

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**AKTİF KARBON DESTEKLİ HETEROJEN KATALİTİK
SİSTEMLERDE SÜLFAT RADİKALLERİYLE FARMASÖTİK
GRUBU BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN KİMYASAL
OKSİDASYONU**

Hatice ERDEM

Doktora Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

OCAK 2020

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

AKTİF KARBON DESTEKLİ HETEROJEN KATALİTİK
SİSTEMLERDE SÜLFAT RADİKALLERİYLE FARMASÖTİK GRUBU
BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN KİMYASAL OKSİDASYONU

Tez Yazarı
Hatice ERDEM

Danışman
Prof. Dr. Mehmet ERDEM

OCAK 2020
ELAZIĞ

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Başlığı: Aktif Karbon Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle
Farmasötik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu
Yazarı: Hatice ERDEM
İlk Teslim Tarihi: 24.12.2019
Savunma Tarihi: 24.1.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERDEM
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Onayladım

Başkan: Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Prof. Dr. Arzu YADİGAR DURSUN
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Doç. Dr. Mehtap TANYOL
Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Hakan YOĞURTÇU
Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Aktif Karbon Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle Farmasötik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu” Başlıklı Doktora Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

24/1/2020

Hatice ERDEM



ÖNSÖZ

Tezde, yaygın kullanımları nedeniyle sularda varlıkları tespit edilen ve çevre için tehlikeli olan farmasötik bileşiklerin yeni bir yaklaşımla sentezlenen katalizörlerle heterojen katalitik sistemde, persülfatla okside edilerek sulardan giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ekonomik değeri hemen hemen olmayan ve bol bulunan tarımsal atık karışımları katalizör hazırlamada destek malzemesi materyali olarak kullanılmış ve ileri oksidasyon proseslerinde etkinliği kanıtlanmış olan demir ve kobalt tuzlarıyla impregnasyon-piroliz ve kimyasal çöktürme yöntemleriyle katalizörler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve seçilen farmasötik bileşikler için etkinlikleri test edilmiştir.

Tez çalışmamın her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin tüm aşamalarında yanımda olan, en zor anlarda dahi yardımına koşan ve her anlamda bana destek olan oda arkadaşım, meslektaşım ve çok sevdiğim dostum Arş. Gör. Dr. Burçin YILDIZ'a, tez aşaması boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan ve yardımcı olan Öğr. Gör. Mehmet ŞAHİN'e ve laboratuvar çalışmalarım sırasındaki destekleri için Shaymaa F. ALSAADAWI ve Sevilay SUNA'ya çok teşekkür ederim.

Her konuda benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından **117Y300** numaralı 1002 Hızlı Destek Projesi ile desteklenmiştir.

Hatice ERDEM
ELAZIĞ, 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xiv
EKLER LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. FARMASÖTİKLER	5
2.1. Farmasötik Tanımı.....	5
2.2. Farmasötiklerin Türleri ve Özellikleri	6
2.2.1. Antibiyotikler	7
2.2.2. Steroidal Olmayan Anti-enflamatuar İlaçlar (NSAID'ler)/Analjezikler	10
2.3. Farmasötiklerin Çevresel Kaynakları	11
2.4. Farmasötiklerin Giderim Mekanizmaları.....	13
2.4.1. Biyodegradasyon.....	14
2.4.2. Sorpsiyon.....	15
2.4.3. Abiyotik Transformasyon ve Buharlaşma	16
2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	17
2.5.1. Fenton Prosesi	19
2.5.2. Foto-Fenton Prosesi (Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV)	22
2.5.3. Hidrojen Peroksit/Ozon (Perokson, H ₂ O ₂ /O ₃) Prosesi	23
2.5.4. Ozon/Ultraviyole (O ₃ /UV) Prosesi.....	25
2.5.5. Hidrojen Peroksit/Ultraviyole (H ₂ O ₂ /UV) Prosesi	26
2.5.6. Ultraviyole/ Hidrojen Peroksit/Ozon (UV/H ₂ O ₂ /O ₃) Prosesi	27
2.5.7. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon	28
2.5.8. Sonoliz	30
2.5.9. Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesleri	32
2.5.10. Sülfat Radikali-Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri	34
2.6. Farmasötik Giderimini Etkileyen Faktörler	39
2.7. Farmasötiklerin Toksik ve Ekolojik Etkileri	41
2.8. Tez Çalışmasındaki NSAID/Analjezik ve Antibiyotik Sınıfındaki İlaçlar	44
2.8.1. Amoksisilin (AMX)	46
2.8.2. Asetaminofen/Parasetamol (APAP)	47
2.8.3. Asetilsalisilik Asit (ASA).....	49
2.8.4. Diklofenak (DCF)	50
2.8.5. Eritromisin (ERY)	52
2.8.6. Fenoprofen (FNP)	54
2.8.7. Rifampisin (RIF)	55
2.8.8. Siprofloksasin (CIP).....	56
2.8.9. Tetrasiklin (TC).....	58

3. HETEROJEN KATALİTİK SÜLFAT RADİKALI BAZLI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ BAZI ÇALIŞMALAR	61
4. MATERYAL VE METOT	72
4.1. Materyal.....	72
4.1.1. Katalizör Destek Malzemesi Eldesinde Kullanılan Kayısı ve Şeftali Çekirdeği ile Badem Kabüğunun Temini ve Hazırlanması.....	72
4.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	72
4.2. Metot	74
4.2.1. Aktif Karbon Destekli Katalizörlerin Hazırlanması	74
4.2.2. Farmasötik Grubu Organik Bileşiklerin Heterojen Katalitik Oksidasyonu	76
4.3. Analiz ve Ölçümler.....	78
4.3.1. Katı Örneklerde Yapılan Analizler.....	78
4.3.2. Sulu Çözeltilerde Yapılan Analizler.....	80
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	82
5.1. Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Esaslı Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	82
5.1.1. Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Esaslı Katalizörlerin Sentezi	82
5.1.2. İmpregnasyon-Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu	86
5.1.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu	91
5.2. İmpregnasyon-Piroliz Yöntemiyle Sentezlenen Katalizörlerin Bazı Farmasötik Bileşiklerin Heterojen Katalitik Oksidasyonundaki Performansı	94
5.2.1. Asetilsalisilik Asit (ASA).....	94
5.2.2. Tetrasiklin (TC).....	101
5.2.3. Amoksisilin (AMX)	106
5.2.4. Siprofloksasin (CIP).....	111
5.2.5. Rifampisin (RIF)	115
5.2.6. Fenoprofen (FNP)	120
5.2.7. Diklofenak (DCF)	124
5.2.8. Eritromisin (ERY)	129
5.2.9. Asetaminofen (APAP).....	133
5.3. İncelenen Moleküllerin K_{ow} Değerine Bağlı Olarak Oksidasyonlarının Değerlendirilmesi	137
5.4. Katalizör Aktivitelerinin İncelenmesi.....	138
5.5. Katı Katalizör Yüzeylerinde İncelenen Moleküllerin Varlığı.....	140
5.6. Aktif Karbon Destekli Katalizörlerle İncelenen Moleküllerin Parçalanma Kinetiği	141
5.7. Optimum Şartlarda Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliği	146
5.8. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ve İmpregnasyon-Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan Katalizörlerin Karşılaştırılması.....	148
6. SONUÇLAR.....	150
ÖNERİLER.....	155
KAYNAKLAR	156
EKLER	173
ÖZGEÇMİŞ	180

ÖZET

Aktif Karbon Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle Farmasötik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu

Hatice ERDEM

Doktora Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2020, Sayfa: xviii + 179

Bu tez çalışmasında, farklı K_{ow} değerlerine sahip farmasötik grubu bazı organik kirleticilerin persülfat ile heterojen katalitik oksidasyonları için üçlü biyokütle karışımından doğrudan kobalt ve demir tuzları ile impregnasyon-piroliz yöntemiyle aktif karbon destekli, manyetik özelliklere sahip katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler BET-yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, por çapı, XRD, VSM, SEM-EDX, Boehm titrasyonu ve pH_{zpc} analizleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen her bir katalizör varlığında persülfat aktivasyonu ile sulu ortamlardaki; amoksisillin, asetaminofen, asetilsalisilik asit, siprofloksasin, diklofenak, eritromisin, fenoprofen, rifampisin ve tetrasiklin giderimi üzerine; katalizör tür ve miktarı, persülfat konsantrasyonu, temas süresi, pH ve yabancı iyon varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Her bir molekül için optimize edilen şartlarda en etkin giderim verimlerinin elde edildiği katalizörün stabilitesi ve tekrar kullanım durumu da incelenmiştir. Ayrıca, konvensiyonel kimyasal çöktürme yöntemiyle de Fe- ve Co-esaslı katalizörler hazırlanmış ve optimize edilen şartlarda aynı deneyler yapılarak impregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin karşılaştırılması yapılmıştır. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen her iki katalizörün geniş bir pH aralığında etkin olduğu, molekülleri persülfat aktivasyonu ile etkin bir şekilde mineralize ettiği ve cereyan eden reaksiyonun birinci mertebeden olduğu belirlenmiştir. Radikal söndürme deneyleriyle moleküllerin mineralizasyonunda sülfat radikalinin baskın olduğu tespit edilmiştir. İncelenen yabancı iyonlardan PO_4^{3-} 'in metal iyonlarıyla çözünmeyen metal fosfatlar oluşturarak katalizör deaktivasyonuna neden olduğu, diğer iyonların ise daha düşük potansiyelli radikaller oluşturarak reaksiyon kinetiğini etkilediği belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlerin, her bir molekülü optimize edilen koşullarda kısmen mineralize edebildiği (%40) bulunmuştur. Bu nedenle; persülfat aktivasyonu için impregnasyon-piroliz yöntemiyle doğrudan biyokütlelerden aktif karbon destekli demir ve kobalt esaslı katalizörlerin elde edilmesi ve organik kirleticilerin gideriminde kullanılmasının avantajlı olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Destek materyal, Katalizörler, Degradasyon, Farmasötik giderimi

ABSTRACT

Chemical Oxidation of Some Organic Pollutants in Pharmaceutical Group by Sulfate Radicals in Activated Carbon Supported Catalytic Systems

Hatice ERDEM

Ph.D. Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

January 2020, Pages: xviii + 179

In this thesis, activated carbon-supported catalysts with magnetic properties for heterogeneous catalytic oxidation of certain organic pollutants with different K_{ow} values by persulfate were synthesized from triple biomass mixture by impregnation-pyrolysis with cobalt and iron salts. The synthesized catalysts were characterized by BET-surface area, total pore volume, pore diameter, XRD, VSM, SEM-EDX, Boehm titration and pH_{zpc} analysis. In the presence of each catalyst synthesized, effects of catalyst type and amount, persulfate concentration, contact time, pH and presence of foreign ions on the removal of amoxicillin, acetaminophen, acetylsalicylic acid, ciprofloxacin, diclofenac, erythromycin, fenoprofen, rifampicin and tetracycline in aqueous media by persulfate activation were investigated. The stability and re-use of the catalyst in which the most efficient removal efficiencies obtained were also investigated under conditions optimized for each molecule. In addition, Fe- and Co-based catalysts were prepared by conventional chemical precipitation method, the same experiments were performed under optimized conditions and the results were compared. Both catalysts synthesized by impregnation-pyrolysis were found to be effective over a wide pH range, effectively mineralize the molecules by persulfate activation, and the reaction occurring was a first order kinetics. Radical quenching experiments showed that sulphate radical was dominant in the mineralization. It was determined that PO_4^{3-} among the foreign ions caused catalyst deactivation by forming insoluble metal phosphates and other ions affected reaction kinetics by forming radicals with lower-potential. It has been found that the catalysts obtained by chemical precipitation can partially mineralize (40%) each molecule. Therefore; It can be said that it is advantageous to obtain activated carbon supported iron and cobalt based catalysts directly from biomasses by impregnation-pyrolysis method for persulfate activation and to be used for removal of organic pollutants.

Keywords: Activated carbon, Supporting material, Catalysts, Degradation, Pharmaceutical removal

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Antibiyotik sınıfları ve bu sınıflara ait çevrede en sık rastlanan antibiyotik ilaçlar	9
Şekil 2.2.	Sucul ortamda farmasötik kalıntılarının oluşumu için muhtemel kaynaklar ve yolları	13
Şekil 2.3.	İleri Oksidasyon Proseslerinin ana mekanizması.....	18
Şekil 2.4.	Kirleticilerin (a) doğrudan ve (b) dolaylı elektrolitik arıtımı için planlar	33
Şekil 2.5.	PS ve PMS'nin yapısı. Sarı renk: kükürt atomu, kırmızı renk: oksijen atomu ve kesikli çizgi: sülfat radikallerinin oluşumu için O-O bağının fisyon pozisyonu	36
Şekil 2.6.	Isı veya radyasyon ve geçiş metalleri kullanılarak gerçekleştirilen PMS ve PS aktivasyonu	37
Şekil 2.7.	pH fonksiyonu olarak siprofloksasinin moleküler yapısı.....	56
Şekil 4.1.	Piroliz deneylerinin yapıldığı reaktör ve fırın.....	75
Şekil 5.1.	Üçlü hammadde karışımının TG eğrisi	84
Şekil 5.2.	Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri	87
Şekil 5.3.	Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri	87
Şekil 5.4.	Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün XRD grafiği	88
Şekil 5.5.	Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün XRD grafiği	88
Şekil 5.6.	Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin SEM-EDX sonuçları	89
Şekil 5.7.	Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerin VSM grafiği	90
Şekil 5.8.	Aktif karbon destekli katalizörlerin dıştan mıknatıs uygulanması ile manyetiklik özelliğinin gösterimine örnek	91
Şekil 5.9.	Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri	92
Şekil 5.10.	Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri	92
Şekil 5.11.	Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün XRD grafiği.....	93
Şekil 5.12.	Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün XRD grafiği.....	93
Şekil 5.13.	Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin SEM-EDX sonuçları	93
Şekil 5.14.	ASA'nın Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [ASA kons.: 50 μ M, doğal pH: 5, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C].....	96

Şekil 5.15.	ASA'nın Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [ASA kons.: 50 µM, doğal pH: 5, sıcaklık: 25 °C].....	97
Şekil 5.16.	Heterojen katalitik sistemde ASA oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [ASA kons.:50 µM, PS kons.: 3 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]	98
Şekil 5.17.	ASA oksidasyonunda etkin olan radikaller [ASA kons.:50 µM, PS kons.: 3 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5; sıcaklık: 25°C; TBA ve EtOH kon.: 100 mM]	100
Şekil 5.18.	TC'nin Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [TC kons.: 50 µM, doğal pH: 5.88, sıcaklık: 25 °C].....	102
Şekil 5.19.	TC'nin Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [TC kons.: 50 µM, doğal pH: 5.88, sıcaklık: 25 °C].....	103
Şekil 5.20.	Heterojen katalitik sistemde TC oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [TC kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]	104
Şekil 5.21.	TC oksidasyonunda etkin olan radikaller [TC kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5.88; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	106
Şekil 5.22.	AMX'in Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [AMX kons.: 50 µM, doğal pH: 5.72, sıcaklık: 25 °C]	107
Şekil 5.23.	AMX'in Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [AMX kons.: 50 µM, doğal pH: 5.72, sıcaklık: 25 °C]	108
Şekil 5.24.	Heterojen katalitik sistemde AMX oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [AMX kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]	109
Şekil 5.25.	AMX oksidasyonunda etkin olan radikaller [AMX kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5.72; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	110
Şekil 5.26.	CIP'in Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [CIP kons.: 50 µM, doğal pH: 6.08, sıcaklık: 25 °C].....	112
Şekil 5.27.	CIP'in Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [CIP kons.: 50 µM, doğal pH: 6.08, sıcaklık: 25 °C].....	113
Şekil 5.28.	Heterojen katalitik sistemde CIP oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [CIP kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]	114
Şekil 5.29.	CIP oksidasyonunda etkin olan radikaller [CIP kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 6.08; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	115

Şekil 5.30.	RIF'in Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [RIF kons.: 50 µM, doğal pH: 5.90, sıcaklık: 25 °C].....	116
Şekil 5.31.	RIF'in Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [RIF kons.: 50 µM, doğal pH: 5.90, sıcaklık: 25 °C].....	117
Şekil 5.32.	Heterojen katalitik sistemde RIF oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [RIF kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.5 g/L; sıcaklık: 25 °C]	119
Şekil 5.33.	RIF oksidasyonunda etkin olan radikaller [RIF kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.5 g/L; doğal pH: 5.90; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM] ..	120
Şekil 5.34.	FNP'nin Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [FNP kons.: 50 µM, doğal pH: 6.41, sıcaklık: 25 °C].....	121
Şekil 5.35.	FNP'nin Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [FNP kons.: 50 µM, doğal pH: 6.41, sıcaklık: 25 °C]	122
Şekil 5.36.	Heterojen katalitik sistemde FNP oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [FNP kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]	123
Şekil 5.37.	FNP oksidasyonunda etkin olan radikaller [FNP kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 6.41; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	124
Şekil 5.38.	DCF'nin Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [DCF kons.: 50 µM, doğal pH: 5.60, sıcaklık: 25 °C]	126
Şekil 5.39.	DCF'nin Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [DCF kons: 50 µM, doğal pH: 5.60, sıcaklık: 25 °C].....	127
Şekil 5.40.	Heterojen katalitik sistemde DCF oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [DCF kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C].....	128
Şekil 5.41.	DCF oksidasyonunda etkin olan radikaller [DCF kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5.60; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	129
Şekil 5.42.	ERY'nin Fe-esaslı katalizör varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [APAP kons.: 50 µM, doğal pH:7.75, sıcaklık: 25 °C]	130
Şekil 5.43.	ERY'nin Co-esaslı katalizör varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [APAP kons.: 50 µM, doğal pH: 7.75, sıcaklık: 25 °C]	131
Şekil 5.44.	Heterojen katalitik sistemde ERY oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [ERY kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C].....	132

Şekil 5.45. ERY oksidasyonunda etkin olan radikaller [ERY kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 7.75; sıcaklık: 25°C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	133
Şekil 5.46. APAP'ın Fe ve Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [APAP kons.: 50 µM, doğal pH: 5.99, sıcaklık: 25 °C]	135
Şekil 5.47. Heterojen katalitik sistemde APAP oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [APAP kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.25 g/L; sıcaklık: 25°C]	136
Şekil 5.48. APAP oksidasyonunda etkin olan radikaller [APAP kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.25 g/L; doğal pH: 5.99, sıcaklık: 25°C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]	137
Şekil 5.49. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([APAP]: 50 µM, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.5 g/L) ve Fe-esaslı ([APAP] : 50 µM, [PMS]: 1 mM, [katalizör]: 0.25 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle asetaminofen molekülünün degradasyon sonuçları.....	142
Şekil 5.50. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([AMX]: 50 µM, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esaslı ([AMX]: 50 µM, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle amoksisilin molekülünün degradasyon sonuçları.....	142
Şekil 5.51. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([ASA]: 50 µM, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esaslı ([ASA]: 50 µM, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle asetilsalisilik asit molekülünün degradasyon sonuçları.....	143
Şekil 5.52. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([CIP]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esaslı ([CIP]: 50 µM, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle ciprofloksasin molekülünün degradasyon sonuçları	143
Şekil 5.53. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([DCF]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 1 g/L) ve Fe-esaslı ([DCF]: 50 µM, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle diklofenak molekülünün degradasyon sonuçları.....	144
Şekil 5.54. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([ERY]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 1 g/L) ve Fe-esaslı ([ERY]: 50 µM, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle eritromisin molekülünün degradasyon sonuçları	144
Şekil 5.55. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([FNP]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esaslı ([FNP]: 50 µM, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle fenoprofen molekülünün degradasyon sonuçları	145
Şekil 5.56. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([RIF]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0,5 g/L) ve Fe-esaslı ([RIF]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle rifampisin molekülünün degradasyon sonuçları	145
Şekil 5.57. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([TC]: 50 µM, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esaslı ([TC]: 50 µM, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modellerle tetrasiklin molekülünün degradasyon sonuçları	146
Şekil 5.58. Belirlenen optimum şartlarda İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin dört çevrim boyunca yapılan tekrar kullanılabilirlik deney sonuçları.....	147

Şekil 5.59. Belirlenen optimum şartlarda kimyasal çöktürme yöntemi ve impregnasyon-piroliz yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin karşılaştırılması [İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen Co-esaslı (İmp-Co) ve Fe-esaslı (İmp-Fe); kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenen Co-esaslı (KÇ-Co) ve Fe-esaslı (KÇ-Fe)] 149



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Yaygın kullanılan farmasötiklerin listesi	7
Tablo 2.2. Farklı oksidanların sudaki oksidasyon potansiyeli	19
Tablo 2.3. Tez çalışmasında incelenecek farmasötikler ve özellikleri	45
Tablo 2.4. Asetaminofenin sucul organizmalar üzerine akut ve kronik etkilerinin incelendiği literatürdeki bazı çalışmalara ait sonuçlar.....	49
Tablo 3.1. Sülfat radikali bazlı heterojen katalitik sistemlerde Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler kullanılarak farmasötik grubu moleküllerin giderilmesiyle ilgili literatürdeki yapılmış bazı çalışmalar	68
Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan farmasötikler ve parçalanma ürünleri	73
Tablo 4.2. Çalışılan farmasötik ana moleküllerinin analizi için HPLC işletme şartları	81
Tablo 5.1. Üçlü hammadde karışımının proximate and ultimate analizi.....	83
Tablo 5.2. Üçlü karışımdan FeSO_4 aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe esaslı katalizörlerin özellikleri.....	85
Tablo 5.3. Üçlü karışımdan CoCl_2 aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon destekli Co esaslı katalizörlerin özellikleri.....	85
Tablo 5.4. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin özellikleri	86
Tablo 5.5. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörün Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları.....	86
Tablo 5.6. Kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe ve Co esaslı katalizörlerin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları	91
Tablo 5.7. İncelenen moleküllere ait $\log K_{ow}$ değerleri ve optimize edilen koşullardaki giderim verimleri.....	138
Tablo 5.8. Her bir molekül için optimize edilen şartlarda katalizörden çözünerek çözelti ortamına geçen demir ve kobalt konsantrasyonları.....	139

EKLER LİSTESİ

	Sayfa
Ek 1: Tok Giderim Verimi (%).....	173
Ek 2: Co ²⁺ ve Fe ²⁺ (mg/L) analizi.....	177
Ek 3: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kromotogramları	179



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_{oktanol}	: Oktanol fazında organik bileşimin molar konsantrasyonu
C_{su}	: Sudaki organik bileşimin molar konsantrasyonu
°C	: Santigrat derece
Co	: Kobalt
Da	: Dalton, atomik kütle birimi
E°	: Redoks Potansiyeli
Fe	: Demir
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
HO₂⁻	: Hidrojen peroksit anyonu
HSO₅⁻	: Peroksimonosülfat
K_d	: Katı-su dağılım katsayısı
K_H	: Henry kanunu sabiti
K_{ow}	: Oktanol-su dağılım katsayısı
mM	: Milimolar
µg	: Mikrogram
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
•OH	: Hidroksil radikali
O₂⁻	: Süperoksit radikal iyonu
¹O₂	: Süperoksit
pK_a	: Asit ayrışma sabiti
P_{ow}	: Oktanol-su dağılım katsayısı
S₂O₈²⁻	: Persülfat
SO₄⁻	: Sülfat radikali
t_{1/2}	: Yarı ömür

Kısaltmalar

AAT	: Atıksu arıtma tesisi
AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AC	: Aktif karbon
AFSSAPS	: Fransız Sağlık Ürünleri Güvenliği Ajansı
AMX	: Amoksisilin
APAP	: Asetaminofen, parasetamol
ASA	: Asetilsalisilik Asit
BDD	: Bor-yüklü elmas
BET	: Brunauer, Emmett and Teller spesifik yüzey alanı
BCS	: Biyofarmasötik Sınıflandırma Sistemi
BNR	: Biyolojik nütrient giderimi reaktörleri
CAS	: Klasik aktif çamur prosesi
CIP	: Sipprofloksasin

COX	: Siklooksijenaz
CTC	: Klortetrasiklin
DBP	: Dezenfeksiyon yan ürünleri
DCF	: Diklofenak
EA	: İngiltere ve Galler Çevre Ajansı
EC₅₀	: Herhangi bir ilacın maksimum etkisinin %50'sine eşit bir etki oluşturan molar ilaç konsantrasyonu
EDC	: Endokrin bozucu kimyasal
EQS	: Çevresel kalite standardı
ERY	: Eritromisin
EtOH	: Etanol
GAC	: Granüle aktif karbon
GWRC	: Küresel Su Araştırma Koalisyonu
FNP	: Fenoprofen
HPLC	: High performance liquid chromatography-Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRT	: Hidrolik bekleme süresi
İmp-Co	: İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen Co-esaslı katalizör
İmp-Fe	: İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen Fe-esaslı katalizör
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KÇ-Co	: Kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenen Co-esaslı katalizör
KÇ-Fe	: Kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenen Fe-esaslı katalizör
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC₅₀	: Popülasyonun %50'sini öldürmek için gereken öldürücü konsantrasyon
LP	: Düşük basınçlı lamba
MBR	: Biyolojik membran reaktör
MLSS	: Sıvıdaki askıda katı madde
MP	: Orta basınçlı lamba
NOM	: Doğal organik madde
NSAID	: Steroidal olmayan anti-enflamatuar ilaçlar
OECD	: Ekonomik İşbirliği Teşkilatı
OTC	: Oksitetrasiklin
PS	: Persülfat
PMS	: Peroksimonosülfat, Okson®
RIF	: Rifampisin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SRT	: Çamur bekleme süresi, çamur yaşı
TBA	: Tert bütıl alkol
TC	: Tetrasiklin
TOK	: Toplam organik karbon
TXA2	: Tromboksan A2

USEPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
VSM	: Manyetik Doygunluk Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi (X-Ray Diffraction)
ZVI	: Sıfır değerlikli demir



1. GİRİŞ

Yaygın kullanım alanları nedeniyle organik kirleticiler, çevrede sıkça karşılaşılan önemli bir kirletici grubunu oluşturmaktadır. Bu grupta yer alan bazı kirleticiler özellikleri nedeniyle biyolojik olarak bozunamadıklarından uzun süre kalıcı özellikler göstermektedir. Organik kirleticiler arasında yer alan bu kalıcı organik maddeler, ileri derecede dirençli olmaları nedeniyle alıcı ortamlara geçtiğinde ortamda uzun süre kalan, besin zincirine katılarak biyolojik birikime uğrayan, bu yolla insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan kimyasal bileşiklerdir. Pestisitlerden, boyalara, mobilyalardan, halılara, elektronik ürünlerden plastiklere kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan, sanayi ve hastane atıklarında yer alan önemli bir kirletici grubudur. Bu bileşikler evimizde, iş yerimizde, soluduğumuz havada, içtiğimiz suda, yediğimiz yemekte bulunmakta ve çevre ve insan sağlığına sürekli birikip büyüyen önemli hasarlar vermektedir. Bu kirleticiler; canlıların yağ dokularında birikerek toksik özellikler gösteren, uzun süreli kalıcı özellikleriyle yüzyıllar boyunca bozunmadan kalabilen ve bazılarının yarı uçucu özelliğinden dolayı atmosferde binlerce kilometre taşınarak küresel çevre sorunlarına yol açabilen maddelerdir.

Sulara üretilmiş oldukları proseslerden, ambalaj malzemelerinden, kullanılmış olduğu ürünlerden ve kullanım alanlarından belirli oranlarda geçmektedirler. Çözünme dereceleri ve seyrelme özelliklerine bağlı olarak atıksularda mikrogram mertebelerinde varlıkları ve toksisiteleri tespit edilen önemli kirleticilerdir. Çeşitli özellikleri (örneğin hidrofobiklik ve biyoparçalanabilirlik) ve düşük konsantrasyonlarına bağlı olarak, klasik aktif çamur prosesi ve koagülasyon-flokülasyon prosesi gibi klasik artıma yöntemleri bu tür mikrokirleticilerin gideriminde genellikle yetersiz kalmaktadır. Sulardan etkin giderilmelerinde adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve membran prosesler gibi ileri arıtım teknolojilerinden faydalanılmaktadır (Luo vd., 2014). Bu prosesler arasında İOP'ler kontrollü tam bir mineralizasyon sağladığından ve ikincil bir atık riski oluşturmadığından en avantajlı yöntem olarak kabul edilmektedir.

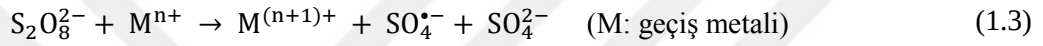
İOP'ler ilk olarak içme suyu arıtımı için 1980'lerde önerilmiş, daha sonra farklı atıksuların arıtımı için de uygun olduğu ortaya koyulmuştur. Atıksuların İOP'lerle arıtımı esnasında dirençli organik maddeleri, izlenebilir organik kirleticileri veya belirli inorganik kirleticileri gidermek için veya biyolojik arıtmadan önce bir ön arıtım olarak biyoparçalanabilirliği artırmak için hidroksil ($\bullet\text{OH}$) ve/veya sülfat radikallerinden ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) yararlanılır (Deng ve Zhao, 2015). İOP'ler diğer arıtım proseslerinden farklıdır ve klasik arıtım proseslerine göre bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir (Zhou ve Smith, 2002):

- Dirençli organik bileşikleri gidermede çok etkilidirler.
- Arzu edilirse organik kirleticilerin karbon dioksit ve suya kadar tam mineralizasyonunu sağlarlar.
- Toksik kimyasallara karşı daha az duyarlıdırlar.
- Daha az zararlı yan ürün oluştururlar.

Klasik İOP'ler, baskın olarak reaktif ve seçici olmayan hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşumuna bağlıdır. Bununla birlikte, son yıllarda sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) bazlı İOP'ler sudaki dirençli organiklerin yok edilmesine etkili bir çözüm olarak giderek daha fazla popüler hale gelmiş ve çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir (Bu vd., 2016; Oh vd., 2016). Sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri, organik kirleticileri zararsız CO_2 ve H_2O 'ya oksitlemek için oksidasyon potansiyeli yüksek sülfat radikalini kullanırlar. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon proseslerinin sudaki uçucu organik bileşikler, endokrin bozucular, farmasötikler ve bunların metabolitleri, siyanotoksinler ve perflorlu bileşikler gibi çeşitli dirençli kirletici maddelerin giderilmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri aktif çamur parçalanması, dezenfeksiyon ve havuz suyunun dekontaminasyonu dahil olmak üzere diğer birçok uygulamada da etkilidir.

Genel olarak $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali +2.60 V'lık bir standart redoks potansiyele sahip güçlü bir oksidandır. $\bullet\text{OH}$ radikaline kıyasla ($t_{1/2} \leq 1 \mu\text{s}$) serbestçe yayılabilir olan $\text{SO}_4^{\bullet-}$, heterojen kataliz sistemindeki hedef kirletici ile $\text{SO}_4^{\bullet-}$ arasında mükemmel kütle transferi ve temas sağlayan daha uzun bir ömre ($t_{1/2} = 30\text{-}40 \mu\text{s}$) sahiptir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reaktivitesi pH'dan bağımsız iken $\bullet\text{OH}$ reaktivitesi pH bağımlıdır ($\bullet\text{OH}$ -esaslı reaksiyonun giderme verimi pH artışı ile birlikte azalmaktadır). Nötre yakın pH'da (sıcuk sistemde çok hakim) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ redoks potansiyelinin, $\bullet\text{OH}$ 'inkinden daha yüksek olduğu rapor edildiğinden, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ nötral şartlarda $\bullet\text{OH}$ 'dan daha reaktif olabilir. Organik molekül ile $\text{SO}_4^{\bullet-}$ arasındaki reaksiyon çok hızlı olup genellikle $10^5\text{-}10^9 \text{ L/mol.s}$ arasındaki ikinci dereceden hız sabitine sahip olan difüzyon kontrollü hıza yakındır. Buna karşılık tipik $\bullet\text{OH}$ reaksiyon hızları $10^6\text{-}10^{11} \text{ L/mol.s}$ arasındadır. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ kaynaklı degradasyon $\bullet\text{OH}$ 'kinden daha iyi bir mineralizasyon hızına yol açabilir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'ün $\bullet\text{OH}$ 'a kıyasla daha yüksek seçiciliğe sahip olması nedeniyle $\text{SO}_4^{\bullet-}$, elektron transfer reaksiyonu ile belirli fonksiyonel gruplarda doğrudan saldırı için kullanılabilir. Aksine, $\bullet\text{OH}$ elektron transferini, elektrofilik/radikal ilavesi ve hidrojen çıkarmayı içeren bir dizi reaksiyon yoluyla seçici olmayacak şekilde reaksiyona girdiğinden, yüksek miktarda $\bullet\text{OH}$ belirli bir fonksiyonel gruba saldırı için gereklidir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ elektrofilik olduğundan, amino ($-\text{NH}_2$), hidroksil ($-\text{OH}$), alkoksi ($-\text{OR}$), aromatik moleküllerde mevcut π elektronları ve doymamış bağlar içeren diğer organik bileşikler gibi elektron verici gruplarla reaksiyona girmeyi tercih eder. Nitro ($-\text{NO}_2$) ve karbonil ($\text{C}=\text{O}$) ikameleri gibi elektron çeken gruplar ile gerçekleşen $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reaksiyonu genellikle daha yavaştır.

