

Tetrasiklin İçeren Sentetik özeltilerin Sono Fenton, Heterojen Fenton ve Adsorpsiyon
Yöntemleri Kullanılarak Renk Giderimlerinin Araştırılması

Hande Nur Çıfci

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2023

Investigation of Color Removal of Tetracycline Containing Synthetic Solutions Using
Sono Fenton, Heterogeneous Fenton and Adsorption Methods

Hande Nur Çifci

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department Of Chemical Engineering

June 2023

Tetrasiklin İçeren Sentetik özeltilerin Sono Fenton, Heterojen Fenton ve Adsorpsiyon
Yöntemleri Kullanılarak Renk Giderimlerinin Araştırılması

Hande Nur Çıfci

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğı Uyarınca

Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Yeliz Aşçı

Haziran 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hande Nur Çifci' nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Tetrasiklin İçeren Sentetik Çözeltilerin Sono Fenton, Heterojen Fenton ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Renk Giderimlerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yeliz Aşçı

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Yeliz Aşçı

Üye: Prof. Dr. Duygu Kavak

Üye: Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıknel

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Yeliz Aşçı danışmanlığında hazırlamış olduğum “Tetrasiklin İçeren Sentetik Çözeltilerin Sono Fenton, Heterojen Fenton ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Renk Giderimlerinin Araştırılması” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/06/2023

Hande Nur Çifci

ÖZET

Antibiyotikler, bakteriyel enfeksiyon hastalıklarının tedavi edilmesinde kullanılan ve insan sağlığı açısından büyük öneme sahip ilaçlardır. Bu ilaçlar, bakterilerin çoğalmasını önlemekte veya bakterileri tamamen etkisiz hale getirerek insan sağlığının geri kazanılmasını sağlamaktadır. Su kaynaklarında antibiyotik tespit edilmesi, mikroorganizmalarda kanserojen bir etki yaratırken bakterilerde ise antibiyotiğin içeriğine karşı direncin artmasına sebep olmaktadır. Endüstriyel, tarımsal ve kentsel atıksular arıtılırken içeriğinde antibiyotiğin kalıntılarının kalması farklı antibiyotik türlerinin oluşmasına neden olurken bu durum insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı antibiyotik içerikli atıksuların yüksek oranda arıtılması ve ekonomik yollar tercih edilmesi önemlidir. Bu araştırmada, tetrasiklin etken maddeli antibiyotik içeren atıksu, sono fenton, heterojen fenton ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılmıştır. Yapılan çalışmada pH, kil miktarı, hidrojen peroksit derişimi, reaksiyon süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkileri incelenmiş ve optimum noktalar belirlenmiştir. Deneylerde katalizör olarak bentonit kili kullanılmıştır. Sono fenton yönteminde antibiyotik içerikli atıksuyun optimum noktalarda (pH:2, kil miktarı:0,1g, H_2O_2 derişimi:50ppm, reaksiyon süresi:60dk, başlangıç derişimi:50ppm) %99,8 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Heterojen fenton yönteminde optimum noktalarda (pH:2, kil miktarı:0,5g, H_2O_2 derişimi:100ppm, reaksiyon süresi:45dk, başlangıç derişimi:50ppm, sıcaklık:30°C) %99,24 oranında renk giderilmiştir. Adsorpsiyon yönteminde ise optimum noktalarda (pH:4, kil miktarı:0,5g, reaksiyon süresi:60dk, başlangıç derişimi:50ppm, sıcaklık:30°C) %99,98 oranında renk giderimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik içeren atıksu, Sono Fenton, Heterojen Fenton, Adsorpsiyon, Kil, Renk Giderimi

SUMMARY

Antibiotics are drugs that are used in the treatment of bacterial infectious diseases and are of great importance for human health. These drugs prevent the proliferation of bacteria or completely neutralize the bacteria and restore human health. Detection of antibiotics in water sources creates a carcinogenic effect in microorganisms, while in bacteria, it causes an increase in resistance to the content of the antibiotic. While industrial, agricultural and urban wastewater is treated, residues of antibiotics cause the formation of different types of antibiotics, which adversely affects human health. Therefore, it is important to treat wastewater containing antibiotics at a high rate and to prefer economical methods. In this study, wastewater containing tetracycline active substance was treated by sono fenton, heterogeneous fenton and adsorption methods. In the study, the effects of pH, clay content, hydrogen peroxide concentration, reaction time, initial concentration and temperature were examined and optimum points were determined. Bentonite clay was used as a catalyst in the experiments. In the Sono Fenton method, 99.8% color removal was achieved in the antibiotic-containing wastewater at optimum points (pH:2, clay content:0.1g, H₂O₂ concentration:50ppm, reaction time:60min, initial concentration:50ppm). In the heterogeneous Fenton method, 99.24% of color was removed at optimum points (pH:2, clay content:0.5g, H₂O₂ concentration:100ppm, reaction time:45min, initial concentration:50ppm, temperature:30°C). In the adsorption method, 99.98% color removal was achieved at the optimum points (pH: 4, clay content: 0.5 g, reaction time: 60 min, initial concentration: 50 ppm, temperature:30°C).

Keywords: Wastewater containing antibiotics, Sono Fenton, Heterogeneous Fenton, Adsorption, Clay, Color Removal

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince her konuda bilgisini, ilgisini ve yardımını esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Yeliz Aşçı'ya,

Her durumda yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili eşim İbrahim Çıfci'ye,

Onlara örnek olabilmem için bana güç veren sevgili yeğenlerim; Alp Ulaş Pirgon, Celaledin Çınar Pirgon ve İnci Lina Pirgon'a,

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan beni bu günlere getirmiş ve sonsuz güvenlerini esirgemediğim arkamda duran kıymetli anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İlaç Endüstrisi	3
2.2. Mikrokirleticiler.....	5
2.3. Antibiyotikler ve Çevreye Olan Etkileri	6
2.3.1. Tetrasiklinler	8
2.3.1.1. Tetrasiklinlerin Çevreye Olan Etkileri	10
2.4. Kil Mineralleri	13
2.5. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	14
2.5.1. Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri	15
2.5.2. Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri	15
2.5.2.1. <u>İki Tabakalı Grup</u>	15
2.5.2.2. <u>Üç Tabakalı Grup</u>	15
2.5.2.3. <u>Düzenli ve Karışık Tabakalı Grup</u>	16
2.5.2.4. <u>Zincir Yapılı Grup</u>	16
2.6. Bentonit Minerali	16
2.6.1. Bentonit Mineralinin Özellikleri	17
2.6.2. Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları	18
2.7. İleri Oksidasyon Prosesleri	19
2.7.1. Homojen İleri Oksidasyon Sistemleri	21
2.7.2. Heterojen İleri Oksidasyon Sistemleri	24
2.8. İleri Oksidasyon Proseslerinin Avantajları ve Dezavantajları	26
2.9. İleri Oksidasyon Proseslerine Etki Eden Faktörler	27

İÇİNDEKİLER

Sayfa

2.9.1. pH etkisi	27
2.9.2. Demir iyonu derişiminin etkisi.....	27
2.9.3. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi	27
2.9.4. Sıcaklığın etkisi	28
2.9.5. Reaksiyon süresinin etkisi	28
2.9.6. Başlangıç derişimi etkisi	28
2.10. Adsorpsiyon	29
2.10.1. Fiziksel adsorpsiyon	29
2.10.2. Kimyasal adsorpsiyon	29
2.11. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	30
3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	32
4.MATERYAL VE YÖNTEM	36
4.1. Materyal	36
4.2. Yöntem.....	37
4.2.1. Deneysel Yöntem	37
4.2.1.1. <u>Renk Analizi</u>	38
4.2.1.2. <u>Sono Fenton Prosesi Deneyleri</u>	39
4.2.1.3. <u>Heterojen Fenton Prosesi Deneyleri</u>	40
4.2.1.4. <u>Adsorpsiyon Yöntemi Deneyleri</u>	40
4.2.2. Bentonit Kilinin Karakterizasyonu.....	40
4.2.2.1. <u>Kil Mineralinin FE/SEM Analizi</u>	41
4.2.2.2. <u>Kil Mineralinin XRF Analizi</u>	41
4.2.2.3. <u>Kil Mineralinin BET Analizi</u>	41
5.BULGULAR VE TARTIŞMA	42
5.1. Bentonit Kilinin Karakterizasyon Bulguları	42
5.1.1. SEM/EDX Sonuçları	42
5.1.2. XRF Sonuçları.....	43
5.1.3. BET Sonuçları	44
5.2. Antibiyotik İçerikli Atıksuyun Deneysel Bulguları	44
5.2.1. Sono Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları ve Tartışma.....	44

İÇİNDEKİLER

Sayfa

5.2.1.1. <u>pH Etkisi</u>	45
5.2.1.2. <u>Kil Miktarı Etkisi</u>	46
5.2.1.3. <u>H₂O₂ Derişimi Etkisi</u>	48
5.2.1.4. <u>Reaksiyon Süresi Etkisi</u>	50
5.2.1.5. <u>Başlangıç Derişimi Etkisi</u>	52
5.2.2. Heterojen Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları ve Tartışma	54
5.2.2.1. <u>pH Etkisi</u>	54
5.2.2.2. <u>Kil Miktarı Etkisi</u>	56
5.2.2.3. <u>H₂O₂ Derişimi Etkisi</u>	57
5.2.2.4. <u>Reaksiyon Süresi Etkisi</u>	59
5.2.2.5. <u>Başlangıç Derişimi Miktarı Etkisi</u>	60
5.2.2.6. <u>Sıcaklık Etkisi</u>	62
5.2.3. Adsorpsiyon Yöntemi Deneysel Bulguları ve Tartışma	64
5.2.3.1. <u>pH Etkisi</u>	64
5.2.3.2. <u>Kil Miktarı Etkisi</u>	66
5.2.3.3. <u>Reaksiyon Süresi Etkisi</u>	67
5.2.3.4. <u>Başlangıç Derişimi Miktarı Etkisi</u>	69
5.2.3.5. <u>Sıcaklık Etkisi</u>	70
5.2.4. Sono Fenton, Heterojen Fenton ve Adsorpsiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması	72
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR DİZİNİ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tetrasiklin antibiyotiğinin kimyasal yapısı	9
2.2. Bentonit mineralinin atomik yapısı	18
4.1. pH metre, hassas terazi, çalkalamalı su banyosu.....	37
4.2. Spektrofotometre, santrifüj cihazı, sono fenton cihazı	37
4.3. Tetrasiklin grubuna ait antibiyotikli çözeltinin kalibrasyon doğrusu.....	38
5.1. Bentonit kil mineralinin SEM görüntüleri.....	42
5.2. Bentonit kilinin EDX spektrumu.....	42
5.3. Antibiyotik içerikli atıksuyun sono fenton yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı pH değerleriyle değişimi.....	45
5.4. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotikli atıksuyun pH=1,5 ve pH=2 değerlerinde değişen kil miktarlarıyla belirlenen renk giderim verimleri.....	47
5.5. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun renk giderim veriminin farklı H ₂ O ₂ derişimiyle değişimi.....	49
5.6. Antibiyotik içerikli atıksuyun sono fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleriyle değişimi	51
5.7. Antibiyotik içerikli atıksuyun farklı derişimlerde ayarlanıp sono fenton yöntemi kullanılarak gözlemlenen renk giderim verimlerinin değişimi	53
5.8. Antibiyotik içerikli atıksuyun heterojen fenton yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı pH değerleriyle değişimi.....	55
5.9. Antibiyotik içerikli atıksuyun heterojen fenton yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı kil miktarı değerleriyle değişimi.....	56
5.10. Antibiyotik içerikli atık suyunun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin değişen H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi	58
5.11. Antibiyotik içerikli atık suyunun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi.....	59
5.12. Antibiyotik içerikli atık suyun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı başlangıç derişimleri ile değişimi.....	61
5.13. Antibiyotik içerikli atık suyun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı sıcaklıklar ile değişimi	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.14. Antibiyotik içerikli atıksuyun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin farklı pH değerleri ile değişimi	65
5.15. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotikli atıksuyun pH=2 ve pH=4 değerlerinde değişen kil miktarlarıyla belirlenen renk giderim verimleri	66
5.16. Antibiyotik içerikli atık suyun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi	68
5.17. Antibiyotik içerikli atık suyun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin farklı başlangıç derişimleri ile değişimi	69
5.18. Antibiyotik içerikli atık suyun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı sıcaklıklar ile değişimi	71
5.19. Renk giderim verimine pH değerinin etkisi	72
5.20. Renk giderim verimine kil miktarının etkisi	73
5.21. Renk giderim verimine sürenin etkisi.....	73
5.22. Renk giderim verimine başlangıç derişiminin etkisi	74
5.23. Renk giderim verimine H ₂ O ₂ derişiminin etkisi.....	74
5.24. Renk giderim verimine sıcaklığın etkisi.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli Örneklerle Tespit Edilen Tetrasiklin Miktarları.....	11
2.2. Tetrasiklin Ailesinden Antibiyotiklerin Çevresel Konsantrasyonu.....	12
2.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	14
2.4.Türkiye ve Dünya Bentonit Üretimi.....	17
2.5.Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	20
4.1. Kalibrasyon doğrusu için derişime karşılık gelen absorbans değerleri	38
5.1. Bentonit kilinin EDX elementel analizi.....	43
5.2. Bentonit kilinin XRF analizi	43
5.3. Bentonit kilinin BET analizi.....	44
5.4. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen pH değerlerine karşılık renk giderim verimleri.....	45
5.5. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotikli atıksuyun pH=1,5 ve pH=2 değerlerinde değişen kil miktarlarıyla belirlenen renk giderim verimleri	47
5.6.Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyunun değişen H ₂ O ₂ miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi.....	48
5.7.Antibiyotik içerikli atıksuyun sono fenton yöntemi kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi	50
5.8.Antibiyotik içerikli atıksuyun farklı derişimlerde sono fenton yöntemi kullanılarak hesaplanan renk giderim verimleri.....	52
5.9.Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen pH değerlerine karşılık renk giderim verimleri.....	54
5.10.Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen kil miktarı değerlerine karşılık renk giderim verimleri	56
5.11.Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyunda farklı H ₂ O ₂ derişiminin renk giderim verimi üzerine etkisi	57
5.12.Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı reaksiyon süreleri sonucunda elde edilen renk giderim verimleri	59
5.13.Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı başlangıç derişimlerinin renk giderim verimi üzerine etkisi	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.14.Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı sıcaklıklarda renk giderim verimleri	62
5.15.Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun farklı pH değerlerinin renk giderim verimi üzerine etkisi	64
5.16.Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan ve pH değerleri 2 ve 4 olan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen kil miktarı değerlerine karşılık renk giderim verimleri	66
5.17.Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı reaksiyon sürelerinde çalışılarak elde edilen renk giderim verimleri	68
5.18.Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı başlangıç derişimlerinin renk giderim verimi üzerine etkisi	69
5.19.Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı sıcaklıklarda renk giderim verimleri	70
6. 1. Antibiyotik içerikli atıksu için yapılan deneysel çalışma sonucu belirlenen optimum noktalar.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

C	Derişim
C ₀	Başlangıç derişimi
E°	Oksidasyon potansiyeli
M	Molarite
t	Süre
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar**Açıklama**

AOP	Advanced Oxidation Processes
dk	Dakika
ppm	Parts per million
rpm	Rounds per minute
UV	Ultraviyole
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyadaki nüfus artışıyla birlikte çevre kirliliği de hızla artmıştır. İlaç kullanımına bağlı olarak oluşan çevre kirliliği de insan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Antibiyotikler, bakteriler ve bazı parazitler gibi bir takım mikropların neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde kullanılan bir grup ilaca verilen isimdir. Özellikle antibiyotik kullanımının artması ve sulardan yeterli oranda arıtılamaması, farklı antibiyotik türlerinin oluşmasına neden olarak insanların ve hayvanların hasta olmasına sebep olmaktadır. Birçok ülkede antibiyotikler, doktor onayı ile reçeteyle satılırken bazı ülkelerde ise eczanelerden reçetesiz olarak temin edilebilmektedir. Bilinçsizce kullanılan antibiyotikler ise insan vücudunda yan etkilere (alerjik reaksiyonlar, mide bulantısı, deri döküntüsü) sebep olmaktadır.

Gerek insan gerekse hayvan hastalıklarında sıklıkla başvurulanan önemli antibiyotikler arasında ise penisilinler ve tetrasiklinler ilk sıralarda yerlerini almaktadırlar. (Zhang vd., 2016). Tetrasiklinler de penisilinler gibi oldukça yaygın olarak kullanılır ve birçok bakteriyel enfeksiyonların giderilmesinde büyük bir öneme sahiptir. Özellikle de hayvansal hastalıkların gideriminde ve hayvanların gelişiminde önemli rol oynamasından dolayı hayvanlarda da yaygınca kullanılmaktadır. Bu antibiyotikler suda yüksek oranda çözünürlüklere sahip olmasından dolayı çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Zamanla artış göstererek bulunduğu ortamda birikim yapan antibiyotiklere karşı, o ortamda bulunan bakterilerin ve mikroorganizmaların direnç geliştirdiği belirlenmiştir. Sadece sucul ortamdaki birikim değil karasal ekosistemde (çamur, toprak, gübre) bulunan bakterilerin de bunlara karşı direnç kazanmaları söz konusudur. (Türkyılmaz ve Işınkaralar, 2020).

Dünyada su, temel ihtiyaç olmakla birlikte endüstriyel ve tarım alanlarıyla birlikte birçok sektörde de yüksek miktarlarda kullanılmaktadır. Suyun kullanımının artışıyla birlikte gelen kirlilikler ise hem insan sağlığı hem de ekonomi göz önüne alındığında arıtılması gerekmektedir.

Reçeteye veya hastanelerde insanlar ve hayvanlar tarafından tüketilen antibiyotiklerin büyük bir kısmı, evsel kanalizasyona dışkı ve idrar yoluyla hiç değişmeden atılır ve sucul ortam içerisine atıksu arıtma tesisi çıkış sularıyla deşarj edilir. Pek çok çalışma, dünya genelinde sucul ortamlarda antibiyotiklerin varlığını ifade etmiştir. Atıksu tasfiye sahalarında antibiyotik kalıntılarının bulunması, bilim adamlarının ele aldığı giderek artan bir ilgi konusudur. Bu ilginin çoğu; arıtılmış çıkış sularındaki kalıntı antibiyotiklerin varlığı, alıcı çevrelerdeki mikrobiyal ekolojiye dağılım ve antibiyotiğe dayanıklı patojenlerin çoğalma potansiyeli gibi halk sağlığı konuları üzerinedir. Arıtılmış çıkış sularındaki antibiyotiklerin çok düşük derişimlerde bulunması, çeşitli sucul türlere toksik etkilere ve doğal bakteri populasyonları arasında dayanıklılığa yol açabilir. Antibiyotiğe dayanıklılık, atıksularda, yeraltısularında, içme sularında, çamurda, toprakta ve sedimentte sıklıkla tespit edilmiştir (Topal vd.,2012).

Klasik atıksu arıtma tesisleri, biyolojik olarak bozunamayan antibiyotik türlerinin yeterli oranda giderimini sağlamak için uygun değildir.(Rickman vd.,2010). Son yıllarda, kimyasal oksidasyona dayalı olarak çalışan gelişmiş oksidasyon süreçleri (AOP'ler), atıksu arıtmı için etkili yöntemler olarak kabul edilmektedir. Bu gelişmiş oksidasyon süreçleri arasından Fenton'un basit, uygun maliyetli ve yüksek düzeyde erişilebilir olması araştırmacılar tarafından uygun bulunmuştur (Kordestani vd., 2018).

Yapılan deneysel çalışmada, tetrasiklin etken maddeli antibiyotik içeren atıksuyun arıtılmasında sono fenton, heterojen fenton ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılmıştır. Deneyler yürütülürken; pH, kil miktarı, reaksiyon süresi, başlangıç derişimi, sıcaklık ve hidrojen peroksit derişimi gibi parametreler incelenmiş ve üç yöntem için de optimum noktaları belirlenerek, renk giderim verimleri hesaplanmıştır. Katalizör olarak ise bentonit kili kullanılmıştır. Bu kil, doğada kolaylıkla bulunabilir ve ekonomiktir. Deneylerin sonucunda, Sono fenton, heterojen fenton ve adsorpsiyon yöntemleri karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İlaç Endüstrisi

İlaç endüstrisi, insanların en temel gereksinimi olan sağlığın korunması ve yaşam kalitesinin yükseltilmesinde rol oynayan önemli bir endüstridir. Sağlığa yönelik üretim yapan ilaç sektörü, insanların yaşam sürelerinin uzaması, gelir düzeyi artışlarına bağlı olarak kaliteli yaşam beklentisinin artması, çevresel etkenler ve teknolojik gelişimin etkisiyle günümüzde dinamik bir yapıya sahiptir (Tıraş, 2020).

Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) ilaç endüstrisini hammadde, proses, ürün, atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik faktörlerini dikkate alarak, 5 farklı kategoride sınıflandırmıştır: Fermantasyon, biyolojik ve doğal ekstraksiyon, kimyasal sentez, formülasyon ve ilaç araştırmaları (Argun, 2017).

Fermantasyon: Steroidlerin ve antibiyotiklerin üretim sürecinde kullanılan temel işlemlerden biridir.

Biyolojik ve doğal ekstraksiyon: Alerji ilaçları, sakinleştiriciler, morfin ve insülin gibi birçok ilacın üretiminde, bitki kökleri ve yaprakları gibi doğal kaynaklar, hayvan salgıları ve mantarların kullanılmasıyla yürütülen süreçtir.

Kimyasal sentez: İlaç bileşiklerinin birçoğunun kesikli reaksiyonlar kullanılarak üretilmesi işlemidir.

Formülasyon: İlaçların aktif bileşikleri, kimyasal sentez yoluyla üretildikten sonra kullanıcılara sunulması için belirlenen dozlarda kapsül, tablet, merhem ya da sıvı formda üretilmesi işlemidir.

İlaç araştırmaları: İlacın üretilmesi sürecinden önce kimyasal, farmakolojik ve mikrobiyolojik araştırmaların yapıldığı süreçtir (Samuk, 2002).

Son yıllarda artan ilaç ve türevi maddelerin kullanımı hayatımızın her alanında kendini göstermektedir. Özellikle insan ve hayvan sağlığı, gıda sektöründe besinlerin korunması, balık gibi sucul canlıların sağlığı ve gelişimi alanlarında, hastanelerde, ilaç endüstrisinde ve bilimsel araştırma faaliyetleri için farmasötik bileşikler yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Hayatımıza hızla giren ve kalıcı bir yer edinen ilaç türevi maddelerin bilinçsiz ve gereksiz kullanımı sonucunda farmasötik madde içerikli atık miktarı artmakta ve bir yandan çevresel sorunlara sebep olurken öte yandan besin zinciri yoluyla canlılarda özellikle insanlarda sağlık problemleri meydana gelmektedir (Kaya, 2013). İlaçlar, insan vücudundan sadece çok az dönüştürülmüş halde veya hiç değişmeden atılır, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan ilaçlar, arıtma tesisinde giderilemez. Antibiyotiklerin ise bakteri etkileme gücü arıtma tesislerindeki biyolojik proseslerle değişir (Topal vd., 2012).

Farmasötik ürünler dünya çapında kullanılmaktadır ve bu nedenle çevrede geniş çapta yer edinmişleridir. Nehirlerdeki farmasötik kirliliğine ilişkin yakın tarihli bir çalışmada, tüm kıtalardan 104 ülkede 258 nehirde örneklenen tesislerin %26'sında, suda yaşayan organizmalar için güvenli veya tehlikeli kabul edilenden daha yüksek konsantrasyonlarda en az bir ilaç çeşidinin bulunduğu tespit edilmiştir. Farmasötikler çevrede bir kez bulunduktan sonra, deri ve solunum organları gibi çeşitli yolların yanı sıra yiyecek ve su tüketimi yoluyla ayrıca kontamine tortu ile temas yoluyla vücuda geçebilir. Sonuç olarak, farmasötikler artık hem omurgalı hem de omurgasız olmak üzere çok çeşitli organizmalarda tespit edilmiştir. Farmasötiklere maruz kalmanın doğal yaşamdaki olumsuz etkilerle bağlantılı olduğu düşünüldüğünde, bu endişe verici bir durum haline gelmektedir (Bose vd., 2022).

İnsan tıbbında kullanılan hormonlar, antibiyotikler, analjezikler, antidepresanlar ve antineoplastikler ile veterinerlikte kullanılan hormonlar, antibiyotikler ve parazitisitler çevresel risk oluşturduğu belirlenen başlıca farmasötik ürünlerdir. İlaçlar, insan ve veterinerlik tıbbında kullanımdan sonra, su ortamına farklı yollardan ya değişmemiş bileşikler, (farmasötik türevli metabolitler) ya da dönüşüm ürünleri olarak salınabilir ve yaygınlıklarından dolayı artık küresel olarak her yerde bulunan kirleticiler olarak kabul edilirler. Beşeri farmasötikler, ya hastane atık suları ya da özel haneler yoluyla belediye atık sularına karışan boşaltım ürünlerinde bulunur.

İnsanlar ayrıca kullanılmayan ilaçları evsel atık su ve katı atık bertarafı yoluyla doğrudan imha eder. Küresel su kütlelerinde farmasötiklerin sık sık saptanması, büyük ölçüde atık su deşarjından sürekli girdi almalarından ve atık su arıtma tesislerinde bu kimyasalları giderecek teknolojinin yetersizliğinden ve eksikliğinden kaynaklanmaktadır (Kock vd., 2023).

