün reaktif alanından toplam geçen sıvı miktarı 142 ml/dk. ile yürütülen çalışmada 17 L iken, 218 mL/dk. ile yürütülen çalışmada 39 L dir. Bu durumda reaksiyon verimliliği reaktif yüzeyden geçen sıvı miktarı (ve reaktif tür oluşum miktarı) ile sınırlandırılmış olsaydı 39L sıvının İF yüzeyinden geçtiği çalışma koşullarında fotokatalitik SMX bozunum verimliliğinin daha yüksek çıkması gerekirdi.

Bu durumda, debi artışı ile fotokatalitik SMX bozunumunun arttığı çalışma sonuçları teori ile uyumludur. Fakat mevcut koşullarda esas belirleyici olanın reaktif tür miktarı/toplam çözelti hacmi olduğu deneysel sonuçlarla ifade edilmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda, oluşan reaktif miktarı/birim çözelti hacmi ince-film yüzeyinde optimum oranda tutulabilirse sürekli akışlı bir sistemde debi ile eşzamanlı hedef kirletici giderimi sağlanması söz konusudur. Bu amaçla yüzey alanının artırılması ve debinin ve yüzeyden akan sıvı kalınlığının optimum değerlere olabildiğince yakın tutulması gerekmektedir.

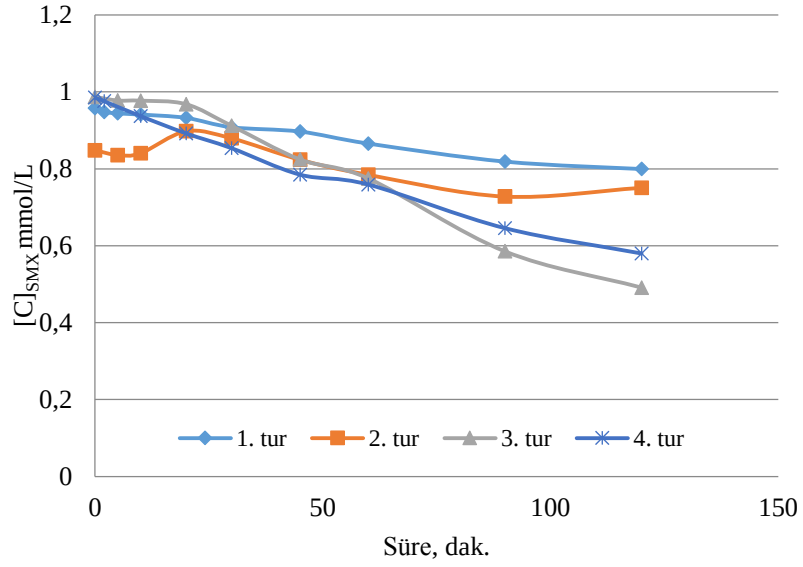
4.3.1.2 Fotokatalitik aktivitenin tekrar edilebilirliği ve yüzey rejenerasyonu etkisinin belirlenmesi

Yüzey Rejenerasyonu Etkisi: TTIP temelli PEG+TiO₂ katkılı ince-film kaplı yüzeyler ile yürütülen fotokataliz çalışmalarında, ilk kullanım öncesinde yüzey safsızlıklarının giderilmesi amacıyla yüzey rejenerasyon prosedürü uygulanmıştır (Chang ve ark. 2005a). Rejenerasyon prosedürü ince-filmler ile gerçekleştirilecek herhangi bir deneysel çalışma öncesinde (antibiyotik giderimi- bakteri inaktivasyonu vb.) yeni üretilmiş ince-filmlere uygulanacak standart bir ön uygulama olarak belirlenmiştir. İnce-film yüzeyine uygulanan UV ışığı altında distile su ile yıkama işlemi, yalnızca fiziksel yüzey temizliği koşullarını yaratabilirken, H₂O₂+Distile Su + UV uygulaması fiziksel ve kimyasal olarak etki etmektedir ve yüzey rejenerasyonu sağlamaktadır. Hedef kirleticinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile bozunumu ve mineralizasyonu boyunca, fotokatalizörün yüzey özelliklerindeki değişim ve yüzey fotokatalitik etkinliğinin inhibisyonu birçok literatür bulgusu ile desteklenmektedir. Bu çalışmada benzer sonuçlara, zamana karşı metilen mavisi giderimi çalışma sonuçlarında da ulaşılmıştır.

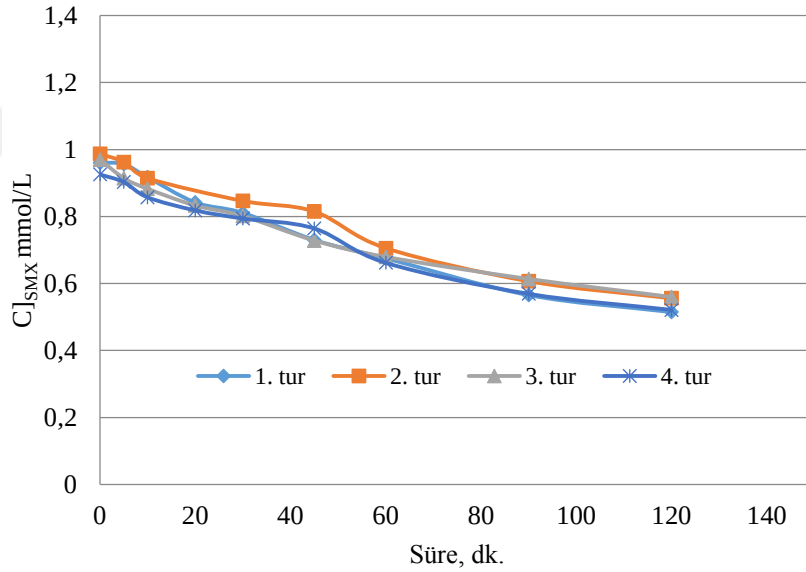
Zamanla azalan fotokatalitik aktivite, aktif yüzey özelliklerini bozan kirletici türüne göre değişmekle birlikte, çoğunlukla uygun yüzey işlemi uygulanması ile geri kazanılabilir. Yüzeyin yalnızca fiziksel sıvı akış kuvvetlerinin etkisiyle rejenerasyonu sıklıkla yetersiz kalan sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada, Çizelge 4.11’ de distile su ve UV-A+H₂O₂+DS yüzey işlemi uygulanan ince-filmler ile elde edilen SMX antibiyotiği bozunum hızları karşılaştırılmış ve etkin rejenerasyon yönteminin önemi vurgulanmıştır.

İnce-film Fotokatalitik Etkinliği Devamlılığının Belirlenmesi

İnce-film fotokataliz proses ile SMX antibiyotiği bozunumu çalışmalarında, ardışık 4 fotokataliz uygulamasına ait fotokatalitik etkinlik sonuçları incelendiğinde, oldukça benzer giderim verimleri sağlandığı görülmektedir. Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da ifade edilen sonuçlara göre, ardışık fotokataliz proses uygulamaları arasında yüzeye uygulanan rejenerasyon yönteminin etkisi anlamlı seviyelerdedir. Distile su ile yüzey temizleme prosedürü, fotokatalitik etkinliğin devamlılığını sağlamak için yeterli olmamaktadır. Böylece UV-A+H₂O₂+DS rejenerasyon yönteminin, ince-film yüzeyinden hedef kirletici türüne göre değişen fotokataliz prosesi kalıntılarını arındırmada etkin olduğu sonucu doğrulanmıştır

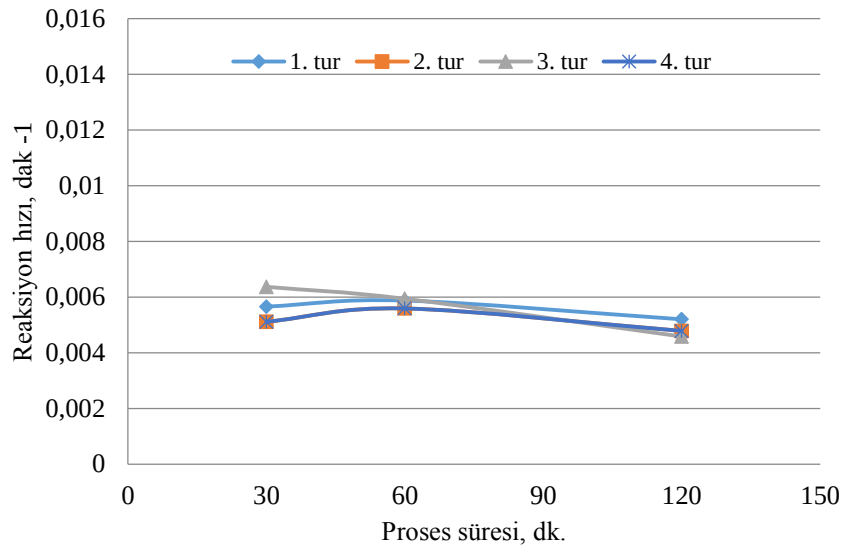


Şekil 4.38. Ardarda gerçekleştirilen FK prosesi boyunca İF fotokatalitik etkinliğinin devamlılığı, $[C]_0_{SMX} = 0,25$ mg/L DS, pH ~ 5,5, Debi: 142 ml/min. UV Enerjisi: 2,58 mW/cm² Rejenerasyon: FK turları arası DS akışı



Şekil 4.39. Ardarda gerçekleştirilen FK prosesi boyunca İF fotokatalitik etkinliğinin devamlılığı, $[C]_0_{SMX} = 0,25$ mg/L DS, pH ~ 5,5, Debi: 142 ml/dak. UV Enerjisi: 2,58 mW/cm² Rejenerasyon : FK turları arası, UV-A altında DS+H₂O₂ (%0,1 v/v) akışı

Yalnızca ard arda yürütülen deneysel çalışma sonuçlarının değil, 1. Ve 3. tur veya 2. Ve 4. Tur fotokatalitik proses kinetiklerinin yakın olduğu görülmektedir. Rejenerasyon yönteminin aynı ince-film ile tekrar edilebilir fotokatalitik antibiyotik bozunum verimleri sağlanabilmesinde rolü açıkça ortaya konulmuştur.



Şekil 4.40. Art arda yürütülen deneysel çalışmalarda İF fotokataliz reaksiyon hızlarındaki değişim, 0-30, 30-60, 60-120 dakika proses süresi aralıklarındaki reaksiyon hızları baz alınmıştır. Turlar arasında İF, Distile su+H₂O₂ rejenerasyon prosedürüne tabi tutulmuştur.

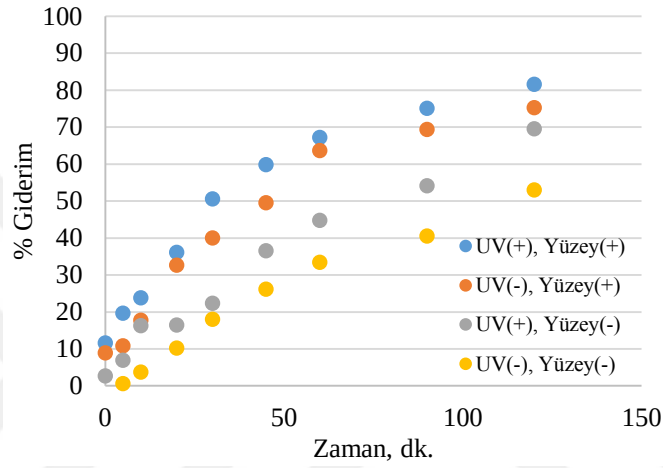
4.3.2 Farklı proses parametrelerinin fotokatalitik SMX bozunumu verimine etkisi

İnce-film fotokataliz prosesine etki türü ve seviyeleri belirlenmek üzere seçilen parametreler ve değer aralıkları;

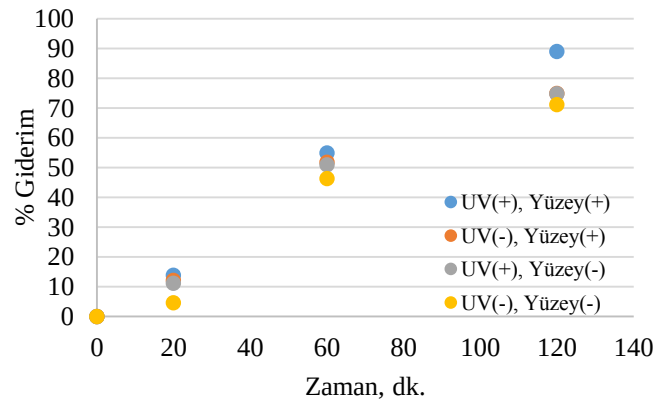
- Model antibiyotik olarak seçilen Sulfametoksazolün başlangıç konsantrasyonu (0,3 mg/L-1,2 mg/L)
- UV-A ışınlarına maruz kalan PPL fotoreaktör yüzey alanı, (110 cm²-220 cm²)
- UV-A enerji seviyesi, (1,30 mW/cm² - 2,58 mW/cm²)
- Çözücü ortam özellikleri (Ultra safsu ve evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamları)
- Proses süresi

olarak belirlenmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen tüm çalışmalar, pH: 7,7 koşulunda yürütülmüştür. Bu pH değeri, evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı ortamı koşulunu temsil etmektedir. Sonraki bölümde faktöriyel deneysel tasarım ile parametrelerin etki türü ve seviyeleri matematiksel olarak ifade edilip, istatistiksel olarak değerlendirilmektedir. Öncelikle ultra safsu ve evsel atıksu ikincil arıtma (EAİA) çıkışı çözücü ortamında, sabit başlangıç SMX konsantrasyonu koşulunda uygulanan UV enerjisinin ve UV enerjisi uygulanan toplam yüzey alanının fotokatalitik antibiyotik bozunumu verimine olan etkileri

Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’ de ifade edilmektedir. Ultra safsu çözücü ortamında, UV enerji seviyesi ve UV enerjisi uygulanan yüzey alanının zamana karşı SMX giderimi verimine olan etkileri incelendiğinde, UV enerjisinin belirleyici fakat yüzey alanının daha etkili olduğu görülmektedir. UV enerjisi uygulanan yüzey alanının proses verimi üzerinde sınırlayıcı etkisi olduğu şeklinde yorumlanabilir. Proses mekanizması açısından, YSF uygulamalarında UV enerjisi uygulanan toplam yüzey alanı ile askıda sistem uygulamalarda fotokatalizör dozu ayna anlama sahiptir (Dominguez ve ark. 2014; Leblebici ve ark. 2015; Spasiano ve ark. 2015).



Şekil 4.41. $[C]_0 \text{ SMX} = 0,3 \text{ mg/L}$ ultra safsu çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV-A enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): 2,58 mW/cm^2 ve yüzey alanı (-): 110, yüzey alanı(+): 220 cm^2 .



Şekil 4.42 $[C]_0 \text{ SMX} = 0,3 \text{ mg/L}$ evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV-A enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): 2,58 mW/cm^2 ve Yüzey alanı (-): 110, Yüzey alanı(+): 220 cm^2 .

Şekil 4.42’ de görüldüğü gibi, benzer etki EAİA çıkışı çözücü ortamında çok daha düşük seviyelerde gözlenmektedir. UV enerjisi ve toplam yüzey alanının fotokatalitik bozunum verimine etkileri oldukça yakın seviyelerdedir.

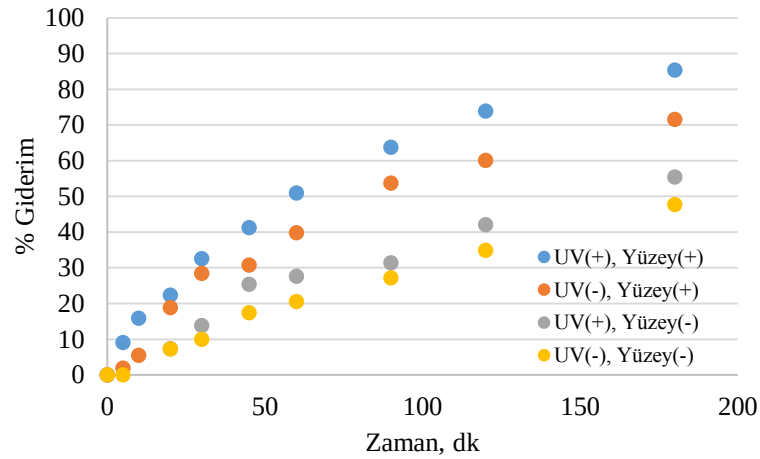
Ayrıca, SMX fotokatalitik bozunum verimliliği genel olarak değerlendirildiğinde, çalışılan proses süresi aralığında, ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamının fotokatalitik oksidasyonu hızlandırdığı sonucuna varılmaktadır. Literatürde birçok çalışmada, doğal atıksu veya arıtılmış atıksu bileşenlerinin fotokatalizör yüzey etkinliğini azaltacağı yönünde bulgulara rastlanmaktadır. Dikkat edilmesi gereken nokta, fotokatalizör yüzeyi inhibisyonu mekanizmasının çözücü ortam bileşenlerinin yüzeye adsorpsiyonunu üzerine kurulu olduğudur. Bu durum antibiyotiklerin polar yapısal özellikleri sebebiyle katı yüzeylere tutunmamaları ile açıklanabilmektedir. Bu nedenle evsel AAT’de yetersiz oranda arıtıldıkları ile ilgili tartışma literatür bölümünde yer almaktadır.

Bu çalışma kapsamında, ultra safsuya ilave edilen SMX antibiyotiği teorik olarak ince-film yüzeyine adsorplanmamaktadır. Bu durum, karanlık koşullarda PPL fotoreaktör boyunca antibiyotik çözeltisi çevrimine dayanan çalışmalarda, herhangi bir antibiyotik giderimi olmaması sonucu ile deneysel olarak desteklenebilmektedir. Ultra saf su ve EAİA arıtma çıkışı numunelerine ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.12 ’de ifade edilmektedir.

Çizelge 4.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan su kaynaklarına ait karakterizasyon sonuçları

Parametre	Birim	İkincil Arıtma Çıkışı	Ultrasaf su
KOI	mg.L ⁻¹	18.9	-
TOK	mg.L ⁻¹	6.2	-
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	20.5	-
PO ₄ ⁻³	mg.L ⁻¹	1.85	-
Toplam Çöz. Katı	mg.L ⁻¹	1.07	-
SO ₄ ⁻²	mg.L ⁻¹	30	-
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	0.44	-
Direnç	MΩ.s	-	18.2
İletkenlik	µS.s ⁻¹	310.5	0.056
pH	-	7.85	6.5 ve 5.2 (SMX çözeltisi halinde)

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’te UV enerjisi ve toplam yüzey alanının fotokatalitik bozunum verimliliğe olan etkileri, ultra safsu çözücü ortamında yüksek başlangıç antibiyotik konsantrasyonu koşulunda karşılaştırılmaktadır. Toplam yüzey alanının etkisi, uygulanan UV enerjisi etkisine göre oldukça baskındır. Ve prosesin ilk aşamalarından itibaren, UV enerjisi ve yüzey alanının yüksek değrlerealdığı (UV+, Yüzey+) koşuluyla oldukça benzer bir bozunum seviyesi grafiği oluşturmaktadır.



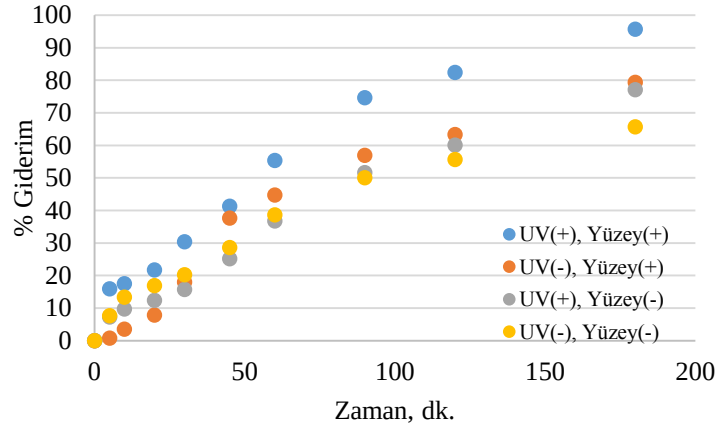
Şekil 4.43. $[C]_0 \text{ SMX} = 1,2 \text{ mg/L}$ Ultra safsu çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): 2,58 mW/cm² ve Yüzey alanı (-): 110, Yüzey alanı(+): 220 cm²

Evsel atıksu çözücü ortamında yürütülen deneysel çalışmalarda, UV enerjisi ve yüzey alanı artışının fotokatalitik bozunum verimi üzerinde oldukça yakın seviyelerde iyileştirme sağladığı görülmektedir (Şekil 4.44).

Elde edilen sonuçlar ışığında, çözücü ortam özellikleri ile UV enerjisi uygulanan ince-film yüzey alanı ilişkisinin önemi ortaya çıkmaktadır. Toplam fotokatalizör yüzey alanı, çözücü ortam özelliklerinin yüzeye sabitlenmiş fotokatalizörde sebep olabileceği yüzey aktivitesi inhibisyonunu sonucu anitiboyitk bozunum verimindeki azalmayı en aza indirebilmektedir.

Askıda sistem fotokataliz uygulamalarında çözücü ortam özellikleri, hedef kirletici konsantrasyonu ile fotokatalizör dozu arasında optimum oranın belirlendiği bir çok çalışmaya rastlanmaktadır (Xekoukoulotakis ve ark. 2011; Lofrano ve ark. 2016; Affam & Chaudhuri 2013; Kaneco ve ark. 2004).

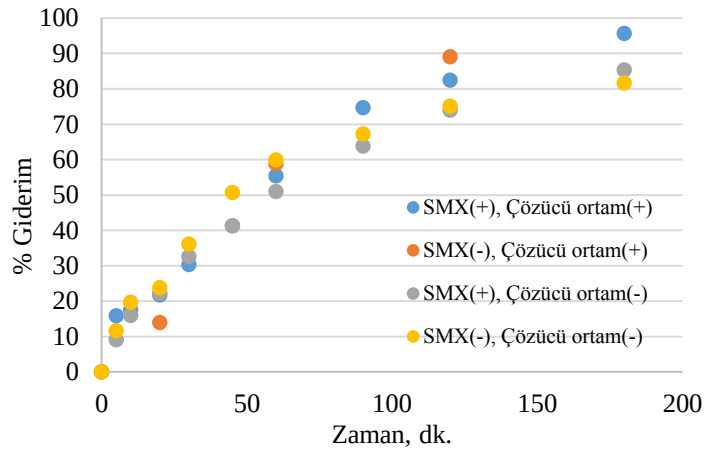
YSF uygulamalarında da optimize edilmesi gereken proses parametresi benzer olarak; Çözücü ortam özellikleri (hedef kirletici konsantrasyonu da hesaba katılarak) ile UV enerjisi uygulanan fotokatalizör kaplı yüzey alanı olarak öne çıkmaktadır. Çalışma sonuçlarına göre, düşük yüzey alanı koşullarında çözücü ortamın sağladığı pozitif etki daha yüksek seviyelerdedir. Yüzey alanı artışıyla bu etki azalmaktadır (Şekil 4.43-4.44-4.45).



Şekil 4.44. $[C]_0 \text{ SMX} = 1,2 \text{ mg/L}$ Evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamı, pH: 7,7 başlangıç koşulu. Uygulanan UV enerjisi ve uygulandığı toplam yüzey alanına bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. UV (-): 1,30, UV(+): 2,58 mW/cm^2 ve Yüzey alanı (-): 110, Yüzey alanı(+): 220 cm^2 .

Sabit UV enerjisi ve yüzey alanı koşullarında, başlangıç antibiyotik konsantrasyonu ve çözücü ortam türünün zamana karşı fotokatalitik bozunum verimliliğine olan etkileri Şekil 4.45’ te ifade edilmektedir. Evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı numunelerinde ölçülen 50 mg/L seviyesinde toplam organik karbon yükünün ve antibiyotik bozunumu ile eş zamanlı oluşan dönüşüm yan ürünlerinin, birim fotokatalizör miktarı (çalışma koşullarında yüzey alanını ifade etmekte) ve çalışılan proses süresi aralığında farkedilebilir ölçüde yüzey aktivitesi inhibisyonuna sebep olmadığı şeklinde yorumlanabilir.

Çalışılan deneysel koşullarda, çözücü ortam özelliklerinin fotokatalitik oksidasyon prosesi üzerindeki olumlu etkisi, inhibisyon etkisine göre üstün bulunmuştur. Artırılmış evsel atıksularda rastlanan tipik metal iyonları ve bulunma miktarlarının (rastlanan konsantrasyon), fotokataliz prosesi için elektron alıcı görevi görerek rekombinasyon seviyesini azalttığı ve fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı bilinmektedir (J. A. Byrne ve ark. 2015). Buna göre, YSF fotokataliz prosesi uygulamalarında, toplam fotokatalizör yüzey alanının, çözücü ortam toplam organik madde yükü ile orantılı olarak artırılması gerektiğine karar verilmiştir. Elde edilen bulgular ve yapılan çıkarımlar, literatürde askıda sistem fotokataliz uygulamalarında belirtilen hedef kirletici türü ve konsantrasyonu için optimum fotokatalizör dozu belirlenmesi yaklaşımı ile uyumludur (Miranda-García ve ark. 2010).



Şekil 4.45. UV: 2,58 mW/cm² ve Yüzey alanı: 220 cm², pH: 7,7 başlangıç koşulunda, Başlangıç SMX konsantrasyonuna ve çözücü ortam özelliklerine bağlı zamana karşı antibiyotik giderim oranları. SMX(-): 0,3 mg/L, SMX(+): 1,2 mg/L ve çözücü ortam(-): Ultra safsu, çözücü ortam(+): Evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamlarını ifade etmektedir.

Özet olarak bu bölümde, proses parametrelerinin ince-film fotokataliz prosesi ile zamana karşı antibiyotik giderimi verimliliğine olan etkileri, karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Fotokatalitik etkinliğin zamanla artan lineer bir ilişki içinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca başlangıç antibiyotik konsantrasyonu değeri, fotokatalizör yüzey alanı ve çözücü ortam özelliklerinin önemli seviyede etkileri olduğu çıkarımı yapılmıştır. Proses parametrelerinin etki türü ve seviyeleri, faktöriyel deneysel tasarım çalışma sonuçlarının istatistiksel analizi ile “4.3.3 Kinetik modelleme yaklaşımı” bölümünde değerlendirilmektedir.

4.3.2 Kinetik modelleme yaklaşımı

4.3.2.1 Proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerinin istatistiksel değerlendirmesi

Farklı proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerini ortaya koymak amacıyla, faktöriyel deneysel dizayna uygun olarak, rastgele sıra ile gerçekleştirilen çalışmalara ait koşul ve sonuçlar bu bölümde ifade edilmektedir. Proses parametreleri ve farklı kombinasyonları ile oluşan farklı deneysel koşulların proses verimliliğine olan etkileri, proses mekanizması ile oksitlenen sulfametoksazol antibiyotiği miktarı üzerinden değerlendirilmektedir. Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu ile kalan miktarın arasındaki farktan hesaplanmış bu değerler Çizelge 4.14’ te ifade edilmektedir. Fotokataliz proses mekanizması ve verimliliği üzerinde etki seviyeleri belirlenmek istenen parametreler ve aldıkları değerler Çizelge 4.13’ te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Proses parametreleri ve aldıkları değerler

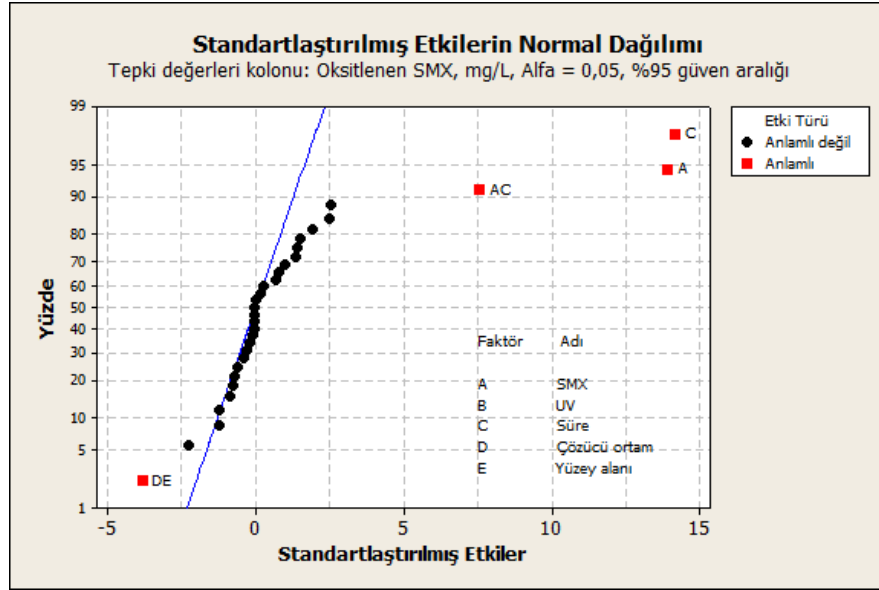
Giriş Değişkeni	Değer ve Seviyesi
[SMX Konsantrasyonu]	0,3 – 1,2 mg/L
[UV Enerjisi]	1,30 – 2,58 mW/cm ²
[Proses Süresi]	30 – 180 dk
[Çözücü ortam]	Ultrasaf su. – İkincil Arıtım sonrası evsel atıksu
[Fotokatalizör yüzey alanı]	110 – 220 cm ²
Değerler Düşük ve Yüksek Seviye olarak (-) ve (+) ile ifade edilmektedir	
Orta noktada 4 tekrar yürütülen deneysel çalışmalara ait koşullar	
SMX Konsantrasyonu]	0,75 mg/L
[UV Enerjisi]	1,8-2 mW/cm ²
[Proses Süresi]	90-120 dk. (ort)
[Çözücü ortam]	%50 Ultra saf su+ %50 (v/v)İkincil Arıtım sonrası evsel atıksu
[Fotokatalizör yüzey alanı]	170 cm ²

Faktöriyel dizayn çalışma koşul ve sonuçları toplu olarak Çizelge 4.14’ te sunulmaktadır. Faktöriyel dizayn deneysel çalışma sonuçlarına göre, seçilen proses parametrelerinin SMX bozunumuna etkisini yapısında bulunduran lineer matematiksel model elde edilmesi amacıyla MINİTAB istatistiksel analiz programından yararlanılmıştır. Elde edilen lineer modelin, oluşturulduğu deneysel çalışma koşulları ve belirlenen proses parametreleri değer aralığında geçerli olması beklenmektedir. Farklı proses parametrelerinin etkileri de söz konusu olabileceğinden (çözücü ortamda bikarbonatların varlığı, pH, fotokatalizör yüzey kalınlığı vb.) elde edilen model özellikle uygun akışkan özellikleri ve belirlenen deneysel koşullar aralığında uygulanabilme potansiyeline sahiptir. Elde edilen model tahmini sonuçları ile mevcut deneysel sonuçların uyumluluk seviyesi, PARETO grafiğinde (Şekil 4.47) tanımlanan etkili parametrelerin regresyon analizine tabi tutulması ile test edilmiştir.

Tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların arasındaki farkın (kalan değer) normal olasılıksal dağılım grafiği Şekil 4.48’de ifade edilmektedir (Frontistis ve ark. 2015; Katsoni ve ark. 2008). Kalan değerler tek bir doğru üzerindedir ve %95 güven aralığı kabulüne göre farklar standart sapmadan küçüktür.

Çizelge 4.14 Faktöriyel deneysel tasarımına göre, belirlenen faktörlerin kombinasyonlarından oluşan deneysel çalışma koşulları. İF fotoreaktörde, farklı deneysel koşullarda 30-180 dakika proses sonucu oksitlenen SMX miktarları, SMX giderim oranları üzerinden hesaplanmıştır (faktörlerin aldığı değerler (-) ve (+) ile ifade edilmektedir).

SMX	UV Enerjisi	Süre	Çözücü ortam	FK alanı	Yüzey	Oksitlenen SMX miktarı ug/L
Ultra Saf su						
-	+	-	-1	+		107
-	-	-	-1	+		98,2
-	+	-	-1	-		42,1
-	-	-	-1	-		27,9
+	-	-	-1	-		119
+	+	-	-1	-		160
+	+	-	-1	+		387
+	-	-	-	+		311
-	+	+	-1	+		242
-	-	+	-1	+		226
-	+	+	-1	-		93
-	-	+	-1	-		145
+	-	+	-1	-		572
+	+	+	-1	-		645
+	+	+	-1	+		1014
+	-	+	-1	+		783
Eysel Atıksu İkincil Arıtma Sonrası						
-	+	-	+1	+		99
-	-	-	+1	+		90
-	+	-	+1	-		82
-	-	-	+1	-		77
+	-	-	+1	-		212
+	+	-	+1	-		221
+	+	-	+1	+		309
+	-	-	+1	+		175
-	+	+	+1	+		275
-	-	+	+1	+		271
-	+	+	+1	-		299
-	-	+	+1	-		292
+	-	+	+1	-		689
+	+	+	+1	-		802
+	+	+	+1	+		975
+	-	+	+1	+		772



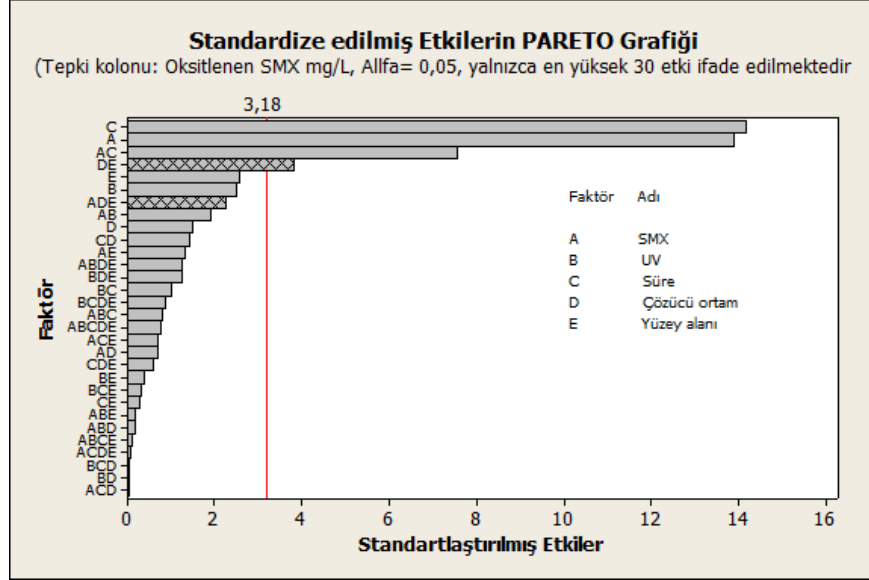
Şekil 4.46. Standartlaştırılmış etkilerin normal dağılımı, anlamlı ve anlamlı olmayan etkiler. Doğrunun solunda kalanlar negatif etki eden faktörleri göstermektedir. (20-180 dk faktöriyel dizayn yaklaşımı esasına göre)

Şekil 4.46’da ifade edilen istatistiksel analiz sonuçlarına göre, yatay eksenini dik kesen normal dağılım doğrusunun solunda kalan proses parametreleri ve kombinasyonları proses verimine negatif etki etmekte sağında kalanlar ise pozitif etki etmektedir. Pozitif ve negatif etki eden parametreler ve etki seviyeleri, Şekil 4.47’de PARETO grafiğinde tanımlanmıştır. PARETO grafiği’ne göre, parametrelerin etki seviyeleri hata payı (margin of error) istatistiksel olarak belirlenmiş ve hata payından düşük seviyede olan etkiler “anlamlı olmayan etkiler” olarak sınıflandırılmıştır.

Etki türlerinin anlamlılık seviyeleri belirlenirken, orta deneysel koşullarda (0 koşulu) tekrarlanan çalışma sonuçlarından yararlanılarak Standart hatanın eldesinden yararlanılmıştır. 2^k sayıda deneyden oluşan bir deneysel tasarımda n sayıda tekrar olduğu kabul edilirse, $y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{in}$ nin i . Sıradaki çalışma sonuçları olduğu kabulüne göre, 2^k koşuldan oluşan deneysel tasarımın varyansı (Box ve ark. 1978).

$$SE = \frac{2S}{\sqrt{n2^k}} \quad \text{with} \quad S^2 = \frac{1}{2^k(n-1)} \sum_{i=1}^{2^k} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (4.5)$$

Her bir değişkenin etki türü ve seviyesini ortaya koyabilmek amacıyla, normal olasılık dağılımı grafiğinden yararlanılmıştır (Box ve ark. 2005). Ortalaması sıfır, normal dağılım gösteren, önemsenmeyecek derecede küçük etkileri tanımlamak için „beyaz gürültü“ (white noise) terimi kullanılmaktadır.



Şekil 4.47. Standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiksel gösterimi. Hata payı: 3,18. Hata payından büyük etkilerin grafiksel gösterimi.

PARETO grafiğinden yararlanarak tanımlanan pozitif ve negatif etkiler, etki seviyeleri ile birlikte ampirik modelin oluşturulmasında kullanılmıştır. Bu aşamada 32 farklı koşulda oksitlenen SMX değerlerini (konsantrasyon biriminde) baz alan bir ortalama etki değeri hesaplanmıştır.

$$X_i = Z_i - \frac{\frac{Z_{yüksek} + Z_{düşük}}{2}}{\frac{Z_{yüksek} - Z_{düşük}}{2}} \quad (4.6)$$

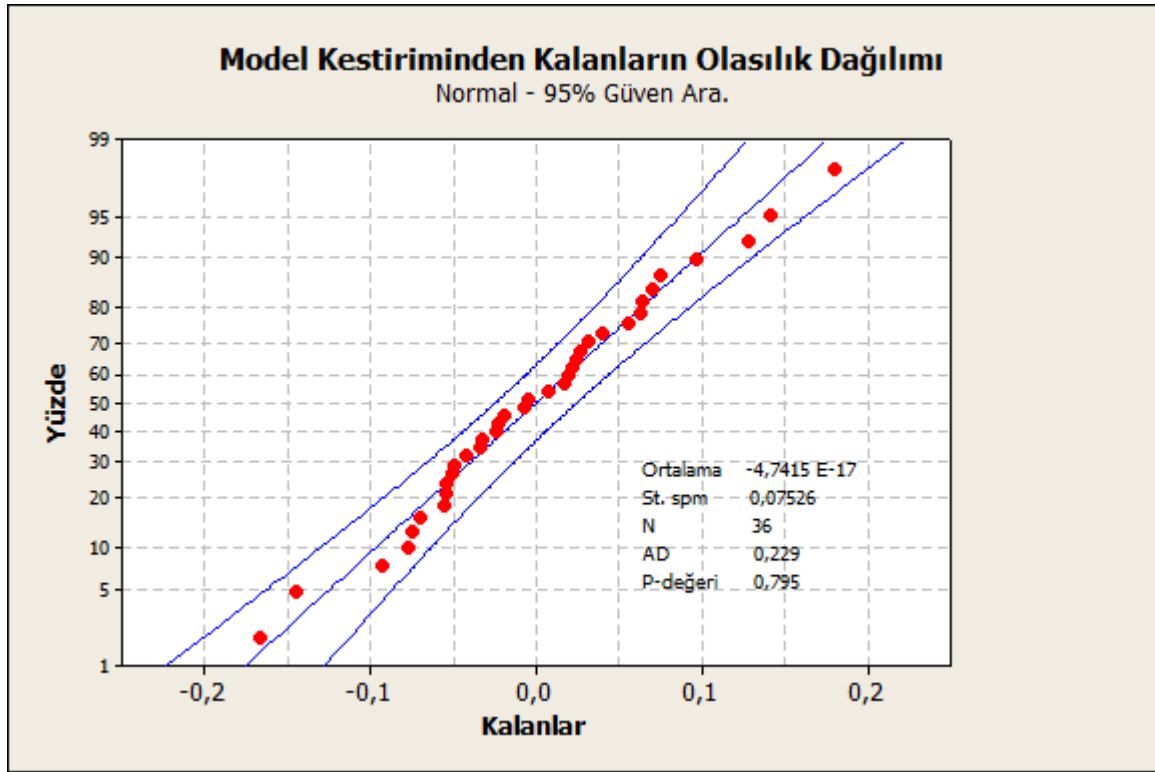
Z_i ; değişkenlerin orijinal değerlerini (dönüştürülmemiş) ifade eder.