$\text{SO}_4^{\bullet-}$ peroksimonosülfat (PMS, HSO_5^-) veya persülfat (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) aktivasyonu aracılığıyla üretilir. Isı, bazı kimyasal ilaveler, UV, geçiş metalleri (Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+) ve ultrasesin varlığında PMS ve PS'den etkin $\text{SO}_4^{\bullet-}$ üretilebilmektedir (Denklem 1.1-1.3). Geçiş metali aktivasyon metodu; ısı, ultrases ve UV gibi enerji bazlı aktivasyon yöntemlerine göre daha ekonomik olduğu ve reaktör/sistem konfigürasyonunun daha az karmaşık olduğu belirtilmiştir. PMS ve PS'nin aktivasyonu homojen ve heterojen sistemlerde elde edilebilir. Homojen katalizde PS ve PMS'yi aktive etmek için ısı, alkali, UV veya metal iyonları kullanılırken, heterojen katalizde sülfat peroksit tuzlarını aktive etmek için kobalt veya mangan gibi katı katalizörler kullanılır (Kusic vd., 2011; Deng ve Zhao, 2015; Kang vd., 2016; Waldemer vd., 2007).



Heterojen sistem İOP'ler homojen sistemlere göre daha avantajlıdır. Bunun nedeni; (i) katı heterojen katalizör yeniden kullanım için kolayca ayrılabilir, (ii) arıtılmış sudan çözünmüş metalleri gidermek için ikincil arıtım gerekli değildir ve (iii) ekstrem işletme koşullarında daha toleranslıdır. Heterojen sistem, doğal su ve atıksular için söz konusu olan yaygın pH değerlerini (pH 2-9) içerisine alacak şekilde daha geniş bir pH aralığında etkilidir. Oysa homojen sistemde çözünmüş katalizör, nötre yakın ve bazik pH'da çökerek performansını kaybedebilir (Oh vd., 2016).

Heterojen katalizör varlığında sülfat radikali esaslı İOP'ler üzerine yapılan çalışmalarda, TiO_2 (Dominguez vd., 1998; Lin vd., 2016), CuFe_2O_4 (Guan vd., 2013), Co, Fe, Cu, Ag, Co (Nfodzo ve Choi, 2011) gibi katı katalizörlerin etkinlikleri incelenmiştir. Heterojen tepkimeler katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar olduğundan, sistemde kullanılan katı katalizörlerin yüzey alanının büyüklüğü reaksiyon hızı ve verim açısından son derece önemlidir. Etkin temas yüzeyini artırmak için; ya katalizör miktarını artırmak veya partikül boyutunu küçültmek gerekir. Bazı durumlarda katalizör miktarını artırmak topaklaşma ve karıştırmada yığın hareketler gibi etkilerle beklenenin tersine bir etki gösterebilmektedir. Bu nedenle katalizörün yüzey alanını artırmak için, partikül boyutunu azaltmak veya gözenekli ve inert katalizör destek malzemelerinin kullanımı tercih edilmektedir. Bu amaçla en sık kullanılan destek malzemeleri aktif karbonlardır. Etkin yüzey alanı oluşturmak için katalizörler, büyük yüzey alanına sahip aktif karbonlar üzerine çöktürme veya çöktürme-indirgeme yöntemleriyle kaplanmaktadır. Bu amaçla, Wei vd. tarafından karbon nano tüp üzerine Al_2O_3 çöktürerek elde ettikleri katalizör varlığında diklofenak ve karbamazepin moleküllerinin oksidasyonu incelenmiştir. Çalışmalarında; Al_2O_3 'ün doğrudan kullanıldığı durumda diklofenak ve karbamazepin için sırasıyla %4.8 ve %0 oksidasyon verimi elde edilirken, karbon nanotüp üzerine kaplanmış katalizörle aynı moleküller için sırasıyla %64.2 ve %70 oksidasyon veriminin elde edildiğini rapor etmişlerdir (Wei vd., 2013). Benzer etkinlik

sülfametoksazol oksidasyonu için Ribeiro vd. tarafından karbon kserojel üzerine kaplanmış CoFe katalizörü için de rapor edilmiştir (Ribeiro vd., 2016). Yapılan çalışmaların çoğunda ana molekülün parçalanması çözelti ortamında yapılan ana molekül analizi ve TOK ölçümleriyle takip edilmiş ancak ara ürünler incelenmemiştir. Şu ana kadar uygulanan destek malzemesi üzerine çöktürme veya indirgeme yöntemlerinde, mevcut inert bir materyal yüzeyine arzu edilen katalitik materyal kaplanmaktadır. Bu durumda etkin yüzey sadece kaplanan destek malzemesinin yüzeyi ile sınırlı kalmaktadır. İOP'ler için katalitik etkiye sahip olduğu belirlenmiş olan demir ve kobalt gibi katalizörlerin aktif karbonların kimyasal aktivasyonu ile üretiminde de katalitik etki göstererek lignoselülozik hammaddeyi parçalayabilme özelliği vardır. Bu durumda kimyasal aktivatör, aktif karbon içerisindeki mikro, mezo ve makro gözenekler içerisine dolmuş olduğundan tüm yüzeylerde daha büyük etkin bir yüzey alanı oluşturacaktır. Bu da katalizör-akışkan faz arasında etkileşimi artırarak daha yüksek reaksiyon hızları elde edilmesine imkân sağlayacaktır.

Aktif karbonlar; büyük yüzey alanları ve gözenek hacimleri, rejenerasyon kolaylıkları gibi nedenlerle endüstriyel uygulamalarda en fazla kullanılan adsorbenttir. Ancak hammadde ve üretim yöntemlerine bağlı olarak nispeten pahalıdırlar. Son zamanlarda gerek üretim maliyetlerini düşürmek ve gerekse de karbon içeriği yüksek ligno-selülozik atık veya artıkların bu amaçla kullanımını sağlamak amacıyla çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmaktadır. Özellikle tarımsal atıkların bu amaçla kullanımı son derece avantajlı görünmektedir. Bu noktadan hareketle yapılan bu tez çalışmasında; tarımsal birer artık olan badem, kayısı ve şeftali çekirdeği kabuklarından hazırlanan bir biyokütle karışımından, İOP'ler için katalitik etkiye sahip ekonomik aktif karbon destekli demir ve kobalt içerikli katalizörler geliştirilmiş ve sulu ortamlarda farmasötik grubu farklı oktanol-su katsayısı (K_{ow}) değerlerine sahip bazı moleküllerin sülfat radikalli İOP ile oksidasyonundaki performansları ortaya koyulmuştur.

2. FARMASÖTİKLER

Bu bölümde farmasötiklerin tanımı, türleri, özellikleri, kaynakları, çevresel etkileri, giderim mekanizmaları ve ileri oksidasyon prosesleri hakkında bilgiler verilmiştir. Ayrıca tez çalışmasında incelenen farmasötik bileşikler detaylı olarak anlatılmıştır.

2.1. Farmasötik Tanımı

Farmasötik terimi; hastalık tanı, tedavi ve önlenmesinde kullanılan reçeteli, reçetesiz satılan tedavi edici ilaçlar; yasadışı veya keyif verici ilaçlar; veteriner ilaçları ve nutrasötiklere ilaveten organik sentez ile üretilen klasik tipteki küçük moleküllü ilaçlar ve biyoteknoloji ilaçlarını kapsamaktadır (Cuong vd., 2011). “Aktif Farmasötik Maddeler” terimi de farmasötik olarak aktif, degradasyona dirençli, sulu ortamda oldukça kalıcı ve potansiyel olarak sucul organizmalar ve insanlar üzerinde olumsuz etkilere sahip ürünleri tanımlamak için kullanılmaktadır (Rivera-Utrilla vd., 2013).

Farmasötikler, insanlarda ve hayvanlarda belirli bir etki tarzına sahip oldukları bilinen biyolojik olarak aktif bileşiklerdir. 19. yüzyılın başına kadar, doğal bileşikler temel tedavi edici olarak kullanılmışlardır. Bitkisel özler ve çalılar; ağrı kesici, yaraları iyileştirmek ve çeşitli hastalık türlerini tedavi etmek için kullanılan bitkisel ilaçlardır. Dünya savaşı sırasında, acil farmasötik gereksinimlerinin karşılanması için tedavi edici ürünlerin kolay ve hızlı üretilmesi ve tedavi edici bitki ürünlerinin patentlenmesindeki kısıtlama nedeniyle ilaç firmaları, araştırmalarını sentetik tedavi edici ürünlerin analoglarının geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırmışlardır. Sıvı kloroform, 1800’lerin sonlarında anestezi ilaç olarak kullanılan ilk sentetik bileşiktir. Tıp bilimi alanındaki ilerlemeler, 19. yüzyılın ve 20. yüzyılın sonlarına doğru naftalin, asetanilid, aspirin, efedrin, arsfenamin gibi çeşitli sentetik tedavi edici bileşiklerin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Şimdiye kadar binlerce ilaç geliştirilmiştir ve artan talepleri nedeniyle rakamlar artmaya devam etmektedir.

Çevresel numunelerde insan ilaçlarının varlığı hakkındaki ilk çalışma 1970’lerde ortaya çıkmıştır. Birkaç $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon seviyelerinde bu bileşenlerin bazılarının ekosistemleri engellediği keşfedildiğinde çevrede bu bileşenlerin etkileri ile ilgili araştırmalar 1990’da başlamıştır. Son yıllarda, belirli farmasötiklerin varlığı ve bunların sucul flora ve canlı organizmalar (insanlar dahil) üzerindeki toksisitesi arasında ilişki olduğunu gösteren daha fazla kanıt bulunduğundan birçok bilim adamı ve bazı ülkelerdeki yöneticiler tarafından farmasötiklerden kaynaklanan kirlilik 21. yüzyılın “son zamanlarda üzerinde önemle durulan” çevresel organik mikrokirleticileri olarak tanınmaya başlanmıştır (Halling-Sørensen vd., 1998; Heberer, 2002; Cuong vd., 2011).

Diğer organik kirleticilerin (pestisit gibi) kullanılmalarını azaltmak için yeni kanunlar çıkarıldığından bu kirleticilerin kullanımları son yıllarda azalmıştır. Ancak farmasötikler sorun oluşturmalarına rağmen, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki yararlı etkileri ve ekonomik önemleri nedeniyle farmasötiklerin kullanımına bu şekilde bir sınırlama getirmek olası değildir. Aslında kullanımlarının nüfus ortalama yaşının artmasıyla ve insan genomu ile ilgili yayınların yapılmasıyla artması beklenmektedir. Bu sebeple insan aktivitesine yakın çevrede farmasötikler ve metabolitlerinin bulunması muhtemeldir (Jones vd., 2005). Yakın tarihli bir çalışma, 2000-2013 yılları arasında OECD (Ekonomik İşbirliği Teşkilatı) üye ülkelerinde antihipertansif, kolesterol düşürücü, antidiyabetik ve antidepresan ilaçların günlük dozajında iki kat artış olduğunu bildirmiştir (Tiwari vd., 2017).

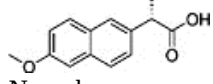
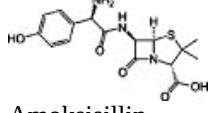
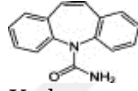
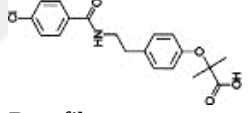
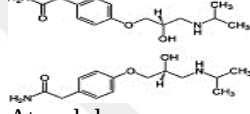
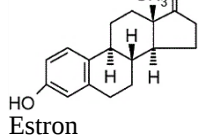
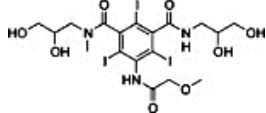
Birçoğunun molekül ağırlığı <500 Da olan farmasötikler aşağıda belirtilen özellikleri bakımından diğer endüstriyel kimyasal kirleticilerden ayrılırlar (Rivera-Utrilla vd., 2013):

- a. Molekül ağırlığı, yapısı, işlevi ve biçimi açısından oldukça değişebilen büyük ve kimyasal olarak kompleks moleküller tarafından oluşturulabilirler.
- b. Bir iyonlaşabilen gruptan daha fazlasına sahip polar moleküllerdir ve iyonlaşma derecesi ve özellikleri ortamın pH'sına bağlıdır; lipofiliklerdir ve bunlardan bazıları orta derecede suda çözünürler.
- c. Eritromisin, siklofosfamid, naproksen ve sülfametoksazol gibi farmasötikler bir yıldan daha fazla süre çevrede kalabilirler ve diğerleri (örneğin, klofibrat asit) değişen yıllık sürelerle kalıcı olabilirler.
- d. Kullanılmalarının ardından moleküller absorplanır, yayılır ve kimyasal yapısını değiştirebilen metabolik reaksiyonlara maruz kalırlar.

2.2. Farmasötiklerin Türleri ve Özellikleri

Farmasötikler, son yıllarda uluslararası bilimsel topluluğun ilgisini çeken önemli bir endokrin bozucu kimyasal (EDC) grubudur. İnsan ve veterinerlik tıbbında yaygın olarak ve giderek artan şekilde kullanılmakta olan son zamanlarda üzerinde önemle durulan çevresel kirleticilerdir. Bu bileşikler, belirli bir etki tarzına sahip olacak şekilde tasarlanmışlardır ve birçoğu vücutta kalıcıdır. Birçok ülkede atıksu arıtma tesisi atıksuları, yüzey suları, deniz suyu ve yeraltı suları gibi çevresel numunelerde düşük konsantrasyonlarda tespit edilmişlerdir (Nikolaou vd., 2007). Mevcut verilere göre beta-blokör grubuna ait farmasötikler, steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlar, sinir sistemini etkileyen ilaçlar, hormonlar, lipid düzenleyiciler ve antibiyotikler su ortamında en sık rastlanan ilaçlardır. Farmasötik ana kategorileri ve en çok kullanılan ürünlerin listesi Tablo 2.1'de görülmektedir (Klavarioti vd., 2009; Jiang vd., 2013; Szymonik vd., 2017; Feier vd., 2018):

Tablo 2.1. Yaygın kullanılan farmasötiklerin listesi

Farmasötik Grup	Farmasötik adı	Kimyasal Yapı
Steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlar (NSAID)/analjezikler	Diklofenak Naproksen Ketoprofen İbuprofen Asetilsalisilik asit Parasetamol/Asetaminofen	 Naproksen
Antibiyotikler	Eritromisin Siprofloksasin Tetrasiklin Sülfametoksazol Trimetoprim	 Amoksisillin
Sinir sistemini etkileyen ilaçlar (Antikonvulsanlar/antiepileptikler)	Karbamazepin Diazepam Fluoksetin	 Karbamazepin
Lipid düzenleyiciler	Klofibrilik asit Gemfibrozil Bezafibrat	 Bezafibrat
Beta-blokörler/antihipertansifler	Atenolol Metoprolol Propranolol	 Atenolol
Hormonlar	Estron 17β-estradiol Etinilestradiol	 Estron
X-Ray kontrast	Diatrizoat İopamidol İopromid	 İopromid

2.2.1. Antibiyotikler

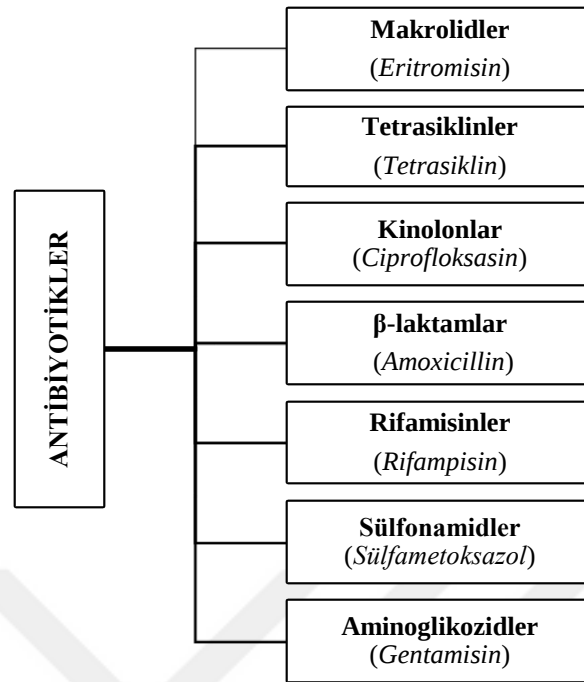
Farmasötikler arasında antibiyotikler, 90'lı yılların sonlarından beri, antibiyotik direncinin gelişimi ve hızlı genişlemesi ile bunların toplam tüketimi ve çevrede meydana gelmesi arasındaki ilişki nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir (Carvalho ve Santos, 2016). İlk antibiyotikler doğal kökenlidir, örneğin *Penicillium* cinsindeki mantarlar tarafından üretilen penisilinler veya *Streptomyces* cinsinden bakterilerden streptomisin. Günümüzde, antibiyotikler kimyasal sentezlerle veya doğal kaynaklı bileşiklerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilmektedir. Birçok antibiyotik, 1000 Da'dan daha az moleküler ağırlığa sahip nispeten küçük moleküllerdir. Bir antibiyotik, klasik tanımı, başka bir mikroorganizmanın büyümesini engelleyen bir

mikroorganizma tarafından üretilen bileşiktir. Yıllar geçtikçe, bu tanım sentetik ve yarı sentetik ürünleri içerecek şekilde genişletilmiştir. “Antibiyotik” terimi genel olarak bakterileri, mantarları veya virüsleri öldüren veya inhibe eden ilaçları ifade eder. Konağa yeterince toksik olmayan antibiyotikler; insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kemoterapötik ajanlar olarak kullanılırlar (Kümmerer, 2009a). Antibiyotikler çevreye sürekli olarak girmeleri ve dolayısıyla da çevrede sürekli var olmaları nedeniyle “Pseudo-kalıcı” bileşikler olarak kabul edilirler (Li, 2014; Tiwari vd., 2017).

1928 yılında Alexander Fleming tarafından penisilinin tesadüfi keşfinden itibaren, yüzlerce antibiyotik türü insan ve hayvan enfeksiyonlarının tedavisi için izole edilmiş veya sentezlenmiştir. Antibiyotikler, 20. yüzyılın ikinci yarısında görülen yaşam beklentisindeki artışta önemli rol oynamıştır. Antibiyotikler, modern tarım ve hayvancılık endüstrilerini dönüştürmüşlerdir. Hayvancılık sektöründe antibiyotik: profilaksi, meta-profilaksi, enfeksiyon tedavisi için ve sağlıklı hayvancılıkta yem verimliliğini artırmak için bir büyüme artırıcı olarak kullanılmıştır (Sarmah vd., 2006; Qiao vd., 2018).

Antibiyotikler; spektrum, etki mekanizması veya kimyasal yapı gibi farklı kriterlere göre sınıflandırılabilirler (Kümmerer, 2009a). Genellikle antibiyotikler birkaç sınıfa ayrılabilir: Makrolidler, β -laktamlar, kinolonlar/florokinolonlar, tetrasiklinler, sülfonamidler, arsfenaminler, polipeptidler, aminoglikozitler, amfizoller, lipopeptidler, oksazolidinonlar, glikopeptidler, streptograminler, ansamisinler ve linkozamidler. Makrolid antibiyotikler ağırlıklı olarak safrada salgılanan ve bakteriyel protein sentezini inhibe eden bir karakterle tanımlanan eritromisin, azitromisin, klaritromisin ve roksitromisini içerir. β -laktamlar genellikle bakteriyel hücre duvarı sentezini inhibe ederler. Kinolon antibiyotikler, kinolon molekülünün değişimleri olan nalidiksik asitlerden elde edilir. Bakteri DNA girazının etkisizleştirilmesi, kinolon antibiyotiklerin bakteriyosidal etkisinden sorumludur. Klortetrasiklin, tetrasiklin, limesiklin, oksitetrasiklin, klomosiklin, metasiklin, dimetilklorotetrasiklin, rolitetrasiklin, doksisisiklin, minosiklin ve tersiyer-butilglisilamidominosiklin tetrasiklin grubunun üyeleridir. Tetrasiklinler, bazı ülkelerde hayvansal büyümeyi hızlandırmak için hayvan yemlerine eklenen protein sentezini de inhibe edebilir. Sülfonamidler esas olarak sülfadiazin, sülfametazin, sülfaklopiridazin, sülfametizol, sülfametoksazol, sülfadimetoksin, sülfamerazin, sülfamoksol, sülfapiridin, sülfatiazol ve sülfizoksazol içerir (Wang vd., 2019). En çok kullanılan ve çevrede rastlanan antibiyotik sınıfları ve bu sınıflara ait ilaçlar Şekil 2.1’de verilmektedir.

Antibiyotikler genellikle aynı molekül içinde farklı işlevlere sahip olabilen karmaşık moleküllerdir. Bu nedenle, farklı pH koşulları altında antibiyotikler nötral, katyonik, anyonik veya zwitteriyonik olabilir. Tek bir molekül içindeki farklı işlevler nedeniyle, log P_{ow} , sorpsiyon davranışı, foto reaktivite ve antibiyotik aktivitesi ve toksisite gibi fiziksel-kimyasal ve biyolojik özellikleri pH ile değişebilir (Kümmerer, 2009a).



Şekil 2.1. Antibiyotik sınıfları ve bu sınıflara ait çevrede en sık rastlanan antibiyotik ilaçlar

Kentsel, tarımsal ve endüstriyel atıksular antibiyotiklerin, yan ürünlerinin, yani metabolitlerinin ve transformasyon ürünlerinin çevredeki başlıca kaynaklarıdır. İnsanlar ve hayvanlar tarafından oldukça fazla miktarlarda (%30-90) kullanılan antibiyotikler büyük oranda metabolize edilmeden idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyon sistemine verilirler. Klasik atıksu ve geri kazanılmış su arıtmaları bunların giderilmesinde veya degradasyonunda sadece kısmen etkilidir. Sonuç olarak, toprak-su ortamındaki hareketliliğe ve kalıcılığa bağlı olarak antibiyotikler ve yan ürünleri yüzey sularına ve yeraltı sularına ve potansiyel olarak içme sularına ulaşabilirler. Tespit edilen konsantrasyonlar genellikle sulu ortam matrislerine göre ng/L ile µg/L arasında değişmektedir (Carvalho and Santos, 2016).

Mikroorganizmaları öldürmek ve büyümesini engellemek üzere tasarlanmış olan antibiyotiklerin atıksu arıtma tesislerindeki yararlı mikroorganizmaların aktivitesini engelleyebilecekleri ve bunların giderilmesinde rol oynayabilecekleri düşünülerek antibiyotiklerin oluşumu ve çevreye salınması konusu endişe kaynağı olmuştur. Ayrıca, antibiyotiklere sürekli maruz kalma nedeniyle, atıksularda yaşayan mikrobiyal topluluk diğer mikrobiyal dünyanın geri kalanından daha kolay dirençli mekanizma geliştirir (Tiwari vd., 2017).

Kasıtsız olarak çevreye deşarj edilen antibiyotikler, ekosistemler ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu antibiyotikler besin zincirinde birikebilir ve daha da endişe verici olan antibiyotik dirençli genlerin çevresel bakteriler ve insan patojenleri arasında transfer edilmesine neden olabilir. Antibiyotik direnci yeni bir olgu değildir ancak son yıllarda antibiyotik

dirençli genlerin hızlı ve yaygın bir şekilde artması, çevreye antibiyotik ve diğer kirletici maddelerin (örn. ağır metaller) deşarjındaki artışla birlikte hızlanmıştır. Aslında, antibiyotik dirençli genler son zamanlarda üzerinde önemle durulan bir kirletici olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle antibiyotikler ve çevreye olan etkileri (antibiyotik dirençli genler, antibiyotiğe dirençli bakteri vb.) çevre biliminde önemli bir konu haline gelmiştir (Yang vd., 2018).

2.2.2. Steroidal Olmayan Anti-enflamatuar İlaçlar (NSAID'ler)/Analjezikler

Akut veya kronik ağrı ve ateş, birçok bozukluğun temel belirtileri olarak tıbbi konsültasyonun ana nedenleridir. Enflamasyon birçok hastalıkta potansiyel bir patojenetik faktör olarak kabul edilmiştir ve genel popülasyon arasında oldukça yaygındır (He vd., 2017). NSAID'ler analjezik, antipiretik ve anti-enflamatuar etkilere sahip bir farmasötik grubudur (Ahmed, 2017; He vd., 2017; Szabó-Révész, 2018) ve güçlü etkinlikleri ve düşük suistimal potansiyelleri nedeniyle dünya genelinde en yaygın olarak reçete edilen ve kullanılan farmasötik ajanlar arasındadırlar (He vd., 2017). İlk anti-enflamatuar ilaç olan aspirin (asetilsalisilik asit, $C_9H_8O_4$) 1899 yılında Alman Bayer Şirketi tarafından tescil edilmiştir ve yaygın şekilde üretilmiştir. Takip eden yıllarda pek çok NSAID grubu ilaç geliştirilmiş ve pazarlanmıştır. Günümüzde, bu ilaç grubu yüzlerce bileşikten daha fazlasını içermektedir ve dünya çapında büyük ölçüde enflamatuar azaltıcı ve ağrı kesici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Kimyasal yapı açısından bakıldığında, düzlemsel, aromatik bir işleve bağlı asidik bir parçadan oluşurlar. Mekanik olarak, araşidonik asidi prostaglandinler, tromboksan A2 (TXA2) ve prostasikline dönüştüren siklooksijenaz (COX) enzimlerini inhibe ederek devam eden iltihap, ağrı ve ateşi azaltırlar (Feng vd., 2013).

Ülkelere göre değişkenlik göstermesine rağmen en popüler NSAID'ler ibuprofen, diklofenak, aspirin, asetaminofen, ketoprofen ve naproksendir. Nüfus yoğunluğunun ve yaşlılık oranının artması nedeniyle NSAID'lerin kullanımı öncekinden daha fazla olmuştur. Ayrıca, yeni NSAID'lerin geliştirilmesindeki adım, biyofarmasötik özelliklerdeki sürekli iyileştirmeler için daha da hızlandırılmıştır. İlâveten bazı klasik NSAID'lerin yeni kullanım alanlarına sahip olduğu keşfedilmiştir. Örneğin, koroner kalp hastalıklarının ve serebrovasküler hastalıkların hem birincil hem de ikincil önlenmesi için düşük doz aspirin verilebileceği bulunmuştur (He vd., 2017).

NSAID'leri her gün 30 milyondan fazla kişi kullanmaktadır. ABD, İngiltere, Japonya, Fransa, İtalya ve İspanya'daki tüketim, her yıl büyük ölçüde %11.9 oranında artmıştır. Bu, 1998 yılında 3.8 milyar dolardan 2008 yılında 11.6 milyar dolara yükselen bir pazar anlamına gelmektedir. Fransız Sağlık Ürünleri Güvenliği Ajansı (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé, AFSSAPS, 2006) verilerine göre, tüketilen ilaç miktarları farklı ülkelerde önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Böylece, ABD'de her yıl yaklaşık 1 milyar NSAID reçetesi yapılmaktadır. Almanya'da 2001 yılında 500 tondan fazla aspirin, 180 ton ibuprofen ve 75 ton diklofenak tüketilmiştir. 2004 yılında Fransa'da 400 ton aspirin, 240 ton ibuprofen, 37 ton

naproksen, 22 ton ketoprofen ve 10 ton diklofenak tüketilirken, İngiltere’de 2000 yılında 78 ton aspirin, 345 ton ibuprofen ve 86 ton diklofenak gerekli olmuştur. 2003 yılında Kore’de üretilen parasetamol miktarı 1069 tondur (Feng vd., 2013).

NSAID’ler, yaygın olarak kullanılmaları ve kalıntılarının serbest bırakılmaları nedeniyle başlıca ilaç kirletici sınıfları arasındadır. NSAID kalıntıları; kullanılmamış veya süresi dolmuş ilaçların imhası, üretimi ve vücuttan atılımı gibi çeşitli yollarla çevresel su ortamlarına deşarj edilir. NSAID’lerin biyobozunabilirliğinin olmaması çevrede birikmelerini kolaylaştırır. Ayrıca, su ortamlarında bulunmaları, sucul türlere ve insanlara düşük konsantrasyonlarda bile ciddi bir tehdit oluşturabilir (Li vd., 2019). Onlarca ng/L ile yüzlerce µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda yüzey suyunda en sık tespit edilen NSAID’ler naproksen, ibuprofen ve diklofenaktır (Caracciolo vd., 2015).

Diğer farmasötiklerle karşılaştırıldığında, NSAID’ler dünya çapında yaygın olarak atıksu, yüzey suyu, askıda katı maddeler, sedimentler, yeraltı suyu, hatta içme suyu gibi çevresel matrislerde kalan en baskın ve sıklıkla tespit edilen gruplardan biri olarak rapor edilmiştir. Özellikle sucul sistemlerde, kısmen moleküllerinin hidrofilikliği ve stabilitesi nedeniyle ng/L-µg/L aralığında geniş ölçüde yayılmıştır. İlâveten diklofenak, ketoprofen, flunixin ve aseklofenak içeren NSAID’lerin böbrek hasarı, şiddetli visseral gut ve ölüme neden olmak gibi leş yiyen kuşlar üzerinde olumsuz etkileri olmuştur. NSAID’lerin yüksek biyoakümülyasyonu, kabuklular ve omurgalılar dahil olmak üzere pek çok su türünde kanıtlanmıştır ve NSAID kalıntılarının biyoakümülyasyonu gıda zincirine transferleri ve konsantrasyonu ile sonuçlanacaktır. NSAID’lerin (örneğin, diklofenak, naproksen, ibuprofen ve asetaminofen) kalıntılarının sucul veya trofik maruziyeti karaciğer, böbrek, bağırsak ve solungaçlara zarar verebilir; östrojenik endokrin bozucu bileşikler olarak hareket ederek üremeyi ve yavruların gelişimini bozabilir; genotoksisiteye, redoks durumundaki dengesizliğe, hematolojik toksisiteye ve immünoşüpresif etkilere ve biyokimyasal ve iyonoregülatör cevaplarında önemli değişikliklere, su organizmalarında tiroid hormonal seviyelerine neden olur; kastaki fizyokimyasal ve dokusal özellikleri değiştirir ve balıkların beslenme davranışını etkiler (He vd., 2017).

2.3. Farmasötiklerin Çevresel Kaynakları

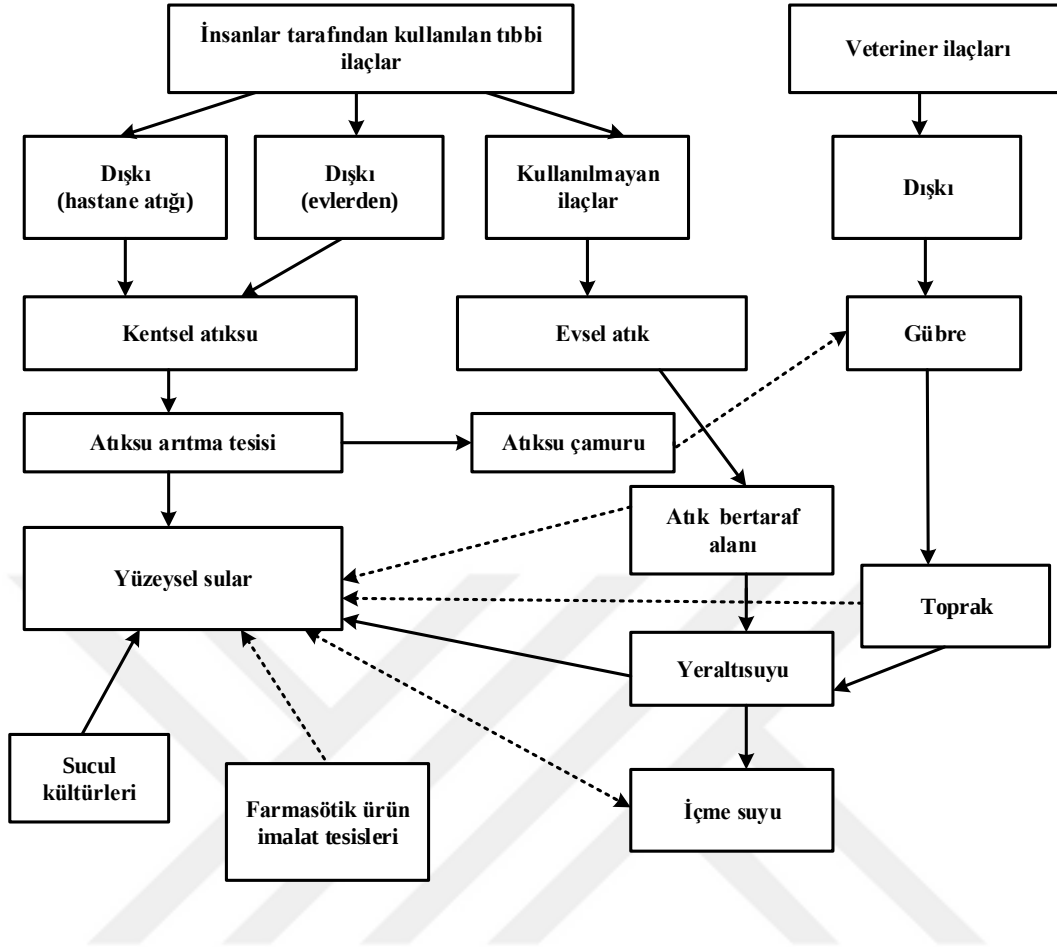
Günümüzde farmasötikler, dünya çapında ilaçların büyük miktarda üretilmesi ve tüketilmesi nedeniyle su ortamında sıklıkla tespit edilen kirleticilerdir. Bu kirletici maddelerin su sisteminde daima mevcut olduklarına ve son zamanlarda üzerinde önemle durulan kirleticiler olarak görülmelerinin nedeninin, şu anda çok düşük seviyelerde tespit kabiliyetine sahip analitik araçlardaki gelişmelerin sonucu olduğuna inanılmaktadır. Fazla miktarda ilaç kullanımı ve bunların çevreye bırakılması, antibiyotik direncini de içeren olumsuz ve kronik etkileri ve bazılarının aşırı

derecede düşük konsantrasyon seviyelerinde dahi insanlarda hormonal işlevi bozması nedeniyle dünya çapında büyük bir endişe kaynağıdır (Kebede vd. 2018).