2.2. Mikrokirleticiler

Son yıllarda, su ortamındaki mikro kirleticilerin oluşumu, dünya çapında artan çevresel kaygı sorunu haline geldi. Mikrokirleticiler, doğal maddelerin yanı sıra geniş ve genişleyen bir dizi antropojenik maddelerden oluşur. Bunlar arasında farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonları, endüstriyel kimyasallar, böcek ilaçları ve ortaya çıkan diğer birçok bileşik yer alır. Mikro kirleticiler, sularda genellikle birkaç ng/L ile birkaç µg/L arasında değişen eser konsantrasyonlarda bulunur. Mikro kirleticilerin "düşük konsantrasyonu" ve çeşitliliği, yalnızca ilgili tespit ve analiz prosedürlerini zorlaştırmakla kalmaz, aynı zamanda su ve atık su arıtma prosesleri için zorluklar yaratır (Luo vd., 2014).

İlaçlar ve kişisel hijyen ürünleri (PPCP'ler) ve endokrin bozucu kimyasallar (EDC'ler), suda en sık tespit edilen antropojenik kirleticiler arasındadır (Kim ve Zoh, 2016). Mikrokirleticilerin çoğunun kaynağı günlük kullanım ürünlerinde olduğu için, su ortamındaki oluşumlarının nüfus yoğunluğu ile ilişkili olması muhtemeldir.

Bu nedenle, kentsel alanlara bu tür kirlenmelerin "sıcak noktaları" denebilir. Çalışmaların birçoğu, atıksu ve alıcı sudaki mikrokirleticilerin oluşumu ve envanteri ile ilgilidir. Ana yolların, atık su arıtma tesisi (WWTP) atık suları ve yüzeyde bulunan sular için birleşik kanalizasyon taşmaları olduğu da bilinmektedir (Musolff vd., 2009).

Mikrokirleticilerin kullanım amaçları ve sucul ortama karışma yolları incelendiğinde, en kolay sınıflandırma mikrokirleticinin ya da kimyasalın kullanım amacıdır. Bu şekilde bir sınıflandırma ile insan ve hayvan sağlığı için kullanılan çeşitli ilaçlar, farmasötikler olarak gruplanmaktadır. Ancak, bu grupta toplanan mikrokirleticiler, ana amaçları için kullanımları bitip çevresel sulara karıştıklarında farklı etkiler gösterebilmektedir. Örneğin bu grupta yer alan antibiyotikler, sucul ortamda oluşturabilecekleri antibiyotik dirençli organizmalar sebebiyle dikkat çekmektedir (Mantaş vd., 2022).

Mikrokirleticileri gidermek için yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemler, adsorpsiyon ve membran ayırmadır. Kimyasal arıtma teknolojilerinde, hidrojen peroksit, klor ve ozon gibi oksitleyici kimyasal ajanların yanı sıra geçiş metalleri ve metal oksit bazlı katalizörlerin ileri oksidasyon işlemleriyle (AOP'ler) kombinasyonunun mikro kirleticileri verimli bir şekilde parçalayabildiği bilinmektedir. Ayrıca, son zamanlarda çok çeşitli mikro kirleticilerin giderimini geliştirmek için iki veya daha fazla sistemin kombinasyonlarına sahip bazı hibrit sistemler de uygulanmıştır (Kanauiya vd., 2019).

2.3. Antibiyotikler ve Çevreye Olan Etkileri

Günümüzde antibiyotikler, insan hayatını ve sağlığını korumada ve hayvancılık üretimini teşvik etmede önemli bir rol oynayarak sosyo-ekonomik kalkınmaya büyük katkı sağlamıştır. Bununla birlikte, antibiyotiklerin yanlış kullanımıyla, antibiyotiklere karşı bakteriyel direnç sorunu daha ciddi hale gelmekte, bu da tedavinin başarısız olmasıyla, artan sağlık ve bakım maliyetlerine yol açabilmektedir (Ding vd., 2023).

Antibiyotik direnci, antibiyotik kullanımı ile ilişkilidir ve tıbbi ve tarımsal uygulamalarda antibiyotiklerin yanlış ve aşırı kullanımı ve değişen kalitede antibiyotiklere halkın erişiminin kolaylığı ile şiddetlenmektedir (Behling vd., 2023).

Antibiyotik kirliliği, antibiyotiklerin yanlış ve aşırı kullanımından kaynaklanmaktadır. Antibiyotikler tüketildiğinde vücuttaki enzimler antibiyotiği parçalayarak mikropların büyümesini engelleyen aktif maddeye dönüştürerek enfeksiyonu iyileştirir. Antibiyotik kalıntıları veya metabolize edilmemiş antibiyotikler daha sonra idrar veya dışkı olarak atılır ve kanalizasyon sistemleri yoluyla çevreye girerek doğada yüksek antibiyotik seviyelerine neden olur. Ekosistemdeki aşırı antibiyotik, bakterileri, patojenlerin mutasyona uğramasına ve mevcut antibiyotiklere karşı bağışıklık geliştirmesine neden olan bir seçim sürecinden geçmeye zorlar. Bu antibiyotiğe dirençli bakteriler, antibiyotiklere direnç mekanizmalarını yürütmek için antibiyotik direnç genleri geliştiren "süper mikroplar" olarak bilinir (Chin vd., 2023).

Antibiyotikler çevreye bırakıldıktan sonra, büyük çevresel bölümler (toprak, yüzey suları, tortu ve biyota) arasında taşınabilir ve dağıtılabilirler. Bu bölmelerde görülen konsantrasyon, bileşiklerin dozajı, maddelerin fizikokimyasal özellikleri, gübre ve bulamaçtaki bozunma, toprak tipi ve iklim etkenleri dahil çevresel şartlar dahil olmak üzere bir dizi faktör ve süreç ile tanımlanabilir (Samuelsen, 1989).

Günümüzde atıksu arıtma tesisleri, ilaçların ve kalıntılarının yaklaşık %80'ini ortadan kaldırmaktadır. En iyi temizleme yöntemleri bile kirliliği tamamen ortadan kaldırmaz, bu nedenle arıtılan atık suda yaklaşık %10 oranında ilaç kalıntıları olmaktadır. Ayrıca bazen arıtma tesislerinden sonra farmasötiklerin konsantrasyonu biyolojik süreçler nedeniyle artmaktadır. Dünyada insanları tedavi etmek için kullanılan en yaygın antibiyotik türleri ise; penisilinler, makrolidler, sefalosporinler, florokinolonlar, tetrasiklinler, linkozamidler ve aminoglikozitlerdir (Abramova vd., 2020).

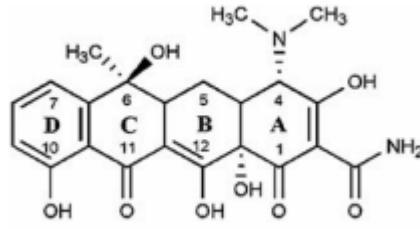
2.3.1. Tetrasiklinler

Tetrasiklin, *Streptomyces viridofaciens* kültürlerinden elde edilebilir. Ayrıca klortetrasiklin'den bir klor uzaklaştırılması ile de elde edilebilmektedir. Moleküler formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ ve molekül ağırlığı 443.43 g/mol'dür. Sarı renkte, kokusuz, orta derecede nem çekme özelliğine sahip, havada kararlı, nemli havada güneş ışığına maruz kaldığında rengi koyulaşan kriztalize bir tozdur. Alkali hidroksit çözeltilerde hidrolize uğramakta ve pH 2'nin altında gücünü kaybetmektedir. Tetrasiklin suda, alkali hidroksitler ve karbonat çözeltilerinde kolaylıkla çözünmemekte, alkol içerisinde ise kısmen çözünmektedir. Kloroform ve eterde ise çözünmez (Samanidou vd., 2007).

Tetrasiklinler, 1950'lerden beri çok çeşitli gram-pozitif ve gram-negatif bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. Geleneksel bakterilere karşı etkili olmanın yanı sıra, tetrasiklinler, hücre içi klamidyalar, mikoplazmalar, riketsiyalar ve protozoan parazitler ve çeşitli bulaşıcı olmayan koşulların neden olduğu enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılmıştır. Biyolojik silahlarda kullanılabilecek bakterilerle oluşan enfeksiyonların tedavisi ve önlenmesi için önemlidirler (Roberts, 2003).

İlk tetrasiklinler, aktinomisetlerin fermentasyonlarından elde edilen doğal ürünlerdi. *Streptomyces aureofaciens* tarafından üretilen ve Aureomycin olarak pazarlanan klortetrasiklin ilk olarak 1948'de Benjamin Duggar tarafından Lederle Laboratories'de rapor edildi ve aynı yıl klinik kullanım için onaylandı (Grossman, 2016).

Tarihsel olarak, bu antibiyotik sınıfının üyeleri, sentez yöntemine göre farklı nesillerde gruplandırılmıştır. Biyosentez ile elde edilen antibiyotikler, birinci nesil olarak gruplandırılır. Birinci nesil grubunun üyeleri arasında; tetrasiklin, klortetrasiklin, oksitetrasiklin ve demeclosiklin bulunur. Doksisiklin, lymesiklin, meclosiklin, metasiklin, minosiklin ve rolitetrasiklin gibi üyeler, yarı sentez türevleri oldukları için ikinci nesil olarak kabul edilir. Tigesiklin gibi total sentezden elde edilen antibiyotikler ise üçüncü nesil olarak kabul edilmektedir (Fuoco, 2012).



Şekil 2.1. Tetrasiklin antibiyotikinin kimyasal yapısı (Wright, 2010).

Antibiyotiklerin yaklaşık %70-80'i kültür organizmaları tarafından alınmaz ve bu da su ortamında antibiyotiklerin kademeli olarak birikmesine neden olur. Antibiyotikler, kabul edilen ortam üzerinde seçici bir baskı uygular, antibiyotik direnç genlerinin bolluğunu artırır ve dirençli bakterilerin çoğalmasını sağlar. Bakteriler, yatay gen transferi (konjugasyon, transformasyon ve transdüksiyon dahil) yoluyla direnç genlerini alabilir ve bu da ilaç direncine neden olur. Yüksek direnç geni seviyesi, patojenik bakterilerde antibiyotik direncinin gelişimini ve yayılmasını şiddetlendirerek ekolojik çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturur (Zhang vd., 2022).

Tetrasiklinler, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler, riketsiya, filtrelenmiş virüs, spiroketler ve hatta protozoa üzerinde iyi bir inhibitör etkiye sahip olan geniş spektrumlu antibakteriyel maddelerdir. Tetrasiklinler, 30S bakteriyel ribozom alt biriminin 16S rRNA'sına bağlanarak, gelen aminoasil-tRNA'ların alıcı bölgeye yerleşmesini önleyerek bakteriyel protein sentezini inhibe eder (Zhang vd., 2023).

Bakterilerdeki antimikrobiyal aktivite hedefleri ribozomdur. Bu bakteri organelinde protein sentezi sırasında polipeptit zincirlerine aminoasitlerin eklenmesini bozarlar. Hastalara daha iyi emilim için yemeklerden en az iki saat önce veya sonra tetrasiklin almaları önerilir. Tüm tetrasiklinler, sekiz yaşın üzerindeki hastalar için tavsiye edilir, çünkü ilaçların bu yaşın altındaki hastalarda dişlerde renk bozulmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu ilaçlar; sıtma, fil hastalığı, amipli parazitler ve riketsiya tedavisinde kullanılabilir (Etebu ve Ariekpar, 2016).

2.3.1.1. Tetrasiklinlerin Çevreye Olan Etkileri

Bugün, dünyanın ekosistemi farklı kirleticiler tarafından sürekli olarak kirlenmektedir. Ciddi bir su kirliliği sorunu, büyük miktarlarda su sistemlerine boşaltılan farmasötik maddelerden kaynaklanmaktadır. Antikonvülsanlar, hormonlar, sitostatik ilaçlar ve antibiyotikler dahil olmak üzere, atık suda küresel olarak farmasötikler tespit edilmiştir (Mohammed ve Kareem, 2019).

Tetrasiklin şu anda insan tedavisi, veterinerlik amaçlı ve tarımsal faaliyetler için en çok tüketilen antibiyotiklerden biridir. Dünya çapında tetrasiklin tüketiminin 2030 yılına kadar yaklaşık %30'dan fazla artması bekleniyor. Tetrasiklin sürekliliği, su sistemlerini ve çevreyi zararlı kirleticilerden korumak için stratejiler uygulamayı ve benimsemeyi gerektirmektedir (Balakrishnan vd., 2023). Sudaki tetrasiklinlerin toksisitesi, çeşitli geleneksel yöntemler kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Sudaki farmasötikleri ve diğer organik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılmış olan yöntemler şunlardır: termal desorpsiyon, hava sıyırma, çökeltme, solvent ekstraksiyonu, güneşle yok etme, vitrifikasyon, sıfır değerlikli demir, fenton oksidasyonu, erimiş tuz oksidasyonu, erimiş metal pirolizi, ultrasonik teknoloji, indirgeme süreçleri, plazma sistemleri ve biyoremediasyon. Tüm bu yöntemlerin kendi avantajları vardır, ancak aynı zamanda bazı sınırlamaları da vardır (Ajiboye vd., 2023).

Tetrasiklinlerin ve diğer antibiyotiklerin yaygın kullanımı, bu bileşiklerin su ve toprak ortamlarına yayılmasına yol açmıştır. Mikroorganizmaların aktivitesi ve bileşimi, su ortamlarındaki tetrasiklinlerin varlığından etkilenir ve böylece mikrobiyal floranın ekolojik yapısını değiştirir. Bu nedenle ekosistem üzerindeki zehirli etkilerinden kaçınmak için su ortamındaki tetrasiklin miktarının kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bugüne kadar, tetrasiklinlerin su ortamından yaygın olarak uzaklaştırılma yaklaşımları temel olarak ileri oksidasyon, iyon değişimi, fotokatalitik bozunma, membran filtrasyonu, elektrokimyasal işlemler, adsorpsiyon ve benzerlerini içermektedir.

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon, arıtma sürecinde hala eski, basit ama etkili bir yöntem olmuştur ve tetrasiklinlerin su ortamından uzaklaştırılması için uygulanan geniş teknolojiler arasında en umut verici yöntemlerden biridir (Zhang vd., 2019).

Çizelge 2.1. Çeşitli Örneklerle Tespit Edilen Tetrasiklin Miktarları (Karalı, 2020)

Örnekler	Tetrasiklinler	Miktar	Tayin
Nehir Suyu	TC OTC CTC	49,57 ng/L 456,67 ng/L 766,51 ng/L	LC-MS/MS
Arıtma Tesisi Giriş ve Çıkış Suları	TC	Giriş suyu 1,1-0,32 µg/L Çıkış suyu 0,29-0,061 µg/L	LC-MS/MS
Büyükbaş ve Kümes Hayvanları Gübresi	OTC CTC	0,47 mg/kg 0,38 mg/kg	HPLC
Atıksu	TC OTC CTC	4,62 ± 0,26 µg/L 6,18 ± 0,10 µg/L 32,67 ± 1,59 µg/L	SPE LC-MS
Belediye Kanalizasyonu	OTC TC CTC	2,3 µg/L 11,0 µg/L 1,1 µg/L	HPLC-UV

Çizelge 2.2. Tetrasiklin Ailesinden Antibiyotiklerin Çevresel Konsantrasyonu (Borghi ve Palma, 2014)

Antibiyotik	Ortalama Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	Ülke
Klortetrasiklin	0,15	Yüzey Suyu	ABD
	0,42	Doğal Su	ABD
	0,96	Yüzey Suyu	Ukrayna
Oksitetrasiklin	0,07-1,34	Yüzey Suyu	ABD
	0,34	Doğal Su	ABD
	71,7	Yüzey Suyu	İngiltere
Tetrasiklin	0,11	Doğal Su	ABD
	0,11'den fazla	Yüzey Suyu	Ukrayna
	1,2-4,2	Yüzey Suyu	Almanya

Kentsel ve tarımsal atık suların atıksu arıtma tesislerinde tetrasiklinler de dahil olmak üzere antibiyotik kalıntıları sıklıkla yüzey sularında, yeraltı sularında, topraklarda ve tortularda tespit edilir. Oksitetrasiklin ve doksisisiklin antibiyotikleri genellikle yüzey sularında ve arıtma tesislerinin çıkış sularında tespit edilir.

Genel olarak, tıbbi tedavinin bakteri popülasyonları ve diğer maruz kalan türler üzerindeki etkilerini göstermek için eşik seviyelerin altında, nispeten düşük konsantrasyonlarda (L başına ng veya mg) bulunurlar. Mevcut literatür çalışmaları çoğunlukla optimum çevre koşullarında geliştirilen çalışmalarla sınırlıdır. Hayvan dışkı ve arıtma çamurunun gübre olarak kullanılması, bu antibiyotik içerikli bileşiklerin çevreye yayılmasının başlıca yollarıdır. Bu atık suların nehirlerdeki nihai bertarafı ve arıtma çamurunun veya organik gübrelerin tarımsal kullanımı, insanlar ve hayvanlar için çok çeşitli farmasötiklere çevresel maruziyetin önemli bir sebebidir. Çeşitli kaynaklarda bulunan ilaçların sunduğu çevresel etkiler, molekülün fizikokimyasal özellikleri, toprağın özellikleri ve çevre koşulları dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilenir. Tetrasiklinler, yüksek adsorpsiyon potansiyeline bağlı olarak toprakta düşük aktiviteye sahiptir. Tetrasiklinlerin çevredeki tipik örnekleri klortetrasiklin ve oksitetrasiklindir. Bu antibiyotikler; hayvanlarda, yoğun tarım ve su ürünleri yetiştiriciliğinde kullanımları nedeniyle çevrede yayılma potansiyeli yüksektir (Borghi ve Palma, 2014).

2.4. Kil Mineralleri

Kil; doğada oldukça yaygın bulunan, ince taneli minerallerden oluşan ve doğal olarak meydana gelmiş, içeriğinde alüminyum ve silika bulunduran bir malzemedir. Kil suyla birleştiği zaman plastik özelliğe sahip olur, kurutulduğunda veya pişirildiğinde ise sertleşir. Kil mineralleri, genellikle dünya yüzeyindeki diğer silikat minerallerinin kimyasal ayrışma ürünleri olarak oluşan tabaka silikatlarıdır. Çoğunlukla tortul kayalarda bulunurlar. Serin, kuru veya ılıman iklimlerde kil mineralleri oldukça kararlıdır ve toprağın önemli bir bileşenidir. Kil mineralleri, suyu ve diğer minerallerden ayrışmış çözünmüş bitki besinlerini tutan kimyasal bir sünger görevi görür. Kil mineralleri ayrıca su moleküllerini çekme özelliğine de sahiptir. Bu çekim, bir yüzey olgusu olduğu için adsorpsiyon olarak adlandırılır (Al-Ani ve Sarapaa, 2008).

Kil, makroskopik olarak, maksimum parçacık boyutu 2 mm olan ince taneli malzemeler olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, farklı topluluklar tarafından kullanılan parçacık boyutu sınırı 1 mm'den 4 mm'ye kadar değişebilir. Kil mineralinin boyutunun, parçacıkların suda koloidal dispersiyonlar oluşturacak kadar küçük olması gerekmektedir (Bergaya vd., 2011).

Kil mineralleri ve kompozitleri, kendi bileşenlerine kıyasla yüksek adsorban performansları ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Son zamanlarda, kil minerallerini iki veya daha fazla malzeme ile birleştirerek kil ve mineral kompozitlerinin üretilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Metaller, metal oksitler, kitosan, polimerik ve karbonlu malzemeler, organik su kirleticilerinin adsorpsiyonu için kil mineralleri ile birleştirilen malzemelerdendir. Kil mineralleri arasında; bentonit, montmorillonit ve kaolinit, kolay bulunabilirlikleri ve yüksek adsorpsiyon özelliklerinden dolayı atık su arıtımında kullanılan en yaygın adsorbanlardır (Ngulube vd., 2017).

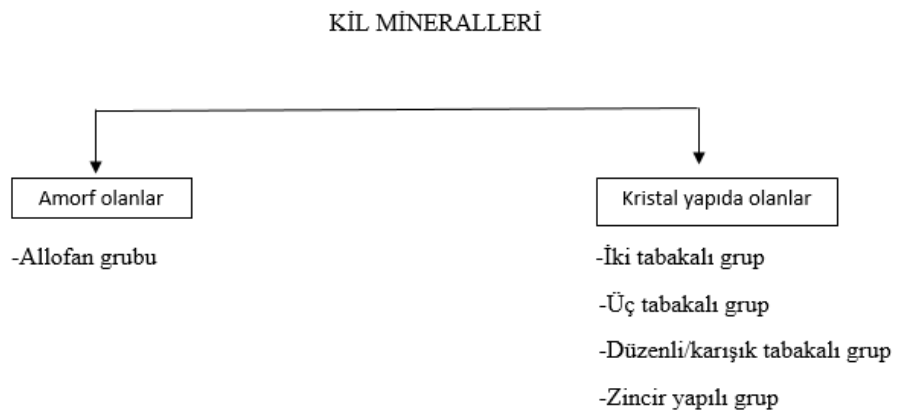
Temiz su kaynaklarını korumak ve yüksek oranda kirlenmiş atık suyun su kütlelerine deşarjını sınırlamak için, son araştırma çalışmaları, çeşitli endüstrilerden üretilen büyük miktardaki endüstriyel atıksuyun, deşarjdan önce uygun maliyetli ve çevre dostu süreçlerle arıtılmasına odaklanmaktadır.

Endüstride atıksu prosesi üç aşamadan oluşur; ön arıtma, ana arıtma ve son arıtma. Adsorpsiyon, ultra küçük parçacıkları ortadan kaldırmak için son arıtma adımında kullanılır. Mevcut adsorbanlar arasında killer ve kil mineralleri ucuz, toksik olmayan ve su arıtımı uygulamalarında kullanılan doğal minerallerdir (Ewis vd., 2022).

2.5. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil minerallerinin bileşimleri göz önüne alınarak sınıflandırıldığında en kompleks mineral gruplardan biri olduğu ortaya çıkmıştır. Kil minerallerinin mineralojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri değerlendirildiğinde birden fazla sınıflandırma yapılmıştır ancak en kapsamlı sınıflandırmalardan biri Grim R.E.'ye aittir ve bu çalışmada da bu sınıflandırma göz önüne alınmıştır.

Çizelge 2.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması (Grim, 1968)



2.5.1. Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri

Amorf yapıdaki kil minerallerine, Allofan grubu yani belirli bir kristal yapısında olmayanlar dahildir. Genellikle volkanik küllerin parçalanması sonucu açığa çıkmaktadır. Bu gruptaki kil minerallerinin yapısında Al_2O_3 , SiO_2 ve H_2O bulunmaktadır. Allofan parçacıklar geniş özgül yüzey alanına sahiptir ($70-300 \text{ m}^2 / \text{g}$). Bu mineraller, anyon adsorbsiyonunda önemli bir etkiye sahiptir (Gülser, 2020).

2.5.2. Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri

2.5.2.1. İki Tabakalı Grup

Bu grupta, kaolin kil mineralleri bulunmaktadır. Kaolin kil mineralleri; kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), dikit ve nakrit ($Al_2SiO_5(OH)_4$ veya $Al_2O_3.SiO_2.H_2O$), halloysit ($Al_2SiO_5(OH)_4.n H_2O$).

Kaolin kil mineralleri, Si-Tetrahedral ve Al-Oktahedral tabakalarının üst üste dizilmeleriyle oluşan kafes yapısındaki kil mineralleridir. İki levhanın sırasıyla tabakalanmasından dolayı kaolin 1:1 veya iki tabakalı kil minerali olarak adlandırılmaktadır (Joussein vd., 2005).

2.5.2.2. Üç Tabakalı Grup

Üç tabakalı kil mineralleri kendi içinde genişleyen (smektit grup) ve genişlemeyen kristal yapıdaki kil mineralleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Genişleyen kristal yapıdaki kil minerallerine; montmorillonit ve bentonit mineralleri (Patzko ve Dekany, 1993), genişlemeyen kristal yapıdaki kil minerallerine; illit mineralleri örnek verilebilir (Bohor, 1963).

2.5.2.3. Düzenli ve Karışık Tabakalı Grup

Karma katmanlı yapılar veya ara tabakalı katmanlar, iki veya ikiden fazla farklı bileşen tarafından oluşturulabilir. Bu kil mineralleri, farklı katmanlar yön boyunca periyodik bir yerleşimle oluşuyorsa düzenli veya düzenli-karışık katman yapılarına, katman tipinin yönü boyunca yerleşim rastgele ise düzensiz veya düzensiz-karışık katman yapılarına sahip olabilir. Karışık tabakalı kil minerallerinin en önemli üyesi ise demir oranının yüksek olduğu kloritlerdir (Mana vd., 2017).

2.5.2.4. Zincir Yapılı Grup

Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süresiz oktahedral tabakalardan oluşurlar. Zincir yapısındaki kil minerallerinin en bilinen örneği sepiyolittir (Guggenheim ve Krekeler, 2011). Sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}\text{OH}_6\text{OH}_{24.6}\text{H}_2\text{O}$) ve yüksek sorpsiyon özelliğine sahiptir (Olivato vd., 2015).

2.6. Bentonit Minerali

Bentonit, esas olarak montmorillonitten oluşan emici alüminyum fillosilikat kildir. Kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), potasyum (K) ve sodyum (Na) gibi baskın elementlere göre adlandırılan farklı bentonit türleri de mevcuttur (Darvishi vd., 2020). Ticari açıdan bakıldığında, iki ana doğal bentonit türü vardır; sodyum ve kalsiyum. Na-bentonit, büyük miktarlarda su emme ve viskoz, tiksotropik süspansiyonlar oluşturma kabiliyeti ile karakterize edilir. Buna karşılık Ca-bentonit, düşük su emme ve şişme kapasitesi ve suda askıda kalamaması ile karakterize edilir. Her bentonit türünün kendine özgü uygulamaları vardır (Eisenhour ve Brown, 2009).