Ampirik Model Denklemleri:

$$Y(\text{tepki değeri, } \mu\text{g/L}) = 0,339 + 0,174 \text{ SMX} + 0,111 \text{ Süre} + 0,0947 \text{ SMX} * \text{Süre} - 0,0479 \text{ Çözücü ortam} * \text{Yüzey alan} \quad (4.7)$$

$$S = 0,0799659 \quad R^2 = 92,2\% \quad R^2 (\text{adj}) = 91,2\%$$

olarak elde edilmiştir. Böylece fotokataliz prosesi süresine, antibiyotik konsantrasyonuna, fotokatalizör yüzey alanına ve çözücü ortam özelliklerine bağlı bir proses denklemi elde edilmiştir. Elde edilen denklemin, deneysel çalışma sonuçlarını tahmini olarak hesaplamadaki isabetliliği, Şekil 4.48’de ifade edilen “tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların farkından kalan değerlerin” olasılık dağılımı sonuçları ile ifade edilmektedir.



Şekil 4.48. Tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların farkından kalan değer normal istatistiksel dağılımı. 25 faktöriyel dizayn ile SMX giderimi modeli.

4.3.3 Sulfametoksazol antibiyotiğinin fotokatalitik bozunum yolu

SMX antibiyotiğinin fotokatalitik bozunumu boyunca toplam dokuz farklı dönüşüm yan ürünü tespit edilmiştir. SMX ve DYÜ lerinin negative ve pozitif iyonizasyon modunda elde edilmiş kütle verileri Çizelge 4.15 ve 4.16'da ifade edilmektedir. Sonuçlarda görülen DYÜ yapılarına göre 4 ana gruba ayrılmaktadır; (i) hidroksi keton türevleri (ii) deamin ve hidroksilleşmiş türevleri, (iii) azotlu türevleri (iv isoxazole halkanın parçalanması ile oluşan dönüşüm yan ürünleri. Elde edilen bulgular, farklı ileri oksidasyon prosesleri ile SMX bozunumu yolu ve mekanizmalarını inceleyen çalışmalar ile uyum içindedir (Trovó, Raquel F.P. Nogueira, ve ark. 2009; Xu ve ark. 2015; Ji ve ark. 2014; Hussain ve ark. 2015; Ribeiro ve ark. 2016).

Temel fotokatalitik bozunum yolu hakkında daha detaylı bilgiye sahip olmak amacıyla (hidroksilleşme, deaminasyon, amino grupların oksidasyonu) dönüşüm yan ürünlerinin zamana karşı gelişim profili incelenmiş ve detaylı olarak Şekil 4.49'da ifade edilmektedir. Tespit edilen DYÜ lerin yarı-niceliksel (semi-quantification) toplam sayıları ve DYÜ lerin benzer MS iyonizasyon seviyeleri dikkate alındığında, DYÜ arasında hidroksil ve keton türevlerine sıklıkla rastlandığı, ardından ise deamin türevlerinin geldiği görülmektedir. SMX molekülü hidroksilasyonu farklı ileri oksidasyon çalışması koşullarında literatür ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve fenil halkası ile isoxazole halkaları üzerinden ilerleyen bir yol izlediği rapor

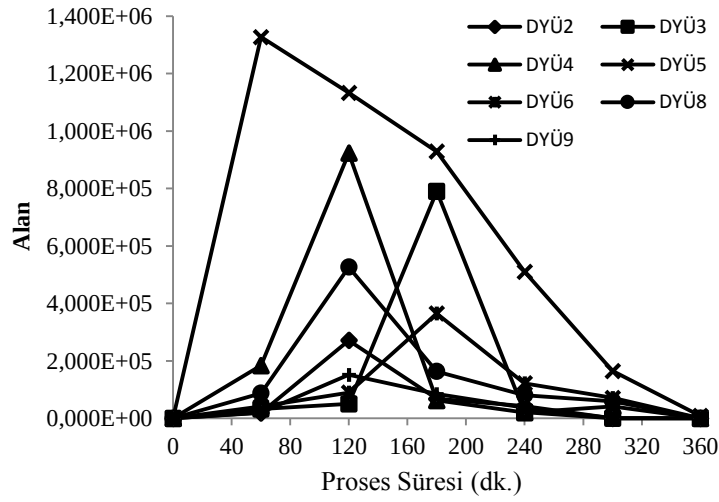
edilmiştir (Trovó, Raquel F.P. Nogueira, ve ark. 2009; Xu ve ark. 2015; Ji ve ark. 2014; Hussain ve ark. 2015; Ribeiro ve ark. 2016; Ioannidou ve ark. 2016; Hu ve ark. 2007; Abellán ve ark. 2007).

Literatürde, 0.05 mM ile 0.2 mM arasında değişen dozlarda ozonlama ile SMX bozunumu boyunca tespit edilen dönüşüm yan ürünleri olarak; SMX iyon kütle (m/z) 156 ve 254,059 değerlerindeki $C_6H_6NO_2S$ ve $C_{10}H_{12}N_3O_3S$, 288,064 ve 270,054 m/z değerine sahip $C_{10}H_{14}N_3O_5S$ ve $C_{10}H_{12}N_3O_4S$ (fotokataliz çalışma sonuçlarımızda DYÜ2* ve DYÜ5* olarak tanımlanmıştır) rapor edilmiştir ve çalışma sonuçlarımız ile uyum içindedir (Çizelge 4.15-4.16). Benzer şekilde 270,054 m/z değerinde $C_{10}H_{10}N_3O_5S$ dönüşüm yan ürünü de çalışma sonuçlarımız kapsamında DYÜ9* olarak tanımlı dönüşüm yan ürünü ile uyumludur. Ozonlama ile SMX antibiyotiğinin izlediği bozunumu yolu, baskın ROT farklılığına (O_3) rağmen fotokataliz ($OH\cdot$) prosesi sonucu izlenen bozunum yolu ile benzerlik göstermektedir. Bozunum yolu temel olarak; Benzen halkası hidroksilasyonu; benzen halkasındaki amin grubunun oksidasyonu; İsoxazol halkasında çift bağların oksidasyonu; S-N bağı parçalanması olarak özetlenmektedir ve çalışma sonuçlarımızla ifade edilen bozunum yolu ile uyum içindedir (Gómez-Ramos ve ark. 2011).

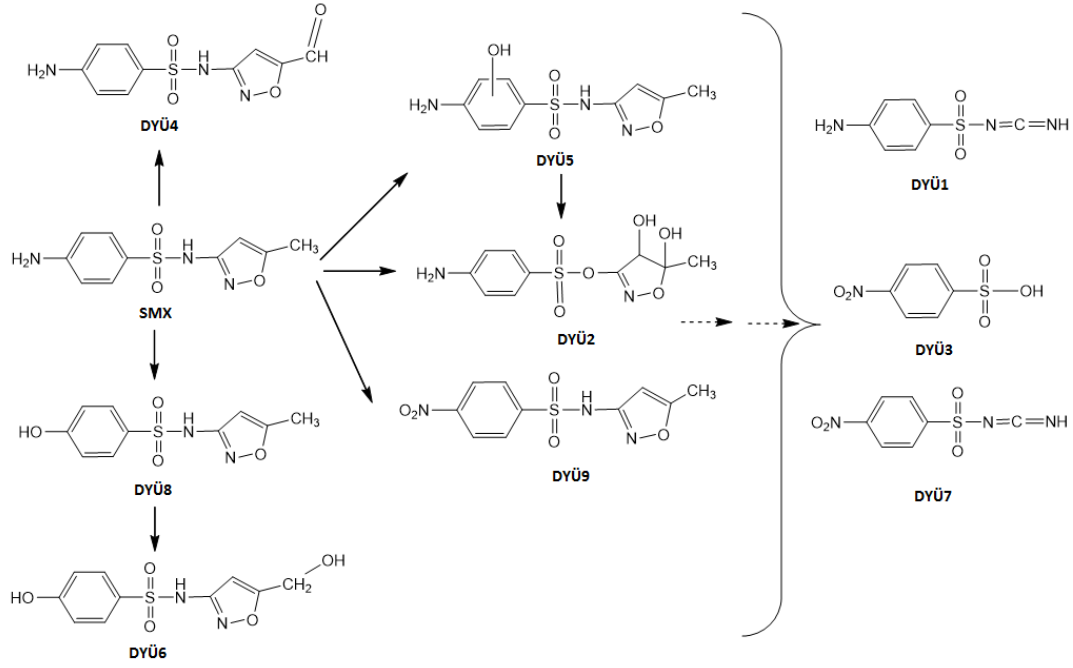
Benzer şekilde, SMX antibiyotiğinin solar foto-Fenton prosesi ile bozunum yolu ve belirlenen dönüşüm yan ürünleri değerlendirilmi, benzen halkasına ve isoxazole aromatik halka yapısına $HO\cdot$ radikali saldırısı baskın mekanizma olarak rapor edilmiştir. Rapor ettikleri çalışma sonuçlarında, baskın reaktif oksijen türü olarak $HO\cdot$ radikali ve hedefindeki yapıların olası bozunum basamaklarına uygun olarak değerlendirmesi yapılmıştır. Oluşan dönüşüm yan ürünleri ve olası bozunum basamağı senaryoları birlikte değerlendirilerek, düşük seçiciliğe sahip $HO\cdot$ radikalinin nasıl bir oksidasyon yolu izlediği incelenmiştir. Çalışma sonuçlarımızla karşılaştırılarak SMX ana maddesi bozunum yolu ve oluşan dönüşüm yan ürünlerinin izlediği bozunum yolu hakkında çıkarımlarda bulunulmuştur (Trovó, R. F P Nogueira, ve ark. 2009).

Fotokatalitik mekanizmadan kaynaklanan OH radikallerinin seçici olmayan oksidasyon mekanizması sayesinde, hem benzene aromatik halkası hem de isoxazole halka yapısı $HO\cdot$ radikali hedefindedir. Oysa ki farklı ileri oksidasyon proseslerinde önceden kesitirilebilir ve daha seçici bir bozunum yolu izlenmektedir. Özellikle DYÜ5* ve DYÜ5 ($C_6H_8NO_3S$), ve DYÜ2 nin oluşumu, benzene halkası ve isoxazole çift bağ yapısında doğrudan $HO\cdot$ radikali saldırısının göstergeleri arasındadır (Çizelge 4.15-4.16) (Trovó, R. F P Nogueira, ve ark. 2009; Gómez-Ramos ve ark. 2011). Benzen halkasında, amino gruplarının hidroksil grubu ile yer değiştirmesini izleyen proses bir diğer önemli bozunum yoludur ve DYÜ5 in DYÜ6'ya

dönüşümünün izlenmesi ile belirgin biçimde ifade edilebilmektedir (Şekil 4.50). Diğer yandan, benzen halkasındaki amino grupların oksidasyonu sonucu SMX yapısından azot türevlerinin oluşumu da bir diğer minor bozunum yolu olarak tanımlanmaktadır. Başlıca tanımlanan DYÜ 300-360 dakika aralığında, fotokataliz prosesi etkisiyle tamamen yok edilmiştir. Dönüşüm yan ürünleri isoxazole halkasının parçalanması ile bozunumuna devam etmektedir ve DYÜ1-3-7 oluşmaktadır. Tüm bu dönüşüm yan ürünü türevleri 180-240 arasında oluşmaktadır ve (ikinci seviye) ilerleyen aşama dönüşüm yan ürünleri olarak tanımlanmaktadır. DYÜ1 ve DYÜ7 yalnızca bir kez tanımlanmış bu nedenle gelişimleri takip edilmemiştir. Temel tanımlanmış dönüşüm ürünlerini esas alarak, kapsamlı bir bozunum yolu elde edilmiş ve Şekil 4.50’de ifade edilmektedir.



Şekil 4.49. Fotokatalitik SMX bozunumu boyunca dönüşüm yan ürünleri oluşum profili (Ultrasaf su, pH: 7.7, 2.58 mW/cm² UV-A enerjisi, [C]₀ SMX= 10 mg/L)



Şekil 4.50. Fotokatalitik oksidasyon ile SMX antibiyotiği bozunum yolu, Ultrasaf su, pH: 7.7, 2.58 mW/cm² UV-A enerjisi, [C]₀ SMX= 10 mg/L

Çizelge 4.15. Negatif iyonizasyon modunda SMX ve DYÜ için yüksek çözünürlüklü isabetli LC-MS verisi (*DYÜ hem negatif hem pozitif iyonizasyon modunda tespit edilmiştir)

DYÜ Kodu	Bekleme Süresi (dak)	Pseudo-Moleküler İyon Formülü	m/z [M-H] ⁻	Δ (ppm)	RDBE
TBP1	3.5	C ₇ H ₆ N ₃ O ₂ S	196.0189	-1.2	6.5
TBP2	4.6	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₅ S	286.0497	2.2	6.5
TBP3	6.6	C ₆ H ₄ NO ₅ S	201.9817	-0.4	5.5
TBP4	6.8	C ₁₀ H ₈ N ₃ O ₄ S	266.0235	2.2	8.5
TBP5	7.8	C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O ₄ S	268.0396	0.6	7.5
		C ₆ H ₆ NO ₃ S	172.0064	5.8	4.5
SMX*	8.1	C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O ₃ S	252.0452	-1.3	7.5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156.0114	6.8	4.5
TBP6	8.3	C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₅ S	269.0231	2.6	7.5
TBP7	8.7	C ₇ H ₄ N ₃ O ₄ S	225.9931	-1.5	7.5
TBP8	9.0	C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₄ S	253.0287	0.7	7.5
TBP9	10.8	C ₁₀ H ₈ N ₃ O ₅ S	282.0194	-1.5	8.5
		C ₆ H ₄ NO ₄ S	185.9864	1.3	5.5

Çizelge 4.16. Negatif iyonizasyon modunda SMX ve DYÜ için yüksek çözünürlüklü isabetli LC-MS verisi (*DYÜ hem negatif hem pozitif iyonizasyon modunda tespit edilmiştir)

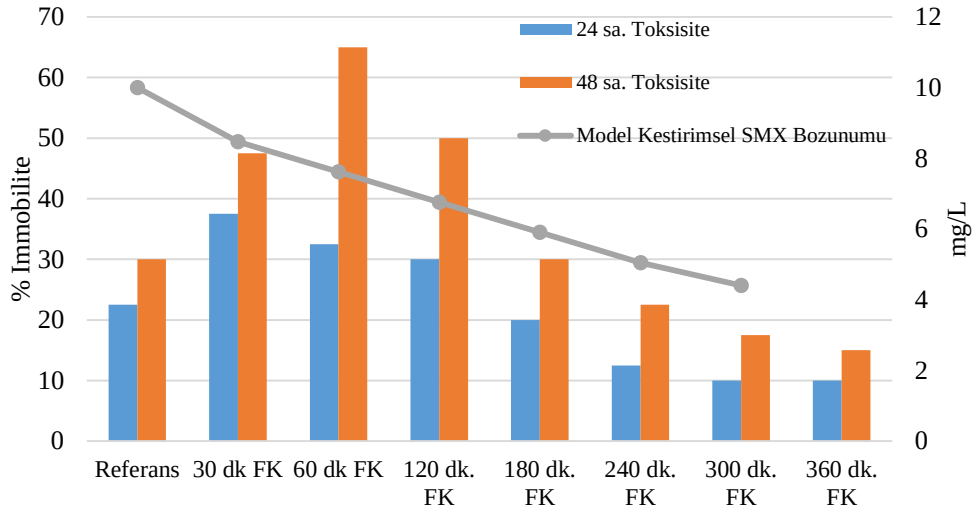
DYÜ Kodu	Bekleme Süresi (dk)	Pseudo-Moleküler İyon Formülü	m/z [M+H] ⁺ / [M+Na] ⁺	Δ (ppm)	RDBE
TBP2*	4.6	C ₁₀ H ₁₄ N ₃ O ₅ S	288.0643	1.8	5.5
TBP4*	6.7	C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O ₄ S	268.0396	-3.5	7.5
TBP5*	7.7	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₄ S	270.0547	-1.5	6.5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ NaO ₄ S	292.0369	-2.3	6.5
SMX*	8.1	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ S	254.0597	-1.3	6.5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ NaO ₃ S	276.0413	0	6.5
TBP6*	8.3	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₅ S	271.0371	4.4	6.5
TBP9*	10.8	C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O ₅ S	284.0345	-3.3	7.5

4.3.4 Fotokatalitik sulfametoksazol bozunumu çıkış akımında ekotoksosite değerlendirilmesi

Fotokataliz prosesi boyunca SMX antibiyotiği bozunumu sonucu oluşan dönüşüm yan ürünlerini izlemek ve tanımlayabilmek amacıyla 10 mg/L antibiyotik konsantrasyonu başlangıç koşulu olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar; 142 ml/dakika debi ile, 2.58 mW/cm² UV-A enerjisi altında, pH: 7.7 koşulunda yürütülmüştür.

Bu antibiyotik konsantrasyonunun olası toksik etkisini ön çalışmalarla belirleme yaklaşımı izlenmiştir. Böylece fotokataliz prosesi boyunca alınan numunelerde dönüşüm yan ürünlerinden kaynaklı olası toksisite artışını belirleyebilmek mümkün olmuştur. Bu amaçla 10 mg/L SMX çözeltisi, 2 kat, 5 kat, 10 kat seyreltilerek ön deneysel çalışma amacıyla ekotoksosite testlerine tabi tutulmuştur. Seyreltme işlemi toksisite analizlerinde kullanılan, pH 8'e ayarlanmış ticari olarak temin edilen damacana içme suyu ile gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmalar göstermektedir ki, 10 mg/L SMX konsantrasyonu *D.magna* türü için 48 saat sonunda %50 lere ulaşan hareketsizlik yüzdelerine sebep olmaktadır. 2-5-10 kat seyreltiler ile yürütülen çalışmalara ait 48 saat sonrası hareketsizlik yüzdesi sonuçları sırasıyla, %40, %35 ve %25 olarak elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, fotokataliz prosesi ile SMX antibiyotiği bozunumu boyunca zamana karşı alınan numunelerde 10 kat seyreltme işlemi uygulanarak toksisite analizleri yapılmasına karar verilmiştir. SMX antibiyotiği ile literatürde bir çok *Daphnia magna* akut toksisite test sonuçlarına göre 20-50 mg/L arasında değişen bir EC₅₀ değerinden bahsetmek mümkündür (Ginebreda ve ark. 2010; Trovó, Raquel F.P. Nogueira, ve ark. 2009) Ön çalışmalarla elde edilen toksisite sonuçları literatür bulguları ile uyum içindedir. 360 dakika toplam fotokataliz proses süresine karşı 60 dakikalık aralıklarla alınan numunelere ait toksisite analizi sonuçları Şekil 4.51’ de sunulmaktadır. Şekil 4.51’ de ayrıca, İF fotokataliz prosesi ile antibiyotik giderimi çalışmaları sonucu elde edilen matematiksel model vasıtasıyla tahmini olarak hesaplanan SMX bozunum oranları da yer almaktadır. Fotokatalitik oksidasyon sonucu özellikle ilk 120 dakikalık periyotta dönüşüm yan ürünlerinden kaynaklı toksisite artışı gözlenirken, ilerleyen proses süresi ile dönüşüm yan ürünlerinin de fotokatalitik bozunumunun devam etmesi sonucu toksisite seviyesinde azalma gözlenmiştir. Literatürde bir çok ileri oksidasyon çalışmasında benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Trovó, Raquel F.P. Nogueira, ve ark. 2009; Zhang ve ark. 2016; Ozkal ve ark. 2016; Lofrano ve ark. 2014). 24 saat – 48 saat toksisite sonuçları arasında gözlemlenen farklılık başlangıç ve 30 dakika fotokataliz prosesi sonunda düşük seviyelerdedir. Prosesin ilerleyen aşamalarında dönüşüm yan ürünlerinin oluşumu ile belirgin olarak artmıştır. Fotokatalitik bozunum sonucu oluşan dönüşüm yan ürünlerinin *D.magna* tarafından daha kolay metabolize edilebilebilmesinin ikinci 24 saat boyunca hareketsizlik yüzdesinde gözlenen net artışta etkin rol oynadığı söylenebilir. Daha basit ve küçük moleküler yapıların *D.magna* tarafından etkin biçimde metabolize edilebildiği ile ilgili sonuçlara literatürde rastlanmaktadır.



Şekil 4.51. Fotokatalitik SMX bozunumu prosesi boyunca çıkış akımında ekotoksisite değerlendirmesi, Model tahmini SMX bozunumu sonuçları ikincil eksen olarak sunulmuştur ($[C]_0 \text{ SMX} : 10 \text{ mg/L}$, pH: 7,7, 142 ml/dk debi ve $2,58 \text{ mW/cm}^2$ UV-A enerjisi koşulunda)

Literatürde su ortamında çeşitli kimyasal maddelerin akut ve kronik toksisitesi kestirimsel sonuçlar veren ECOSAR (Ekolojik- Yapısal özellik-Aktivite ilişkilerine dayanan kestirimsel yaklaşım) tahmin yaklaşımından yararlanan birçok değerlendirme ve izleme çalışması bulunmaktadır. SMX antibiyotiğinin ve fotolitik ve UV/H₂O₂ gibi ileri oksidasyon prosesleri ile bozunumu sırasında oluşan dönüşüm yan ürünlerinin ECOSAR kestirimsel yaklaşımı ile belirlenen akut toksisite sonuçlarına göre, oluşan dönüşüm yan ürünleri (özellikle C₄H₇N₂O ve aminli bileşikler) tekil olarak SMX antibiyotiğinin ana bileşenine göre daha düşük toksisiteye sebep olmaktadır. (Zhang ve ark. 2016). Deneysel çalışma sonuçlarımız kapsamında tanımlanan DYÜ5*, DYÜ6*, DYÜ9* dönüşüm yan ürünlerine, ECOSAR yaklaşımı ile ele alınan çalışmada rastlanmamaktadır (Ioannidou ve ark. 2016; Ahmed ve ark. 2012; Gómez-Ramos ve ark. 2011). Özellikle fotoliz ve UV/H₂O₂ prosesleri mekanizması gereği SMX antibiyotiği benzer bozunum yolunu izlememektedir ve farklı dönüşüm yan ürünleri oluşmaktadır. Literatürde farklı ileri oksidasyon prosesleri ile aynı hedef kirleticinin bozunumu alanındaki çalışma sonuçları karşılaştırıldığında da benzer duruma rastlanmaktadır. Karşılaştırma amacıyla literatürde rastlanan ileri oksidasyon uygulaması sonuçları esas alınmıştır. Bu noktada, mekanizması sonucu oluşturduğu baskın ROT değişiklik gösteren farklı ileri oksidasyon proseslerinin aynı hedef kirleticinin bozunumu sırasında izlediği yol, farklı dönüşüm yan ürünlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Reaktif oksijen türlerinin seçiciliği de bu aşamada önemli ve belirleyici bir role sahiptir. Oluşan dönüşüm yan ürünlerinde niteliksel

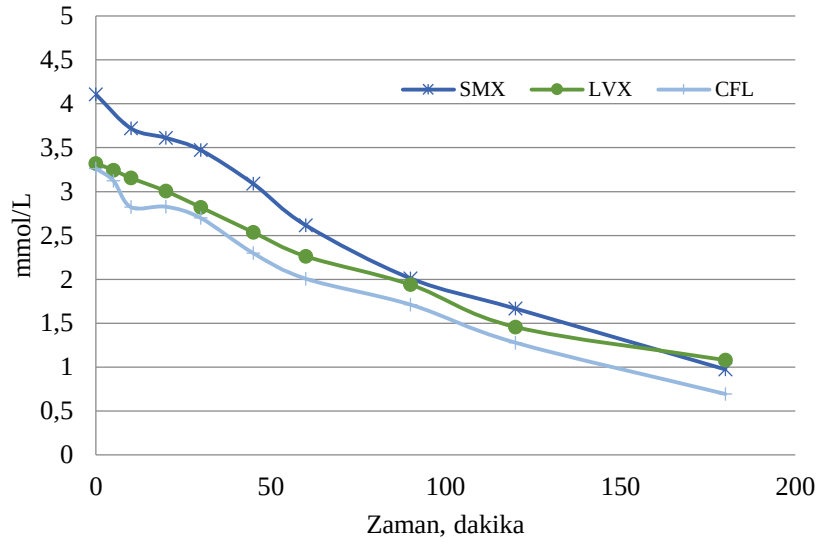
ve niceliksel bu farklılıklar artan/azalan toksisite davranışını beraberinde getirmektedir (Zhang ve Nosaka, 2014). Bir diğer çalışmada, 30 mg/L başlangıç SMX konsantrasyonu koşulunda ozonlama ile antibiyotik bozunumu ve toksisite bulguları değerlendirilmiştir. Bozunumun tamamlandığı proses süresi ve ozon dozu koşullarında dahi dönüşüm yan ürünlerinden kaynaklı %50 üzerinde bir *D.Magna* akut toksisitesi sonucu rapor edilmiştir. pH: 2 koşulunda yürütülen ozonlama çalışmalarında 0-0.2 mM ozon konsantrasyonu aralığında %60 ile başlayıp %85 e kadar yükselerek tekrar %60 seviyelerine düşmektedir. Aynı ozon dozu aralığında pH 8 koşulunda, *D.magna* immobilite yüzdesi %60 seviyesinden başlayarak %40 a kadar azalmakta ve 0.1 mM ozon konsantrasyonu değerinden sonra sabitlenmektedir (Gómez-Ramos ve ark. 2011). Hedef kimyasalın farklı prosesler ile bozunum yollarındaki benzerlik, bu proseslerin çıkış akımlarında eko-toksiste değerlendirmesi sonuçlarının karşılaştırılabilir aralıkta olması için yeterli olmamaktadır. İleri oksidasyon prosesi mekanizması sonucu oluşan ROT ile hedef kimyasalın etkileşim şekli, süresi gibi reaktör koşullarına bağlı faktörler, proses kinetiklerinde belirleyici role sahiptir. Bu nedenle doktora çalışmaları kapsamında, prosesin hedef kimyasalın zamana karşı bozunumu eko-toksiste sonuçları ile birlikte değerlendirilerek, bütünü ele alan bir yaklaşım izlenmesi tercih edilmiştir.

4.3.5 Farklı antibiyotiklerin fotokatalitik bozunum seviyeleri ve model tahmini sonuçları ile karşılaştırılması

Levofloksasin, Sefaklor ve Sulfametoksazol antibiyotiklerinin, SMX için optimize edilen reaktör ve proses koşullarında ince-film fotokataliz prosesi ile giderim verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Çözücü ortam olarak ultra saf su kullanılmıştır. pH değeri seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri ile 7,7'ye ayarlanmıştır. Deneysel çalışma koşulları Çizelge 4.17' de özetlenmiştir.

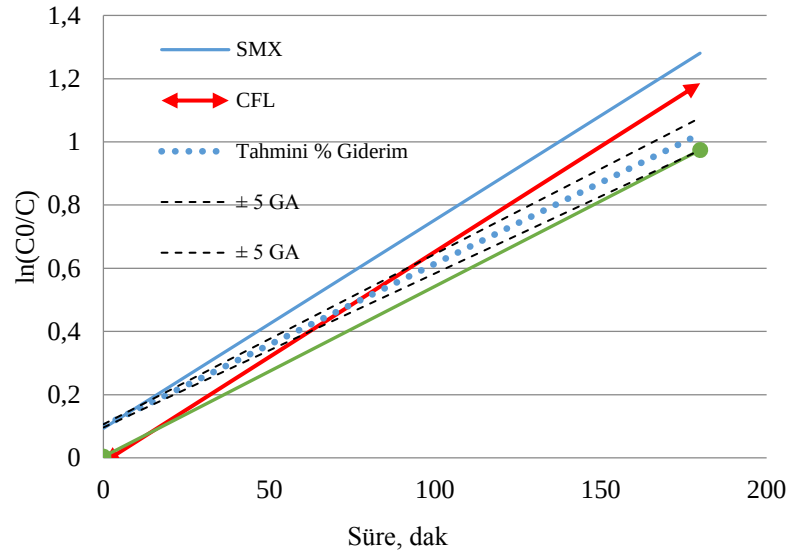
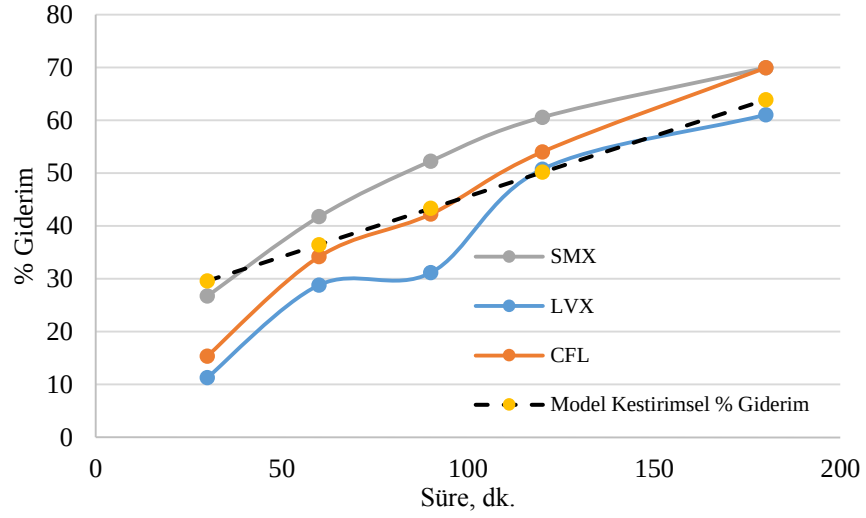
Çizelge 4.17. Levofloksasin (LVX), sulfametoksazol (SMX) ve sefaklor (CFL) antibiyotiklerinin ince-film fotokataliz prosesi ile giderimi çalışmalarına ait deneysel koşullar

Değişken	Değer
Antibiyotik	SMX – LVX - CFL
Başlangıç Kons	1,2 mg/L
Çözücü ortam	Ultra saf su
pH	7,7
UV Enerjisi	2,58 w/cm ²
Yüzey alanı	220 cm ²
Debi	142 ml/dk.



Şekil 4.52. Kesikli geri dönüşlü sistem koşullarında işletilen İF Fotokataliz prosesi antibiyotik giderimi sonuçları, Ultra safsu, pH: 7,7, $[C]_0 = 1,2$ mg/L antibiyotik konsantrasyonu

Farklı antibiyotiklerin fotokatalitik bozunumunu, zamana karşı molar konsantrasyonlarındaki azalma üzerinden ifade eden (farklı molekül ağırlıkları sebebiyle, molar konsantrasyon değerleri farklıdır) Şekil 4.52' ye göre, ince-film fotokataliz mekanizmasının, mevcut deneysel koşullarda 3 antibiyotik için de oldukça benzer bozunum seviyeleri sağladığı görülmektedir. Farklı pKa değeri ve kimyasal yapıları sahip antibiyotiklerin için yakın seviyelerde bozunum oranları sağlaması, fotokataliz prosesi mekanizmasının antibiyotiklerin kimyasal özelliklerinden bağımsız olduğunu göstermektedir. Veya başka bir deyişle, antibiyotik kimyasal özelliğinin fotokatalitik bozunum verimine etkisi belirleyici seviyelerde değildir. Zamana karşı antibiyotik giderimi sonuçları değerlendirildiğinde, farklı antibiyotiklerin ile oldukça yakın seviyelerde fotokatalitik bozunum verimliliği elde edildiği görülmektedir. Bu durum, fotokataliz prosesi mekanizması sonucu oluşan ve çözücü ortamda serbest halde bulunan düşük seçici özelliğe sahip OH radikallerinin (reaktif oksijen türleri) proses verimi üzerinde belirleyici olduğu bulgularıyla uyum içindedir.



Şekil 4.53. Farklı antibiyotiklerin fotokatalitik giderim verimlilikleri; Deneysel sonuçlar ve model tahmini sonuçlarının karşılaştırması a) % Giderim üzerinden karşılaştırma, b) Ln giderim verimi üzerinden karşılaştırma (Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu: 1,2 mg/L, Ultrasaf su pH:7,7, UV-A enerjisi 2,58 mW/cm²)

4.4 İnce-Film fotokataliz Prosesi ile Bakteri Giderimi Çalışmaları, Modelleme Yaklaşımı

Literatürde bir çok farklı ileri oksidasyon prosesi ile bakteri inaktivasyonu ve dezenfeksiyon hedefleyen çalışmaya rastlanmaktadır. Fotokataliz prosesinin, klorlama ve UV dezeneksiyon uygulamalarına karşı üstün olduğu noktalar “Kaynak özetleri” bölümünde ifade edilmektedir. Chen ve ark. (2009) çalışmalarında, fotokatalitik arıtmanın antimikrobiyal etkisini, organik bileşiklerin oksidasyon verimi üzerinden değerlendiren bir yaklaşım üzerinde durmuştur. Fotokataliz ile organik madde oksidasyonu nispeten daha kolay ölçülebilir olduğundan bu yaklaşım antimikrobiyal potansiyelin belirlenmesi için pratik bir çözüm önermektedir (Chen ve ark. 2009).

Farklı çalışma grupları fotokataliz ile dezenfeksiyonu farklı açılardan ele alan detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir; Rincon ve Pulgarin 2004, Sichel ve ark. 2007 güneş enerjisi uygulamaları alanında (A.-G. Rincón & Pulgarin 2004; Fernández ve ark. 2005), Rincon ve Pulgarin (2004) ve Cushnie ve ark. (2007) çözücü ortam bileşenlerinin proses verimine etki türü ve seviyesinin belirlenmesi alanında, Marugan ve ark. (2008) fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetikleri ve modellenmesi alanında çalışmalar ile literatüre katkı sağlamışlardır. Genel olarak ulaşılan kanı, fotokataliz prosesi ile organik madde bozunumu ve bakteri inaktivasyonu mekanizmaları arasında belirgin farklılıklar olduğu yönündedir. Bu farklılıklardan bazıları mikroorganizmaların organik madde moleküllerinden büyük boyutları ile açıklanabilirken çoğunlukla daha kompleks ifadelerle ihtiyaç duyulmaktadır (Fernández ve ark. 2005; Benabbou ve ark. 2007). Karşılaşılan zorluklar yalnızca fotokataliz proses mekanizmasından kaynaklanmamaktadır. Dezenfeksiyonun mikrobiyolojik açıdan tanımlanması güç aşamaları bulunduğu (bakteri hücresinin zarar görme, kendini yenileme mekanizmaları ve yeniden büyüme potansiyeli vb.) sistemin modellenmesini zorlaştırmaktadır. Farklı çalışmalarda bakteri hücreleri üzerinde stres faktörü olarak tanımlanmış sıcaklık, mekanik stres, UV enerjisi etkisi, çözücü ortam özellikleri gibi faktörler üzerinde önemle durulmalıdır. Farklı parametrelerin etkilerini gözlemleyebilmek amacıyla bu faktörlerden kaynaklı etki en aza indirilmelidir (Marugán, van Grieken, Pablos, ve ark. 2010).

Literatürde bir çok fotokatalitik dezenfeksiyon uygulamasına rastlanmaktadır fakat bu çalışmaların oldukça azı YSF prensibine dayanmaktadır. YSF üzerinden, UV ışığı altında sıvı akışı prensibine dayanan reaktör konfigürasyonunda, farklı türden ve kaynaktan elde edilen bakteri hücrelerinin ve ayrıca başlangıç bakteri konsantrasyonunun fotokatalitik inaktivasyon seviyesi üzerine etkilerini belirlemek hedeflenmiştir.

Bu amaçla;

- Gram(-) *E.coli* ve Gram(+) *Enterococcus faecalis* bakterisi referans kültürleri ile yürütülen çalışmalara ilave olarak, aynı bakteri türüne ait doğal izolatlar üzerinde de çalışmalar yürütülmüştür.
- Başlangıç bakteri konsantrasyonunun fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimine olan etkileri değerlendirilmiştir.
- Hedef bakteri türlerinin fotokatalitik arıtma öncesi ve sonrasında antibiyotiklere dirençlilik seviyelerindeki değişim deneysel çalışmalarla ortaya konulmuş ve değerlendirilmiştir.
- Güneş enerjisi ve UV-A enerjisi koşullarında TTIP temelli ince-film ve Mn dopant katkılı ince-film fotokatalitik bakteri inaktivasyon potansiyelleri karşılaştırılmıştır. Fotokatalitik dezenfeksiyon sonrası Bakteri hücrelerinin tekrar büyüme davranışları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.
- Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında ince-film fotokataliz bakteri inaktivasyon verimliliği deneysel olarak araştırılmıştır.
- Antibiyotik konsantrasyonunun bakteri inaktivasyonu verimliliğine olan etkisi distile su çözücü ortamlarında deneysel olarak araştırılmıştır.

Bu deneysel çalışmalarından önce reaktör ve proses işletme koşullarını ön çalışmalarla optimize eden bir yaklaşım izlenmiştir. Bu çalışmaların hedefinde, sabit deneysel koşullarda tekrar edilebilir deneysel sonuçlar elde edebilmek bulunmaktadır. Bu amaçla;

- Sınır UV-A enerjisi seviyesinin belirlenmesi (bakteri inaktivasyonu etkisinin gözlenmediği maksimum UV enerjisi koşulu). YSF üzerinden sıvı akışı debisi optimize edilmesi, çözücü ortam inorganik iyon konsantrasyonu optimizasyonu (NaCl konsantrasyonu belirlenmesi), pH koşulları optimizasyonu başlıkları altında ön çalışmalar yürütülmüştür. Bakteri yaşam koşulları ve fotokatalitik inaktivasyon verimlilikleri göz önünde bulundurularak optimum pH koşuluna karar verilmiştir.