Farmasötikleri insanlar tarafından kullanılan tıbbi ürünler ve veterinerlik ilaçları şeklinde sınıflandırabiliriz. Veterinerlik ilaçları çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde ve kümes hayvanı üreticiliğinde kullanılırlar. Ayrıca, meralardaki çiftlik hayvanlarının tedavisi için kullanılan ilaçlar ve balık çiftliklerinde kullanılan yem katkıları da veterinerlik amaçlı kullanım yoluyla doğaya karışırlar (Halling-Sørensen vd., 1998).

İnsanlar tarafından kullanılan farmasötik ve metabolitleri idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona deşarj edilirler (Cuong vd., 2011). Tuvalet doğrudan atılan veya deponi sahasında son bulan kullanılmayan veya kullanma tarihi geçmiş ilaçların uygun olmayan şekilde imha edilmesi ve imalat aşamasında dökülme kazası sonucu ortaya çıkan ilaç kalıntıları da potansiyel kirliliğin diğer önemli yerel noktaları olarak kabul edilebilir (Mompelat vd., 2009). Diğer tüm ksenobiyotiklerde olduğu gibi, farmasötiklerin akıbeti esas olarak üçe ayrılabilir: (i) ilaç veya metabolitinin nihai olarak karbon dioksit ve suya mineralizasyonu (örneğin aspirin) (ii) bileşik lipofiliktir ve kolayca bozunmaz, bu nedenle bir kısmı çöktürme çamurunda tutulur (kısmi biyodegradasyon). (iii) bileşik, ana lipofilik maddenin daha hidrofilik fakat kalıcı formuna metabolize olur ve bu nedenle atıksu arıtma tesisinden geçer ve alıcı sularda (esas olarak nehirler olan yüzey suları) son bulur (hidrofilik ve kalıcı metabolitlere dönüşüm). Metabolitleri biyolojik olarak aktif ise bu bileşikler sucul organizmaları etkileyebilir (Halling-Sørensen vd., 1998; Klavarioti vd., 2009; Ziylan ve İnce, 2011). İlaçların bir kısmı atıksu arıtma tesislerindeki (AAT) çamurda tutulma potansiyeline sahiptirler ve atıksu çamurunun toprak iyileştirici olarak kullanılması durumunda bu ilaçlar tarım arazilerine yayılırlar. Toprakta hareketli olan ilaçlar yeraltı suyuna tehdit oluşturabilirler veya yakındaki akarsulara sızabilirler. Katılara bağlanabilme kabiliyetine bağlı olarak karasal veya sucul ekosistemlerdeki organizmalar bu ilaçlara maruz kalabilirler.

Veterinerlik amaçlı kullanılan tıbbi ürünlerin birçoğu hayvansal gübrede son bulacaktır. Bu gübre arazilere yayıldığında ilaç ve ilaç metabolitlerinin topraktaki hareketliliğine bağlı olarak yeraltı suyuna tehdit oluştururlar ve arazilerden sızıntılarla karasal ve sucul organizmaları etkilerler. Arazide otlayan hayvanlara uygulanan ilaçlar idrar ve dışkı yoluyla doğrudan araziye atılır ve prensip olarak gübreyle yayılan ilaçlarla aynı akibete uğrarlar. Balık çiftliklerinde verilen yem katkıları olarak kullanılan ilaçlar, yem katkılarının büyük bir kısmı balıklar tarafından yenmediğinden doğrudan alıcı sulara deşarj edilirler ve sucul organizmaları etkileyebilirler (Halling-Sørensen vd., 1998; Jørgensen ve Halling-Sørensen, 2000). Şekil 2.2’de çevrede farmasötik kalıntılarının oluşum kaynakları ve çevreye giriş yolları gösterilmektedir (Heberer, 2002).



Şekil 2.2. Sucul ortamda farmasötik kalıntılarının oluşumu için muhtemel kaynaklar ve yolları

2.4. Farmasötiklerin Giderim Mekanizmaları

Reçetesiz ilaçların aşırı kullanımı da dahil olmak üzere farmasötikler ve ilaç kalıntıları, ana noktasal kaynak olarak atıksular yoluyla sürekli sulara girmelerinden dolayı "pseudo-kalıcı" kirletici olarak kabul edilirler. Çevreye salındıktan sonra birçok farmasötik, sucul bölgeye taşınır ve sadece kısmi degradasyon ve fototransformatif, fizikokimyasal ve biyolojik degradasyon reaksiyonları ile diğer ürünlere dönüşmeleri beklenir (Cuong vd., 2011).

Farmasötikler genellikle primer ve sekonder (ve nadiren tersiyer) arıtma kademelerinden meydana gelen atıksu arıtma tesislerine girdiğinde, bunların fizikokimyasal özelliklerine ve arıtma tesisinin işletme koşullarına bağlı olarak degrade olabilirler veya atıksu çamuru üzerine adsorplanabilirler. Bakteriler ve mantarlar gibi canlı organizmaların varlığı, atıksu arıtma tesislerinde, özellikle biyolojik proseslerin söz konusu olduğu sekonder arıtım kademesinde (örneğin aerobik veya anaerobik sistemler) farmasötiklerin degradasyonuna katkıda bulunur. Bununla birlikte, biyolojik degradasyonun farmasötiklerin degradasyonunda minimal bir etkiye sahip olduğu tartışılmıştır ve bu başarısızlık, biyolojik kalıcılığı ve akabinde sucul çevreye deşarj için önemli bir faktör olarak adlandırılmıştır (Kanakaraju vd., 2018). Arıtım esnasında atıksudan

farmasötiklerin giderimi abiyotik transformasyon, biyolojik degradasyon ve/veya sorpsiyon ile gerçekleşir. Bu mekanizmalar arasında askıda katılara sorpsiyon ve biyodegradasyon en önemli rolü oynamaktadır (Cirja vd., 2008)

2.4.1. Biyodegradasyon

Biyolojik degradasyon veya biyodegradasyon; kompleks, toksik kimyasal bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimlerin etkisi ile daha basit, daha az toksik ürünlere parçalanmasıdır (Tiwari vd., 2017). Aerobik ve anaerobik biyodegradasyon, farmasötik ürünlerin çözünmüş fazdan giderimi için en önemli proseslerdir (Nikolaou vd., 2007). Atıksu arıtma tesislerinde biyodegradasyon farklı ana mekanizmalar ile oluşur: (i) farmasötik kirletici maddelerin, atık çamurda bulunan mikrobiyal topluluk tarafından salgılanan enzimlerle degrade edildiği ko-metabolizma, (ii) hedeflenen bileşiklerin mikroorganizmalar için tek karbon kaynağı ve enerji kaynağı olduğu tek substrat ayrışması (Luo vd., 2014; Tiwari vd., 2017).

Bakteri ve mantarlar, organik bileşikler en iyi şekilde degrade edebilen iki organizma grubudur. Mantarlar topraklarda özellikle önemlidir ancak su ortamında genellikle önemli bir rol oynamazlar. Bu nedenle su arıtma tesislerinde yüzey, yeraltı ve deniz bakterilerinin biyodegradasyon proseslerinin çoğundan sorumlu olduğu varsayılmaktadır. Önceden adapte edilmiş bakteriler normal olarak daha iyi biyodegradasyon sonuçları verir. Antibiyotikler bakterilere karşı aktif olacak şekilde tasarlandığından, bu nokta antibiyotiklerin biyo-bozunabilirlik testi için özel bir öneme sahiptir. Mikrobiyal degradasyon, daha düşük bakteri yoğunluğu ve daha düşük çeşitlilik nedeniyle atıksu sistemine göre yüzey suyunda daha yavaş olacağı tahmin edilebilir. En önemli antibiyotik gruplarını temsil eden 20'den fazla antibiyotiğin biyolojik olarak kolayca degrade edilemediği bulunmuştur. Sulu ortamdaki farmasötik maddelerin varlığı, atıksu arıtımında degradasyonlarının ve giderimlerinin tam olmadığını göstermektedir (Kümmerer, 2009b).

Birçok farmasötik, doğal sularda kolayca biyolojik olarak parçalanamaz. Biyolojik olarak bozunabilirlikleri, özellikle anaerobik koşullarda, birkaç ay sürebilir. Toprak tabakasında biyodegradasyon aktiviteleri, biyolojik degradasyon reaksiyonları için gerekli olan mikroorganizmaların varlığı nedeniyle daha yüksektir (Li vd., 2014).

Bugüne kadar test edilen çoğu antibiyotik, aerobik şartlar altında biyolojik olarak degrade edilemez. OECD test serileri (301-303, 308) gibi laboratuvar testlerinde araştırılan bileşiklerin birçoğunun biyodegradasyonu zayıf olmuştur (bazı β -laktamlar için bile). Biyobozunurluk testi (ardarda kesikli reaktör) sırasında gözlemlendiği gibi tetrasiklin için herhangi bir biyodegradasyon kanıtı bulunamamıştır ve sorpsiyonun aktif çamurda tetrasiklin için ana giderim mekanizması olduğu bulunmuştur. Ampisilin, doksisisiklin, oksitetrasiklin ve tiamfenikol önemli ölçüde bozunurken, josamisin başlangıç seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir (Kümmerer, 2009a).

2.4.2. Sorpsiyon

Farmasötiklerin sorpsiyonu temel olarak absorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizmaları ile meydana gelir. Absorpsiyon, bileşiklerin alifatik ve aromatik grupları, bazı mikroorganizmaların lipofilik hücre membranı ve çamur yağ fraksiyonları arasındaki hidrofobik etkileşimi içerir. Adsorpsiyon, pozitif yüklü grupların (amino gruplar gibi) mikroorganizmalar ve çamur yüzeyindeki negatif yüklerle elektrostatik etkileşimine bağlı olarak meydana gelir (Luo vd., 2014; Tiwari vd., 2017).

Farmasötik maddelerin askıda katı madde, sediment ve çamur üzerine adsorpsiyonu, bu tür materyallerin mevcudiyetinde giderilmesini sağlayan önemli bir fiziksel prosestir. Toprak veya sedimentlerin adsorpsiyon kapasitesine toprak türü, organik madde içeriği, kil içeriği ve iyon değişimi kapasitesi gibi çeşitli faktörler katkıda bulunur. Farmasötiklerin suda çözünürlük, oktanol-su katsayısı ($\log K_{ow}$) ve toprak-su dağılım katsayısı ($\log K_d$) gibi fizikokimyasal özellikleri adsorpsiyon derecesinin belirlenmesinde önemli faktörlerdir. Düşük polarite, yüksek hidrofilitiklik ve düşük $\log K_{ow}$ değeri gibi tipik özelliklere sahip farmasötiklerin toprak, çamur veya sedimentlere düşük bağlanma kapasitesinin olduğu düşünülmektedir (Kanakaraju vd., 2018). Farmasötiklerin katılara sorpsiyonu genellikle bileşiğin hidrofobikliğine bağlıdır. K_{ow} sıklıkla farmasötiklerin katılara sorpsiyonunu tahmin etmek için kullanılmaktadır. K_{ow} değerleri organik faz yani oktanol ve su fazı arasında organik çözünmüş maddenin ayrışmasının dengelenmesine karşılık gelir ve basitçe $K_{ow} = C_{oktanol} / C_{su}$ ile tanımlanır. Burada, sistem dengede olduğunda $C_{oktanol}$ oktanol fazında organik bileşiğin molar konsantrasyonu ve C_{su} sudaki organik bileşiğin molar konsantrasyonudur. K_{ow} genellikle birimsizdir. Yüksek K_{ow} hidrofobik bileşikler için karakteristiktir ve suda kötü çözünürlük ve çamur matriksinin organik kısmına yüksek sorplanma eğilimini gösterir (Virikutyte, 2010). Sorpsiyonun tespitinde K_{ow} kullanılması için genel kural şudur (Rogers, 1996):

- $\log K_{ow} < 2.5$ düşük sorpsiyon potansiyeli
- $2.5 < \log K_{ow} < 4$ orta derecede sorpsiyon potansiyeli
- $\log K_{ow} > 4$ yüksek sorpsiyon potansiyeli

Bileşiğin fonksiyonel grubu tarafından tespit edilen asidite farmasötiklerin kemisorpsiyon ve/veya elektrostatik adsorpsiyonunda önemli rol oynar. Asit ayrışma sabitinin (pK_a) üzerindeki pH'da hormonların hidroksil grubu ayrıştır ve bileşikler negatif olurlar (negatif yüklü membranla yük itmesini çalıştırarak). Yük itmesinin aktif çamur reaktörlerindeki negatif yüklü bileşikler ve biyokütle arasında meydana gelmesi beklenir ve böylece mikrokirletici giderimi engellenir.

Aktif çamur proseslerinde su-katı dağılım katsayısı (K_d) çamur ve su fazı arasında bir bileşiğin ayrışması olarak tanımlanır. K_{ow} ve pK_a gözönünde tutulduğunda, K_d 'nin sorpsiyon davranışının nispi olarak doğru bir indikatörü olduğu önerilmiştir. $\log K_d < 2.48$ değerinde K_d 'ye sahip bileşikler için sekonder çamura sorpsiyon önemsiz olarak incelenebilir. Ayrıca, $\log K_d > 3.2$

olan mikrokirleticilerin (estron gibi) kolayca giderildiği bulunmuştur (Luo vd., 2014). Siprofloksasin tüm sedimentlere kuvvetli bir şekilde sorplanır ve 2.9 ile 4.3 arasında değişen log K_d değerlerine sahiptir. K_d değerleriyle kil içeriği pozitif ($r^2=0.98$) ve pH negatif ($r^2=0.99$) şekilde ilişkili olmuştur. Siprofloksasinin mikrobik topluluklar üzerindeki etkisinin büyüklüğü, sedimentlere sorpsiyon derecesiyle ters orantılıdır (Kümmerer, 2009a).

2.4.3. Abiyotik Transformasyon ve Buharlaştırma

Farmasötiklerin yüzey sularında veya atıksulardaki abiyotik transformasyonu hidroliz ve fotoliz ile meydana gelebilir. Farmasötik bileşikler genellikle hidrolize karşı dirençli olduğundan, bu reaksiyonun kapsamı çevre ile ilgili çoğu insan ilacı için önemsiz olarak kabul edilebilirken, doğrudan ve dolaylı fotoliz yüzey sularındaki abiyotik transformasyon için birincil yoldur (Nikolaou vd., 2007).

Bir madde ışığa duyarlı ise, giderim prosesinde fotodegradasyon büyük bir öneme sahip olabilir (Kümmerer, 2009a). Fotodegradasyon bir bileşiğin ışık kaynaklı bir mekanizma ile doğrudan ya da dolaylı olarak kimyasal transformasyonudur (Li vd., 2014). Kimyasal türlerin doğrudan fotolizi, güneş ışığının doğrudan absorplanmasından kaynaklanırken, dolaylı fotoliz nitrat ve humik asitler gibi fotosentezcilerle güneş ışınlanmasının etkisi altında üretilen hidroksil radikalleri ve tekli oksijen gibi kuvvetli oksitleyici türler yoluyla olabilir (Nikolaou vd., 2007; Mompelat vd., 2009)

Fotodegradasyonun verimi; madde özelliklerine, güneş ışığının gücüne (dolayısıyla enlem ve mevsime) ve hidroksil radikalleri ve tekli oksijen (yani nitratlar, humik asitler) üreten ışığa duyarlı maddeler olarak işlev yapabilen sudaki bileşenlere bağlıdır. Ancak, fotodegradasyon bazen çevresel kaygılar taşıyan ürünlere neden olur (Cuong vd., 2011). Ayrıca prosesin etkinliği, ışık yoğunluğuna ve frekansına da bağlıdır. Bileşikler bulanık suda mevcut olduğunda; dere, nehir veya göl ağaçların gölgesi altındaysa veya bileşikler toprak, kanalizasyon ve kanalizasyon boruları içinde bulunuyorsa düşük ışık maruziyetine sahip olduklarından fotodegradasyon meydana gelmeyebilir. Frekans, bir bileşiğin absorpsiyon spektrumu ile ilgilidir ve absorpsiyon spektrumu, sorpsiyon ve kompleksleştirme ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca mevsime ve enlemlere göre de değişebilir. Giderim prosesinin verimi pH veya su sertliği gibi çevresel koşullar altında farklılık gösterir ve matris, yer, mevsim ve enlem türüne bağlıdır. Tam olmayan fototransformasyon ve fotodegradasyonun az çok kararlı veya daha az toksik bileşiklere yol açabileceğine dikkat edilmelidir (Kümmerer, 2009a). Atıksu arıtma tesisleri genellikle atıksuları doğrudan güneş ışığına maruz bırakan açık bir ortamda çalıştırılmaktadır. Atıksuların bulanıklığı güneş ışınlarının bir kısmını engellerken, üst tabakadaki su ve son çöktürücülerdeki su, özellikle yaz aylarında olmak üzere güneş ışınlarına maruz kalmaktadır. Bu nedenle, bazı kirleticiler fototransformasyondan etkilenebilir (Zhang vd., 2008). Bazı antibiyotikler ışığa karşı hassastır (örneğin kinolonlar,

tetrasiklinler, sülfonamidler, tilosin, nitrofuran antibiyotikler). Bununla birlikte, tüm bileşikler foto bozunur değildir. Sucul ortamda antibiyotiklerin doğrudan ve dolaylı fotolizinin önemi ve kapsamı her bir bileşik için farklıdır. Tetrasiklinler, fotodegradasyona karşı hassastırlar. Tetrasiklin fotolizinde fotokimyasal bir parametre olarak su sertliğinin (kalsiyum konsantrasyonu, magnezyum konsantrasyonu ve pH) etkisi incelenmiştir. Doğal koşullara bağlı olarak çeşitli magnezyum (Mg^{2+}) ve kalsiyum (Ca^{2+}) konsantrasyonlarında tetrasiklin fotolizi için pseudo-birinci derece hız sabitinin bir büyüklük sırasına kadar değişebildiği belirlenmiştir (Kümmerer, 2009a).

Aktif çamur prosesi esnasında buharlaşma, giderimi analizlenen mikrokirleticinin buhar basıncına (Henry kanunu sabiti, K_H) ve oktanol-su ayrışma katsayısına (K_{ow}) bağlıdır. 10^{-2} ve 10^{-3} mol/($m^3 \cdot Pa$) arasındaki Henry kanunu sabiti değerinde yüksek buharlaşma eğilimi gösterirler (Cirja vd., 2008; Luo vd., 2014). Rogers (1996) atıksu arıtımı esnasında belirli organik bileşiklerin buharlaşma kayıplarının öneminin, K_H ve K_{ow} 'a bağlı olarak aşağıdaki tanımlı kategorilere göre tespit edilebileceğini bildirmiştir:

- $K_H > 1 \times 10^{-4}$ ve $K_H / K_{ow} > 1 \times 10^{-9}$ yüksek buharlaşma potansiyeli
- $K_H < 1 \times 10^{-4}$ ve $K_H / K_{ow} < 1 \times 10^{-9}$ düşük buharlaşma potansiyeli

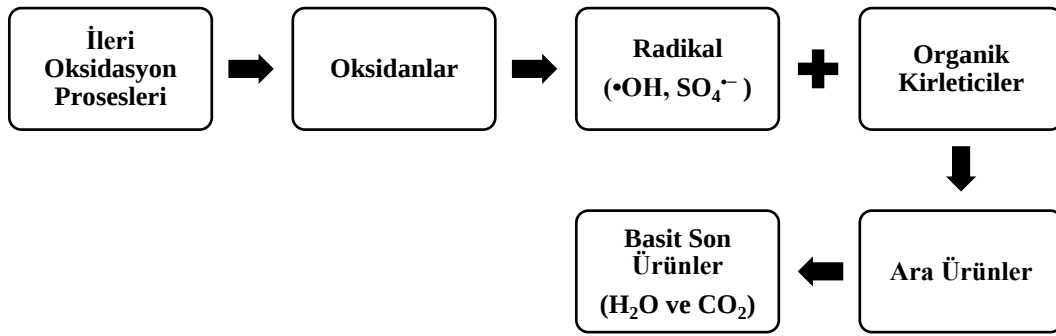
Çok düşük K_H / K_{ow} oranında bileşikler partiküller tarafından tutulurlar. Buharlaşma hızı gaz debisinden etkilenir ve bu nedenle atıksu arıtma tesislerindeki buharlaşma hızlarını en aza indirmek için ince kabarcıklı difüzörler gibi yüksek verimli batmış havalandırma sistemleri kullanılmalıdır (Cirja vd., 2008). Farmasötik kirleticilerin bir atıksu arıtma tesisinde buharlaşması tamamen ihmal edilebilir düzeydedir (Tiwari vd., 2017).

2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

Günümüzde atıksu deşarjlarının çevreye etkisinin nasıl en aza indirilebileceği konusunda artan bir endişe bulunmaktadır. Yıllardır basit koagülasyon ve biyolojik proseslerle kirliliğin giderilmesindeki gelişme araştırmaya değer bir konu olmuştur. Bununla birlikte, 20. yüzyılın son çeyreğinde hem fiziko-kimyasal hem de biyolojik arıtmalar önemli bir olgunluğa ulaşmış ve bu klasik arıtmalarla elde edilen maksimum arıtılabilirlik ve çevre düzenlemeleri ile belirlenen her geçen gün daha zorlayıcı sınırlamalar arasındaki boşluğu doldurmak için yeni teknolojiler geliştirilmeye başlanmıştır. Antropojenik kaynaklı kirleticilerin kompleks moleküllerinin biyolojik proseslerdeki mikroorganizmalar tarafından arıtılmasının zor olması nedeniyle yeni teknolojilerin gerekliliği, sanayide üretilen atıksuların arıtılmasında daha da önem kazanmıştır. Klasik arıtma teknolojilerinin bu verimsizliği, diğer yeni prosesler için bilimsel topluluğun ilk önce ilgisini ve uygulanabilirliklerini ve verimlerini geliştirebilecek çalışma koşullarının araştırılmasını haklı kılmıştır (Dewil vd., 2017).

Son yıllarda, tipik ıslak kimyasal oksidasyon yöntemlerinin yanı sıra hidroksil radikallerinin ($\bullet OH$) araştırılması ve uygulanmasına özellikle dikkat edilerek serbest radikal reaksiyonlarının

olağandışı reaktif maddeler olarak kullanılmasına dayanan yöntemlere olan ilgi artmıştır. 1987 yılında Glaze vd. (1987) oda sıcaklığında gerçekleştirilen su arıtma prosesleri için ve suları etkin bir şekilde arıtılması için yeterli bir konsantrasyonda hidroksil radikalleri gibi güçlü bir oksitleyici ajanın *in-situ* üretimine dayanan bir İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) terimini ortaya atmışlardır. Bir hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$), $10^6\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ reaksiyon hızına sahip çeşitli organik molekül gruplarıyla reaksiyona girebilen en reaktif serbest radikallerden ve en güçlü oksidanlardan (2.80 V) biridir. $\bullet\text{OH}$ 'ın organik kirleticilerle en sık meydana gelen reaksiyonları, doymamış karbon-karbon bağlarına bir ilave, aromatik halkaların bir ikamesi, hidrojen atomunun hedef molekülden çıkarılması veya mono-elektronik oksidasyondur. $\bullet\text{OH}$ radikalleri ayrıca birçok çevresel etkiye sahiptir ve oksidasyon ajanları (O_3 , H_2O_2), ışınlama (UV, ultrason, mikrodalga, gama ışınları ve hızlandırılmış elektron demeti), katalizörler veya elektrokimyasal reaksiyonların kombinasyonunu kullanan proseslerde laboratuvar veya endüstriyel amaçlar için üretilebilir. $\bullet\text{OH}$ üretiminin en eski yöntemi, Fe(II) ve H_2O_2 kullanımına dayanan Fenton yöntemidir. Daha sonra, ozon tam olarak 1906'da Fransa'da ilk olarak dezenfektan olarak kullanılmıştır. 1970'lerde çevresel uygulamalara yönelik ilk fotokatalitik yöntemler bildirilirken, su ve atıksu arıtımı için ilk iyonlaştırıcı radyasyon uygulaması 1953 yılında yayınlanmıştır (Trojanowicz vd., 2018). İleri oksidasyon proseslerinin temel mekanizması Şekil 2.3'te (Sharma vd., 2018), ileri oksidasyonda kullanılabilir olan farklı oksidanların sudaki oksidasyon potansiyeli Tablo 2.2'de verilmiştir (Ghanbari ve Moradi, 2017).



Şekil 2.3. İleri Oksidasyon Proseslerinin ana mekanizması

İOP, klasik yöntemlere göre birçok avantajlar sunar. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir (Zhou ve Smith, 2002; Mohapatra vd., 2014; Boczkaj ve Fernandes, 2017);

- Organik bileşiklerin daha basit bileşiklere dönüştürülmesi veya CO_2 ve H_2O 'ya kadar tam oksidasyonunun sağlanması,
- Diğer bir arıtım kademesinin gerekliliğini ortadan kaldıran çamur üretiminin olmaması,
- Biyolojik teknolojiler gibi diğer işlemlere dirençli kalıcı kirleticilerin arıtılabilmesi,

- Çok düşük organik yüklü (ppb cinsinden) ve giderilmesi zor olan çözünmüş organik bileşikleri içeren atıksuları arıtabilme yeteneği,
- Kolay proses işletilebilirliği,
- Değişen debileri ve kompozisyonları kullanma becerisi,
- Daha az zararlı toksik yan ürün oluşturma.

İOP'nin tek dezavantajı, ultraviyole (UV), ozon (O₃) ve elektrik enerjisi gibi pahalı maliyetleriyle ilgilidir. Bu sebeple biyolojik olarak arıtılamayan atıksuların arıtımında alternatif olarak değerlendirilirler. İOP'ler, dirençli kirleticileri dönüştürmek için ön arıtma işleminde faydalı olabilir, böylece deşarjlarından önce biyolojik olarak arıtılabilirler veya bir son arıtım olarak kullanılabilirler (Boczkaj ve Fernandes, 2017).

Tablo 2.2. Farklı oksidanların sudaki oksidasyon potansiyeli

Oksidatif türler	Redoks Potansiyeli E° (eV)
Flor (F)	3.0
Hidroksil Radikali (•OH)	2.80
Sülfat Radikali (SO ₄ ^{•-})	2.5-3.1
Ozon (O ₃)	2.10
Persülfat (S ₂ O ₈ ²⁻)	2.10
Peroksimonosülfat (HSO ₅ ⁻)	1.82
Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	1.80
Permanganat (MnO ₄ ⁻)	1.68
Klor Dioksit (ClO ₂)	1.50
Klor (Cl ₂)	1.40

2.5.1. Fenton Prosesi

Fenton proses en uygun maliyetli İOP'lardan biridir. Yüzyıldan daha önce, hidrojen peroksidin (H₂O₂) tartarik asidi dihidroksi maleik aside okside etmek için demir tuzları ile aktive edilebileceğini bildiren Henry J. Fenton (1894) tarafından keşfedilmiştir. Bununla birlikte, bu proses 1960'ların sonlarına kadar organik kirleticilerin giderilmesi için uygulanmamıştır. Araştırmacıların bu klasik reaktif sisteme yönelik yenilenen ilgileri sadece 1990'larda başlamıştır ve halen devam etmektedir (Munoz vd., 2015).

Fenton oksidasyonu homojen veya heterojen sistemlerde meydana gelebilir, ilki bugüne kadar en çok kullanılanıdır. Fenton reaktifiyle homojen oksidasyon, asidik ortamda hidroksil radikalleri üreten serbest radikal zincir reaksiyonu yoluyla hidrojen peroksit çözeltisinden ve bir demir tuzu katalizöründen (demir(II) veya demir(III) iyonları) meydana gelir (Klavarioti vd., 2009;

Homem ve Santos, 2011; Mohapatra vd., 2014). Bu prosesin demirin katalizör olarak hareket ettiği metal-katalizli bir oksidasyon reaksiyonu olduğu düşünülmektedir (Klavarioti vd., 2009).

Temel olarak, Fenton reaksiyonları H_2O_2 ve Fe^{2+} arasındaki elektron transferine dayanmaktadır. Hem Fe^{2+} hem de H_2O_2 hedef bileşikler doğrudan oksitlemezler fakat sinerjik olarak Fenton oksidasyonda katalizör görevi görürler. H_2O_2 'nin baskın bir indirgeyicisi olarak hareket ederek, metal iyonları $\bullet OH$ radikalleri oluşturmak için H_2O_2 ayrışmasını etkinleştirir (Sillanpää vd., 2011). Reaksiyon mekanizmasının ana adımları aşağıdaki gibidir (Sillanpää vd., 2018):



Hidroksil radikalleri, çözeltide bulunan herhangi bir maddeden hidroksit anyonu oluşturmak için bir elektronu çıkarabilen güçlü bir türdür. Hidroksil radikalleri, eksik atomlarını telafi etmek için hidrokarbonlardan bir hidrojen atomu da alabilir. O-H bağ enerjisinin 109 kcal/mol olduğu düşünüldüğünde, bu değerden daha düşük bir bağ enerjisine sahip organik bileşiklerde C-H gibi herhangi bir başka bağ, termodinamik olarak oksidasyona hassastır. Reaksiyonun ilk aşamasında, kirleticilerin degradasyonu çok hızlıdır. Kirleticilerin hızlı bir şekilde ayrışması, Denklem 2.1'e dayalı olarak çözeltide yüksek Fe^{2+} türlerinin bulunması nedeniyle hidroksil radikallerinin hızlı üretimine bağlanır. İkinci aşamada, Fe^{2+} iyonlarının tüketimi ve demir (III) iyonlarının (Fe^{3+}) üretimi nedeniyle reaksiyon hızı düşer. Bunun nedeni, Fe^{3+} ve H_2O_2 reaksiyonunun, $\bullet OH$ radikallerine ($E^\circ=2.80$ V) kıyasla daha zayıf oksidanların ve daha düşük bir üretim hızına sahip olan $\bullet HO_2$ radikallerinin ($E^\circ=1.65$ V) üretilmesine yol açmasıdır (Denklem 2.2) (Mirzaei vd., 2017).