Bentonit, su bazlı koloidal süspansiyonlarda farklı yapısal özelliklerinden yararlanılan ve birçok alanda kullanılabilen bir smektit kil mineralidir (Chafe ve Bruyn, 2005). Bu mineral, binlerce yıldır kullanılmasına rağmen mevcut kullanımlarının çoğu 1900'den sonra geliştirilmiştir. Bugün enerji ve çelik üretiminde ve dünya ekonomisi için kritik olan diğer birçok yaygın ürün ve uygulamada önemli bir hammaddedir ayrıca yüksek oranda montmorillonit içermekle birlikte içinde safsızlık olarak kaolin ve illit gibi diğer kil minerallerini de içerebilir (Eisenhour ve Brown, 2009).

Çizelge 2.4. Türkiye ve Dünya Bentonit Üretimi (USGS 2018)

Üretim(mton)	2014	2015	2016	2017	2018
Türkiye	1,1	3,13	1,74	1,48	1,33
Dünya	16,61	18,35	19,73	21,21	21,27

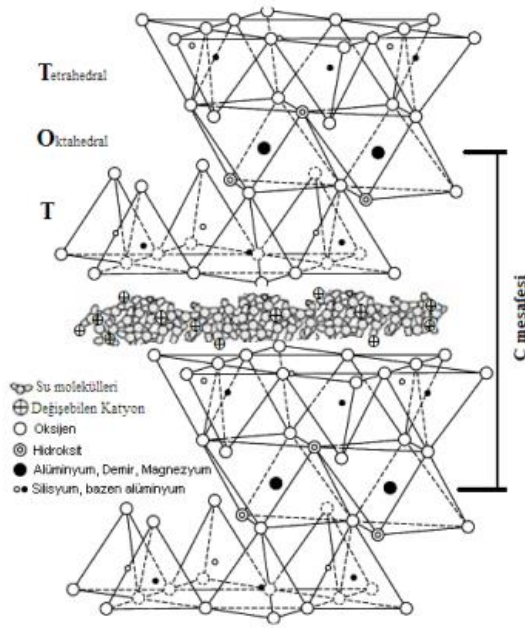
2.6.1. Bentonit Mineralinin Özellikleri

Bentonit kili; beyaz, krem, mavi, yeşil, sarı, kahverengi ve kırmızının tonlarını içerisinde barındıran bir mineraldir ve dış görünüş olarak balmumunu ve sabunu anımsatır. Bentonit, homojen olmayan bir malzemedir. Kil mineralleri, makro taneler, su, hava ve az miktarda diğer minerallerden oluşur. Bentonitin kil mineralleri, başta montmorillonit olmak üzere smektittir.

Bir montmorillonite minerali, yaklaşık $100 \times 100 \times 1 \text{ nm}^3$ boyutunda lamel şeklindedir ve trombositlerin, ara katmanlarıyla birlikte bir yığın oluşturarak grup halinde toplanmıştır. Makro taneler esas olarak kuvars parçacıklarından oluşur. Makro taneciklerin boyutu, çap olarak 5 ila 100 μm arasında değişir (Ichikawa vd., 2004).

Bentonit kili hidrofilik bir kil-mineraldir, çünkü kendine özgü karakteristiğiyle sonuçlanan üç fazlı bir kristal yapı sunar. Bu yapı silikatın istiflenmiş katmanlarında yer alır, bu nedenle kil-mineral yüzeyindeki negatif yükler oksijenin varlığıyla oluşur.

Hidroksiller ise köşelerde bulunur, bu nedenle, istiflenmiş silikat katmanları inorganik katyonların varlığıyla Van der Waals kuvvetleri tarafından stabilize edildiğinden, moleküller arası hidrojen bağları yoluyla da hidrofilik ortamla bağlar kurabilir. Bu durumda kil, ortam içinde agrega ve interkalasyon halinde dağılır, dolayısıyla bariyer özelliğini üniform olarak yerine getiremez (Monteiro vd., 2018).



Şekil 2.2. Bentonit mineralinin atomik yapısı (Kılınç vd., 2022)

2.6.2. Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları

Bentonitin endüstride kullanımının başlıca sebebi sudaki şişme etkisinden kaynaklanmaktadır ancak şişme özelliği, 600°C'den sonra kaybolmaktadır. Su ve bentonit kombinasyonları, endüstride birçok alanda kullanılabilir çünkü su-kil oranı değiştikçe karışımların fiziksel özellikleri de değişir. Kilin şişme kapasitesi en önemli kriterdir ve büyük ölçüde değişim iyonlarının tipleri tarafından kontrol edilir. Sodyum bentonitler, sulu süspansiyonlarda kalsiyum bentonitlerden daha fazla genleşir veya şişer (Clem ve Doehler, 1961).

Bentonit kili, yüksek ısı direnci ve yüksek soğurma kapasitesi gibi spesifik özelliklerinden dolayı önemli ve yaygın olarak kullanılan bir endüstriyel malzeme haline gelmiştir. Bentonit kilinin en önemli endüstriyel uygulamaları şunlardır:

- Mühendislik güvenlik bariyerleri için bir sorbent ve su yalıtım malzemesi olarak radyoaktif atıkların bertaraf edilmesi,
- Metalurjide, demir cevheri konsantreleri için bir bağlayıcı olarak kullanılması,
- Sondaj çamuru üretiminde petrol ve gaz sondajı, (bentonit, delme aletlerini yağlamak ve soğutmak ve kesikleri çıkarmak için sondaj sıvılarında kullanılır)
- Metal dökümünde, demir-çelik dökümhanelerinde, (kum-kil kalıplarında bağlayıcı olarak)
- İnşaat mühendisliğinde, “bulamaç duvar” teknolojisinde (çimento harçlarına katkı maddesi olarak)
- İlaç ve kozmetik endüstrisinde, (bazı antibiyotiklerin kararlılığının artırılmasında, saflaştırmada)
- Su arıtımında, (dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle)

Toplamda, bentonit killeri ve bunlara dayalı malzemeler için tarım, kauçuk, polimer ve kağıt endüstrileri, tıp vb. alanlarda 200'den fazla uygulama alanı mevcuttur (Belousov ve Krupskaya, 2019).

2.7. İleri Oksidasyon Prosesleri

Kimyasal prosesler arasında, farklı suların ve atık suların organik yükünü veya toksisitesini azaltmak için ileri oksidasyon prosesi (AOP) kullanılmıştır. AOP'ler, yüksek elektrokimyasal oksidan potansiyeline sahip hidroksil serbest radikallerinin üretilmesine dayanır. Hidroksil radikallerinin oluşumu, H_2O_2 veya O_3 gibi klasik oksidanların UV radyasyonu veya bir katalizör ile kombinasyon oluşturmasıyla gerçekleşir. Oluşan radikaller, organik maddelerle reaksiyona girerek onları kademeli olarak parçalamaktadır.

Hidroksil radikalleri; ozon/UV, hidrojen peroksit/UV, fenton oksidasyonu, foto-fenton veya titanyum dioksit/hidrojen peroksit/güneş radyasyonu gibi çeşitli reaksiyonlarla elde edilmektedir. İleri oksidasyon sistemlerinin en önemli avantajı, organik bileşikler etkili bir şekilde yok etmeleri ve onları karbondioksit ile suya dönüştürmeleridir (Martinez vd., 2003).

Son yıllarda atıksuların analizi yapıldığında içerisinde farmasötikler, tüketici ürünleri ve endüstriyel kimyasallar gibi eser miktarda organik kimyasallar tespit edilmiştir. Geleneksel fiziksel ve biyolojik atık su arıtımı bu maddeleri yalnızca kısmen giderebildiğinden, gelişmiş oksidasyon işlemlerine (AOP) başvurulmuştur. AOP'ler, organik bileşiklerin oksidasyonu için güçlü oksidanların yerinde üretilmesine dayanmaktadır. Bu, mevcut AOP'lerin çoğunluğunu oluşturan OH radikallerine dayalı işlemleri ve ayrıca sülfat veya klor radikallerini destekleyen diğer oksitleyici türlere dayalı işlemleri içerir (Miklos vd., 2018).

Çizelge 2.5. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Rice ve Taylor, 1986)

Oksidan	E° (Volt)
Hidroksil radikali	2,80
Ozon (O ₃)	2,08
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,78
Hipoklorik asit (HClO)	1,49
Klor(Cl ₂)	1,36
Flor	3,06
Atomik oksijen (O)	2,42
Klor dioksit (ClO ₂)	1,27
Oksijen (O ₂)	1,23

Hidroksil radikalinin üretim sürecine göre ileri oksidasyon sistemleri, homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

Homojen ileri oksidasyon prosesleri; hidroksil radikal üretimine göre fotokimyasal olmayan prosesleri ve fotokimyasal proseslerin çoğunluğunu içerirler. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri ise bazı fotokimyasal prosesleri içermektedir.

2.7.1. Homojen İleri Oksidasyon Sistemleri

Fenton oksidasyonu, 1894'te Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedildi, burada hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ferrik iyonlar kullanarak tartarik asidi okside edebildi. İki fenton reaktifinin kombinasyonu, organik kirleticileri oksitleme yeteneğine sahip hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretmektedir. (Alomar vd., 2022).



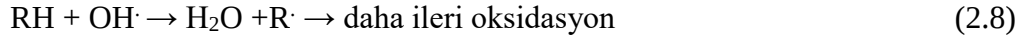
Demir iyonu, H_2O_2 'nin ayrışmasını başlatır, kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır.



Hidroksil radikalleri organikleri okside ederek reaktif olan organik radikaller üretmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).



Reaksiyon ile üretilen radikaller, Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya aşağıda bulunan denklemlere göre dimerize edilebilirler (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).



Fenton prosesi, dört adımda gerçekleşmektedir. Bu aşamalar; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir. Temelinde fenton oksidasyonu, hidroksil radikalının ($\cdot OH$) oluşumuyla başlamaktadır. Bu işlem, asidik ortamda gerçekleşmektedir ve fenton oksidasyonu için optimum pH aralığı yaklaşık 2,8–3,0'dır. Fe^{3+}/Fe^{2+} redoks çiftinin katalitik davranışı, fenton reaksiyonunu sürdürmektedir (Jain vd., 2018).

Foto-Fenton prosesi, UV ışınlarıyla üretilen ferröz demirin hidrojen peroksit tarafından oksidasyonu işlemidir. Nötr çevre pH aralığındaki yüzey sularında bulunan inatçı organik bileşiklerin, biyolojik ve kimyasal bozunması için gerekli olan reaktif oksidanlar üretmektedir (Andrew vd., 2009).

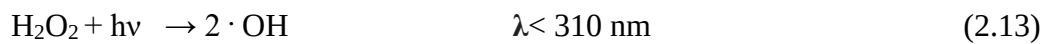
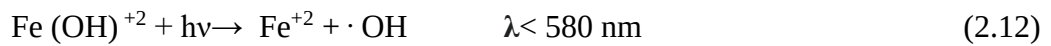


Foto-Fenton prosesinin reaksiyon hızı, daha fazla hidroksil radikali üretiminden dolayı fenton prosesine kıyasla daha fazladır. Demir kullanımının azalmasına bağlı olarak ise reaksiyon sonucunda çamur miktarı da doğru orantıyla azalmaktadır (Andrew vd., 2009).

Elektro-Fenton prosesinde, katoda oksijen veya hava beslemesi yapılarak H_2O_2 'nin elektro üretimi yapılır ve demir iyonlarının ilave edilmesiyle de oksidasyon gerçekleştirilir (Brillas vd., 2009).



Elektro-Fenton prosesi kimyasal Fenton prosesi le karşılaştırıldığında avantajları; H_2O_2 'nin taşınması, depolanması ve işlenmesiyle ilgili riskleri ortadan kaldıran yerinde üretimi, mekanistik çalışmalara izin vermek için bozunma kinetiğini kontrol etme ihtimali, aynı zamanda çamur üretimini en aza indiren katotta sürekli Fe^{2+} rejenerasyonundan dolayı organik kirleticilerin daha yüksek bozunma hızı ve daha düşük maliyette olmasıdır (Brillas vd., 2009).

Sono fenton prosesi, fenton ve ultrases yönteminin eşzamanlı kullanımıdır. Ultrases, insanların işitme duyusunun en tepe noktasından (yaklaşık 20 kHz) daha yüksek bir frekansa sahip bir ses dalgasıdır. Ultrases dalgasının kullanılması, genişleme ve sıkıştırma döngülerini ortaya çıkarmaktadır. Genleşme döngüsü, sıvıdaki basıncın azalmasına neden olur ve ultrases basıncının genliği fazlaysa, buhar ve/veya gazla kaplı kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlaması süreci olan akustik kavitasyonu oluşturabilir. Bu durum oluştuğunda, organik bileşikler doğrudan pirolitik bölünme ile ayrıştırılır. Diğer taraftan, piroliz ile oluşan hidroksil radikalleri de organiklerin parçalanmasında büyük rol oynamaktadır. Hidroksil radikalleri, aşağıda verilen denklemlerde görüldüğü üzere su pirolizi ile üretilir. Ardından radikaller bir gaz kabarcığında ve/veya yığın çözeltide çeşitli kimyasal reaksiyonlar oluşturabilmektedir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014).



Yığın çözeltideki hidroksil radikal derişimini artırmak için Fenton ve sonoliz yöntemleri birleştirilerek kullanılabilir. Bu birleşimde, ultras ve fenton prosesinin avantajlarını kullanarak organik kirleticilerin daha iyi bozunması amaçlanmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Sonoliz ve fenton yöntemleri birlikte kullanıldığı zaman birbirlerinin mekanizmasına yardımcı olabilecekleri/karşı koyabilecekleri birkaç yol vardır. İki AOP'nin etkileşebileceği bariz bir mekanizma, •OH radikallerinin oluşumu ve kullanımıdır. Bu radikaller, balonun çökme noktasında oluşur ve bağımsız olarak renk giderimi sağlayabilirler. Proseste gerçekleştirilen herhangi bir mekanik çalkalama, radikal-kirletici etkileşim olasılığını artırabilir ve bu da bozunmanın ve renk gidermenin artmasına neden olur. Ultras ve kavitasyon ayrıca, kavitasyon baloncukları ve mikro akış nedeniyle mikro türbülans (ultras sırasında oluşan sıvı elementlerin salınım hızı) gibi farklı mekanizmalarla mikro karışma neden olur. Bu mikro karışım, radikal ve kirletici moleküllerin etkileşim olasılığını artırabilir. Kavitasyon kabarcıkları veya Fenton reaksiyonları tarafından üretilen •OH radikalleri, H_2O_2 'nin süpürücü etkisi nedeniyle moleküler türlere dönüştürülebileceğinden, ortamdaki fazla H_2O_2 derişiminin bozunma ve renk giderme üzerinde olumsuz etkiye sahip olabileceğinden derişim miktarına özen gösterilmelidir (Chakma ve Moholkar, 2013).

2.7.2. Heterojen İleri Oksidasyon Sistemleri

Heterojen kimyasal oksidasyon sistemleri doğada her alanda bulunur ve buna bağlı olan enerji dönüşümü, çevresel iyileştirme ve kataliz ile bağlantılı çeşitli kimyasal reaksiyon sistemlerinde aktif rol oynar (Zhang vd., 2023). Heterojen ileri oksidasyon sistemlerini homojen ileri oksidasyon sistemlerinden ayıran en önemli özelliği, demir çamurunun oluşmaması ve katalizörün arıtılan akıştan kolayca ayrılmasıdır. Bu sistemin, biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticiler içeren endüstriyel atık suların arıtımında etkili olduğu kanıtlanmıştır. Atık su arıtımı için Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi çeşitli heterojen fenton benzeri katalizörler kullanılmıştır (Ali vd., 2013).

Heterojen fenton prosesinde katalizör, yüzey demir ve demir iyonları içerir. Bu iyonlar, hidroksil radikalın üretimini sağlamaktadır. Kullanılan heterojen fenton katalizörlerinin birçoğu gözenekli malzemelerden oluşur. Gözenekli yapıları nedeniyle, kirleticiler katalizörün yüzeyinde adsorbe edilir ve kirleticilerin bu sorpsiyonu, heterojen fenton süreçlerinde kirleticinin bozunma yüzdesini artırır (Nidheesh, 2015).



Katalizörün geri dönüştürülmesi, homojen fenton işlemlerine göre heterojen fenton işlemlerinin bir başka avantajıdır. İncelenen katalizörlerin çoğu, birçok kez kullanıldıktan sonra bile daha kararlıdır. Homojen fenton işleminin ana dezavantajı dar pH aralığıdır. Yapılan araştırmaların sonuçları göz önüne alındığında heterojen katalizörlerin çoğunun geniş bir pH değeri aralığında verimli olduğu görülmektedir (Nidheesh, 2015).

Organik kirleticilerin fenton oksidasyonu yoluyla bozunması için çeşitli türlerde heterojen katalizörler kullanılır. Ferrihidrit, hematit, götit, lepidokrosit, manyetit, pirit gibi farklı demir oksitler, çeşitli organik kirleticilerin azaltılması için etkili fenton katalizörleri olarak kullanılmıştır. Kil ve laterit içeren toprak, pirit külü, yüksek fırın tozu, elektrik ark ocağı tozu gibi demir içeren endüstriyel atıklar da fenton reaksiyonunda demir kaynağı olarak kullanılır (Nidheesh, 2015).

Fotokatalitik oksidasyon prosesi, heterojen fenton prosesinin bir ışık kaynağı etkisi ile gerçekleşmesi işlemidir. Bu sistemde katalizör olarak ise yarı iletken olan metal oksitler kullanılmaktadır. Yüksek verimli bir fotokatalitik sistem için en önemli ve başlıca unsurlar; katalizör, ışık kaynağı ve reaktör konfigürasyonudur (Thiruvengkatachari vd., 2008).

2.8. İleri Oksidasyon Proseslerinin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajlar;

- Numunenin filtrelenmesi çok gerekli değildir böylece tüm damıtma atık sularını arıtılır.
- Organik bileşiklerin su, karbon dioksit ve tuzlar gibi çok az veya hiç çamur üretimi olmayan daha basit kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi önemlidir ve bu sistem sayesinde başka bir arıtma aşamasına olan ihtiyaç ortadan kalkmaktadır (Shah, 2021).
- Kullanımı kolay ve düşük maliyetli kimyasallarla çalışılması
- Geniş pH aralığında çalışılabilir olması
- Katalizörlerin geri kazanımının kolay olması
- Düşük enerji gereksinimiyle yüksek verim elde edilebilmesi
- Bekleme süresinin az olması
- Mevcut tesislerde kolay uygulamaya izin veren basit sistemler olması (Oturan ve Aaron, 2014).

Dezavantajlar;

- İleri oksidasyon sistemleri özellikle fenton oksidasyonu, çoğu zaman asidik ortam koşullarında gerçekleştirilir ve bu durum yüksek miktarlarda asit ve baz kullanımına neden olur.
- Bu sistemlerde hidrojen peroksit kullanımı, insan sağlığı için zararlı olabilmektedir (Shah, 2021).
- H_2O_2 'nin depolanması ve taşınması sırasında yüksek maliyet ve risk durumları oluşmaktadır.
- Arıtım sürecinin sonunda uzaklaştırılması gereken demir çamurunun birikmesi (Oturan ve Aaron, 2014).

2.9. İleri Oksidasyon Proseslerine Etki Eden Faktörler

2.9.1. pH etkisi

pH parametresi, ileri oksidasyon sistemlerinde en önemli kriterlerden biridir. Arıtım sistemleri için optimum pH aralığı 2-3'tür. Fenton proseslerinde yapılan araştırmaların sonuçları göz önüne alındığında, pH 3 değerinin en uygun olduğu görülmüştür. Proseste pH değeri düşük aralıkta seyrettiği zaman demir iyonları, daha düşük bir hızla hidroksil radikallerini üretirler. $pH > 5$ olduğu durumlarda ise demir iyonları kararlı değildir ve serbest radikal oluşumu azalmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003).

pH değeri 7-8 aralığındayken, oksidasyon sürecinde pıhtılaşma meydana gelebilir. Bunun gibi yüksek pH değerlerinde fenton prosesindeki kirletici giderimi, pıhtılaşmaya göre daha yüksek olduğu için düzenli depolama sızıntı suyu arıtma işleminde fenton reaksiyonuna bir tür "geliştirilmiş pıhtılaşma" denilebilir (Arnold vd., 1995).

2.9.2. Demir iyonu derişiminin etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde, demir iyonu derişimi arttıkça bozunma hızı da artmaktadır, buna bağlı olarak verim de artış gösterir. Demir iyonu derişiminin olması gerekenden fazla miktarda bulunması ise çamur oluşumuna neden olabilir. Fenton prosesinin yan ürünü olan çamur üretimini en aza indirmek için heterojen katalizörler ve demir içeren çamurun yeniden kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Xu vd., 2020).

2.9.3. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi

Fenton etkili bir ileri oksidasyon prosesidir ve bu sistemde hidroksil radikali (OH), sulu demir iyonları ile hidrojen peroksit (H_2O_2) arasında gerçekleşen reaksiyondan üretilirken atık sudaki refrakter ve toksik organik kirleticileri de yok eder. Oksidasyon amacıyla fenton reaktifinin kullanılması, demirin fazla olmasında dolayı atık su arıtımı için iyi bir seçenektir ve hidrojen peroksitin işlenmesi de kolay ve çevre açısından güvenlidir (Ghime ve Ghosh, 2020).

Hidrojen peroksit derişiminin yükselmesiyle, kirleticinin parçalanma hızı da artmaktadır ve buna bağılı olarak verim de artış gösterir. Hidrojen peroksit derişiminin gerekenden çok fazla olması durumunda ise hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Diğer yandan hidrojen peroksit derişiminin fazla olması, KOİ'nin artmasına da yol açmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014).

2.9.4. Sıcaklığın etkisi

Yapılan bir çalışmada 30 °C sıcaklık optimum değer olarak seçilmiştir (Lin ve Lo, 1997). İleri oksidasyon prosesleri uygulanırken kullanılan optimum sıcaklığın 20 °C ve 40 °C aralığında olması gerektiği yapılan çalışmalar sonucunda bildirilmiştir. Çalışmalar sırasında sıcaklık 10°C'den 40°C'ye çıkarılsa dahi bozunma veriminin etkilenmediğini görülmüştür. Ekzotermik yapı nedeniyle reaksiyon sıcaklığının 40°C'nin üzerine çıkması ön görüldüyse, proste soğutma yapılması gerekmektedir. Ortam sıcaklığı, 40°C'nin üzerine çıktığı takdirde hidrojen peroksitin su ve oksijene ayrışmasının hızlanması nedeniyle hidrojen peroksitin verimli kullanımı azalmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014).

2.9.5. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi, kullanılan atıksu içerisindeki kirlilik yüküne göre her prosede farklılık gösterebilir ancak ileri oksidasyon prosesleri, diğer yöntemlere göre kısa zamanda yüksek verim elde edilebilen proseslerdir. Çoğu zaman reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında yeterli verim elde edilirken, yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi uzun süre beklenmektedir (Yılmaz, 2008).

2.9.6. Başlangıç derişimi etkisi

Yapılan çalışmalarda, ileri oksidasyon sistemleri kullanılarak tetrasiklin etken maddeli atıksuyun, farklı başlangıç derişimlerinde tetrasiklinin bozunması incelenmiştir. Çoğunlukla başlangıç tetrasiklin derişiminin artmasıyla, bozunma hızının düştüğü görülmektedir (Hou vd., 2012).

2.10. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, yüzeyde veya iki faz arasındaki arayüzde belirli bir bileşenin derişimindeki artıştır. Katı yüzeye yapışan bileşik, kirleticidir ve buna adsorbat denir. Kirleticinin yapıştığı katı yüzey ise adsorban olarak bilinir. Belirli bir sıcaklıkta, adsorplanan kirleticinin denge miktarları ile su arasındaki etkileşime adsorpsiyon izotermi denir ve en bilinenleri; Langmuir ve Freundlich izotermeleridir (Ali ve Gupta, 2007). Adsorpsiyon bölgelerine bağlanma, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır (Dabrowski, 2001).

2.10.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, zayıf bir katı-gaz etkileşimi ile meydana gelir. Spesifik olmayan, nispeten zayıf Van der Waals bağlarından ve genellikle 80 kJ/mol'ü aşmayan adsorpsiyon enerjisinden kaynaklanan fiziksel bir çekimdir. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş moleküller, adsorbanın yüzeyi boyunca yayılabilir ve tipik olarak yüzey üzerinde belirli bir konumda sabit değildir. Zayıf bağlarla etkileşiminden dolayı fiziksel adsorpsiyon, kolayca tersine çevrilir (Webb, 2003).

2.10.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, gaz formunda adsorbat ile katı olan adsorban arasında bulunan kimyasal bağ ile oluşan etkileşimdir. Moleküller, kimyasal olarak adsorbe edilmiştir ve bundan dolayı öz kimliklerini yitirirler. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe edilen bileşiklerin desorbe edilmesi için harcanan enerji, fiziksel adsorpsiyonda kullanılanı çok daha fazladır. Kimyasal adsorpsiyonda tek katman oluşurken, fiziksel adsorpsiyon birden fazla katmandan oluşabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta gerçekleşebilirken, kimyasal adsorpsiyon için bu durum geçerli değildir (Schnelle ve Brown, 2001).