- Ön çalışmalarda etki seviyeleri belirlenerek optimize edilen proses parametreleri, istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar bölümünde ayrıca sunulmuştur.

Ayrıca optimize edilen fotokataliz prosesi koşullarında, aynı ince-film kaplı yüzey ile üst üste yürütülen deneysel çalışmalarda fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sürekliliği ve tekrar edilebilirliği ortaya konulmuştur. Ön çalışma ve temel deneysel çalışma sonuçları, ilgili başlıklar altında literatürde elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilerek tartışılmıştır.

4.4.1 Fotokatalitik bakteri inaktivasyonunda temel proses parametrelerinin optimizasyonu

Ön deneysel çalışmalar temel olarak distile su ortamında, bakteri metabolik faaliyetlerini ve yaşam koşullarını en az etkileyecek NaCl miktarı belirlenmesi, optimum pH koşullarının tayini üzerine kurulmuştur. Bu amaçla çözücü ortama hedef bakteri kültürünün ilave edilmesiyle başlangıç bakteri çözeltisi ortamı elde edilmiştir. Bu noktada, NaCl konsantrasyonunun ve pH koşullarının bakteri yaşamsal faaliyetlerine ve fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyon verimliliğine etkisi öncelikli olarak ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir.

4.4.1.1 NaCl Konsantrasyonu Etkisi

Fotoliz ve fotokataliz etkisi ile elde edilen bakteri inaktivasyonu seviyelerini ifade eden Şekil 4.54'te azalan NaCl konsantrasyonunun aynı zamanda fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimini ciddi oranda arttırdığı görülmektedir. Çözücü ortam bileşenlerinin fotokatalitik oksidasyon proses verimliliği üzerine etkileri bilinmektedir. Çözücü ortamda inorganik ve organik maddelerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu üzerindeki etki seviyesi organik madde oksidasyonuna olan etkiden daha yüksektir. Örnek olarak, hümik asit ve bikarbonat iyonları metilen mavisi renk giderimi üzerine çok fazla etki etmezken, *E.coli* bakterisinin inaktivasyon kinetiklerini olumsuz yönde etkilediği literatürde rapor edilmiştir. Fosfat iyonlarının bakteri inaktivasyonu verimliliğine etkisinin, çok düşük konsantrasyonlarda bile oldukça fark edilir seviyelerde olduğu farklı çalışmalarda rapor edilmiştir. Fotokatalizör yüzeyinde oluşan inorganik tabakanın hedef kirletici ile yüzey etkileşimini minimuma indirdiği ve fotokatalitik aktivitenin bu nedenle inhibe olduğu belirtilmiştir (A.-G. Rincón ve Pulgarin, 2004).

Fotokataliz mekanizmasında gözlenen inhibisyonun bakteri inaktivasyon verimliliği sonuçlarında daha net gözlenmesi Li ve Logan (2004) tarafından, artan iyonik kuvvetin bakteri hücrelerinin yüzeye adsorpsiyon özelliğini geliştirmesi mekanizması ile açıklanmaktadır (Li ve Logan, 2004). Bikarbonat ve fosfat varlığı sebebiyle negatif yüklü hale gelen katalizör yüzeyi

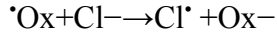
ile bakteri hücre duvarının negatif yükü sebebiyle iki yüzey arasında itici kuvvetlerin oluştuğu rapor edilmiştir. Bu mekanizma sebebiyle azalan yüzey adsorpsiyonu bakteri inaktivasyonu verimini de olumsuz etkilemektedir. Hidroksil radikali kaynaklı bakteri inaktivasyonunun bakteri-fotokatalizör arası etkileşim ile doğrudan olarak ilişkili olduğu literatürde farklı deneysel çalışmalarla ifade edilmiştir. Bu noktada bakteri inaktivasyonunda rol alan ROT lerin yalnızca çözücü ortamda serbest halde bulunan hidroksil radikallerinden ibaret olmadığı, fotoakatalizör yüzeyine teorik olarak bağlı olduğu kabul edilen (yüzeye yakın) radikallerin rolü de vurgulanmaktadır (Li & Logan 2004; Marugán ve ark. 2015).

Distile su ve yüzeysel su ortamında *E.coli* bakterisinin yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör sistemi ile giderimini ele alan çalışma sonuçlarına göre, inorganik iyonların ve hümik asit varlığının fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimini olumsuz etkilediği rapor edilmiştir. İnorganik iyonların fotokataliz proses mekanizması sonucu oluşan ROT ve özellikle seçiciliği düşük OH radikalleri için rekabetçi birer hedef olması sebebiyle, fotokataliz proses veriminin azaldığı rapor edilmiştir (Ede ve ark. 2012).

Spesifik olarak NaCl varlığının fotokatalitik aktivite üzerinde inhibe edici etkisini ele alan literatür çalışmalarına göre de 8 gr/L NaCl konsantrasyonu olumsuz etki gözlenen minimum değerlerin oldukça üzerindedir. Bu değer aynı zamanda (mikrobiyolojik seri seyreltme metodunda önerilen $[C]_{NaCl}$: %0.8 gr/gr değeri ile aynıdır. Fakat fotokataliz prosesi ile farklı hedef kirleticilerin giderimi çalışmalarında bu değere oldukça yakın ve üzerinde tuzluluk içeren koşullara rastlanmaktadır (Yang ve ark. 2015; Krivec ve ark. 2014; Li ve ark. 2011; A.-G. Rincón & Pulgarin 2004).

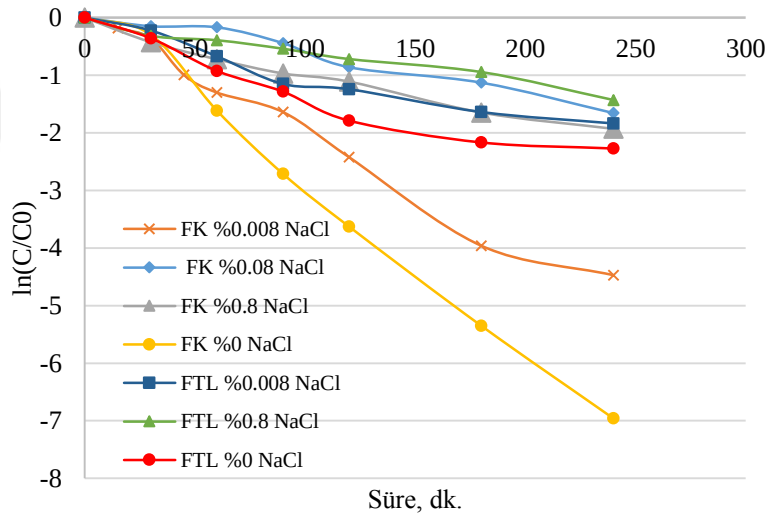
Bu nedenle bu çalışmada, farklı başlangıç NaCl konsantrasyonu değerlerinde, karanlık koşul ve fotokataliz deneysel çalışmaları yürütülerek inorganik iyon konsantrasyonunun bakteri yaşamsal faaliyetlerine ve fotokataliz proses verimine etkisini belirlenmiştir. Karanlık koşullarda yürütülen çalışmalarda elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçlarına göre bakteri hücrelerinin hayatta kalması ile NaCl konsantrasyonu arasında anlamlı seviyede bir ilişki bulunamamıştır. Bu durum, çalışmaların yürütüldüğü proses süresi boyunca NaCl konsantrasyonu ve yarattığı osmotik basınç koşullarının bakteri hücrelerinin metabolik faaliyetlerini sürdürebilmesi için olumsuz bir ortam yaratmadığını göstermektedir (Şekil 4.54).

Takeda ve Fujiwara (1996) çalışmasında 2 mmol/L NaCl (~0.1 g/L) pH 6.4 koşullarında 2,4-diklorofenol ün fotokatalitik oksidasyonunda az seviyede de olsa proses verimine etkinin gözlemlendiği doz olarak tanımlamıştır (Takeda ve Fujiwara, 1996). Abdullah ve ark. (1990) NaCl konsantrasyonu artışıyla (0.2 den 0.1 mmol/L) TiO₂ fotokatalitik aktivitesinde azalmayı şu iki mekanizma ile ifade etmektedir; Oksitleyici radikal türleri (HO₂[•], HO[•], [•]Ox) tutucu görev gören anyonlar oksidasyon hızını azaltmaktadır;



Veya, Cl⁻ iyonları fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri bloklayarak H₂O adsorpsiyonunu engelleyerek ROT oluşumunu minimize etmektedir (Abdullah ve ark. 1990).

Bu bulgular ışığında, deneysel çalışmalar için optimum koşul olarak NaCl konsantrasyonu 0.08 gr/L olarak belirlenmiştir. Bu koşulda, fotoliz etkisiyle anlamlı seviyede bakteri inaktivasyonu gözlenmemekte fakat etkin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sağlanmaktadır.

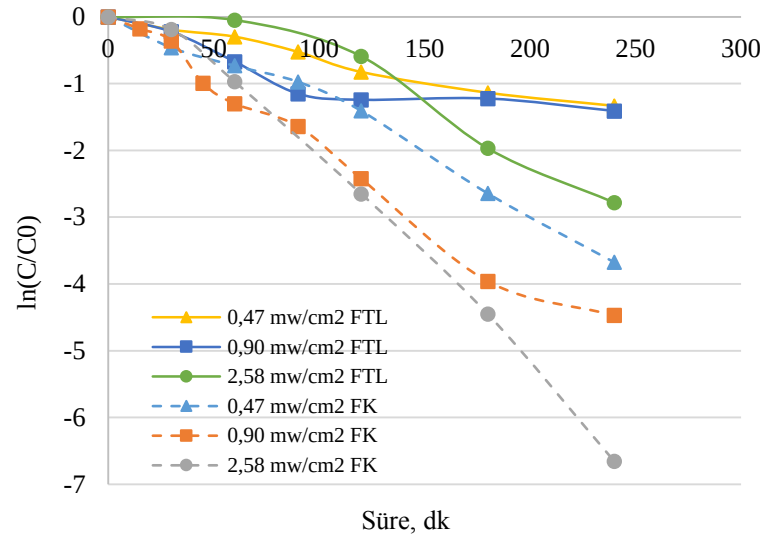


Şekil 4.54. Farklı NaCl konsantrasyonu seviyelerinde yürütülen fotoliz ve fotokataliz çalışmalarında elde edilen bakteri inaktivasyonu kinetikleri; *E.coli* bakteri konsantrasyonu: 10⁵ CFU/mL, Debi: 80 mL/dk. UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm² (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5)

4.4.1.2 PPL fotoreaktörde bakteri inaktivasyonu için sınır UV-A enerji seviyesi belirlenmesi

Dezenfeksiyon prosesi ile bakteri inaktivasyonu çalışmaları ve mekanizmalar incelendiğinde, özellikle UV-A ve UV-C ışınlarının bakteri hücrelerinde tahribata sebep olduğu ve bakteri inaktivasyonu sağlayabildiği görülmektedir. Bu nedenle UV enerjisi ile aktive olan fotokatalitik prosesi temelli deneysel çalışmalar öncesinde, yalnızca UV enerjisinden kaynaklanacak bakteri

inaktivasyonunun minimize edilmesi gerekmektedir. Özet olarak, bakteri inaktivasyonuna sebep olmayan en yüksek UV-A enerjisi koşullarının deneysel olarak belirlenmesi ilişkin sonuçlar Şekil 4.55' te görülmektedir. 0.90 mW/cm² UV-A enerjisi koşulunda gözlenen bakteri inaktivasyonu anlamlı olarak değerlendirilebilecek seviyelerde değildir ve 0.47 mW/cm² UV-A enerjisi koşulunda elde edilen değerlere yakındır. Şekil 4.55' te özellikle 1.2 mW/cm² değeri üzerinde gözlenen, anlamlı derecede fotolitik bakteri inaktivasyonu sonuçları sebebiyle, fotokatalitik deneysel çalışmalarda 0.90 mW/cm² değerinin optimum UV-A enerjisi koşulu olarak baz alınmasına karar verilmiştir. Ön çalışmaların yürütüldüğü UV-A enerjisi değer aralığı, literatürde baz alınan değerler ve elde edilen bulgular ile uyum içindedir (Ede ve ark. 2012; Li ve ark. 2011; Pal ve ark. 2007; Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a).



Şekil 4.55. Farklı UV-A enerjisi seviyelerinde fotolitik ve fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetikleri; [C]_{NaCl}: 0.08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, *E.coli* bakteri konsantrasyonu: 10⁵ CFU/mL, UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm² (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, SS< %5)

4.4.1.3 Fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna pH etkisi

Literatürde rastlanan ileri oksidasyon prosesleri ile bakteri inaktivasyonu çalışmaları, pH optimizasyonu yönünde önemli bir eksiklik bulunmaktadır (Alrousan ve ark. 2012; Fernández ve ark. 2005; Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a; Chen ve ark. 2009). pH yalnızca bakteri hücrelerinin yaşamsal fonksiyonları üzerinde değil, bakteri hücreleri ile fotokatalizör yüzey yükleri ve hedef kirletici ile yüzey etkileşim mekanizması üzerinde belirleyici role sahiptir. Literatürde deneysel çalışmaların yürütüldüğü pH koşulları sıklıkla distile su veya arıtılmış evsel atıksu ortamının doğal pH koşulları olarak rapor edilmiştir (Sordo ve ark. 2010; Marugán

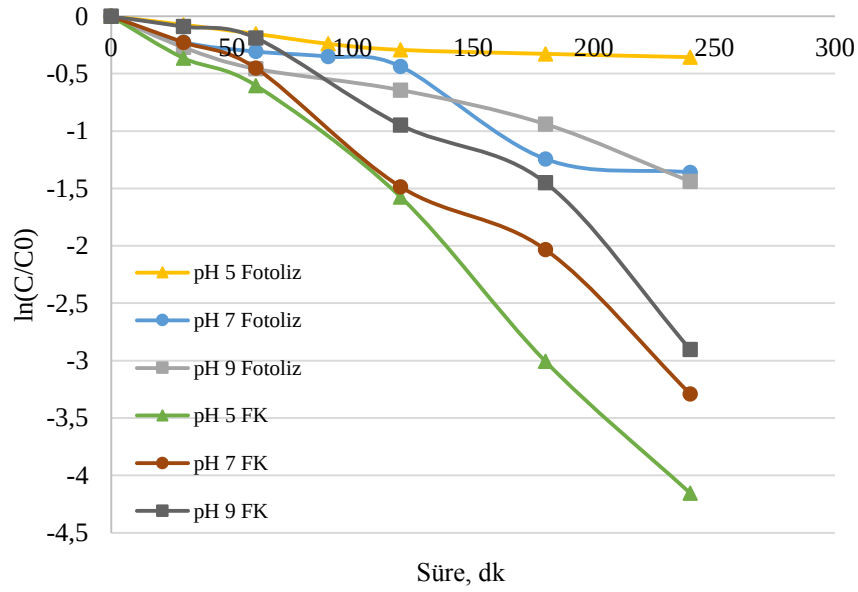
ve ark. 2015). Fakat hedef bakteri türü metabolik faaliyetleri açısından ortam pH koşulları ve olası etkilerinin değerlendirilmesi önem arz etmektedir.

Yürütülecek ön deneysel çalışmalarda, literatürdeki yaklaşım baz alınarak pH 5 – pH 7 ve pH 9 koşullarında karanlık koşul, fotoliz ve fotokataliz prosesi ile *E.coli* bakterisi inaktivasyonu sonuçları üzerinden pH etkisi ortaya konulmuştur. Seçilen bu pH değerleri, distile su çözücü ortamı doğal pH koşulunu, ortalama olarak evsel atıksu ikincil arıtma çıkışı çözücü ortamını ve alkali koşulları temsil edecek şekilde belirlenmiştir. Böylece Hücre yapısında gözlenmesi fotolitik ve hücre asidifikasyonundan kaynaklı hücre parçalanması etkisi bu şekilde hesaba katılmış ve değerlendirilmiştir. Farklı pH koşullarında elde edilen çalışma sonuçları ve bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin literatürde sunulan inaktivasyon modelleri ile uyumluluğu Çizelge 4.18’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.18 Farklı pH koşullarında elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin temel dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu

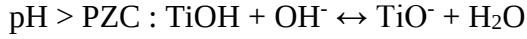
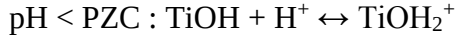
Deneysel koşul	C-W Model				Modifiye C-W Model			
	k (dak ⁻¹)	OHKT	OHKT	R ²	k ₁	k ₂ (dak ⁻¹)	OHKT	R ²
pH 5 Kontrol								
pH 7 Kontrol								
pH 9 Kontrol								
pH 5 Fotoliz	0.0015	0.0005	0.0220	0.8800				
pH 7 Fotoliz	0.0060	0.0049	0.0702	0.9200				
pH 9 Fotoliz	0.0055	0.0015	0.0381	0.9760				
pH 5 Fotokataliz	0.0200	0.0094	0.0968	0.9830	-7.67	0.0211	.233	.987
pH 7 Fotokataliz	0.0109	0.0270	0.1650	0.9300	14.9	0.0039	1.02	.87
pH 9 Fotokataliz	0.0092	0.0430	0.2090	0.8500	-14.87	00.0039	1.43	0.77
Deneysel koşul	Hom Model				Modifiye Hom Model			
	k ₁ (dak ⁻¹)	h	OHKT	R ²	k ₁ - k ₃	k ₂ (dak ⁻¹)	OHKT	R ²
pH 5 Fotokataliz	0.153	.748	0.388	0.979	-5.55 - 1.75	0.053	0.114	0.993
pH 7 Fotokataliz	0.0171	1.83	0.089	0.988	-3.1 - 2.42	0.0151	0.095	0.988
pH 9 Fotokataliz	0.0044	2.58	0.068	0.989	-3.88 - 3.99	0.0214	0.089	0.985

Gözlenen bakteri inaktivasyonu profili, proses süresine yayılan özelliktedir. Bu nedenle yalnızca logaritmik giderim fazındaki lineer bakteri inaktivasyonu hızını esas alan CW model denkleminde göre kinetik katsayıları değerlendirmek mümkündür. pH 5 koşulunda fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu hızı 0.02 dak^{-1} seviyesindedir ve pH 7-9 koşullarına göre 0.0109-0.0092 oldukça yüksektir. Benzer olarak modifiye HOM model kinetik katsayısı k_2 'ye göre de pH 5 koşulunda (0.053 dak^{-1}) fotokatalitik bakteri inaktivasyonu pH7-9 koşullarına (0.0151 dak^{-1} ve 0.0214 dak^{-1}) göre oldukça hızlıdır.



Şekil 4.56. Farklı pH koşullarında *E.coli* DSM-498 bakterisinin fotolitik-fotokatalitik inaktivasyon kinetikleri, $[C]_{NaCl}$: 0.08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, *E.coli* bakteri konsantrasyonu: 10^5 CFU/mL, UV-A enerjisi: 0.90 mW/cm^2 (FK: Fotokataliz) (Deneyisel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, $SS < \%5$)

E.coli DSM-498 model bakterisi ile farklı pH koşullarında elde edilen fotokatalitik inaktivasyon sonuçlarına göre, pH:5 ve nötral pH (pH:7) için karanlık referans koşullarda anlamlı seviyelerde bakteri inaktivasyonu gözlenmemiştir (Şekil 4.56). Öte yandan pH:9'da karanlıkta dahi anlamlı seviyede inaktivasyon gözlenmektedir. pH 5 ve pH 7' de fotoliz sonucu elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçları karşılaştırılabilir seviyededir. Fotokataliz proses mekanizması gereği, TiO_2 yarı-iletkeninin $pH > pZc$ koşullarında (TiO_2 izoelektrik noktası: pH 6.8) negatif yüklü olması sebebiyle, negatif yüklü *E.coli* bakteri hücreleri ile yüzey etkileşimi sınırlı kalmaktadır. Fotokatalizör-bakteri yüzey etkileşimi, fotokatalitik bakteri inaktivasyon seviyesi üzerinde belirleyici role sahiptir. pH 9 koşulunda pH 5 ve pH 7' ye göre düşük seviyelerde bakteri inaktivasyonu elde edilmiştir.

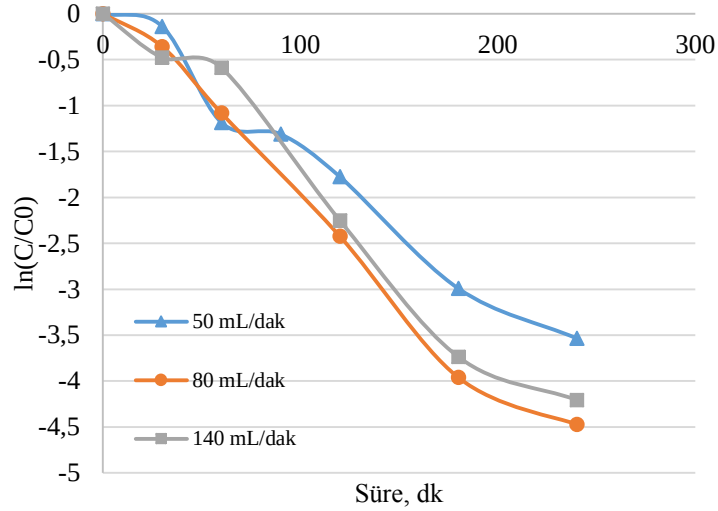


Fakat şu ana kadar yapılan çalışmalarda, bakteri hücresi ile herhangi bir yüzeyin etkileşiminde hidrofilik/hidrofobik özellikler ve yüzey nanotopografik özelliklerinin belirleyici olduğu yönünde çıkarımlar yapılmıştır (Banerjee ve ark. 2015; Li & Logan 2004). Elde edilen sonuçlar farklı literatür bulguları ile uyum içindedir. Chong ve ark. (2011) ve Pulgarin ve ark. (2004) çalışmalarında *E.coli* model bakterisi için fotolitik inaktivasyon seviyelerinin pH: 4-9 arasında başlangıç pH değerinden bağımsız olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca pH taki düşüşün TiO_2 ile elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu veriminini arttırdığı belirtilmiştir. pH koşuluna bağlı olarak bakteri hücreleri ile fotokatalizör yüzey yüklerinin değiştiği ve bunun yüzey etkileşimi üzerinde belirleyici olduğu ifade edilmiştir (Chong ve ark. 2011; A.-G. Rincón & Pulgarin 2004). Düşük pH koşullarında Gram(-) *E.coli* bakterisi ile TiO_2 arası yüzey etkileşimi artmaktadır. Temel fotoakataliz mekanizması için alkali pH koşullarında OH^- iyonları ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşumunun artacağı teorik olarak ön görülsede, fotokatalitik oksidasyon mekanizmasını yalnızca oluşan $\text{HO}^\bullet$ radikali miktarına bağlı bir verimlilik üzerinden değerlendirmek yeterli olmamaktadır. Öte yandan Cho ve ark. (2004), *E.coli* inaktivasyonu ile ortamdaki $\text{HO}^\bullet$ radikali konsantrasyonu arasında lineer korelasyon olduğu rapor etmiştir (Cho ve ark. 2004). Fotokatalitik oksidasyon verimliliği değerlendirilirken, (baskın reaktif oksijen türlerinden) $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin düşük seçiciliği, hedef kirleticinin kimyasal özellikleri ve fotokatalizör ile olan yüzey etkileşimi mekanizmasının önemini öne çıkarmaktadır.

Farklı pH koşullarında yürütülen deneysel çalışma sonuçlarına göre, bakteri çoğalması ve yaşamsal faaliyetleri için optimum olduğu rapor edilen ve ayrıca yapılan deneysel çalışmalar ile optimum fotokatalitik aktivitenin sağlandığı pH: 5-5.5 koşulu referans alınmıştır (Ramos ve ark. 2001; Heyde & Portalier 1990; A. G. Rincón & Pulgarin 2004).

4.4.1.4 Debi etkisi

Fotokataliz vb. yüzey ile bakteri hücresi etkileşimi bakteri türüne göre değişim gösterirken, yüzey hidrofilik/hidrofobik özellikleri de belirleyici rol oynamaktadır. Literatür bulgularında çoğunlukla, fotokatalizör yüzeyinden salınan reaktif oksijen türleri ile askıda veya yüzeye tutunmuş haldeki bakteri hücreleri arasındaki etkileşim fotokatalitik bakteri inaktivasyonu için belirleyici faktör olarak tanımlanmaktadır (Carbonaro ve ark. 2013; Dijkstra ve ark. 2002; TURCHI 1990; Liou & Chang 2012).



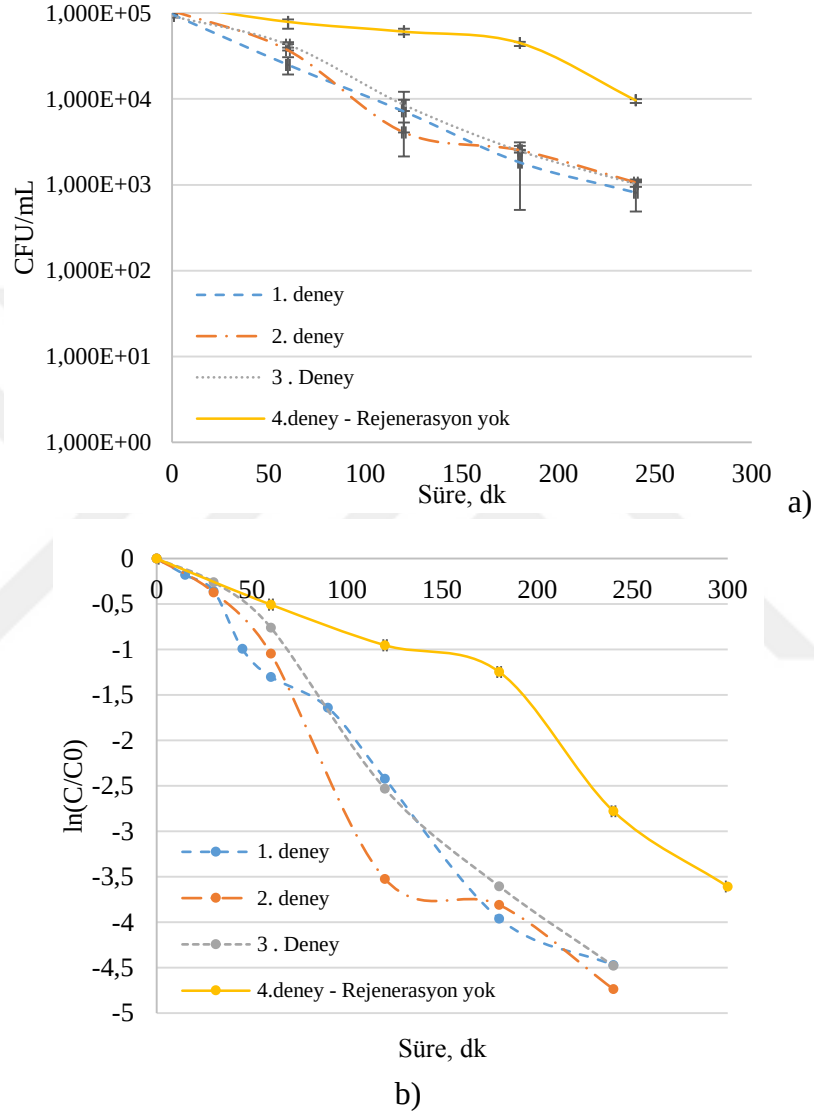
Şekil 4.57. Farklı debi koşullarında yürütülen çalışmalara ait fotokatalitik bakteri inaktivasyon kinetikleri; $[C]_{NaCl}$: 0.08 g/L, UV-A Enerjisi: 0.90 mW/cm², *E.coli* bakterisi konsantrasyonu: 10⁵ CFU/mL.

Fotokatalizör ile bakteri hücreleri arasında etkileşimi doğrudan olarak etkileyen sıvı akış hızının etkisini farklı debi koşullarında yürütülen çalışmalarla ortaya koymak hedeflenmiştir. Değişen debi değerleri aynı zamanda birim sıvı miktarının UV ışığına maruz kalma süresini belirlemektedir. Elde edilen bakteri inaktivasyonu sonuçları, debinin proses verimi üzerinde etkili ve belirleyici olduğunu göstermektedir. Ortalama olarak 50-140 mL/dakika aralığında debi değerlerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçlarına göre, Şekil 4.57’ de debinin bakteri inaktivasyonuna ciddi bir etkisi görülmemiştir. Fakat artan debi ile bakteri inaktivasyonu verimi artışının korelasyonu zayıf olduğundan, 80 mL/dakika debisinin optimum olduğuna karar verilmiştir. 80 mL/daki debisi Reynolds sayısı>100 koşulunu sağlayan minimum debiye oldukça yakındır ve laminar akış koşullarını sağlamaktadır. Laminar akış koşullarında (bu debi değer aralığında) PPL reaktörde tekrar edilebilir deneysel sonuçlar elde edilebildiği, akış yönünde ve yatay ekseninde herhangi bir düzensizlik olmadığı önceki bölümlerde fotokatalitik antibiyotik giderimi çalışmaları ile doğrulanmıştır.

4.4.1.5 Deneysel koşul ve sonuçların tekrar edilebilirliği

Temel proses işletme parametreleri için uygun olan değer aralıkları belirlendikten sonra, PPL reaktörde ince-film fotokatalitik bakteri inaktivasyonu veriminin sürekliliği ve tekrar edilebilirliği ele alınmıştır. Deneysel çalışma turları arasında yüzey rejenerasyonu etkisi, elde edilen giderim verimlerindeki değişim üzerinden değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada, aynı incefilm kaplı yüzey ile ard arda 4 kez bakteri inaktivasyonu deneyi yürütülmesi esas alınmıştır. Her bir deney arasında, reaktörün sterilizasyonu ve fotokatalitik yüzey rejenerasyon (%0.1

H₂O₂/Distile su hacimsel + UV-A) prosedürü uygulanmıştır. Yalnızca 3 ile 4. Tur arasında rejenerasyon uygulanmamış ve bu koşulda bakteri inaktivasyonu seviyelerinde gözlemlenen azalma değerlendirilmiştir. Tüm fotokatalitik bakteri inaktivasyon sürekliliği ve tekrar edilebilirliği deneyleri, pH: 5.5, 10⁵ CFU/mL *E.coli* DSM-498 bakteri konsantrasyonu koşulunda yürütülmüştür.



Şekil 4.58. Fotokatalitik *E.coli* bakterisi giderim verimi tekrar edilebilirliği, YSF rejenerasyon etkisi; pH: 5,5 UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm², [C]_{NaCl}: 0,08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, [C]_{bakt}: 10⁵ CFU/mL. Rejenerasyon prosedürü; UV-A enerjisi altında, 140 mL/dakika %0,1 H₂O₂ + Distile su akışı. a) Bakteri koloni sayısındaki zamana karşı azalma b) Bakteri inaktivasyonu kinetikleri. (Deneysel çalışmalar 3 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)

3 ve 4. turlar arasında, rejenerasyon prosedürü uygulanmamış ve düşük seviyelerde bakteri inaktivasyonu verimi elde edilmiştir (Şekil 4.58-b). Bu durum sterilizasyon amacıyla uygulanan yüzey işleminin yüzey fotokatalitik etkinliğinin geri kazanılması için yeterli olmadığını göstermiştir. Şekil 4.58-a' da görülen hata çubukları, her turun 3 farklı ince-film kaplı yüzey ile tekrarlanması ile oluşan standart sapmayı ifade etmektedir. Standart sapmalar %2-5 aralığında seyretmekte ve kabul edilebilir aralıktadır (Liou ve Chang, 2012).

4.4.2 Kinetik modelleme yaklaşımı

4.4.2.1 Parametrelerin belirlenmesi

Literatürde fotokataliz prosesi ile ADB ve temel olarak *E.coli* giderimi ve modelleme çalışmalarında katalizör seçimi, dozu, bakteri konsantrasyonu, ışık şiddeti ve yayılımı, atıksu içeriğinde organik-inorganik bileşenler, fotokatalizör ADB yüzey etkileşim mekanizmaları ve süresi vb. parametrelerin proses verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu ve benzeri yaklaşımlar sonucu bir çok ampirik ve mekanistik temelli model elde edilmiştir (Marugán ve ark. 2011; Alrousan ve ark. 2009). Marugan ve ark. (2015) çalışmasında da fotokatalitik bakteri inaktivasyonu, TiO₂ kaplı tabakanın net ışınım absorpsiyonu, birbirini izleyen reaksiyonlar denklemi (hasar görmüş ve görmemiş bakteri hücrelerinin sayımına dayanan) vasıtasıyla modellenmiştir. İç yüzü kaplı silindirik fotoreaktör konfigürasyonundan elde edilen deneysel veri ile kinetik model valide edilmiştir, benzer yaklaşımlara literatürde rastlanmaktadır (Marugán ve ark. 2015; Vezzoli 2012)

Parametrelerin belirlenmesinde literatür bulgularından yararlanılmıştır. Seçilen parametrelerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna olan etkileri model hedef bakteri türü olarak belirlenen *E.coli* DSM-498 kültürü üzerinde yürütülen çalışmalarla belirlenmiştir.

İf fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonuna;

- Başlangıç bakteri konsantrasyonu
- Uv enerjisi uygulanan fotokatalizör kaplı yüzey alanı
- Fotokataliz proses süresi
- NaCl konsantrasyonu

parametrelerinin etki türü ve seviyeleri araştırılmıştır.

Çizelge 4.19. Proses parametreleri ve aldıkları değerler

Giriş Değişkeni	Değer ve Seviyesi
[Bakteri Konsantrasyonu]	$10^3 - 10^7$ CFU/mL
[NaCl Konsantrasyonu]	0,08 – 8 g/L
[Proses Süresi]	60 – 240 dk
[Fotokatalizör yüzey alanı]	110 – 220 cm ²
Değerler Düşük ve Yüksek Seviye olarak (-) ve (+) ile ifade edilmektedir	
Orta noktada 4 tekrar yürütülen deneysel çalışmalara ait koşullar	
[Bakteri konsantrasyonu]	10^5 CFU/mL
[NaCl Konsantrasyonu]	0,8 g/L
[Proses Süresi]	150 dk
[Fotokatalizör yüzey alanı]	165 cm ²

4.4.2.2 Faktöriyel deneysel tasarım

Minimum sayıda deneysel çalışma ile, proses değişkenlerinden kaynaklı fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimi sonuçlarını değerlendirebilmek amacıyla, istatistiksel bir yaklaşım esas alınarak faktöriyel deneysel dizayn uygulanmıştır. Bağımsız parametreler, farklı seviyeleri (seviye sayıları) ve bu seviyelere ait değerler Çizelge 4.19’ da ifade edilmektedir. İlgili parametrenin düşük, orta ve yüksek değer aldığı deneysel koşulları ifade etmek için sırasıyla (-), (0), (+) işaretleri kullanılmıştır. Deneysel dizayn 2^4 tam deneysel setten oluşan 20 (8 er yüksek ve düşük değer 4 adet orta değer koşulu) deneysel çalışmadan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar rastgele bir sıra ile gerçekleştirilmiştir. Her koşul için bağımsız parametrelerin geçerli değerleri ve deneylerin yürütülüş sırası Çizelge 4.20’ de ifade edilmektedir.

Deneysel çalışmalar 4 farklı proses parametresinin 2 şer seviyesinde gerçekleştirilmiştir, bunlar daha önce belirtildiği gibi;

- Başlangıç bakteri konsantrasyonu,
- UV-A enerjisi uygulanan fotokatalizör kaplı yüzey alanı,
- Fotokataliz proses süresi,
- NaCl konsantrasyonu

2^n faktöriyel dizayn yaklaşımında, 2 seviyeden oluşan faktör etkilerinin lineer olarak kabul edilmesi, üzerinde durulması gereken bir konudur. Bu noktada 2^n faktöriyel tasarımda, belirlenen orta deneysel koşullarda yürütülen çalışmaların tekrarlanması yaklaşımı öne çıkmaktadır. Böylece bağımsız hata payının belirlenebilmesi mümkün hale gelmektedir. Belirlenen orta değerler 2^n dizaynındaki olası tahmini etki seviyelerinde bir değişikliğe neden olmayacaktır. Bu amaçla proses parametrelerinin(faktörlerin), yüksek ve düşük değerlerinin

aritmetik ortalamaları baz alınarak belirlenen başlangıç deneysel koşulunda (orta deneysel koşullar) 4 tekrar deneysel çalışma yürütülmüştür (Hines ve ark. 2008). Proses parametrelerindeki değişim, model bakteri olarak seçilen *E.coli*-DSM498 bakterisi inaktivasyon kinetikleri ile ilişkilendirilerek istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen lineer model denkleminin tahmini sonuçları ile deneysel sonuçların uyumluluk seviyeleri ayrıca istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

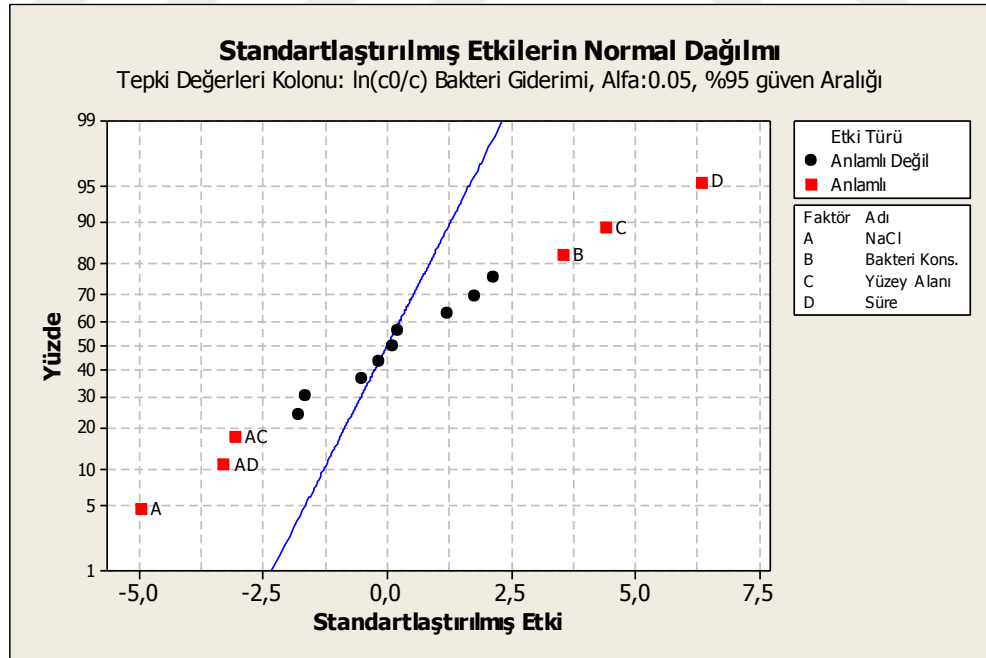
4.4.2.3 Proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerinin istatistiksel değerlendirmesi

Farklı proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerini ortaya koymak amacıyla, faktöriyel deneysel dizayna uygun olarak, rastgele sıra ile gerçekleştirilen çalışmalara ait koşul ve sonuçlar bu bölümde ifade edilmektedir. Proses parametreleri ve farklı kombinasyonları ile oluşan farklı deneysel koşulların proses verimliliğine olan etkileri istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Başlangıç bakteri konsantrasyonu (CFU/mL) ile kalan bakteri konsantrasyonu değerlerinin oranından hesaplanmış olan bu değerler Çizelge 4.20’ de ifade edilmektedir.