Fenton reaksiyon prosesi su/atıksu arıtımında birkaç önemli avantaja sahiptir. Bunlar (Munter, 2001; Oturan ve Aaron, 2014):

- Mevcut tesislerde kolay uygulanmasına müsaade eden basit ve esnek işletim
- İşletimde nispeten ucuz kimyasallar kullanılması
- Demirin oldukça bol bulunan ve toksik olmayan bir element olması
- Hidrojen peroksitin kullanım kolaylığı ve çevresel açıdan zararsız olması
- Enerji girdisine ihtiyaç olmaması

Fenton reaksiyonda proses verimliliği, besideki $KOI:H_2O_2:katalizör$ oranının yanı sıra optimum değerleri 2 ile 4 arasındaki çözelti pH'sı ile yakından ilgilidir. Ayrıca, karanlık-Fenton ile karşılaştırıldığında foto-Fenton adı verilen reaksiyonda daha fazla hidroksil radikalinin üretilmesi nedeniyle UV-ışınının varlığında verimlilik artırılabilir. Atıksu arıtma çıkış sularının kirletici yüküne göre katalizör ve oksidan konsantrasyonlarının optimizasyonu, kirli hastane atıksularını

veya farmasötik üretiminden atıksuları güçlü şekilde arıtılması için uygun prosesi sağlar. Birçok durumda, Fenton oksidasyonu kirletici yükün önemli bir kısmını mineralize ederek atıksuların daha az toksik ve biyolojik son-arıtmaya daha elverişli bir hale gelmesini sağlayabilir. Fenton sistemlerinin işletimi ve kullanımı kolaydır. Buna göre çalışma koşullarının ayarlanmasıyla Fenton reaksiyonları, artan organik yüklü yüzeysel sular ve endüstriyel atıksulardaki (örneğin, tehlikeli hastane atıkları veya ilaç üretiminden) kalıntı farmasötiklerin neden olduğu mikro kirlenmenin arıtılması için uygun şekilde kullanılabilir. Bununla birlikte, Fenton ve foto-Fenton işlemlerinin farmasötik arıtımı için uygulanmasına ilişkin önceki tüm çalışmaların homojen reaksiyon sistemleri ile ilgili olduğu unutulmamalıdır. Demir(II) veya demir(III) tuzlarının kullanımı genellikle iki önemli dezavantaja sahiptir: (a) demir oksihidroksitlerin oluşumunu ve ardından çökmesini önlemek için dar pH çalışma aralığı ve (b) arıtılmış çözeltiden çözünmüş iyonları geri kazanma gereksinimi ile bağlantılı ilave arıtım kademesi gereksinimi (Klavarioti vd., 2009). Ayrıca şu sakıncalarına da dikkat edilmelidir (Oturan ve Aaron, 2014; Rubeena vd., 2018; Vorontsov, 2019);

- H_2O_2 depolanması ve taşınmasına bağlı olarak yüksek maliyet ve riskler,
- Çıkış sularını arıtmadan önce asidik hale getirmek ve/veya arıtılmış suların deşarj öncesi nötrale edilmesi için önemli miktarda kimyasal madde gereksinimi,
- Arıtım sonunda giderilmesi gerekli olan demir çamurunun oluşması,
- Yığın $\bullet OH$ ile etkili bir şekilde parçalanamayan Fe(III)-karboksilik asit komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak tam mineralizasyonun imkânsız olması.

Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bazı çözümler önerilmiştir. Örneğin, H_2O_2 konsantrasyonunu optimize ederek bunun ilave edilen miktarını azaltmak mümkündür. Gerçek atıksu arıtımı için Fenton metodu koagülasyon, membran filtrasyon ve biyolojik oksidasyon gibi çeşitli proseslerle de birleştirilerek daha fazla organik madde parçalanabilir (Oturan ve Aaron, 2014). Ayrıca heterojen katı Fenton katalizörler, homojen Fenton bazlı proseslerin dezavantajlarının üstesinden gelmek için farklı çalışmalarda önerilmiştir. Heterojen Fenton prosesinde katı demir katalizörler, geniş pH aralığında hidrojen peroksitten hidroksil radikalleri üretme kabiliyetine sahiptir ve demir çamuru oluşumunu da önler. Etkili arıtma prosesi için çeşitli araştırmacılar tarafından demir oksitler, demir yüklü materyaller, toprak gibi çeşitli heterojen katalizörler rapor edilmiştir. Bununla birlikte, çevre dostu ve düşük maliyetli heterojen Fenton katalizörün hazırlanması ve kullanılması arıtımın daha uygun hale getirilmesi için çok önemlidir (Rubeena vd., 2018).

Eğer reaksiyon demir (II) yerine demir (III) tarafından başlatılırsa, bu işlem bir döngü olmasına rağmen genel olarak "Fenton benzeri" olarak adlandırılır ve her iki tür de başlangıç iyonundan bağımsız olarak aynı anda bulunur (Munoz vd., 2015). "Fenton benzeri" terminolojisi genellikle Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenmesini tanımlamayı amaçlar (Denklem 2.3-2.4) (Ribeiro vd., 2015):



Fenton benzeri sistem, katalizör olarak Fe^{2+} tuzlarının yerine sıfır değerlikli demir (Fe^0 , ZVI) veya ftalosiyanın gibi demir-destekli heterojen katalizörler kullanılarak son yıllarda geliştirilmiştir (Sillanpää vd., 2011). Örneğin, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ Fenton benzeri sistem doğrudan sıfır değerlikli demiri (Fe^0) kullanır ve verimliliği kademeli olarak Fe^0 'den Fe^{2+} 'nin üretilmesine bağlıdır (Denklem 2.5) (Ribeiro vd., 2015):



2.5.2. Foto-Fenton Prosesi ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Foto-Fenton prosesi temel olarak güneş ışığı gibi doğal bir ışınlama veya 300 nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-VIS ışık gibi yapay bir ışık kaynağının kullanıldığı bir foto-destekli Fenton reaksiyonudur (Denklem 2.6). Bu foto-destek, organik bileşiklerle hızlı bir şekilde etkileşime giren ve böylece hedeflenen organik maddenin ayrışma hızının artırılmasına yardımcı olan $\bullet\text{OH}$ radikalini üretir ve bu nedenle de karanlık yöntemden daha etkilidir (Ziylan ve İnce, 2011; Mohapatra vd., 2014; Sillanpää vd., 2018).



Foto-Fenton prosesinde ışık enerji kaynağı olarak birçok UV bölgesi yani UVA ($\lambda=315\text{-}400$ nm), UVB ($\lambda=285\text{-}315$ nm), UVC ($\lambda<285$ nm) kullanılabilir ve $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşumu ve kirleticilerin degradasyon verimleri UV ışığı ışınlamasıyla artırılır. Foto-Fenton prosesi, asidik ortamda ve ışınlama altında hidrojen peroksitin katalitik ayrıştırılması yoluyla hidroksil radikallerinin üretimine dayanır. UV ışınlarının şiddeti ve dalgaboyu organik kirleticilerin giderilme hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Oturun ve Aaron, 2014; Mirzaei vd., 2017).

Demir (II) iyonunun çökmesini önlemek için, foto-fenton prosesi genellikle yaklaşık pH 3 değerinde gerçekleştirilir. Foto-Fenton reaksiyonunda, üretilen Fe^{3+} iyonları başka bir hidroksil radikali oluşturmak üzere ışık-absorplayıcı türler olarak işlev görürler. Fenton ve foto-Fenton işlemlerinde, reaksiyondan sonra oluşan demir çamuru uzaklaştırılmalıdır. Ancak, foto-Fenton prosesinde gerekli demir katalizörü miktarı ve üretilen çamurun hacmi, Fenton prosesinden önemli ölçüde daha düşüktür. İlaveten, foto-Fenton prosesinde UV veya güneş ışığının kullanılması, mikroorganizmaların etkisizleştirilmesi yoluyla arıtılmış suyun dezenfeksiyonu üzerinde de önemli etkiye sahiptir (Mirzaei vd., 2017). Bu prosesin bir dezavantajı suni ışık kullanımından kaynaklanan önemli ekonomik maliyettir. Fakat son yıllarda geliştirilen alternatif bir yaklaşım, solar kollektörlere dayalı olarak suların fotokatalitik arıtımı ve/veya

dezenfeksiyonunda bedava ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş ışığını ($\lambda > 300$ nm) kullanmayı içerir ve bu proses solar foto-Fenton proses olarak adlandırılır. Prosesin ekonomik ve çevresel açıdan klasik lamba-kullanılan foto-Fenton prosesine göre çok daha tatmin edici bir metot olduğu görülmüştür.

Klasik foto-Fenton prosesi birçok çalışmada pestisit, antibiyotik, boyalar, kloro fenoller ve diğer klorlu bileşikler gibi kirleticilerin degradasyonu ve/veya mineralizasyonu için başarılı şekilde uygulanmıştır. Ayrıca atıksu ve deponi sızıntı sularının arıtımında da yaygın şekilde kullanılmıştır (Oturan ve Aaron, 2014).

2.5.3. Hidrojen Peroksit/Ozon (Perokson, H_2O_2/O_3) Prosesi

Ozonlama yoluyla hidroksil radikallerinin oluşumu nispeten düşük olduğundan, $\bullet OH$ üretimini arttırmak için ozon-bazlı İOP'lerin gelişmesine neden olan ilave önlemler alınmıştır. Klasik ozonlama işlemine H_2O_2 'nin ilave edilmesi, ozonun UV ışınımı ile kombinasyonu ve üç bileşenin entegrasyonunu içermektedir (Sillanpaa vd., 2018). Ozon (O_3) ile H_2O_2 'nin reaksiyonu, sulu çözeltide hidroksil radikalleri üreten ve organik mikro-kirleticilerin transformasyonu yoluyla kirlilik azaltmada yüksek reaktivitesinden yararlanan ileri oksidasyon proseslerinden biridir ve genellikle perokson prosesi olarak adlandırılır (Fischbacher vd. 2013). H_2O_2 'nin ozonlama prosesine eklenmesi, O_3 ayrışmasını hızlandırarak yüksek oranda reaktif ve seçici olmayan $\bullet OH$ radikaline organik kirleticilerin degradasyon hızlarının artırılmasına yardımcı olur (Sillanpaa vd., 2018). Perokson prosesi ana reaksiyonu Denklem 2.7'deki gibidir (Munter, 2001):



Perokson prosesinde oksidasyon iki reaksiyona bağlı olarak gerçekleşir: a) Bileşiklerin sulu ozonla doğrudan oksidasyonu ve b) Bileşiklerin ozonun ayrışması sonucu oluşan hidroksil radikalleri tarafından oksidasyonu. Ozon ve perokson prosesleri arasındaki en önemli fark, ozon prosesinin sulu ozonun doğrudan oksidasyonuna dayanması ve peroksonun esasen hidroksil radikaliyle oksidasyona dayanmasıdır. Perokson prosesinde ozon kalıntısı kısa ömürlüdür, çünkü eklenen peroksit ozonun ayrışmasını büyük ölçüde hızlandırır. Bununla birlikte, hidroksil radikalinin sağladığı artmış oksidasyon, doğrudan ozon oksidasyonundaki azalmaya ağır basmaktadır. Çünkü hidroksil radikali çok daha reaktiftir. Ozonun hidrojen peroksit ile birleşmesinin iki önemli etkisi vardır (EPA, 1999; Boczkaj ve Fernandes, 2017);

- Ozon moleküllerinin hidroksil radikallerine dönüştürülmesiyle oksidasyon verimliliği artar,
- Ozon reaksiyon hızlarındaki artış nedeniyle gaz fazından sıvıya ozon transferi artar.

Perokson prosesi için her zaman O_3 başına $\bullet OH$ veriminin %100 olduğu varsayılmıştır. Ancak, çalışmalardan elde edilen veriler ışığında $\sim$ %50 gibi çok daha düşük bir değerde (yani tüketilen 1 mol O_3 başına 0.5 mol $\bullet OH$ üretimi) olabileceği ifade edilmiştir (Fischbacher vd. 2013; Wang vd., 2018; Chow ve Leung, 2019). Perokson prosesinin teknik uygulanması düşünüldüğünde bu çok düşük verim dikkate alınmalı ve mekanizma hakkında ayrıntılı bir inceleme yapılması gereklidir. H_2O_2 için maliyet önemli bir faktördür. O_3 ile H_2O_2 ($pK_a=11.8$) reaksiyonu yavaştır ($k<0.01 M^{-1} s^{-1}$), ancak anyonunun (HO_2^-) reaksiyonu hızlıdır ($k=5.5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$). $\bullet OH$ radikalinin oluşmasına neden olan reaksiyonlar için hız sabitlerinde büyük fark olmasına bağlı olarak, sadece HO_2^- ile reaksiyon amaca uygundur (Fischbacher vd. 2013).

Bazık ortamda H_2O_2 , $\bullet OH$ radikale O_3 'ün ayrışmasını daha yüksek etkinlikle teşvik edebilen HO_2^- üretir. Asidik pH, O_3 'ün $\bullet OH$ radikale ayrışmasını olumsuz yönde etkileyebilir (Zhou ve Smith, 2002; Boczkaj ve Fernandes, 2017). O_3 'ün $\bullet OH$ radikale ayrışmasını hızlandırmak için H_2O_2 ilavesi, O_3 'ün nispeten kararlı olduğu sular (yani, düşük organik madde içeriği ve yüksek alkalilik) için tavsiye edilir. Bu nedenle, yüksek O_3 dozajları uygulanmış olsa dahi O_3/H_2O_2 uygulaması, belirli bir HRT için O_3 'ün $\bullet OH$ 'ye dönüşümünün artmasına neden olur. Herhangi bir aşırı H_2O_2 , antrasit veya granül aktif karbon kullanarak post-filtrasyon sırasında biyolojik proseslerle elimine edilir. Mikro-kirletici oksidasyonu ile ilgili olarak bir İOP'yi optimize etmek için artan O_3 dozajının istenmeyen bir sonucu, su içinde mevcut olan doğal organik maddeden (NOM) ve bromür içeren suların arıtılması esnasında bromat ve bromlanmış organik bileşiklerin oluşumundan kaynaklanan artan DBP (dezenfeksiyon yan ürünleri) oluşumudur (Acero ve von Gunten, 2001). Bu nedenle, perokson prosesi su arıtımında ozonlamadan daha fazla cazip hale gelmiştir çünkü bromatın ana ara ürünlerinin ($HOBr/OBr$) oluşumunu hızla bromüre geri indirgeyebilir. Böylece bromat oluşumunu en aza indirir. Bromat potansiyel bir insan kanserojenidir ve oluşumu bromür içeren sular için ozonlama kullanımının ana sınırlamasıdır (Chow ve Leung, 2019). Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) bromat için içme sularında belirlemiş olduğu sınır değer $10 \mu g/L$ 'dir.

Arıtılmış suyun, alıcı sulu ortama boşaltılmasından önce, kalıntı H_2O_2 'nin giderilmesi gerekebilir. Perokson prosesi için optimum molar oran $H_2O_2/O_3=0.5$ mol/mol'dür. Perokson prosesindeki tipik ozon dozları 1-20 mg/L'dir. Peroksit ayrıca su matrisi ile ozonun tepkimesinden de oluşabilir. Ancak atıksu ozonlanması esnasında genel $\bullet OH$ oluşumuna katkısı önemli değildir. O_3/H_2O_2 , içme suyu arıtımında ve suyun yeniden kullanımı uygulamalarında iyi bilinen bir işlemdir (Miklos vd., 2018). Farmasötikler, pestisit ve beta-blokörlerin perokson işlemi sırasında daha fazla $\bullet OH$ üretildiği için ozonlama sırasında olduğundan daha yüksek giderim oranlarına (%97-100) sahip oldukları bulunmuştur (Chow ve Leung, 2019).

2.5.4. Ozon/Ultraviyole (O₃/UV) Prosesi

Sadece ozonlama ile arıtılmış atıksular deşarj standartlarının katı gereksinimlerine uymadığından, UV ışınlaması sinerjik degradasyon için ozonla birleştirilmiştir. Sulu fazda ozonun fotolizi, birincil ürünlerinden biri olarak H₂O₂ üretir. H₂O₂ oksidan, direkt olarak •OH radikallerine fotolize edilir (Denklem 2.8-2.10) (Sillanpää vd., 2011).



Reaksiyon oksijen radikalleri oluşturmak için UV ile ozon molekülünün aktive edilmesi ve daha sonra •OH üretmek için suyla birleşmesiyle başlar. Ayrıca ozonun UV fotolizi ile hidrojen peroksit oluştuğu da gözlenmiştir. Oluşan H₂O₂, iki adet •OH radikali oluşturmak için daha ileri fotolizlenebilir. Sırasıyla ilk önce HO₂⁻'ye ayrışabilir ve daha sonra O₃/H₂O₂ prosesinde meydana geldiği gibi •OH oluşturmak için ozon ile birlikte bir dizi zincir reaksiyona katılabilmektedir (Zhou ve Smith, 2002).

UV ışığı UV/O₃ sisteminde önemli bir rol oynar. Bazı bileşikler, UV/O₃ sistemlerinde kullanılan civa buharı lambaları tarafından yayılan fotonlarla reaksiyona girmeleri nedeniyle doğrudan fotoliz yoluyla bozunmaktadır. Ayrıca, UV ışığı organik kirletici molekülleri uyarak onları hidroksil radikal saldırılarına karşı daha duyarlı hale getirebilir. UV ışınımının ozon emilimi, öncelikle 254 nm'de meydana gelir. Düşük basınçlı civa buharı UV lambaları (LP-UV), 254 nm dalga boyunda radyasyon spektrumlarının büyük çoğunluğunu yaydıkları için bu işlem için kullanılan en yaygın UV radyasyon kaynaklarıdır (Hernandez vd., 2002). Yaygın olarak kullanılan düşük basınçlı civa lambaları, UV dalgalarının %80'inden fazlasını bu dalga boyunda üretir. Bu nedenle, ozonun fotolizi, sonradan •OH radikallerine fotolizlenen hidrojen peroksit üretmenin pahalı bir yolu olarak görünmektedir. Her ne kadar H₂O₂'nin fotokimyasal bölünmesi hidroksil radikallerinin üretimi için en basit yöntem olsa da H₂O₂'nin 254 nm'deki ($\epsilon_{254nm} = 18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) istisnai olarak düşük moleküler absorplama kabiliyeti çözültide •OH verimini sınırlar. H₂O₂'nin absorplama kabiliyeti, daha düşük dalga boylarında çıkışa sahip UV lambaları kullanılarak artırılabilir. Uygulamada, UV lambalarının güç gereksinimi, hidrojen peroksit fotolizi için kW cinsinden olmasına karşın ozon fotolizi prosesinde watt aralığındadır (Munter, 2001). Bu tip sistemler, atıksu ve yeraltı suyu arıtımı için kullanılan en eski ticari İOP'yi temsil eder. 1970'lerin sonunda EPA, su kaynaklarından PCB'lerin giderimi için UV/O₃ işlemini “uygulanabilir en iyi teknoloji” olarak seçmiştir. Sistemin verimliliği; pH, sıcaklık, atıksu girişindeki radikal temizleyiciler, bulanıklık, UV yoğunluğu, lamba spektral özellikleri, etkili UV geçirgenliği ve kirletici tipi gibi birçok değişkenden etkilenir (Hernandez vd., 2002). Bazik koşullarda UV/H₂O₂

işlemi UV/O₃ sisteminden daha reaktiftir. Çünkü H₂O₂ suda ozondan çok daha fazla çözünürdür. UV/ozon arıtımının verimliliğini arttırmak için, hızlı uygulamalar için ozon jeneratörü ve ozon-su temas cihazı sıvı faza ozon transferinin kolaylaştırılması için gerekmektedir (Sillanpää vd., 2011).

Ozon-UV işleminin avantajları arasında, hidrojen peroksitin *in situ* üretimi nedeniyle sistem büyüklüğüne, konumuna, arazisine ve diğer yerel faktörlere bağlı olarak maliyette değişiklik gösterebilecek hidrojen peroksitin taşınması ve depolanması ihtiyacının ortadan kaldırılması ve operasyonel karmaşıklığın azalması sayılabilir. Bu nedenle, bu işlem H₂O₂'nin taşınmasının pahalı olabileceği uzak bölgelerde ve operasyonel karmaşıklığın önemli olabileceği yerlerde uygulanabilir. Ek olarak, bu işlemin enerji tüketimi, peroksondan daha yüksek olmasına rağmen UV-bazlı diğer İOP'lerden daha düşüktür. Suda fotoliz yoluyla doğrudan oksitlenebilen birçok refrakter bileşik varsa ozon-UV prosesi peroksone kıyasla daha yüksek bir verime sahip olabilir. Ozon-UV prosesinin başlıca dezavantajları, kontrol edilmesi gerekebilecek bromat oluşumu ve perokson prosesinden daha az enerji tasarruflu olmasıdır (Gassie ve Englehardt, 2017).

2.5.5. Hidrojen Peroksit/Ultraviyole (H₂O₂/UV) Prosesi

UV/H₂O₂ prosesi su, atıksu ve atıksu çamurundan toksik ve dirençli organiklerin etkili oksidasyonu ve giderimi için bir ileri oksidasyon prosesidir. UV ışıması altında H₂O₂, daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona giren veya bir H₂O₂ ayrışma-oluşum döngüsüne maruz kalan iki hidroksil radikali meydana getirmek için fotolizlenir (Zhou ve Smith, 2002; Mohapatra vd., 2014).

Piyasada iki lamba en yaygın şekilde kullanılır: düşük basınçlı (LP) ve orta basınçlı (MP) civa buharlı lambalar. LP lambaları, 254 nm'de dar bir bantta UV ışığı yayar. MP lambaları 200 ile 800 nm arasında geniş bir ışık spektrumu yayar. Genel olarak, farmasötiklerin doğrudan fotodegradasyonunda, LP lambalarına kıyasla MP lambaların kullanılması daha etkilidir (aynı UV dozu için), ancak H₂O₂ kullanılarak hidroksil radikali üretimi LP lamba ile daha etkilidir (Mohapatra vd., 2014). Bu süreçte kullanılan UV dalga boyu tipik olarak 254 nm'dir. Daha fazla radikal reaksiyonları, ilave hidroksil radikalini meydana getiren ve nihayetinde radikal rekombinasyonuna ve hidrojen peroksit yeniden oluşumuna yol açan iyonize hidrojen peroksit formuyla başlatılır (Denklem 2.11-2.13) (Gassie ve Englehardt, 2017).



UV/H₂O₂ sistemlerinin verimliliği, organik kirleticileri degrade etme kabiliyetini etkileyen çeşitli koşullara bağlıdır. Bu değişkenler; kirletici madde veya çözünmüş inorganik maddelerin (karbonatlar ve demir gibi) tür ve konsantrasyonları, yüzey suyunda bulunan organik maddeler,

çözeltilerdeki ışık geçirgenliği (bulanıklık veya renk olarak belirtildiği gibi), pH, sıcaklık ve oksidan dozajıdır (Hernandez vd., 2002; Sillanpää vd., 2011; Kanakaraju vd., 2018). Aşırı H₂O₂ konsantrasyonu, oksidasyon hızını yavaşlatan bir radikal temizleyici görevi görürken (Sillanpää vd., 2011; Boczkaj ve Fernandes, 2017), düşük H₂O₂ konsantrasyonu sulu çözeltilerde •OH radikallerini yetersiz bir şekilde oluşturur ve bu da daha yavaş bir oksidasyon hızına yol açar. UV/H₂O₂ prosesi, 8 ila 9 arasında değişen pH'da karbonat iyonlarının radikal temizleyici etkilerine karşı duyarlıdır. Ayrıca, UV/H₂O₂ işlemi, geniş bir dalga boyu aralığında güçlü bir çıkış ile uzun bir UV maruz kalma süresi gerektirir. Bununla birlikte, bu proses düşük enerji tüketimi nedeniyle UV/O₃ işleminden daha ekonomiktir (Sillanpää vd., 2011).

Ozon-bazlı İOP'lerle karşılaştırıldığında UV-H₂O₂ prosesinin en önemli avantajı bromat oluşumunu önlemesidir. Aslında, eğer kaynak su kalitesi yüksekse, UV-H₂O₂ potansiyel olarak bağımsız bir proses olarak uygun olabilir (Gassie ve Englehardt, 2017).

UV-H₂O₂ prosesinin dezavantajları, UV-H₂O₂ prosesinde UV'nin nispeten yüksek enerji gereksinimi, hidrojen peroksitin taşınma ve depolanma gereksinimi ve artırılmış sudaki kalıntı hidrojen peroksidi kontrol etmek için gereken işletim karmaşıklığını içerir. İlk olarak, UV-hidrojen peroksit prosesi, ozon-UV prosesinden daha yavaş hidroksil radikal oluşumu ve ozon üretimine kıyasla daha yüksek UV üretim enerjisi nedeniyle ikincil arıtım çıkış suyu olarak nitelenen suda perokson ve ozon-UV işlemlerinden daha yüksek bir enerji ihtiyacı değerine sahiptir (Gassie ve Englehardt, 2017). Ayrıca, H₂O₂, ozonun aksine 200–300 nm dalga boyu aralığında olağanüstü düşük bir molar absorpsiyon kabiliyetine sahiptir (Mohapatra vd., 2014; Gassie ve Englehardt, 2017; Miklos vd., 2018). Bu nedenle organik yükleme yüksek ise organik bileşikler, hidrojen peroksit kadar UV ışığını absorplayabilir ve bu da prosesin verimliliğini sınırlar (Gassie ve Englehardt, 2017).

2.5.6. Ultraviyole/ Hidrojen Peroksit/Ozon (UV/H₂O₂/O₃) Prosesi

H₂O₂'nin O₃/UV prosesi ile kombinasyonu ozonun ayrışmasını hızlandırarak •OH üretim hızının artmasına neden olur (Munter, 2011; Boczkaj ve Fernandes, 2017; Sharma vd., 2018). O₃/H₂O₂/UV prosesi; yalnızca O₃, O₃/H₂O₂ ve O₃/UV gibi diğer proseslerden daha etkili olan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Bu proseste, O₃ hidroksil radikallerine ayrışır. UV ışını (254 nm) ozon moleküllerinin hızlı bir şekilde aktif olmasına yardımcı olur ve ayrıca hidrojen peroksit mevcudiyeti reaksiyon hızını artırır. Bu güçlü radikaller organik maddelere saldırır ve bunları H₂O ve CO₂ gibi inorganik maddelere dönüştürür. Denklem 2.14-2.18'de O₃/H₂O₂/UV prosesinin temel reaksiyonlarını gösterilmektedir (Hassanshahi ve Karimi-Jashni, 2018).



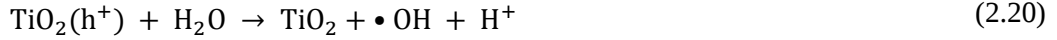


2.5.7. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon

Titanyum dioksit (TiO₂) kullanılarak ışık radyasyonu altında ve herhangi bir uygulanmış elektrik akımı olmadan suyun fotoelektrokimyasal ayrışması ilk kez 1972 yılında açıklanmasına rağmen çevresel uygulamalarda fotokatalitik proseslerin kullanılmasına 1977 yılında sulu çözeltilerdeki siyanür iyonunun oksidasyonu için TiO₂'nin kullanılmasıyla başlanmıştır. O zamandan beri, su/atıksu arıtma uygulamaları için ve ayrıca enerji dönüşümü ve hava temizleme alanlarında heterojen fotokataliz ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (Fujishima ve Honda, 1972; Frank ve Bard, 1977; Ribeiro vd., 2015).

Heterojen fotokatalitik prosesler, UV ışığını absorpladığında partiküllerin yüzeyinde hidroksil radikallerini kolayca üretebilen bazı metal oksitleri (TiO₂, ZnO ve WO₃ vb.) kullanır. Birçok katalizör şimdiye kadar denenmiştir fakat sadece anataz formundaki TiO₂'nin, çeşitli kristal formlarda ve partikül özelliklerinde ticari olarak elde edilebilme, yüksek stabilite, daha düşük toksisite, iyi verim ve düşük maliyet gibi çeşitli avantajlar sergilediği görülmektedir. TiO₂ anataz formu yaklaşık 400 nm ışık dalga boyuna denk olan düşük bant aralığı enerjisine (yaklaşık 3.2 eV) sahiptir. Bu nedenle, en yaygın heterojen fotokatalitik prosesler TiO₂-UV ve TiO₂-H₂O₂-UV esaslıdır (Mohapatra vd., 2014; Dewil vd., 2017; Miklos vd., 2018).

Yarı iletken fotokatalizde, oksidatif degradasyon reaksiyonları üç temel bileşenin varlığını gerektirir: katalitik fotoya duyarlı bir yüzey (tipik olarak titanyum dioksit gibi inorganik bir yarı iletken), bir foton enerjisi kaynağı ve uygun bir oksitleyici madde. Bu metodolojinin prensibi, yarı iletkenlerin (tipik olarak yüksek stabilitesi, iyi performansı ve düşük maliyeti nedeniyle TiO₂) suni ışık veya güneş ışığı ile aktivasyonudur. Bir yarı iletken, değerlik ve iletken bantlarla karakterize edilir ve bunlar arasındaki alan bant aralığıdır. Bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip fotonların absorpsiyonu, değerlik bandında eşlik eden bir boşluk oluşumu ile değerlikten iletkenlik bandına bir elektronun yükselmesine neden olur. Bu boşluklar, yarı iletken yüzeyinde adsorplanmış su moleküllerinden veya hidroksit iyonlarından hidroksil radikalleri oluşturmak için yeterli olan, çok yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahiptir. Oluşan elektronlar çözünmüş oksijeni indirgeyerek sonradan H₂O₂'ye dönüştürülen bir süperoksit radikal iyonu (O₂⁻) oluşturabilir. Hidrojen peroksit ayrıca aşağıdaki Denklemlerde gösterildiği gibi ekstra hidroksil radikalleri oluşturarak bir elektron reseptörü olarak görev yapar (Denklem 2.19-2.25):



Genel olarak, yarı iletken fotokataliz mekanizması beş ana aşamaya ayrılabilir: (1) akışkan fazındaki reaktiflerin yüzeye transferi; (2) reaktanların adsorpsiyonu; (3) adsorplanan fazdaki reaksiyon; (4) ürünlerin desorpsiyonu ve (5) arayüz bölgesinden ürünlerin giderimi (Homem ve Santos, 2011).

Fotokatalitik degradasyon prosesi; fotokatalizörün yüklenmesi ve bileşimi/tipi, hedef kirleticilerin yapısı ve konsantrasyonu, ışımaya, sıvı ortamdaki girişim yapan türler, çözelti pH'sı ve su matrisi gibi birçok faktöre bağlıdır. Örneğin, görünen reaksiyon hızı sabitleri, bir platoya ulaşılan belirli bir değere kadar katalizör yükleme ile artar. Bu plato değeri, tüm parçacıkların tamamen ışınlandığı maksimum katalizör miktarına karşılık gelir. Aynı zamanda, çok fazla askıda partikül maddenin ışık saçılımını artırarak ışığın geçişini engellemesi de mümkündür. Bu, foto reaktörün geometrisine ve çalışma koşullarına bağlıdır ve bu nedenle katalizör yüklemesi optimize edilmelidir. Fotojenlenmiş elektronları çözünmüş oksijenden daha verimli bir şekilde yakalayabilen, elektron-boşluğu rekombinasyonunu azaltan ve fotooksidasyonu artıran oksitleyici ajanların/elektron alıcılarının (örneğin, inorganik peroksitler ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), Fe^{3+} , H_2O_2 , BrO_3^- ve Ag^+) eklenmesi de proses verimliliği üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilir (Ribeiro vd., 2015). Malzemenin pH değeri fotokataliz veriminde önemli rol oynar ve arıtılacak kirletici türüne göre hazırlık aşamasında optimize edilmelidir. Örneğin zayıf asit kirleticiler için fotokataliz verimi pH azaldığında artar (Oturun ve Aaron, 2014).

Heterojen fotokataliz uygulamasının İOP'ler için avantajları olmasına rağmen, bazı dezavantajları da vardır: (1) fotokatalizörün fotoaktivitesi, su arıtma sistemlerinde zorlu koşullar altında kimyasal ve fotokimyasal stabiliteye bağlıdır; (2) bir opak ince partiküller süspansiyonunu içeren sulu bir çözeltide radyasyon nüfuzunun zorluğu; (3) arıtmadan sonra yarı iletken (örneğin, TiO_2) fotokatalizörün su süspansiyonundan ayrılması gerekliliği; ve (4) katalizörün bir substrat üzerinde immobilize edildiği sistemlerin klasik sistemlerle karşılaştırıldığında spesifik yüzeydeki azalma nedeniyle kütle transfer dirençlerinin olması (Homem ve Santos, 2011; Serpone vd., 2017; Miklos vd., 2018). Heterojen fotokatalizin diğer dezavantajları, elektron-boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon hızı (Ribeiro vd., 2015; Sillanpää vd., 2018) ve güneş uygulamalarının sıklıkla

amaçlanmasıdır. Ancak TiO_2 'nin absorpsiyon spektrumu ile Dünya'nın yüzeyine ulaşan güneş ışınlanması arasındaki fark, sadece UV aralığının küçük bir kısmında meydana gelir. Aslında, bu işlemin ana avantajlarından biri, hidroksil radikalleri üretmek için güneş ışığı yenilenebilir enerjisini kullanma olasılığıdır. Bu yaklaşım, yüksek enerji maliyeti gerektiren ozon üretimini, lambaları veya elektrotları içeren proseslerle karşılaştırıldığında ekonomiklik ve sürdürülebilirlik avantajlarına sahiptir. Bir diğer avantaj ise patojenik mikroorganizmalarla kontamine olmuş suyun dezenfekte edilmesidir (Ribeiro vd., 2015). Bu sistemin bir dezavantajı da kinetiklerin katalizör yüklemesine bağlı olmasıdır, böylece performansı optimize etmek için en kötü durum senaryosunu hesaba katmak için her zaman yeterince yüksek bir TiO_2 dozunun ilave edilmesi veya yüke bağlı olarak sürekli doz ayarlanması gerekebilir, ikinci yaklaşım işletimsel karmaşıklığı artırır. Sürekli yüksek TiO_2 dozlaması, periyodik rejenerasyon gereksinimleri ve sonunda her bir rejenerasyon döngüsü ile degrade edilmiş fotokatalizörün değiştirilmesi gerekliliği nedeniyle maliyetleri artırabilir. Ayrıca, TiO_2 -UV işlemi bir dezenfeksiyon kalıntısı üretmez, bu nedenle kalıntı bırakan bir dezenfeksiyon işlemi gerekecektir. Genel olarak, TiO_2 -UV kanıtlanmış bir İOP olup, ikincil dezenfeksiyon kalıntısı ve halojenli yan ürün oluşum potansiyeli nedeniyle sakıncalı olabilir (Gassie ve Englehardt, 2017).