2.11. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Yapılan alışmalar incelendiğinde farmasötik bileşiklerden su ve atık su arıtımı için kullanılan adsorpsiyon prosesleri; verimli, kolay uygulanabilir ve geliştirilebilir bir arıtma tekniği olarak kabul edilmiştir. Bu teknik için; temas süresi, adsorban dozu, farmasötik derişim, pH ve sıcaklık gibi prosesi temelinden etkileyen bazı parametreler incelenmiştir. (Khadir vd., 2020)

• pH etkisi

pH, adsorbanın yüzeydeki bağlantı alanlarını ve farmasötik bileşiğin iyonlaşma derecesini doğrudan etkilediğinden, adsorpsiyon proseslerinde önemli bir parametredir. Proseslerde ortamın asidik veya bazikliği adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Yapılan araştırmalara göre hidroksil radikalleri adsorbe olduğundan her çözelti için farklı pH değerleri kullanılmıştır (Asiri, 2020).

• Sıcaklık etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon prosesinin temelini, adsorbat/adsorbent etkileşimini, farmasötik hareketini, adsorpsiyon hızını ve adsorpsiyon enerjisini etkileyen önemli bir parametredir. Adsorpsiyon süreci, endotermik ve ekzotermik olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentezlenen ürünün adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklık artışıyla doğru orantıda artıyorsa endotermik bir reaksiyondur. Sıcaklığın düşmesiyle adsorpsiyonn kapasitesinde artış gözleniyorsa, tepkime ekzotermiktir (Khadir vd., 2020).

- **Başlangıç derişimi ve temas süresi etkisi**

Giderim verimi, kirletici derişimi ve adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresine bağlıdır. İlaç derişimi yani başlangıç derişimi arttıkça giderim verimi artmaktadır ancak adsorbent tamamen kirletici ile kaplanırsa giderim veriminde biraz da olsa azalış görülebilmektedir. Sonuç olarak farmasötik içerikli atıksuların arıtımı sırasında temas süresi arttıkça verim de doğru orantıyla artmaktadır. Dengeye ulaşıldığında ise adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı eşitlenmiş olur ve tepkime tamamlanır (Khadir vd., 2020 ; Ahmed, 2017).

- **Adsorban Dozajının Etkisi**

Adsorban dozajı, farmasötik içerikli atıksuların arıtımında rol oynayan adsorbanların adsorbe edebilme kapasitelerini etkileyen önemli bir parametredir. Farmasötik ilaçların sulardan giderilebilmesi için adsorban dozajının artması verimin de artmasını sağlar. Bu orantının sebebi ise adsorban dozajının artmasıyla sorpsiyon bölgelerinin de artmasından kaynaklanmaktadır (Khadir vd., 2020 ; Wong vd., 2018).

3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İleri oksidasyon prosesleri ve adsorpsiyon ile ilgili, özellikle farmasötik içerikli atıksuların arıtımı üzerine yapılan çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

Wang ve Huang (2017), tetrasiklin etken maddeli atıksuyu arıtmak için sono fenton, ultrases ve ozonlama proseslerini kullanmış ve çeşitli operasyonel parametrelerin(pH, sıcaklık, ultrasonik watt, havalandırma türü ve akış hızları) tetrasiklin bozunması ve toksisite değişimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara göre, asidik koşullarda (yani, pH 3-6) tetrasiklin degradasyonundaki farklılıkların önemsiz olduğu, ancak pH 7'den sonra bu farklılıkların azaldığı görülmüştür. Reaksiyon çözeltisine anyonların eklenmesi, tetrasiklinin arıtılmasını ve mineralizasyonunu sırasıyla %90'dan %31.5'e ve %30'dan %7.7'ye düşürmüştür. Ayrıca, ozonlama, tetrasiklin arıtımında verimin artmasını sağlamıştır. Deney sonucunda optimum reaksiyon koşulları, neredeyse %100 tetrasiklinin arıtımını ve %34 mineralizasyon ile pH 3, 0.2 L O₃/dk ve 25°C olarak bulunmuştur. Tetrasiklin toksisitesi, hücre canlılığının orijinal tetrasiklin çözeltisinin %50'sinden azından %89'a ve %70'e yükseldiği mineralizasyon nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır.

Malakootian ve Asadzadeh (2020), tetrasiklin antibiyotiğinin arıtılması için sono fenton benzeri oksidasyon ile manyetik nanopartikülleri (Fe₃O₄) kullanmışlardır. X ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi tekniklerini kullanarak katalizörü karakterize etmeye çalışmışlardır. Fe₃O₄ derişimi, başlangıç derişiminin pH'ı ve H₂O₂ derişimi, başlangıç antibiyotik derişimi ve ultrasonik güç gibi deneysel parametreler değerlendirilmiştir. Tetrasiklinin antibiyotiğinin maksimum giderimi için; pH = 3, hidrojen peroksit derişimi = 5 mM, katalizör dozajı = 500 mg / L, ultrasonik güç = 500 watt ve reaksiyon süresi = 120 dakika optimum koşullar olarak belirlendi. Sonuçlar, TC ve TOC giderim verimlerinin % 88.36 ve % 32.3 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmanın sonuçları göz önüne alındığında ultrases / Fe₃O₄ / H₂O₂ oksidasyon süreçlerinin, tetrasiklin antibiyotiklerinin sulu çözeltiilerden ve hastane atık sularından uzaklaştırılmasında başarılı yöntemler olduğu görülmüştür.

Carvalho vd. (2022), antibiyotiklerin bakteriyel direnç göstermesinden dolayı farmasötik atıksuyun arıtımı üzerine çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada, β -laktam antibiyotik Ampisilin'in giderimi için fenton prosesi ve granüler aktif karbon ile adsorpsiyonun kombine prosesini kullanmışlardır. Reaksiyon süresi (10–210 dakika) ve aktif karbon dozu ($5\text{--}50\text{ g L}^{-1}$) olacak şekilde adsorpsiyon parametreleri ile adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Hem Fenton reaksiyonunda hem de kombine proste, H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonlarının etkisi beş farklı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ kombinasyonu ($300/60\text{ }\mu\text{M}$, $300/80\text{ }\mu\text{M}$, $400/70\text{ }\mu\text{M}$, $500/60\text{ }\mu\text{M}$ ve $500/80\text{ }\mu\text{M}$) kullanılarak değerlendirilmiştir. En iyi adsorpsiyon koşulları, 150 dakikalık reaksiyon süresi ve aktif karbon derişiminin 20 g L^{-1} olmasıyla antibiyotik gideriminin %57'sine ulaşılmıştır. Tüm Fenton deneysel koşulları, 1 dakika içinde antibiyotiğin tamamen bozunmasını sağlamıştır. Kombine süreçte de giderim için benzer sonuçlar verdi ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80\text{ }\mu\text{M}$ 'de daha yüksek bir mineralizasyon (%83) ve aktif karbon rejenerasyonuna (%85) ulaşıldı, bu da H_2O_2 ve Fe^{+2} derişimlerinin etkisini gösterir. Sonuçlar göz önüne alındığında, Fenton reaksiyonu ve aktif karbon adsorpsiyonunun birleşik işleminin yüksek mineralizasyona ulaşan uygun bir arıtma olduğunu göstermiştir.

Dat vd. (2023), atıksulardan parasetamol ilacının giderimi için soya fasulyesinin kalıntılarından ve çamurdan elde ettikleri aktif karbondan kompozit malzemenin fenton katalizörünü sentezlemişlerdir. Kompozit malzemenin özellikleri SEM-EDS, SBET ve XRD analizleri ile değerlendirildi. Parasetamolün ($\text{C}_0 = 500\text{ mg/L}$) %99 oranında giderimi için fenton prosesinin optimum koşulları; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 70\text{ mM}$, pH 2, katalizör dozu = $0,5\text{ g/L}$, reaksiyon süresi = 30 dakika ve sıcaklık= $25\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre karbon bazlı heterojen malzemenin, sudaki parasetamolün gideriminde fenton prosesi için etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Diğer katı atıkların yanı sıra soya fasülyesi tortusunun, döngüsel ekonomiye umut verici bir yaklaşım olarak doğrudan kullanılabileceği görülmüştür.

Guo vd. (2014), amoksisilin antibiyotiğini atıksulardan uzaklaştırmada fenton prosesi, aktif çamur prosesi ve fenton ile aktif çamur proseslerinin kombine sistemlerini kullanmışlardır. Yapılan deneyde, 1 g L⁻¹'deki antibiyotik için fenton işleminin optimum koşulları; 4 mL FeSO₄·7H₂O solüsyonu (20,43 g L⁻¹), 6 mL H₂O₂ solüsyonu (%3) ve 40°C. Optimum koşullar altında, amoksisilin giderim oranı 70 dakikada %80'e ulaşmıştır. Amoksisilin derişimi 350 mg L⁻¹'nin altında olduğunda antibiyotik %69,04 ile %88,79 oranları arasında giderilmiştir. Ancak antibiyotik derişimi 650 mg L⁻¹'e çıkarıldığında aktif çamur prosesi ile arıtım sağlanamadı. Eğer amoksisilin fenton prosesiyle ön işleme alındıysa, daha sonra aynı aktif çamur tarafından tamamen parçalandı bu da kombine sistemin daha verimli olduğunu göstermektedir.

Gürtekin vd. (2022), tetrasiklin antibiyotiğinin fenton prosesi ile giderimini ve parametrelerini incelemişlerdir. Fenton prosesinde başlangıç tetrasiklin derişiminin 100 mg/L olarak kullanıldığı bu çalışmada; optimum değerler pH için 4, Fe²⁺ konsantrasyonu için 30 mg/L, H₂O₂ derişimi için 100 mg/L, reaksiyon süresi için 10 dakika ve sedimentasyon süresi için 90 dakika olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda tetrasiklin bozunması %100, KOİ giderim verimliliği ise %94 oranında bulunmuştur.

Azzouzi vd. (2022), Amoksisilin antibiyotiğinin sulardan uzaklaştırılması çalışmasında, kaolinit kil adsorbentini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada çeşitli operasyonel parametrelerin etkileri; adsorbent dozu (1–3 g.L⁻¹), başlangıç pH'ı (3,0–8,5) ve sıcaklık (23–48 °C) belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği ve antibiyotiğin performansı ile adsorpsiyon mekanizmalarını değerlendirmek için izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, antibiyotik ve kaolinit kili arasındaki dengeye 20. dakikada ulaşıldığını ayrıca 26 mg.g⁻¹'lik maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, pH 5.33 iken elde edildiğini ve çalışılan kirleticinin giderim oranının 20. dakikada arttığı gözlemlenmiştir. Kinetik çalışmaların verilerinde, Amoksisilin'in kaolinit kili üzerindeki adsorpsiyonunun birinci dereceden bir kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Denge verileri ise Freundlich izotermi kullanılarak belirlendi. Sonuçlara göre, kaolinite kilinin adsorpsiyon kapasitesi, onu endüstriyel uygulamalar ve çevrenin korunması için umut verici bir adsorban olarak görülmesini sağlamıştır.

Gopal vd. (2022), Cipro ve Levo antibiyotiklerinin atıksulardan giderilmesinde adsorpsiyon prosesini kullanmışlardır. Adsorban olarak ise karboksimetil selüloz, akrilamid ve demir bazlı çevresel olarak sürdürülebilir bir kil olan polimerik nanokompozit hidrojel boncuklar kullanmışlardır. Adsorbanların kimyasal yapılarını ve yüzey morfolojilerini incelemek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Termo gravimetrik analiz (TGA), X-ışını kırınımı (XRD), şişme ölçümü ve sıfır şarj noktası (pHPZC) kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, çözelti pH'ı 5, ilk antibiyotik konsantrasyonu 10 mg/mL, sıcaklık 35°C, adsorban dozu 1500mg/L ve boncuk ağırlığının 15 g/L optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesi ile kirletici giderimi, Cipro için %92 ve Levo için %93'ün üzerinde sonuçlandı.

Titouhi ve Belgaied (2016), heterojen fenton prosesi ile Ofloksasin antibiyotiğini, hazırladıkları kompozit bir malzemeyi (sodyum aljinat ve sikloheksan dinitrilo tetraasetik asit) kullanarak giderim çalışması yapmışlardır. Hazırladıkları kompozit malzeme mezogözeneklidir ve antibiyotik gideriminde hidrojel boncuk olarak kullanılmıştır. Kesikli reaksiyonda yürütülen çalışmada belirlenen optimum koşullar ile (antibiyotik başlangıç derişimi 10 mg/L, pH değeri 3 ve ortam sıcaklığında, 10 mmol/L H₂O₂ ve 1 g/L kompozit malzeme, reaksiyon süresi 2 saat), %94 Ofloksasin giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, sentezlenen materyalin, küçük miktarlarda hidrojen peroksit varlığında bile antibiyotik giderimi sırasında etkili olduğu da gözlenmiştir.

Sun vd. (2009), dirençli bir antibiyotik olan Siprofloksasin hidroklorürün atıksudan giderimi için foto Fenton oksidasyon prosesini kullanmışlardır. Siprofloksasin hidroklorür içeren atıksuyun arıtılması için; çözeltilerin pH değeri, hidrojen peroksit ve demir iyonu dozajları, reaksiyon sıcaklığı ve klorür iyonunun varlığı, atıksuyun siprofloksasin hidroklorür derişimi ve UV absorbansındaki değişikliklere dayalı parametreleri incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları incelendiğinde, siprofloksasin hidroklorürün, 3.0-5.0 gibi geniş bir pH aralığında foto-Fenton oksidasyon işlemiyle etkili bir şekilde bozunabileceği, optimum hidrojen peroksit ve demir iyonu dozajlarının ise sırasıyla 5.0 ve 0.05 mmol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Başlangıç derişimi = 15 mg L⁻¹, H₂O₂ = 5.0 mmol L⁻¹, Fe²⁺ = 0.05 mmol L⁻¹, pH 4.0 ve 25°C optimum koşullar altında 45 dakikalık reaksiyon süresinde Siprofloksasin hidroklorür tamamen giderilmiştir.

4.MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Yapılan deneysel çalışmada antibiyotik giderimi için atıksu olarak, antibiyotikli sulu çözelti kullanılmıştır. Sulu çözeltinin oluşumunda tetrasiklin grubuna ait olan antibiyotiğin 1 gramı tartılarak saf suyla 1000 ml'ye tamamlanmıştır.

Heterojen fenton ve sono-fenton proseslerinde katalizör olarak, adsorpsiyon prosesinde ise adsorban olarak bentonit kil minerali kullanılmış ve Konya Sanayi Bölgesi'nden temin edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda hazırlanan numunelerin pH ölçümleri ve ayarlanmasında sülfirik asit (H_2SO_4)(Merck) ve sodyum hidroksit ($NaOH$)(Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Heterojen fenton ve sono-fenton proseslerinde ağırlıkça %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2)(Sigma Aldrich) çözeltisi kullanılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmada;

- pH metre (Ohaus Starter 3000)
- Hassas terazi (OhausPionner)
- Çalkalamalı su banyosu (Memmert)
- Spektrofotometre (Hach Lange DR 3900)
- Santrifüj cihazı (Hettich)
- Sono fenton cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihazların fotoğrafları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. pH metre, hassas terazi, çalkalamalı su banyosu



Şekil 4.2. Spektrofotometre, santrifüj cihazı, sono fenton cihazı

4.2. Yöntem

4.2.1. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmanın yürütülmesinde kullanılan yöntemler;

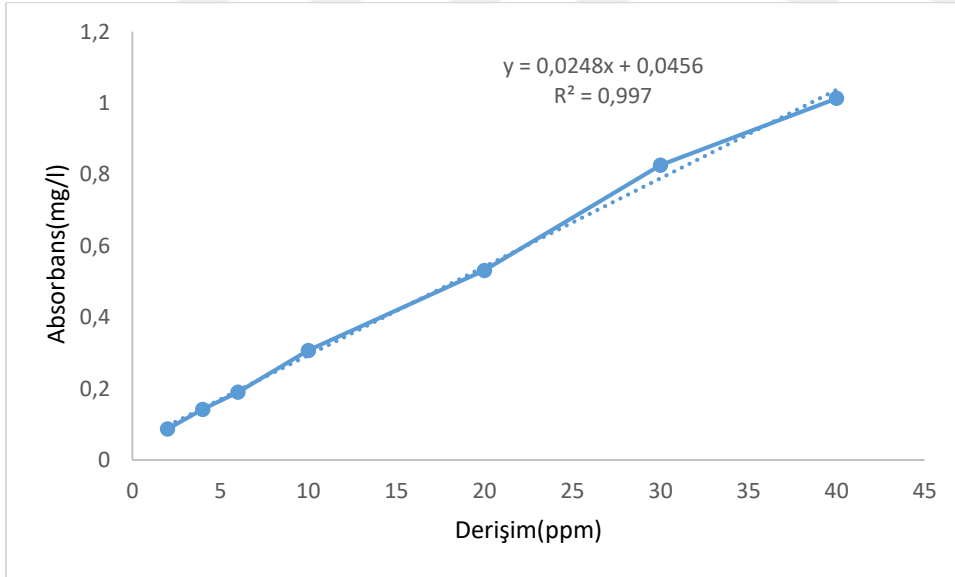
- Renk Analizi
- Sono fenton prosesi (Katalizör / H₂O₂ / US / Atıksu)
- Heterojen fenton prosesi (Katalizör / H₂O₂ / Atıksu)
- Adsorpsiyon yöntemi (Adsorban / Atıksu)

4.2.1.1. Renk Analizi

Maksimum absorbans değerini belirlemek için tetrasiklin grubuna ait olan antibiyotiğin 1 gramı tartıldıktan sonra çözelti 1000 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 2,4,6,10,20,30,40 ppm'lik çözeltiler ayarlanarak UV spektroskopi cihazında okumaları yapıldıktan sonra değerler kaydedildi. Kaydedilen değerler kullanılarak absorbansa karşı derişim grafiği çizildikten sonra kalibrasyon doğrusu elde edildi.

Çizelge 4.1. Kalibrasyon doğrusu için derişime karşılık gelen absorbans değerleri

Derişim(ppm)	Absorbans
2	0,087
4	0,142
6	0,19
10	0,307
20	0,531
30	0,826
40	1,013



Şekil 4.3. Tetrasiklin grubuna ait antibiyotikli çözeltinin kalibrasyon doğrusu

Çizilen kalibrasyon doğrusu sonucunda elde edilen $y=0,0248x+0,0456$ denklemi kullanılarak sono fenton prosesi, heterojen fenton prosesi ve adsorbsiyon yöntemi deneyleri sonucunda UV spektroskopisi cihazında okunan değerler ile renk giderim verim hesaplamaları yapıldı.

$$\% \text{Renk Giderimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

(4.1)

C_0 : Başlangıç abs değeri

C_e : İşlem sonrası abs değeri

Renk analizi süreci Hach Lange DR 3900 marka spektrofotometre cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Atıksu çözeltisinin dalga boyunu belirlemek için 320-900 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır. Yapılan dalga boyu taraması sonucunda tetrasiklin grubuna ait antibiyotikli atıksu çözeltisinin maksimum dalga boyunun 357 nm olduğu belirlenmiştir. Sono fenton prosesi, heterojen fenton prosesi ve adsorbsiyon yöntemi deneyleri gerçekleştirilirken renk giderim değerleri 357 nm dalga boyu değeri kullanılarak ölçülmüştür.

4.2.1.2. Sono Fenton Prosesi Deneyleri

Sono fenton prosesi deneyleri yürütülürken, hazırlanan antibiyotikli atıksu çözeltisi belirli oranlarda seyreltilerek behere alındı ve 100 ml'ye tamamlandı. Beherin içinde bulunan 100 ml'lik çözelti daha önceden belirlenen pH değerlerine ayarlandı. Diğer taraftan hidrojen peroksit çözeltisi ve kil numunesinin gramajı da ayarlanarak üç materyal birleştirildi. Ortaya çıkan çözelti zaman kaybı olmadan cam bagetle karıştırılarak sono fenton cihazına yerleştirildi. Sono fenton cihazında belirli sürelerde deneyler gerçekleştirildi. Belirlenen sürenin sonuna geldikten sonra çözeltideki reaksiyonu durdurmak için çözeltinin üzerine 2M NaOH damlatıldı. Çökme işlemini gerçekleştirmek üzere tüplere alınarak santrifüj cihazına konuldu. Santrifüj cihazından alınan numunenin üst kısmındaki berrak kısım alınarak UV spektroskopisi cihazı kullanılarak renk giderim verimi hesaplandı.

4.2.1.3. Heterojen Fenton Prosesi Deneyleri

Heterojen fenton prosesi deneyleri yürütülürken, hazırlanan antibiyotikli atıksu çözeltisi belirlenen oranlarda seyreltilerek behere alındı ve 100 ml'ye tamamlandı. Behere alınan çözeltinin pH ayarlaması sülfirik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak yapıldı. Hidrojen peroksit ve katalizör olarak kullanılacak olan kil mineralinin ayarlamaları da yapılarak üç materyal de birleştirildi ve cam baget ile karıştırıldıktan sonra belirli sıcaklık ve sürede su banyosunda çalkalandı. Numune su banyosundan alındıktan sonra reaksiyonu durdurmak amacıyla içerisine 2M NaOH damlatıldı ve tüplere alınarak çökme sağlanması için santrifüj cihazına yerleştirildi. Santrifüj cihazından alınan numunelerin üst kısmında kalan berrak kısım alınarak UV spektroskopi cihazında okuması yapıldıktan sonra renk giderim verimi hesaplandı.

4.2.1.4. Adsorpsiyon Yöntemi Deneyleri

Adsorpsiyon yöntemi deneyleri yürütülürken, sono fenton prosesi ve heterojen fenton prosesinde toplam hacim 200 ml olduğundan dolayı adsorpsiyon yöntemiyle kıyas yapabilmek adına hesaplamalar, hacim 200 ml olacak şekilde yapıldı. Antibiyotikli atıksu çözeltisi belirli oranlarda 200 ml'ye tamamlanarak pH ayarlamaları yapıldı. Adsorban olarak kullanılan kil minerali de belirli gramajlarda tartıldıktan sonra çözelti ile birleştirilerek belirlenen sıcaklık ve sürelerde su banyosunda çalkalamaya bırakıldı. Su banyosundan alınan çözeltideki reaksiyonu durdurmak amacıyla içerisine 2M NaOH damlatıldı. Çözelti tüplere alınarak santrifüj cihazına yerleştirildi. Santrifüj cihazından alınan numunelerin üst yüzeyinde kalan berrak çözeltinin UV spektroskopi cihazında okuması yapılarak renk giderim verimi hesaplandı.

4.2.2. Bentonit Kilinin Karakterizasyonu

Yapılan deneysel çalışma sürecinde;

- FE/SEM
- XRF
- BET analizleri yapılmıştır.

4.2.2.1. Kil Mineralinin FE/SEM Analizi

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE/SEM) analizi, bentonit kil mineralinin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmek amacıyla Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki Hitachi Regulus 8230 markalı FE-SEM cihazı kullanılarak yaptırılmıştır.

4.2.2.2. Kil Mineralinin XRF Analizi

X-ışını floresans spektrometresi(XRF) analizi, X ışınlarının enerjisiyle bentonit kil mineralinin içeriğindeki elementlerin tayini ve miktarının belirlenmesi amacıyla Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki Panalytical Zetium markalı XRF cihazı kullanılarak yaptırılmıştır.

4.2.2.3. Kil Mineralinin BET Analizi

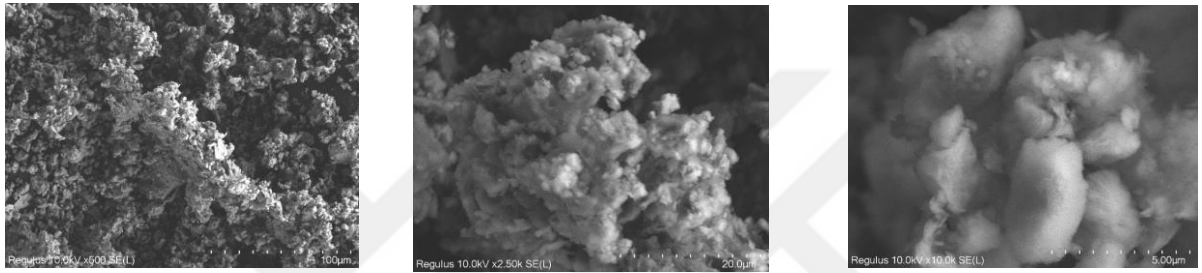
Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yöntemiyle bentonit kil mineralinin yüzey alan analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki Micromeritics marka Gemini VII 2390t model bilgisayar donanımlı cihaz kullanılarak çok noktalı ve gözenek dağılımı seçeneğiyle yaptırılmıştır.