Faktöriyel dizayn deneysel çalışma sonuçlarına göre, seçilen proses parametrelerinin bakteri inaktivasyonuna etkisini yapısında bulunduran bir lineer tahmin modeli elde edilmesi amacıyla MİNİTAB istatistiksel analiz programından yararlanılmıştır. Elde edilen lineer modelin, oluşturulduğu deneysel çalışma koşulları ve belirlenen proses parametreleri değer aralığında geçerli olması beklenmektedir. Farklı proses parametrelerinin etkileri de söz konusu olabileceğinden (çözücü ortamda farklı organik maddelerin varlığı) elde edilen model özellikle uygun akışkan özellikleri ve belirlenen deneysel koşullar aralığında uygulanabilme potansiyeline sahiptir. Standartlaştırılmış anlamlı ve anlamlı olmayan etkiler Şekil 4.59’ da standartlaştırılmış etkilerin normal dağılımı grafiğinde görülmektedir. Doğrunun solunda kalanlar ve/veya kombinasyonları negatif etki eden parametreleri ifade etmektedir. Elde edilen model çıktıları ile, mevcut deneysel sonuçların uyumluluğu, PARETO grafiğinde (Şekil 4.60) tanımlanan etkili parametrelerin regresyon analizine tabi tutulması ve tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların arasındaki farkın (kalan değer) normal olasılıksal dağılım grafiği (Şekil 4.61) üzerinden değerlendirilmesi ile test edilmiştir (Frontistis ve ark. 2012). Kalan değerlerin tek bir doğru üzerinde olması ve %95 güven aralığı kabulüne göre, standart sapmadan küçük kalacak şekilde farklılıklar içerdiği görülmektedir.

Çizelge 4.20. Faktöriyel deneysel tasarımına göre, belirlenen faktörlerin kombinasyonlarından oluşan deneysel çalışma koşulları. İF fotoreaktörde, farklı deneysel koşullarda 60-240 dakika proses sonucu elde edilen *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyonu seviyeleri, (faktörlerin aldığı değerler (-) ve (+) ile ifade edilmektedir

Deneylerin Yürütülüş Sırası	NaCl Kons.	Bakteri Kons.	Fotokatalizör Yüzey alanı	Proses Süresi	$\ln(C_0/C)$ Bakteri gid.
1	-1	-1	-1	-1	0,303
8	1	1	1	-1	0,721
10	1	-1	-1	1	0,086
5	-1	-1	1	-1	0,410
3	-1	1	-1	-1	0,201
4	1	1	-1	-1	0,273
11	-1	1	-1	1	2,344
15	-1	1	1	1	1,605
18	0	0	0	0	1,378
19	0	0	0	0	1,653
12	1	1	-1	1	1,266
2	1	-1	-1	-1	0,032
17	0	0	0	0	1,555
6	1	-1	1	-1	0,071
14	1	-1	1	1	0,547
9	-1	-1	-1	1	1,421
16	1	1	1	1	1,504
7	-1	1	1	-1	4,470
13	-1	-1	1	1	2,730
20	0	0	0	0	1,396

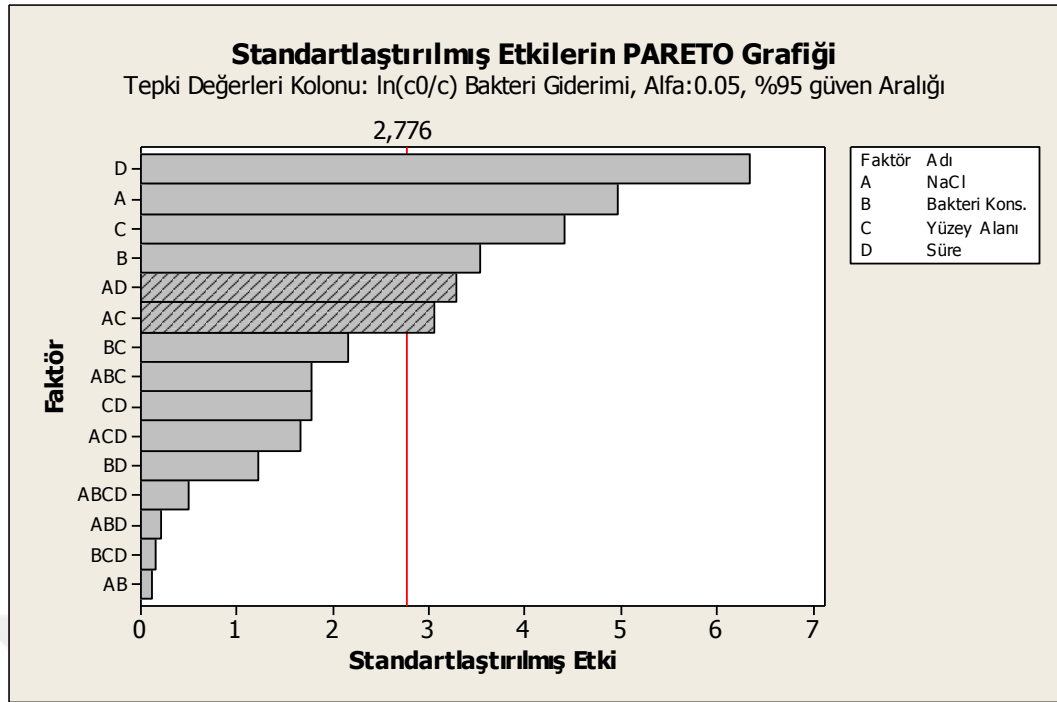


Şekil 4.59. Standartlaştırılmış etkilerin normal dağılımı, anlamlı ve anlamlı olmayan etkiler. Doğrunun solunda kalanlar negatif etki eden faktörleri göstermektedir. (60-240 dk faktöriyel dizayn yaklaşımı esasına göre)

Etkilerin anlamlılık seviyesi, orta deneysel koşullarda tekrarlanan çalışma sonuçları üzerinden standart hata payı (SE) belirlenmesi ile tanımlanmıştır. Eğer, 2^k sayıda çalışmanın n sayıda tekrarının yapıldığı düşünülürse ve y_{i1}, y_{i2}, y_{in} sonuçları i . sıradaki deneyin sonuçları ise, 2^k adet çalışmanın varyans tahmininden bütünü varyans tahminini elde etmek amacıyla yararlanılabilir.

$$SE = \frac{2S}{\sqrt{n2^k}} \text{ with } S^2 = \frac{1}{2^k(n-1)} \sum_{i=1}^{2^k} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (4.8)$$

Bir değişkenin etkisini ve etki seviyesini ortaya koyabilmek için normal olasılıksal dağılım grafiğinden yararlanılmalıdır. Normal dağılım izleyen ve düşük etkiye sahip parametreler istatistikte “beyaz gürültü” olarak tanımlanabilir. Asıl parametreler ve kombinasyonlarının etki türü ve seviyeleri bakteri inaktivasyonu sonuçlarının normal dağılımından yararlanılarak belirlenmektedir. Anlamlı seviyedeki etkiler normal dağılımın dışında kalmaktadır. Şekil 4.59’ da ifade edilen istatistiksel analiz sonuçlarına göre, yatay eksen dikey kesen normal dağılım doğrusunun solunda kalan proses parametreleri ve kombinasyonları proses verimine negatif etki etmekte sağında kalanlar ise pozitif etki etmektedir. Pozitif ve negatif etki eden parametreler ve etki seviyeleri Şekil 4.60’ ta PARETO grafiğinde ifade edilmektedir. PARETO grafiği’ne göre, parametrelerin etki seviyeleri hata payı (margin of error) istatistiksel olarak belirlenmiş ve hata payından düşük seviyede olan etkiler “anlamlı olmayan etkiler” olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.60. Standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiksel gösterimi. Hata payı 2,776 Hata payından büyük etkilerin grafiksel gösterimi.

PARETO grafiğinden elde edilen pozitif ve negatif etkiler, etki seviyeleri ile birlikte ampirik modelin oluşturulmasında kullanılmıştır. Bu aşamada 20 farklı koşulda bakteri inaktivasyonu $\ln(C_0/C)$ değerlerini baz alan bir ortalama etki değeri hesaplanmıştır. Konsantrasyon (C) birimi CFU/mL olduğu göz önünde bulundurulursa, etki değerinin esasen CFU/mL biriminde ifade edilebildiği görülmektedir.

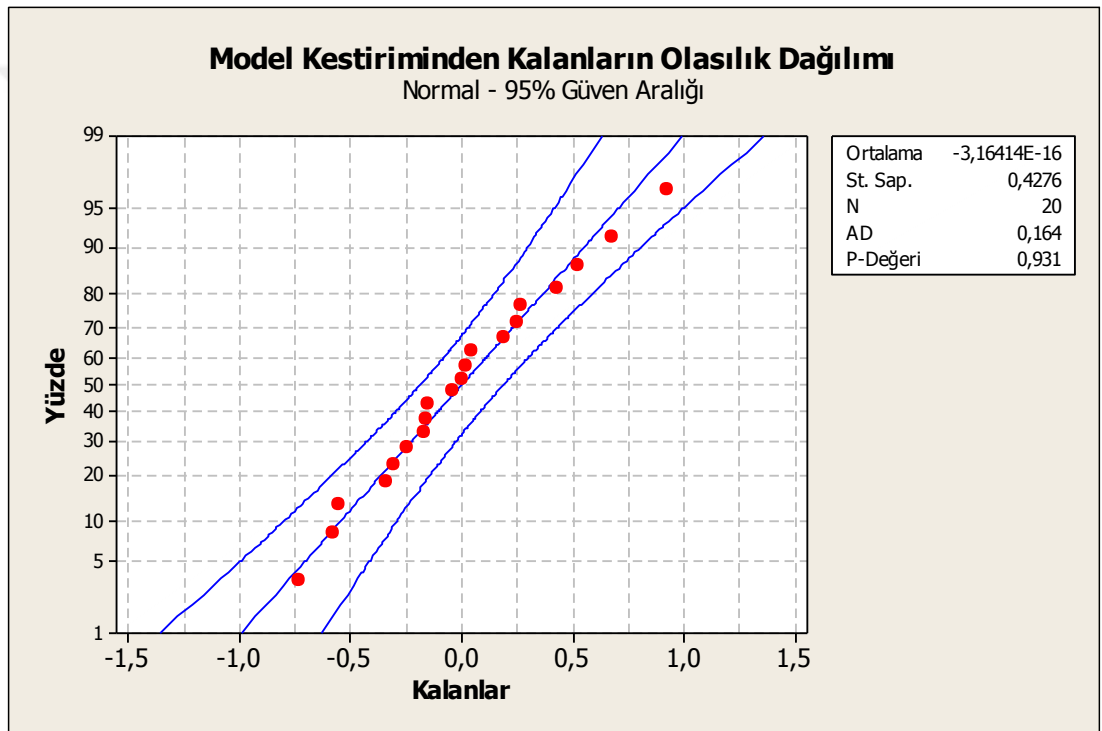
Ampirik Model Denklemleri:

$$C_{16} = 1,13 - 0,460 \text{ NaCl} + 0,385 \text{ Bakteri Kons} + 0,408 \text{ Yüzey Alanı} + 0,599 \text{ Süre} - 0,297 [\text{NaCl} * \text{Süre}] - 0,274 [\text{NaCl} * \text{Yüzey Alanı}] \quad (4.9)$$

$$S = 0,516904 \quad R\text{-Sq} = 88,8\% \quad R\text{-Sq(adj)} = 84,9\%$$

olarak elde edilmiştir. Böylece fotokataliz prosesi süresi ile bakteri inaktivasyonu seviyesinin, inorganik iyonların varlığı (NaCl örneği), toplam süre ve yüzey alanı ile kuvvetli ilişki içinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Fotokatalizör aktivitesi, ortamda bulunan inorganik iyon miktarının fotokatalitik etkinlik için kritik olan seviyenin üzerinde bulunması durumunda zamanla azalacaktır. Beklenen bu etki, elde edilen model parametreleri arasında da görülmektedir. Öte yandan, fotokatalizör yüzey alanı ve proses süresinin bakteri

inaktivasyonunu verimini arttıran belirleyici yönde etki ettiği görülmektedir. Fotokatalitik bakteri inaktivasyonu etkinliği artırılabilmesi için, birim miktarda bakteri hücresinin UV enerjisi altında fotokatalizör ile etkileşim imkanının artması gerektiği sonucuna varılmıştır. Etkileşimdeki artış fotokatalizör yüzey alanının artışıyla birim zamanda geliştirilebileceği gibi, birim yüzey alanında toplam sürenin artırılması ile de söz konusu olabilmektedir (Özkal & Pagano 2016; Marugán ve ark. 2011; Marugán, van Grieken, Pablos, ve ark. 2010). Elde edilen denklemin deneysel çalışma sonuçlarını tahmini olarak hesaplamadaki isabetliliği, Şekil 4.61’ de ifade edilen tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların farkından kalan değerlerin olasılık dağılımı sonuçları ile ifade edilmektedir.



Şekil 4.61. Tahmini sonuçlar ile deneysel sonuçların farkından kalan değer normal istatistiksel dağılımı. 2⁴ faktöriyel dizayn ile bakteri inaktivasyonu kinetik modeli

4.4.3 Bakteri türü ve kaynağının fotokatalitik bakteri giderimine etkisi

Fotokatalizöre ait hidrofilik/hidrofobik dönüşüm vb. fiziko-kimyasal ve yapısal özellikler, bakteri türleri ile fotokatalizör yüzey arası etkileşime etki etmektedir (Rtimi ve ark. 2015; Schwegmann ve ark. 2013). Farklı tür ve seviyelerde gerçekleşen yüzey etkileşimleri, (adezyon tanımına uygun olarak) elde edilen bakteri inaktivasyonu seviyeleri üzerinde belirleyici role sahiptir. Yüzeye sabitlenmiş TiO₂ fotokatalizör uygulamalarında çoğunlukla askıda sistem alternatiflerine göre daha düşük giderim verimleri elde edilmektedir. Bu durum genellikle

askıda sistem uygulamalarında birim fotokatalizör miktarının daha yüksek UV ışınlarına maruz kalabilen yüzey alanı sağlaması ile açıklanmaktadır (Herrmann 2010; Fujishima ve ark. 2000).

Literatürde rastlanan fotokatalitik dezenfeksiyon alanındaki çalışmaların eksik noktalarından biri de, prosesin farklı tür ve kaynaktan gelen mikroorganizmalar üzerindeki etkinliğini değerlendirmemeleridir. Bu amaçla doktora çalışması kapsamında, ince-film fotokataliz prosesi ile farklı bakteri türlerinin inaktivasyon sonuçlarına etkisini değerlendirmek amacıyla, Gram (-) (*Escherichia coli*) ve Gram (+) (*Enterococcus faecalis*) bakteri türleri ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Ayrıca seçilen bakteri türlerinin yalnızca laboratuvar standart kültürleri ile değil, doğadan alınan su numunelerinden elde edilen doğal izolatları üzerinde de çalışmalar yürütülerek uygulanan fotokatalitik proses etkinliği geniş bir çerçevede değerlendirilmiştir. PPL fotoreaktörde fotokatalitik bakteri inaktivasyon proses parametrelerinin optimizasyonu ve faktöriyel deneysel tasarım sonuçlarının istatistiksel analiz sonuçları neticesinde deneysel çalışmaların yürütüleceği koşullar;

pH: 5,5, UV-A enerjisi: 0,90 mW/cm², [C]_{NaCl}: 0.08 gr/L, Debi: 80 mL/dak, [C]_{bakt}: 10⁵ CFU/mL olarak sabitlenmiştir ve optimum koşullar olarak adlandırılmıştır. Bu başlık altında, optimum koşullarda yürütülen çalışmalarla bakteri türü ve kaynağındaki çeşitlilik sebebi ile inaktivasyon verimliliğinde gözlemlenen farklılıklar değerlendirilmiştir.

Fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışmalarında sıklıkla rastlanan durum, Gram(-) ve Gram(+) bakteri türleri için (baskın olarak *E.coli* ve *E.faecalis* türleri) etkin inaktivasyonun fazı öncesinde bir süre gecikme gözlenmesidir. Fotokataliz mekanizmasının bakteri hücrelerine tesir etme şekli hedef bakteri türüne göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada, bakteri inaktivasyonu mekanizması ve verimliliğin değerlendirilirken inaktivasyon kinetiklerinin çeşitli bakteri inaktivasyon modelleri ile uyumluluğunu değerlendiren bir yaklaşım izlenmiştir. Bakteri türleri (örnek olarak *E.faecalis* ve *E.coli* yapısal farklılıkları) yapısal farklılıkları sebebiyle OH radikallerinin sebep olduğu kalıcı tahribat etkisine karşı farklı direnç davranışı göstermektedir. Bakteri inaktivasyonu başlangıcında durağan faz (shoulder) gözlenmesinin, fotokataliz prosesinin bakteri hücresi sitoplazmik zar yapısına etki mekanizması hakkında bilgi vermesi mümkündür. Başlangıçta gözlenen durağan faz, fotokatalitik oksidasyon etkisinin anlık öldürücü olmaktan çok kümülatif olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum aynı zamanda kısa yarılanma ömürleri sebebiyle reaktif oksijen türlerinin hücre duvarından geçiş oranının düşük olmasından ileri gelmektedir.

Bu nedenle bakteri hücresine verilen onarılamaz tahribat sınırlı seviyede kalmaktadır. Son aşamada gözlenen durağan faz (tailing) ise, prosesin o aşamasına kadar gerçekleşen hücre parçalanması reaksiyonlarından kaynaklanan organik madde salınımı sebebiyle çözücü ortamda ROT türleri için rekabetçi türler oluşması ve fotokataliz prosesi inhibisyonundan ileri gelmektedir (Chong ve ark. 2010; Marugán ve ark. 2008; Benabbou ve ark. 2007; Gyürék & Finch 1998).

Ayrıca OH radikallerinin yarattığı oksitleyici koşulların bakteri hücrelerinin iyileşme süreci ve mekanizmaları üzerinde doğrudan etkisi olması da gözlenen farklılıklara neden olabilmektedir. Sonuç olarak ROT lerin (reaktif oksijen türlerinin) bakteri inaktivasyonu sağlarken hücre içi yapısını bozarak yarattığı tahribatı, bakteri hücresinin metabolik faaliyetlerini durdurma ve yenilenme (onarım) mekanizmasını inhibe etme gibi en az iki başlık altında tanımlamak mümkündür. Literatürde, çözücü ortama hidrojen peroksit ilavesinin, fazladan HO• radikali oluşarak bakteri hücresinde DNA baz yapısı ile RNA daki riboz yapıyı oksitleyerek hücre onarımı mekanizmasını inaktive ettiği rapor edilmiştir. Böylece bakterinin tekrar gelişim gösteremeyecek ve çoğalamayacak şekilde inaktive edilmiş olduğu durum tanımlanmıştır. Bakteri hücre ve DNA yapısının tahrip edilmesini sağlayan bu mekanizma; Fotokataliz ile diğer yaygın kullanılan ileri oksidasyon prosesleri (klorlama, UV dezenfeksiyon) arasındaki etkinlik farkını yaratan faktör olarak öne çıkmaktadır (İmlay, 2013).

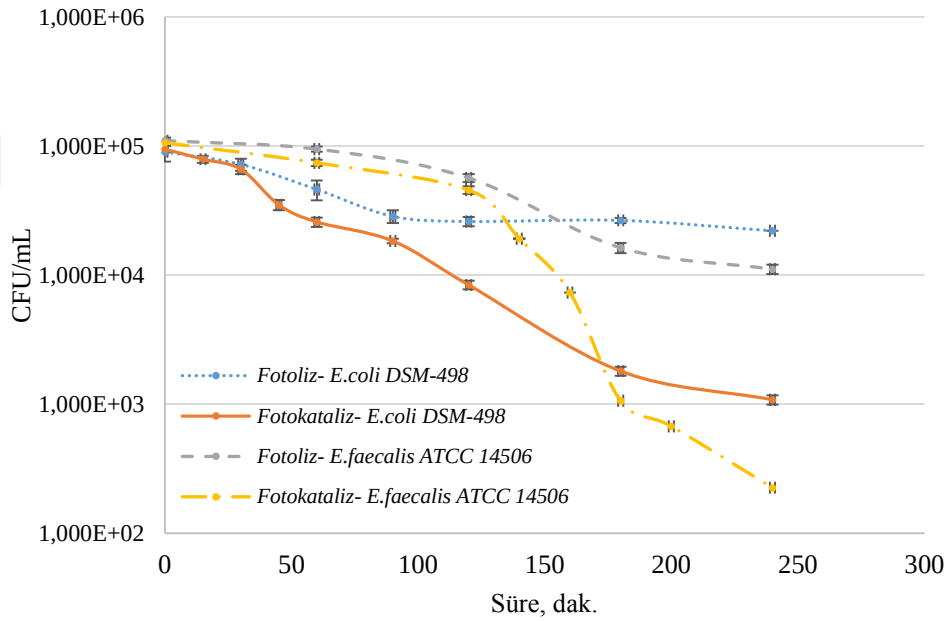
Çeşitli bakteri türlerinin inaktivasyonunda gözlenen verimlilik farklarının baskın olarak hangi mekanizmadan kaynaklandığı belirlemek çalışma hedeflerimiz arasında değildir fakat literatür bulguları ve bakteri temel yapısal özellikleri göz önünde bulundurularak değerlendirmeler yapılmıştır. Özellikle askıda sistem fotokataliz çalışmalarında, Gram negatif türler ve genellikle *E.coli* için elde edilen bakteri inaktivasyon verimleri daha yüksek seviyelerdedir (van Grieken ve ark. 2010; Ede ve ark. 2012). Van grieken ve ark. (2010) çalışmasında yüzeye sabitlenmiş TiO₂ fotokatalizörü ile *E.coli* inaktivasyonu çalışmalarını distile su ve simüle atıksu arıtma tesisi (AAT) çıkışı ortamında yürütmüştür. Sentetik olarak hazırlanan AAT çıkışı ortamında, etkin bakteri inaktivasyonundaki gecikmelerin yalnızca proses başlangıcında değil, daha uzun proses sürelerine yayıldığı ve sonrasında etkin inaktivasyon gözlenen bir periyod yakalandığı rapor edilmiştir (van Grieken ve ark. 2010).

Bu çalışmada proses süresinin sonlarına doğru bakteri inaktivasyonun tekrar durağan bir faza geçmesinin özellikle yüksek başlangıç bakteri konsantrasyonu koşulunda yürütülen çalışmalar için kaçınılmaz olduğu ortaya konulmuştur. Fotokatalitik bakteri inaktivasyonu

sonucu tahrip olan hücrelerden salınan metabolitler, geri kalan sağlıklı hücreler için koruyucu bir etki yaratmaktadır (Vijay ve ark. 2013). Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar sonraki bölümlerde ilgili başlıklar altında sunulmuş ve literatürde bulguları ile birlikte tartışılmıştır.

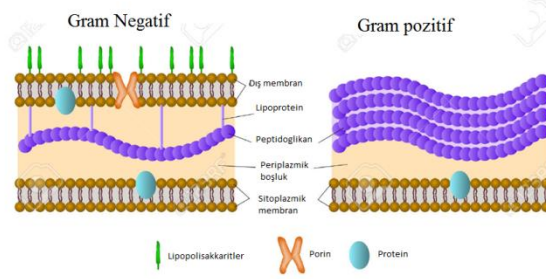
4.4.3.1 Gram(-) ve Gram(+) bakteri türleri karşılaştırması

Deneysel çalışmaların temelinde fekal kirlenmenin göstergesi olarak tanımlanan Gram (-) *Escherichia coli* ve Gram (+) *Enterococcus faecalis* yer almaktadır. Gram(+) bakteriler, peptidoglikan yapıdan oluşan ağ yapısı benzeri kalın bir hücre duvarına sahiptir. Gram (-) bakterilerde ise ince peptidoglikan bir hücre duvarı söz konusudur.



Şekil 4.62. Optimum proses koşullarında farklı bakteri türlerinin fotokatalitik inaktivasyonu, $[C]_{\text{bakt}}: 10^5$ CFU/mL (Deneysel çalışmalar 3 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: $SS < \%5$)

Gram (-) bakteriler aynı zamanda, lipid dokuları içeren bir dış membrana sahiptir ve hücre duvarından periplazmik boşluk ile ayrılmaktadır. Literatürde rastlanan bir kısım çalışmada, Gram (-) bakteriler için hücre yapısının daha kompleks olduğu fakat daha çeşitli oksidatif koşullara karşı daha dayanıksız olduğu rapor edilmiştir. Bu durum aynı zamanda dış membran yapısının daha geçirgen olması ile desteklenmiştir. Daha kompleks hücre yapısına rağmen oksidatif koşullarda daha etkin inaktivasyon seviyeleri elde edildiği sonuçlara rastlanmaktadır. Bu sonuçlar, inaktivasyon için bakteri hücre duvarı yapısının tamamen zarar görmesi gerekmeyeceği yönünde bulguları desteklemektedir (Pal ve ark. 2007).



Şekil 4.63. Gram(-) ve Gram(+) bakteri hücre yapıları

Yapısal farklılıklarından yapılan çıkarımın aksine, literatürde rastlanan birçok çalışma sonucuna göre, aynı deneysel koşullarda gram(+) bakteri inaktivasyonunun Gram(-)'e daha verimli olduğu rapor belirtilmiştir. Bu durum, mevcut deneysel çalışma sonuçlarımız ile uyum içindedir (Şekil 4.62) (van Grieken ve ark. 2010; Marugán ve ark. 2015; Pal ve ark. 2007). Bakteri fotokataliz etkileşimi açısından üzerinde dikkatle durulması gereken nokta, adezyon terimi ile ifade edilen yüzey etkileşimi seviyesidir. Bu etkileşim üzerinde doğrudan etkisi olan faktörler ele alındığında, literatürde hidrofobik bakterilerin YSF ile inaktivasyonu çalışmalarında daha yüksek inaktivasyon verimleri sağlandığı bilgisi öne çıkmaktadır..

Bu çalışmada *E.faecalis* bakteri türü ile elde edilen nispeten yüksek inaktivasyon verimleri, teorik olarak yüzeye adsorplanan reaktif oksijen türleri (ROT) ile bakteri hücreleri arasındaki yüksek etkileşim seviyesi ile açıklanabilmektedir (Murray ve ark. 2015; Marugán, van Grieken, Cassano, ve ark. 2010). Literatürde YSF uygulamalarında proses koşulları ve hedef bakteri türüne göre etkin proses mekanizmalarının farklılık gösterebileceği ve bunun elde edilen bakteri inaktivasyonu verimlerini etkileyebileceği ifade edilmektedir. Fotokatalizör yüzey –reaktif oksijen türleri –bakteri hücreleri arası etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlar derinlemesine araştırılması gereken ve farklı çalışma gruplarının hedefinde olan konulardır (Pal ve ark. 2007; Liu & Yang 2003).

Bu çalışmada elde edilen bakteri inaktivasyon kinetikleri literatürde rastlanan askıda sistem fotokataliz uygulama sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bakteri inaktivasyon kinetiklerini Mod.HOM model katsayıları ile ifade eden çalışmalar ve bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21' de ifade edilmektedir.

Öte yandan, Pilar ve ark. (2012)' nın ortalama 2363 cm² yüzey alanına sahip silindirik tüp iç yüzeylerinin TiO₂ fotokatalizör kaplı olduğu *E.coli* inaktivasyon bulguları ile karşılaştırılmıştır. Pilar ve ark (2012) çalışmasında, farklı boyutlarda tüplerin tek ve iç içe konfigürasyonlarından oluşan fotoreaktörlerde, yoğunlaştırıcı parabolik kolektörler (YPK) ile güneş ışığından yararlanmaverimliliği attırmayı hedeflemiştir (Alrousan ve ark. 2012). 2.5 L toplam hacimde 10⁶ CFU/mL başlangıç *E.coli* bakteri konsantasyonu koşulunda elde edilen bakteri inaktivasyonu kinetikleri, GinaFit programı ile log-lineer (başlangıç ve sonda gecikmeli) dezenfeksiyon modeline göre hesaplanmıştır. Pilar ve ark. (2012) çalışma sonuçlarını direk olarak CW kinetik vb. modeller ile tanımlama yaklaşımını yetersiz bulmuştur (bakteri inaktivasyonu başlangıcı ve son aşamasında gözlemlenen durağan faz). Bu tip bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin uygun dezenfeksiyon modeli ile tanımlanması, etkin dezenfeksiyonun gerçekleştiği fazdaki reaksiyon hızını belirleyebilmek açısından öneme sahiptir. Pilar ve ark. (2012) ayrıca, inaktivasyon hızı k yı hesaplarken yüzeye uygulanan kümülatif UV enerjisine göre normalize edilmiştir. Benzer şekilde, bu çalışma kapsamında uygulanan proses süresi (300-360 dk) ve UV-A enerji seviyesini (0.90 mW/cm²) (4.8) formülüne uygun olarak normalize edilmiştir.

$$UV-A \text{ Dozu (joule.m}^{-2}\text{)} = \int UVA \text{ ışıınımı (W.m}^{-2}\text{).dt(s)} \quad (4.8)$$

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, (4.8) eşitliğine göre, kj/m² birimine çevirerek, deneysel sonuçlar karşılaştırılabilir ve ortak birimde ifade edilmiştir. Buna göre, laboratuvar standart *E.coli* K12 ve çevresel izolat *E.coli* kültürü için elde edilen UV enerjisine göre normalize edilmiş k (bakteri inaktivasyon degerleri) değerleri Çizelge 4.22' de verilmiştir. Çalışma sonuçları karşılaştırılabilir aralıktadır. İki çalışmada fotokatalizör kaplı yüzey alanı/toplam çözelti hacmi oranları farklıdır. (2.5 L/2363 cm² ve 1L/220 cm²). Fotokatalizör kaplı yüzey alanının birim çözelti hacmine oranı, proses mekanizması açısından askıda sistem fotokataliz prosesi uygulamalarında fotokatalizör dozu (konsantrasyonu) parametresi ile eşdeğer önem ve anlama sahiptir. Pilar ve ark. (2012) bulgularına göre, elde edilen bakteri inaktivasyon hızının çalışma sonuçlarımıza göre yüksek olması bu oransal farklılık ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.21. Literatürde elde edilen fotokatalitik *E.coli* inaktivasyonu kinetik bulguları ve model uyumlulukları

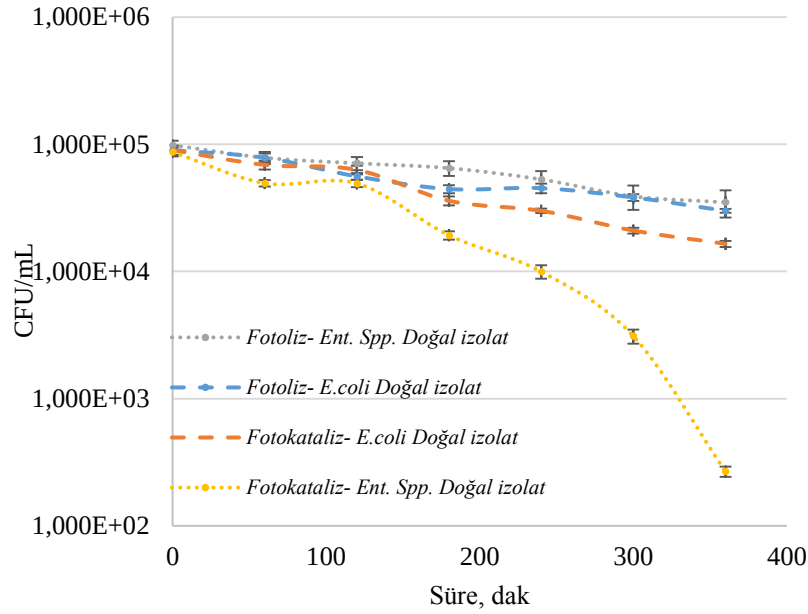
Deneyssel koşul/model parametresi			k ₁	k ₂	k ₃	OHKT	R ²	
-		3x10 ⁶ CFU/mL	-5.25	0.053	6.71	-	0.996	(Chong ve ark. 2010)
		8x10 ⁶ CFU/mL	-5.22	0.065	14.11	-	0.995	
		1x10 ⁷ CFU/mL	-5.03	0.084	36.73	-	0.991	
		1.2x10 ⁷ CFU/mL	-3.93	0.098	45.30	-	0.989	
Kanalizasyon sisteminden izole edilmiş <i>E.coli</i> ATCC 11775, TiO ₂ ile katkılandırılmış kaolinit 6 g/L		10 ⁵ CFU/mL	-6.05	0.0303	7.71	-	0.968	(Chong ve ark. 2011)
		10 ⁶ CFU/mL	-5.76	0.0266	6.26	-	0.990	
		10 ⁸ CFU/mL	-4.29	0.0215	4.45	-	0.974	
<i>E.coli</i> K12 (ATCC 23631), Degussa P25 TiO ₂	0.0025 g/L	10 ⁶ CFU/mL	-5.34	0.066	16.7	-	0.998	(Marugán ve ark. 2015)
	0.01 g/L		-4.56	0.077	6.66	-	0.998	
	0.05 g/L		-5.74	0.057	2.94	-	0.993	
Bu çalışmada elde edilen deneyssel sonuçlar	<i>E.coli</i> DSM-498 pH: 5.5	10 ³ CFU/mL	-15.1	0.0143	2.42	0.184	0.972	-
		10 ⁵ CFU/mL	5.55	0.053	1.75	0.114	0.993	
		10 ⁷ CFU/mL	-6.82	0.073	6.46	0.119	0.995	
	<i>E.faecalis</i> ATCC 14506 pH: 5.5	10 ⁵ CFU/mL	-6.65	0.157	45	0.1965	0.995	

Çizelge 4.22. Literatürde elde edilen fotokatalitik *E.coli* inaktivasyonu kinetik bulguları ve model uyumlulukları

Deneyssel parametresi	koşul/model	Başlangıçtaki gözlenen durağan faz kJ/m ²	k (m ² /kJ)	logN res	OHKT	R ²	Toplam alanı/çözelti hacmi mL	Kaynak
<i>E.coli</i> 10 ⁵ CFU/mL		23.47	0.000678	2.88	0.0063	0.992	0.22	
10 ⁶ CFU/mL, %0.9 NaCl distile su		60	0.0089	2.1			1.177	(Alrousan ve ark. 2012)

4.4.3.2 Standart ve çevresel doğal izolat bakteri kültürü karşılaştırması

Bakteri inaktivasyonunda fotokataliz prosesinin etki mekanizması şu şekilde özetlenmektedir; lipid peroksidasyonu, protein yapısının başkalaşımı ve hücre DNA yapısının zarar görmesi (Manaia ve ark. 2015; Carr ve ark. 2014). Referans bakteri kültürü (laboratuvar koşullarında geliştirilen *E.coli* DSM-498) 250 dakika fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sonucunda 3-log giderim ($\geq 99.9\%$) elde edilirken, çevresel izolatlarda benzer giderim verimlerini sağlayabilmek için daha uzun süreye ihtiyaç duyulmuştur (Şekil 4.64). Böylece çevresel izolatlardan elde edilen bakteri kültürünün aynı deneyssel koşullara daha yüksek direnç sergileyebildiği ortaya konulmuştur. Farklı çevresel koşullardan izole edilen bakteri kültürlerinin değişen stres koşullarına karşı dayanıklılık seviyelerinin aynı olmadığına literatürde de rastlanmaktadır (Pal ve ark. 2007).



Şekil 4.64. Optimum proses koşullarında farklı bakteri türlerinin doğal çevresel izolatları ile yürütülen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu çalışması sonuçları, $[C]_{\text{bakt}}: 10^5$ CFU/mL, (DeneySEL çalışmalar 3 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: $SS < \%5$)

Bakteri inaktivasyon mekanizmasına sıklıkla O_2 süperoksit radikalleri ve diğer ROT den kaynaklanan lipid peroksidasyonu eşlik etmektedir. Lipid peroksidasyonu bakteri hücresinde membran akışkanlığını arttırarak hücre bütünlüğünü olumsuz etkilemektedir. Bir diğer önemli nokta ise fotokatalitik arıtma sonrası görülen protein başkalaşımıdır ve çoğunlukla herhangi bir fonksiyonel protein grubuna spesifik değildir. Fakat dış membran yapısı proteinleri gibi bazı protein yapılar yüzeye adsorplanmış ROT ve çözücü ortamda serbest haldeki ROT ile etkileşimin temel hedefi olmaktadır. Literatüre göre, zarar gören protein yapıların çeşitli stres koşullarına karşı direnç gelişiminde önemli role sahip porin ve dış membran protein yapılardan oluştuğu belirtilmiştir. Bu nedenle aynı bakteri türünün farklı ortamlardan izole edilen kültürleri ve referans kültürü ile yürütülen dezenfeksiyon çalışmalarında farklı bakteri inaktivasyon verimleri elde edilmesi, bakteri hücre yapısında bulunan protein yapıların çeşitliliği ve hücrede farklı konumlarda bulunması ile açıklanabilmektedir (Carr ve ark. 2014; İmlay 2013).

Çalışma sonuçlarımıza göre çevresel *E.coli* izolat kültüründe fotokataliz mekanizmasından kaynaklanan oksidatif türlere karşı yüksek dirençlilik gözlenmiştir. Şekil 4.64' te görüldüğü gibi *E.coli* bakteri türüne ait doğal izolatlarda elde edilen bakteri inaktivasyonu verimi referans *E.coli* DSM-498 ye göre düşük seviyelerdedir.

Bakteri kültürünün fotokatalitik oksidasyon proses koşullarına karşı sergilediği yüksek dirençlilik seviyeleri, bakteri hücresinin yapısal özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Çevresel izolat bakteri hücrelerinde gözlenen yapısal farklılıklar, doğada karşılaştığı stres koşullarına maruz kalma süresi ve seviyesi gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır (Carr ve ark. 2014).