Bu sınırlamaların üstesinden gelmek ve TiO_2 'nin foto verimini ve bunların organik bileşiklerindeki degradasyon verimlerini arttırmak amacıyla görünür bölgede ışık absorpsiyonunu sağlayacak çeşitli kimyasal ve yapısal değişiklikler yapılmıştır. Bu amaçla, nanopartikül ve nanofiberler, nanotüpler, nanosheets, nanoteller ve toz TiO_2 nanopartikülleri gibi çeşitli nanoyapılı TiO_2 malzemeleri geliştirilmiştir (Sillanpää vd., 2018). Bir fotokatalitik proses kullanılırken başka bir alternatif katalizörün yüzey alanını iyileştirebilen, sinterlemeyi azaltabilen hidrofobikliği ve termal hidrolitikliği, kimyasal stabiliteyi artırabilen ve katalizörün kullanım ömrünü yönetebilen bir destek kullanmaktır (Boczkaj ve Fernandes, 2017). Pratik açıdan ideal destek; katalizöre güçlü yapışmaya, yüksek spesifik bir yüzey alanına, kirleticilere karşı güçlü adsorpsiyon afinitesine sahip olmalı ve bağlanma prosesi katalizör reaktivitesini etkilememelidir. Fotokatalizör partiküllerinin cam, silika jel, metal, seramik, polimer, zeolit, alümina killeri, aktif karbon gibi kolayca giderilebilen destekler üzerine bağlanmasıyla ilgili çalışmalar da yapılmıştır (Homem ve Santos, 2011).

2.5.8. Sonoliz

1990'dan beri, atıksularda mevcut organik kirleticileri gidermek için ultrases kullanımına ilgi artmıştır. Yüksek güçlü ultrasonik ışınlamanın avantajları, herhangi bir ikincil kirletici madde üretmeksizin güvenlik, temizlik, su ortamında yüksek nüfuz etme, yüksek degradasyon verimliliği ve enerji tasarrufudur. Birçok araştırmacı, ultrasonik ışınlama prosesinin fenol bileşikler, kloro-aromatik bileşikler, sulu karbon tetraklorür, pestisitler, herbisitler, benzen bileşikler, polisiklik

aromatik hidrokarbonlar ve organik boyalar gibi çeşitli dirençli organik bileşikleri degrade edebildiğini bildirmişlerdir (Pang vd., 2011).

Ultrases ışıması veya sonoliz, su arıtımında nispeten yeni bir prosestir ve bu nedenle diğer İOP'lere göre daha az dikkat çekmiştir. Sonokimyasal bir proseste veya sonolizde, 20-1000 kHz aralığında ultrasonik ses dalgaları, akustik bir kavitasyonu oluşturmak için sulu bir çözelti boyunca iletilir. Mikro boyutlu kabarcıklar kolayca oluşur, büyür ve daha sonra bir anda çökerek mikro boyutlu kabarcıkların sınırları içinde aşırı büyük bir enerji açığa çıkar. Başka bir deyişle, akustik kavitasyon; dağınık ultrasonik enerjiyi bir anda mikro reaktörlere dönüşen küçük sıcak noktalara (hot spots) yoğunlaştırır (Joseph vd., 2009). Sulu çözeltinde çökmekte olan gaz kabarcıklarındaki kavitasyonla indüklenen yüksek sıcaklıklar (5000 K) ve basınçlar (1000 atm), su moleküllerinin •H ve •OH'ye termal ayrışmasına yol açar. Ultrasonik olarak ışınlanmış homojen sıvılarda üç olası reaksiyon bölgesi vardır (Eren, 2012):

- Kabarcık boşluğunun içindeki bölge (gazlı bölge):* Uçucu ve hidrofobik moleküller pirolitik reaksiyonlarla (kabarcık boşluğu içindeki aşırı sıcaklıklar nedeniyle) parçalanır. Hidroksil radikalleri (sonoliz yoluyla oluşan) de bu reaksiyonlara az miktarda katılır.
- Kabarcık-sıvı arayüzündeki bölge:* Hidroksil radikali reaksiyonları bu alanda baskındır.
- Sıvı kütlesi:* Bu bölgede kabarcık-sıvı arayüzünden sıvıya geçen serbest radikaller, ikincil sonokimyasal reaksiyonları oluşturur (Joseph vd., 2009).

Çözelti radikal kimyasının yanı sıra kabarcığın içinde veya yakınında bulunan pirolitik reaksiyonlar, sonokimyasal degradasyonun iki ana yoludur. Düşük çözünürlüğe ve/veya yüksek uçuculuğa sahip organiklerin gaz-sıvı ara yüzü içinde veya çevresinde birikme eğilimi gösterdiğinden hızlı sonokimyasal degradasyona maruz kalma olasılığı vardır. Bu bakımdan, proses farmasötik mikrokirletici maddelerin giderilmesi için uygun olabilir (Klavarioti vd., 2009). Ultrases ile sulu çözeltilerde •OH radikallerinin üretilmesi ve daha sonra ultrases varlığında kirleticilerin oksidasyonu aşağıda Denklem 2.23-2.26'da verilen reaksiyonlara göre oluşur (Mahamuni ve Adewuyi, 2010):



Birkaç faktör proses verimliliğini karmaşık bir şekilde etkileyebilir. Bunlardan en önemlileri; uygulanan ultrases frekansı ve yoğunluğu, reaktör geometrisi, kirleticinin türü ve yapısı, kütle

sıcaklığı ve su matrisidir. Sonuncusu en büyük öneme sahiptir. Yani çözünmüş gazların veya katıların varlığı genellikle ekstra nükleasyon merkezleri olarak görev gördükleri için performansı arttırırlar (Klavarioti vd., 2009). Sonokimyasal reaksiyonlarda minimum ultrases frekansının (20 kHz) uygulanmasının, sonokimyasal reaksiyonlar için gerekli olan daha az sayıda aktif kabarcık ürettiği bulunmuştur. Bununla birlikte, 1056 kHz ultrases frekansı; çok sayıda çarpışan kabarcıkların üretimi, birincil radikaller ve sıkıştırma döngüsü mikro kabarcıkların çökmesi için gereken zamandan daha hızlı gerçekleştiğinden daha az sayıda aktif radikal üretilmesine neden olur. Minimum ultrases frekansı durumunda, çökmekte olan kabarcıkların içinde nispeten daha yüksek miktarda su buharı olması nedeniyle aktif kabarcıkların üretimi için yeterli değildir. Etkili kavitasyon için optimize edilmiş ultrases frekansı 200-600 kHz'dir. Çünkü bu ultrases frekansı aralığı akustik kavitasyon sırasında çok sayıda aktif kabarcık ve radikal üretir (Sathishkumar vd., 2016). Kavitasyonel aktivite de sonokimyasal arıtımın verimini kritik bir şekilde kontrol eder. Ultrasonik güç, yüksek miktardaki aktif kavitasyon kabarcıkların bir sonucu olarak degradasyon hızını lineer şekilde arttırır ve daha fazla •OH radikali oluşturur (Kanakaraju vd., 2018). Sonokimyasal sistemin sıcaklık ve basınç parametreleri birbirleriyle ters orantılıdır. Örneğin, sıcaklıktaki artış (sabit basınçtaki) sonokimyasal reaksiyon hızında azalmaya neden olur. Benzer şekilde, basınç arttıkça (sabit sıcaklıktaki) reaksiyonun hızı çarpıcı bir şekilde artar. Gözlemlenen bu davranışın olası nedeni, sonokimyasal reaksiyonlar üzerinde doğrudan etkiye sahip olan sıvının (solvent) buhar basıncındaki değişiklikten kaynaklanmaktadır (Sathishkumar vd., 2016).

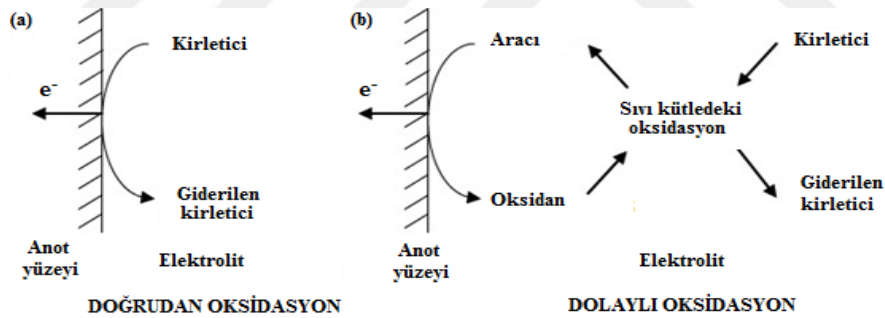
Sonoliz prosesi temel olarak kimyasal ilavesi gerektirmese de, bu proses yüksek miktarda enerji gerektirir, mineralizasyonu düşüktür ve laboratuvar ölçeğiyle sınırlıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, işletme maliyetlerini düşürmek ve hem kirletici oksidasyonu hem de mineralizasyonunda İOP'lerin sinerjik etkilerinden yararlanmak için diğer İOP'lerle birleştirilebilir (Kanakaraju vd., 2018). Bu nedenle, ultrasesin UV-ışınlama (sonofotoliz), oksidanlar (O_3 , H_2O_2) veya katalizörler (TiO_2) (sonokataliz) veya her ikisi (sonofotokataliz) ile birleştirilmesine olan ilgi oldukça artmıştır. Bu hibrit prosesler ek avantajlar sağlayabilir. Ancak, enerji verimliliği, birleşik ilave proseslerin (örneğin US/UV/ H_2O_2 'de UV/ H_2O_2) daha yüksek verimliliğinden ötürü büyük iyileşme göstermiştir (Miklos vd., 2018).

2.5.9. Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Suyun arıtılması için elektrik kullanılması ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir. Mineral zenginleştirmesinde elektroliz uygulaması 1904 yılında Elmore tarafından patent altına alınmıştır. 1909 yılında ABD'de alüminyum ve demir elektrotlarla elektrokoagülasyonun patenti alınmıştır. İçme suyunun elektrokoagülasyonu ilk kez 1946 yılında ABD'de büyük ölçekte uygulanmıştır. Nispeten büyük sermaye yatırımı ve pahalı elektrik arzı nedeniyle, elektrokimyasal su veya atıksu teknolojileri o zamanlar dünya çapında geniş uygulama alanı bulamamıştır. Bununla

birlikte, ABD ve eski SSCB'de sonraki yarım yüzyıl boyunca yapılan kapsamlı araştırmalar, bol miktarda bilgi birikimine neden olmuştur. Gittikçe artan içme suyu temini standardı ve atıksu deşarjı ile ilgili katı çevresel düzenlemeler sayesinde elektrokimyasal teknolojiler son 20 yılda dünya çapında önemini yeniden kazanmıştır (Chen, 2004).

Elektrokimyasal arıtmalar toksik organik bileşiklerin giderilmesi için etkili, çok yönlü, uygun maliyetli, kolay ve temiz bir teknoloji uygulayan ilginç proseslerdir. Elektrokimyasal proseslerde oksidasyon, bir elektrolit varlığında anotlar (grafit, TiO_2 , Ti-bazlı alaşımlar, Ru veya Ir oksitler, bor-yüklü elmas (BDD)) üzerinde gerçekleşir (Homem ve Santos, 2011). Organik kirleticilerin bir elektrolitik hücrede oksidasyonu iki farklı yoldan meydana gelir (Şekil 2.4): a) elektron transferinin başka maddelerin katkısı olmadan elektrot yüzeyinde gerçekleştiği doğrudan anodik oksidasyon ve b) elektrot ve organik bileşikler arasında geçiş yapan elektronlar için aracı görevi yapan anot yüzeyinde üretilen bazı elektro-aktif türlerin aracılık etmesi yoluyla organik kirleticilerin oksitlendiği dolaylı oksidasyon (Anglada vd., 2009; Mandal vd., 2017; Garcia-Segura vd., 2018; Martínez-Huitle and Panizza, 2018). Proses seçimi; elektrot malzemesinin doğasına ve yapısına, deney koşullarına ve elektrolit kompozisyonuna bağlıdır (Homem ve Santos, 2011; Mandal vd., 2017).



Şekil 2.4. Kirleticilerin (a) doğrudan ve (b) dolaylı elektrolitik arıtımı için planlar (Anglada vd., 2009)

Bir elektrokimyasal oksidasyon sisteminin kirletici giderimi ve akım verimliliği açısından verimliliği; anot materyali, akım şiddeti, pH, giriş klorür konsantrasyonu, elektroliz sırasında kullanılan elektrolit tipi ve konsantrasyonu gibi çeşitli işletme parametrelerine bağlıdır. Bu ana etkileyici parametrelerin yanı sıra akış hızı, elektrotlar arası boşluk, sıcaklık vb. gibi başka parametreler de proses performansını etkileyebilir (Mandal vd., 2017).

Elektrokimyasal oksidasyonun prosesi kirlilik sorunlarının önlenmesi ve giderilmesinde çeşitli avantajlara sahiptir. Temel avantajı, temiz bir reaktif olan elektron kullanılması ve kimyasal ilavesine çok az ihtiyaç duyulması ya da hiç gereksinin duyulmaması nedeniyle çevresel açıdan uygun olmasıdır. Diğer avantajlar ise şunlardır:

- *Sağlamlık*: Reaksiyon, güç kesilerek saniyeler içinde kolayca sonlandırılabilir ve bir işletim probleminden sonra da hızlı bir şekilde yeniden başlatılabilir.
- *Çok yönlülük*: Bu prosesler birçok kirletici maddeyle başa çıkabilir ve mikrolitreden milyonlarca litreye kadar olan miktarları arıtabilir.
- Elektrokimyasal prosesler genellikle yakma ve süper kritik oksidasyon gibi eşdeğer elektrokimyasal olmayan benzerlerinden daha düşük sıcaklık ve basınç gereksinimlerine sahiptir. Sonuç olarak, reaksiyona girmeyen atıkların buharlaşması ve deşarjı önlenir.
- *Otomasyona uygunluk*: Elektrokimyasal proseslerde kullanılan elektriksel değişkenler (akım şiddeti, elektrolit hacmi) özellikle veri toplama, proses otomasyonu ve kontrol işlemlerini kolaylaştırmak için uygundur (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015; Anglada vd., 2009).
- Daha az arazi gereksinimi gerektiren daha küçük fiziksel ayak izine sahip kompakt reaktörler kullanılır.
- Diğer klasik su arıtma teknolojileri ile kolayca birleştirilebilirler.

Tüm bu önemli özellikler elektrokimyasal prosesleri küçük karbon ayak izi olan çevre dostu teknolojiler yapmaktadır (Garcia-Segura vd., 2018). Klasik arıtım tekniklerine kıyaslandığında bu prosesin başlıca dezavantajları yüksek enerji tüketimi nedeniyle yüksek işletme maliyeti, bazı özel durumlarda yeniden kirletici yan ürünlerin oluşması ve reaktör hidrodinamik şartlarının optimizasyonudur (Anglada vd., 2009; Martínez-Huitle and Panizza, 2018). Ayrıca, bu teknolojiyi uygulamak için atıksuyun iletken olması gerekir. Maalesef, tüm atıksu arıtma tesisi çıkış suları yeterli iletkenliğe sahip değildir ve bir elektrolit eklenmesi gerekebilir. İlaveten, elektrot yüzeyinde malzemenin birikmesinden dolayı elektrot kirlenmesi oluşabilir (Anglada vd., 2009).

2.5.10. Sülfat Radikali-Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Sülfat radikali-bazlı ileri oksidasyon prosesleri (SR-İOP), organik kirleticileri zararsız CO₂ ve H₂O 'ye oksitlemek için yüksek oranda reaktif sülfat radikalini (SO₄^{•-}) kullanırlar. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, SR-İOP'lerin uçucu organik bileşikler, endokrin bozucu maddeler, farmasötikler ve bunların metabolitleri, siyanotoksinler ve sudaki perflorlu bileşikler gibi çeşitli dirençli kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca aktif çamurun parçalanması, dezenfeksiyon ve havuz suyunun dekontaminasyonu dahil diğer birçok uygulamada da etkilidir (Oh vd., 2016).

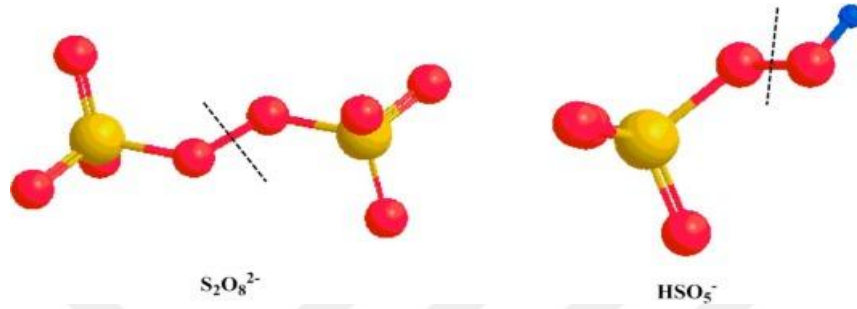
SR-İOP'lar bazı önemli avantajları nedeniyle ümit verici bir alternatif haline gelmiştir. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının oksidasyon potansiyeli $\cdot\text{OH}$ radikalınınkinden daha yüksektir (2.5–3.1 V). Bu nedenle birçok organik maddeyi etkin bir şekilde oksitleyebilmektedir.
- $\cdot\text{OH}$ ile organiklerin giderim verimi artan pH ile azalırken (örn., Fenton reaksiyonu için optimum pH yaklaşık 3'tür), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının reaktivitesi hemen hemen pH'dan bağımsızdır. Nötr pH'da $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikali $\cdot\text{OH}$ 'den önemli ölçüde daha reaktiftir. Bu avantaj atıksuyun pH'sını yeniden ayarlamak için ek kimyasalların kullanılmasını önlemektedir.
- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının sudaki daha uzun ömrü (30–40 μs) ve çok hızlı reaksiyon hızları nedeniyle, organik kirleticilerle reaksiyona girme olasılığı $\cdot\text{OH}$ 'den daha yüksektir. Çeşitli araştırmalarda $\text{SO}_4^{\cdot-}$ kaynaklı degradasyonun, çeşitli kirletici türleri için $\cdot\text{OH}$ 'den daha iyi bir mineralleşme hızına yol açtığı doğrulanmıştır. Burada rol oynayan ek bir faktör kendi kendini yoketme etkisinin $\text{SO}_4^{\cdot-}$ için daha az önemli olması, suda daha yüksek konsantrasyonlarda radikal oluşmasına müsaade etmesi ve dolayısıyla çok yüklü atıksu için reaksiyon kinetiğinin iyileştirilmesidir.
- $\cdot\text{OH}$ radikale kıyasla $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının daha iyi seçiciliğe sahip olması nedeniyle, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ kirleticilerin moleküler ekotoksiste özelliklerinden sorumlu olan belirli fonksiyonel gruplara saldırmak için kullanılabilir (Hu ve Long, 2016; Dewil vd., 2017; Ghanbari ve Moradi, 2017; Liu vd., 2018a; Wang ve Wang, 2018).

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının organik kirletici maddeler ile reaksiyon mekanizmalarına gelince üç ana reaksiyon yolu önerilmiştir: (i) Hidrojen soyutlama: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının organik bileşiklerle ana reaksiyonu hidrojen soyutlamadır. Örneğin; alkanlar, alkoller, organik asitler, eterler, lipitler vb. Sülfat ve organik maddenin ana etki şekli, Khusan S.L. tarafından kanıtlanmış olan hidrojeni tutmaktır; (ii) Elektron transferi: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının benzen ve aromatiklerle organik reaksiyonları temel olarak elektron transferinden etkilenir; (iii) Alkenler ve alkinler gibi doymamış bağlar içeren bileşiklerle $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ekleme reaksiyonu: alkin organikleri olarak da bilinen veya çift bağ içeren ($\text{C}=\text{C}$) doymamış olefinler için $\text{SO}_4^{\cdot-}$ genellikle ana proses olarak kabul edilir, bu reaksiyon $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalının tek elektrona eklenmesidir, bağ kırıldıktan sonra aktif olarak doymamış bağa saldırabilir ve organikler ve sülfat ekleme reaksiyonu üretilebilir ve daha sonra $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve elektronik kırılma oluşumunu gerçekleştirir (Zhao vd., 2017; Xiao vd., 2018).

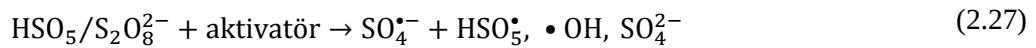
$\text{SO}_4^{\cdot-}$ peroksimonosülfat (PMS, HSO_5^-) veya persülfat (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) aktivasyonu aracılığıyla üretilir. PMS ve PS önemli oksidasyon potansiyeline sahiptirler (sırasıyla 1,82 ve 2,1 V). PMS (HSO_5^-) suda kolayca çözülebilen beyaz bir tozdur (çözünürlük > 250 g/L). Simetrik olmayan bir yapıya sahiptir ve O-O bağının mesafesi 1.453 Å'dur. PMS tipik olarak, üçlü bir potasyum tuzu ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) olan Okson® olarak ticarileştirilmiştir. Okson®'un temel dezavantajı, yapısında aktive edilemeyen iki “ölü” sülfat tuzuna sahip olmasıdır. Bununla birlikte PMS aktivasyonu sadece sülfat radikalini içermez, aynı zamanda hidroksil radikali de meydana getirir.

PS ise sodyum ve potasyum tuzları olarak bulunabilen simetrik bir oksidandır. Bu tuzlar, yüksek çözünürlüğü (730 g/L) ve kararlılığı olan beyaz kristaller oluştururlar. Bu durumda, O-O bağ uzunluğu 1.497 Å'dur ve bu değer düşük O-O bağ ayrışma enerjisini sembolize eden PMS'ninkinden daha yüksektir (140 kJ/mol) (Guerra-Rodríguez vd., 2018). PS ve PMS yapıları Şekil 2.5'te verilmektedir (Wang and Wang, 2018).



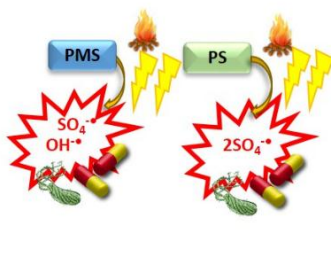
Şekil 2.5. PS ve PMS'nin yapısı. Sarı renk: kükürt atomu, kırmızı renk: oksijen atomu ve kesikli çizgi: sülfat radikallerinin oluşumu için O-O bağının fasyon pozisyonu (Wang and Wang, 2018)

PMS/PS'nin organik kirleticilerle doğrudan reaksiyonu çok düşük bir hızda gerçekleşir. Bu nedenle sülfat radikalleri oluşturmak için PMS/PS'nin aktive edilmeleri gerekir (Guerra-Rodríguez vd., 2018). PS ve PMS; ısı, UV, alkali, geçiş metalleri (Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+) ve aktif karbon gibi çeşitli yöntemlerle aktive edilebilir (Denklem 2.27-2.29). PS ve PMS'nin aktivasyonu ile üretilen sülfat radikalının redoks potansiyeli, aktivasyon metotlarına bağlıdır (Wang and Wang, 2018). Şekil 2.6 ısı veya radyasyon ve geçiş metalleri kullanılarak gerçekleştirilen PMS ve PS aktivasyonu mekanizmasını göstermektedir (Guerra-Rodríguez vd., 2018).

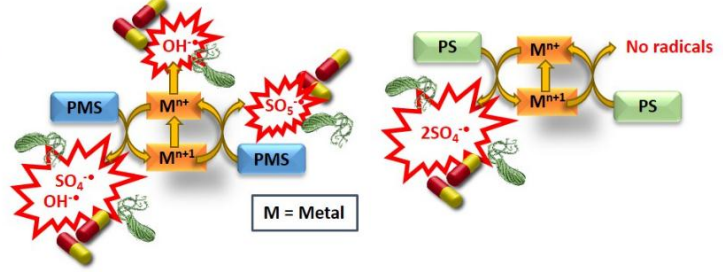


PMS ve PS'nin aktivasyonu homojen kataliz ve heterojen kataliz ile gerçekleştirilebilir. Homojen kataliz temel olarak fiziksel aktivasyon (örneğin ısı, UV, ultrason) ve kimyasal aktivasyonu (örneğin metal iyonları, alkali, fenoller, kinon) içerir. Heterojen kataliz ise esas olarak metal katalizörleri (örneğin kobalt-bazlı, demir-bazlı, mangan-bazlı) ve karbon katalizörleri (örneğin, karbon nanotüpler, nanoelmaslar) içerir (Kusic vd., 2011; Deng ve Zhao, 2015; Kang vd., 2016; Waldemer vd., 2007; Zhou vd., 2018b).

Isıl veya radyasyon aktivasyonu



Metal aktivasyonu



Şekil 2.6. Isı veya radyasyon ve geçiş metalleri kullanılarak gerçekleştirilen PMS ve PS aktivasyonu (Guerra Rodríguez vd., 2018)

Heterojen kataliz, katalizör fazının reaktanlarınkinden farklı olduğu kataliz formunu belirtir. Faz burada sadece katı ve gaz değil aynı zamanda karışmayan sıvıları da (yağ ve su gibi) ifade etmektedir. Katalizör destekler ile meydana gelen reaksiyon genellikle katalizörün veya desteğin yüzeyinde gerçekleşir. Yüzey reaksiyonları ışığında üç mekanizma vardır:

- Langmuir-Hinshelwood mekanizması: İki molekül A ve B'nin her ikisi de yüzeye adsorplanır. Yüzeye adsorplanırken, A ve B karşılaşır, bağlanır ve ardından yeni molekül A-B desorplanır.
- Rideal-Eley mekanizması: İki molekülden biri olan A yüzeye adsorbe olur. İkinci molekül B yüzeyde hiçbir zaman yüzeye adsorbe olmayan A ile karşılaşır ve reaksiyona girerler ve bağlanırlar. Sonra yeni oluşturulan A-B desorplanır.
- Öncül mekanizması: İki molekülden biri olan A yüzeye adsorplanır. İkinci molekül B yüzeye çarpışır ve bir hareketli öncül durumu oluşturur. B molekülü daha sonra yüzeye A ile çarpışır, reaksiyona girer, bağlanır ve yeni molekül desorplanır.

Aslında, herhangi bir yüzey reaksiyonu bu mekanizmalardan biri veya bu mekanizmaların bazı kombinasyonları olarak tanımlanabilir. İlaveten, yukarıdaki bu mekanizmaların tümü tersi olarak da gerçekleşebilir. Genellikle, bir yüzey üzerindeki reaksiyon yolu şu şekildedir: Reaktanlar önce yüzeye adsorbe olur. Bir dizi bağ oluşması ve kırılmasıyla, adsorplanan ara ürünler üretilir ve parçalanır. Daha sonra nihai ürünler üretilir ve katı maddeden desorplanır (Zhao vd., 2017).

Heterojen sistem İOP'ler ise homojen sistemlere göre bazı avantajlara sahiptir: (i) katı heterojen katalizör yeniden kullanım için kolayca ayrılabilir, (ii) arıtılmış sudan çözünmüş metalleri gidermek için ikincil arıtım gerekli değildir ve (iii) aşırı işletme koşullarına daha toleranslıdır. Heterojen sistem, doğal su ve atıksular için söz konusu olan yaygın pH değerlerini (pH 2-9) içerisine alacak şekilde daha geniş bir pH aralığında etkilidir. Oysa homojen sistemde çözünmüş katalizör, nötre yakın ve bazik pH'da çökerek performansını kaybedebilir (Li vd. 2016; Oh vd., 2016).

Karbon bazlı materyaller, büyük yüzey alanları, mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları ve metal liçlerinin olmaması ve dolayısıyla ikincil kirlenme olmaması gibi mükemmel özellikleri nedeniyle katalizör olarak kullanımlarına ilgi oldukça artmıştır. Karbon nanotüpleri (CNT), grafen oksit (GO) ve aktif karbon en çok kullanılan yapılardan bazılarıdır. PMS ve PS'nin bu materyaller vasıtasıyla aktivasyonu 3 farklı yoldan gerçekleşebilir: (a) radikal üretimi (Denklemler 2.30 ve 2.31), (b) yük transfer kompleksi oluşumu, singlet oksijen oluşumu ve/veya doğrudan katalizi içeren radikal olmayan yol veya (c) ikisinin kombinasyonu (Wang and Wang, 2018).



Katalizöre desteğin dahil edilmesi; kirletici adsorpsiyon özelliği, PS aktivasyon işlevselliği, geliştirilmiş mekanik kuvvet, stabilite, elektriksel iletkenlik ve taşıyıcı mobilite ve katalizör dispersiyonu için yüksek spesifik yüzey alanı gibi çok işlevlilik hibrit yapıya kazandırır. Ana destek tipleri inorganik ve karbon-bazlı destek olarak sınıflandırılabilir. PS aktivatörlerini desteklemek için GO, CNT'ler, biyoçar, karbon aerjel ve aktif karbon içeren karbon-bazlı destekler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu karbon destekleri adsorbenttir de ve bu destekler esasen hibrit yapının sinerjik adsorpsiyon ve oksidasyon reaksiyonları yoluyla geliştirilmiş katalitik performans sağlayabileceği temelinde kullanılmaktadırlar.

Karbon bazlı destek; katalizör desteği olarak cazip bir seçenek olarak kalsa da hibrit yapının agresif oksitleyici ortamda stabilitesi göz önünde bulundurulmalıdır. Geçiş metali-bazlı katalizörle PS aktivasyonu, yüksek derecede oksitleyici $SO_4^{\bullet-}$ ve $\bullet OH$ oluşumunu içeren radikal yoluyla domine olduğu için karbon-bazlı destek, katalizör yapısının tahrip olmasına yol açan etkin oksidasyon reaksiyonuna girebilir. Bu nedenle, inorganik desteğe kıyasla sürdürülebilir hibrit PS aktivatörü hazırlamak için güvenilir bir platform olarak karbon bazlı desteğin uygunluğu daha fazla değerlendirilmelidir. Arzu edilen karbon destek aşağıdaki özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanmalıdır: (i) şiddetli oksidasyon reaksiyonlarına direnç, (ii) katalizör dispersiyonu için yüksek yüzey alanı ve iyi gözeneklilik, (iii) sinerjik adsorpsiyon-oksidasyon performansı için adsorptif fonksiyonellik ve (iv) gelişmiş katalizör stabilitesi ve performansı için güçlü metal-katalizör bağı. Bu özellikler, yüksek kristallik ve uygun yüzey fonksiyonel grupları içeren karbon-bazlı destekler seçilerek elde edilebilir (Oh ve Lim, 2019). Bu amaçla literatürde bir çok karbon esaslı katalizörün sentezlendiği ve PMS ve PS aktivasyonu ile çeşitli kirleticilerin giderilmesi amacıyla test edildiği görülmektedir. Bu araştırmalar ve elde edilen sonuçları 4. Bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

2.6. Farmasötik Giderimini Etkileyen Faktörler

Atıksu arıtma tesislerinde mevcut olan farmasötiklerin akıbetini ve giderim verimini etkileyen farklı faktörler vardır. Bunlar bileşiğin fiziko-kimyasal özellikleri (çözünürlük, uçuculuk, pK_a , K_{ow} vb.); redoks koşulları (nitrikiye edici, denitrikiye edici, anaerobik), sıcaklık gibi çevresel şartlar ve pH, sıcaklık, biyokütle konsantrasyonu, çamur bekleme süresi (SRT) ve hidrolik bekleme süresi (HRT) gibi işletme şartlarıdır (Nikolaou vd., 2007; Cirja, vd., 2008; Kanakaraju vd., 2018).