5.BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Bentonit Kilinin Karakterizasyon Bulguları

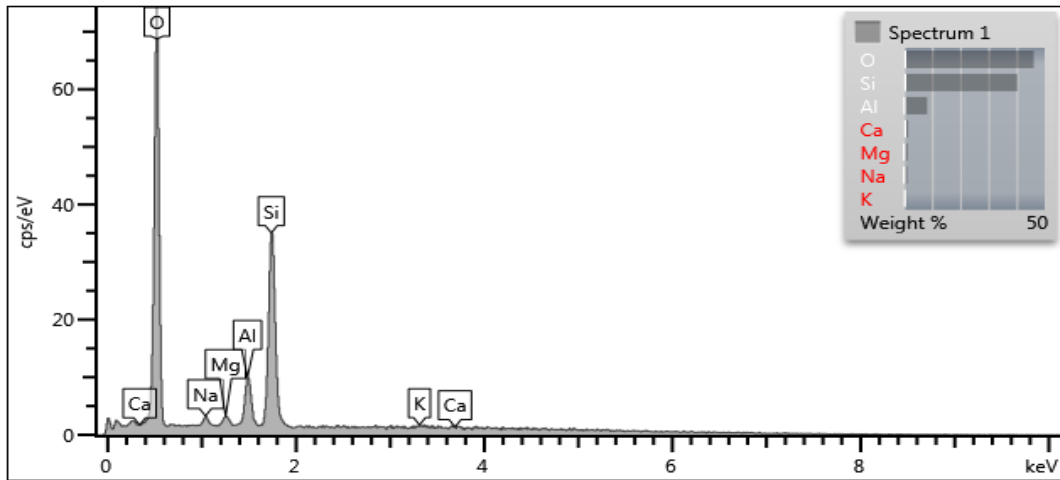
5.1.1. SEM/EDX Sonuçları

Çalışmada kullanılan bentonit kilinin, yapısını belirlemek amacıyla çekilen SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Bentonit kil mineralinin SEM görüntüleri

Bentonit kilinin SEM görüntüleri incelendiğinde, malzemenin mikron boyutunda taneciklerinin bir yığın halinde ve yapraksı bir yapıda olduğu görülsede aynı malzemenin görüntüsünün büyütülmüş hallerine bakıldığında mikro parçacıkların, neredeyse homojen bir yapı halinde aralarında boşluk kalmadan büyük boyutlu ve dumansı bir özellikte olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. Bentonit kilinin EDX spektrumu

Çizelge 5.1. Bentonit kilinin EDX elementel analizi

Element	Mol derişimi(%)	Derişim(%)
O	46.10	0.46
Na	1.26	0.14
Mg	1.42	0.15
Al	8.33	0.24
Si	40.32	0.44
K	1.00	0.40
Ca	1.57	0.45
Toplam	100	

Şekil 5.2 ve çizelge 5.1 sırasıyla EDX spektrumunu ve bentonit kilinin elementel analizinin sonuçlarını göstermektedir.

5.1.2. XRF Sonuçları

Çizelge 5.2. Bentonit kilinin XRF analizi

Kimyasal Bileşen	% Bileşim
NiO	0,008
Fe ₂ O ₃	1,190
TiO ₂	0,125
CuO	0,006
CaO	1,552
ZrO ₂	0,010
SrO	0,012
Na ₂ O	1,194
Al ₂ O ₃	15,261
MgO	2,478
MnO	0,024
SiO ₂	64,598
K ₂ O	0,942
Cl	0,036
P ₂ O ₅	0,016
Kızdırma kaybı	12,550

Bentonit kilinin XRF analiz sonuçları incelendiğinde, bentoniti oluşturan temel bileşenlerin alümina ve silika olduğu görülmektedir. Diğer bileşenlerin oranlarının düşük olmasından dolayı bu bileşenler, safsızlık olarak değerlendirilmiştir.

5.1.3. BET Sonuçları

Çizelge 5.3. Bentonit kilinin BET analizi

Yüzey Alanı(m ² /g)	111,85
Gözenek Boyutu (nm)	10,4685

Yüzey alan analizleri Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yöntemi ile çok noktalı+gözenek analizi olarak yaptırılmıştır.

Yüzey alanının boyutu, gözeneklerin boyutuna bağlıdır. Gözenek boyutu küçüldükçe duvar sayısı artar, buna bağlı olarak da yüzey alanı genişler. Katalizörün gözenek boyutu ise 2nm-50nm aralığında olduğunda mezogözenekliler sınıfına girmektedir. Bentonit kilinin gözenek boyutu da bu aralıktadır. Mezogözenekli malzemeler için reaktanların ve ürünlerin sınırsız difüzyonu söz konusudur ve bu gruba giren katalizörler, gözeneklerinin geniş yapısından dolayı kütle transferlerinde de daha başarılıdırlar (Taguchi ve Schüth, 2005).

5.2. Antibiyotik İçerikli Atıksuyun Deneysel Bulguları

5.2.1. Sono Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları ve Tartışma

Sono fenton yöntemi kullanılarak belirli oranlarda hazırlanan atıksu çözeltisinin;

- pH
- Kil miktarı
- H₂O₂ derişimi
- Reaksiyon süresi
- Başlangıç derişimi parametreleri incelenmiştir.

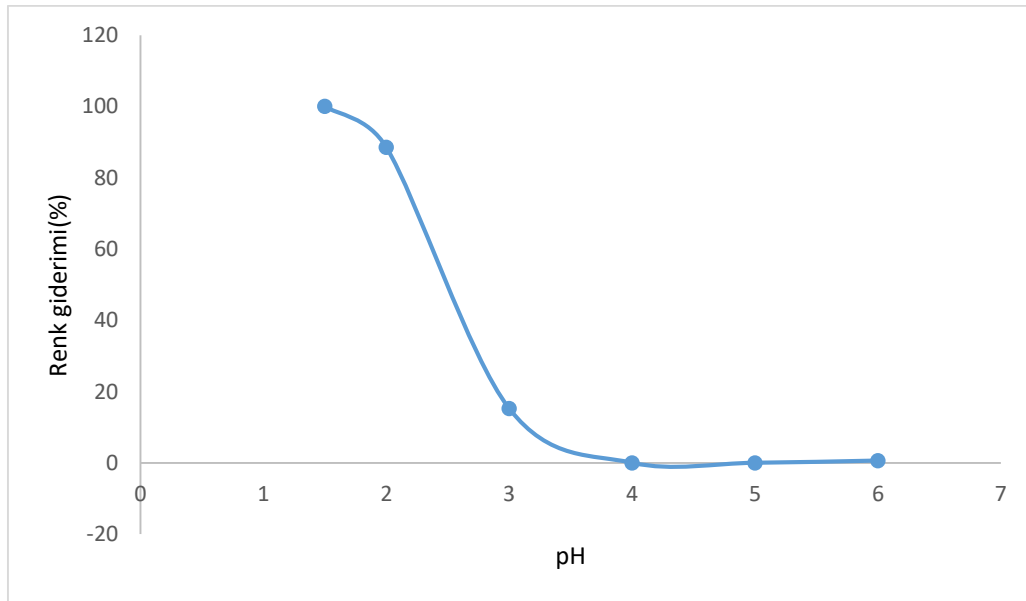
5.2.1.1. pH Etkisi

Sono fenton yönteminde çalışılırken pH'ın etkisini gözlemlemek amacıyla deney başlangıcında hazırlanan antibiyotikli çözelti belirli bir oranda saf su ile seyreltilip 100 ml'ye tamamlanarak behere alındı. Behere alınan çözeltinin pH değerleri 1,5,2,3,4,5,6 olacak şekilde ayarlandı. pH etkisini belirlemek amacıyla yapılan deney, sabit miktarda kil, sabit sıcaklık ve reaksiyon süresinde gerçekleştirildi.

Sono fenton yöntemi kullanılarak gözlemlenen pH etkisinin sonuçları çizelge 5.4'de grafik ise şekil 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen pH değerlerine karşılık renk giderim verimleri

pH	Renk giderimi (%)
1,5	100
2	88,51
3	15,2
4	0
5	0
6	0,62



Şekil 5.3. Antibiyotik içerikli atıksuyun sono fenton yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı pH değerleriyle değişimi

Sono fenton yöntemi kullanılarak yürütölen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğın analizi yapıldığında maksimum renk giderim veriminin pH=1,5’da gözlemlendiğı göröldü ancak diğör parametrelerin etkilerini görebilmek için daha yüksek pH değörinde çalışıldı. Bundan dolayı kil miktarı değışiminin renk giderim verimine etkisi pH=1,5 ve pH=2’ de çalışılarak analiz edildi.

Fenton proseslerinde en yüksek verimin 2,0-3,0 pH aralığında yapılan çalışmalar sonucunda elde edildiğı belirlenmiştir ve bu koşul sono fenton prosesi için de geçerlidir. Fenton prosesinde güçlü bir oksidan olan $\cdot\text{OH}$ radikali, kirleticileri parçalayarak süreci yönetir. Çözelti pH<3 olduğunda sürekli olarak katalitik özelliklere sahip Fe^{2+} üretebilir ve buna bağılı olarak da $\cdot\text{OH}$ radikali de çoğalmaktadır. pH>4 olduğunda ise $\cdot\text{OH}$ radikal üretim hızı azalır ve çamur oluşumuna neden olabilir (Jiang vd., 2022). Malakootian ve Asadzadeh (2020), tetrasiklin antibiyotiğinin arıtılması için sono fenton benzeri oksidasyon yöntemini kullandıklarında en yüksek giderim verimini pH 3 değörindeyken bulmuşlardır.

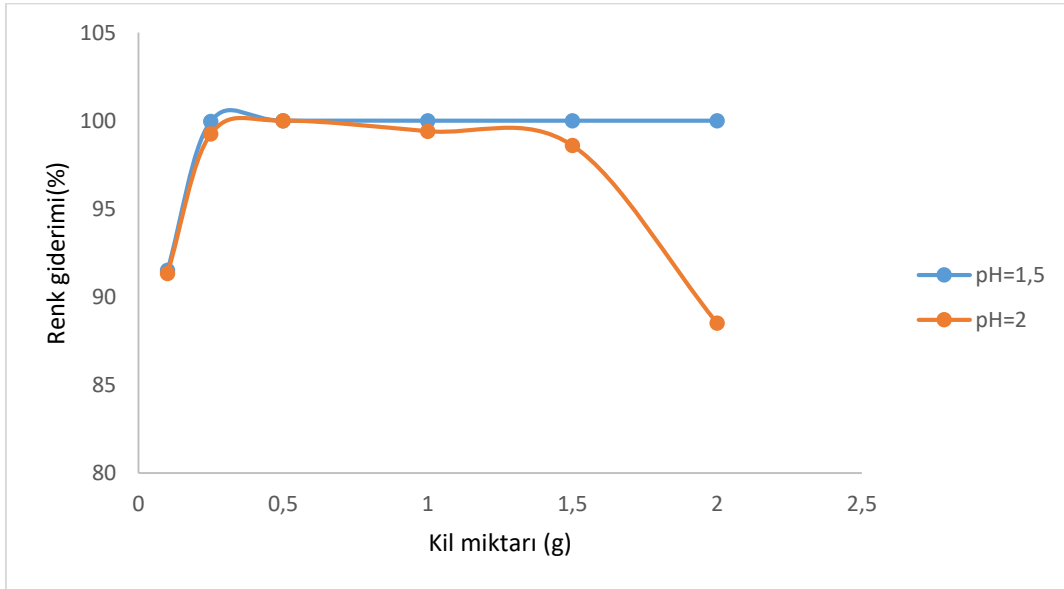
5.2.1.2. Kil Miktarı Etkisi

Sono fenton yönteminde çalışılırken kil miktarının etkisini gözlemlemek için antibiyotikli çözeltinin pH değörleri 1,5 ve 2 olacak şekilde ayarlanarak deney baştan sona iki değör için yapıldı ve sonuçlar karşılaştırılarak optimum pH ve kil değeri belirlendi. Optimum kil miktarını belirlemek amacıyla yapılan deneyde, kil miktarları 0,1-0,25-0,5-1-1,5-2-2,5 gram olacak şekilde tartıldı. Deney süresince sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutuldu.

Sono fenton yöntemi kullanılarak antibiyotik içörikli atıksuyun pH=1,5 ve pH=2 değörlerinde gözlemlenen kil miktarı etkisi sonuçları çizelge 5.5’de grafik ise şekil 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotikli atıksuyun pH=1,5 ve pH=2 değerlerinde değişen kil miktarlarıyla belirlenen renk giderim verimleri

Kil miktarı (g)	Renk giderimi (%) pH=1,5	Renk giderimi (%) pH=2
0,1	91,5	91,33
0,25	99,96	99,24
0,5	100	100
1	100	99,4
1,5	100	98,59
2	100	88,51



Şekil 5.4. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotikli atıksuyun pH=1,5 ve pH=2 değerlerinde değişen kil miktarlarıyla belirlenen renk giderim verimleri

Sono fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında en yüksek renk giderim verimi, 0,5 gram kil kullanıldığında gözlemlendi ancak 0,1 gram kil kullanıldığında da renk gideriminin yüksek olduğu görülmektedir. Hem maliyeti düşürmek için hem de madde israfını engellemek için optimum kil miktarı 0,1 gram olarak seçildi. pH değeri ise 1,5 olduğunda ortamın çok asidik olmasından dolayı diğer parametrelerin sonuçlarını daha net görmek amacıyla optimum nokta olarak pH=2’de çalışıldı.

Yapılan çalışmada ortama eklenen kil, Fe^{+2} iyonunun varlığını da arttırmaktadır. Sono fenton prosesinde ortamdaki Fe^{+2} iyonu ile H_2O_2 reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}$ radikalini oluşturmaktadır. $\cdot\text{OH}$ radikali ortamda bulunan kirleticileri gidererek arıtımı sağladığından Fe^{+2} iyonu varlığının miktarı, yüksek verim alınması için önemlidir. Hadjltaief vd., (2021) güneş ışığı varlığında sono fenton yöntemiyle kaolinit kili kullanarak boya çözeltisini arıtma çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada, diğer parametrelerin yanı sıra 0,25 g kaolinit kili kullanarak yüksek verim elde ettiklerinden dolayı killerin su arıtımında başarıyla kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

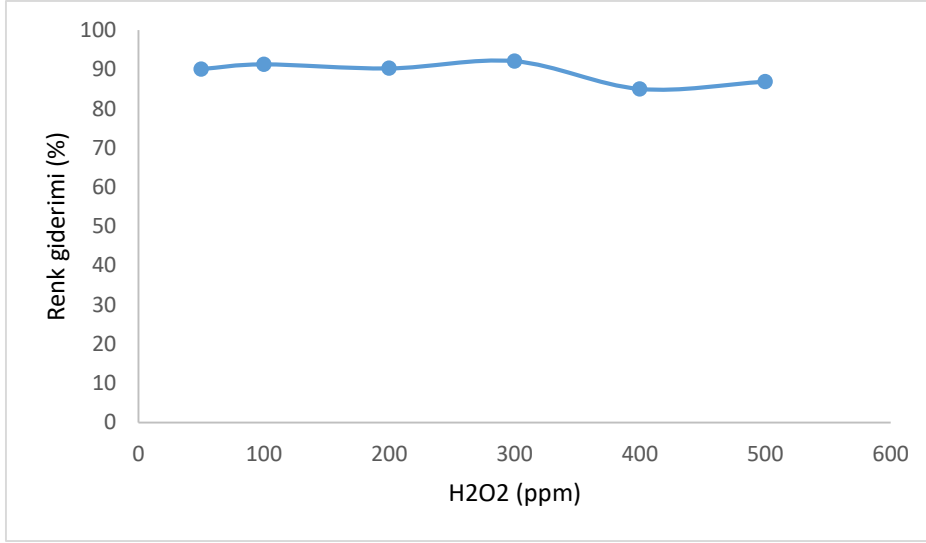
5.2.1.3. H_2O_2 Derişimi Etkisi

Sono fenton yönteminde çalışılırken H_2O_2 derişiminin etkisini gözlemlemek için daha önce çalışılan pH miktarı etkisi deneylerinin sonuçlarına göre pH=2’de çalışılması, kil miktarı etkisi deneylerinin sonuçlarına göre de 0,1 gram kil kullanılması uygun görüldü. Sono fenton deneylerinde H_2O_2 derişimi, oksidasyon verimliliğinin artırılması ve işletim maliyetinin azaltılması adına önemli bir parametredir. Uygun H_2O_2 derişimini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde H_2O_2 çözeltileri hazırlanarak (50-100-200-300-400-500 ppm) sabit sıcaklık ve reaksiyon süresinde deneyler yapıldı.

Sono fenton yöntemi kullanılarak antibiyotik içerikli atıksuyun pH=2 ve kil miktarının da 0,1 gram seçilmesiyle gözlemlenen H_2O_2 miktarı etkisi sonuçları çizelge 5.6’de grafik ise şekil 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyunun değişen H_2O_2 miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi

H2O2 (ppm)	Renk giderimi (%)
50	90,12
100	91,33
200	90,29
300	92,14
400	85,04
500	86,9



Şekil 5.5. Sono fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun renk giderim veriminin farklı H₂O₂ derişimiyle değışimi

Sono fenton yöntemi kullanılarak yürütölen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğın analizi yapıldığında, en yüksek renk giderim verimi 300 ppm’de gözlemlendi. En yüksek renk giderim verimi 300 ppm’de %92,14 olmasına rağmen 50 ppm derişiminde de %90,12 değeriine ulaşmasından dolayı maliyeti düşük tutmak ve madde israfını engellemek adına optimum değeri olarak 50 ppm seçilmiştir.

Sono fenton prosesinde oluşın kavitasyon baloncuklarının çökmesi ile ·OH radikalleri üretilir. Oluşın ·OH radikalleri sıvının ara yüzeyinde veya yığın sıvıda birleşerek H₂O₂’yi oluşturmaktadır. Ortamdaki H₂O₂ dozunun artışıyla organik bileşiklerin de bozunması artabilmektedir. Ortamdaki hidrojen peroksit kullanımının optimum değeriinden fazla olması durumunda ise H₂O₂ ile ·OH radikalleri tepkimeye girerek antibiyotik içerikli atıksuda renk giderim verimini azaltmaktadır (Labrada vd., 2019).



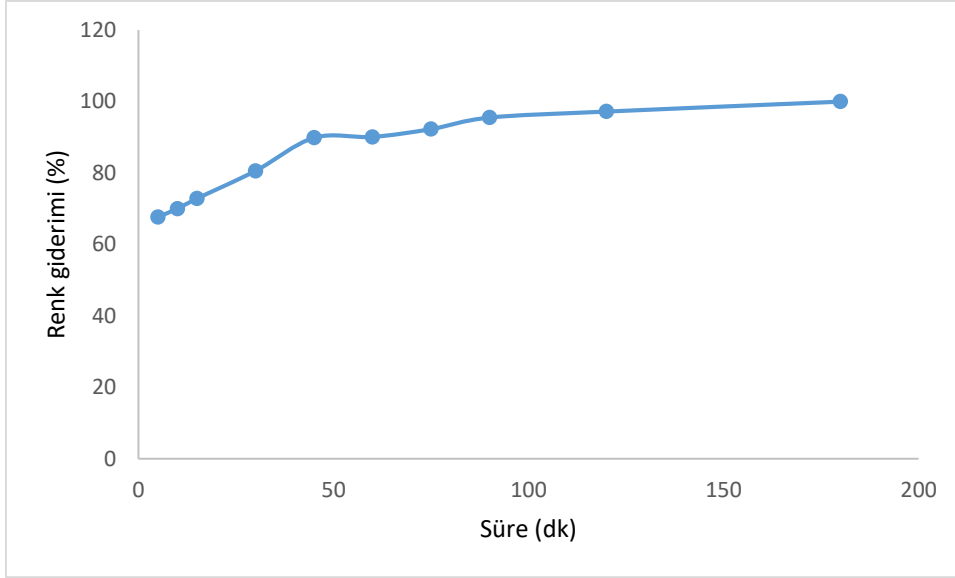
5.2.1.4. Reaksiyon Süresi Etkisi

Sono fenton yöntemi kullanılarak reaksiyon süresi etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, daha önce belirlenen optimum değerler (pH, kil miktarı, H₂O₂ derişimi) kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan numuneler ultrases cihazında, belirlenen sürelerde (5-10-15-30-45-60-75-90-120-180 dk) çalıştırıldı. Bu sürelerin sonunda alınan numunelerin UV spektroskopi cihazında okumaları yapıldıktan sonra renk giderim verimleri hesaplandı.

Sono fenton yöntemi kullanılarak antibiyotik içerikli atıksuyun pH=2 değerine ayarlanıp, kil miktarının da 0,1 gram seçilmesiyle ve üzerine eklenen 50 ppm'lik hidrojen peroksit derişimiyle gözlemlenen reaksiyon süresi etkisinin sonuçları çizelge 5.7'de grafik ise şekil 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.7. Antibiyotik içerikli atıksuyun sono fenton yöntemi kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

Süre (dk)	Renk giderimi (%)
5	67,7
10	70,04
15	72,87
30	80,61
45	89,88
60	90,12
75	92,3
90	95,53
120	97,22
180	100



Şekil 5.6. Antibiyotik içerikli atıksuyun sono fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleriyle değişimi

Sono fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, reaksiyon süresi arttıkça renk giderim veriminin de arttığı gözlemlendi. En yüksek renk giderim verimi de 180. dakikada %100 olarak görülmesine rağmen enerji kaybı yaşanmaması amacıyla optimum nokta olarak 60 dakika olarak seçildi. Bu dakikada renk giderimi %90,12'dir. Grafik incelendiğinde renk giderim veriminin seçilen optimum değer aralıklarında yaklaşık değerlerde ilerlediği gözlemlendi.

Arıtma sistemlerindeki kimyasal reaksiyonlar katı ve sıvı fazlar arasındaki reaksiyon süresine bağlıdır. Reaksiyon süresi, sono fenton prosesinde önemli bir parametredir ve her çalışmada farklı sürelerde çalışmalar yapıp optimum değer belirlenmelidir. Al-Musawi vd. (2019), Sefaleksın antibiyotiğini atıksudan arıtmak için sono fenton prosesini kullanmışlardır ve en yüksek verimi (%90) 60 dakikanın sonunda elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın sonucuna göre, reaksiyon süresinin önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmış ve sono fenton yönteminin farmasötik atıksuların arıtımı için uygun olduğunu bildirmişlerdir.

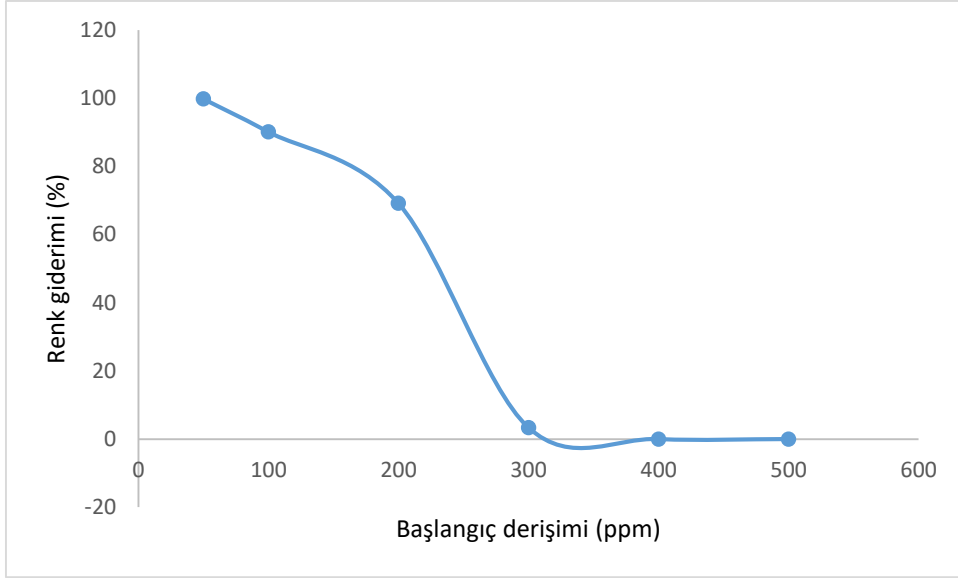
5.2.1.5. Başlangıç Derişimi Etkisi

Sono fenton yöntemi kullanılarak başlangıç derişimi etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, daha önce belirlenen optimum değerler kullanılarak gerçekleştirildi. Başlangıçta 100 ml’lik antibiyotik stok çözeltisinin derişimleri, daha önceden belirlenen derişimlere göre (50-100-200-300-400-500 ppm) ayarlandı. Santrifüj cihazından alınan numunelerin üstte kalan berrak kısımları da renk giderim verimlerinin hesaplanması için UV spektroskopi cihazına yerleştirilip okumaları yapıldıktan sonra renk giderim verimleri hesaplandı.

Sono fenton yöntemi kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan antibiyotik içerikli atıksuyun pH=2 değerine ayarlanıp, kil miktarının da 0,1 gram seçilmesiyle üzerine eklenen 50 ppm’lik hidrojen peroksit derişimiyle 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda hesaplanan renk giderim verimlerinin sonuçları çizelge 5.8’da grafik ise şekil 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Antibiyotik içerikli atıksuyun farklı derişimlerde sono fenton yöntemi kullanılarak hesaplanan renk giderim verimleri

Başlangıç derişimi (ppm)	Renk giderimi (%)
50	99,8
100	90,12
200	69,16
300	3,35
400	0
500	0



Şekil 5.7. Antibiyotik içerikli atıksuyun farklı derişimlerde ayarlanıp sono fenton yöntemi kullanılarak gözlemlenen renk giderim verimlerinin değışimi

Sono fenton yöntemi kullanılarak yürütölen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğın analizi yapıldığında, başlangıç derişimi arttıkça renk giderim veriminin düştüğü gözlemlendi. En yüksek renk giderimi, başlangıç derişimi 50 ppm'deyken %99,8'dir ve optimum nokta olarak seçilmiştir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde kirleticilerin başlangıç derişimi, sono fenton prosesinde başlıca etkili bir parametredir. Grafiğē bakıldığında antibiyotik derişimi arttıkça bozunmanın azaldığı görölüyor. Bunun nedeni, antibiyotik derişimi arttıkça diğer parametreler sabit tutulduğundan antibiyotik moleküllerini parçalamak için yeterli hidroksil radikallerinin üretilmemesidir (Al-Musawi vd., 2019). Wang ve Shih (2015), kimyasal bir tarım ilacı olan Diazinon içerikli atıksuyun arıtımında sono fenton ve sono fenton benzeri bir proses kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonucunda 60 dakikalık reaksiyon süresinde 50 ppm'lik başlangıç derişimiyle sono fenton yönteminde, %95,6 oranında giderim verimi elde etmişlerdir.