Çizelge 4.22. Fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna bakteri türü ve kaynağının etkisi

	Chick-watson Model				Modifiye Chick Watson Model			
Deneyisel koşul	$k_{(dak-1)}$	OHKT	OHKT	R^2	k_1	k_2	OHKT	R^2
<i>E.coli</i> DSM-498	0.0182	0.0172	0.1310	0.9760	-7.67	0.0211	0.233	0.987
<i>E.faecalis</i> ATCC14506	0.0260	0.1710	0.4140	0.8700	-14.89	0.0104	8.08	0.82
<i>E.coli</i> Çevresel izolat	0.0049	0.0017	0.0410	0.9810	-14.73	0.0019	0.056	.964
<i>Ent.sp</i> çevresel izolat	0.0146	0.1150	0.3400	0.8740	-15.2	0.0041	0.74	0.903
	Hom Model				Modifiye Hom Model			
Deneyisel koşul	k_1	h	OHKT	R^2	$k_1 - k_3$	k_2	OHKT	R^2
<i>E.coli</i> DSM-498	0.153	0.748	0.388	0.979	-5.55 - 1.75	0.053	0.114	0.993
<i>E.faecalis</i> ATCC14506	0.0745	1.4	4.95	0.89	-6.65 - 45	0.157	0.1965	0.995
<i>E.coli</i> Çevresel izolat	0.0215	1.192	0.035	0.977	-3.39 - 1.58	0.0173	0.035	0.985
<i>Ent.sp</i> çevresel izolat	0.0244	1.61	0.156	0.979	-15.3 - 3.84	0.0242	0.911	0.965

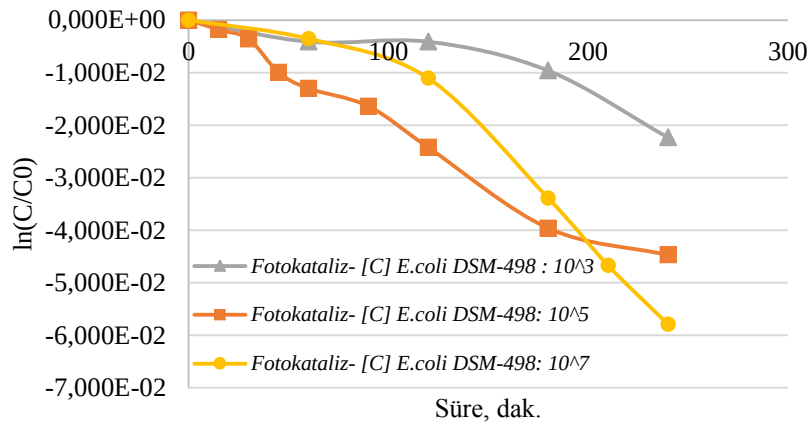
Enterococcus sp. ve *E.coli* çevresel izolatları ile elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetikleri, standart *E.coli* DSM498 ve *Enterococcus faecalis* ATCC14506 türlerinde gözlemlenen ile benzerdir. Bakteri inaktivasyonu başlangıcında ve/veya sonunda gözlemlenen durağan faz, inaktivasyon kinetiklerinin temel dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğunu azaltmaktadır. *Enterococcus* sp. ve *E. faecalis* ATCC14506 kültürlerinin inaktivasyonunda 240 dakika sonucu baz alınacak olursa (Şekil 4.62-4.64) çevresel izolat kültürün fotokatalitik oksidasyon koşullarına daha dayanıklı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır (sırasıyla 0.0242 – 0.157 dak^{-1} k_2 katsayıları). Çevresel izolat ve standart bakteri kültürlerinde C-W, gecikmiş C-W ve HOM modelleri ile uyumluluğu düşük seviyelerde iken, modifiye HOM modeli elde edilen inaktivasyon davranışını ile uyumludur.

4.4.3.3 Başlangıç bakteri konsantrasyonu etkisi

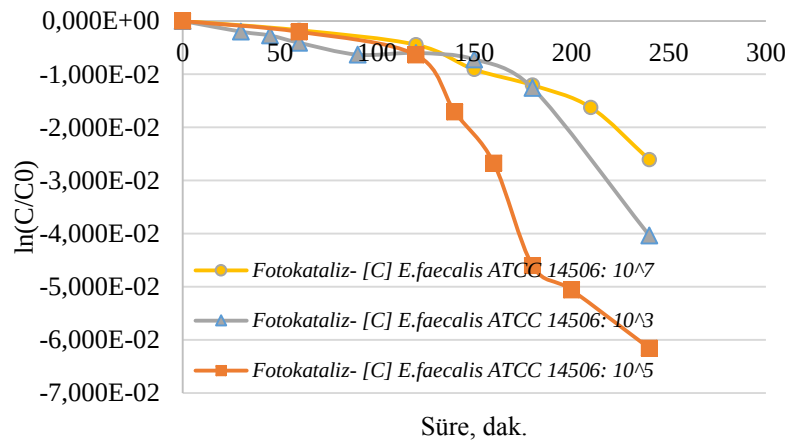
Aritma tesislerinde su ortamında rastlanan bakteri konsantrasyonları farklılık gösterebilmektedir, bu nedenle farklı başlangıç konsantrasyon koşullarının fotokatalitik bakteri inaktivasyonu üzerine etkilerini ortaya koymak amaçlanmıştır. Dunlop ve ark (2002) 'a göre, başlangıç bakteri konsantrasyonu arttıkça fotokatalizör ile yüzey etkileşimi seviyesi artacaktır

ve kütle transferi kısıtlamalarını ortadan kalkacaktır (Dunlop ve ark. 2002). Benzer bulgulara Chong ve ark. (2010) çalışmasında da rastlanmaktadır. Anataz titanat nanolif katalizörler ile *E.coli* ATCC-11775 bakterisi inaktivasyonunda artan başlangıç konsantrasyonu ile yükselen logaritmik fazda giderim hızı sonuçları elde edilmiştir (Chong ve ark. 2010).

Kimyasal reaksiyonlar için geçerli kabul ve teoriler, bakteri-fotokatalizör etkileşimi mekanizmasını ifade etmekte elverişli değildir. Bakteri-fotokatalizör etkileşiminin temelinde adezyon olgusu yer aldığından, fotokatalizör yüzeyine adsorplanmış OH radikalleri ile yüzeye adsorplanmış organik kirleticiler arasındaki reaksiyon, YSF fotokatalitik bakteri inaktivasyon verimi için belirleyicidir (TURCHI 1990; Gummy ve ark. 2006; Yang ve ark. 2015).



Şekil 4.65. Farklı başlangıç bakteri konsantrasyonu (CFU/mL) koşullarında, fotokatalitik yöntemle *E.coli* bakterisi giderim kinetikleri, (Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları) (Deneyisel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)



Şekil 4.66. Farklı başlangıç bakteri konsantrasyonu (CFU/mL) koşullarında, fotokatalitik yöntemle *E. faecalis* bakterisi giderim kinetikleri, (Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları) (Deneyisel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)

Yürütülen deneysel çalışmalarda, bakteri-fotokatalizör etkileşiminin temelinde yer alan adezyon mekanizmasına doğrudan etki edebilecek debi parametresi, farklı proses parametrelerinin etkilerini belirleyebilmek amacıyla sabit tutulmuştur. Bakteri hücrelerinin çözücü ortamda süspanse halde bulundukları göz önünde bulundurulursa, akışkanın sabit fotokatalizör yüzeyinde hareket hızı ve akış rejiminin bakteri hücresi-fotokatalizör etkileşimi üzerinde doğrudan etkisi olduğu söylenebilir. Debi, PPL reaktör boyunca laminar akış koşullarını sağlayacak şekilde sabitlenmiştir.

Çizelge 4.23. Farklı başlangıç bakteri konsantrasyonu koşullarında elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin temel dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu (PPL - Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları)

		C-W Model				Modifiye C-W			
Deneyisel koşul		k (dak-1)	OHKT	R^2	R^2_{adj}	k_1	k_2	OHKT	R^2
<i>E.coli</i> DSM 498	10^3	0.0084	0.0286	0.8470	0.7900	-15.6	0.0035	0.906	0.86
	10^5	0.0200	0.0094	0.9830	0.9810	-10.4	0.0144	0.14	0.99
	10^7	0.0250	0.1150	0.9160	0.8950	-15.2	0.0085	2.8	0.904
<i>Ent. Faecalis</i> ATCC-14506	10^3	0.0134	0.0919	0.7170	0.6700	-15	0.0059	3.95	0.79
	10^5	0.0260	0.1710	0.8700	0.8550	-15	0.0105	6.48	0.85
	10^7	0.0126	0.0493	0.8700	0.8480	-15	0.0045	2.07	0.82
Deneyisel koşul		Hom Model				Modifiye Hom Model			
		k_1	h	OHKT	R^2	$k_1 - k_3$	k_2	OHKT	R^2
<i>E.coli</i> DSM 498	10^3	0.0159	1.82	0.18	0.972	-15-2.42	0.0143	0.184	0.972
	10^5	0.145	0.817	0.21	0.989	-5.55 - 1.75	0.053	0.114	0.993
	10^7	0.059	1.44	0.68	0.976	-6.82-6.46	0.073	0.119	0.995
<i>Ent. Faecalis</i> ATCC-14506	10^3	0.0219	1.92	1.29	0.93	-5.21-45	0.1213	0.712	0.962
	10^5	0.0806	1.35	3.95	0.91	-6.54-45	0.159	0.176	0.995
	10^7	0.0126	2.13	0.059	0.99	-9.78-4.22	0.032	0.029	0.998

E.coli ve *E.faecalis* bakterileri ile yürütülen çalışmalarda görülen başlıca farklılık; *E.coli* bakterilerinin fotokatalitik yöntemle inaktivasyonunun proses süresine yayılmış olması diğer yandan *E.faecalis* için etkin inaktivasyon öncesinde belli bir süre geçmesi gerektiğidir (Şekil 4.66). *E.faecalis* ATCC-14506 bakterisinin YSF ile fotokatalitik inaktivasyonunda 0-120 dakika proses süresi aralığında durağan bir faz göze çarpmaktadır. 10^7 CFU/mL koşulunda durağan faz daha ileri proses periyodlarına kadar gözlenmiş (0-150) dak. ve log-lineer fazda nispeten daha düşük dezenfeksiyon hızı elde edilmiştir. Bunun nedeni 10^7 CFU/mL koşulunda 240 dakika sonunda henüz log-lineer fazın sonlanmamış olmasıdır (Şekil 4.66).

Inaktivasyon profilinde gözlemlenen (Şekil 4.65-4.66) başlangıçta gecikme (shoulder) ve sonda gecikme (tailing) karakteristik özellikleri sebebiyle, bakteri inaktivasyon hızları modifiye edilmiş HOM modelden elde edilen kinetik katsayılar üzerinden karşılaştırılmıştır. Bu modelin sağladığı k_2 kinetik katsayısı, bakteri inaktivasyonunda başlangıçta ve sonda gözlenen durağan fazların arasında kalan log-lineer giderim fazındaki hızı ifade etmektedir (Chong ve ark. 2010; Chong ve ark. 2011; Marugán ve ark. 2008). Artan *E.faecalis* ATCC-14506 konsantrasyonuna (10^3 - 10^5 - 10^7) karşı mod.Hom model ile elde edilen k_3 katsayıları (45-45-4.22) proses süresi sonunda yavaşlamayan ve gecikme profili özelliklerine uymayan bir bakteri inaktivasyonu davranışına işaret ediyor. Öte yandan k_1 değerleri artarken (5.21-6.54-9.78: yani inaktivasyon başlangıcındaki gecikme azalırken) k_2 reaksiyon hızı da azalmaktadır. Başlangıçta gecikme fazı kısalmıştır. Doğrudan fakat daha yavaş bir inaktivasyon davranışı gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, *E.coli* DSM-498 bakteri kültürü ile yürütülen çalışmalarda, yükselen başlangıç bakteri konsantrasyonu ile artan bakteri inaktivasyon verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.65). 10^3 - 10^5 - 10^7 CFU/mL için giderim yüzdesi sırayla %90-%98 ve >%99'dur. Kirletici konsantrasyonu artışına karşı yükselen giderim verimleri, Pseudo sıfırıncı derece (PZO) ile Pseudo 1. Derece (PFO) reaksiyon kinetikleri arasında bir duruma işaret etmektedir. Teorik olarak, PZO reaksiyon kinetiklerinin gözlemlendiği reaktör koşulları, hedef kirletici ile reaksiyona girecek türlerin (ROT) belli bir fiziksel ortamda yoğun olduğu ve daha büyük bir hazneden tazelendiği koşul olarak tanımlanmaktadır. (Bowden, 1982; Herrmann, 1999). PZO reaksiyon kinetiklerine rastlanan koşul temel olarak; hedef kirleticinin bir yüzeye veya enzime tutunarak katalizlendiği reaksiyon koşuludur. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü fotoreaktör ve işletme koşulları geri devirli kesikli reaktör modeline uygundur (Gumy ve ark. 2006; Marugán ve ark. 2015).

Literatür çalışmaları ile bu çalışma kapsamında elde edilen bulguların karşılaştırıldığı Çizelge 4.21'de de görüldüğü gibi, başlangıç konsantrasyonu artışı ile Chong ve ark. (2011) çalışmasında, bakteri konsantrasyonu artışı ile, modifiye Hom dezenfeksiyon modeli ile elde edilen inaktivasyon kinetik katsayı k_1 : 6.05-5.76-4.29 değerlerini almıştır. Bu azalma bakteri inaktivasyonu başlangıcında gözlenen durağan fazın gittikçe uzadığını göstermektedir. Aynı zamanda logaritmik fazda inaktivasyon hızı k_2 : 0.0303-0.0266-0.0215 değerleri ile, bakteri konsantrasyonundaki artışa karşı yavaşlayan proses kinetiklerine işaret etmektedir (Chong ve ark. 2011).

Artan başlangıç konsantrasyonuna karşı Log lineer fazdaki dezenfeksiyon hızı modifiye HOM modeli kinetik katsayısı k_2 üzerinden değerlendirildiğinde, 10^3 - 10^5 - 10^7 CFU/mL aralığında önce artan sonra azalan 1.213-1.59-0.32 dak⁻¹ hızları elde edilmiştir. C-W, modifiye C-W modellerinin, lineerlikten uzak fotokatalitik dezenfeksiyon kinetiklerini ifade etmede parametre sayısı olarak yetersiz kaldığı bir çok farklı çalışmada vurgulanmıştır (Dalrymple ve ark. 2010; Marugán ve ark. 2008; Xiong ve ark. 1999). Bir çok fotokatalitik dezenfeksiyon uygulamasında HOM, Modifiye HOM modelin elde edilen inaktivasyon kinetiklerini başarı ile ifade edecek optimum parametre sayısına sahip olduğu belirtilmiştir. Chong ve ark. (2010) kanalizasyon sisteminden izole edilmiş *E.coli* bakterisi (anataz titanat nanolif katalizör) fotokatalitik inaktivasyonu sonuçlarını modifiye edilmiş Hom model kinetik katsayıları ile değerlendirmiştir (Chong ve ark. 2010). Benzer olarak Marugan ve ark. (2008), P25 Degussa TiO₂ ile askıda sistem fotokatalitik *E.coli* inaktivasyonu sonuçlarının modifiye Hom model uyumluluğunu farklı dezenfeksiyon modelleri ile elde edilen sonuçların karşılaştırması ile ifade etmektedir (Marugán ve ark. 2008).

Bu bölümde yapılan çalışmalarla, bakteri konsantrasyonu artışına karşı elde edilen inaktivasyon kinetikleri, inaktivasyon başlangıcı ve sonunda gözlemlenen gecikme davranışlarının literatürde sunulan dezenfeksiyon modelleri ile uyumluluğu değerlendirilerek, modifiye Hom modelin PPL fotoreaktörde bakteri inaktivasyonu kinetiklerini daha isabetli olarak ifade edebildiği sonucuna varılmıştır.

PPL fotoreaktörde ince-film fotokataliz prosesi koşullarında fotokatalizör kaplı yüzey alanı sabittir ve üzerine adsorplanabilecek bakteri hücreleri ile etkileşim için sınırlayıcı ve belirleyici bir faktör olarak etki etmektedir. Bu etkiyi, askıda sistem çalışmalarda fotokatalizör dozu optimizasyonu ile en aza indirebilmek mümkündür. Deneysel çalışma sonuçları bir bütün olarak değerlendirildiğinde, *E.faecalis* fotokatalitik inaktivasyonu fotokatalizör yüzey alanı kısıtlayıcı altındadır. Başlangıç konsantrasyon değeri 10^5 in üzerine çıktığında fotokatalitik inaktivasyon veriminde gözlenen düşüşten bu sonuca varılmaktadır. Aksine, *E.coli* bakterisi ile yürütülen çalışmalarda başlangıç konsantrasyon artışı ile inaktivasyon veriminin azalmadığı görülmektedir. İnce-film yüzeyinde fotokatalizör miktarı sabit olduğundan, değişen başlangıç bakteri konsantrasyonuna karşı bakteri inaktivasyon veriminde gözlemlenen azalma bakteri hücresi/fotokatalizör yüzey alanı oranında ideal değerin aşıldığını göstermektedir.

Sabit YSF yüzey alanı koşulunda, başlangıç bakteri konsantrasyonu artışından kaynaklı inaktivasyon verimindeki azalma şu mekanizmalar ile açıklanabilir;

i) Bakteri hücrelerindeki artış sebebiyle fotokatalizör yüzey aktif bölgelerinin işgal edilmesi sonucu yüzeyde H_2O_2 ile $HO^\bullet$ radikali oluşturma reaksiyonlarının inhibisyonu

ii) Fotokataliz prosesi mekanizması sonucu oluşan ROT miktarının hedef bakteri hücre sayısına göre yetersiz kalması

iii) Bakteri inaktivasyonunun ilerleyen aşamalarında, fotokataliz mekanizması sonucu oluşan tahribat sebebiyle bakteri hücrelerinden salınan organik maddenin ROT leri için rekabetçi özellik göstermesi

Yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör uygulamalarında, sabit fotokatalizör yüzey alanı ve debi koşullarında hedef bakteri türü için optimum fotokatalitik inaktivasyon verimlerinin sağlanabileceği bir bakteri konsantrasyonu aralığından bahsedebilmek mümkündür. Bu durum askıda sistem fotokatalitik dezenfeksiyon uygulamalarında başlangıç bakteri konsantrasyonu için optimum katalizör dozu belirlenmesi yaklaşımı ile uyumludur (Liou ve Chang, 2012; TURCHI, 1990). Bu durum çalışılan bakteri türü özellikleri, fotokatalizör yüzey etkileşim seviyesi ve başlangıç konsantrasyonu aralığına göre değişebileceğinden, hedef bakteri türüne göre fotokatalizör özelliklerinin ve/veya fotokataliz prosesi temel parametrelerinin optimizasyonu gerekmektedir.

4.4.4 Fotokatalitik inaktivasyonun bakteri antibiyotik direnç seviyesine etkisi

Fotokataliz prosesi sonrasında bakteri hücrelerinin antibiyotiklere direnç davranışındaki değişimleri gözlemlemek amacıyla, 300 dakika fotokataliz prosesi sonrasında 24 saat süre sonunda koloni oluşturabilen bakteri hücreleri (hayatta kalan bakteri hücreleri) ile yürütülen MİK belirleme çalışmaları esas alınmıştır. Uygulanan bakteri inaktivasyonu prosesi sonrasında bakteri hücreleri için MİK değerlerindeki artışın kararlı ve deneysel olarak tekrar edilebilir olması halk sağlığını tehdit edecek yeni bir çıktı olarak değerlendirilebilir ve üzerinde önemle durulması gereken bir noktadır.

Bu çalışmada elde edilen deneysel çalışma sonuçlarına göre, fotokataliz prosesi sonrası bakteri hücrelerinde antibiyotiklere direnç seviyesi azalmaktadır. Alternatif dezenfeksiyon yöntemlerinin antibiyotik direnç seviyeleri üzerine etkilerinin ise tam tersi yönde olduğu rapor edilmiştir. Daha önceki bölümlerde literatür tartışmasında ifade edildiği gibi, fotokataliz

prosesinin bakteri hücrelerinde DNA yapısı tahribatına sebep olduğu bilinmektedir (Sun ve ark. 2003; Yadav ve ark. 2014; Wang ve ark. 2013).

Aynı bakteri türünün farklı kaynaklardan elde edilen (referans laboratuva kültürü ve çevresel izolatları) kültürlerinde fotokataliz öncesi ve sonrası antibiyotiklere direnç seviyesinde değişimler, bakterinin izole edildiği ortam koşullarından kaynaklı olarak çeşitli dış etkenlere karşı geliştirdiği direnç sebebiyle hücre yapısındaki farklılıklar ile açıklanabilir. Hücre yapısında kilit role sahip çeşitli protein ve porin yapıların çeşitliliği, dizilim ve miktarlarındaki farklılık, direnç davranışındaki çeşitliliği de beraberinde getirmektedir. Fotokatalitik oksidasyonun kirletici türüne göre seçici olmayan mekanizması, hem çözücü ortamda serbest formda hem de yüzeyde bağlı halde bulunan ROT, bakteri hücrelerindeki porin ve protein yapıları rastgele bir şekilde oksitleyecektir (bakteri inaktivasyonu başlangıç aşamasında gözlenen etki) (Imlay, 2013).

Bu bağlamda MİK belirleme çalışmalarında, doktora çalışmasının önceki dönemlerinde Tekirdağ ölçeğinde kullanım oranları ve atıksuda rastlanma oranları kestirimsel ve analitik ölçümlerle ifade edilmiş olan antibiyotik türleri tercih edilmiştir (Saraçoğlu ve ark. 2014). Bu antibiyotikler ve EUCAST tarafından raporlanan MİK değerleri Çizelge 4.24’ te ifade edilmektedir. Ayrıca fotokataliz vb. ileri oksidasyon yöntemleri ile giderim çalışmalarında sıklıkla rastlanan Sulfametoksazol antibiyotiği, EU CAST verilerine göre *E.coli* bakteri türünün geliştirdiği direnç seviyesi de göz önünde bulundurularak çalışmaya dahil edilmiştir (Kahlmeter ve ark. 2003; Ferro ve ark. 2016).

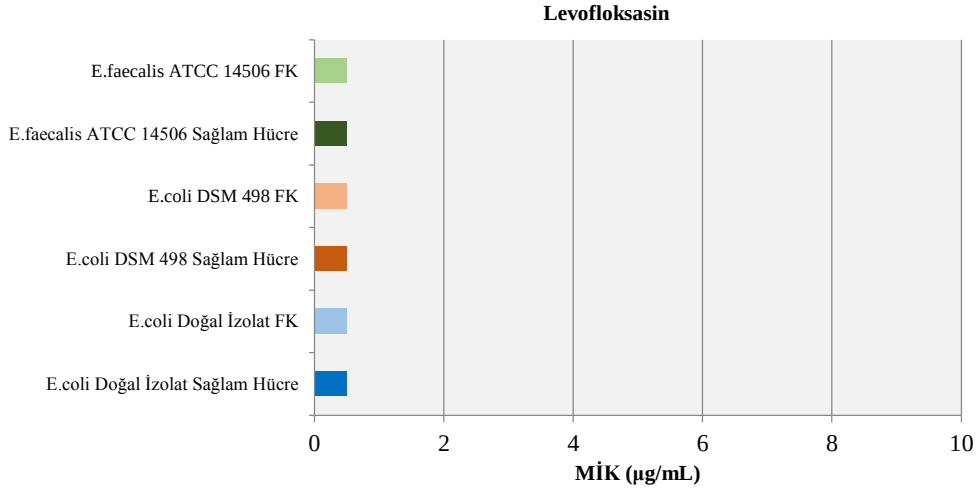
Çizelge 4.24. Kullanılan antibiyotiklerin EUCAST tarafından rapor edilen MİK değerleri

	EUCAST tarafından rapor edilen MİK değerleri						
	Eritromisin	Klaritromisin	Amikasin	SMX	AMP	Sefaklor	LVF
<i>Escherichia coli</i>	32-512 (32-64*)	-	0.5-8 (4*)	2-64 (16*)	0.25-8 (2*)	0.025-4 (1*)	0.08-0.25
<i>Enterococcus faecalis</i>	1-4	0.064-1	-	-	0.032-2		0.032-4

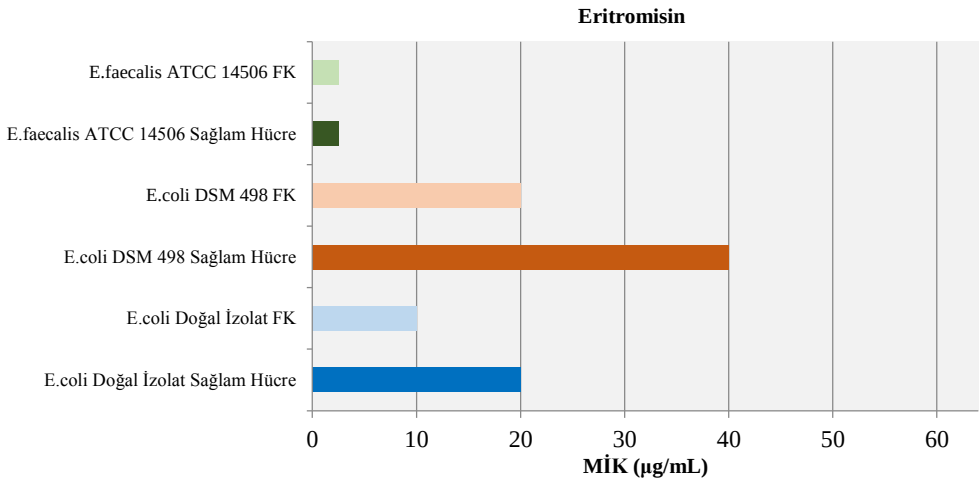
• * ile ifade edilen değerler, sıklıkla rapor edilen MİK değerlerini ifade etmektedir

Fotokataliz prosesi öncesi ve sonrasında hedef bakteri türlerinde, Levofloksasin antibiyotiğine karşı dirençlilik seviyesinde herhangi bir değişim görülmemiştir. Çalışmalarda kullanılan, *E.coli* DSM-498, *E.faecalis* ATCC-14506 ve *E.coli* doğal izolat kültürleri, literatürde rapor edilenden daha düşük direnç profili ortaya koymuştur. 0.5 mg/L LVF konsantrasyonu altında, bakteri hücrelerinin dirençlilik/duyarlılık özelliklerinde fotokataliz prosesinden kaynaklı bir farklılık tespit edilmemiştir (Şekil 4.67-a).

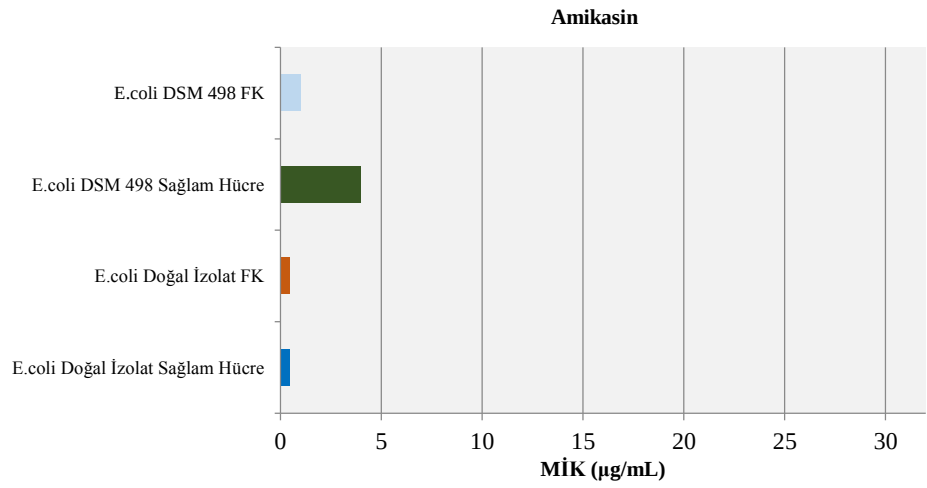
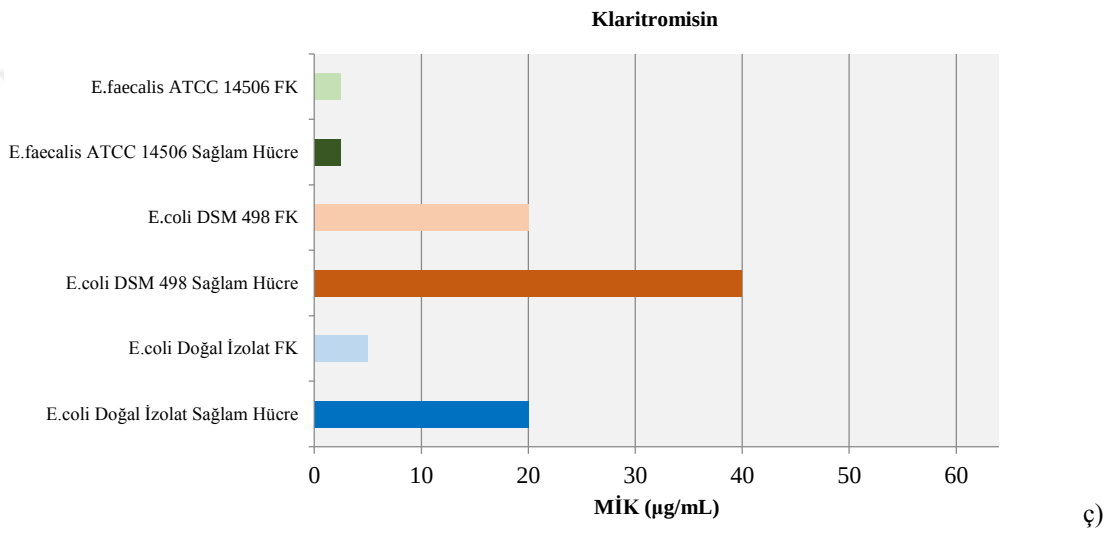
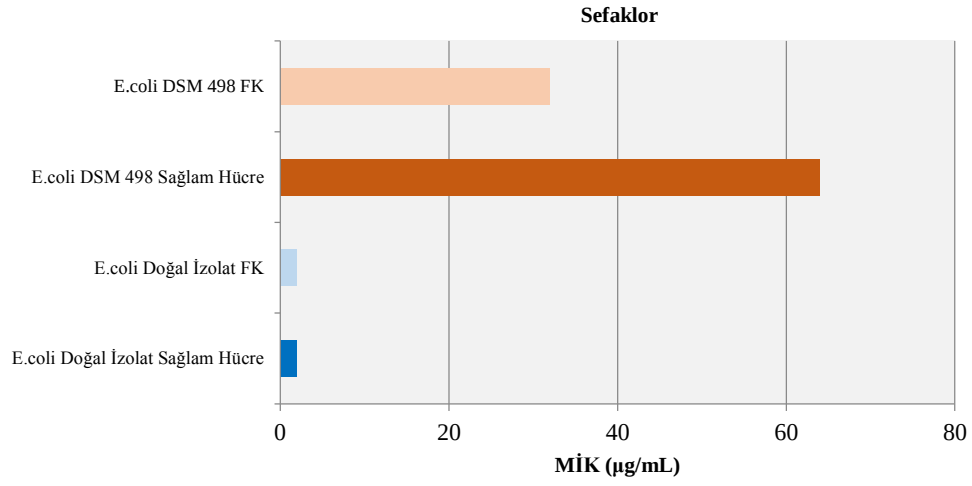
Makrolid antibiyotik grubuna ait eritromisin ve klaritromisin için, fotokataliz proses öncesi ve sonrasında *E.coli* bakterisinde hedef antibiyotiklere dirençlilik seviyelerinde anlamlı değişiklikler tespit edilmiştir. Standart *E.coli* DSM-498 kültürü için 40 mg/L seviyesindeki MİK değeri fotokataliz prosesi sonrasında hayatta kalan hücrelerde 20 mg/L seviyelerine gerilemiştir. Benzer davranış *E.coli* doğal izolat kültüründe de gözlenmiştir (MİK değerleri 20 mg/L'den <5 mg/L seviyelerine gerilemiştir) (Şekil 4.67-b, Şekil 4.67-ç). Sefaklor antibiyotiği için; deneysel çalışma sonuçlarına göre elde edilen MİK değerleri Literatürde rapor edilen değerlerin üzerindedir. EUCAST'a göre, *E.coli* bakterisi için 32-64 mg/L MİK değerleri nadiren de olsa rapor edilmiştir. *E.coli* DSM-498 standart kültüründe fotokataliz prosesi sonrası MİK değeri <32 mg/L seviyesine kadar gerilemiştir (Şekil 4.67-c)

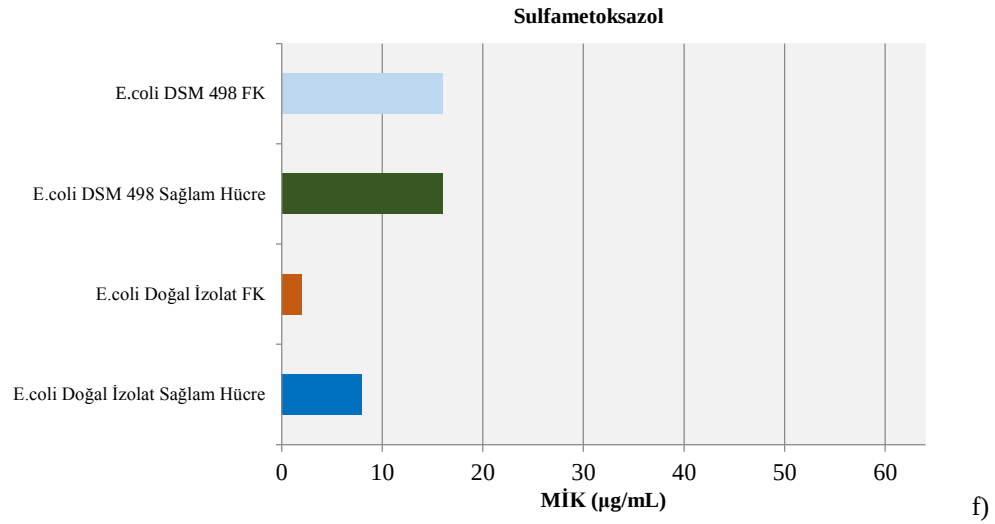
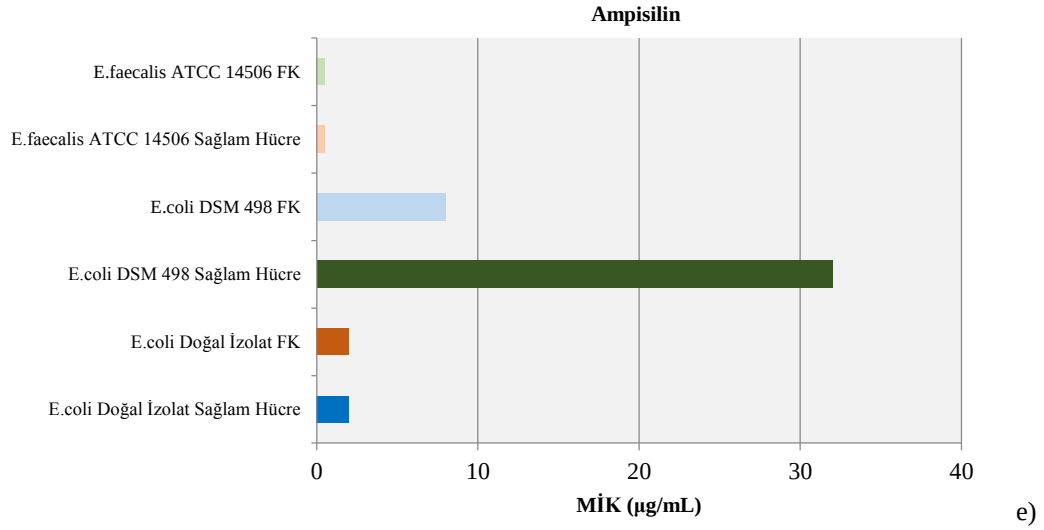


a)



b)





Şekil 4.67. Fotokataliz prosesi öncesi ve sonrasında farklı kaynak ve türden bakterilerin antibiyotiklere direnç özelliklerindeki değişim, MİK değerleri karşılaştırması (300 dakika proses süresi, $[C]_{\text{bakt.}}$ 10^5 CFU/mL, Optimum fotokatalitik bakteri inkativasyonu koşulları) (Deneyisel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: $SS < \%5$)

Beta-laktam antibiyotikler ile kombine edilerek kullanımına rastlanan, Aminoglikozid grubuna ait amikasin antibiyotiği için; *E.coli* DSM-498 standart kültüründe fotokataliz prosesi sonrası MİK değerlerinde 4 mg/L'den 0.5 mg/L ye anlamlı seviyede bir gerileme belirlenmiştir (Şekil 4.67-d). Beta-laktam gruba ait ampisilin antibiyotiği için ise; *E.coli* DSM-498 standart kültüründe fotokataliz prosesi sonrasında MİK değerlerinde 32 mg/L'den <8 mg/L 'ye kadar anlamlı seviyelerde bir gerileme söz konusudur (Şekil 4.67-e). Sulfametoksazol antibiyotiği için ise yalnızca *E.coli* DSM-498 standart kültüründe fotokataliz prosesi sonrası MİK değerlerinde 8 mg/L'den 1 mg/L ye kadar anlamlı seviyede azalma belirlenmiştir (Şekil 4.67-f).

Deneysel çalışma sonuçlarına göre, ince-film fotokataliz prosesi *E.faecalis* bakteri türünün antibiyotiklere dirençlilik/duyarlılık özelliklerinde bir değişikliğe sebep olmamıştır. Fotokataliz prosesi sonrası MİK değerlerinde gözlenen değişiklikler çoğunlukla *E.coli* DSM-498 standart kültüründe ve *E.coli* doğal izolat kültüründe elde edilmiştir.

Bugüne kadar uygulanan ileri oksidasyon prosesinin hedef bakterinin antibiyotiklere direnç davranışında değişiklik yaratıp/yaratmadığı yönünde oldukça az çalışmaya rastlanmaktadır; Templeton ve ark. (2009) *E.coli* bakterisinin klorlama ile inaktivasyon etkinliğini bakteri türünün ampisilin ve trimetoprim antibiyotiğine dirençlilik seviyesiyle ilişkilendirdiği çalışma sonuçlarına göre, duyarlı kültürün klorlama prosesi karşısında da düşük direnç davranışı gösterdiği rapor edilmiştir. Farklı bakteri türlerinin ve bu türlerin soy oluşturma özelliklerinin çeşitli çevresel stres koşullarına karşı sağladığı avantaj ve dezavantajlar bir çok farklı çalışmanın konusu olmuştur (Templeton ve ark. 2009).