Farmasötiklerin biyodegradasyonu bu bileşiklerin biyoyararlılığına bağlı olduğu için biyodegradasyon prosesinin ilk aşaması bileşiğin hücre tarafından alınmasıdır ve bu da bileşiğin bakteriyel enzimlerle tesadüfi bir afinitesine yol açar. Bileşik yapısı da farmasötik kirleticinin biyodegradasyona direncini belirlemede önemli bir rol oynar. Bir bileşiğin biyodegradasyonu bileşik ve bunun fonksiyonel gruplarının karmaşıklığına dayanır (Luo vd., 2014). Basit kimyasal yapıya sahip bir bileşik atıksu arıtımı esnasında degradasyon yoluyla giderime maruz kalacaktır. Buna karşılık kompleks yapıya sahip bir bileşik atıksuda ana bileşik ve kısmen parçalanmış bileşik olarak kalıcı olması muhtemeldir (Cirja, vd., 2008). Kısa yan zincirli ve doymamış alifatik bileşikler genel olarak aromatik ve çok dallanmış, uzun yan zincirli bileşiklerden daha kolay degrade olur (Tiwari vd., 2017). Bununla birlikte, bazı farmasötik bileşikler için kimyasal yapı, fonksiyonel gruplar ve giderim arasında belirgin bir ilişki yoktur. Örnek olarak, iki yapısal olarak benzer bileşik olan ibuprofen ve ketoprofen, ibuprofenin daha verimli bir şekilde elimine edilmesiyle farklı giderim verimleri gösterebilirler (Luo vd., 2014).

pH ve sıcaklık gibi atıksu karakteristiklerinin farmasötik giderimini etkileyebilir. Bir sucul çevrenin asiditesi veya alkalitesi hem mikroorganizmaların fizyolojisini (mikrobiyal enzim aktivitelerinin pH optimumu) etkileyerek hem de atıksuda bulunan farmasötiklerin çözünürlüğünü etkileyerek atıksudan uzaklaştırılmasını değiştirebilir (Luo vd., 2014; Grandclement vd., 2017). Asit ve alkalilik atıksu arıtma tesisinde farmasötik kirleticinin doğası üzerinde etkiye sahiptir. İbuprofen ve sülfametoksazol gibi iyonlaştırılabilen bileşiklerin giderimi büyük ölçüde degradasyon için pH'ya bağlıdır. Asidik durumda, bu bileşikler daha yüksek giderim ile sonuçlanan hidrofobik bir form sergilerler. Bununla birlikte, karbamazepin gibi iyonlaşabilir olmayan bileşiklerin giderimi pH'dan bağımsızdır. Nitritasyon prosesi hızı arttıkça biyolojik membran reaktör (MBR) sisteminin pH'sı azalır. İbuprofenin %90'luk bir degradasyonu pH 6'da gerçekleştirildiği görülmüştür. Ketoprofen, pH 5'in altına düştüğü zaman MBR'de %70'e kadar giderilmiştir (Tiwari vd., 2017). Farmasötik molekülleri içeren kimyasal, fiziksel veya biyolojik prosesler, pH değerine bağlı olarak özellikle kinetikleri açısından bazı değişiklikler gösterebilirler. Aslında, pK_a değerlerine bağlı olarak, farmasötikler pH varyasyonlarının bir sonucu olarak çeşitli protonlaşma durumlarında mevcut olabilir. pH 6-7'de bazı mikrokirleticiler deprotonize edilir ve adsorpsiyon çamuru önemli bir giderme mekanizması haline gelir (Grandclement vd., 2017). Asidik farmasötikler, örneğin 4.1-4.9 arasında değişen pK_a değerlerine

sahip asetilsalisilik asit, ibuprofen, fenoprofen, ketoprofen, naproksen, diklofenak ve indometasin; ve klofibrat (pK_a 3.6) ve gemfibrozil nötr pH'da iyonlar olarak meydana gelirler ve bu nedenle, çamur tarafından kolayca adsorbe edilemez ve sulu fazda kalırlar. Sınırlı adsorpsiyon daha düşük pH'da meydana gelebilir. Bununla birlikte, bazı farmasötik ürünler ve zwitteryonlar (örneğin florokinolon antibiyotikler ve EE2) çamur tarafından önemli ölçüde adsorbe edilebilirler (Nikolaou vd., 2007).

Sıcaklığın mevsimsel değişimi, atısu arıtma tesislerinde farmasötik giderimi üzerinde etkili olabilir. Sıcaklık değişimi, farmasötiklerin biyodegradasyonunu, sorpsiyonunu ve buharlaşmasını etkileyebilir (Luo vd., 2014). Mikrobiyal büyüme hızları uygulanan sıcaklığa bağlı olarak oldukça değiştiğinden, sıcaklık atıksu arıtma tesislerinde mikrobiyal aktiviteyi etkiler. Birçok bileşik için sorpsiyon dengesi sıcaklık artışı ile azalır, ancak biyodegradasyon düşük sıcaklıklarda daha az etkilidir. Sıcaklık bakteriyel topluluk yapısının yanısıra çözünürlük ve mikrokirleticilerin fizikokimyasal özelliklerini de etkiler. Klasik arıtım prosesleri mikrokirletici giderimi açısından mevsimsel sıcaklık değişiklikleri esnasında membran biyoreaktörlerden daha iyi stabilite gösterir. Mikrobiyal aktivitedeki sıcaklık artışı daha yüksek mikrokirletici biyodegradasyon hızlarına sebep olur. Yüksek sıcaklığa sahip alanlardaki atıksu arıtma sistemleri mikrokirleticileri etkili şekilde giderebilir (Virukyte vd., 2010). Ortalama 15-20 °C sıcaklığa sahip ülkelerdeki atıksu arıtma tesisleri ortalama sıcaklığı 10 °C'nin altındaki soğuk ülkelerinkinden daha iyi mikrokirleticileri giderebilir. Yaz ve kış arasındaki mevsimsel sıcaklık değişimleri mikrokirletici giderimi ve biyodegradasyonunu etkiler (Cirja vd., 2008). Mevsimsel etkiyi ortadan kaldırmak için arıtma tesisi işletme parametrelerinin değişimi göz önünde bulundurulabilir. Örneğin, soğukta EDC giderimini geliştirmek için olası bir strateji, SRT'yi yükselterek karışık sıvıdaki askıda katı madde (MLSS) konsantrasyonunu arttırmaktır (Luo vd., 2014). Sıcaklık ve ışık yoğunluğundaki mevsimsel değişimin, yüzey sularında farmasötiklerin akıbetini belirleyen faktörler olduğu düşünülmektedir. Düşük sıcaklıklara ve düşük güneşliğine sahip kış iklimi koşulları, farmasötiklerin biyodegradasyonun ve fotodegradasyonunun yaz mevsimine göre azalmasına neden olabilir. Bu proseslerin buz ve karla kaplı nehirlerde daha az etkili olması muhtemeldir (Cuong vd., 2011).

Katı bekleme süresi veya çamur yaşı olarak da bilinen SRT atıksu arıtma süresinde atıksu arıtma tesisindeki mikrobiyal topluluğun büyüklüğünü ve çeşitliliğini kontrol eder. Arıtım prosesleri nitrifikasyon bakterileri gibi yavaş büyüyen ototrofik bakterilerin birikmesini kolaylaştıran ve daha geniş fizyolojik yeteneklere sahip daha çeşitli bir biyosönözün tesis edilmesine olanak sağlayan uzun SRT'lere sahipse farmasötiklerin gideriminde artış sağlanabilir (Zhang vd., 2008; Vieno ve Sillanpää, 2014; Luo vd., 2014; Tiwari vd., 2017). Bu nedenle, biyolojik nütrient giderimi reaktörlerinde (BNR) SRT 20 günü aşabilirken, CAS (klasik aktif çamur) proseslerinde SRT'ler normal olarak 5 ile 15 gün arasında değişmektedir. Daha uzun SRT'ler tarafından indüklenen daha çeşitlendirilmiş bakteriyel popülasyonların varlığının, ya

doğrudan metabolizmayla ya da enzimatik reaksiyonlar yoluyla ko-metabolik degradasyonla mikrokirletici degradasyonunu artıracakı öne sürülmüştür (Vieno ve Sillanpää, 2014). Farmasötik bileşiklerin 26 günlük daha uzun SRT ile giderimi artarken , 8 gün gibi daha kısa SRT ile giderimin azaldığı bulunmuştur. İbuprofen, sülfametoksazol , asetilsalisilik asit ve bezafibrat gibi farmasötik bileşiklerin biyolojik transformasyonu 5-15 günlük bir SRT gerektirir (Luo vd., 2014). Genel olarak, SRT'deki artışın, normal atıksu arıtma tesisi koşullarında diklofenak (DCF) ilacının giderimini arttırmak için uygun bir metot olmadığı görülmektedir. Aktif çamur tesislerinde verimli DCF giderimi elde etmek için sadece çok yüksek SRT>150 gün ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bu yüksek SRT değerlerinin gerçek hayatta CAS veya BNR tesisinde uygulanması gerçekçi değildir (Vieno ve Sillanpää, 2014).

HRT, sulu atıksuyun ve dolayısıyla bir bileşiğin bir reaktörde veya tüm proseste kalma süresidir. Başka bir deyişle biyolojik degradasyon ve sorpsiyona izin veren süre miktarıdır diyebiliriz (Luo vd., 2014). HRT'deki artışın, muhtemelen mikroorganizmalar ve arıtılacak su arasında artan temas süresine bağlı olarak ibuprofen, ketoprofen, atenolol, sotalol, metoprolol, fluoksetin ve roksitromisin gibi bazı farmasötik maddelerin giderimini artırdığı bildirilmiştir. Biyolojik olarak degrade olabilen fakat çamura düşük sorplanma eğilimine sahip olan farmasötikler, HRT'deki değişikliklerden en çok etkilenenlerdir. HRT'den daha düşük bir yarı ömre ($t_{1/2}$) sahip olan mikrokirleticiler, biyolojik reaktörde etkili bir şekilde giderilebilirler. Tam ölçekli atıksu arıtma tesislerinde HRT normal şartlarda gün değil saat cinsinden ölçülmektedir. Bu nedenle, HRT'deki artış DCF'nin giderimini önemli ölçüde artırabilir. Aslında, 13 gün HRT'li olan bir tesiste %70 DCF giderimi ölçülürken, HRT<1.2 gün olan bir tesiste ihmal edilebilecek DCF giderimi ölçülmüştür (Vieno ve Sillanpää, 2014). Düşük çamur su dağılımı katsayısına sahip olan farmasötik kirleticinin giderimi, yüksek sorpsiyon potansiyeline sahip bileşiklerden daha fazla HRT'ye bağlıdır (Tiwari vd., 2017).

Redoks koşulları, belirli atıksu veya çamur karakteristiklerine ve ayrıca mevcut mikrobiyal floranın biyolojik çeşitliliğine etki ederek farklılıkların gözlenmesine neden olabilir. Uygun olmayan redoks koşulları (anaerobik koşullar), bazı mikrokirleticilerin yetersiz biyodegradasyonu ile sonuçlanabilir. Naproksen, etinilestradiol, roksitromisin ve eritromisin, sadece aerobik koşullar altında önemli ölçüde giderildiği ve anoksik giderimin daha az etkili olduğu tespit edilmiştir. Anoksik redoks koşulları, mikrokirletici giderimi için mutlaka daha az elverişli ortamlar değildir (Luo vd., 2014).

2.7. Farmasötiklerin Toksik ve Ekolojik Etkileri

Yaygın olarak kullanılan farmasötiklerin birçoğu, doğal yollarla giderime veya degradasyona karşı dirençli olduklarından tam olarak yok edilemezler. Bu ise farmasötik oluşumunun su kaynaklarında ve toprak tabakasında her yerde olduğu anlamına gelir. Tamamen

arıtılamayan atıksuyun çevreye sürekli olarak deşarjı, çevredeki diğer kimyasallarla karıştığında öngörülemeyen bir şekilde hareket edebileceklerinden belirsiz ekolojik etkilere yol açabilir (Li, 2014). Aslında çevrede bulunan farmasötikler, biyolojik hiyerarşinin yani hücrelerin, organların, organizmaların, popülasyonun, ekosistemlerin veya ekosferin herhangi bir seviyesinde toksisiteye (söz konusu spesifik bileşiğe bağlı olarak) neden olabilirler (Klavarioti vd., 2009).

Farmasötiklerle ilgili asıl endişe kaynağı, atımlı fırtına olaylarında çevreye giren tarımsal kimyasalların aksine kirletici olarak bu bileşiklerin su kütlelerine sürekli olarak girmeleri ve biyolojik aktivitelerine bağlı olarak bu durumun sucul ekosistemlerde olumsuz etkilere yol açabileceği ve muhtemelen de içme suyunun etkilenebileceğidir. İlaçlar, hedef organizmalarda ve/veya reseptörlerde spesifik bir etki tarzına sahip olacak şekilde biyolojik olarak aktif olarak tasarlanmışlardır ve hedef olmayan organizmalar ve/veya reseptörler üzerinde istenmeyen etkilerin, amaçlanan terapötik etkilerden daha düşük konsantrasyonlarda meydana gelmesi mümkündür. Aktif farmasötikler su ortamlarında çok geniş bir aralıkta kalıcılık gösterirler ve bazıları oldukça kalıcıdır. Bu gibi durumlarda degradasyon direncinin ve biyoyararlılığın farmakolojik olarak değerli özellikleri, insan ve çevrenin biyoaktif antropojenik bileşiklere istenmeyen maruziyetlerine dönüştüğünden tehlike olarak geri dönerler. Mevcut çevresel konsantrasyonlarda bazı aktif farmasötikler, suda yaşayan organizmalarda görülen olumsuz gelişimsel etkilerle ilişkilendirilmeye başlanmıştır. Farmasötikler çevrede kalıcı olabilir ve ya besin zinciri ya da içme suyu yoluyla genel halka ve en büyük endişe olarak hamile anneler ve çocuklara dönerler (Cuong vd., 2011).

Farmasötiklerin yüzey ve içme suyundaki varlığı, insanlar ve ekosistemler üzerinde birçok olumsuz etkiye sahiptir. Yüzey sularındaki farmasötik maddeler sudaki organizmalar üzerinde toksik etkiler gösterirken, içme suyundaki varlıkları kanser gibi bazı hastalıkların oranında artışa sebep olabilir. İçme suyundaki farmasötikler yeni doğanlar, bebekler, yaşlılar ve böbrek veya karaciğer yetmezliği ve kanserinden muzdarip insanlar için tehdit oluşturabilirler. İçme suyundaki östrojenlerin ortaya çıkması, erkek fertilitasını azaltabilir ve meme ve testis kanseri oranını artırabilir. İçme sularında bulunan antikanser ilaçları gibi ilaçlar, kan-plasenta bariyerini geçebilir ve bu nedenle, sitotoksik aktiviteleri nedeniyle hamile kadınlar için özellikle tehlikeli olan teratojenik ve embriyotoksik etkiye neden olur (Feier vd. 2018). Çevrede farmasötiklerin varlığıyla ilgili bir başka önemli sorun da doğal bakteriyel popülasyonlarda antibiyotik dirençli suşların ortaya çıkma potansiyelidir. İnsan tıbbında ve hayvancılıkta geniş çaplı antibiyotik kullanımı, antibiyotiklere dirençli patojenik bakterilerin neden olduğu çeşitli bulaşıcı hastalıkların etkili bir şekilde önlenmesi ve tedavisi için bir tehdit haline gelen antibiyotik dirençli bakterilerin ortaya çıkması ve yayılmasının sebebidir (Ebele vd., 2017). Bu dirençli genlerin bir başka endişe verici yönü, lincomycin durumunda gösterildiği gibi, besin zinciri yoluyla insanlara ulaşabilmeleridir. Etinil östradiol içeren kontraseptif hapların, atıksu arıtma tesislerinin mansabındaki yüzeysel sularda erkek balıklarda dişileşmeye neden olduğu ve sperm üretimini azalttığı bildirilmiştir.

İçilebilir su kaynağı olan içme suyu ve yeraltı sularındaki farmasötiklerin varlığı, insan sağlığı etkileri ile doğrudan bir bağlantı olduğuna dair herhangi bir kanıt olmamasına rağmen önemli bir endişe kaynağıdır. İçme suyunun geri dönüşümü de insan sağlığı açısından kaygıları artırmıştır. Örneğin, bu tür geri dönüşüm programlarına sahip Kaliforniya ve Florida'da yaşayan insanlar potansiyel olarak farmasötiklerin aktif metabolitleri ve degradanlarını içeren su tüketebilirler. Yapılan çalışmaların birçoğunun tekli farmasötik bileşiklerin biyolojik etkileri üzerine odaklanmasına rağmen, farmasötik karışımlarından kaynaklanan endişeler de artmaktadır (Kanakaraju vd., 2018).

Farmasötik karışımlarının etkilerinin anlaşılması sınırlıdır (kokteyl etkisi). Farmasötik karışımlarının, tekli farmasötiklerin neden olmayacağı etkilere neden olduğu tespit edilmiştir. İtalya'da yapılan bir araştırmada, gelişmekte olan insan hücrelerinin 13 farmasötiğin çeşitli karışımlarına maruz kalmasıyla (İtalyan nehirlerinde bulunanlara benzer düzeylerde) hücrelerin büyümesinin yaklaşık üçte bir oranında yavaşlayabileceği belirlenmiştir (Albrecht, 2012).

Birçok farmasötiğin yüksek çözünürlüğe sahip olmasına bağlı olarak sucul organizmalar etkilerine daha duyarlıdır. Bu nedenle balık, yosun ve midye gibi sucul organizmalar üzerine etkilerini test etmek için birçok deney yapılmıştır. Balıklar, yüksek konsantrasyonlu farmasötiklere karşı en hassas türlerden biridir. Bazı araştırmalarda diklofenak ve 17 α -etinilestradiol gibi bileşiklerin, böbrek ve bağırsakta yapısal bozulmaya neden olabileceğini ve metabolizmayı kontrol eden ana prosesle bağlantılı olan ekspresyon genlerini değiştirebileceği de bulunmuştur. Balıklar üzerindeki uzun süreli etkiler, bunların hayatta kalma veya yeniden üretim sistemini etkileyebilir. Ayrıca diklofenakın balıkların organları üzerindeki etkilerinin, insan dahil olmak üzere memelilere benzer olacağı öne sürülmüştür. Balıklar dışında, su ortamında algler üzerindeki olumsuz etkiler de ciddi ekolojik sonuçlara yol açabilir. Karbamazepin ve diklofenakın konsantrasyonundaki artışın, algdeki kloroplastlar üzerinde olumsuz etkilere yol açtığı bildirilmiştir. Kloroplastlar, bitkilerdeki neredeyse tüm yağ asidi sentezini gerçekleştirmenin yanı sıra fotosentezi yürütmek için de önemlidir. Farmasötikler, muhtemelen kloroplastların fonksiyonlarını etkileyerek fotosentez oranının düşmesine neden olup alglerin hayatta kalmasını etkilemektedir. Çok miktarda alg ölümü, ötrofikasyon ve besin zincirinin bozulması gibi ekosistem için başka bir sekonder-tehlike veya yan etkilere yol açar. Tüm sucul ekosistem dengesini etkiler. Hormon bileşikleri, çok aktif biyolojik bileşikler olduklarından çok düşük konsantrasyonlarda bile ciddi ekolojik etkilere neden olabilirler. Çevrede hormon bileşiğinin oluşması memeliler, kuşlar veya balıklar dahil olmak üzere hayvanların çoğuna endokrin bozucu etkilere neden olabilir. Sucul ortamda, 17 α -etinilestradiol hormon bileşiğinin balıklarda önemli östrojenik etkilere sahip olduğu bulunmuştur. Sıcaklık kontrollü akış tipi akvaryumda 1 ng/L'nin altındaki 17 α -etinilestradiol konsantrasyonu ile yassı kafalı golyan balığı (*fathead minnows*) balıklarında dölleme başarısındaki azalmanın, yumurta üretiminin artmasının ve sekonder erkek cinsiyet özelliklerinin azalmasının, ortaya çıktığı

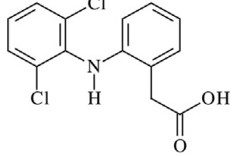
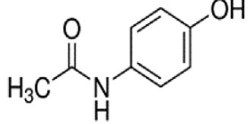
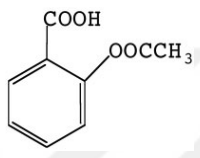
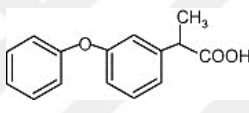
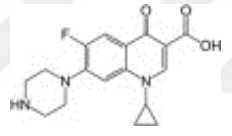
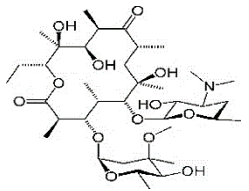
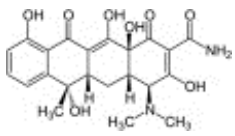
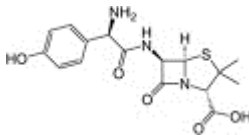
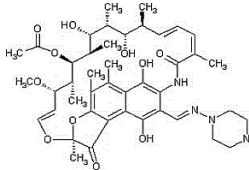
bulunmuştur. Ayrıca, benzer konsantrasyonda 17 α -etinilestradiolün dişi popülasyonunun artışına neden olabildiği ve 3.5 ng/L'nin üzerindeki bir konsantrasyonda balıkların tamamen feminize olduğu bildirilmiştir (Li, 2014).

Antibiyotikler, atıksu sistemlerindeki mikrobiyal topluluğu etkileme potansiyeline sahiptir. Atıksu bakterilerinin inhibisyonu organik madde degradasyonunu ciddi şekilde etkileyebilir. Bu nedenle, antibakteriyel ajanların mikrobiyal popülasyon üzerindeki etkileri büyük ilgi çekicidir. Yaygın olarak uygulanan antibiyotikler hastane atıksularında meydana gelebilecek konsantrasyonlarda ilave edildiğinde, bir model kanalizasyon arıtma sisteminde mikrobiyal popülasyonlardaki değişikliklerle birlikte bakteri sayısında bir azalma gözlenmiştir. Nitrifikasyon toksik amonyağı uzaklaştıran atıksu arıtımındaki önemli bir kademedir. Nitrifikasyonun ikinci basamağı (nitritin nitrate oksidasyonu) özellikle hassastır. Kontrol edilemeyen şartlarda bu basamağın inhibisyonu tesis çıkış suyunda oldukça toksik bir azot formu olan nitrit azotunun birikmesine neden olabilir. Bazı antibiyotiklerin akut testlerde nitrifikasyon bakterileri ile ilişkili olarak düşük toksisiteye sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu maddeler çevresel olarak beklenilenden daha yüksek konsantrasyonlarda dahi nitrifikasyon üzerinde hiçbir etki göstermemiştir. Ancak testin zaman periyodu sonuçları önemli ölçüde etkilemektedir. Bir antimikrobiyalın, kısa süreli bir testte (2-4 saat) nitrifikasyon sürecini engellemek için yüksek konsantrasyonlar gerektirdiği bulunmuştur, fakat 5 günün üzerinde uzun bir test süresi, akut testin inhibitör konsantrasyonlarının altında etkiler göstermiştir. Asetoklastik metanojenler, anaerobik çürütme prosesindeki mevcut en hassas mikroorganizmalar grubudur. Testler, test edilen farmasötiklerin çoğu durumda metanojenlerin hafif inhibisyonuna neden olduğunu göstermiştir, bu da bileşiklerin anaerobik biyokütle üzerinde adsorbe olma eğilimi ile doğrudan ilişkilidir (Kümmerer 2009a).

2.8. Tez Çalışmasındaki NSAID/Analjezik ve Antibiyotik Sınıfındaki İlaçlar

Bu tez çalışmasında incelenecek NSAID/analjezik ve antibiyotik sınıfındaki ilaçlar hakkında detaylı bilgiler bu bölümde verilmektedir ve bu farmasötik moleküllerin özellikleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Tez çalışmasında incelenecek farmasötikler ve özellikleri

Farmasötik	Kısaltma	Yapı	Formül	M _A (g/mol)	Log K _{ow}	pK _a	Çözünürlük (suda, mg/L)
Diklofenak	DCF		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.147	4.51	4.15	10
Asetaminofen (Parasetamol)	APAP		C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	0.46	9.38	14000
Asetilsalisilik asit	ASA		C ₉ H ₈ O ₄	180.159	1.19	3.49	3000
Fenoprofen	FNP		C ₁₅ H ₁₄ O ₃	242.274	3.10	4.50	81
Siprofloksasin	CIP		C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.347	0.28	6.09	30000
Eritromisin	ERY		C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	733.937	3.06	8.90	2000
Tetrasiklin	TC		C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444.44	-1.18	3.30 7.68 9.69	231
Amoksisillin	AMX		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365.404	0.87	2.40 7.40 9.60	3430
Rifampisin	RIF		C ₄₃ H ₅₈ N ₄ O ₁₂	822.953	4.24	1.70	1400

2.8.1. Amoksisilin (AMX)

Amoksisilin (AMX), insan ve veteriner hekimlikte kullanılan hem Gram-negatif hem de Gram-pozitif bakterilere karşı geniş bir spektruma sahip yarı-sentetik, β -laktam antibiyotik sınıfına ait bir ilaçtır (Fazelirad vd., 2015; Kanakaraju vd., 2015; Balarak vd., 2017). *Neisseria gonorrhoeae*, *Escherichia coli*, *Haemophilus influenza*, *Pneumococci*, *Streptococci* ve bazı *Staphylococci* suşlarını içeren çok çeşitli mikroorganizmalara karşı geniş spektrumdan ve yüksek bakteriyel direncinden sorumlu olan β -laktam halkasına dayanan bir yapı sunan tek fenolik penisilindir (Pezoti vd., 2016). Lineer peptidoglikan zincirleri arasındaki etkileşimleri inhibe ederek bakteriyel hücresel duvar sentezinin inhibisyonuna neden olur (Olama vd., 2018). AMX, farmakolojik ve farmakokinetik özelliklerine bağlı olarak solunum, gastro-intestinal, idrar ve deri bakteriyel enfeksiyonlarının tedavisi ve önlenmesi için kullanılır (Elizalde-Velázquez vd., 2016; Putra vd., 2009; de Franco vd., 2017).

Çeşitli pH koşulları altında hidrolize karşı duyarlı olmakla birlikte AMX'in tamamen ayrışması zordur ve hem hidrolize olmuş hem de metabolize edilmiş yan ürünler ile birlikte hem idrar hem de dışkıda bulunabilir (Kanakaraju vd., 2015). AMX insanlarda oral yoldan alındığında %10 ile 20 arasında emilir ve geri kalan kısım ise metabolize edilmeksizin atılır (Garza-Campos vd., 2018). İnsanlarda yavaş metabolizma hızı nedeniyle, 500 mg AMX'in oral yoldan uygulanması ile iki saatlik bir tüketimden sonra idrar yoluyla 86 ± 8 'lik atılım ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir (Kanakaraju vd., 2015; Pezoti vd., 2016). Penisilinler sınıfından AMX, Avrupa'da ve ABD'de en çok reçete edilen antibiyotiklerden biridir. Bu antibiyotiğin yaygın kullanımı metabolize edilmesindeki güçlüğüle ilişkili olarak çevresel kirliliğe ve AAT çıkış suları, hastane atıksuları ve yüzeysel sular gibi çeşitli çevresel matrislerde tespit edilmesine yol açar (Homem vd., 2010). Genellikle bir metabolitten ziyade AMX'in kendisi çevresel örneklerde bulunur. AMX, ikincil arıtılmış atıksular ve yüzey suları gibi çevresel numunelerde $\mu\text{g/L}$ düzeyinde tespit edilirken, antibiyotik üretim atıksularında mg/L seviyesine ulaşabilir (Dimitrakopoulou vd., 2012).

Kimyasal bileşimi, tüketim seviyesi, çözünürlüğü, farmakolojik özellikleri ve çevresel toksisitesi nedeniyle su ortamında kalıcı olan ana kirleticilerden biri olarak bilinen (Stavbar vd., 2017) bu antibiyotik ekosistemlerin doğal dengesini değiştirerek toksik etkilere neden olabilir ve sucul ortamlarda kronik bir risk oluşturabilirler (Balarak vd., 2017; de Franco vd., 2017). Ortamda düşük konsantrasyonda bulunan antibiyotiklerin varlığının neden olduğu en önemli problem, yeni enfeksiyöz hastalıklardan sorumlu olabilecek veya mevcut olanları güçlendirebilecek olan bakteri direncinin gelişmesidir (Garza-Campos vd., 2018). González-Pleiter vd. (2013) su ortamını temsil eden iki organizmada (hedef organizma olarak siyanobakteri *Anabaena CPB4337* ve hedef olmayan organizma olarak yeşil alg *Pseudokirchneriella subcapitata*) amoksisilinin toksisitesini incelenmişlerdir ve amoksisilinin siyanobakterilere karşı daha toksik olduğunu bildirmişlerdir. Pan

vd. (2008) AMX'in alg *Synechocystis* sp.'nin fotosentez mekanizması üzerine toksik etkileri olduğunu tespit etmişlerdir.

2.8.2. Asetaminofen/Parasetamol (APAP)

Asetaminofen ($C_8H_9NO_2$, N-asetil-p-aminofenol, parasetamol veya APAP), ağrı ve ateş tedavisi için yaygın olarak kullanılan reçetesiz satılan bir steroidal olmayan anti-enflamatuar ilaçtır (analjezik, antipiretik ve anti-enflamatuar etkisi) (Bai vd., 2018; Czech ve Tysczuk-Rotko, 2018). 1878'de Morse tarafından sentezlenmiştir ve ilk olarak 1887'de von Mering tarafından klinik olarak kullanılmıştır. Fakat o yıllarda fenasetin kullanımı tercih edilmiştir. Brodie ve Axelrod'un çalışmaları, ABD'de 1950'li yıllarda yeniden keşfine ve pazarlamasına ve nefrotoksitesi nedeniyle "lanetlenen" fenasetin yerine kullanılmasına neden olmuştur. APAP güvenliği ile ilgili asılsız endişeler 1970'lere kadar yaygın kabulünü geciktirmiştir. Bundan sonra, APAP ağrı ve ateşin tedavisi için dünyada en popüler ve yaygın olarak kullanılan ilaçlardan biri haline gelmiştir (muhtemelen çocuklar için en sık kullanılan ilaç) (Bertolini vd., 2006).

Yüzey suyundaki APAP kirliliğinin kaynağı büyük ölçüde atıksu arıtma tesisleri iken toprak ve yeraltı sularında ise ilacın kahverengi ağaç yılanlarını kontrol etmek için kullanılmasıdır (Ziylan ve İnce, 2011). APAP, azo boyaların ve foto kimyasalların üretiminde de önemli bir malzemedir (Zhang vd., 2013a). Dünya çapında en çok kullanılan ilaçlardan biridir ve toplam küresel üretimi yılda 100.000 ton'dur. İkinci en fazla APAP üreten ülke olan Çin'de üretimi yılda 30.000 tondur (Bai vd., 2018) ve 2003 yılında Kore'de yılda 1069 ton üretilmiştir (Kim vd., 2012). APAP, İngiltere'de reçete edilen ilk üç ilaçtan biri olarak sıralanmıştır ve ABD'de en fazla yazılan 200 reçeteden biridir (De Gusseme vd., 2011). ABD'de 2001-2005 döneminde, tüm formlarda 24-29 milyar asetaminofen dozu satılmıştır (Li vd., 2014; Žur vd., 2018).