5.2.2. Heterojen Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları ve Tartışma

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak belirli oranlarda hazırlanan atıksu çözeltisinin;

- pH
- Kil miktarı
- H₂O₂ derişimi
- Reaksiyon süresi
- Başlangıç derişimi
- Sıcaklık değışimi parametreleri incelenmiştir.

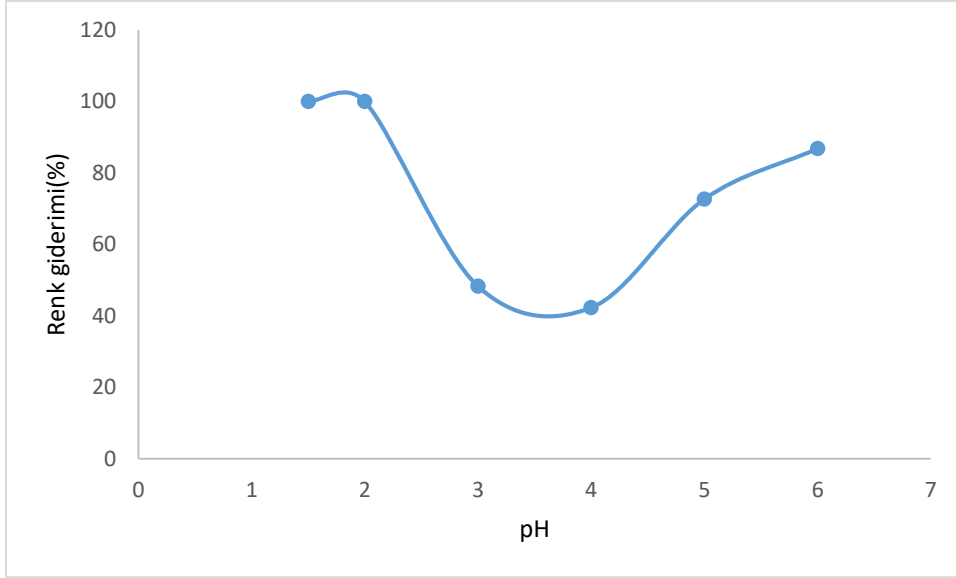
5.2.2.1. pH Etkisi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak pH etkisini belirlemeye yönelik yapılan deneyler sabit miktarda kil, sabit sıcaklık, sabit reaksiyon süresi ve sabit H₂O₂ miktarı kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm değerler, diğer yöntemlerle kıyaslamak adına onlarda olduğu gibi aynı miktarlarda sabit tutulurken antibiyotikli stok çözeltinin pH değerleri, 1,5,2,3,4,5,6 olacak şekilde ayarlandı. Deneyler 1 saat reaksiyon süresinde, kil miktarı 2 gram, H₂O₂ derişimi 100 ppm, sıcaklık 30°C, koşullarında gerçekleştirildi.

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak gözlemlenen pH etkisinin sonuçları çizelge 5.9'da grafik ise şekil 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.9. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun değışen pH değerlerine karşılık renk giderim verimleri

pH	Renk giderimi (%)
1,5	100
2	100
3	48,27
4	42,3
5	72,7
6	86,84



Şekil 5.8. Antibiyotik içerikli atıksuyun heterojen fenton yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı pH değerleriyle değişimi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, en yüksek renk giderim verimleri pH 1.5’da ve pH 2’de %100 olarak belirlendi. Ortamın fazla asidik olması, ileride yapılan deneylerin sonuçlarının karşılaştırılmasında sorun yaratabileceği düşünülerek optimum pH değeri 2 olarak seçildi.

Fenton reaksiyonundaki en önemli çalışma parametrelerinden biri pH'dır. Fenton prosesini, serbest radikal oluşumunu, katalizörün aktivitesini ve çözeltideki çözünmüş oksijen miktarını kontrol etmede pH'ın büyük rol oynadığı kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, tetrasiklin antibiyotiğinin çalışma koşulu $pH < 5$ 'de iken daha verimli arıtıldığı sonucuna ulaşılmıştır (Rezaei ve Vione, 2018).

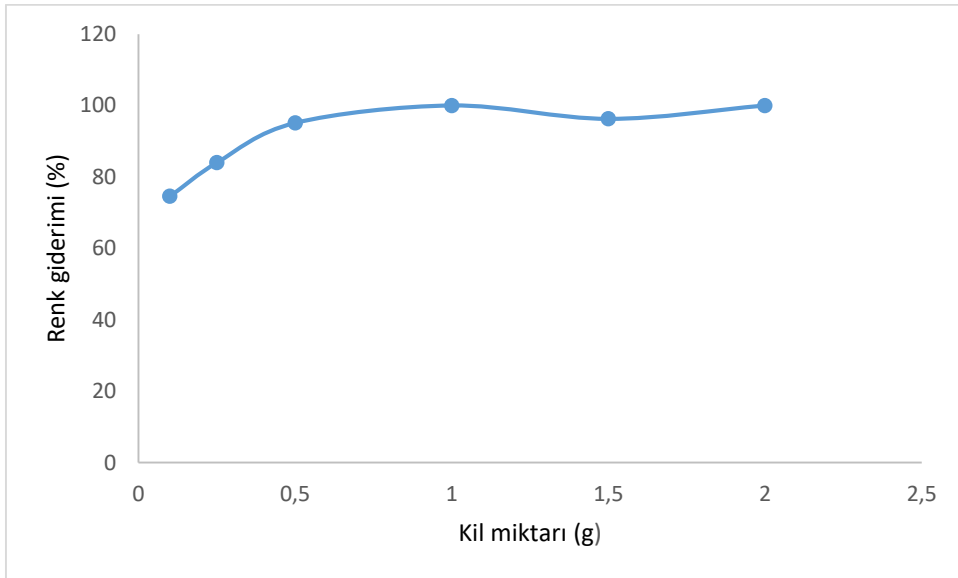
5.2.2.2. Kil Miktarı Etkisi

Heterojen fenton yönteminde optimum kil miktarını belirlemek için optimum noktalar olan pH=2 değerinde, 100 ppm H₂O₂ derişiminde, 30°C sıcaklıkta ve 1 saat reaksiyon süresinde çalışıldı. Kil miktarları ise 0,1-0,25-0,50-1-1,5-2 gram olarak ayarlandıktan sonra deneyler gerçekleştirildi.

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak gözlemlenen kil miktarı etkisi sonuçları çizelge 5.10'da grafik ise şekil 5.9'da verilmiştir

Çizelge 5.10. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen kil miktarı değerlerine karşılık renk giderim verimleri

Kil miktarı (g)	Renk giderimi (%)
0,1	74,56
0,25	84
0,5	95,12
1	100
1,5	96,25
2	100



Şekil 5.9. Antibiyotik içerikli atıksuyun heterojen fenton yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı kil miktarı değerleriyle değişimi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, kil miktarı arttıkça renk giderim veriminin de arttığı gözlemlendi. Heterojen fenton yönteminde 0,5 gram kil kullanımından sonraki değerlerin yakın renk giderim verimlerinde olduğu görülmektedir. Kil miktarları 1-1,5 ve 2 gram olarak kullanıldığında daha yüksek verimde olmasına rağmen hem madde israfının önüne geçilmesi hem de kirlilik yaratmaması için optimum kil miktarı 0,5 gram olarak seçildi. Heterojen fenton yönteminde 0,5 gram kil kullanıldığında renk giderimi %95,12'dir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, katalizör miktarı arttıkça renk giderim veriminin de arttığı görülmektedir. Hassan ve Hameed (2011), heterojen fenton yöntemiyle Reactive Blue 4'ün renk giderimi için Fe-kil baloncukları kullanmışlardır. Katalizör dozajı, 5,0 g L⁻¹ olduğunda %99 renk giderim verimi elde etmişlerdir.

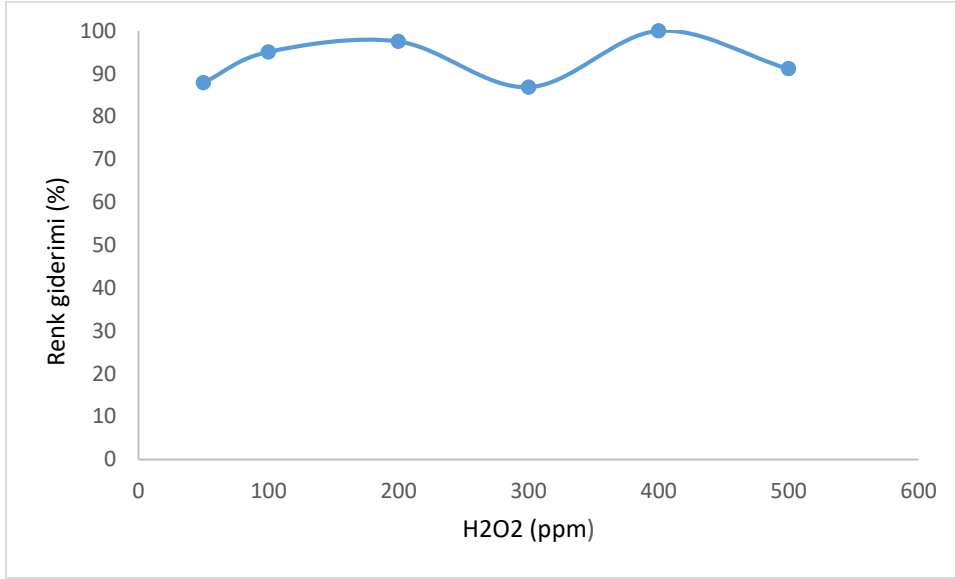
5.2.2.3. H₂O₂ Derişimi Etkisi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak optimum hidrojen peroksit derişimini belirlemek amacıyla, daha önceden belirlenen optimum parametreler sabit tutularak çalışıldı. Deneyler 1 saat reaksiyon süresinde, pH 2 değerinde, kil miktarı 0,5 gram tartılarak, sıcaklık ise 30°C derecede sabit tutularak sürdürüldü. H₂O₂ derişimleri 50,100,200,300,400 ve 500 ppm olacak şekilde ayarlanarak deneyler gerçekleştirildi.

Heterojen fenton yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.11'de grafik ise şekil 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.11. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyunda değişen H₂O₂ derişiminin renk giderim verimi üzerine etkisi

H ₂ O ₂ (ppm)	Renk giderimi (%)
50	87,95
100	95,12
200	97,54
300	86,9
400	100
500	91,17



Şekil 5.10. Antibiyotik içerikli atık suyunun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin değişen H₂O₂ derişimi ile değişimi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, renk giderim verimlerinin sonuçları oldukça tatmin edicidir. Ayrıntılı incelendiği zaman hidrojen peroksit konsantrasyonları 100 ppm ve 200 ppm’de yakın değerlerde olup madde israfının da önüne geçilmesi adına optimum değer olarak 100 ppm seçildi. Hidrojen peroksit derişimi 100 ppm değerindeyken renk giderimi %95,12’dir.

Hidrojen peroksit, hidroksil radikallerinin kaynağıdır bundan dolayı da kirleticilerin giderimi için önemli bir parametredir. Ortamda bulunan hidrojen peroksitin derişimi arttığında giderim verimi de artmaktadır. Optimum noktadan sonra aşırı hidrojen peroksit varlığı ise kirlilik giderimi ve maliyet açısından olumsuz koşullara yol açmaktadır. Aşırı H₂O₂, ortamdaki hidroksil radikalleriyle tepkimeye girerek daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip hidroperoksil radikalleri üretir ve verimin azalmasına neden olur (Hassan ve Hameed, 2011).

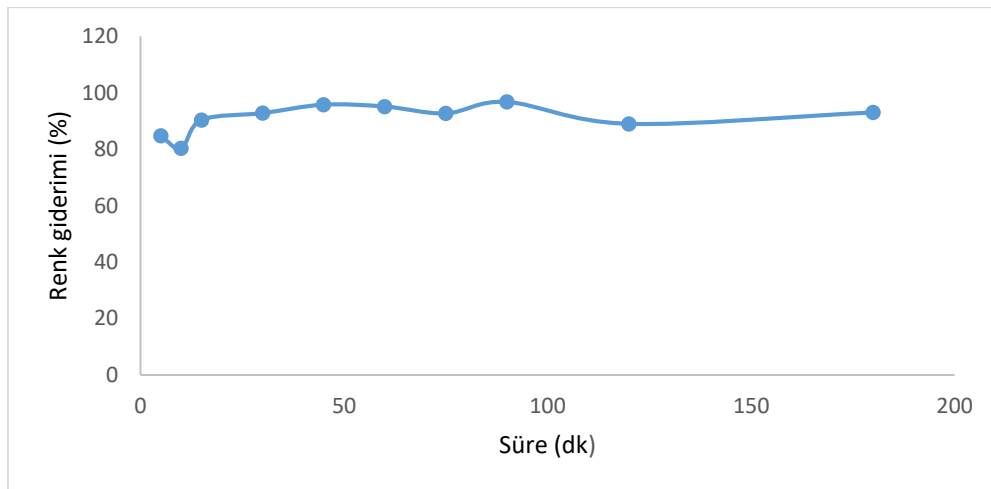
5.2.2.4. Reaksiyon Süresi Etkisi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, önceden belirlenen optimum noktalar sabit tutularak yürütüldü. Deneyler gerçekleştirilirken pH=2’de, H₂O₂ derişimi 100 ppm’de, kil miktarı 0,5 grama ve sıcaklık 30°C’de çalışıldı. Reaksiyon süreleri 5-10-15-30-45-60-75-90-120 ve 180 dakika olacak şekilde ayarlanıp deneyler gerçekleştirildi.

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.12’de grafik ise şekil 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı reaksiyon süreleri sonucunda elde edilen renk giderim verimleri

Süre (dk)	Renk giderimi (%)
5	84,8
10	80,29
15	90,37
30	92,79
45	95,77
60	95,12
75	92,7
90	96,74
120	89
180	93,03



Şekil 5.11. Antibiyotik içerikli atık suyunun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, renk giderim verimleri tüm sürelerde tatmin edici değerlerdedir. Grafik ayrıntıyla incelendiğinde, 45. dakikada renk giderimi %95,77'dir ve bundan sonraki sürelerde renk giderimleri, yakın sonuçları vermiştir. 45. dakikada sonuçların yakın değerlerde olduğu gözlemlendiğinden optimum süre olarak bu değer seçildi. 45. dakikadan sonra da yüksek renk giderimleri olmasına rağmen enerji israfının önüne geçilmesi için diğer değerlerde çalışılmadı.

Reaksiyon süresi, fenton prosesleri için önemli bir parametredir. Literatür incelemesi yapıldığında, farklı reaksiyon sürelerinde çalışıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar fenton prosesleri için, 30 ile 180 dakika aralığında gerçekleşmektedir. Wu vd. (2022), antibiyotiklerin heterojen fenton prosesi ile yeni bir $MnFe_2O_4-HSO_3$ nanokatalizörü aracılığıyla arıtımını incelemişlerdir. Farklı reaksiyon koşulları altında reaksiyon süresine karşı tetrasiklin giderimine ait sonuçlar incelendiğinde, H_2O_2 oksidasyonunda 180 dakikalık reaksiyondan sonra tetrasiklinin sadece %2,2'lik kısmı giderilebilmiştir.

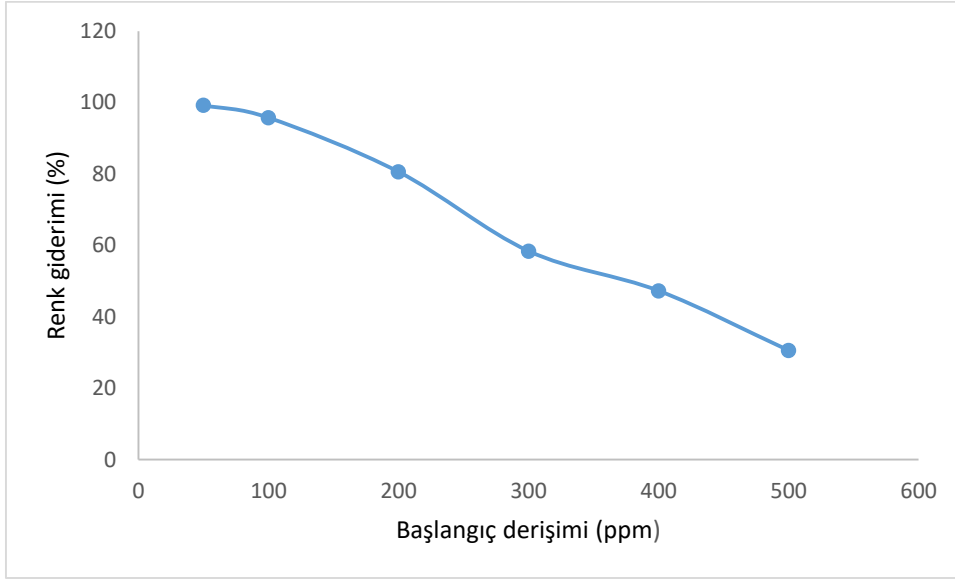
5.2.2.5. Başlangıç Derişimi Miktarı Etkisi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak başlangıç derişimi miktarı etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, daha önce belirlenen optimum değerler kullanılarak gerçekleştirildi. Başlangıçta 100 ml'lik antibiyotik stok çözeltisinin derişimleri, daha önceden belirlenen derişimlere göre (50-100-200-300-400-500 ppm) ayarlanarak deneyler gerçekleştirildi.

Heterojen fenton yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.13'de grafik ise şekil 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı başlangıç derişimlerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

Başlangıç derişimi (ppm)	Renk giderimi (%)
50	99,24
100	95,77
200	80,61
300	58,43
400	47,3
500	30,61



Şekil 5.12. Antibiyotik içerikli atık suyun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı başlangıç derişimleri ile değişimi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütölen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, antibiyotikli stok çözeltilerin başlangıç derişimi arttıkça renk giderimin azaldığı görölmektedir. Grafik incelendiğinde başlangıç derişimi 50 ppm değerindeyken renk giderimi, %99,24'tür ve 100 ppm değerindeyken ise renk giderimi %95,77'dir. İki değerde de yüksek renk giderimleri gözlemlenmesine rağmen optimum değer olarak 50 ppm seçilmiştir çünkü yüksek derişimler, çok iyi sonuçlar vermemektedir.

Heterojen fenton prosesinde başlangıç derişiminin yükselmesiyle giderim veriminin azaldığı literatürdeki çalışmalarda da görülmektedir. Heterojen fenton yönteminde kilin yüzeyindeki aktif bölgelerde oluşan hidroksil radikalleri ile yüzeyde tutunan antibiyotik arasında reaksiyon gerçekleşmektedir. Antibiyotik derişimi fazla olduğunda, kil ile adsorpsiyonu sağlayan aktif bölgeler azalmakta ve verimi düşürmektedir (Hassan ve Hameed, 2011).

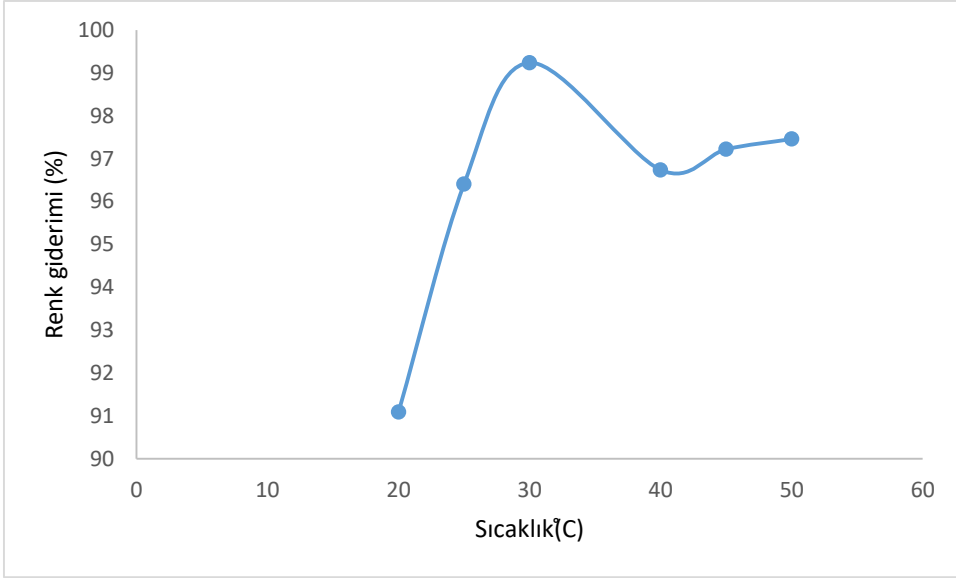
5.2.2.6. Sıcaklık Etkisi

Fenton proseslerinde sıcaklığın etkisi, katalitik oksidasyon oranlarını etkileyen önemli bir parametredir. Heterojen fenton yöntemi kullanılarak optimum sıcaklığı belirlemek amacıyla yapılan deneyler, önceden belirlenen optimum noktalar sabit tutularak yürütüldü. Deney süresince pH değeri 2, kil miktarı 0,5 gram, H₂O₂ derişimi 100 ppm ve reaksiyon süresi 45 dakika olarak çalışıldı. Yürütülen çalışmada sıcaklık ise 20-25-30-40-45 ve 50°C olacak şekillerde ayarlanarak deneyler gerçekleştirildi.

Heterojen fenton yöntemi ile yürütülen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.14'de grafik ise şekil 5.13.'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı sıcaklıklarda renk giderim verimleri

Sıcaklık(°C)	Renk giderimi (%)
20	91,09
25	96,41
30	99,24
40	96,74
45	97,22
50	97,46



Şekil 5.13. Antibiyotik içerikli atık suyun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı sıcaklıklar ile değişimi

Heterojen fenton yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, maksimum renk giderim veriminin 30°C’de %99,24 olduğu görülmektedir. Grafikte renk giderimleri 30°C’ye kadar artmış sonrasında ise azalış göstermiştir.

Sıcaklık, fenton prosesleri için çok önemli bir parametredir çünkü bu parametre, hidrojen peroksidin katalitik performansını ve kararlılığını etkilemektedir. Literatür incelemesi yapıldığında 20°C-40°C aralığında fenton proseslerinin yüksek verimde sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Optimum noktadan sonra verimdeki azalışın sebebi ise yüksek sıcaklıklarda demir kaybının artmasından dolayı katalizörün stabilitesinin etkilenmesidir (Ramírez ve Madeira, 2010).

5.2.3. Adsorpsiyon Yöntemi Deneysel Bulguları ve Tartışma

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak belirli oranlarda hazırlanan atıksu çözeltisinin;

- pH
- Kil miktarı
- Reaksiyon süresi
- Başlangıç derişimi
- Sıcaklık değışimi parametreleri incelenmiştir.

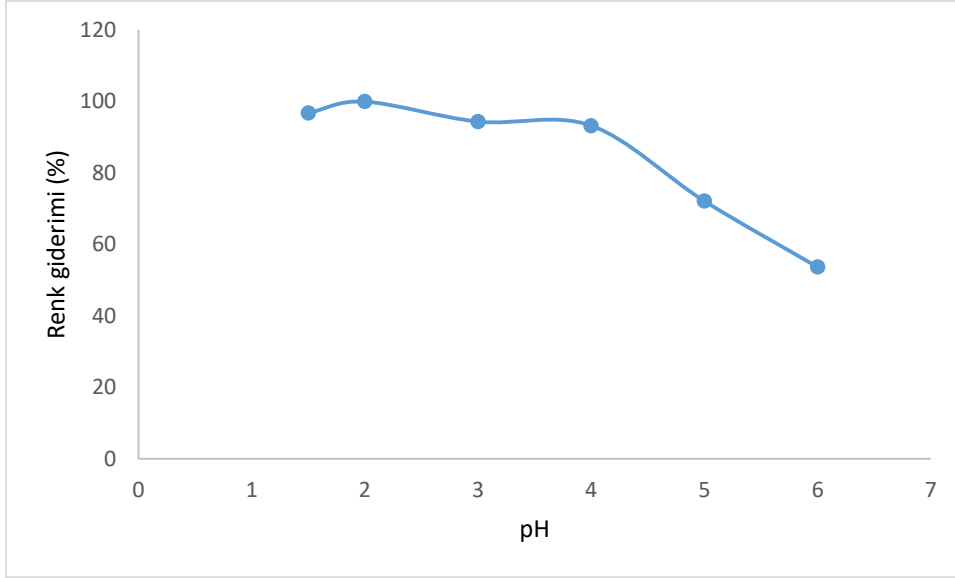
5.2.3.1. pH Etkisi

Adsorpsiyon yönteminde çalışılırken pH'ın etkisini gözlemlemek amacıyla deney başlangıcında hazırlanan antibiyotikli çözelti belirli bir oranda saf su ile seyreltilip 200 ml'ye tamamlanarak behere alındı. Hazırlanan antibiyotik içerikli atıksuların pH değerleri 1,5-2-3-4-5-6 değerlerine ayarlandı. Deneyler 2 gram kil kullanılarak ve 30 °C sıcaklıkta, 2 saat reaksiyon süresiyle çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.15'de grafik ise şekil 5.14.'de verilmiştir.