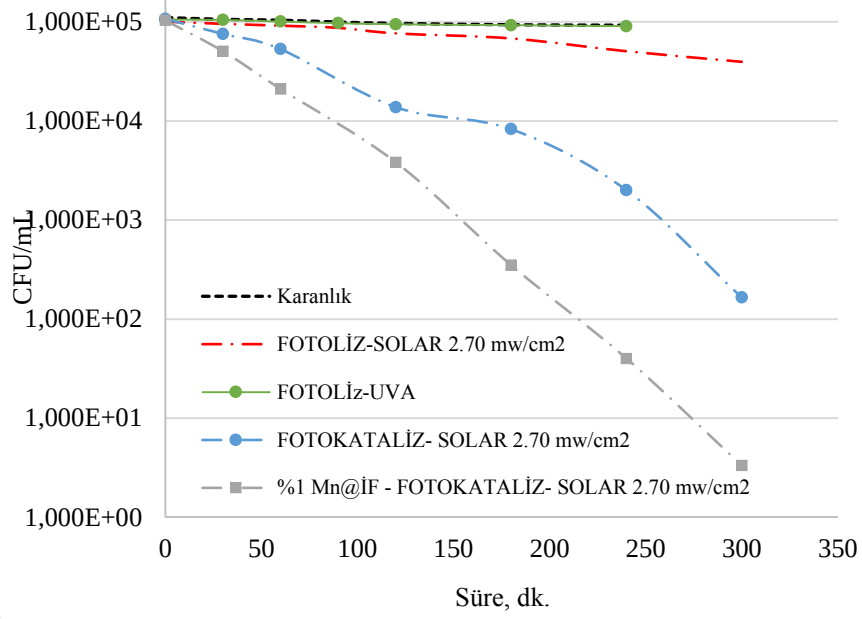
Rizzo ve ark. (2013) çalışma sonuçlarına göre, UV oksidasyon ve klorlama sonrasında *E.coli* kültüründe amoksisilin, siprofloksasin ve sulfametoksazol antibiyotiklerine dirençlilik seviyelerinde bir değişim olmadığı MİK sonuçları üzerinden ifade edilmiştir. Benzer olarak Iwane ve ark. (2001) ve Munir ve ark. (2011) çalışmalarında klorlamanın *E.coli* bakterisinde antibiyotiklere direnç seviyesinde anlamlı seviyede değişikliğe yol açmadığını belirtmişlerdir (Iwane ve ark. 2001; Munir ve ark. 2011).

Diğer bir çalışmada, Venieri ve ark. (2016) *K.pneumoniae* bakterisi inaktivasyonu amacıyla uygulanan klorlama, UV-C ışınlama ve TiO₂ temelli fotokataliz ve Mn ve Mn-Co dopant katkılı TiO₂ fotokataliz proseslerinin bakteri direnç duyarlılık/dirençlilik seviyelerinde sebep olduğu değişimi deneysel olarak araştırmıştır. Çalışmalarında, Beta-laktam, tetrasiklin ve sulfonamid antibiyotikleri için dirençlilik/duyarlılık seviyelerindeki değişim proses öncesi ve sonrası bakteri hücreleri üzerinde yürütülen MİK belirleme çalışmaları ile ortaya koymuşlardır. Klorlama sonrası MİK değerlerinde %50 azalma rapor edilirken, TiO₂ temelli fotokataliz prosesi ve özellikle Mn-Co dopant katkılı TiO₂ fotokataliz prosesi sonrasında MİK değerlerinde %90'ı aşan seviyelerde bir gerileme rapor edilmiştir (Venieri ve ark. 2016; Rizzo ve ark. 2013).

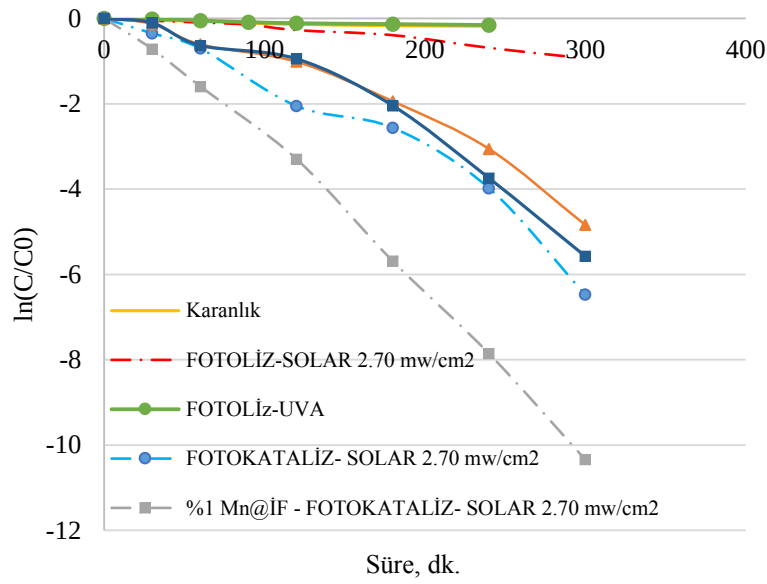
4.4.5 Güneş ışığı altında yürütülen bakteri inaktivasyonu çalışmaları

Güneş ışığı koşulunda yürütülen *E.coli* DSM-498 inaktivasyonu çalışma sonuçlarına göre, solar ışınlam koşulunda ölçülen 2.70 mW/cm² UV-A enerji seviyesinin anlamlı seviyede bakteri inaktivasyonuna sebep olduğu görülmektedir. Bu seviyede UV-A enerjisi ile fotokataliz prosesi sonuçlarına göre 300 dakika sonunda 3 log giderim sağlanmaktadır. Mn dopanlı TiO₂ ince-film ile aynı sürede tam bakteri inaktivasyonu sağlanabilmektedir (Şekil 4.68). Tam bakteri inaktivasyonu sağlanması için gerekli proses süreleri, bakteri yeniden büyüme davranışının değerlendirildiği bir sonraki bölümde ifade edilmektedir. Tercih edilen dopant türü ve miktarına, ince-film optimizasyonu amacıyla yürütülen ilk dönem çalışmalarında karar verilmiştir.

Literatürde, Mn dopant ile katkılandırılmış TiO₂ fotokatalizörü ile artan bakteri inaktivasyonu potansiyelleri elde edilmiştir. Danae ve ark. (2014) *E.coli* ve *K.pneumoniae* bakteri inaktivasyonu amacıyla Mn dopant katkılı TiO₂ fotokatalizör kullanımını deneysel olarak araştırmıştır (askıda sistem 100 mg/L konsantrasyon) 10⁶ CFU/mL başlangıç bakteri konsantrasyonu ile yürütülen solar fotokataliz çalışmalarında, %0.3 ağırlıksal oranda Mn dopant katkılı TiO₂ fotokatalizör ile toplam inaktivasyon sağlanan süre %70 oranında azaltılarak 20-30 dakika mertebesine düşürülmüştür. Ağırlıksal %0.02-0.04-0.03-0.1 oranda Mn dopant içeren TiO₂ fotokatalizörler ile elde edilen bakteri inaktivasyon verimleri üzerinden yapılan değerlendirmede, %0.3 üzerinde optimum dopant dozunun aşıldığı ve fotokatalitik inaktivasyon mekanizmasının olumsuz etkilendiği rapor edilmiştir (Venieri, Fraggadaki, ve ark. 2014a). Fisher ve ark. (2013), %1 ağırlıksal oranda Cu dopant katkılı TiO₂ ile *E.coli* ve *E.faecalis*' in solar fotokatalitik inaktivasyonunda gelişme sağlamışlar ve azalan inaktivasyon süreleri elde etmişlerdir (Fisher ve ark. 2013). Literatürde birçok çalışmada, farklı metal dopantların kullanıldığı TiO₂ temelli solar fotokataliz prosesleri ile gelişen bakteri inaktivasyonu sonuçları elde edildiği rapor edilmiştir (Veréb ve ark. 2013; Karunakaran ve ark. 2010; Venieri, Gounaki, ve ark. 2014).



a)



b)

Şekil 4.68. Güneş ışığı koşullarında fotolitik ve fotokatalitik *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyonu sonuçları, Deneysel koşullar: pH: 5.5, $[C]_0$ bakteri : 10^5 CFU/mL, Debi: 80 mL/dk, $[C]_{NaCl}$: 0.08 gr/L, (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: $SS < \%5$)

Çizelge 4.25. Solar fotokataliz prosesi ile *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyonu kinetiklerinin Modifiye HOM dezenfeksiyon model uyumluluğu, kinetik katsayılar

Deneyisel koşul	Modifiye Hom Model				
	K ₁	K ₂	K ₃	OHKT	R ²
Fotoliz-Solar	-7.77	0.0064	1.65	0.004	0.99
Fotoliz-UV-A	-0.34	0.00208	1.88	0.00001	0.995
Fotokataliz-solar	-7.55	0.074	2.07	1.005	0.967
Fotokataliz-UV-A	-5.55	0.053	1.75	0.114	0.993
FK-Mn@İF Solar	-15.12	0.34	2.13	0.57	0.99

Elde edilen bakteri inaktivasyon kinetikleri, modifiye HOM dezenfeksiyon modelinden hesaplanan kinetik katsayılar üzerinden karşılaştırıldığında, Danae ve ark. (2014) çalışma sonuçlarında PFO reaksiyon kinetiklerine göre hesaplanan (0.3% Mn:TiO₂, 0.3% Co:TiO₂, 0.1% Mn/Co:TiO₂ için) k: 0.032-0.057 dk⁻¹ aralığındaki inaktivasyon hızı değerleri ile karşılaştırılabilir aralıktadır. Fotoreaktör ve proses işletme koşulları farklıdır. Literatürde rapor edilen sistem askıda sistem fotokataliz prosesi örneğidir. Burada üzerinde durulmak istenen nokta, yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör ile askıda sistem uygulamalarında elde edilene yakın seviyelerde bakteri inaktivasyon verimlerinin sağlanabildiğidir (Venieri, Gounaki, ve ark. 2014). Bu noktada modifiye HOM model, hız katsayısını hesaplarken, inaktivasyon başlangıcı ve sonunda gözlenmesi muhtemel durağan fazı hesaba katmamış, Log giderim fazındaki inaktivasyon hızını esas almıştır. Bu nedenle modifiye HOM modelden elde edilen k₂ katsayısı ile etkin inaktivasyon periyodundaki hız temsil edilmektedir.

4.4.5.1 Fotokataliz prosesi sonrası bakteri yeniden büyüme değerlendirmesi

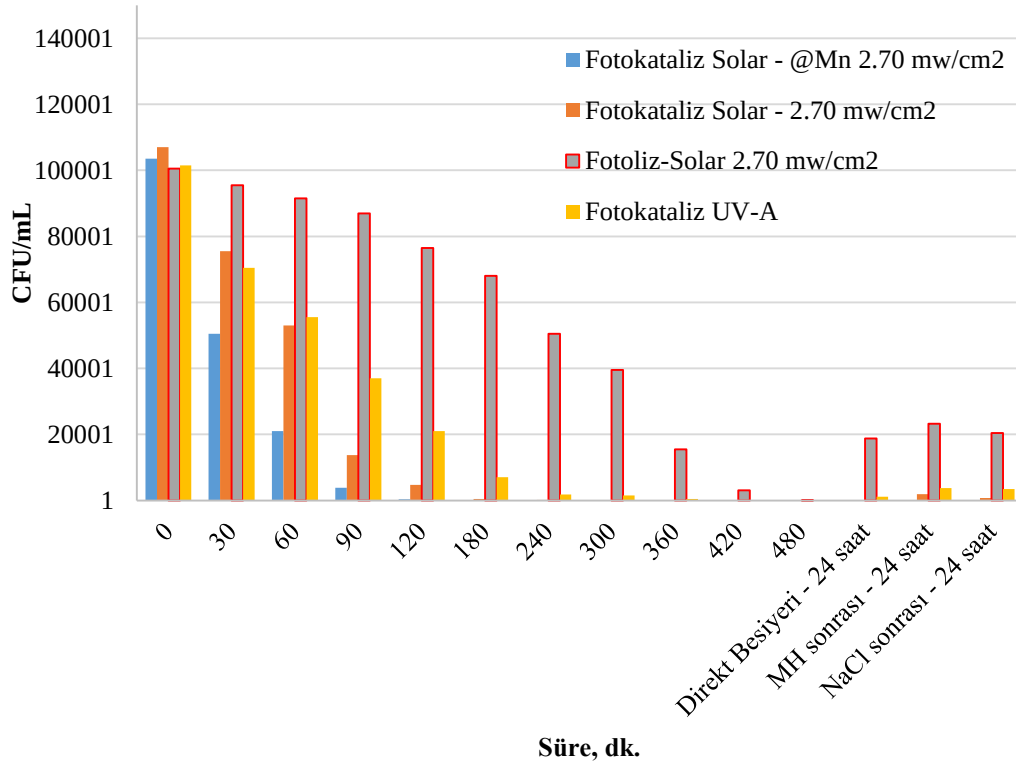
Fotokatalitik yöntemle tam inaktivasyon sağlanması ardından bakteri hücrelerinin uygun yaşamsal koşullarda tekrar büyüme gösterip göstermedikleri bu bölümde deneysel çalışmalarla araştırılmıştır. Solar fotokataliz, Mn dopanlı ince-film ile solar fotokataliz, solar fotoliz ve UV-A fotokataliz koşullarında *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyonu çalışma sonuçları Şekil 4.69’da ifade edilmektedir. Her proses koşulu için tam bakteri inaktivasyonu sağlanan süre farklılık göstermektedir. Örnek olarak; solar dezenfeksiyon ile tam inaktivasyon sağlanması için PPL reaktör koşullarında 7-8 saati bulan toplam süreye ihtiyaç duyulmuştur. Bu süre UV-A fotokataliz, solar fotokataliz ve Mn dopanlı solar fotokataliz için sırasıyla 6-5-4 saate karşılık gelmektedir. Tam bakteri inaktivasyonu sonrasında proses çıkış akımından alınan numuneler, katı besiyerine ekimi öncesinde (yeniden büyüme özelliği gösterebilmesi olası bakteri hücrelerinin bulunma ihtimali göz önünde bulundurularak) farklı yaşam ortamlarında ön işleme tabi tutularak sonrasında katı besiyerine ekilmiştir.

Doğrudan besiyerine ekimi yapılan numunelerde alınan sonuçlara göre, solar fotokataliz ve Mn dopantlı solar fotokataliz prosesinin bakteri hücrelerinin yeniden büyümesini engellediği belirlenmiştir. Fakat solar fotokataliz prosesi sonrası bakteri hücreleri Mueller-Hinton besiyerinde 5 saat süre ile ön işleme tutulması, 24 saat sonunda katı besiyerinde sayılabilir koloni oluşumu ile sonuçlanmıştır, bakteri yeniden büyümesi gözlenmiştir. Bu sonuca göre, proses sonrasında bakteri hücrelerinin bulunduğu ortam özelliklerinin yeniden büyüme davranışlarına etkisinde bahsedilebilir ve konu ayrıca araştırılmalıdır.

UV-A fotokataliz prosesi sonrasında doğrudan katı besiyerine ekimi yapılan numunelerde bakteri yeniden büyüme sağlarken, Mueller-Hinton ve NaCl çözeltisi ön işlemlerinin 24 saat inkübasyon sonunda sayılabilir koloni sayısında artış sağladığı görülmektedir. Mn dopantlı solar fotokataliz prosesi ile *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyon sonuçlarına göre, uygun fotokatalizör ile uygun proses koşullarında sağlanan bakteri inaktivasyonu, bakteri hücrelerinde yeniden büyüme özelliğini engelleyebilmektedir.

Dezenfeksiyon prosesleri sonrasında sıklıkla gözlemlenen bakteri yeniden büyüme davranışına karşı, dopant katkılı fotokatalizör kullanımının olumlu sonuçlar sağladığına literatürde de rastlanmaktadır. Rincon ve Pulgarin (2007) çalışmalarında solar TiO_2 , Fe^{+3} katkılı solar TiO_2 prosesi ve solar foto-Fenton (güneş ışığı- Fe^{+3} - H_2O_2) proseslerinin *E.coli* K12 üzerinde yeniden büyüme davranışına etkilerini araştırmıştır. Solar TiO_2 prosesi için etkin bakteri inaktivasyonunun sağlandığı süre 3 saat olarak rapor edilmiştir. Fe^{+3} katkılı çalışmalarda (foto-Fenton) göreceli olarak kısa proses süreleri sonunda sayılabilir koloni oluşturan fakat çoğaltılamayan özellikte bakteri hücreleri elde edilmiştir. Bu sonuca, farklı proses süreleri sonunda hayatta kalan (koloni oluşturabilen) bakteri hücrelerinin tekrar katı besiyerine ekimi yapılması ve karanlıkta 24 saat inkübasyon koşullarında bekletilmesi ve koloni sayımı ile ulaşılmıştır. Tekrar büyüme ve bakteri hücre yenilenmesi mekanizmalarının inhibe edilebilmesi için gerekli sürenin askıda sistem (0.04 g/L TiO_2) fotokataliz prosesi için 3 saat seviyelerde olduğu rapor edilmiştir (Rincón ve Pulgarin, 2007). Rizzo ve ark. (2015) çalışmalarında, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Güneş ışığı}$, $\text{TiO}_2/\text{Güneş ışığı}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{güneş}$ ve solar foto-Fenton uygulamaları ile elde edilen bakteri inaktivasyonu verimliliklerini, referans 2 mg/L Cl_2 dozu sonuçları ile karşılaştırmıştır. Uygulanan proseslerin bakteri yeniden büyüme mekanizmasına etkileri üzerinden bir değerlendirme yapılmıştır. Solar H_2O_2 ve Solar foto-Fenton prosesleri sonucu klorlama ile karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilmiş ve bakteri yeniden büyüme mekanizmasının engellenebildiği rapor edilmiştir (Fiorentino ve ark. 2015).

Literatürde *E.coli* bakteri hücresi DNA yapısında güneş ışığı sebebiyle oluşan hasarın karanlık koşulda giderebildiği rapor edilmiştir (Rincón ve Pulgarin, 2007). UV ışınımı altında TiO_2 nin, *E.coli* bakteri hücre zarında geçirgenliği değiştirebildiği bir çok çalışmada belirtilmiştir. Yakın UV dalgaboyunda ışık ile aktive edilen TiO_2 temelli fotokataliz prosesi ile *E.coli* bakteri inaktivasyonunun, bakteri hücre zarından küçük moleküllerin geçişinin arttırdığı ve 20 dakika sonunda büyük moleküllerin hücre dışına salınımının başladığı rapor edilmiştir. Böylece sitoplazmik zar ve hücre içi bileşenlerde ileri seviyelerde tahribat oluşmaktadır. Lipid peroksidasyonu, bakteri inaktivasyonunda etkin mekanizmalar arasındadır. Bu mekanizma sebebiyle hücre zarı yapısında değişimler ve zar yapısına bağlı proteinlerde uyuşumsal değişiklikler gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu ve benzeri sebeplerden dolayı protein yapıların hücre zarında yapısal ve konumsal çeşitliliği oluşturduğu belirtilmiştir. Bu mekanizma sebebi ile oluşan bakteri hücresi tahribatının, farklı koşullara karşı bakteri direncini azalttığı veya bakteri hücresi onarım mekanizmalarını devre dışı bırakarak, yeniden büyümeyi engellediği, literatür bulguları arasındadır. Literatürde, farklı fotokatalizör malzemeler ile yürütülen çalışmalarda Bizmut-Vanadyum nanotüpler ile *E.coli* K12 kültürünün etkin inaktivasyonu sağlanmış ve yeniden büyüme gözlenmemiştir (Wang ve ark. 2012; Liltved & Landfald 1996).



Şekil 4.69. Fotokataliz prosesi sonrası *E.coli* DSM-498 bakteri kültürü yeniden büyüme davranışı, $[C]_0$ bakteri : 10^5 CFU/mL, $[C]_{NaCl}$: 0.08 gr/L, pH: 5.5 (MH sonrası: Mueller-Hinton besiyerinde TPS kadar bekletilmiş çıkış numunesi, NaCl sonrası: NaCl çözeltisinde TPS kadar bekletilmiş çıkış numunesi, Doğrudan besiyeri: Herhangi bir ön işlem görmeden katı besiyerine ekimi yapılan çıkış numunesi) (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: $SS < \%5$)

4.4.6 Farklı çözücü ortamda yürütülen fotokatalitik bakteri giderimi çalışmaları

Yüze sabitlenmiş fotokatalizör sistemleri ile etkin ve daha büyük ölçekte bakteri inaktivasyonu uygulamalarının geliştirebilmesi önündeki en büyük engellerde biri de proses veriminin farklı çözücü ortam koşullarında değerlendirilmesi alanında çalışma eksikliğidir. Farklı çözücü ortam koşullarında bulunan organik ve inorganik maddelerin yalnızca fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasıyla tutunan ve/veya proses sonucu oluşan ROT ler için bakteri hücreleri ile rekabet eden bir unsur olarak değerlendirilmesi eksik bir yaklaşımdır. Organik ve inorganik maddelerin varlığı aynı zamanda UV enerjisinin absorplanması yönünden de fotokatalitik proses verimliliğini etkilemektedir (van Grieken ve ark. 2009). Bu bağlamda, İSKİ'ye bağlı Ambarlı Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan çıkış suyu numunelerinde *E.coli* DSM-498 bakteri kültürü ile yürütülen çalışmalar ile gerçek arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında proses etkinliği değerlendirilmiştir.

Ayrıca, evsel atıksu arıtma tesisi çıkış akımında aynı oranda bulunmalarına karşın antibiyotik konsantrasyonunun bakteri inaktivasyonu üzerine etkisini değerlendiren çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bu çalışma kapsamında model antibiyotik olarak seçilen Sulfametoksazol çözücü ortama farklı konsantrasyonlarda ilave edilerek, model bakteri kültürü *E.coli* DSM-498'nin fotokatalitik inaktivasyon verimine etkisi değerlendirilmiştir (Eswar ve ark. 2016).

4.4.6.1 Fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna antibiyotik konsantrasyonunun etkisi

Antibiyotik ve hedef bakteri hücrelerinin aynı çözücü ortamda bulunması koşulunda, fotokataliz proses verimliliğinde gözlenen değişimler, 0.1, 0.3, 1.2, 2 mg/L SMX antibiyotik konsantrasyonu ve 10^5 CFU/mL *E.coli* DSM498 başlangıç bakteri konsantrasyonu koşulunda, distile su çözücü ortamında deneysel olarak araştırılmıştır.

1.2 mg/L ve 2 mg/L SMX konsantrasyonunun, hem karanlık koşul hem de referans fotoliz koşullarında bakteri hücrelerinin yaşamsal faaliyetlerini olumsuz etkilediği deneysel çalışmalarla belirlenmiştir (Şekil 4.70). Benzer bulgular fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sonuçlarında da açıkça görülmektedir. Bu bölümde yürütülen deneysel çalışmalarda farklı organik-inorganik madde yüklerinden kaynaklanan avantaj-dezavantajlar elimine edilerek yalnızca SMX konsantrasyonu etkisi ele alınmıştır. Deneysel çalışmalarla belirlenen ve literatürde rapor edilen MİK değerlerinin altında SMX konsantrasyonunun ince-film fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonuna etkisi değerlendirilmiştir. Tercih edilen antibiyotik konsantrasyonu değerleri literatürde SMX antibiyotiği için belirtilen MİK değerlerinin altında olacak şekilde belirlenmiştir. Literatürde antibiyotik konsantrasyonunun fotoaktalitik bakteri inaktivasyonu etkisi yalnızca birkaç çalışma kapsamında araştırılmıştır. En güncel çalışmada, 25 ppm kloramfenikol antibiyotiği varlığının, askıda sistem fotokataliz prosesi ile (10^9 CFU/mL başlangıç konsantrasyonu) *Escherichia coli* K-12 bakteri inaktivasyonu kinetiklerine etkisi araştırılmıştır. Antibiyotik konsantrasyonunun fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimine negatif yönde zayıf bir etkisi olduğu rapor edilmiştir (Eswar ve ark. 2016).

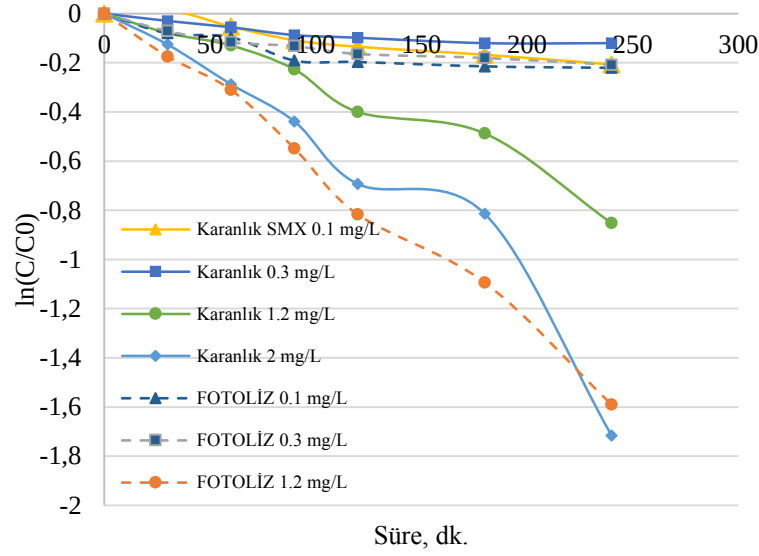
SMX konsantrasyonu 0.1-0.3 mg/L aralığında fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimini olumsuz etkilemektedir fakat bu etki 1.2-2 mg/L SMX seviyelerinde ters yöndedir (Şekil 4.71). Reaktif oksijen türleri ve özellikle $HO^\bullet$ radikalının yarattığı oksidatif koşulların bakteri hücrelerini mevcut antibiyotik konsantrasyonuna daha duyarlı hale getirmiş olması teorik olarak mümkündür.

Ayrıca yüksek SMX konsantrasyonu koşulunda göreceli olarak daha fazla miktarda antibiyotik molekülü bakteri hücre yapısına difüze olarak hücre yapısını oksidatif stres koşullarına daha dayanıksız hale getirebilmektedir. İnorganik maddelerin hücre içine difüzyon oranının bakteri hücrelerinin fotolitik ve fotokatalitik inaktivasyon mekanizmaları üzerinde belirleyici rol oynadığı literatürde rapor edilmiştir (A. G. Rincón ve Pulgarin, 2004b). Literatürde, aktif çamur sistemindeki mikroorganizmaların çeşitli bileşikleri karbon veya azot kaynağı olarak kullandıkları rapor edilmiştir. Ayrıca amonyağın kısıtlı olduğu koşullarda SMX bozunumuna sebep olan enzimlerin oluştuğu ifade edilmektedir. Bu sebeple, uzun süreli havalandırılmalı sistemlerde biyolojik olarak bozunabilir besin maddesi eksikliğinden dolayı SMX antibiyotığının etkin bozunumu rapor edilmiştir (Drillia ve ark. 2005).

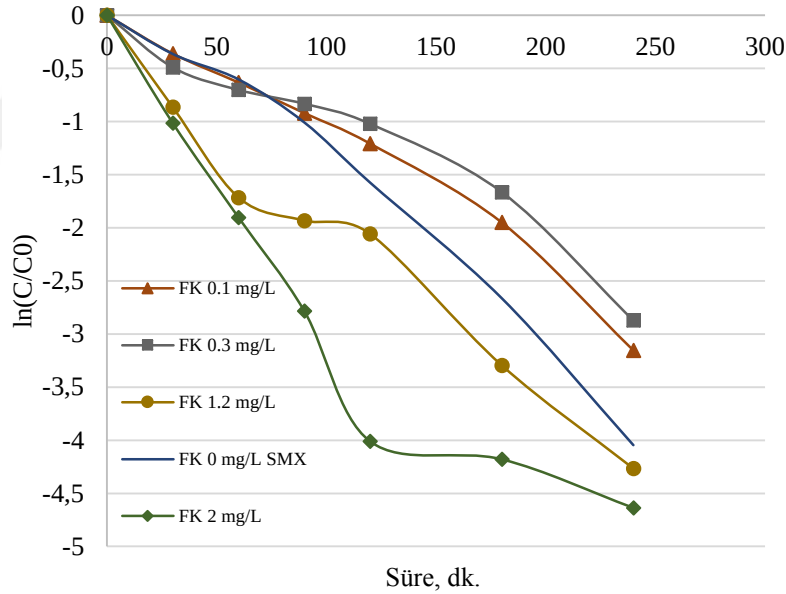
Teorik olarak, düşük antibiyotik konsantrasyonu koşulunda bakteri hücrelerinin SMX antibiyotiğinden besin olarak faydalanmaları mümkündür. Ayrıca fotokataliz prosesi gereği OH radikallerinin seçici olmayan mekanizması sonucu, SMX antibiyotiği fotokataliz prosesi için rekabetçi olmaktadır. Özet olarak, SMX antibiyotiği ve bakteri hücreleri arasında; fotokatalizör yüzeyi, oluşan OH radikalleri ve UV foton absorpsiyonu için rekabet olduğu teorik olarak bilinmektedir. Bu koşullar fotokatalitik bakteri inaktivasyonunu yavaşlatacak yönde etki etmektedir.

Çizelge 4.26. Referans koşullarda antibiyotik konsantrasyonunun *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyonuna etkisi, Modifiye HOM model uyumluluğu

DeneySEL koşul: Bakteri konsantrasyonu(CFU/mL) – [C] _{SMX} mg/L	Modifiye Hom Model				
	k ₁	k ₂	k ₃	OHTK	R ²
E.coli 10 ⁵ - 0	-5.55	0.53	1.75	0.114	0.993
E.coli 10 ⁵ – 0.1	-15	0.259	3.19	0.866	0.961
E.coli 10 ⁵ – 0.3	-15	0.081	1.355	0.178	0.978
E.coli 10 ⁵ – 1.2	-15	0.069	0.89	0.286	0.984
E.coli 10 ⁵ - 2	-6.17	0.42	1.01	0.534	0.975



Şekil 4.70. Referans koşullarda antibiyotik konsantrasyonunun *E.coli* DSM-498 bakteri inaktivasyonuna etkisi (240 dakika proses süresi, $[C]_{\text{bakt}}$: 10^5 CFU/mL, Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları)



Şekil 4.71. Antibiyotik konsantrasyonunun fotokatalitik bakteri inaktivasyonuna etkisi (240 dakika proses süresi, $[C]_{\text{bakt}}$: 10^5 CFU/mL, Optimum fotokatalitik bakteri inaktivasyonu koşulları)

4.4.6.2 Arıtılmış evsel atıksuda bakteri inaktivasyonu çalışmaları

Çözücü ortam özelliklerinin, fotokatalitik bakteri inaktivasyonu üzerinde belirleyici bir rol oynadığı literatürde birçok çalışma sonucu ile ifade edilmektedir. Özellikle organik maddenin bakteri hücreleri için koruyucu bir kalkan bir görevi görerek fotokataliz prosesinden kaynaklı oksidatif stres koşullarının etki seviyesini en aza indirdiği literatürde rapor edilmiştir (A. G.

Rincón & Pulgarin 2004b; Vijay ve ark. 2013; Marugán, van Grieken, Pablos, ve ark. 2010). Örnek olarak fosfat iyonlarının, UV enerjisini absorblayarak bakteri hücrelerine ulaşması önünde bir kalkan görevi gördüğü belirtilmiştir. Sınırlı miktarda fosfat iyonlarının bulunduğu koşulda ayrıca mikroorganizmalar için besin görevi görerek bakteri büyümesini sürdürmesine yardımcı olmaktadır. Öte yandan, HPO_4^{2-} , HCO_3^- iyonlarının TiO_2 üzerine yüksek adsorpsiyon kapasitesi, katalizör yüzeyinde negatif yüklü bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabaka bakteri hücreleri için itici bir kuvvet oluşturmaktadır ve inaktivasyonda gecikmeye sebep olmaktadır.

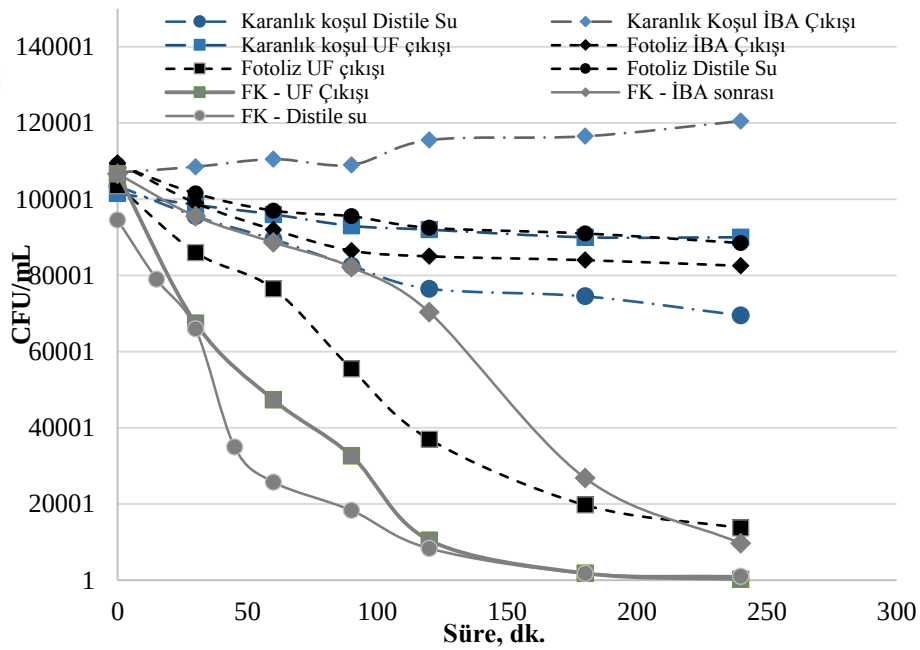
Evsel atıksu arıtma tesisi ileri biyolojik arıtma çıkışından ve ultrafiltrasyon çıkışından alınan numunelere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.27’de ifade edilmektedir. İfade edilen değerler İSKİ’ tarafından bildirilen ve optimum tesis işletme koşullarında elde edilen çıkış suyu ortalaması sonuçlarını ifade etmektedir. İleri biyolojik arıtma (nitrifikasyon/denitrifikasyon) çıkışı ortamında yürütülen deneysel çalışmalarda, çözücü ortam özellikleri karanlık koşulda dahi bakteri hücrelerinin yaşamsal faaliyetleri ve çoğalması üzerine olumlu etki etmektedir.

E.coli yaşamsal faaliyetleri için uygun koşullar sağlayan bu çözücü ortamın aynı zamanda fotokataliz prosesinin seçici olmayan $\text{HO}^\bullet$ radikali ile oksidasyon mekanizması için hedef olacak organik ve inorganik yükler içerdiği bilinmektedir. Askıda katı madde fotokatalizör yüzeyini işgal ederken, foton absorpsiyonunu da olumsuz etkileyerek fotokataliz prosesi verimini azaltmaktadır. Diğer yandan organik madde bileşenleri serbest haldeki ve yüzeye bağlı OH radikalleri için birer hedef olduğundan fotokatalitik bakteri inaktivasyonu verimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca bakteri yaşamsal faaliyetleri için uygun koşulların, bakteri hücrelerinin oksidatif stres koşullarına karşı direnç seviyesini artırması ve hücre rejenerasyonunu hızlandırması teorik olarak mümkündür (Rincón ve Pulgarin 2004b; Vijay ve ark. 2013).

Çizelge 4.27. Evsel atıksu arıtma tesisi ileri biyolojik arıtma çıkışından ve ultrafiltrasyon çıkışından alınan numunelere ait karakterizasyon sonuçları

Parametre - mg/L	İleri biyolojik arıtma çıkışı	Ultrafiltrasyon çıkışı
KOI	125	-
BOİ5	25	-
Toplan azot	10	-
Toplam fosfor	1	-
Askıda katı madde	35	-

Ultrafiltrasyon çıkışı ortamında askıda katı madde ve organik-inorganik yükler minimum seviyelerdedir ve fotokataliz prosesi için rekabetçi olabilecek birçok başlıca bileşenden bağımsız bir çözücü ortam söz konusudur. Nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesi öncesinde sağlanması gereken alkalinite koşulları hesaba katıldığında, ileri biyolojik arıtma ve ardından ultrafiltrasyon çıkışında minimum seviyelerde de olsa $\text{CO}_3\text{-HCO}_3$ alkalinitesi söz konusudur. Özellikle HCO_3 varlığının fotokataliz proses verimini arttırdığı literatür çalışmaları ile desteklenmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar da, ultrafiltrasyon çıkışı çözücü ortamında fotokatalitik bakteri inaktivasyonu veriminin arttığını göstermektedir. Öte yandan literatürde, HCO_3 anyonunun UV enerjisi kaynaklı bakteri inaktivasyonu geliştirdiği ifade edilmiştir. Bakteri hücrelerinin HCO_3 iyonlarını yüksek absorplama kapasiteleri sebebiyle hücre zarı yapısında oluşan değişimin bu yapıyı ışığa daha duyarlı hale getirdiği şeklinde yorumlanmıştır. $\bullet\text{OH}$ radikallerinin, HCO_3 bulunması durumunda E.coli bakterisini daha etkin inaktive edebildiği deneysel bulgularla rapor edilmiştir. Literatürde bildirilen HCO_3 , H_2PO_4 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3 konsantrasyonları için 0.2 mmol/L konsantrasyonun fotokatalitik inaktivasyona olumsuz etkisi rapor edilmiştir.



Şekil 4.72. Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında fotokatalitik E.coli DSM-498 bakteri inaktivasyonu, UV-A enerjisi: 0.90 mW/cm², Debi: 80 mL/dak, [C]_{bakti}: 10⁵ CFU/mL, pH: ~ 7.2 (İBA: İleri biyolojik arıtma, UF: Ultrafiltrasyon çıkışı) (Deneysel çalışmalar 2 tekrar olarak yürütülmüş, ortalama sonuçları ifade edilmektedir, Yüzde hata aralığı: SS< %5)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sucul ortamda kirleticilerin giderimi uygulamalarında sıklıkla tercih edilen askıda sistem fotokataliz prosesine alternatif olarak ince-film (yüzeye sabitlenmiş) fotokataliz prosesinin öncelikli kirleticiler üzerinde etkinliği, antibiyotiklerin bozunumu ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin inaktivasyonu üzerinden değerlendirilmiştir. Proses verimliliği ve uygulanabilirliğini geniş bir yelpazede değerlendirmek hedeflenmiştir.

Yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör seçimi: Fotokatalitik aktiviteleri ve yüzey özellikleri üzerinden optimum ince-filmin, Polietilen glikol + Toz P25 Degussa TiO₂ katkılı Titanyum tetra isopropoksit temelli sol-jel metodu ile üretilen ince-film olduğuna karar verilmiştir. Mangan ve Bakır dopanlı ince-filmler fotokatalitik aktiviteleri üzerinden karşılaştırılmış ve sol-jel bileşiminde %0.5 ağırlıksal oranda Mangan katkılı ince-filmin artan fotokatalitik verimlilik sağladığı deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Bu alanda yapılacak çalışmalarda, hedef kirleticinin bozunum mekanizması ile uygulanan prosesin etki mekanizmaları üzerinde çalışılması gereken konulardır. Uygulama alanı olan, sektörel ve bölgesel ihtiyaçları karşılamak üzere, hedef kirletici ve/veya bileşenler için seçici özelliğe sahip fotokatalizör vb. malzeme geliştirilmesi yönünde çalışmalar arttırılmalıdır.

Fotoreaktör seçimi: Fotokataliz prosesi ile antibiyotiklerin bozunumu ve bakteri inaktivasyonu kompleks yüzey etkileşim mekanizmalarının etkisi altında olduğundan, yüzeye sabitlenmiş fotokatalizör uygulamalarında proses parametrelerinin ve hidrolik koşulların etkisi belirlenmelidir. Bu bağlamda tercih edilen paralel levha tipi fotoreaktörün (PPL) ince-film fotokataliz prosesi ile antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonunda tekrar edilebilir deneysel koşul ve sonuçlar sağladığı belirlenmiştir. PPL fotoreaktör; yüzeye sabitlenmiş fotokataliz prosesi parametrelerinin optimizasyonu, çeşitli kirleticiler üzerinde etkinliğini belirleme ve farklı fotokatalizör etkinliklerini test etme amacıyla kullanımda başarılı olmuştur. Büyük ölçekte fotoreaktör uygulamalarının yayımlanabilmesi için, bu ve benzeri çalışmalarla ince-film fotokataliz prosesi verimi üzerinde etkisi olan parametrelerin ve etki seviyelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Fotokatalitik antibiyotik bozunumu verimi ve çevresel etkisi : PPL fotoreaktörde etkin antibiyotik bozunum sonuçları elde edilmiştir. İnce-film fotokataliz prosesinin Sulfametoksazol antibiyotiği bozunum yan ürünlerini de eş zamanlı olarak giderebildiği, deneysel çalışmalarla belirlenen fotokatalitik bozunum yolu ve zamana karşı toksisite analizi sonuçları ile ortaya konulmuştur. Hedef kirletici bozunumu alanında önerilen proses alternatiflerinin olası çevresel

etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla çıkış akımında toksisite analizleri ile yapılması, literatürde öneme sahip detoksifikasyon yaklaşımı ile uyumlu olacaktır. Sucul ortamda kirletici gideriminde tekil kirleticileri hedef almak yerine karışımlar üzerinde arıtma uygulamalarını yaygınlaştırmak, bu alanda çalışmalar için öncülük edecektir. İleri oksidasyon proses verimliliği değerlendirilirken detoksifikasyon veriminin esas alınması, literatürde proses verimlerinin karşılaştırılabilir olması yönünde katkı sağlayacaktır.

Fotokatalitik antibiyotik bozunumunda proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerinin belirlenmesi: Faktöriyel deneysel tasarım çalışma sonuçlarının istatistiksel analiz bulgularına göre, ince-film fotokataliz prosesi ile antibiyotik giderimi başlıca; proses süresi, başlangıç antibiyotik konsantrasyonu ve UV enerjisi uygulanan yüzey alanı etkisi altındadır. Elde edilen ampirik model, PPL fotoreaktörde Sefaklor ve Levofloksasin antibiyotiklerinin fotokatalitik bozunum oranlarını tahmin etmede başarılı sonuçlar sağlamıştır.

Fotokatalitik bakteri inaktivasyonunda proses parametrelerinin etki türü ve seviyelerinin belirlenmesi: PPL fotoreaktörde fotokatalitik bakteri inaktivasyonu etkinliği, laboratuvar standart *Escherichia coli* DSM-498 ve *Enterococcus faecalis* ATCC-14506 kültürleri ve deniz suyundan izole edilen *E.coli* çevresel izolatı ile *Enterococcus* s çevresel izolat kültürleri üzerinde yürütülen çalışmalar ile değerlendirilmiştir. PPL fotoreaktör konfigürasyonunda optimum ince-film, Gram(+) *E.faecalis* bakteri kültürü fotokatalitik inaktivasyonunda daha başarılı sonuçlar sağlamıştır. Her iki bakteri türü için de çevresel izolat kültürün fotokatalitik oksidasyon koşullarına daha dirençli olduğu belirlenmiştir.

Literatürde sıklıkla kullanılan Chick-Watson, gecikmeli Chick-Watson, HOM ve modifiye HOM dezenfeksiyon modellerinin, bu çalışmada elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyonu sonuçlarını ifade etmekteki isabetliliği, non-lineer regresyon ile elde edilen model katsayıları üzerinden değerlendirilmiştir. İnce-film fotokatalitik bakteri inaktivasyonu başlangıç ve sonunda gözlemlenen durağan fazı ifade etmekteki isabetliliği ile modifiye HOM dezenfeksiyon modeli başarılı bulunmuştur.

E.coli DSM-498 kültürü fotokatalitik inaktivasyonunda; Proses süresi, başlangıç bakteri konsantrasyonu ve UV enerjisine maruz kalan fotokatalizör yüzey alanı artışının pozitif etkisi belirlenmiştir. NaCl konsantrasyonunun proses verimi üzerinde negatif etkisi tespit edilmiştir. Çözücü ortam tuzluluk seviyesi yüzey alanı kombinasyonu ile, tuzluluk seviyesi-proses süresi kombinasyonunun negatif etkisi gözlemlenmiştir.

Bakteri antibiyotik direnci davranışında fotokataliz prosesinden kaynaklı değişim deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur;

- Makrolid antibiyotik grubuna ait eritromisin ve klaritromisin için, fotokataliz proses sonrasında *E.coli* DSM-498 ve *E.coli* çevresel izolat kültürlerinin hedef antibiyotiklere dirençlilik seviyelerinde anlamlı seviyede azalma belirlenmiştir.
- Beta-laktam ve Aminoglikozid grubuna ait ampisilin ve amikasin antibiyotikleri için; fotokataliz prosesi sonrası *E.coli* DSM-498 standart kültürünün hedef antibiyotiklere dirençlilik seviyesinde anlamlı seviyede azalma belirlenmiştir.
- Sulfametoksazol antibiyotiği için ise fotokataliz prosesi sonrası yalnızca *E.coli* DSM-498 standart kültürünün hedef antibiyotiklere dirençlilik seviyelerinde anlamlı seviyede azalma tespit edilmiştir.

Antibiyotik konsantrasyonunun, *E.coli* DSM-498 kültürü fotokatalitik inaktivasyonuna etkisi değerlendirilmiş ve çalışılan konsantrasyon aralığında 0.1 mg/L ve 0.3 mg/L SMX konsantrasyonun fotokataliz prosesi mekanizmasını olumsuz etkilediği belirlenmiştir. 1.2 mg/L ve 2 mg/L SMX konsantrasyonu koşulunda fotokataliz prosesi verimi, SMX bulunmayan koşula göre yüksek bulunmuştur.

Arıtılmış evsel atıksu çözücü ortamında *E.coli* DSM-498 kültürü fotokatalitik inaktivasyonu sonuçlarına göre; Evsel atıksu İleri biyolojik arıtma çıkışı ortamında, fotokatalitik bakteri inaktivasyonu başlangıç anlamlı seviyede bir durağan faz gözlemlenmiştir. Öte yandan, proses süresi sonunda elde edilen toplam inaktivasyon seviyesi distile su referans koşulunda yürütülen çalışma sonuçları ile karşılaştırılabilir aralıktadır. İleri biyolojik arıtma sonrası Ultrafiltrasyon ünitesi çıkış numunesi ortamında yürütülen çalışma sonuçları ile referans distile su koşullarında elde edilen fotokatalitik bakteri inaktivasyon profili ve toplam inaktivasyon seviyeleri oldukça yakın bulunmuştur. Elde edilen bulgular fotokataliz prosesinin olabildiğince organik ve inorganik yüklerinden arınmış çözücü ortamlar için daha uygulanabilir bir proses alternatifi olduğunu göstermektedir.

İnce-film fotokataliz prosesinin, ikincil arıtma sonrası mikrokirleticilerin bozunumu ve patojen bakteri inaktivasyonu amacıyla uygulanabilecek önemli bir proses alternatifi olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Fotokatalizör yüzeyinden sıvı akışına dayanan ve güneş enerjisi altında işletme potansiyeli olan ince-film fotokataliz prosesi uygulamalarının yaygınlaştırılabilmesi için, uygulama alanına yönelik fotokatalizör geliştirilmesi çalışmaları büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan PPL fotoreaktör ve benzeri reaktörler, farklı fotokatalizörlerin etkinliğini test etme amacıyla tekrar edilebilir deneysel koşul ve sonuçlar sağlamaktadır. Çözücü ortam ve kirletici bileşenlerinin fotokatalizör yüzeyinden akışı prensibine dayanan ince-film fotokataliz prosesi veriminin reaktör hidrolik koşullarına bağlılığı, proses mekanizması ve kinetiklerinin araştırılması için olanak sağlamaktadır.

Bu ve benzeri reaktör konfigürasyonlarında eşzamanlı antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu verimliliğinin araştırılması önem arz etmektedir. ADB inaktivasyonu konusunun moleküler detayda incelenerek, olası gen transferi senaryolarının ve uygulanan arıtma prosesinin, antibiyotiklere direnç geni transferine etkilerinin ortaya konulması gerekmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Abdullah M, Low G K C, Matthews RW (1990). Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* 94, 6820–6825.
- Abellán M N, Bayarri B, Giménez J, Costa J (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* 74, 233–241.
- Affam A C, Chaudhuri M (2013). Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *J. Environ. Manage.* 130, 160–165.
- Ahmad N, Gondal M A, Sheikh A.K (2015). Comparative study of different solar-based photocatalytic reactors for disinfection of contaminated water. *Desalin. Water Treat.* 3994, 1–8.
- Ahmed M M, Barbati S, Doumenq P, Chiron S (2012). Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chem. Eng. J.* 197, 440–447.
- Al-Assil B, Mahfoud M, Hamzeh A R (2013). Resistance trends and risk factors of extended spectrum β -lactamases in *Escherichia coli* infections in Aleppo, Syria. *Am. J. Infect. Control* 41, 597–600.
- Alrousan D M A, Dunlop P S M, McMurray T A, Byrne J A (2009). Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films. *Water Res.* 43, 47–54.
- Alrousan D M A, Polo-López M I, Dunlop P S M, Fernández-Ibáñez P, Byrne J A (2012). Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in recirculating flow CPC reactors. *Appl. Catal. B Environ.* 128, 126–134.
- Andronic L, Perniu D, Duta A (2013). Synergistic effect between TiO₂ sol–gel and Degussa P25 in dye photodegradation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 66, 472–480.
- Association A P H, Association, A WW (1981). Standard methods for the examination of water and wastewater: selected analytical methods approved and cited by the United States Environmental Protection Agency. American Public Health Association.
- Aurobind SV, Amirthalingam K P, Gomathi H (2006). Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. *Adv. Colloid Interface Sci.* 121, 1–7.
- Bahnmann D (2004). Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Sol. Energy* 77, 445–459.
- Bahnmann D, Bockelmann D, Goslich R (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Sol. Energy Mater.* 24, 564–583.
- Banerjee S, Dionysiou D D, Pillai S C (2015). Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* 176, 396–428.
- Baumgarten S, Schröder H F, Charwath C, Lange M, Beier S, Pinnekamp J (2007). Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds. *Water Sci. Technol.* 56, 1–8.
- Behnajady M A, Eskandarloo H, Modirshahla N, Shokri M (2011). Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination* 278, 10–17.

- Bekbölet M, Araz C V (1996). Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 32, 959–965.
- Bell J B, Elliott G E, Smith D W (1983). Influence of sewage treatment and urbanization on selection of multiple resistance in fecal coliform populations. *Appl. Environ. Microbiol.*
- Benabbou A K, Derriche Z, Felix C, Lejeune P, Guillard C (2007). Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 76, 257–263.
- Bendz D, Paxéus NA, Ginn T R, Loge FJ (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* 122, 195–204.
- Berney M, Weilenmann H U, Ihssen J, Bassin C, Egli T (2006). Specific growth rate determines the sensitivity of *Escherichia coli* to thermal, UVA, and solar disinfection. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 2586–2593.
- Bitton G, Marshall K C (1980). Adsorption of microorganisms to surfaces. John Wiley and Sons, Inc.
- Bound J P, Voulvoulis N (2004). Pharmaceuticals in the aquatic environment—a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere* 56, 1143–1155.
- Bowden C, (1982). Basic Principles of Chemical Kinetics. Book 281–291.
- Box G E P, Hunter J S, Hunter, W.G., (2005). Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery. Wiley-Interscience New York.
- Box G E P, Hunter W G, Hunter JS, (1978). Statistics for experimenters.
- Brinker C J, Scherer G W (2013). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.
- Byrne J A, Dunlop P S M, Hamilton, J W J, Fernández-Ibáñez P, Polo-López I, Sharma P K, Vennard A S M (2015). A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules* 20, 5574–615.
- Calderon-Moreno J M, Preda S, Predoana L, Zaharescu M, Anastasescu M, Nicolescu M, Stoica M, Stroescu H, Gartner M, Buiu O (2014). Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol–gel method. *Ceram. Int.* 40, 2209–2220.
- Carbonaro S, Sugihara M N, Strathmann T J (2013). Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent. *Appl. Catal. B Environ.* 129, 1–12.
- Carr G, Hamon E, Ennahar S, Estner M, Lett M C, Horvatovich P, Gies J P, Keller V, Keller N, Andre P (2014). TiO₂ photocatalysis damages lipids and proteins in *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 2573–2581.
- Chang C P, Chen J N, Lu M C, Yang HY (2005)a. Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 58, 1071–1078.
- Chang J C, Ossoff S F, Lobe D C, Dorfman M H, Dumais C M, Qualls RG, Johnson J D, (1985). UV inactivation of pathogenic and indicator microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.*
- Chang X, Gondal M A, Al-Saadi A A, Ali M A, Shen H, Zhou Q, Zhang J, Du M, Liu Y, Ji G

- (2012). Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr. *J. Colloid Interface Sci.* 377, 291–298.
- Charles G, Roques-Carmes T, Becheikh N, Falk L, Commenge J-M, Corbel S (2011). Determination of kinetic constants of a photocatalytic reaction in micro-channel reactors in the presence of mass-transfer limitation and axial dispersion. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 223, 202–211.
- Chen F, Yang X, Xu F, Wu Q, Zhang Y (2009). Correlation of photocatalytic bactericidal effect and organic matter degradation of TiO₂ part I: observation of phenomena. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1180–1184.
- Cheng Y W, Chan R C Y, Wong P K (2007). Disinfection of *Legionella pneumophila* by photocatalytic oxidation. *Water Res.* 41, 842–852.
- Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res.* 38, 1069–77.
- Chong M N, Jin B, Saint C P (2011). Bacterial inactivation kinetics of a photo-disinfection system using novel titania-impregnated kaolinite photocatalyst. *Chem. Eng. J.* 171, 16–23.
- Chong M N, Jin B, Zhu H, Saint C (2010). Bacterial inactivation kinetics, regrowth and synergistic competition in a photocatalytic disinfection system using anatase titanate nanofiber catalyst. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 214, 1–9.
- Colina-Márquez J, Machuca-Martínez F, Puma G L, No Title.
- Costanzo S D, Murby J, Bates J (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 218–223.
- Cox J S, Smith D S, Warren L A, Ferris F G (1999). Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectrum for proton binding. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4514–4521.
- Cullity B D (2001). *Elements of X-ray Diffraction*.
- Dalrymple O K, Stefanakos E, Trotz M A, Goswami D Y (2010). A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Appl. Catal. B Environ.* 98, 27–38.
- Deng Q R, Xia X H, Guo M L, Gao Y, Shao G (2011). Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity. *Mater. Lett.* 65, 2051–2054.
- Díaz C, Cortizo MC, Schilardi P L, Saravia S G G de, Mele M A F L de (2007). Influence of the nano-micro structure of the surface on bacterial adhesion. *Mater. Res.* 10, 11–14.
- Dijkstra M FJ, Panneman H J, Winkelman J G M, Kelly J J, Beenackers A A C M (2002). Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 57, 4895–4907.
- Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis N P, Venieri D, Mantzavinos D (2012). Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *J. Environ. Manage.* 98, 168–174.
- Dominguez S, Ribao P, Rivero M J, Ortiz I (2014). Influence of radiation and TiO₂ concentration on the hydroxyl radicals generation in a photocatalytic LED reactor.

- Application to dodecylbenzenesulfonate degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 178, 165–169.
- Drillia P, Dokianakis S N, Fountoulakis M S, Kornaros M, Stamatelatou K, Lyberatos G (2005). On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: the example of the antibiotic sulfamethoxazole. *J. Hazard. Mater.* 122, 259–265.
- Duffy E F, Al Touati F, Kehoe S C, McLoughlin O A, Gill L W, Gernjak W, Oller I, Maldonado M I, Malato S, Cassidy J, Reed R H, McGuigan K G (2004). A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Sol. Energy* 77, 649–655.
- Dunlop P S M, Byrne J A, Manga N, Eggins B R (2002). The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148, 355–363.
- Ede S, Hafner L, Dunlop P, Byrne J, Will G (2012). Photocatalytic disinfection of bacterial pollutants using suspended and immobilized TiO₂ powders. *Photochem. Photobiol.* 88, 728–735.
- Elmolla E S, Chaudhuri M (2010). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 252, 46–52.
- Esplugas S, Bila D M, Krause L G T, Dezotti M (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149, 631–642.
- Eswar N K, Ramamurthy PC, Madras G (2016). Novel synergistic photocatalytic degradation of antibiotics and bacteria using V–N doped TiO₂ under visible light: the state of nitrogen in V-doped TiO₂. *New J. Chem.* 40, 3464–3475.
- European centre for disease prevention and control, (2012). No Title.
- Eva M Golet, Irene Xifra, Hansruedi Siegrist, Alfredo C Alder, Walter Giger (2003). Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3243–3249.
- Fatta-Kassinos D, Meric S, Nikolaou A (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275.
- Faure M, Gerardin F, André J C, Pons M N, Zahraa O (2011). Study of photocatalytic damages induced on *E. coli* by different photocatalytic supports (various types and TiO₂ configurations). *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 222, 323–329.
- Fernández P, Blanco J, Sichel C, Malato S (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catal. Today* 101, 345–352.
- Ferro G, Fiorentino A, Alferez M C, Polo-López M I, Rizzo L, Fernández-Ibáñez p (2015). Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: effect of solar driven AOPs in the inactivation of a multidrug resistant *E. coli* strain. *Appl. Catal. B Environ.* 178, 65–73.
- Ferro G, Guarino F, Cicatelli A, Rizzo L (2016). β -lactams resistance gene quantification in an antibiotic resistant *Escherichia coli* water suspension treated by advanced oxidation with UV/H₂O₂. *J. Hazard. Mater.*

- Fiorentino A, Ferro G, Alferez M C, Polo-Lopez M I, Fernandez-Ibanez P, Rizzo L (2015). Inactivation and regrowth of multidrug resistant bacteria in urban wastewater after disinfection by solar-driven and chlorination processes. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 148, 43–50.
- Fisher M B, Keane D A, Fernández-Ibáñez P, Colreavy J, Hinder S J, McGuigan K G, Pillai S C (2013). Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination. *Appl. Catal. B Environ.* 130, 8–13.
- Fogler H S, Brown L F (1992). Distributions of residence times for chemical reactors. *Elem. Chem. React. Eng.* 708–758.
- Fraiese A P (2002). Susceptibility of antibiotic-resistant cocci to biocides. *Symp. Ser. Soc. Appl. Microbiol.* 158S—162S.
- Frontistis Z, Fatta-Kassinos D, Mantzavinos D, Xekoukoulotakis N P (2012). Photocatalytic degradation of 17 α -ethynylestradiol in environmental samples by ZnO under simulated solar radiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 1051–1058.
- Frontistis Z, Hapeshi E, Fatta-Kassinos D, Mantzavinos D (2015). Ultraviolet-activated persulfate oxidation of methyl orange: A comparison between artificial neural networks and factorial design for process modelling. *Photochem. Photobiol. Sci.* 14, 528–535.
- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1, 1–21.
- Gilbride K A, Lee D Y, Beaudette L A (2006). Molecular techniques in wastewater: Understanding microbial communities, detecting pathogens, and real-time process control. *J. Microbiol. Methods* 66, 1–20.
- Ginebreda A, Muñoz I de Alda M L, Brix R, López-Doval J, Barceló D (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environ. Int.* 36, 153–162.
- Göbel A, Thomsen A, McArdell C S, Joss A, Giger W No Title.
- Gogate P R, Pandit A B (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* 8, 553–597.
- Gómez-Ramos M del M, Mezcua M, Agüera A, Fernández-Alba A R, Gonzalo S, Rodríguez A, Rosal R (2011). Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *J. Hazard. Mater.* 192, 18–25.
- Greene D J, Haas C N, Farouk B (2006). Computational fluid dynamics analysis of the effects of reactor configuration on disinfection efficiency. *Water Environ. Res.* 78, 909–919.
- Gresch M, Brügger R, Meyer A, Gujer W (2009). Compartmental models for continuous flow reactors derived from CFD simulations. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2381–2387.
- Gros M, Petrović M, Barceló D (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70, 678–690.
- Gumy D, Rincon A G, Hajdu R, Pulgarin C (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Sol.*

Energy 80, 1376–1381.

- Gurkan Y Y, Turkten N, Hatipoglu A, Cinar Z (2012). Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. Chem. Eng. J. 184, 113–124.
- Gyürék LL, Finch G R (1998). Modeling water treatment chemical disinfection kinetics. J. Environ. Eng. 124, 783–793.
- Hameed A, Aslam M, Ismail I M I, Chandrasekaran S, Kadi M W, Gondal M A (2014). Sunlight assisted photocatalytic mineralization of nitrophenol isomers over W⁶⁺ impregnated ZnO. Appl. Catal. B Environ. 160–161, 227–239.
- Heberer T (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, Toxicology Letters.
- Herrmann J (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today 53, 115–129.
- Herrmann J M (2010). Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 216, 85–93.
- Heyde M, Portalier R (1990). Acid shock proteins of *Escherichia coli*. FEMS Microbiol. Lett. 69, 19–26.
- Hidaka H, Horikoshi S, Serpone N, Knowland J (1997). In vitro photochemical damage to DNA, RNA and their bases by an inorganic sunscreen agent on exposure to UVA and UVB radiation. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 111, 205–213.
- Hines W W, Montgomery D C, Borror D M G C M (2008). Probability and statistics in engineering. John Wiley & Sons.
- Hom LW (1970). Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. In: National Specialty Conference on Disinfection. ASCE, pp. 515–537.
- Homem V, Alves A, Santos L (2010). Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. Sci. Total Environ. 408, 6272–6280.
- Homem V, Santos L (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. J. Environ. Manage. 92, 2304–2347.
- Houas A (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Appl. Catal. B Environ. 31, 145–157.
- Hu L, Flanders P M, Miller P L, Strathmann T J (2007). Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. Water Res. 41, 2612–2626.
- Huang N P, Min-hua X, Yuan C W, Rui-rong Y (1997). The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO₂ particles on U937 cells. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 108, 229–233.
- Hussain S, Gul S, Steter J R, Miwa D W, Motheo A J (2015). Route of electrochemical oxidation of the antibiotic sulfamethoxazole on a mixed oxide anode. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 15004–15015.
- Iijima K, Goto M, Enomoto S, Kunugita H, Ema K, Tsukamoto M, Ichikawa N, Sakama H (2008). Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO₂ thin films. J.

Lumin. 128, 911–913.

- Imlay J A (2013). The molecular mechanisms and physiological consequences of oxidative stress: lessons from a model bacterium. *Nat. Rev. Microbiol.* 11, 443–54.
- Imoberdorf G E, Cassano A E, Irazoqui H A, Alfano O M (2007). Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. *Catal. Today* 129, 118–126.
- Ioannidou E, Frontistis Z, Antonopoulou M, Venieri D, Konstantinou I, Kondarides D I, Mantzavinos D (2016). Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂. *Chem. Eng. J.*
- Ivanova E P, Truong V K, Webb H K, Baulin V A, Wang J Y, Mohammadi N, Wang F, Fluke C, Crawford R J (2011). Differential attraction and repulsion of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* on molecularly smooth titanium films. *Sci. Rep.* 1, 1–8.
- Iwane T, Urase T, Yamamoto K (2001). Possible impact of treated wastewater discharge on incidence of antibiotic resistant bacteria in river water. *Water Sci. Technol.* 43, 91–99.
- İzgi E (1996). Characterization of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O system prepared by sol-gel processing.
- Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon J M (2014). Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci. Total Environ.* 472, 800–808.
- Jury KL, Khan S J, Vancov T, Stuetz R M, Ashbolt N J (2011). Are Sewage Treatment Plants Promoting Antibiotic Resistance *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 243–270.
- Kahlmeter G, Brown D F J, Goldstein F W, MacGowan A P, Mouton J W, Österlund A, Rodloff A, Steinbakk M, Urbaskova P, Vatopoulos A (2003). European harmonization of MIC breakpoints for antimicrobial susceptibility testing of bacteria. *J. Antimicrob. Chemother.* 52, 145–148.
- Kamruzzaman M, Shoma S, Bari S M N, Ginn A N, Wiklendt A M, Partridge S R, Faruque S M, Iredell J R (2013). Genetic diversity and antibiotic resistance in *Escherichia coli* from environmental surface water in Dhaka City, Bangladesh, *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*.
- Kaneco S, Rahman M A, Suzuki T, Katsumata H, Ohta K (2004). Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163, 419–424.
- Karthikeyan K G, Meyer M T (2006). Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Sci. Total Environ.* 361, 196–207.
- Karunakaran C, Abiramasundari G, Gomathisankar P, Manikandan G, Anandi V (2010). Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. *J. Colloid Interface Sci.* 352, 68–74.
- Katsoni A, Frontistis Z, Xekoukoulotakis N P, Diamadopoulos E, Mantzavinos D (2008). Wet air oxidation of table olive processing wastewater: Determination of key operating parameters by factorial design. *Water Res.* 42, 3591–3600.
- Keane D A, McGuigan K G, Ibanez P F, Polo-Lopez M I, Byrne J A, Dunlop P S M, O'Shea K, Dionysiou D D, Pillai S C (2014). Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catal. Sci. Technol.* 4, 1211–1226.

- Klauson D, Babkina J, Stepanova K, Krichevskaya M, Preis S (2010). Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catal. Today* 151, 39–45.
- Kloskowski A, Pilarczyk M, Chrzanowski W, Namieśnik J (2010). Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 40, 172–186.
- Krivec M, Dillert R, Bahnemann D W, Mehle A, Štrancar J, Dražić G (2014). The nature of chlorine-inhibition of photocatalytic degradation of dichloroacetic acid in a TiO₂-based microreactor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 14867–73.
- Krýsa J, Musilová E, Zita J (2011). Critical assessment of suitable methods used for determination of antibacterial properties at photocatalytic surfaces. *J. Hazard. Mater.* 195, 100–106.
- Kühn K P, Chaberny I F, Massholder K, Stickler M, Benz V W, Sonntag H G, Erdinger L, (2003). Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere* 53, 71–77.
- Kümmerer K (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere* 75, 417–434.
- Launder B E, Spalding D B (1974). The numerical computation of turbulent flows. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 3, 269–289.
- Lazar M, Varghese S, Nair S (2012). Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts* 2, 572–601.
- Le-Minh N, Khan S J, Drewes J E, Stuetz R M (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.* 44, 4295–4323.
- Leblebici M E, Stefanidis G D, Van Gerven T (2015). Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 97, 106–111.
- Ledakowicz S, Solecka M, Zylla R (2001). Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *J. Biotechnol.* 89, 175–184.
- Lewis Ivey M L, Miller S A (2013). Assessing the efficacy of pre-harvest, chlorine-based sanitizers against human pathogen indicator microorganisms and *Phytophthora capsici* in non-recycled surface irrigation water. *Water Res.* 47, 4639–4651.
- Li-Sha Wang, Hong-Ying Hu, Chao Wang (2007). Effect of Ammonia Nitrogen and Dissolved Organic Matter Fractions on the Genotoxicity of Wastewater Effluent during Chlorine Disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 41, 160–165.
- Li B, Logan B E (2004). Bacterial adhesion to glass and metal-oxide surfaces. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 36, 81–90.
- Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong M H (2008). Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* 72, 473–478.
- Li Y, He F, Peng S, Gao D, Lu G, Li S (2011). Effects of electrolyte NaCl on photocatalytic hydrogen evolution in the presence of electron donors over Pt/TiO₂. *J. Mol. Catal. A Chem.* 341, 71–76.
- Liltved H, Landfald B (1996). Influence of liquid holding recovery and photoreactivation on

- survival of ultraviolet-irradiated fish pathogenic bacteria. *Water Res.* 30, 1109–1114.
- Lin A Y C, Yu T H, Lateef S K (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J. Hazard. Mater.* 167, 1163–1169.
- Liou J W, Chang H H (2012). Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria. *Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz.)*. 60, 267–275.
- Liu H L, Yang T C K (2003). Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light. *Process Biochem.* 39, 475–481.
- Locher M, Romano V, Weber H P (2005). Rare-earth doped sol–gel materials for optical waveguides. *Opt. Lasers Eng.* 43, 341–347.
- Loffill E, Alkhaddar R M, Phipps D A, Faram M G (2010). Development of residence time distribution measurement techniques to improve reliability and accuracy. *NOVATECH* (2010).
- Lofrano G, Carotenuto M, Uyguner-Demirel C S, Vitagliano A, Siciliano A, Guida M (2014). An integrated chemical and ecotoxicological assessment for the photocatalytic degradation of vancomycin. *Environ. Technol.* 35, 1234–1242.
- Lofrano G, Libralato G, Adinolfi R, Siciliano A, Iannece P, Guida M, Giugni M, Volpi Ghirardini A, Carotenuto M (2016). Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 123, 65–71.
- Lu Y, Hao L, Toh K, Yoshida H (2012). Fabrication of TiO₂/Cu composite photocatalyst thin film by 2-step mechanical coating technique and its photocatalytic activity. In: *Advanced Materials Research. Trans Tech Publ.* pp. 1942–1948.
- Mackenzie J D, Bescher E P (2007). Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. *Acc. Chem. Res.* 40, 810–818.
- Magnuson K, Jackowski S, Rock C O, Cronan J E (1993). Regulation of fatty acid biosynthesis in *Escherichia coli*. *Microbiol. Rev.* 57, 522–542.
- Malato S, Blanco J, Vidal A, Richter C (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B Environ.* 37, 1–15.
- Malato S, Maldonado M I, Fernández-Ibáñez P, Oller I, Polo I, Sánchez-Moreno R (2015). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma solar de Almeria. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42, 1–9.
- Manaia C M, Macedo G, Fatta-Kassinos D, Nunes O C (2015). Antibiotic resistance in urban aquatic environments: can it be controlled? *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1–15.
- Manaia C M, Nunes O C, Morais P V, Da Costa M S (1990). Heterotrophic plate counts and the isolation of bacteria from mineral waters on selective and enrichment media. *J. Appl. Bacteriol.* 69, 871–876.
- Mantzavinos D, Venieri D (2016). Inactivation of *Klebsiella Pneumoniae* in swage by solar photocatalysis and investigation of changes in antibiotic resistance profile. *Journal of Environmental Management*.
- Marti E, Jofre J, Balcazar J L (2013). Prevalence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial

Community Composition in a River Influenced by a Wastewater Treatment Plant. PLoS One 8.

- Marugán J, van Grieken R, Cassano A E, Alfano O M (2010)a. Kinetic modelling of the photocatalytic inactivation of bacteria. Water Sci. Technol. 61, 1547–1553.
- Marugán J, van Grieken R, Pablos C, Satuf M L, Cassano A E, Alfano O M (2011). Rigorous kinetic modelling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended titanium dioxide. Appl. Catal. B Environ. 102, 404–416.
- Marugán J, van Grieken R, Pablos C, Satuf M L, Cassano A E, Alfano O M (2015). Kinetic modelling of *Escherichia coli* inactivation in a photocatalytic wall reactor. Catal. Today 240, 9–15.
- Marugán J, van Grieken R, Pablos C, Sordo C (2010)b. Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms. Water Res. 44, 789–796.
- Marugán J, van Grieken R, Sordo C, Cruz C (2008). Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. Appl. Catal. B Environ. 82, 27–36.
- Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, Wake H (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. FEMS Microbiol. Lett. 29, 211–214.
- McKinney C, Ma Y, Novak J T, Pruden A (2009). Disinfection of microconstituent antibiotic resistance genes by UV light and sludge digestion. Proc. Water Environ. Fed. (2009), 577–589.
- McMurray T A, Byrne J A, Dunlop P S M, Winkelman J G M, Eggins B R, McAdams E T (2004). Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films. Appl. Catal. A Gen. 262, 105–110.
- Menceloğlu Y Z, Balcioğlu I A (2011). Comparison of the effectiveness of chlorine, ozone, and photocatalytic disinfection in reducing the risk of antibiotic resistance pollution. J. Adv. Oxid. Technol. 14, 196–203.
- Meric S, Özkal C B (2016). *E.coli* in Urban Water. In: Eslamian, S. (Ed.), Urban Water Reuse Handbook. CRC Press, New York, pp. 83–99.
- Metroke T L, Parkhill R L, Knobbe E T (2001). Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials — a review. Prog. Org. Coatings 41, 233–238.
- Michael I, Rizzo L, McArdell C S, Manaia C M, Merlin C, Schwartz T, Dagot C, Fatta-Kassinos D (2013)a. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. Water Res. 47, 957–995.
- Mills P L, Ramachandran P A, Chaudhari R V (1992). Multiphase reaction engineering for fine chemicals and pharmaceuticals. Rev. Chem. Eng. 8, 1–176.
- Miranda-García N, Maldonado M I, Coronado J M, Malato S (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. Catal. Today 151, 107–113.
- Miron C, Roca A, Hoisie S, Cozorici P, Sirghi L (2005). Photoinduced Bactericidal Activity of TiO₂ thin-films obtained by radiofrequency magnetron sputtering deposition. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 7, 915–919.

- Montgomery D C (2008). Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons.
- Morse A, Jackson A (2004). Fate of Amoxicillin In Two Water Reclamation Systems. *Water. Air. Soil Pollut.* 157, 117–132.
- Müller B, Scheytt T, Zippel M, Hannappel S, Klein-Goedicke J, Duscher K (2011). A new approach to calculate EMEA's predicted environmental concentration for human pharmaceuticals in groundwater at bank filtration sites. *Water. Air. Soil Pollut.* 217, 67–82.
- Munir M, Wong K, Xagorarakis I (2011). Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. *Water Res.* 45, 681–693.
- Muñoz I, Gómez-Ramos M J, Agüera A, Fernández-Alba A R, García-Reyes J F, Molina-Díaz A (2009). Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. *TrAC Trends Anal. Chem.* 28, 676–694.
- Murray P R, Rosenthal K S, Pfaller M A (2015). Medical microbiology. Elsevier Health Sciences.
- Naranjo A, Zambrano G, Torres W, Gómez M E (2014). Titanium dioxide thin films: a study of film morphology and structural changes upon photocatalytic degradation of methylene blue. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, p. 12026.
- Özenbaş M, Kaya Ö (2004). Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. In: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publ, pp. 505–508.
- Özkal C B, Koruyucu A, Meric S (2016). Heterogeneous photocatalytic degradation, mineralization and detoxification of ampicillin under varying pH and incident photon flux conditions. *Desalin. Water Treat.* 57, 18391–18397.
- Özkal C B, Mantzavinos D, Meriç S (2016). Photocatalytic activity based-optimization of TTIP thin films for *E. coli* inactivation: Effect of Mn and Cu dopants. *Catal. Today.* 280, 86–92.
- Özkal C B, Pagano S M (2016). Antibiyotik ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin fotokataliz prosesi ile gideriminin değerlendirilmesi, Nigde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 5, 1–18.
- Page K, Palgrave R G, Parkin I P, Wilson M, Savin S LP, Chadwick A V (2007). Titania and silver–titania composite films on glass—potent antimicrobial coatings. *J. Mater. Chem.* 17, 95–104.
- Pal A, Pehkonen S O, Yu L E, Ray M B (2007). Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 186, 335–341.
- Paul T, Dodd M C, Strathmann T J (2010). Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Res.* 44, 3121–3132.
- Pelgrift R Y, Friedman A J (2013). Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65, 1803–1815.
- Pelizzetti E, Minero C, Pramauro E (1992). Photocatalytic Processes for Destruction of Organic Water Contaminants. In: de Lasa, H.I., Doñigu, G., Ravella, A. (Eds.), *Chemical Reactor*

- Technology for Environmentally Safe Reactors and Products. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 577–608.
- Perry R, Green D, Maloney J (1997). Perry's chemical engineers' handbook, Journal of Chemical Education.
- Polo-López M I, Fernández-Ibáñez P, Ubomba-Jaswa E, Navntoft C, García-Fernández I, Dunlop P S M, Schmid M, Byrne J A, McGuigan K G (2011). Elimination of water pathogens with solar radiation using an automated sequential batch CPC reactor. J. Hazard. Mater. 196, 16–21.
- Polo-López M I, Fernández-Ibáñez P, García-Fernández I, Oller I, Salgado-Tránsito I, Sichel C (2010). Resistance of *Fusarium* sp spores to solar TiO₂ photocatalysis: influence of spore type and water (scaling-up results). J. Chem. Technol. Biotechnol. 85, 1038–1048.
- Pope S B (2001). Turbulent flows.
- Pozzo R L, Baltanás M A, Cassano A E (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. Catal. Today 39, 219–231.
- Pruden A, Larsson D G J, Amezquita A, Collignon P, Brandt K K, Graham D, Lazorchak J M, Suzuki S, Silley P, Snape J R, Topp E, Zhang T, Zhu Y G (2013). Management options for reducing the release of antibiotics and antibiotic resistance genes to the environment. Environ. Health Perspect. 121, 878–885.
- Ramos J L, Gallegos M T, Marqués S, Ramos-González M I, Espinosa-Urgel M, Segura A, (2001). Responses of gram-negative bacteria to certain environmental stressors. Curr. Opin. Microbiol. 4, 166–171.
- Reasoner D J (2004). Heterotrophic plate count methodology in the United States. Int. J. Food Microbiol. 92, 307–315.
- Reyes-Coronado D, Rodríguez-Gattorno G, Espinosa-Pesqueira M E, Cab C de Coss R, Oskam G (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. Nanotechnology 19, 145605.
- Ribeiro R S, Frontistis Z, Mantzavinos D, Venieri D, Antonopoulou M, Konstantinou I, Silva A M T, Faria J L, Gomes H T (2016). Magnetic carbon xerogels for the catalytic wet peroxide oxidation of sulfamethoxazole in environmentally relevant water matrices. Appl. Catal. B Environ. 199, 170–186.
- Richard H Lindberg, Patrik Wennberg, Magnus I. Johansson, Mats Tysklind, and Barbro A. V. Andersson (2005). Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. Environ. Sci. Technol. 39, 3421–3429.
- Rincón A G, Pulgarin C (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. Appl. Catal. B Environ. 51, 283–302.
- Rincón A G, Pulgarin C (2004)a. Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: Post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. Appl. Catal. B Environ. 49, 99–112.
- Rincón, A.G., Pulgarin, C., (2007). Absence of *E. coli* regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. Catal. Today 124, 204–214.