APAP'ın %58-68'inin terapötik kullanım sırasında vücuttan atıldığı belirlenmiştir. Atıksu arıtma tesislerinde bildirilen giderimler neredeyse evselde %86'ya ve hastane atıksuyunda %80'e kadar olmuştur (De Gusseme vd., 2011). APAP'ın yaklaşık %20'si değişmeden atılır ve en çok bilinen metabolitler sülfat konjugatları (%30) veya parasetamol sisteinat veya merkapurattır (%5) (Czech and Tysczuk-Rotko, 2018). Masif kullanımının bir sonucu olarak, su ortamlarına tahliye edilen asetaminofen kalıntıları sadece çok miktarda atıksu arıtma tesisi çıkış sularında (6 µg/L) değil, aynı zamanda doğal sularda (10 µg/L'e kadar) ve nehirlerde (Tyne Nehri gibi, 65 µg/L'in üzerindeki seviyelerde) de tespit edilmiştir (Antunes vd., 2013). Asetaminofen ABD'de yüzey sularında 0.11 µg/L ortalama konsantrasyon, 10 µg/L maksimum konsantrasyon ve %23,8 saptama sıklığı ile belirlenmiştir. APAP, 1999-2000 yıllarında ABD Jeolojik Araştırmaları tarafından 139 akarsuda yapılan ulusal bir araştırmada 10 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonlarla %24 oranında ve en sık tespit edilen antropojenik bileşiklerden biri olmuştur (Kolpin vd., 2002). Kaliforniya'da içme suyu temini için kullanılan yeraltı sularında 1.89 mg/L'ye kadar olan seviyelerde

asetaminofen tespit edilmiştir (Li vd., 2014). Kanada atıksu arıtma tesisi çıkış sularında bu bileşiğin en yüksek rapor edilen konsantrasyonu %58'lik bir saptama sıklığı ile 62 µg/L olmuştur (Choi vd., 2018). Atıksu giriş suyunda APAP konsantrasyonu kaynağa bağlı olarak 6924-492.340 ng/L olarak ölçülmüştür. İspanya'nın kuzeydoğusundaki atıksu giriş sularının tamamında, atıksu çıkış sularının %93'ünde ve nehir suyu örneklerinin %89'unda APAP tespit edilmiştir. İngiltere'de yapılan çalışmalarda atıksu arıtma tesisindeki APAP konsantrasyonu 281 ng/L'ye kadar ve Thames'de 264 ng/L'ye kadar (AAT'den arıtılmış atıksuyun nihai hedefi) veya atıksu arıtma tesisi yakınındaki küçük bir nehirde 555 ng/L olarak bildirilmiştir. Atıksu arıtma sırasında APAP'ın giderimi diğer farmasötiklere göre yüksek olmasına rağmen, tatlı sudaki APAP konsantrasyonları 2.382 ng/L kadar yüksek olmuştur (Czech and Tyszcuk-Rotko, 2018)

APAP, insan vücudu tarafından tamamen absorplanmaz ve suda çözünürlüğü yüksektir. Bu nedenle APAP'ın büyük bir kısmı kentsel atıksu tesislerine taşınır ve son olarak nehirlere, göllere ve kıyı sularına girer (Czech and Tyszcuk-Rotko, 2018). APAP ve diğer son zamanlarda üzerinde önemle durulan kirletici maddelerin artan konsantrasyonları, alıcı su ortamlarında hedef olmayan türlerde toksik durumların ortaya çıkma olasılığı ile sonuçlanır. Son zamanlarda, İngiltere ve Galler Çevre Ajansı (EA), sucul ortama muhtemel kirletici riskleri nedeniyle ilk 10 bileşik listesi ile sıralama sistemi önermiştir ve bu listede APAP 5. sırada sınıflandırılmıştır (Žur vd., 2018). APAP ng/L ile mg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda çeşitli matrislerde tespit edilmiştir. APAP kıyı sularına taşındığında, su ürünleri yetiştiriciliğinin ideal koşullarını bozar, su ürünleri üzerinde büyük bir olumsuz etki yapar ve sonunda insan ve hayvan sağlığını etkiler (Bai vd., 2018). APAP'ın en önemli yan etkisi N-asetil-p-benzokinon imin gibi hepatoksik metabolitlerin oluşumudur. Ayrıca APAP kalıntılarının insanlarda ve hayvanlarda doza bağlı nekroz, nefrotoksisite ve ekstra hepatik lezyonlara yol açabileceği de belirlenmiştir (Ziylan ve İnce, 2011; Bai vd., 2018; Czech and Tyszcuk-Rotko, 2018).

0.5 ve 10 µg/L asetaminofen, venlafaksin, karbamazepin ve gemfibrozil'e maruz kalındığında zebra balığının proksimal böbrek tübül morfolojisinde önemli değişiklikler meydana geldiği bildirilmiştir. Gökkuşaağı alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) 4 hafta boyunca 0, 10 ve 30 µg/L asetaminofene maruz bırakılması sonucu, asetaminofenin balığın böbrek, solungaç ve karaciğer histolojisini ve fonksiyonlarını etkilediği; idrar iyonu, glikoz ve protein konsantrasyonlarını değiştirdiği; sınırlı oksijen tüketimine ve kritik yüzme hızının azalmasına neden olduğu belirlenmiştir (Choi vd, 2018). Asetaminofenin birkaç *in vitro* çalışmada östrojenik tepkileri değiştirdiği öne sürülmüştür, ancak *in vivo* maruziyetin endokrin bozucu etkileri iyi anlaşılmamıştır. Asetaminofen ve lincomycin'in kronik toksisitesi, iki kabuklu (*Daphnia magna* ve *Moina macrocopa*) ve bir balık (*Oryzias latipes*) içeren tatlı su organizmaları kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak kronik maruziyetin, çevreden daha yüksek seviyelerde balıkların yaşamasını etkilediği, Vitellogenesis'in her iki ilaca da maruz kalmasıyla arttığı, asetaminofene

doğum öncesi maruz kalmanın yumurtaların yumurtadan çıkma başarısını azaltabileceği ve her iki ilacın da steroidojenez üzerindeki etkilerle estrojenliği artırabileceği tespit edilmiştir (Kim vd., 2012). Asetaminofenin sucul organizmalar üzerine akut ve kronik etkilerinin incelendiği literatürdeki bazı çalışmalara ait sonuçlar Tablo 2.4'te verilmektedir (Kim vd., 2012; Nunes vd., 2014).

Tablo 2.4. Asetaminofenin sucul organizmalar üzerine akut ve kronik etkilerinin incelendiği literatürdeki bazı çalışmalara ait sonuçlar (Kim vd., 2012; Nunes vd., 2014)

Test organizması	Türler	Son nokta	Kons. (mg/L)
Alg	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h, EC ₅₀	134
	<i>Streptocephalus proboscideus</i>	24 h, EC ₅₀	9.2
		24 h, LC ₅₀	29.6
Protozoa	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	48 h, EC ₅₀	112
Mikroplar	<i>Vibrio fischeri</i>	30 min, EC ₅₀	650
		15 min, EC ₅₀	567.5
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i>	24 h, EC ₅₀	13
		24 h, EC ₅₀	293
		24 h, EC ₅₀	38.6
		48 h, EC ₅₀	9.2
		48 h, EC ₅₀	50
		48 h, EC ₅₀	16.9
		48 h, EC ₅₀	20.1
		48 h, EC ₅₀	30.1
		48 h, EC ₅₀	8.3
Balık	<i>Pimephales promelas</i>	96 h, LC ₅₀	814
	<i>Brachydanio rerio</i> embryo	48 h, EC ₅₀	378
	<i>Oryzias latipes</i>	96 h, LC ₅₀	>160

2.8.3. Asetilsalisilik Asit (ASA)

Asetilsalisilik asit (ASA, 2-(acetyloxy)benzoic acid), yüksek etkinliği ve düşük maliyeti nedeniyle insan tıbbında dünya çapında en çok kullanılan ilaçlardan biridir. Araşidonik asitten prostaglandinlerin sentezinden sorumlu olan siklooksijenaz (COX) enzimini inhibe ederek prostaglandin sentezinin inhibisyonuna neden olan NSAID sınıfına ait bir farmasötik maddedir (Zivna vd., 2013; Gómez-Oliván vd., 2014). Asetilsalisilik asit analjezik, anti-enflamatuar ve antipiretik özelliklere sahiptir. Yetişkinlerde baş ağrısı, dismenore, kas ve diş ağrısı gibi hafif ve orta derecede ağrıların giderilmesinde kullanılır. ASA ana aktif metabolit olan salisilik aside *in vivo* olarak hızla metabolize olur. ASA ayrıca romatizmal artrit, juvenil idiopatik artrit, osteoartrit ve ankilozan spondilit gibi akut ve kronik romatizmal hastalıklarda ağrı ve iltihap tedavisinde de kullanılmaktadır. Soğuk algınlığı veya grip gibi küçük ateşli hastalıkların tedavisinde ASA sıcaklığı düşürebilir ve baş ağrısı, eklem ve kas ağrılarını hafifletebilir (Dressman vd., 2012).

Aspirin ve diğer birçok farmasötikte aktif bileşen olan ASA genellikle reçetesiz ilaç olarak yüksek miktarlarda satılan analjeziklerden biridir. Genellikle, ASA oral uygulamadan sonra daha kolay atılan konjugatlara bu farmasötiği dönüştürerek hepatik metabolik reaksiyonları altüst eder. Bununla birlikte, ana bileşiğin önemli bir miktarı herhangi bir değişiklik olmadan atılır ve daha sonra ham atıksu veya gübreye girer. Bu ise yüzey, yeraltı ve içme suyu kirliliği olasılığını artırır (Marques vd., 2004). Arıtma tesisinden geçerken ASA'nın ortalama giderimi %81'e kadardır. Bu ilaç, atıksu arıtma tesisi çıkış sularında 1.5 µg/L'e kadar ve nehir ve akarsularda 0.34 µg/L'e kadar olan konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. ASA, biyolojik olarak kolayca degrade edilebilir olmasına rağmen bir dizi nehir suyu örneğinde bulunmuştur (Zivna vd., 2013). ASA'nın en aktif metaboliti >4.1 µg/L konsantrasyonlarda şehir içme suyu şebekesinde belirlenmiştir ve İspanya'daki atıksularda 13 µg/L ve hatta 59.6 µg/L konsantrasyonlarda ölçülmüştür.

ASA'nın eser konsantrasyonlarının, *Vibrio fischeri*'nin yanı sıra daphnidler ve algler gibi organizmalarda da toksisite oluşturabileceği bildirilmiştir. 1.8 mg/L'lik konsantrasyondaki ASA ve metabolitlerine kronik maruziyetin, *Daphnia magna* ve *Daphnia longispina* gibi cladoceranslarda üremeyi etkilediği, düşüğe ve anormal yenidoğanlara neden olduğu belirlenmiştir. ASA *Daphnia magna*'da (LC₅₀=48 saat) oksidatif strese ve DNA hasarına neden olmuştur (Gómez-Oliván vd., 2014). Salisilatların sucul omurgalıları üzerinde olumsuz etkileri olduğu tespit edilmiştir. Salisilatlar birkaç önemli hormonun salınımını değiştirmiştir ve balıkların akut strese verdiği cevabı inhibe etmiştir. Zebra balığının (*Danio rerio*) asetilsalisilik aside subkronik maruziyeti, antioksidan ve biyotransformasyon enzimlerinin aktivitesinde artışa ve lipid peroksidasyonunda azalmaya neden olmuştur (Zivna vd., 2013).

2.8.4. Diklofenak (DCF)

Polar farmasötik bileşik olan diklofenak (2-[2-(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetic acid) daha çok sodyum tuzu (diklofenak-Na) olarak kullanılır ve insan ve veterinerlik tıbbında NSAID ilaç grubuna ait analjezik, antiartritik, antiromatizmal bir bileşiktir (Buser vd., 1998; Zhang vd., 2008; Caracciolo vd., 2015). Yani iltihabı azaltmak ve artrit veya akut yaralanma gibi hastalıklı koşullarda ağrıyı hafifletmek için yaygın olarak kullanılır. Antiürikozürük ve analjezik olarak da çalışır. DCF sıklıkla “dünyanın en popüler ağrı kesicisi” olarak kabul edilir ve bir sonraki en popüler üç ilacına (ibuprofen, mefenamik asit, naproksen) yakın bir pazar payına sahiptir. 1973'te bir İsviçre ilaç şirketi olan Ciba-Geigy tarafından keşfedilmiştir (şimdi Novartis ile birleştirilen) (Lonappan vd., 2016). Ayakta tedavide kullanılan önemli bir ilaçtır. Dünya çapında kullanılmaktadır ve yıllık üretim miktarının yüzlerce ton olduğu tahmin edilmektedir (Buser vd., 1998; Ziylan ve İnce, 2011). DCF; Voltaren Emulgel (Kanada), Votalin (Çin), Diclofenaco Normon (İspanya), Volini (Hindistan), Diclofenac-Asteria (Kore ve ABD), Diclo-Denk (Almanya) ve Voltaren (Arjantin, Avustralya, Belçika, Mısır, Fransa, Almanya, İsrail, Yeni Zelanda, Norveç,

Portekiz, Rusya, Güney Afrika, İsveç, Türkiye) ticari isimleri ile birçok ülkede satılmaktadır (Lonappan vd., 2016).

Diklofenak tabletler, kapsüller, süpozituarlar, intravenöz solüsyonlar formunda ve dermal uygulama için merhemler ve jeller halinde kullanılır. Oral kullanımdan sonra kolayca metabolize olur, ancak dermal uygulamadan sonra asimilasyon daha düşüktür (Buser vd., 1998). Prensip olarak, bu farklı ilaç formları aynı metabolitleri farklı oranda üretmelidirler. Oral uygulama, ana uygulama biçimidir ve 2007 yılında dünya çapındaki diklofenak satışlarının yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır. Gelişmiş ülkelerde popüler olan diklofenakın dermal uygulaması, karaciğerdeki biyotransformasyonu atlayarak ilacın biyoyararlanımını kabaca %50'ye indirebilir. İlk geçiş etkisi veya presistemik metabolizma adı verilen bir proses. Bu nedenle, diklofenakın dermal uygulaması su ortamlarına daha fazla diklofenak deşarjı ile sonuçlanabilir (Zhang vd., 2008).

Avrupa Birliği'ndeki (AB) çevresel düzenlemeler açısından, farmasötikler ve hormonlar oldukça önemli bileşik gruplarıdır. Avrupa Birliği'nde Su Çerçeve Direktifi'nin (Water Framework Directive) (2000/60/EC) revizyonu sırasında, öncelikli madde olarak iki östrojenik hormonla birlikte DCF'yi sınıflandıracak bir öneri yapılmıştır. Sonunda, Direktif 2013/39/EU'da, öncelikli maddeler listesinin yanı sıra izlenecek maddeler listesine de DCF ve hormonlar dâhil edilmiştir. İzleme listesindeki maddeler, AB üye devletleri tarafından yüzey sularında en fazla dört yıl süreyle izlenmelidir. Bununla birlikte, izleme listesi maddeleri için hiçbir çevresel kalite standardı (EQS) atanmamıştır. Ancak, revizyon sürecinde, DCF için iç sular için 100 ng/L ve kıyı suları için 10 ng/L EQS değeri önerilmiştir (Vieno ve Sillanpää, 2014).

Diklofenak, Avrupa nehirlerinde en sık saptanan ilaçlardan biridir. Yüksek konsantrasyonlarda (50-100 mg/L), DNA sentezinin inhibisyonu yoluyla Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin büyümesini inhibe eder. Bakteriyel ve alg popülasyonlarından oluşan lotik biyofilmlerin, 4 hafta boyunca 100 µg/L diklofenaka maruz kalması sonucu tüm başlangıç biyokütlesinin %70'ini (biyofilm kalınlığına dayalı) kaybettiği belirlenmiştir (Caracciolo vd., 2015). DCF, analjezik ve antibiyotik sınıfları içinde en yüksek akut sucul toksisiteye sahiptir. Hayvanlar üzerinden beslenirken kuşlar tarafından DCF'nin yutulması, maruziyetten kısa bir süre sonra ölümle sonuçlanmaktadır. Balıklarda 1 µg/L DCF varlığının karaciğer ve böbrek hücre fonksiyonlarına zarar verdiği bildirilmiştir (Ziylan ve İnce, 2011). Analjezik diklofenaka maruz kalan gökkuşağı alabalığı (1–500 µg/L) solungaç, böbrek ve karaciğerde ciddi değişiklikler göstermiştir. Başka bir çalışmada, 5 µg/L diklofenaka maruz kalan gökkuşağı alabalığının hücresel bölünme, organel düzensizliği ve karaciğerde glikojen tükenmesi çöküşü gösterdiği bulunmuştur (Choi vd., 2018). Kahverengi alabalık (*Salmo trutta f. fario*), 21 gün süresince 0.5 µg/L diklofenaka maruz kaldıktan sonra sitolojik hasar ve hematokrit değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Diklofenak, 25 mg/L ve üzerindeki konsantrasyonlarda deniz fitoplanktonu *Dunaliella tertiolecta*'nın büyümesini inhibe etmiştir (Santos vd., 2010). Asya'da akbaba popülasyonundaki

büyük düşüşün, visceral gut ve böbrek yetmezliğine ve ölüme neden olan veteriner ilacı diklofenakin gıdalarındaki varlığına bağlı olduğu düşünülmektedir (Tiwari vd., 2017).

2.8.5. Eritromisin (ERY)

Eritromisin (ERY) insan enfeksiyonlarını tedavi etmek için klinik olarak kullanılan ilk antibiyotiktir. Bu farmasötik, gram pozitif ve bazı gram-negatif bakterilere karşı etkili olan geniş spektrumlu bir antibiyotik olarak kabul edilir; genellikle alt ve üst solunum yolu ve akut pelvik inflamatuvar hastalık ve cilt enfeksiyonlarını tedavi etmek için insan terapötiklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rodrigues vd., 2016; Schafhauser et al., 2018).

ERY, penisiline benzer veya biraz daha geniş bir antimikrobiyal spektruma sahiptir ve sıklıkla alerjisi olan kişiler için reçete edilir. Bu makrosiklik antibiyotik, yapı içinde on asimetrik merkeze ve iki şekere (L-kladinöz ve D-desosamin) sahip 14-üyel bir lakton halkası içerir ve bu da bu ilacı sentetik yöntemlerle üretilmesi çok zor bir bileşik haline getirir. *Mycoplasma* ve Gram-pozitif bakterilere karşı biyolojik etkisi nedeniyle, ERY bazen yem katkı maddesi olarak veya içme suyu yoluyla hastalıkların yayılmasını önlemek ve hastalık durumunda da dehidrasyon için veya taşıma sırasında kayıpların önlenmesi amacıyla veterinerlik uygulamasında yaygın olarak uygulanır (Garcia-Mayor vd., 2015). Eritromisin bakteriyel ribozomun 50S alt birimindeki 23S rRNA molekülüne geri dönüşsüz şekilde bağlanarak protein sentezinin inhibisyonu yoluyla etki eder (Wan vd., 2015; Rodrigues vd., 2016; Schafhauser et al., 2018). Uygulamadan sonra, bileşiğin çoğu karaciğerde konsantre edilir ve metabolize edilir ve daha sonra safrada salgılanır, ancak antibiyotiğin yaklaşık %5'i idrar yoluyla aktif formda (değişmemiş ana ilaç) atılır. ERY antibiyotiği ilk olarak 1952'de McGuire ve meslektaşları tarafından *Streptomyces erythraeus*'un bir türünden metabolit ürünü olarak keşfedilmiştir ve daha sonra *Saccharopolyspora* cinsine tahsis edilmiştir. Bu mikroorganizma toprağa tutunduğundan ERY bu bakteriler tarafından çevrede doğal olarak üretilebilir. Çevresel matrislerdeki ERY kalıntılarının büyük çoğunluğu antropojenik kaynaklardan kaynaklanmaktadır (Schafhauser vd., 2018).

Su ürünleri yetiştiriciliği uygulamasında, ERY, alabalık yetiştiriciliğinin başlıca endişesi olan ve gökkuşağı alabalığı *Oncorhynchus mykiss* üretiminde önemli bir azalmaya neden olabilen gram-pozitif koka karşı seçilen antibiyotiktir. Ayrıca, ERY balıklar için düşük lezzetliliğe sahiptir ve gastrik asit ile kolayca pasifleştirilir. Bu iki özellik genellikle verimsiz bir antibiyotik tedavisini ve ilacın zayıf emilimini (özellikle bağırsak yoluyla) belirler ve sonuç olarak büyük miktarda antibiyotik sucul ortama geçer (Rodrigues vd., 2016). Sık kullanımından dolayı yüzey sularında ng/L'den µg/L'ye kadar değişen seviyelerde ERY tespit edilir. ERY, fotobozunurdur ve fotodegradasyon oranı 45 gün boyunca doğal ışık altında yaklaşık %36.7'dir. (Liu vd., 2014). Yangtze Nehri'nde (Çin) 296 ng/L en yüksek ortalama konsantrasyonda tespit edilmiştir ve ERY'nin nehre yüksek risk teşkil ettiği rapor edilmiştir (Wu vd., 2014). ABD'deki 139 nehirde

yapılan incelemede maksimum ERY konsantrasyon seviyesinin 1.7 µg/L olduğu belirlenmiştir (Kolpin vd., 2002) İngiltere'deki Howdon atıksu arıtma tesisi çıkış sularıyla birlikte her gün 202 ng/L ERY'nin Tyne nehrine deşarj edildiği tespit edilmiştir (Roberts ve Thomas, 2006). Hong Kong'taki bütün atıksu arıtma tesislerinin giriş sularında 470-810 ng/L konsantrasyon aralığında ERY bulunmuştur (Gulkowska vd., 2008). İspanya ve İsviçre'deki atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında 0.08-2.5 µg/L seviyelerinde ERY konsantrasyonları görülmüştür (Alder vd., 2001; Suárez vd., 2010; Wei vd., 2017).

ERY'nin hedef olmayan organizmalar üzerindeki biyolojik aktivitesi, biyolojik organizasyonun farklı düzeylerinde yani siyanobakteriler, algler, rotiferler, kabuklular ve balıklarda büyüme hızında, üreme ve hayatta kalma oranlarında azalmaya neden olur. ERY'nin deney hayvanlarında (örneğin fareler) hepatotoksisiteye yol açtığı da belirlenmiştir (Rodrigues vd., 2016). Liu vd. (2014) tarafından bir sazan türü olan *Carassius auratus* kullanılarak yapılan çalışmada balığın farklı organlarında ERY biyoakümüasyonu olduğu ve ERY'nin biyokimyasal bozukluklara neden olabileceği bildirilmiştir. Farklı trofik düzeylerdeki sucul organizmalara (bakteriler, algler, rotiferler, kabuklular ve balıklar) eritromisin, oksitetrasiklin, sülfametoksazol, ofloksasin, linkomisin ve klaritromisin farmasötiklerinin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar alg için akut toksisite düzeyinin mg/L konsantrasyonlarda iken kronik toksisitenin çoğunlukla µg/L düzeyinde ortaya çıktığını göstermiştir (Santos vd., 2010). González-Pleiter vd. (2013) su ortamını temsil eden iki organizmada (hedef organizma olarak siyanobakteri *Anabaena CPB4337* ve hedef olmayan organizma olarak yeşil alg *Pseudokirchneriella subcapitata*) eritromisin toksisitesini incelenmişlerdir ve her iki organizma için de çok toksik olduğunu bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ERY'nin yeşil alg *Pseudokirchneriella subcapitata*'ya yüksek potansiyel riskler oluşturduğu bildirilmiştir (Nie vd., 2013). Kronik veriler algler, rotiferler ve kabukluların 10-50 µg/L aralığındaki EC₅₀ değerinde ERY tarafından etkilendiğini göstermiştir (Isidori vd., 2005). Ayrıca bu antibiyotiğin siyanobakteri *Synechocystis sp.* ve ördek yemi *Lemna minor*'un büyümesini negatif yönde etkilediği belirlenmiştir (Pomati vd., 2004). Eritromisin, siprofloksasin ve sülfametoksazol antibiyotiklerinin tatlı su alg *Selenastrum capricornutum*'un fotosentez süreci üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Eritromisin 0.06 mg/L konsantrasyonda akut toksik etkilere neden olmasına karşın, aynı sonuçlar siprofloksasin ve sülfametoksazol için 1.5 mg/L'den daha yüksek değerlerde ortaya çıkabilmiştir. Eritromisinin, siprofloksasin ve sülfametoksazolden çok daha toksik olduğu ve su ekosistemi için daha yüksek bir potansiyel risk oluşturabileceği tespit edilmiştir (Liu vd., 2011).

ERY uygulamaları ve hayvanlarda tedaviden sonra geri çekilme süresinin gözlenmemesi, gıdalarda insan sağlığı için potansiyel olarak tehlikeli olan antibiyotik kalıntılarının varlığına yol açmıştır. Gıda maddelerindeki ERY kalıntılarının mevcudiyeti, tüketiciler üzerinde özellikle bebekler gibi en hassas risk grupları başta olmak üzere toksik etkilere neden olabilir. Bu antibiyotik

ve benzer bileşiklerin kullanımı, alerjik reaksiyondan etkilenebilen tedavi edilen hayvanlarda ve insanlarda antibiyotik direncine yol açabilir. Bu nedenle canlı hayvanlarda ve hayvansal ürünlerdeki antibiyotik kalıntılarının kontrolüne ilişkin mevzuat Council Directive 96/23/EC’de verilmiştir (Garcia-Mayor vd., 2015). 2015 yılının ilk çeyreğinde, Avrupa Birliği çapında izleme için maddelerin izleme listesi, (Direktif 2008/105/EC’nin 8b maddesinde belirtildiği üzere) 20 Mart 2015 tarihli 2015/495/EU sayılı kararda değiştirilmiştir. Diklofenak, EE2 ve E2 yanı sıra üç makrolid antibiyotik (azitromisin, klaritromisin ve eritromisin), diğer bir doğal hormon (estron-E1), bazı pestisitler ve bir UV filtresi de izleme listesine dahil edilmiştir (Barbosa vd., 2016). ERY, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından İçme Suyu Kirlenici Aday Listesi’ne (The Drinking Water Contaminant Candidate List) (USEPA, 2010) alınmıştır ve Küresel Su Araştırma Koalisyonu (Global Water Research Coalition) tarafından “yüksek öncelikli seviyede” kirlenici olarak seçilmiştir (GWRC, 2008).

2.8.6. Fenoprofen (FNP)

Fenoprofen [2-(3-fenoksifenil) propiyonik asit veya α -metil-3-fenoksibenzenasetik asit, FNP] Lilly Research Laboratories tarafından geliştirilen NSAID, antipiretik ve analjezik bir ilaçtır (Brogden vd., 1977; Hamilton ve Chen, 1988; Agotegaray vd., 2008; Agotegaray vd., 2010; Agotegaray vd., 2012). FNP, osteoartrit ve romatoid artrit ile ilişkili ağrı, iltihap ve sertliğin tedavisinde kullanılır. Ayrıca hafif ve orta derecede ağrıyı hafifletmek için kullanılır (Farghaly vd., 2018).

Genelde 2-arilpropiyonik asitler olarak adlandırılan bileşikler grubuna aittir (Hamilton and Chen, 1988; Agotegaray vd., 2010). Yaygın olarak incelenen bu grubun diğer üyeleri arasında ibuprofen, naproksen, ketoprofen ve flurbiprofen bulunur. Pazarlanan fenoprofen formu kalsiyum dihidrattır (Nalfon; Eli Lilly & Co.) (Hamilton and Chen, 1988). Antiinflatuar aktivitesini enflatuar cevabına katılan siklooksigenaz enzimini inhibe ederek uygular (Agotegaray vd., 2012). Saf bir bileşik olarak kristal yapısı bilinmemektedir. Fenoprofen tuzlarının ve komplekslerinin kimyasal yapıları hakkında çok az şey bilinmektedir. Sadece sodyum fenoprofenat dihidratın ve kalsiyum fenoprofenat monohidratın kristal yapıları bildirilmiştir (Agotegaray vd., 2008; Agotegaray vd., 2010).

FNP reçetesiz satılan bir NSAID’dir ve bu nedenle çevresel yüzey suyundaki varlığının izlenmesi gerekir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar çevresel su numunelerinde fenoprofen varlığını göstermiştir. FNP kaynaklı insan sağlığı etkileri, 24-36 g fenoprofen alımının 4 saat içinde komaya, hipotansiyona, metabolik asidoz ve solunum depresyonuna yol açabilmesidir. Güney Afrika’daki iki atıksu arıtma tesisinin giriş ve çıkış suları numunelerinde tespit edilen fenoprofen konsantrasyonu 24-58 ng/mL arasında değişmiştir (Mbhele vd., 2018). Başka bir çalışmada ise arıtılmış atıksularda ~0.04 µg/L’ye kadar konsantrasyonlarda FNP bulunduğu bildirilmiştir

(Verlicchi vd., 2012; Silver vd., 2018). Roma'da (İtalya), FNP konsantrasyonu artırılmamış (giriş) ve artırılmış (çıkış) atıksu örneklerinde sırasıyla 10-75 ile 5-41 ng/L arasında değişmiştir (Patrolecco vd., 2015).

2.8.7. Rifampisin (RIF)

Rifampin olarak da bilinen Rifampisin (RIF), 3-[(4-metil-1-piperazinil) imino]-metil, ilk kez 1957 yılında *Streptomyces mediterranei*'den türetilen makrosiklik sınıfına ait yarı sentetik, geniş spektrumlu bir antibiyotiktir (Forrest ve Tamura, 2010; Calleja vd., 2004; Khadaka vd., 2018; Dehnavi ve Soleymanpour, 2019). Oldukça karmaşık yapıya sahip olan bu antibiyotikler, aromatik bir çekirdeğin iki bitişik olmayan pozisyonunu birbirine bağlayan bir alifatik köprü ile karakterize edilir. Bu antibiyotik ailesinin ayırt edici bir özelliği, bakteri ve ökaryotları kapsayan çok çeşitli organizmalara karşı aktif olmalarıdır (Dehnavi ve Soleymanpour, 2019). RIF, bakteriyel DNA-bağımlı RNA polimerazını inhibe ederek bakteriyel DNA-bağımlı RNA sentezini inhibe eder. RIF, bakteriyel patojenlere karşı en güçlü ve geniş spektrumlu antibiyotiklerden biridir ve antitüberküloz tedavinin önemli bir bileşenidir (Rastgar ve Shahrokhian, 2014; Abbasi ve Rizvandi, 2018; Duarte vd., 2018).

Pulmoner ve ekstra-pulmoner tüberküloz tedavisinde izoniazid, pirazinamid ve etambutol ile birlikte birinci basamak ajandır ve ayrıca meningokok hastalığının profilaksisinde birincil ajandır. Rifampisin, 1965'te Dow-Lepetit Research Laboratories (Milan, İtalya) tarafından geliştirilmiştir ve 1968'de tedavi amaçlı kullanıma başlanmıştır (Khadaka vd., 2018). RIF'in terapötik kullanımı, tüberküloz kemoterapisinin süresini büyük ölçüde kısaltmıştır (Abbasi and Rizvandi, 2018). Rifampisin ile ilgili yapılan erken klinik çalışmalar tüberküloz, stafilokokal hastalıklar, solunum yolu enfeksiyonları, bel soğukluğu ve meningokok hastalıkları gibi çeşitli enfeksiyonlara karşı etkinliğini göstermiştir. O zamandan beri, rifampisin ile ilgili laboratuvar ve klinik çalışmalar devam etmiş ve araştırmalar, insanlardaki mikrobakteriyel enfeksiyonlara karşı etkinliğine odaklanmıştır (Khadaka vd., 2018).

İçsel antibakteriyel özelliklerine ek olarak sayısız çalışma, rifampisinin çeşitli nöroenflamatuar ve nörodejeneratif hastalıklara karşı nöroprotektif ve anti-enflamatuar bir ajan olarak etki ettiğini göstermiştir. Rifampisinin, NLRP3 inflamasyonunun baskılanması üzerine rotenon kaynaklı mikrogial aktivasyonun zayıflamasına yararlı etkileri olduğu bildirilmiştir. Rifampisinin avantajları sadece iltihaplanmayı giderme ile sınırlı değildir; aksine, nöroprotektif etkileri bu ilacın α -sinüklein fibrilasyonunu durdurmasını ve fibrilleri ayrıştırmasını sağlamıştır. Buna paralel olarak, Alzheimer hastalığı olan hastalarda rifampisin verilmesi disfonksiyonel davranış, depresyon ve fonksiyonel durumu artırır (Zahednasab vd., 2019).

Rifampisin devlet sağlık programı tarafından bağışıklık sistemi baskılanmış hastaların tedavisinde bir adjuvan olarak da kullanılır ve temel sağlık sisteminde ihtiyaç duyulan en önemli

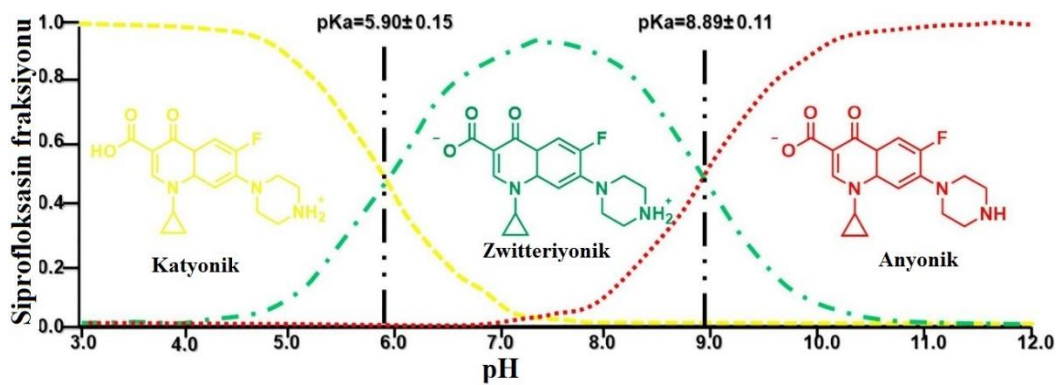
ilaçlar olan Dünya Sağlık Örgütü temel ilaçlar listesinde (Gao vd., 2016; Duarte vd., 2018; WHO, 2017). Biyofarmasötik Sınıflandırma Sistemine (BCS) göre bir limit sınıf II ilaçtır. RIF, sulu ortamda çok düşük pH'ya bağlı sulu çözünürlüğe ve zayıf stabiliteye sahip kimyasal yapısı nedeniyle amfifilik özellikler sergiler (Grotz vd. 2017).