Çizelge 5.15. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atıksuyun farklı pH değerlerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

pH	Renk giderimi (%)
1,5	96,82
2	100
3	94,4
4	93,27
5	72,14
6	53,67



Şekil 5.14. Antibiyotik içerikli atıksuyun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin farklı pH değerleri ile değişimi

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, maksimum renk giderim veriminin pH=2 değerinde en yüksek olduğu görülmektedir. pH=2 değerinde renk giderimi %100'dür. pH=2 değerinden sonra renk giderimi düşmektedir ancak pH=2 değeri çok asidik olduğundan önümüzdeki deneyler, pH=4 değerinde de çalışıldı. Çözeltinin fazlaca asidik olması, diğer parametrelerin deneyleri gerçekleştirilirken sonuçları net bir şekilde gözlemlememizi zorlaştıracığından dolayı optimum pH değeri, kil parametresi deneyinin sonucuna göre belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalara göre pH, adsorpsiyon kapasitesi için önemli bir parametredir. Cao vd. (2018), sıfır değerlikli demir ile adsorpsiyon yöntemini kullanarak Tetrasiklin antibiyotiğinin gideriminde pH etkisini araştırmak için bir çalışma yapmışlardır. pH değeri 2,5 ve 6,5 arasında yaptıkları çalışmaların sonucunda giderim verimlerini bu pH değerlerinin hepsinde yaklaşık %90 oranında elde etmişlerdir.

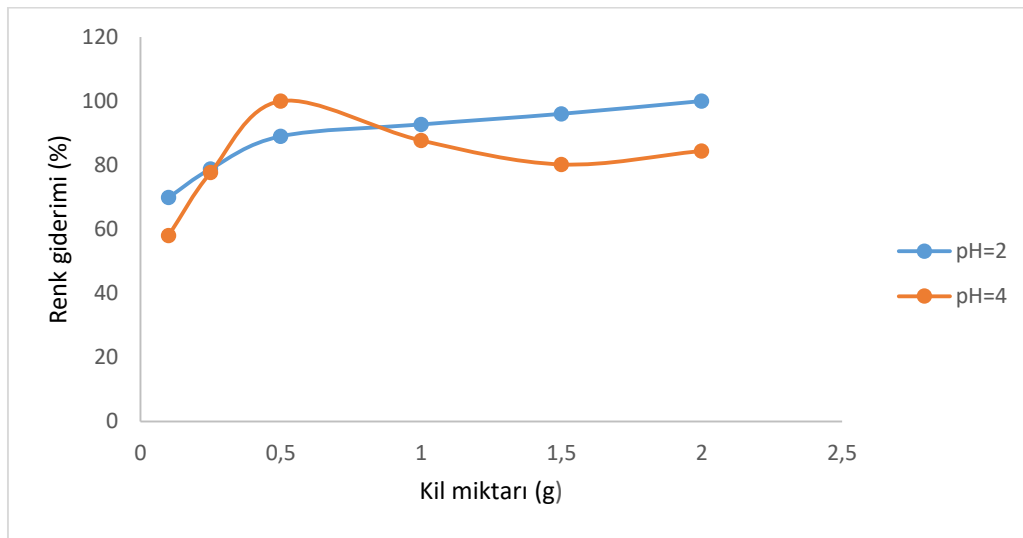
5.2.3.2. Kil Miktarı Etkisi

Adsorpsiyon yönteminde çalışılırken kil miktarının etkisini gözlemlemek için antibiyotikli atıksu çözeltisinin pH değerleri 2 ve 4 olacak şekilde ayarlanarak deney baştan sona iki değer için yapıldı ve sonuçlar karşılaştırılarak optimum pH ve kil değerleri belirlendi. pH değerleri ayarlanan çözeltilerin içerisine hassas terazide 0,1-0,25-0,50-1-1,5-2 gram olacak şekilde tartılan kil numuneleri eklenerek deneyler gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak antibiyotik içerikli atıksuyun pH=2 ve pH=4 değerlerinde gözlemlenen kil miktarı etkisi sonuçları çizelge 5.16'da grafik ise şekil 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.16. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan ve pH değerleri 2 ve 4 olan antibiyotik içerikli atıksuyun değişen kil miktarı değerlerine karşılık renk giderim verimleri

Kil miktarı (g)	Renk giderimi (%) pH=2	Renk giderimi (%) pH=4
0,1	69,88	58,03
0,25	78,83	77,7
0,5	89	99,98
1	92,7	87,7
1,5	96,01	80,22
2	100	84,42



Şekil 5.15. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotikli atıksuyun pH=2 ve pH=4 değerlerinde değişen kil miktarlarıyla belirlenen renk giderim verimleri

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, maksimum renk giderim veriminin kil miktarı 2 gram olduğunda gözlemlenmiştir. pH=2 değerinde, kil ise 2 gram olarak kullanıldığında renk giderim verimi %100'dür. Grafik incelendiğinde, pH=2 değerinde kil miktarı arttıkça renk giderim veriminin de arttığı görülmektedir.

pH=4 iken maksimum renk giderim veriminin kil miktarı 0,5 gram olduğunda gözlemlenmiştir. pH=4 değerinde, kil ise 0,5 gram olarak kullanıldığında renk giderim verimi %99,98'dir. pH=4 değeri, pH=2 değerine göre daha az asidik olduğundan ve kullanılan kil miktarlarının sonucunda yüksek renk giderim verimleri gözlemlendiğinden dolayı optimum nokta olarak pH=4 seçildi. Grafik incelendiğinde, 0,5 gram kil kullanılması yüksek renk giderimi sağladığından dolayı da optimum kil miktarı olarak da bu değer seçilmiştir.

Khenifi vd. (2007), adsorpsiyon yöntemiyle bentonit kilini kullanarak boya arıtım çalışması yapmışlardır. Çalışmanın sonuçlarına göre optimum noktaya kadar boya giderim yüzdesi, adsorban miktarı arttıkça artmaktadır çünkü adsorbanın artan dozajı ve kümelenmesiyle yüzey aktif bölgeler de artmaktadır. Optimum noktadan sonra azalış görülmesi ise kilin artan katı-sıvı süspansiyonundan dolayı adsorpsiyon hızındaki azalmayla açıklanabilir. Yaptıkları çalışmada 0,1 gram bentonit kullanarak %100 renk giderim verimi elde etmişlerdir.

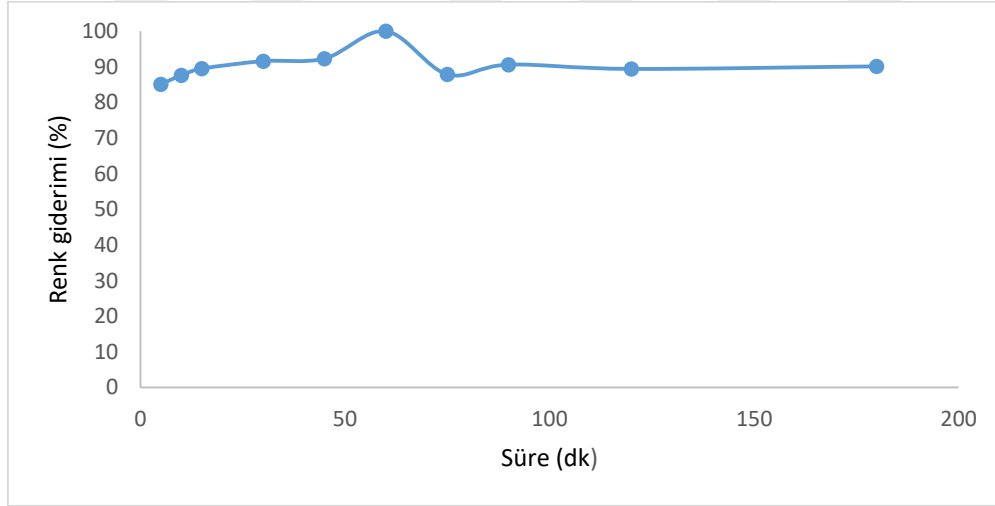
5.2.3.3. Reaksiyon Süresi Etkisi

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, önceden belirlenen optimum noktalar sabit tutularak yürütüldü. Deneyler gerçekleştirilirken pH 4'de, kil miktarı 0,5 gramda ve sıcaklık 30°C'de çalışıldı. Çalkalamalı su banyosunun sıcaklığı 30°C'ye sabitlendikten sonra çözeltiler içerisine yerleştirildi ve reaksiyon süreleri 5-10-15-30-45-60-75-90-120 ve 180 dakika olacak şekilde ayarlanıp reaksiyon başlatılarak deneyler gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.17'de grafik ise şekil 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.17. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı reaksiyon sürelerinde çalışılarak elde edilen renk giderim verimleri

Süre (dk)	Renk giderimi (%)
5	85,12
10	87,62
15	89,48
30	91,58
45	92,3
60	99,98
75	87,87
90	90,61
120	89,4
180	90,12



Şekil 5.16. Antibiyotik içerikli atık suyun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, 60. dakikada maksimum renk giderimi %99,98'dir ve bundan dolayı da optimum nokta olarak seçildi. Grafik incelendiğinde renk gideriminin reaksiyon süresi arttıkça arttığı ve optimum nokta olarak seçilen 60. dakikadan sonraki değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyonda dengeye ulaşmak için gereken temas süresi, başlangıç derişimine bağlıdır. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç derişimi arttıkça artmakta optimum süreye ulaşınca ise dengeye gelmektedir (Almeida vd., 2009).

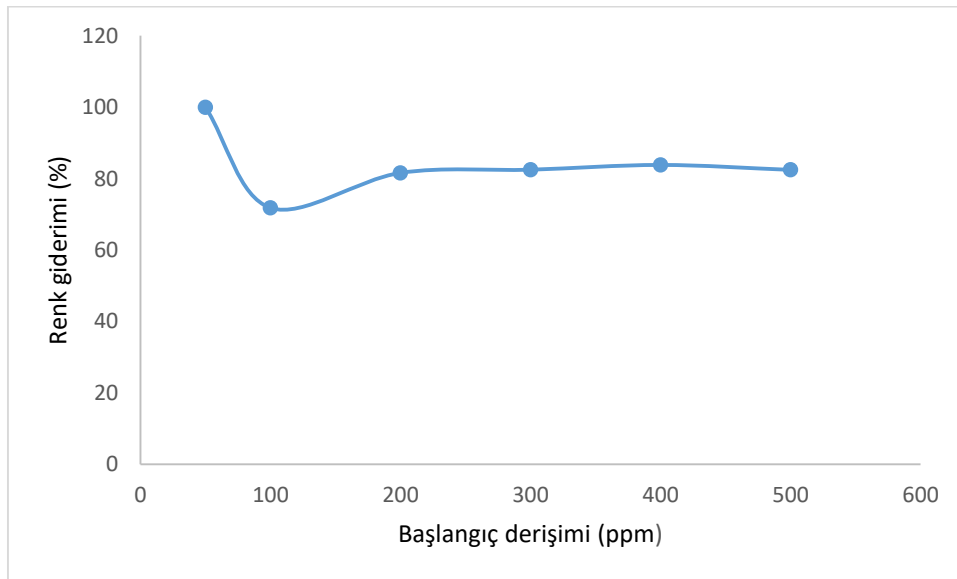
5.2.3.4. Başlangıç Derişimi Miktarı Etkisi

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak başlangıç derişimi miktarı etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, daha önce belirlenen optimum değerler kullanılarak gerçekleştirildi. Başlangıçta 200 ml’lik antibiyotik stok çözeltisinin derişimleri, daha önceden belirlenen derişimlere göre (50-100-200-300-400-500 ppm) ayarlanarak deneyler gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.18’de grafik ise şekil 5.17’de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı başlangıç derişimlerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

Başlangıç derişimi (ppm)	Renk giderimi (%)
50	99,98
100	71,8
200	81,6
300	82,49
400	83,82
500	82,44



Şekil 5.17. Antibiyotik içerikli atık suyun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin farklı başlangıç derişimleri ile değişimi

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, antibiyotikli stok çözeltinin başlangıç derişimi 50 ppm iken renk giderim verimi %99,98'dir ve optimum nokta olarak seçilmiştir. Optimum değerden sonra 100 ppm'de azalış gösterse de sonraki değerlerin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Chen vd. (2016), adsorpsiyon yöntemiyle pirinç kabuğu külü kullanarak tetrasiklin antibiyotiğini artırmak üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde başlangıç derişimi arttıkça giderim verimi düşmektedir. Bunun sebebi ise derişim arttıkça adsorban üzerindeki boş alanların, artan antibiyotik derişimiyle doyurulması ve adsorbe edecek alanın kalmamasından kaynaklanır. Yani tetrasiklin moleküllerinin varlığı arttıkça adsorban yapıya difüzyon zorlaşmaktadır.

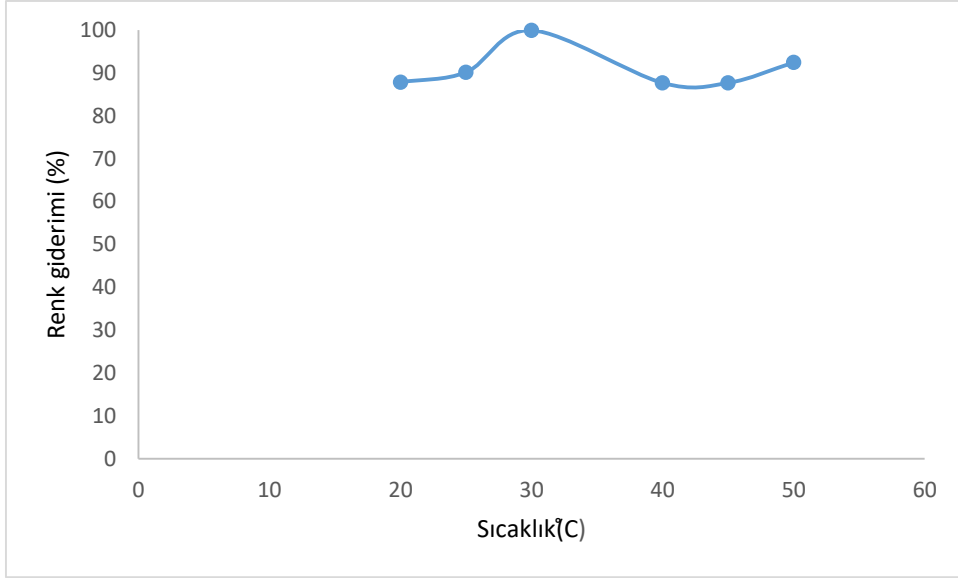
5.2.3.5. Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak optimum sıcaklığı belirlemek amacıyla yapılan deneyler, önceden belirlenen optimum noktalar sabit tutularak yürütüldü. Deney süresince pH değeri 4, kil miktarı 0,5 gram, başlangıç derişimi 50 ppm ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak çalışıldı. Yürütülen çalışmada sıcaklık ise 20-25-30-40-45 ve 50°C olacak şekillerde ayarlanarak deneyler gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneylerin sonucunda elde edilen veriler, çizelge 5.19'da grafik ise şekil 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.19. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan antibiyotik içerikli atık suyun farklı sıcaklıklarda renk giderim verimleri

Sıcaklık(°C)	Renk giderimi (%)
20	87,87
25	90,2
30	99,98
40	87,7
45	87,7
50	92,46



Şekil 5.18. Antibiyotik içerikli atık suyun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılmasıyla renk giderim veriminin farklı sıcaklıklar ile değişimi

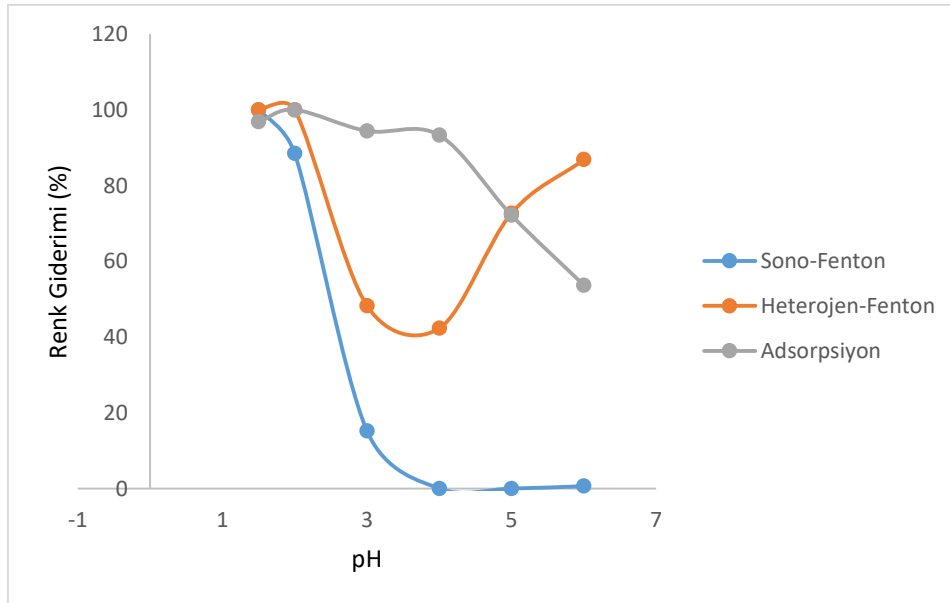
Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen grafiğin analizi yapıldığında, maksimum renk giderim veriminin 30°C’de %99,98 olduğu görülmektedir ve bundan dolayı optimum nokta olarak seçilmiştir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderilmesinde optimum sıcaklık değerleri 25°C ve 40°C aralığında olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak giderim verimi de optimum noktaya kadar yükselmektedir. Tetrasiklinin giderim oranı, adsorban ile arasındaki adsorptif kuvvetlerin güçlendirilmesinden kaynaklanan sıcaklık artışıyla artar. Artan sıcaklık tetrasiklin moleküllerinin difüzyonunu hızlandırmakla kalmaz, aynı zamanda tetrasiklin üzerine etki eden geciktirici kuvvetleri de azaltır ve dolayısıyla adsorban üzerinde daha aktif adsorpsiyon bölgeleri sağlar (Chen vd., 2016).

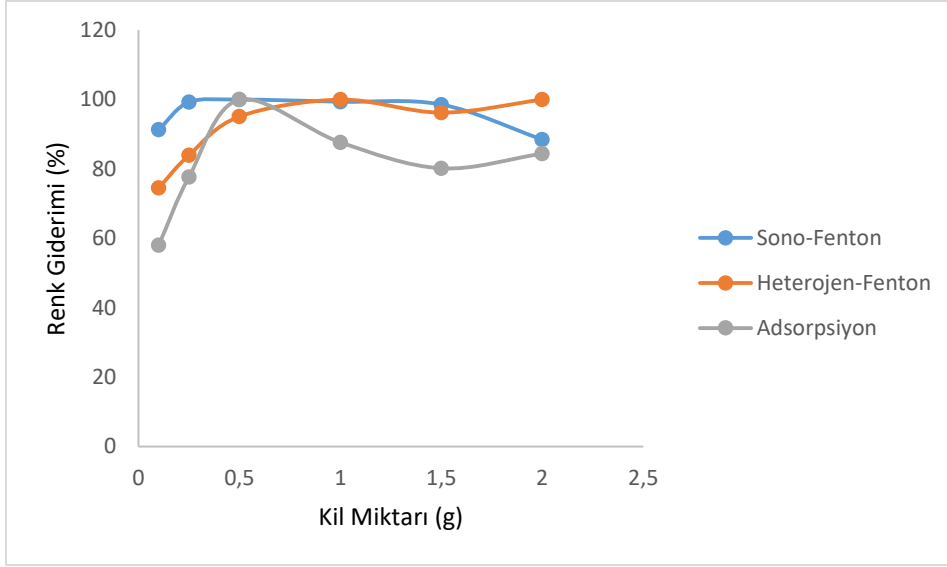
5.2.4. Sono Fenton, Heterojen Fenton ve Adsorpsiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Yapılan deneysel çalışmada üç yöntem de asidik koşullarda gerçekleşti. Üç yöntemin de kıyaslaması yapıldığında her yöntem için tetrasiklin gideriminin %90'ın üzerinde olduğu görülmektedir ve bu durumda antibiyotikğin üç yöntem ile de başarıyla arıtılabileceği sonucuna varılır. Heterojen fenton yönteminde katalizör olarak, adsorpsiyon yönteminde ise adsorban olarak kullanılan bentonit kili 0,5 gram iken sono fenton yönteminde katalizör olarak kullanılan kil miktarı 0,1 gramdır. Sono fenton yönteminde deneyler oda sıcaklığında gerçekleşirken heterojen fenton ve adsorpsiyon yöntemindeki deneyler için optimum sıcaklık 30°C olarak belirlenmiştir. Sono fenton ve adsorpsiyon yöntemleri için optimum reaksiyon süresi 60 dk olarak seçilirken heterojen fenton için bu süre 45 dk olarak belirlendi. Optimum başlangıç derişimlerine baktığımızda üç yöntem için de 50 ppm olarak belirlenmiştir.

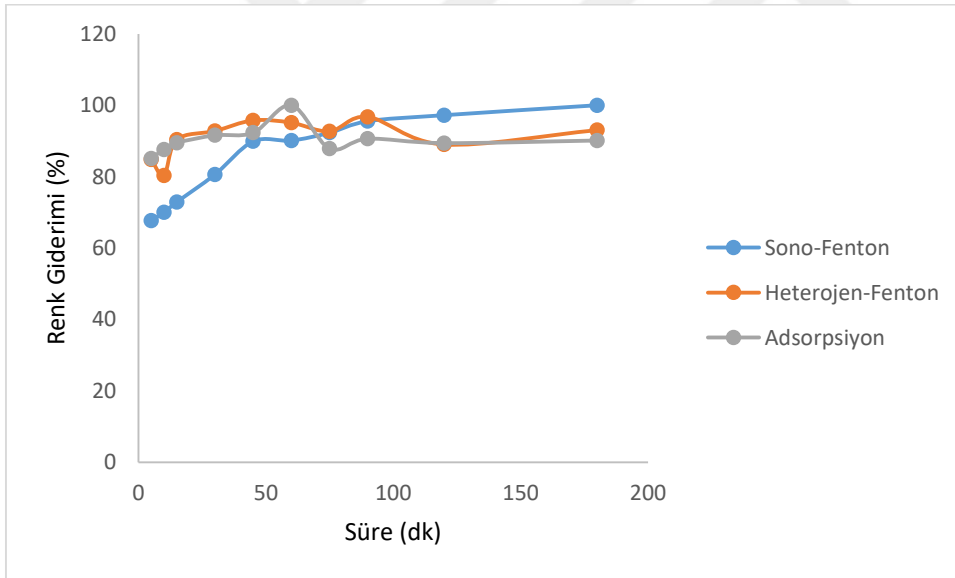
Sono fenton ve heterojen fenton deneylerinde hidrojen peroksit kullanılmıştır. Hidrojen peroksit derişimleri sono fenton için 50 ppm, heterojen fenton için ise 100 ppm'dir. Sono fenton yönteminde giderim verimi %99,8 iken heterojen fenton yönteminde %99,24'tür.