- Rizzo L, Della Sala A, Fiorentino A, Li Puma G (2014)a. Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp – TiO₂ photocatalysis: Effect on a multi drug resistant *Escherichia coli* strain. *Water Res.* 53, 145–152.
- Rizzo L, Fiorentino A, Anselmo A (2012). Effect of solar radiation on multidrug resistant *E. coli* strains and antibiotic mixture photodegradation in wastewater polluted stream. *Sci. Total Environ.* 427, 263–268.
- Rizzo L, Fiorentino A, Anselmo A (2013). Advanced treatment of urban wastewater by UV radiation: Effect on antibiotics and antibiotic-resistant *E. coli* strains. *Chemosphere* 92, 171–176.
- Rizzo L, Sannino D, Vaiano V, Sacco O, Scarpa A, Pietrogiacomini D (2014)b. Effect of solar simulated N-doped TiO₂ photocatalysis on the inactivation and antibiotic resistance of an *E. coli* strain in biologically treated urban wastewater. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 369–378.
- Robert D, Malato S (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total Environ.* 291, 85–97.
- Roberts P H, Thomas K V (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* 356, 143–153.
- Rodriguez S M, Galvez J B, Rubio M I M, Ibáñez P F, Padilla D A, Pereira M C, Mendes J F, de Oliveira J C (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Energy* 77.
- Rtimi S, Nesic J, Pulgarin C, Sanjines R, Bensimon M, Kiwi J (2015). Effect of surface pretreatment of TiO₂ films on interfacial processes leading to bacterial inactivation in the dark and under light irradiation. *Interface Focus* 5, (2014)0046.
- Sadowski R, Strus M, Buchalska M, Heczko PB, Macyk W(2015). Visible light induced photocatalytic inactivation of bacteria by modified titanium dioxide films on organic polymers. *Photochem. Photobiol. Sci.* 14, 514–519.
- S Meriç, CB Ozkal, D İ Cifci, G V S (2015). Arıtılmış Evsel atıksularda antibiyotikler ve antibiyotiklere direnç geliştiren bakterilerin su geri kazanımı açısından değerlendirilmesi. *ÇMO Dergi*, 2, 39-54.
- Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Ferro-García M A, Bautista-Toledo I (2008). Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system. *water Res.* 42, 4163–4171.
- Saraçoğlu V, Medicine F, Division P H, Univesity N K (2014). *Global Journal on Advances in Pure & Applied Sciences* Occurence of antibiotics in urban wastewater : A risk assessment study in Tekirdağ city related to antibiotic resistant bacteria and infection disease control 4, 235–244.
- Schaechter M (2009). *Encyclopedia of microbiology*. Academic Press.
- Schmidt B, Liauw M A (2005). Mass transfer limitations in microchannel reactors. *Catal. today* 110, 15–25.
- Schubert U, Pierre A C (1998). Introduction to Sol-Gel Processing. *Angew. Chemie-International Ed.* 37, 3324–3325.
- Schwegmann H, Ruppert J, Frimmel F H (2013). Influence of the pH-value on the

- photocatalytic disinfection of bacteria with TiO₂ - Explanation by DLVO and XDLVO theory. *Water Res.* 47, 1503–1511.
- Shao G (2008). Electronic structures of manganese-doped rutile TiO₂ from first principles. *J. Phys. Chem. C* 112, 18677–18685.
- Shirafuji T, Hieda J, Takai O, Saito N, Morita T, Sakai O, Tachibana K (2010). FTIR study of methylene blue plasma degradation products through plasma treatment on water. *TENCON (2010) - (2010) IEEE Reg. 10 Conf.* 1938–1942.
- Singh A V, Vyas V, Patil R, Sharma V, Scopelliti P E, Bongiorno G, Podesta A, Lenardi C, Gade W N, Milani P (2011). Quantitative characterization of the influence of the nanoscale morphology of nanostructured surfaces on bacterial adhesion and biofilm formation. *PLoS One* 6, e25029.
- Sirisuk A, Hill C G, Anderson M A (1999). Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. *Catal. Today* 54, 159–164.
- Sonawane R S, Kale B B, Dongare M K (2004). Preparation and photo-catalytic activity of Fe□ TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* 85, 52–57.
- Sordo C, Van Grieken R, Marugan J, Fernandez-Ibanez P (2010). Solar photocatalytic disinfection with immobilised TiO₂ at pilot-plant scale. *Water Sci. Technol.* 61, 507–512.
- Sousa V M, Manaia C M, Mendes A, Nunes O C (2013). Photoinactivation of various antibiotic resistant strains of *Escherichia coli* using a paint coat. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 251, 148–153.
- Spasiano D, Marotta R, Malato S, Fernandez-Ibanez P, Di Somma I (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Appl. Catal. B Environ.* 170–171, 90–123.
- Stephen J, Bransfield David M, Cwiertny A, Lynn Roberts, D. Howard Fairbrother (2006). Influence of Copper Loading and Surface Coverage on the Reactivity of Granular Iron toward 1,1,1-Trichloroethane. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1485–1490.
- Sun D D, Tay J H, Tan K M (2003). Photocatalytic degradation of *E. coliform* in water. *Water Res.* 37, 3452–3462.
- Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K (2003). Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156, 227–233.
- Takeda K, Fujiwara K (1996). Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation. *Water Res.* 30, 323–330.
- Taylor J, Lai K man, Davies M, Clifton D, Ridley I, Biddulph P (2011). Flood management: Prediction of microbial contamination in large-scale floods in urban environments. *Environ. Int.* 37, 1019–1029.
- Tekin H, Bilkay O, Ataberk S S, Balta T H, Ceribasi I H, Sanin F D, Dilek F B, Yetis U, (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mater.* 136, 258–265.
- Templeton, M R, Oddy F, Leung W, Rogers M (2009). A paper submitted to the *Journal of Environmental Engineering and Science*. *Can. J. Civ. Eng.* 36, 889–894.

- Toygun Ş, Lu G K G, Kalpakli Y (2013). Sigma 31, 456-476, (2013) 456–476.
- Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, Fernandez-Alba A R, Sirtori C, Malato S (2009)a. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. Water Res. 43, 3922–3931.
- Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, Fernandez-Alba A R, Sirtori C, Malato S (2009)b. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. Water Res. 43, 3922–3931.
- Turchi C (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. J. Catal. 122, 178–192.
- Use C M P H (2014). European medicines agency pre-authorisation evaluation of medicines for human use (Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4447/00), Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use.
- Üstün G E, Solmaz S KA, Çiner F, Başkaya H S (2011). Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation–flocculation–disinfection for irrigation reuse. Desalination 277, 207–212.
- van Grieken R, Marugan J, Pablos C, Furones L, Lopez A (2010). Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive *E. faecalis* and Gram-negative *E. coli* faecal contamination indicator microorganisms. Appl. Catal. B Environ. 100, 212–220.
- van Grieken R, Marugán J, Sordo C, Pablos C (2009). Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors. Catal. Today 144, 48–54.
- Venieri D, Fraggadaki A, Kostadima M, Chatzisyneon E, Binas V, Zachopoulos A, Kiriakidis G, Mantzavinos D (2014)b. Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfection performance. Appl. Catal. B Environ. 154, 93–101.
- Venieri D, Gounaki I, Bikouvaraki M, Binas V, Zachopoulos A, Kiriakidis G., Mantzavinos, D., (2016). Solar photocatalysis as disinfection technique: Inactivation of *Klebsiella pneumoniae* in sewage and investigation of changes in antibiotic resistance profile. J. Environ. Manage. 1–8.
- Venieri D, Gounaki I, Binas V, Zachopoulos A, Kiriakidis, G, Mantzavinos D (2014)c. Inactivation of *MS2 coliphage* in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO₂. Appl. Catal. B Environ. 178, 54–64.
- Veréb G, Manczinger L, Bozsó G, Sienkiewicz A, Forró L, Mogyorósi K, Hernádi K, Dombi A (2013). Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO₂ photocatalysts under visible light for phenol degradation and *E. coli* inactivation. Appl. Catal. B Environ. 129, 566–574.
- Vezzoli M (2012). Intrinsic kinetics of titania photocatalysis: Simplified Models for their investigation by.
- Vezzoli M, Farrell T, Baker A, Psaltis S, Martens W N, Bell J M (2013). Optimal catalyst thickness in titanium dioxide fixed film reactors: Mathematical modelling and experimental validation. Chem. Eng. J. 234, 57–65.
- Vezzoli M, Martens W N, Bell J M (2011). Investigation of phenol degradation: True reaction

- kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 404, 155–163.
- Vijay M, Ramachandran K, Ananthapadmanabhan P V, Nalini B, Pillai B C, Bondioli F, Manivannan A, Narendhirakannan RT (2013). Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria by reactive plasma processed nanocrystalline TiO₂ powder. *Curr. Appl. Phys.* 13, 510–516.
- Villegas-Guzman P, Silva-Agredo J, González-Gómez D, Giraldo-Aguirre A L, Flórez-Acosta O, Torres-Palma R A (2015). Evaluation of water matrix effects, experimental parameters, and the degradation pathway during the TiO₂ photocatalytic treatment of the antibiotic dicloxacillin. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 50, 40–48.
- Visan A, Rafieian D, Ogieglo W, Lammertink R G H (2014). Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. *Appl. Catal. B Environ.* 150–151, 93–100.
- Wang J, Li C, Zhuang H, Zhang J (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control* 34, 372–377.
- Wang W, Yu Y, An T, Li G, Yip H Y, Yu J C, Wong P K (2012). Visible-light-driven photocatalytic inactivation of *E. coli* K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4599–4606.
- Warburton D W, Austin J W, Harrison B H, Sanders G (1998). Survival and recovery of *Escherichia coli* O157: H7 in inoculated bottled water. *J. Food Prot.* 61, 948–952.
- Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.* 41, 4164–4176.
- Watson H E (1998) A note on the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfectant. *J. Hyg. (Lond.)* 8, 536–542.
- Wen L, Liu B, Zhao X, Nakata K, Fujishima A (2013). Pre-treating sputtered TiO₂ film by photoelectrocatalysis to increase the performance of photo-activity and photoinduced hydrophilicity. *J. Electroanal. Chem.* 688, 224–227.
- Wilcox D C (1998). Turbulence modeling for CFD. DCW industries La Canada, CA.
- Xekoukoulotakis N.P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinou, D., Mantzavinos, D., (2011). Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catal. Today* 161, 163–168.
- Xiong, R., Xie, G., Edmondson, A.E., Sheard, M.A., 1999. A mathematical model for bacterial inactivation. *Int. J. Food Microbiol.* 46, 45–55.
- Xu J, Xu Y, Wang H, Guo C, Qiu H, He Y, Zhang Y, Li X, Meng W (2015). Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere* 119, 1379–1385.
- Yadav H M, Otari S V, Koli V B, Mali S S, Hong C K, Pawar S H, Delekar S D (2014). Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 280, 32–38.
- Yang C C, Huang C L, Cheng T C, Lai H T (2015). Inhibitory effect of salinity on the photocatalytic degradation of three sulfonamide antibiotics. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*

102, 116–125.

- Yang S, Carlson K (2004). Solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography–ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices. *J. Chromatogr. A* 1038, 141–155.
- Yasojima M, Nakada N, Komori K, Suzuki Y, Tanaka H (2006). Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan. *Water Sci. Technol.* 53, 227–233.
- Yeung K L, Yau S T, Maira A J, Coronado J M, Soria J, Yue P L (2003). The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂. *J. Catal.* 219, 107–116.
- Yuranova T, Mosteo R., Bandara, J., Laub, D., Kiwi, J., 2006. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *J. Mol. Catal. A Chem.* 244, 160–167.
- Zalazar, C S, Romero R L, Martin C A, Cassano A E (2005). Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid. *Chem. Eng. Sci.* 60, 5240–5254.
- Zaleska A (2008). Doped-TiO₂: a review. *Recent Patents Eng.* 2, 157–164.
- Zhang J, Nosaka Y (2014). Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types. *J. Phys. Chem. C* 118, 10824–10832.
- Zhang Q, Li C, Li T (2012). Rapid photocatalytic degradation of methylene blue under high photon flux UV irradiation: characteristics and comparison with routine low photon flux. *Int. J. Photoenergy* (2012).
- Zhang R, Yang Y, Huang C H, Li N, Liu H, Zhao L, Sun P (2016). UV/H₂O₂ and UV/PDS Treatment of Trimethoprim and Sulfamethoxazole in Synthetic Human Urine: Transformation Products and Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2573–2583.
- Zhang T, Li B (2011). Occurrence, Transformation, and Fate of Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 951–998.
- Znaidi L (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Mater. Sci. Eng. B* 174, 18–30.

EKLER

EK-1 PPL Fotoreaktör Boyar Madde Testlerinde Video görüntülerinde, yeşil arka plan üzerinde lacivert renkte boya dağılımı görsel verisinin zamana karşı matematiksel olarak ifade edilmesi amacıyla yararlanılan MATLAB kodları



PPL fotoreaktör boyunca metilen-mavisi boyar maddesi akışı video kaydından alınan örnek görüntü.

```
FPS          = 30;% frames per second
Y_DIM        = 20;% y dimension in cm
FULLH        = 480;
DO_PLOT      = 1;
DO_PLOT_VEL  = 0;% plot velocities;

NUM_Sp       = 10; % number of speed chunks
cellLim{1,1} = [11 18; 18 23];
cellLim{1,2} = [ 8 13; 14 19];
cellLim{1,3} = [ 8 12; 13 17];
cellLim{1,4} = [ 7 11; 12 16];

cellLim{2,1} = [ 9 16; 16 24];
cellLim{2,2} = [ 7 13; 13 18];
cellLim{2,3} = [ 8 13; 13 20];
cellLim{2,4} = [ 5 10; 10 14];

cellLim{3,1} = [19 25; 30 38];
cellLim{3,2} = [ 8 13; 17 23];
cellLim{3,3} = [ 7 12; 17 24];
cellLim{3,4} = [ 6 10; 15 21];

clr = parula(size(cellLim,2));
for fld = 3:size(cellLim,1) %konsantras
    if(DO_PLOT_VEL)
        figure;
    end
    for subFld = 1:size(cellLim,2) %debi
        for fm = [0]
            xLim      = [271 436];
            yLim      = [1 425];
```

```

vecXPos      = [1:1:165];
if(fld==1)
    xLim      = [271 411];
    yLim      = [1 300];
    vecXPos    = [1:1:140];
end
sizeX        = range(xLim)+1;
sizeY        = range(yLim)+1;
FLOW_MODE    = fm; % 0 entering, 1 exiting

if(FLOW_MODE)
    timeLim    = cellLim{fld,subFld}(fm+1,:);
else
    timeLim    = cellLim{fld,subFld}(fm+1,:);
end
VID_NAME     = [num2str(fld) '\ ' num2str(subFld) '.AVI '];
vidObj       = VideoReader(VID_NAME,'CurrentTime',mean(timeLim));
tmpFrm       = readFrame(vidObj);
tmpFrm       = tmpFrm(yLim(1):yLim(2),xLim(1):xLim(2),:);
clrMap       = func_clrTOL(tmpFrm);
vidObj       = VideoReader(VID_NAME,'CurrentTime',timeLim(1));
cnt = 1;
matYPos=[];
while vidObj.CurrentTime < timeLim(2)
    tmpFrm     = readFrame(vidObj);
    tmpFrm1    = tmpFrm(yLim(1):yLim(2),xLim(1):xLim(2),:);
    [tmpFrm,~] = rgb2ind(tmpFrm1,clrMap);
    tmpFrm     = filter2(fspecial('average'), tmpFrm);
    tmpFrm(tmpFrm<0.5) = 0;
    tmpFrm(tmpFrm>0)   = 1;
    %frame{cnt} = tmpFrm;
    if(mod(cnt,20)==0)
        %{
        figure;
        subplot(1,2,1);
        imshow(tmpFrm1);
        daspect([1 1 1]);
        subplot(1,2,2);
        imagesc(tmpFrm);
        daspect([1 1 1]);
        colormap(gray);
        %}
    end
    vecYPos = nan(1,sizeX);
    for ix=1:sizeX
        if(FLOW_MODE==0) %enter
            tmpYPos1 = find(tmpFrm(:,ix)==0,1,'last');
            tmpYPos2 = find(tmpFrm(:,ix)==1,1,'first');
        else %exit
            tmpYPos1 = find(tmpFrm(:,ix)==0,1,'first');

```

```

        tmpYPos2 = find(tmpFrm(:,ix)==1,1,'last');
    end
    %tmpYPos = (tmpYPos1+tmpYPos2)/2;
    tmpYPos = max(tmpYPos1,tmpYPos2);
    if(~isempty(tmpYPos))
        vecYPos(ix) = tmpYPos;
    end
end
matYPos = [matYPos;vecYPos];
cnt = cnt+1;

end
%{
figure;
imagesc(matYPos);
daspect([1 1 1]);
colorbar;
colormap(jet)
figure;
%}
%
vecXPosT= find(nanmedian(matYPos,1)<300);
velMat = nan(numel(vecXPosT),NUM_Sp);
for i=1:numel(vecXPosT) %loop over vertical pixels
    spInd = round(linspace(1,size(matYPos,1),NUM_Sp+1)); %indexes for speed
chunks
    for s=1:NUM_Sp %loop over speed chunks
        vecTime = (spInd(s):spInd(s+1))/FPS;
        vecPos =
(sizeY/FULLH)*Y_DIM*(matYPos(spInd(s):spInd(s+1),vecXPosT(i))/sizeY);
        p = polyfit(vecTime,vecPos,1);
        velMat(i,s)=p(1);
    end
end
if(DO_PLOT_VEL)
    %{
    figure;
    hist(nanmean(velMat,2),[0:0.1:8]);
    title(['Debi-' num2str(subFld) ' m= ' ...
        num2str(nanmean(nanmean(velMat,2)), '%.2f') ' s= ' ...
        num2str(nanstd(nanmean(velMat,2)), '%.2f')]);
    xlim([2 8]);
    print(gcf,'-dpng', '-r300',[ 'Hist_Debi_' num2str(subFld) '.png'])
    %}

    %
    plot(vecXPosT,nanmean(velMat,2),...
        'o',...
        'color',clr(subFld,:),...
        'displayName',['Debi-' num2str(subFld) ' m= ' ...

```

```

        num2str(nanmedian(nanmean(velMat,2)), '%.2f') ' s= ' ...
        num2str(iqr(nanmean(velMat,2)), '%.2f')
    ]);
    hold on;
    %}
end
%}
%%
if(DO_PLOT)
    figure;
    clr = jet(numel(vecXPos));
    for i=1:numel(vecXPos)

plot((1:size(matYPos,1))/FPS,(sizeY/FULLH)*Y_DIM*(matYPos(:,vecXPos(i))/sizeY),...
    'l',...
    'color',clr(i,:),...
    'linewidth',1,...
    'DisplayName',['X = ' num2str(vecXPos(i))]);
    hold on;
    end
    xlabel('Times (s)');
    ylabel('Y Position (cm)');
    VID_NAME = ['Kons-' num2str(fld) ' Debi-' num2str(subFld) ' InOut-' num2str(fm)
];
    if(FLOW_MODE)
        title([VID_NAME ' Marker Exiting']);
    else
        title([VID_NAME ' Marker Entering']);
    end
    %hL = legend('show');
    %set(hL,'location','northwest');
    ylim([0 20]);
    xlim([0 6]);
    print(gcf,'-dpng', '-r300',[ VID_NAME '.png'])

    end
end
if(DO_PLOT_VEL)
    title(['Konsantrasyon-' num2str(fld) ]);
    xlabel('X (cm)');
    ylabel('Velocity (cm/s)');
    print(gcf,'-dpng', '-r300',[ 'Velo_Debi_All.png'])
end
end
end

```

Sonuçları grafikselleştirme amacıyla:

```

function map=func_clrTOL(frame)
imgTmp=frame;

```

```

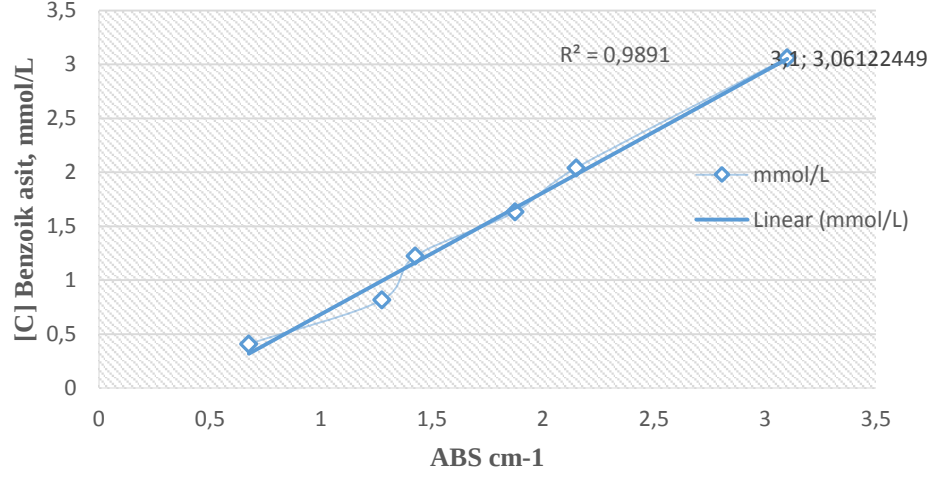
%imgTmp=imgaussfilt(imgTmp, 3);
[X,map]=rgb2ind(imgTmp,2);
%{
figure;
subplot(1,2,1);
imshow(frame);
colorbar;
subplot(1,2,2);

imagesc(X)
colormap(jet)
colorbar
daspect([1 1 1])
%}

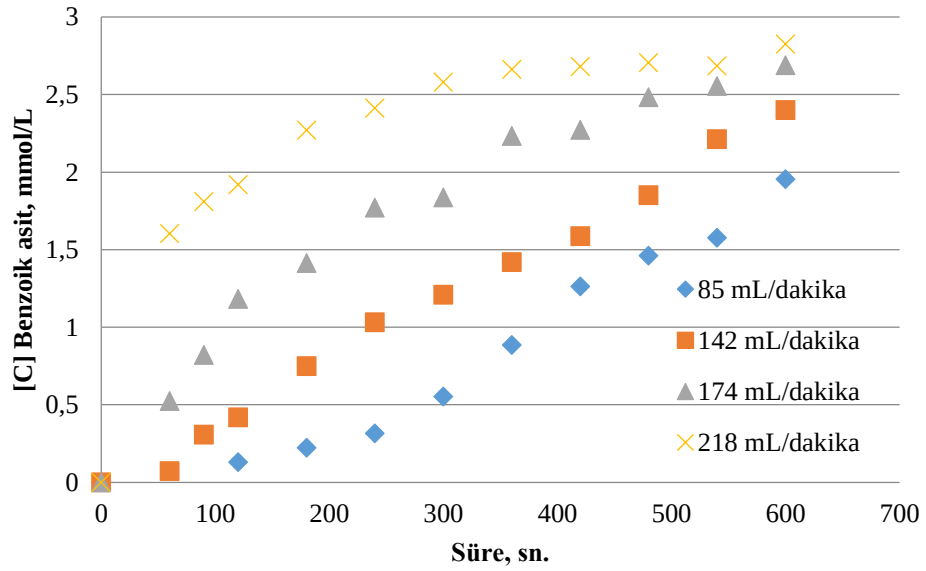
```



EK-2 Benzoik asit metodu ile kütle transfer katsayısı belirlenmesinde, kma değerinin hesaplanmasında kullanılan MATLAB kodları ve Benzoik asit metodunda yararlanılan kalibrasyon eğrileri



Benzoik asit konsantrasyonunun spektrofotometrik analizler ile belirlenebilmesi amacıyla hazırlanan kalibrasyon eğrisi. Benzoik asit standart çözeltileri ile hazırlanmıştır.



Farklı debi koşullarında zamana karşı, PPL fotoreaktör çıkışından alınan numunelerde ölçülen benzoik asit konsantrasyonları

Yararlanılan MATLAB Kod ve Fonksiyonları

1) kMa katsayısının bulunmasında kullanılan MATLAB Kodu:

Findkma”

```
CS = 27;
alpha = 0.5;
timeVec = CBdata(:,1);
dataVec = CBdata(:,2);
kma_LB = 0;
kma_UB = 2;
kma_IN = 1;
kma_opt = fminsearchbnd(@(kma) ...
simulateCBA(CS,alpha,kma,dataVec,timeVec),...
kma_IN,kma_LB,kma_UB);
simulateCBA(CS,alpha,kma_opt,dataVec,timeVec,1)
title(['Optimal kma = ' num2str(kma_opt,'%0.6f')])
```

2) “CbA değerlerinin simülasyonu amacıyla kullanılan MATLAB Kodu”

```
function err = simulateCBA(CS,alpha,kmA,CBdata,timeVec,DO_PLOT)
%{
CS = 27000;
alpha = 0.00121;
CB0 = 0.5070;
timeVec= 120:60:840;
%}
if(nargin<=5)
DO_PLOT=0;
end
NUM_t = numel(timeVec);
CBsim = zeros(NUM_t,1);
CBsim(1)= CBdata(1);
for i=2:NUM_t
%(CB_t1-CB_t0)/(t1-t0) = - kmA*alpha*(CB_t0-CS)
%CB_t1:
%CB_t1 = (t1-t0)*(-kmA*alpha*(CB_t0-CS))+CB_t0
CBsim(i) = (timeVec(i)-timeVec(i-1)) * (-kmA*alpha*(CBsim(i-1)-CS)) + CBsim(i-1);
end
%Error estimation
err = sum(abs(CBsim-CBdata));
if(DO_PLOT) %Plot measured and simulated
figure;
plot(timeVec,CBdata,'-k','linewidth',2,'DisplayName','Data');
hold on;
```



```

plot(timeVec,CBsim,'-r','linewidth',2,'DisplayName',['Simulation for kmA = '
num2str(kmA)]);
end
end

```

3) **“fminsearchbnd”** fonksiyonu, herhangi baska fonksiyonun minimum degerini veren

parametreleri bulmakta kullanılmıştır. Parametrelere alt-üst sınırlar koyarak fonksiyonunun minimum değer verdiği parameter değerini bulmak amacıyla kullanılmıştır.

“

```

function [x,fval,exitflag,output] = fminsearchbnd(fun,x0,LB,UB,options,varargin)
% FMINSEARCHBND: FMINSEARCH, but with bound constraints by transformation
% usage: x=FMINSEARCHBND(fun,x0)
% usage: x=FMINSEARCHBND(fun,x0,LB)
% usage: x=FMINSEARCHBND(fun,x0,LB,UB)
% usage: x=FMINSEARCHBND(fun,x0,LB,UB,options)
% usage: x=FMINSEARCHBND(fun,x0,LB,UB,options,p1,p2,...)
% usage: [x,fval,exitflag,output]=FMINSEARCHBND(fun,x0,...)
%
% arguments:
% fun, x0, options - see the help for FMINSEARCH
%
% LB - lower bound vector or array, must be the same size as x0
%
%   If no lower bounds exist for one of the variables, then
%   supply -inf for that variable.
%
%   If no lower bounds at all, then LB may be left empty.
%
%   Variables may be fixed in value by setting the corresponding
%   lower and upper bounds to exactly the same value.
%
% UB - upper bound vector or array, must be the same size as x0
%
%   If no upper bounds exist for one of the variables, then
%   supply +inf for that variable.
%
%   If no upper bounds at all, then UB may be left empty.
%
%   Variables may be fixed in value by setting the corresponding
%   lower and upper bounds to exactly the same value.
%
% Notes:
%
% If options is supplied, then TolX will apply to the transformed
% variables. All other FMINSEARCH parameters should be unaffected.
%
% Variables which are constrained by both a lower and an upper

```

```

% bound will use a sin transformation. Those constrained by
% only a lower or an upper bound will use a quadratic
% transformation, and unconstrained variables will be left alone.
%
% Variables may be fixed by setting their respective bounds equal.
% In this case, the problem will be reduced in size for FMINSEARCH.
%
% The bounds are inclusive inequalities, which admit the
% boundary values themselves, but will not permit ANY function
% evaluations outside the bounds. These constraints are strictly
% followed.
%
% If your problem has an EXCLUSIVE (strict) constraint which will
% not admit evaluation at the bound itself, then you must provide
% a slightly offset bound. An example of this is a function which
% contains the log of one of its parameters. If you constrain the
% variable to have a lower bound of zero, then FMINSEARCHBND may
% try to evaluate the function exactly at zero.
%
%
% Example usage:
% rosen = @(x) (1-x(1)).^2 + 105*(x(2)-x(1).^2).^2;
%
% fminsearch(rosen,[3 3])    % unconstrained
% ans =
%    1.0000    1.0000
%
% fminsearchbnd(rosen,[3 3],[2 2],[])    % constrained
% ans =
%    2.0000    4.0000
%
% See test_main.m for other examples of use.
%
%
% See also: fminsearch, fminspleas
%
%
% Author: John D'Errico
% E-mail: woodchips@rochester.rr.com
% Release: 4
% Release date: 7/23/06

% size checks
xsize = size(x0);
x0 = x0(:);
n=length(x0);

if (nargin<3) || isempty(LB)
    LB = repmat(-inf,n,1);
else

```

```

    LB = LB(:);
end
if (nargin<4) || isempty(UB)
    UB = repmat(inf,n,1);
else
    UB = UB(:);
end

if (n~=length(LB)) || (n~=length(UB))
    error 'x0 is incompatible in size with either LB or UB.'
end

% set default options if necessary
if (nargin<5) || isempty(options)
    options = optimset('fminsearch');
end

% stuff into a struct to pass around
params.args = varargin;
params.LB = LB;
params.UB = UB;
params.fun = fun;
params.n = n;
% note that the number of parameters may actually vary if
% a user has chosen to fix one or more parameters
params.xsize = xsize;
params.OutputFcn = [];

% 0 --> unconstrained variable
% 1 --> lower bound only
% 2 --> upper bound only
% 3 --> dual finite bounds
% 4 --> fixed variable
params.BoundClass = zeros(n,1);
for i=1:n
    k = isfinite(LB(i)) + 2*isfinite(UB(i));
    params.BoundClass(i) = k;
    if (k==3) && (LB(i)==UB(i))
        params.BoundClass(i) = 4;
    end
end

% transform starting values into their unconstrained
% surrogates. Check for infeasible starting guesses.
x0u = x0;
k=1;
for i = 1:n
    switch params.BoundClass(i)
    case 1
        % lower bound only

```

```

if x0(i)<=LB(i)
    % infeasible starting value. Use bound.
    x0u(k) = 0;
else
    x0u(k) = sqrt(x0(i) - LB(i));
end

% increment k
k=k+1;
case 2
    % upper bound only
    if x0(i)>=UB(i)
        % infeasible starting value. use bound.
        x0u(k) = 0;
    else
        x0u(k) = sqrt(UB(i) - x0(i));
    end

    % increment k
    k=k+1;
case 3
    % lower and upper bounds
    if x0(i)<=LB(i)
        % infeasible starting value
        x0u(k) = -pi/2;
    elseif x0(i)>=UB(i)
        % infeasible starting value
        x0u(k) = pi/2;
    else
        x0u(k) = 2*(x0(i) - LB(i))/(UB(i)-LB(i)) - 1;
        % shift by 2*pi to avoid problems at zero in fminsearch
        % otherwise, the initial simplex is vanishingly small
        x0u(k) = 2*pi+asin(max(-1,min(1,x0u(k))));
    end

    % increment k
    k=k+1;
case 0
    % unconstrained variable. x0u(i) is set.
    x0u(k) = x0(i);

    % increment k
    k=k+1;
case 4
    % fixed variable. drop it before fminsearch sees it.
    % k is not incremented for this variable.
end

end
% if any of the unknowns were fixed, then we need to shorten

```

```

% x0u now.
if k<=n
    x0u(k:n) = [];
end

% were all the variables fixed?
if isempty(x0u)
    % All variables were fixed. quit immediately, setting the
    % appropriate parameters, then return.

    % undo the variable transformations into the original space
    x = xtransform(x0u,params);

    % final reshape
    x = reshape(x,xsize);

    % stuff fval with the final value
    fval = feval(params.fun,x,params.args{:});

    % fminsearchbnd was not called
    exitflag = 0;

    output.iterations = 0;
    output.funcCount = 1;
    output.algorithm = 'fminsearch';
    output.message = 'All variables were held fixed by the applied bounds';

    % return with no call at all to fminsearch
    return
end

% Check for an outputfcn. If there is any, then substitute my
% own wrapper function.
if ~isempty(options.OutputFcn)
    params.OutputFcn = options.OutputFcn;
    options.OutputFcn = @outfun_wrapper;
end

% now we can call fminsearch, but with our own
% intra-objective function.
[xu,fval,exitflag,output] = fminsearch(@intrafun,x0u,options,params);

% undo the variable transformations into the original space
x = xtransform(xu,params);

% final reshape to make sure the result has the proper shape
x = reshape(x,xsize);

% Use a nested function as the OutputFcn wrapper
function stop = outfun_wrapper(x,varargin);

```

```

% we need to transform x first
xtrans = xtransform(x,params);

% then call the user supplied OutputFcn
stop = params.OutputFcn(xtrans,varargin{1:(end-1)});

end

end % mainline end

% =====
% ===== begin subfunctions =====
% =====
function fval = intrafun(x,params)
% transform variables, then call original function

% transform
xtrans = xtransform(x,params);

% and call fun
fval = feval(params.fun,reshape(xtrans,params.xsize),params.args{:});

end % sub function intrafun end

% =====
function xtrans = xtransform(x,params)
% converts unconstrained variables into their original domains

xtrans = zeros(params.xsize);
% k allows some variables to be fixed, thus dropped from the
% optimization.
k=1;
for i = 1:params.n
    switch params.BoundClass(i)
        case 1
            % lower bound only
            xtrans(i) = params.LB(i) + x(k).^2;

            k=k+1;
        case 2
            % upper bound only
            xtrans(i) = params.UB(i) - x(k).^2;

            k=k+1;
        case 3
            % lower and upper bounds
            xtrans(i) = (sin(x(k))+1)/2;
            xtrans(i) = xtrans(i)*(params.UB(i) - params.LB(i)) + params.LB(i);
            % just in case of any floating point problems
            xtrans(i) = max(params.LB(i),min(params.UB(i),xtrans(i)));
    end
end

```

```

    k=k+1;
case 4
    % fixed variable, bounds are equal, set it at either bound
    xtrans(i) = params.LB(i);
case 0
    % unconstrained variable.
    xtrans(i) = x(k);

    k=k+1;
end
end

end % sub function xtransform end “

```



EKLER-3 Çalışma kapsamında elde edilen bakteri inkativasyonu sonuçlarının, Gecikmeli C-W Model, HOM model ve Modifiye HOM model uyumluluklarını belirlemede ve katsayıların eldesinde kullanılan MATLAB kodları

- 1) Nonlinear regresyon ile model parametrelerinin deneysel sonuçlara uyumlu olduğu değerleri bulmak amacıyla;

```
function sse=homMod(k,CC0,T,modelEq,DO_PLOT)
%k:      parametrelerin bulunduğu vektör [k1 k2 k3]
%CC0:    C/C0 verisi
%T:      zaman verisi
%modelEq: Marugan 2008 model denklemi 4,5,6
%DO_PLOT: grafik uretilsin mi? 0/1
if(nargin<5)
    DO_PLOT=0;
end
switch modelEq
    case 4
        modCC0 = k(1)*(1-exp(-k(2)*T)); % modelin tahmin ettiği CC0
        modTTL = 'k_1(1-exp(-k_2t))';
    case 5
        modCC0 = -k(1)*(T.^k(2));
        modTTL = '-k_1t^h';
    case 6
        modCC0 = k(1)*(1-exp(-k(2)*T)).^k(3);
        modTTL = 'k_1(1-exp(-k_2t))^k^3';
end
sse = sum((CC0'-modCC0).^2); % modelin toplam karesel hatası
sst = sum((CC0'-mean(CC0)).^2);
R2 = 1-sse/sst;

if(DO_PLOT)
    figure;
    if(modelEq<6)
        k(3)=[];
    end
    plot(T,CC0,'o-r','displayName','Olcülen C/C0');
    hold on;
    plot(T,modCC0,'o-b','displayName','Modellenen C/C0');
    title(['Denklem ' num2str(modelEq) ': ' modTTL];
    ['Parametreler: ' num2str(k)]
    ['Karesel Hata ' num2str(sse) ', R^2: ' num2str(R2)]];
    legend show;
    xlabel('Zaman (dakika)');
    ylabel('log(C/C_0)')
end
```

- 2) Model parametrelerinin optimum değeri sınırlı minimizasyon araması ile buluyoruz; ayrıca parametrelere literatürde rapor edilen en alt ve en üst değerlerin en az 3 katı olacak şekilde sınırlandırma yapılarak, model çözümünü hızlandırmak hedefleniyor.

```
load CC0;
timeVec = [0:60:300]/60; %zaman kolonu
dataVec = log(CBdata(1:6,9)); %veri kolonu
modelEq = 6;
```



```

kma_LB = -[15 inf 45]; %parametre alt siniri
kma_UB = [45 inf 45]; %parametre ust siniri
kma_IN = [1 1 1]; %arama baslangic degeri

%optimum degeri sinirli minimizasyon aramasiyla buluyoruz
kma_opt = fminsearchbnd(@(kma) ...
    homMod(kmA,dataVec,timeVec,modelEq),...
    kma_IN,kma_LB,kma_UB);

homMod(kma_opt,dataVec,timeVec,modelEq,1) %optimum deger icin grafik
ciz

```



ÖZGEÇMİŞ

Can Burak ÖZKAL 11 Temmuz 1985 tarihinde Kocaeli/İzmit’ te doğdu. İlk öğrenim hayatını İstanbul Altıntepe Fevzi Çakmak İlköğretim Okulunda tamamladı. Orta okul ve lise hayatını Kartal Burak Bora Anadolu Lisesi’ nde devam ettirdi. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü lisans programını bitirmesi ardından 2010 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisansını tamamladı. 2010 yılında doktorasına Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Doktora Programı’ nda başladı ve ders aşamasını takiben Namık Kemal Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Teknolojileri Doktora programına yatay geçiş yaparak eğitimini burada tamamladı.