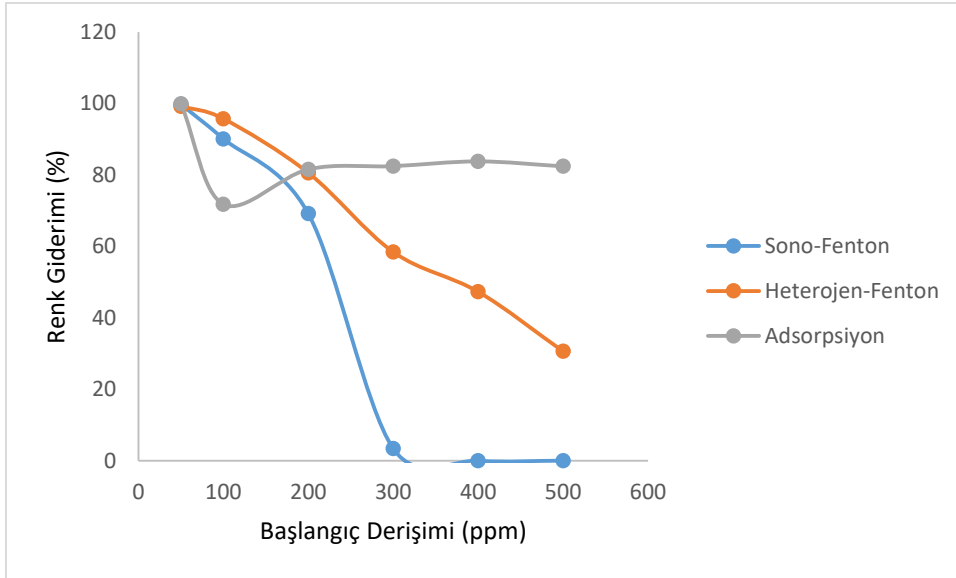
Şekil 5.19. Renk giderim verimine pH değerinin etkisi



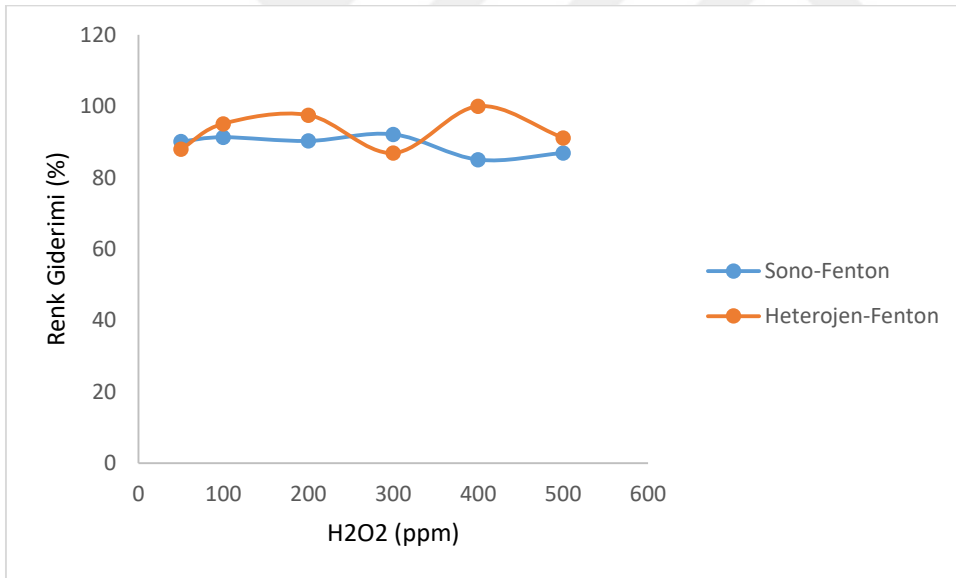
Şekil 5.20. Renk giderim verimine kil miktarının etkisi



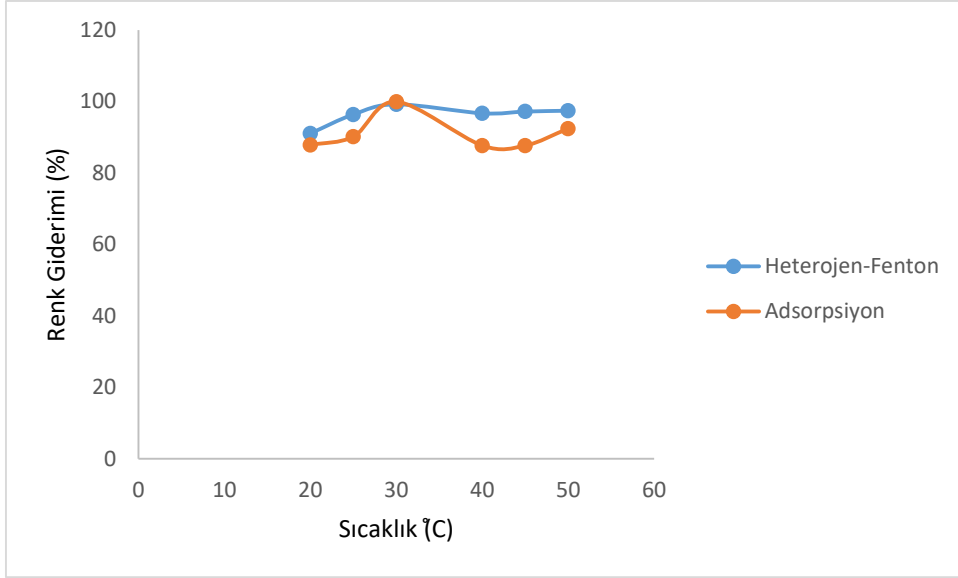
Şekil 5.21. Renk giderim verimine sürenin etkisi



Şekil 5.22. Renk giderim verimine başlangıç derişiminin etkisi



Şekil 5.23. Renk giderim verimine H₂O₂ derişiminin etkisi



Şekil 5.24. Renk giderim verimine sıcaklığın etkisi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farmasötik atıksuların yoğun kirlilik içerdiği ve özellikle antibiyotik içeren bu atıksuların direnç geliştirerek arıtımı zorlaştırıp canlıların sağlığını tehdit ettiği bilinmektedir. Nüfus artışına bağlı olarak ilaç tüketimi de artmaktadır. Bu atıksuları çevreye deşarj ederken çevre dostu olan ve maliyet olarak da zorlanmayacağımız yöntemler seçmemiz gerekmektedir. İleri oksidasyon proseslerinde oluşan ve kirliliğin giderilmesinde aktif rol oynayan $\cdot\text{OH}$ radikalının artması amacıyla katalizör eklemesi yapılması arıtımın verimini arttırmaktadır. Bu çalışmada da sono-fenton ve heterojen-fenton yönteminde katalizör olarak, adsorpsiyon yönteminde ise adsorban olarak bentonit kili kullanılmıştır.

Literatür incelemesi yapıldığında antibiyotik içerikli atıksuların arıtımı çoğunlukla biyolojik yöntemle yapılmıştır ancak son dönemde biyolojik arıtıma karşı antibiyotiklerin direnç oluşturarak yeni bir kirlilik ortaya çıkardığı görülmektedir. Bu çalışmada, tetrasiklin etken maddeli antibiyotik içeren atıksuyun arıtımı için sono-fenton, heterojen-fenton ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanmıştır. Uygulanan yöntemler sonucunda giderim verimleri bulunmuş ve giderim verimlerine etki eden parametreler incelenerek optimum noktalar belirlenmiştir.

Çizelge 6.1’de antibiyotik içeren atıksuyun arıtımında sono fenton, heterojen fenton ve adsorpsiyon yöntemleri için belirlenen optimum noktalarla birlikte renk giderimleri verilmiştir. Belirlenen optimum noktalara ve giderim verimlerine bakıldığında yapılan deneysel çalışma sonucu tetrasiklin antibiyotiğinin arıtımında üç yöntemin de kullanılabileceği görülmektedir.

Sono fenton yönteminde Çizelge 6.1’de de görüldüğü gibi daha az miktarda katalizör kullanarak yüksek verim elde edilmiştir. Bunun nedeni ultrasesin de etkisiyle daha fazla hidroksil radikali üretilir ve daha az demire ihtiyaç duyulur bu da çamur oluşumunu azaltarak çamur arıtım maliyetini düşürür.

Heterojen fenton yönteminde ise sono fenton yöntemine kıyasla daha yüksek derişimde hidrojen peroksit ve daha fazla miktarda kil kullanılarak aynı verime ulaşılmıştır. Ancak diğer iki yönteme göre reaksiyon süresi daha kısadır.

Adsorpsiyon yönteminde ise diğer iki yöntemden farklı olarak daha yüksek pH değerinde yaklaşık %100 verim elde edilmiştir. Daha yüksek pH değerinde çalışılması ve hidrojen peroksit kullanılmaması sucul ortamda yaşayan canlıların sağlığı açısından daha az risk oluşturacaktır.

Tüm deney sonuçları göz önüne alındığında tetrasiklin antibiyotiğini arıtmak için üç yöntem de uygundur ancak maliyet analizi yapılarak en avantajlı yöntemin seçilmesi önerilmektedir. Ayrıca toksisite testleri de yapılarak çevreye en az zararı olan yöntemin seçilmesi de daha uygun olacaktır.

Çizelge 6. 1. Antibiyotik içerikli atıksu için yapılan deneysel çalışma sonucu belirlenen optimum noktalar

Yöntem	pH	Kil miktarı (g)	H₂O₂ derişimi (ppm)	Reaksiyon süresi (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Sıcaklık (°C)	Renk Giderimi (%)
Sono Fenton	2	0,1	50	60	50	-	99,8
Heterojen Fenton	2	0,5	100	45	50	30	99,24
Adsorpsiyon	4	0,5	-	60	50	30	99,98

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abramova, A., Isakov, V., Nepogodin, A., Grakhova, E., ve Dyagelev, M. (2020). "Classification of antibiotics contained in urban wastewater". *Earth and Environmental Science*, 548, 052078.
- Ahmed, M. (2017). "Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review". *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50: 1-10.
- Ajiboye, T., Sawunyama, L., Ravele, M., Rasheed, A., Seheri, N., Onwudiwe, D., ve Mhlanga, S. (2023). "Synthesis approaches to ceramic membranes, their composites, and application in the removal of tetracycline from water". *Environmental Advances*, 12, 100371.
- Al-Ani, T., ve Sarapaa, O. (2008). "Clay and clay mineralogy" *GTK Espoo*, 94.
- Ali, I., ve Gupta, V. (2007). "Advances in water treatment by adsorption technology". *Nature Protocols*, 1(6).
- Ali, M., Gad-Allah, T., ve Badawy, M. (2013). "Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation". *Applied Water Science*, 3, 263–270.
- Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., ve Mello, C.A.D. (2009). "Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay". *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 46–53.
- Al-Musawi, T.J., Kamani, H., Bazrafshan, E., Panahi, A.H., Silva, M.F., ve Abi, G. (2019). "Optimization the Effects of Physicochemical Parameters on the Degradation of Cephalexin in Sono-Fenton Reactor by Using Box-Behnken Response Surface Methodology". *Catalysis Letters*, 149:1186–1196.
- Alomar, T., Hameed, B., Usman, M., Almomani, F., Ba-Abbad, M., ve Khraisheh, M. (2022). "Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes". *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103034.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Andrew, W., Vermilyea, ve Bettina, M. Voelker. (2009). "Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH". *Environmental Science & Technology*, 43, 6927–6933.
- Argun, M. (2017). "Fenton oksidasyonu ile ilaç endüstrisi atıksuyundan koi gideriminin kinetik ve termodinamik değerlendirmesi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(9), 1034-1040.
- Arnold, S., Hickey, W., ve Harris, R. (1995). "Degradation of Atrazine by Feaon's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification". *Environmental Toxicology Center and Department of Soil Science*, 29, 2083-2089
- Asiri, I. (2020). "Sustainable Green Chemical Processes and their Allied Applications". *Nanotechnology in the Life Sciences*, 225-227.
- Azzouzi, L., Aggadi, S., Ennouhi, M., Ennouari, A., Kabbaj, O., ve Zrineh, A. (2022). "Removal of the Amoxicillin antibiotic from aqueous matrices by means of an adsorption process using Kaolinite clay". *Scientific African*, 18, e01390.
- Babuponnusami, A., ve Muthukumar, K. (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572.
- Balakrishnan, A., Chinthala, M., Polagani, R., ve Vo, D. (2023). "Removal of tetracycline from wastewater using g-C₃N₄ based photocatalysts: A review". *Environmental Research*, 216(3).
- Behling, A., Wilson, B., Ho, D., Virta, M., O'Sullivan, J., ve Vatanen, T. (2023). "Addressing antibiotic resistance: computational answers to a biological problem". *Current Opinion in Microbiology*, Elsevier, 1369-5274.
- Belousov, P., ve Krupskaya, V. (2019). "Bentonite clays of Russia and neighboring countries". *Georesource*, . 21(3), 79-90.
- Bergaya, F., Jaber, B., ve Lambert, J. (2011). "Clays and clay minerals". *Rubber-Clay Nanocomposites*, Chapter 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bohor, B. (1963). “High-Temperature Phase Development in Illitic Clays”. *Clays and Clay Minerals volume*, 12, 233–246.
- Borghi, A., ve Palma, M. (2014). “Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment”. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50(1): 25–40
- Bose, A., McCallum, E., Avramovic, M., Bertram, M., Blom, E., Cervený, D., Gronlund, S., Leander, J., Lundberg, P., Martin, J., Michelangeli, M., Persson, L., ve Brodin, T. (2022). “Pharmaceutical pollution disrupts the behavior and predator-prey interactions of two widespread aquatic insects”. *iScience*, 25, 105672.
- Brillas, E., Sires, I., ve Oturan, M. (2009). “Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry”. *American Chemical Society*, 109, 6570–6631.
- Cao, J., Xiong, Z., ve Lai, B. (2018). “Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction”. *Chemical Engineering Journal*, 343, 492-499.
- Carvalho, C., Rosa, I., Vecchio, P., Dávila, I., Nunes, K., Marcilio, N., ve Féris, L. (2022). “Degradation of ampicillin by combined process: Adsorption and Fenton reaction”. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102365.
- Chafe, N., ve Bruyn, J. (2005). “Drag and relaxation in a bentonite clay suspension”. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 130, 129–137.
- Chakma, S., ve Moholkar, V. (2013) “Physical Mechanism of Sono-Fenton Process”. *American Institute of Chemical Engineers, Published online in Wiley Online Library*
- Chen, Y., Wang, F., Duan, L., Yang, H., ve Gao, J. (2016). “Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies”. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 487-494.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Chin, K., Tiong, H., Luang-In, V., ve Ma, N. (2023). “An overview of antibiotic and antibiotic resistance”. *Environmental Advances*, Elsevier, 11, 100331.
- Clem, A., ve Doehler, R. (1961). “Industrial Applications Of Bentonite”. *Clays and Clay Minerals*, 10, 272–283.
- Dabrowski, A. (2001). “Adsorption from theory to practice”. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Darvishi, A., Vosoughifar, H., Saeidijam, S., Torabi, M., ve Rahmani, A. (2020). “An experimental and prediction study on the compaction and swell–expansion behavior of bentonite clay containing various percentages of two diferent synthetic fbers”. *Innovative Infrastructure Solutions*, 5:31.
- Dat, N., Huynh, Q., Tran, K., ve Nguyen, M. (2023). “Performance of heterogeneous Fenton catalyst from solid wastes for removal of emerging contaminant in water: A potential approach to circular economy”. *Results in Engineering*, 18, 101086.
- Ding, D., Wang, B., Zhang, J., Zhang, H., Liu, X., Gao, Z., ve Yu, Z. (2023) “The spread of antibiotic resistance to humans and potential protection strategies”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, 254, 114734.
- Eisenhour, D., ve Brown, R. (2009). “Bentonite and Its Impact on Modern Life”. *Elements*, 5, 83–88.
- Ewis, D., Ba-Abbad, M., Benamor, A., ve El-Naas, M. (2022). “Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review”. *Applied Clay Science*, 229, 106686.
- Fuoco, D. (2012). “Classification Framework and Chemical Biology of Tetracycline-Structure-Based Drugs”. *Antibiotics*, 1, 1-13.
- Ghime, D., ve Ghosh, P. (2020). “Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds”. *National Institute of Technology*, 90, 192.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Gopal, G., Natarajan, C., ve Mukherjee, A. (2022). “Adsorptive removal of fluoroquinolone antibiotics using green synthesized and highly efficient Fe clay cellulose-acrylamide beads”. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102783.
- Grim, R.E. (1968). “Clay mineralogy” *Mc Graw Hill Company*, New York, USA
- Grossman, T. (2016). “Tetracycline Antibiotics and Resistance”. *Cold Spring Harb Perspect Med*, 6:a025387.
- Guggenheim, S., ve Krekeler, M. (2011). “The Structures and Microtextures of the Palygorskite–Sepiolite Group Minerals”. *Developments in Clay Science*, 3.
- Guo, R., Xie, X., ve Chen, J. (2014). “The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system”. *Environmental Technology*, 844-851.
- Gülser, C., (2020). “Toprak Kimyası”. *Toprak Su Dergisi*, 10(1).
- Gürtekin, E., Çelik, M., Aydın, E., ve Çelik, A. (2022). “Degradation and mineralization of tetracycline by Fenton process”. *Environmental Research and Technology*, 5(2), 181-187.
- Gürtekin, E., ve Şekerdağ, N. (2008). “BİR İLERİ OKSİDASYON PROSESİ : FENTON PROSES”. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 229-236.
- Hadjltaief, H., Bairq, Z., Shi, C., ve Benzina, M. (2021). “Evaluation of sono-assisted solar/Fenton process for indigo carmine degradation over magnetic ZnO-Fe₃O₄ supported Tunisian kaolinite clay”. *Surfaces and Interfaces*, 26, 101395.
- Hassan, H., ve Hameed, B.H. (2011). “Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4”. *Chemical Engineering Journal*, 171, 912-918.
- Hassan, H., ve Hameed, B.H. (2011). “Fenton-like Oxidation of Acid Red 1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay”. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2(3).

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Hou, L., Zhang, H., ve Xue, X. (2012). “Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water”. *Separation and Purification Technology*, 84, 147-152.
- Ichikawa, Y., Kawamura, K., Theramast, N., ve Kitayama, K. (2004). “Secondary and tertial consolidation of bentonite clay: consolidation test, molecular dynamics simulation and multiscale homogenization analysis”. *Mechanics of Materials*, 36, 487-513.
- Jain, B., Singh, A., Kim, H., Lichtfouse, E., ve Sharma, V. (2018). “Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes”. *Environmental Chemistry Letters*, 16 (3), 947-967.
- Jiang, Y., Ran, J., Mao, K., Yang, X., Zhong, L., Yang, C., Feng, X., ve Zhang, H. (2022). “Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 236, 113464.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., ve Delvaux, B. (2005). “Halloysite clay minerals a review”. *Clay Minerals*, 40, 383-426.
- Kanaujiya, D., Paul, T., Sinharoy, A., ve Pakshirajan, K. (2019). “Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review”. *Current Pollution Reports*, 5:112-128.
- Karalı, R. (2020). “Afinite mikroküreler ile sulu çözeltiden tetrasiklin uzaklaştırılması” *Yüksek Lisans Tezi*, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.
- Kaya, H. (2013). “İlaç endüstrisi atıksuyunun membran biyoreaktör ile arıtımı”. *Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun
- Khadir, A., Mollahosseini, A., Tehrani, R., ve Negarestani, M. (2020). “A Review on Pharmaceutical Removal from Aquatic Media by Adsorption: Understanding the Influential Parameters and Novel Adsorbents”. *Springer Nature Switzerland*, 208-209.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., ve Derriche, Z. (2007). “Adsorption study of an industrial dye by an organic clay”. *Adsorption*, 13: 149–158
- Kılınç, T., Cebeci, Y., ve Çelik, M. (2022). “Soda ve MgO ile aktive edilmiş Kalecik bentonit örneğinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi”. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11(4), 1115-1120.
- Kim, M., ve Zoh, K. (2016). “Occurrence and removals of micropollutants in water environment”. *Environ. Eng. Res*, 21(4), 319-332.
- Kock, A., Glanville, H., Law, A., Stanton, T., Carter, L., ve Taylor, J. (2023). “Emerging challenges of the impacts of pharmaceuticals on aquatic ecosystems: A diatom perspective”. *Science of the Total Environment*, Elsevier, 878, 162939.
- Kordestani, B., Takdastan, A., Yengejeh, R.J., Neisi, A.K. (2018). “Photo-Fenton oxidative of pharmaceutical wastewater containing meropenem and ceftriaxone antibiotics: influential factors, feasibility, and biodegradability studies”. *Toxin Reviews*, 1556-9551.
- Labrada, K., Cuello, D., Sánchez, S., Batle, M., Manero, M., Barthe, L., ve Jáuregui-Haza, U. (2019). “Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency”. *Journal of Environmental Science and Health*, 1093-4529.
- Lin, S., ve Lo, C. (1997). “Fenton process for treatment of desizing wastewater”. *Water Research*. 2050-2056.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J., Liang, S., ve Wang, X. (2014). “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment”. *Science of the Total Environment*, 473-474, 619-641.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Malakootian, M., ve Asadzadeh, S. (2020). “Oxidative removal of tetracycline by sono Fenton-like oxidation process in aqueous media”. *Desalination and Water Treatment*, 193, 392–401.
- Mana, S., Hanafiah, M., ve Chowdhury, A. (2017). “Environmental characteristics of clay and clay-based minerals”. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1(3), 155-161.
- Mantaş, E., Gürel, M., ve Doğruel, S. (2022). “Mikrokirleticiler: Tanım, Mevzuat ve Ülkemizde Atıksularda ve Yerüstü Sularında Mevcudiyetleri”. *Çevre, İklim ve Sürdürülebilirlik*, 23(2), 133–144.
- Martinez, N., Fernandez, J.F., Segura, X.F., and Ferrer, A.S. (2003). “Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton’s reagent”. *Journal of Hazardous Materials*, B101, 315-322.
- Miklos, D., Remy, C., Jekel, M., . Linden, K., Drewes, J., ve Hübner, U. (2018). “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review”. *Water Research*, 139, 118-131.
- Monteiro, M., Oliveira, V., Santos, F., Neto, E., Leite, R., Aroucha, E., ve Silva, K. (2018). “Influence of the ionic and nonionic surfactants mixture in the structure and properties of the modified bentonite clay”. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 990-998.
- Musolff, A., Leschik, S., Möder, M., Strauch, G., Reinstorf, F., ve Schirmer, M. (2009). “Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters”. *Environmental Pollution*, 157, 3069-3077.
- Neyens, E., ve Baeyens, J. (2003). “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”. *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33–50.
- Ngulube, T., Gumbo, J., Masindi, V., ve Maity, A. (2017). “An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review”. *Journal of Environmental Management*, 191, 35-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Nidheesh, P. (2015). “Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review”. *The Royal Society of Chemistry*, 5, 40552-40577.
- Olivato, J., Marini, J., Pollet, E., Yamashita, F., Grossmann, M., ve Averous, L. (2015). “Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay”. *Carbohydrate Polymers*, 118, 250-256.
- Oturan, A., ve Aaron, J. (2014). “Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44:2577–2641.
- Patzko, A., ve Dekany, I. (1993). “Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 71, 299-307.
- Ramírez, J.H., ve Madeira, L.M. (2010). “Use of Pillared Clay-Based Catalysts for Wastewater Treatment Through Fenton-Like Processes”. *Springer Science*, 129-165.
- Rezaei, F., ve Vione, D. (2018). “Effect of pH on Zero Valent Iron Performance in Heterogeneous Fenton and Fenton-Like Processes: A Review”. *Molecules*, 23, 3127.
- Rice, R., ve Taylor, M. (1986). “Occurrence of By-Products of Strong Oxidants Reacting with Drinking Water Contaminants-Scope of the Problem”. *Environmental Health Perspectives*, 69, 31-44.
- Roberts, M. (2003). “Tetracycline Therapy: Update”. *Clinical Infectious Diseases*, 36:462–7.
- Samanidou, V., Nikolaidou, K., Papadoyannis, I. (2007). “Advances in chromatographic analysis of tetracyclines in foodstuffs of animal origin-A review”. *Sep Purif Rev* , 36(1):1-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Samuelsen, O. (1989). “Degradation of oxytetracycline in seawater at two different temperatures and light intensities, and the persistence of oxytetracycline in the sediment from a fish farm”. *Aquaculture*, 83, 7-16.
- Samuk, B. (2002). “İlaç endüstrisi formülasyon ve antibiyotik atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması”. *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Schnelle B., ve Brown, A. (2001). “Adsorption for HAP and VOC Control Air Pollution Control Technology Handbook”. *Handbook Series for Mechanical Engineering*, 1, 29.
- Shah, M. (2021). “ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR EFFLUENT TREATMENT PLANTS”. Elsevier, 21-22.
- Sun, S., Guo, H., Ke, Q., Sun, J., Shi, S., Zhang, M., ve Zhou, Q. (2009). “Degradation of Antibiotic Ciprofloxacin Hydrochloride by Photo-Fenton Oxidation Process”. *Environmental Engineering Science*, 26(4).
- Taguchi, A., ve Schüth F. (2005). “Ordered mesoporous materials in catalysis”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 1-45.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., ve Moon, S. (2008). “A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process”. *Journal Review*, 25(1), 64-72.
- Tıraş, H. (2020). “Türkiye’de ilaç sektörünün gelişimi; bir durum değerlendirmesi”. *Journal of Economics and Research*, 1(1),42-59.
- Titouhi, H., ve Belgaied, J. (2016). “Removal of ofloxacin antibiotic using heterogeneous Fenton process over modified alginate beads”. *Journal Of Environmental Sciences*, 45, 84-93.
- Topal, M., Uslu, G., Şahin, M., ve Topal, E. (2012). “Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi Giriş Sularında Antibiyotik Kalıntılarının Varlığının Araştırılması”. *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi*, 2147-0626.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Topal, M., Uslu, G., Şahin, M., ve Topal, E., ve Öbek, E. (2012). “Antibiyotiklerin Kaynakları ve Çevresel Etkileri”. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 1(2), 137-152.
- Türkyılmaz, A., ve Işınkaralar, K. (2020). “Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyon ile antibiyotiklerin (Tetrasiklin ve Penisilin G) giderimi”. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(3), 943-951.
- Wang, C., ve Shih, Y. (2015). “Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes”. *Separation and Purification Technology*, 140, 6-12.
- Wang, C.K., ve Huang, B. (2017). “Application of the sono-Fenton and ozonation processes in the degradation of tetracycline”. *Desalination and Water Treatment*, 96, 161-168.
- Webb, P. (2003). “Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis”. *MIC Technical Publications*.
- Wong, S., Lim, Y., Ngadi, N., Mat, R., Hassan, O., Inuwa, I., Mohamed, N., ve Low, J. (2018). “Removal of Acetaminophen by Activated Carbon Synthesized from Spent Tea Leaves: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies”. *Powder Technology*, 338:878–886.
- Wright, G. (2010). “The tetracycline resistome”. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 67:419–431.
- Wu, S., Qin, H., Cheng, H., Shi, W., Chen, J., Huang, J., ve Li, H. (2022). “A novel MnFe₂O₄-HSO₃ nanocatalyst for heterogeneous Fenton degradation of antibiotics”. *Catalysis Communications*, 171, 106522.
- Xu, M., Wu, C., ve Zhou, Y. (2020). “Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment”. *National Institute of Technology*, 173, 49.
- Yılmaz, S. (2008). “Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtımı”. *Yüksek lisans tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Zhang, C., Ouyang, Q., Zhou, X., Huang, Y., Zeng, Y., Deng, L., Lin, D., ve Zheng, W. (2023). “In vitro activity of tetracycline analogs against multidrug-resistant and extensive drug resistance clinical isolates of *Mycobacterium tuberculosis*”. *Tuberculosis*, 102336.
- Zhang, X., Guo, W., Ngo, H. H., Wen, H., Li, N., ve Wu, W. (2016). “Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water”. *Journal of Environmental Management*, Elsevier Inc., 172, 193-200.
- Zhang, X., Lin, X., He, Y., Chen, Y., Luo, X., ve Shang, R. (2019). “Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment”. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124: 418–428.
- Zhang, Y., Chen, J., Huang, G., Li, W., Yu, H., ve Elimelech, M. (2023). “Distinguishing homogeneous advanced oxidation processes in bulk water from heterogeneous surface reactions in organic oxidation”. *Environmental Sciences*, 120, 20.
- Zhang, Y., Zhao, Y., Yang, D., ve Zhao, Y. (2022). “Insight into the removal of tetracycline-resistant bacteria and resistance genes from mariculture wastewater by ultraviolet/persulfate advanced oxidation process”. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100129.