Kullanımından sonra, rifampisin vücutta transforme olur, fakat fazlası insanlar tarafından idrar yoluyla atılır ve arıtma sistemleri bu tür bir bileşiği gideremediğinden atıksu arıtma tesislerinde arıtılmış atıksularda tespit edilmiştir (Duarte vd., 2018)

2.8.8. Siprofloksasin (CIP)

Siprofloksasin (CIP, $C_{17}H_{18}FN_3O_3$), hem tıpta hem de veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu güçlü bir florokinolon antibiyotiktir ve diğer antibiyotikler etkili olmadığında kullanılır. (Yi vd., 2017; Mai vd., 2018). Solunum yolu enfeksiyonları, idrar yolları, deri, kemik, gastrointestinal sistem, işitsel kanal vb. gibi çok çeşitli bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılır. Yaygın olarak farenjit, sinüzit, kulak ağrısı, zatürre ve bronşit gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Yi vd., 2017; Alonso vd., 2018; Mai vd., 2018). Florokinolonların karakteristik yapısı 6-konumunda bir flor atomu olan merkezi nükleus olarak 4-okso-1,4-dihidrokinolin halkasıdır. Etki mekanizması, her ikisi de bakterinin DNA'sının replikasyonu, onarımı, transkripsiyonu ve depolanması için temel olan bakteriyel DNA giraz ve topoizomerez IV enzimini inhibe ederek DNA replikasyonuna müdahale etmektir (Alonso vd., 2018). Son beş yıl içinde siprofloksasinin oral tüketiminin %30 oranında arttığı kaydedilmiştir (Yi vd., 2017).

Siprofloksasin, çözeltide üç halde bulunur: katyonik bir form (pH değerleri 5.90 ± 0.15 'in altında olan çözeltelerde protonlanmış bir amin grubuna sahip), anyonik bir form (8.89 ± 0.11 'in üzerinde pH değerleriyle çözelti halinde bir karboksilik asit grubuna sahip) ve zwitteriyonik bir form (Şekil 2.7) (Palacio vd., 2018).



Şekil 2.7. pH fonksiyonu olarak siprofloksasinin moleküler yapısı

Yaygın olarak kullanılan bir veteriner florokinolon olan enrofloksasinin ana metabolitidir. İnsanlarda uygulanan CIP dozunun %45-62'si idrar yoluyla ve %15-25'i dışkıyla metabolize edilmeden atılmaktadır. Böylelikle, CIP atıksu, atıksu arıtma tesislerinden deşarjlar, deponi sahalarından sızıntılar, farmasötik endüstrilerinden tahliyeler, hayvancılık faaliyetleri ve atıksu arıtma çamuru, gübre veya arıtılmış atıksuların tarım arazisine uygulanması yoluyla çevreye ulaşabilir (Girardi vd., 2011). Siprofloksasin de dahil olmak üzere florokinolonlar, Avrupa antibiyotik pazarında dördüncü sıradadırlar. Siprofloksasinin varlığıyla ilgili ilk veriler, Hartmann'ın hastane atıksularında konsantrasyonlarını (0.7-124.5 µg/L) bildirdiği 1999 yılına dayanır (Stavbar vd., 2017). Larsson vd., (2007) Hindistan'ın Haydarabad yakınlarındaki Patancheru'da, dünya pazarı için jenerik ilaçların ana üretim sahası olan yaklaşık 90 toplu ilaç üreticisine hizmet veren atıksu arıtma tesisinden gelen atıksudaki farmasötik maddeleri analiz etmişlerdir ve en çok bulunan ilaç olan CIP konsantrasyonlarının 28-31 mg/L aralığında olduğunu belirlemişlerdir (bazı bakterilere toksik düzeyin 1000 kat fazlası).

CIP, su döngüsünde tespit edilen top 10 yüksek öncelikli farmasötik kirletici madde arasında ve sağlık sektöründeki noktasal kaynaklardan kaynaklanan farmasötik kalıntıları ortadan kaldırmak için Avrupa Birliği projeleri tarafından en önemli öncelikli kirletici olarak kabul edilmiştir. Kalıcı yapılarına bağlı olarak besin zinciri boyunca biyolojik olarak birikirler ve bu nedenle de ekosistem fonksiyonlarını etkilerler. CIP'in canlı organizmalardaki olumsuz etkileri; mutasyona uğrayabilen ve hatta dirençli hale gelebilen mikroorganizmalarda özellikle de *Enterococci* ve *Escherichia coli*'de antibiyotik direncinin artması ve bunun sonucu insan sağlığına risklerinin artırabilmesidir. Ayrıca, CIP'in Çin'deki Haihe Nehri'ndeki balık kas dokusunda en sık tespit edilen antibiyotik olduğu için biyolojik olarak biriktiği bilinmektedir (Rashid vd., 2019).

Atıksu arıtımı sırasında, CIP'nin %80-90'ı maddeyi stabilize eden çamura sorpsiyon yoluyla giderilir. Bu nedenle, çürütülmüş çamur CIP içerir (yaklaşık 3 mg/kg). Topraktaki CIP'in ekotoksikolojik öneminin bir göstergesi olarak toprakta tespit edilen konsantrasyonlar 0.37-0.40 mg/kg arasındadır. CIP, biyolojik olarak kolayca degrade olmaz. Ayrıca çoğunlukla katyon değişimi ile toprağa güçlü bir şekilde sorplanır. Bu nedenle, toprak bu ve diğer antibiyotiklerin bir rezervuarı olarak hareket edebilir. CIP'in atıksu, akarsu ve deniz ve tuz bataklık sedimentlerindeki mikrobiyal topluluklar üzerindeki etkileri iyice incelenmiştir. Çevresel olarak ilgili konsantrasyonlarda alg çeşitliliğini azaltmıştır (Girardi vd., 2011).

Kaynak sudaki CIP konsantrasyonu genellikle düşüktür, tipik olarak µg/L veya ng/L düzeyindedir. Klasik su arıtma teknolojileri ile CIP gideriminin etkisiz olması, içme suyunda ng/L seviyesinde CIP belirlenmesine neden olmuştur. Bununla birlikte, düşük CIP konsantrasyonu suda yaşayan bazı organizmalar için toksiktir ve bakteriyel DNA'nın çözülmesini ve çoğalmasını inhibe ederek gram-negatif ve gram-pozitif bakterilere karşı çalışır. CIP, sucul ortamdaki bakteriyel topluluk kompozisyonunu da etkileyebilir ve mikrobiyal topluluklar üzerindeki etkisi seçicidir

(Wang vd., 2017a). CIP, hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilerin DNA giraz ve topoizomeraz IV'ü etkileyerek DNA replikasyonunu önler ve hücre ölümüne yol açabilir. Araştırmalar, *Pseudomonas sp.*, *Corynebacterium sp.* ve *Micrococcus sp.*'nin antibiyotiklerin toksik etkisine karşı duyarlı olduğunu göstermiştir. CIP'nin su ortamına girmesinden önceki son engeller olarak atıksu arıtma tesisleri, nitrifikasyon-denitrifikasyon bakterileri ve polifosfat biriktiren organizmalar gibi bir dizi mikroorganizmayı bilinçli bir şekilde kültürlemek için manipüle edilir. CIP'nin mevcudiyeti, bu tasarlanmış mikroorganizmalara da toksisite getirebilir, bu da AAT'lerin performanslarını kötüleştirebilir. 350 ng/L CIP konsantrasyonunun yan-akım atıksu arıtımında kısmi nitritasyon prosesinin bozulmasına neden olduğu bildirilmiştir (Yi vd., 2017). Sırasıyla asetojenik ve asetoklastik metanojenezi gerçekleştiren 0.5 ila 50 mg/L arasında CIP'ye maruz kalan *Syntrophobacter* ve *Methanotrix* topluluklarında önemli azalmalar olduğunu ortaya çıkmıştır (Mai vd., 2018). CIP *Vibrio fischeri*, *Microcystis aeruginosa* ve *Synechococcus leopoliensis* dahil olmak üzere çeşitli sucül organizmalar için yüksek bir ekolojik risk oluşturabilir. CIP bu organizmalar için çok düşük seviyelerde bile toksik olabilir; yarı maksimum etkili konsantrasyonlar (EC₅₀) 17 µg/L (*Microcystis aeruginosa*) ve 203 µg/L (*Lemna minor*) iken, 5–10 µg/L CIP genotoksositeye neden olur ve antibiyotik direncinin yayılmasına neden olur. CIP, birçok ortamda halihazırda tespit edilen seviyelerde yaşam için toksik olabilir ve bu da olası ekolojik riskleri azaltmak için, atıksu arıtma tesislerinde CIP'in tatmin edici bir şekilde gideriminin son derece arzu edildiğini düşündürmektedir (Mai vd., 2018).

2.8.9. Tetrasiklin (TC)

Etkili bir antibiyotik olarak TC; geniş spektrumlu antibakteriyel aktivitesi, düşük toksisitesi ve maliyeti, ve uygun oral emilimi nedeniyle insanlarda ve hayvanlarda bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhou vd., 2018a). Tetrasiklin ilk olarak 1953 yılında patentlendirilmiş ve 1978 yılında ticari kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tetrasiklin akne, kolera ve sifiliz dahil olmak üzere birçok enfeksiyonu tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan bir antibiyotiktir. Tetrasiklin ayrıca büyükbaş ve kümes hayvanları endüstrilerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü'nün Temel İlaçlar Listesinde yer almaktadır. Tetrasiklin, tetrasiklinler olarak bilinen geniş bir antibiyotik ailesine aittir. Bunlar ilk olarak *Streptomyces* cinsinin üyelerinin doğal ürünleri olarak keşfedilmişlerdir. Tetrasiklin, 30S ribozomal alt-birime bağlanarak ve aminoasil-tRNA'nın ribozomal alıcıya bağlanmasını önleyerek çalışır ve böylece bakterilerde protein sentezini önler. Antibiyotik, hidrofilik gözeneklerden pasif olarak yayılır ve daha sonra iç hücre zarına nüfuz etmek için aktif taşıma kullanır (Grabert vd., 2018).

TC, diğer antibiyotik türleri arasında, su ürünleri yetiştiriciliğinde ve veterinerlik ilaçlarında en çok uygulanan antibiyotiklerden biridir. Bu antibiyotik hayvancılık ve kümes hayvanı

yetiştiriciliğinde daha fazla uygulanmaktadır (Javid vd., 2016). Tetrasiklin antibiyotiklerin kullanımı, 1950'lerden bu yana Kuzey Amerika'da yem katkı maddesi olarak hayvancılık üretim endüstrisinde ve büyüme destekleyicileri olarak tarım sektöründe yaygın hale gelmiştir. Her yıl, dünya çapında tetrasiklin antibiyotiklerinin üretiminin binlerce ton olduğu tahmin edilmektedir. TC antibiyotikler, dünya çapında antibiyotik üretimi ve kullanımında ikinci sırada ve Çin'de ilk sırada yer almaktadır. Tetrasiklinler günümüzde mevcut olan en ucuz antibiyotik sınıflarından biri olarak kabul edilir. Bu ise sınırlı sağlık hizmeti bütçeleri olan gelişmekte olan ülkelerde kullanımlarını cazip hale getirmektedir. Örneğin, 1997 yılında Avrupa Birliği'nde terapötik amaçla kullanılan tetrasiklin antibiyotik miktarı 2294 ton civarında iken, 2000-2001 döneminde ABD'de tetrasiklin antibiyotik tüketimi sırasıyla 3000 ile 3200 ton arasında artmıştır (Daghrir ve Drogui, 2013). 26 Avrupa Birliği ülkesinden elde edilen veriler, tetrasiklinlerin veteriner kullanımı için en fazla tüketilen antibiyotik grubu olduğunu belirtmektedir (toplamın yaklaşık %37'si) (Conde-Cid vd., 2018) ve dünya çapında hayvancılık alanında 6800 ton'dan fazla tetrasiklin kullanılmaktadır (Leng vd., 2016).

Tetrasiklin ve türevleri genellikle biyodegradasyon prosesine karşı dirençlidir. İnsan ve hayvanlar, sindirilmiş tetrasiklinlerin çoğunu metabolize edemediği ve idrar ve dışkıyla uzaklaştırdığı için, ana bileşiğin yaklaşık %50-80'i kentsel atıksu arıtım tesisi çıkış sularında değişmemiş formda bulunur. Bu durum, son yıllarda dünya çapında sularda bulunan tetrasiklin konsantrasyonlarının artmasının nedenidir. Birçok çalışma, ham ve arıtılmış atıksulardaki tetrasiklin konsantrasyonunu ng/L-µg/L aralığında bildirmektedir. 1999-2000 döneminde ABD genelindeki 139 akarsu sahasında 0.1 µg/L'ye kadar TC, oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) konsantrasyonları belirlenirken, 2009 yılında daha yüksek ortalama konsantrasyonlar (10 µg/L TC ve 73 µg/L OTC) Jiangsu eyaletinin (Çin) 27 büyük ölçekli hayvan çiftliğinden gelen atıksularda tespit edilmiştir. Ayrıca, ilaç ve hayvan çiftlikleri tesisleri yakınındaki atıksu çıkışlarında mg/L seviyesinde TC konsantrasyonları da belirlenmiştir. TC, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Avrupa Birliği (AB) tarafından yüzey suları, yeraltı suları, deniz suları, içme suları ve arıtma tesisi çıkış sularındaki artan varlığı nedeniyle endişe verici son zamanlarda üzerinde önemle durulan bir kirletici olarak listelenmiştir (Fernández vd., 2018). 2012 yılında İran'da hayvan çiftlikleri yakınındaki bir yüzey suyu ve iki yeraltı suyundan ve hastane ve kentsel atıksu arıtma tesisleri çıkış sularından alınan numunelerde tetrasiklin konsantrasyonu ölçülmüştür. Yüzey suları ve yeraltı sularındaki ortalama tetrasiklin seviyesinin 5.4-8.1 ng/L arasında değiştiği ve bir yeraltı suyunda 9.3 ng/L maksimum tetrasiklin konsantrasyonu tespit edilmiştir. Ayrıca hastane çıkış suyunda tetrasikline rastlanmamış ve kentsel atıksu arıtma tesisi çıkış suyundaki tetrasiklin konsantrasyonunun 280-540 ng/L aralığında olduğu bildirilmiştir (Javid vd., 2016).

Tetrasiklinler suda yüksek çözünürlüğe sahiptir ve hayvan gübresi ya da sulu çamurların uygulanması yoluyla ya da doğrudan sığır dışkısı ile toprağa ulaşırlar. Sıvı gübre ile tekrar tekrar gübrenilmiş olan kumlu topraklarda TC >150 µg/kg konsantrasyonları belirlenmiştir. Tetrasiklinler topraklara ulaştığında, fotolitik veya kimyasal bozunma, biyodegradasyon, farklı toprak bileşenlerine adsorpsiyon/desorpsiyon, taşıma, topraktan yıkama veya bitki alımı gibi kimyasal, fiziksel ve biyolojik işlemlere tabi tutulurlar. Yüzey ya da yeraltı sularındaki varlığı ve bunların besin zincirine girişi, söz konusu proseslere bağlıdır ve çevresel ve halk sağlığı tehlikeleri oluşturabilir (Conde-Cid vd., 2018).

Tetrasiklin bileşikleri ve transformasyon ürünleri, doğal mikrobiyal toplulukların yapılarını ve işlevlerini bozabilir ve bakteriler arasında antibiyotik direncinin ortaya çıkmasına ve orijinal TC'ye kıyasla daha yüksek toksisiteli yeni kirleticiler oluşmasına neden olabilir (Leng vd., 2016; Ahmed, 2017). Tetrasiklin konsantrasyonunun 10–100 µg/L civarında oluşması, mezokozm akımındaki perifton (nematod, bakteri ve alg) popülasyonlarında düşüşe neden olmuştur (Tiwari vd., 2017). Ayrıca yapılan çalışmalarda tetrasiklinlerin tatlı sudaki klorofilgillerin büyümesini potansiyel olarak etkileyebileceği bildirilmiştir. TC'nin *Microcystis aeruginosa* ve *Selenastrum capricornutum* üzerine birinci ve ikinci maruziyetteki etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, TC'nin hem *M. aeruginosa* hem de *S. capricornutum* üzerinde önemli ölçüde toksik etkisi olduğu ve biyokütle üzerindeki etkilerin ikinci maruziyette daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Yang vd., 2013). González-Pleiter vd. (2013) su ortamını temsil eden iki organizmada (hedef organizma olarak siyanobakter *Anabaena CPB4337* ve hedef olmayan organizma olarak yeşil alg *Pseudokirchneriella subcapitata*) tetrasiklinin toksisitesini incelenmişlerdir ve tetrasiklinin yeşil alglere daha toksik olduğunu bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada, üç tipik tetrasiklin antibiyotiğin (tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin) siyanobakter *Microcystis aeruginosa* üzerindeki sucul toksisitesi değerlendirilmiştir ve tetrasiklin antibiyotiklerin hücre büyümesini ve protein sentezini etkilediği ve benzer çevresel konsantrasyonlarda *M. aeruginosa*'da oksidatif strese neden olduğu tespit edilmiştir (Shang vd., 2015). *Daphnia magna*, *Danio rerio* ve *Carassius auratus* gibi sucul organizmalar üzerinde tetrasiklin ve klortetrasiklinin akut toksisitesi incelenmiştir. Üç organizma için klortetrasiklin toksisitesinin tetrasiklininkinden önemli derecede yüksek olduğu bulunmuştur. *Daphnia magna*, *Danio rerio* ve *Carassius auratus*'un TC'ye akut toksisitesi sırasıyla 617.2 mg/L (48 saat-EC₅₀), 406 mg/L (96 saat-LC₅₀) ve 322.8 mg/L (96 saat-LC₅₀) olarak belirlenmiştir (Daghrir ve Drogui, 2013).

3. HETEROJEN KATALİTİK SÜLFAT RADİKALİ BAZLI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ BAZI ÇALIŞMALAR

Daha önceki bölümlerde ifade edildiği gibi heterojen katalitik oksidasyon sistemlerinin avantajları nedeniyle son zamanlarda etkin katalizör geliştirmek amacıyla yoğun araştırmaların yapıldığı görülmektedir. Tez konusuyla yakından ilişkili olan çalışmalardan önemli bir kısmı incelenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

Suda asetaminofen (APAP)'in degradasyonu için heterojen bir katalizör olarak manyetik nano-ölçekli partikül Fe_3O_4 (Fe_3O_4 MNP) kullanılarak peroksimonosülfatın (PMS) aktivasyonu çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, APAP'ın giderilmesinde Fe_3O_4 MNP'lerin PMS'yi etkili bir şekilde katalize ettiği tespit edilmiştir. 120 dakikada, 0.8 g/L Fe_3O_4 MNP varlığında, 0.2 mM'lik bir PMS dozajında APAP'ın yaklaşık %75'i (10 mg/L) degrade edilmiştir. Fe^{+2} - Fe^{+3} 'ün radikal üretimden sorumlu olduğu ve APAP degradasyonunun hem hidroksil hem de sülfat radikallerinden kaynaklanan oksidasyonun bir sonucu olduğu tespit edilmiştir (Tan vd., 2014).

Tan vd. tarafından yapılan bir diğer çalışmada; MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 heterojen katalizörleri ile PMS aktive edilerek APAP degradasyonu incelenmiştir. 0.2 g/L katalizör varlığında, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan APAP'ın CoFe_2O_4 /PMS ve MnFe_2O_4 /PMS sistemlerinde sırasıyla %90.5 ve %100 giderildiği bulunmuştur. Katalizörlerin 3 çevrim tekrar kullanım sonunda MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 için sırasıyla %100 ve %76.1'lik giderim verimi elde edilmiştir. APAP degradasyonundan $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalinin sorumlu ana reaktif tür olduğu görülmüştür (Tan vd., 2017).

Li vd. (2016) deponi sızıntı suyunun ön arıtımı için PS aktivasyonunda heterojen katalizör olarak Fe(II)-yükü granüle aktif karbon (GAC) kullanmışlardır. Tek faktörlü deneylerde KOİ giderim oranı 127 mg/L Fe^{+2} dozajında, 0.5 M PS konsantrasyonunda ve başlangıç pH'sı 3 olduğunda sırasıyla %66.8, %66.2 ve %76.3'e ulaşmıştır. Aktivasyonda pH'nın en önemli parametre olduğu tespit edilmiştir.

Aktif karbon (AC) ve Zeolit Socony Mobil-5 (ZSM5) destekli rutenyum oksit katalizörleri PMS varlığında sulu fenolün degradasyonunda kullanılmıştır. RuO_2 /AC'nin, PMS'nin heterojen aktivasyonunda, sülfat radikalleri üretmek için oldukça etkili olduğu ve RuO_2 /ZSM-5 ile karşılaştırıldığında fenol degradasyonunda daha yüksek reaksiyon hızı sağladığı bulunmuştur. İki katalizörü kullanarak 1 saatlik bir sürede 25°C'de 500 mL çözeltide 50 ppm fenol, 0.2 g katalizör, 1 g Okson® koşullarında %100 fenol degradasyonu ve %60 toplam organik karbon (TOK) giderimi sağlanabilmiştir. Ayrıca fenol degradasyonunun katalizör yükleme, fenol konsantrasyonu, Okson® konsantrasyonu ve sıcaklıktan oldukça etkilendiği bulunmuştur (Muhammad vd., 2012).

Pulicharla vd. (2018) sülfat radikali-bazlı oksidasyon prosesi kullanarak klortetrasiklin (CTC) antibiyotikinin giderilmesini çalışmışlardır. PS, katalizör olarak homojen (Fe^{+2}) ve heterojen

(sıfır değerlikli demir, ZVI) demir ile sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılmıştır. Heterojen aktivasyonun (ZVI), CTC'yi degrade etmek için PS'nin homojen aktivasyonundan (Fe^{+2}) daha verimli olduğunu tespit etmişlerdir. PS/ Fe^{+2} ve PS/ZVI oksidasyon prosesleri ile 1:2 molar oranında (500 μM PS ve 1000 μM demir) 2 saat içinde 1 mM CTC'nin %76 ve %94'ü giderilmiştir.

Bizmut oksidid manyetik kompozitler ($\text{BiOI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, BOMC) kullanılarak Rodamin B'nin (RhB) degradasyonu için PS/görünür-ışığın uygulanmasına yönelik bir araştırma yapılmıştır. Hidrotermal yöntem ile üretilen 3B çiçek küre BOMC'ler çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle değerlendirildiğinde, görünür ışık altında mükemmel bir fotokatalizör olduğu görülmüştür. BOMC'lerin pH 3-9'da yüksek bir fotodegradasyon verimine sahip olduğunu ve $\text{BiOI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5:1) kompozitin optimum katalitik performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Yüksek konsantrasyonlu Cl^- ve HCO_3^- anyonları sisteme inhibisyon etkisi göstermiştir. Toplam organik karbon için %44.9 mineralizasyon verimi ve sınırlı demir liçi ile BOMC'lerin mükemmel stabilitesi bildirilmiştir. Prosesteki fotokatalitik mekanizmadaki ana reaktif türler $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\cdot\text{OH}$ olarak belirlenmiştir (Liu vd., 2018b).

Shukla vd. (2010a) kobalt iyonunun aktif karbon üzerine emdirilmesiyle hazırladıkları kobalt katalizörünü, sulu çözeltide fenolün ileri oksidasyonu için PMS aktivasyonunda kullanmışlardır. Co_2O_3 'ün Co türlerinin ana formu olduğu ve homojen olarak aktif karbon yüzeyinde dağıldığı bulunmuştur. Co/AC'nin, fenolün sülfat radikalleri ile oksidasyonunda yüksek aktivite sergilediği tespit edilmiştir ve 500 ml fenol çözeltisi, 25 ppm, 0.1 g katalizör ve 1 g PMS koşullarında 60 dakika içinde %100 ayrışma ve %80 TOK giderimi gerçekleştirmişlerdir. Katalizörün ayrıca birkaç rejenerasyon işleminden sonra kararlı bir performans sergilediği ve katalizör ve oksidan miktarı, sıcaklık gibi çeşitli işletme parametrelerinin fenol oksidasyonunu etkilediği rapor edilmiştir. Aynı yazarlar başka bir çalışmada H_2O_2 , PS ve PMS gibi farklı oksidanların varlığında birkaç kobalt iyon-değiştirici katalizör (ZSM-5, zeolite-A, and zeolite-X) kullanarak fenolün heterojen oksidasyonunu incelemişlerdir. Co-ZSM-5'in, PMS heterojen aktivasyonunda sülfat radikalleri üretmek için oldukça etkili olduğu, ancak sudaki organik oksidasyon için H_2O_2 ve PS aktivasyonunda düşük aktivite gösterdiği bulunmuştur. Co-zeolit-A ve Co-zeolit-X, katalizörlerin ayrışmasına ve sulu çözeltiye Co iyonlarının liçine bağlı olarak PMS homojen aktivasyonunda çok daha hızlı reaksiyon hızı gösterdiğini belirtmişlerdir. Co-ZSM-5 katalizörünün ayrıca fenol degradasyonu için PMS'nin heterojen aktivasyonunda stabil performans sunduğu görülmüştür. Fenol degradasyonunun katalizör yüklemesine, fenol konsantrasyonuna, oksidan konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olduğunu tespit etmişlerdir (Shukla, 2010b).

Mezogözenekli silika SBA-15 destekli kobalt katalizörleri, üç farklı Co (II) öncül tuzu (klorür (Cl), asetat (Ac) ve nitrat (N)) kullanılarak, SBA-15 sentezi sırasında ortak yoğunlaştırma ile hazırlanmıştır. Co/SBA-15'teki ana Co türlerinin Co_3O_4 olduğu ve heterojen çözeltelerde fenol oksidasyonunda sülfat radikalleri üretmek için PMS'yi etkili bir şekilde aktive ettiği bulunmuştur.

Kobalt öncülleri CoCl_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'nin katalizörlerin aktivitesini ve stabilitesini önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Katalizörlerin hız sabiti, $\text{Co/SBA-15-C1} > \text{Co/SBA-15-Ac} > \text{Co/SBA-15-N}$ düzenini takip etmiştir ve yeniden kullanılabilirlik ters bir eğilim göstermiştir. Fark, kobaltın SBA-15'e farklı şekilde bağlanmasıyla ilişkilendirilmiştir. Fenol degradasyonu, katalizör yüklenmesinden büyük ölçüde etkilenmiştir ve çözeltideki daha yüksek katalizör yüklemesi fenol degradasyonunu artırmıştır. Bu arada, okson konsantrasyonunun fenol degradasyonunu katalizör yüklemesinden daha az etkilediği belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı fenol degradasyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Sıcaklık arttıkça, bozunma hızının arttığı bulunmuştur (Shukla vd., 2011).

Mezogözenekli karbon (MC) destekli nano Fe^0 tetrasiklinin sulu çözeltiden giderilmesi için PS aktifleştirilmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Nano Fe^0 , PS aktivasyonu için nano Fe^0 'ın bazı sakıncalarının üstesinden gelmek için MC üzerinde sıvı faz indirgemesi ile immobilize edilmiştir. Deneysel sonuçlar, nano $\text{Fe}^0/\text{MC}+\text{PS}$ sisteminin %92.1 TC giderimi sağlarken, MC+PS ve nano Fe^0+PS sistemlerinin sırasıyla %78.5 ve %33.7'lik TC giderimi sağladığını göstermiştir. Yüksek nano $\text{Fe}^0/\text{MC}+\text{PS}$ sistemindeki giderim verimliliği, nano Fe^0 ve MC'nin sinerjik etkileri nedeniyle üstün PS aktivasyon kabiliyetine bağlanmıştır. TC'nin giderim verimliliğinin, nano Fe^0 yükleme miktarı ve dozajının artmasıyla arttığını, PS/TC mol oranının artmasıyla bir miktar azaldığı görülmüştür. Maksimum TC giderimi, optimal şartlarda (nano Fe^0 yükleme=%20, katalizör dozajı=0.8 g/L, PS/TC mol oranı=50/1 ve pH=5) %97.7 olmuştur. Fe^0/MC yüzeyinde nano Fe^0 ve Fe^{+2} tarafından PS'nin katalitik olarak aktivasyonundan üretilen SO_4^{2-} nano $\text{Fe}^0/\text{MC}+\text{PS}$ sisteminde TC degradasyonunda önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir. $\text{Fe}^0/\text{MC}+\text{PS}$ sistemi, TC'nin sulu çözeltiden giderilmesinde, yeniden kullanılabilirliği ve mükemmel bir stabilite ile Fe^0/MC 'nin üstün bir oksidasyon işlemi sergilediğini açıklamışlardır (Jiang vd., 2018).

Manyetik bir nano-ölçekli katalizör kobalt ferrit (CoFe_2O_4) diklofenakın degradasyonu için sülfat radikallerini üretmek üzere oksonun aktivasyonu için kullanılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının, başlangıç pH'ının, katalizörün ve okson dozajının degradasyon verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, $\text{CoFe}_2\text{O}_4-300^\circ\text{C}$ 'ün en iyi katalitik performansı sergilediğini ve diklofenakın neredeyse tamamen gideriminin 15 dakikada elde edildiğini göstermiştir. Degradasyon verimliliğinin pH 5-9 aralığında başlangıç pH'sının azalışıyla arttığı görülmüştür. Katalizör ve okson dozajının artmasının, diklofenakın degradasyonu üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, CoFe_2O_4 beş çevrim tekrar kullanıldıktan sonra bile yüksek degradasyon verimini koruduğu bulunmuştur (Deng vd., 2013).

In situ çekirdeklenme ve kristalleşme yoluyla hazırlanan sıfır değerlikli gümüş ve manyetit nanopartikülleri ($\text{rGO-Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanohidritleri) ile hibritlenen indirgenmiş grafen oksit, farmasötik ve endokrin bozucu bileşiklerin (fenol, asetaminofen, ibuprofen, naproksen, bisfenol A, 17 β -estradiol ve 17 α -etininil estradiol) degradasyonu için peroksidisülfatın (PDS) aktivasyonunda

kullanılmıştır. Ag^0 ve Fe_3O_4 'ün rGO nanosheet içinde birikmesi, PDS'nin heterojen aktivasyonu ile fenolün katalitik giderilmesini arttırmıştır. 10 μM fenol için rGO- $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün adsorpsiyon kapasiteleri pH 4, 7 ve 10'da sırasıyla 1.76, 1.33 ve 2.04 $\mu\text{mol/g}$ adsorbent olarak belirlenmiştir ve tek başına kullanılan nanopartiküllerinkinden (Ag^0 , nano ölçekli sıfır valent demir ve rGO) çok daha yüksek olduğu görülmüştür. RGO- $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'in etkili bir şekilde oksitleyici $\text{SO}_4^{\cdot-}$ üretmek için PDS'yi aktive ettiği ve nano hibridin yüzeyinde elektron transferini kolaylaştırdığı belirtilmiştir. İncelenen çeşitli organik kirletici maddeler arasında, eş zamanlı rGO- $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (0.1 g/L) ve PDS (1 mM) kullanımı ile pH 7'de 1 saatte %99'dan fazla asetaminofen ve 17β -estradiol degradasyonu sağlandığı tespit edilmiştir. Çözelti pH'sı arttıkça, $\cdot\text{OH}$ ile birleşmesine bağlı olarak indirgenmiş $\text{SO}_4^{\cdot-}$ naproksen ve BPA'nın giderim verimini önemli ölçüde azaltmıştır (Park vd., 2018).

Huang vd. (2017) tarafından yapılan bir araştırmada da Orange Acid 7 (AO7) degradasyonu için kobalt emdirilmiş aktif karbon (GAC/Co), sulu çözeltide PMS'den sülfat radikali üretmek için kullanılmıştır. GAC/Co, AO7'yi degradasyonunda PMS'yi aktive etmek için yüksek bir aktivite sergilemiştir. AO7'nin degradasyon verimi, artan GAC/Co veya PMS dozajı ve yüksek sıcaklıklarla artmıştır. GAC/Co-aktifleştirilmiş PMS ile AO7'nin degradasyonu için pH 8'in en elverişli pH olduğu belirlenmiştir. Radikal söndürme deneyleri, reaksiyonların büyük olasılıkla hem çözeltide hem de GAC/Co yüzeyinde gerçekleştiğini göstermiştir. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalinin AO7 degradasyonunda baskın rol oynadığı görülmüştür.

Manyetik CuO- Fe_3O_4 kompoziti, fenol degradasyonu için heterojen bir katalizör olarak kullanılmıştır ve pH ve bikarbonat iyonlarının katalitik aktivite üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, çözeltinin pH'sındaki artışın ve bikarbonat iyonlarının varlığının, PS/CuO- Fe_3O_4 ile fenolün giderilmesi için faydalı olduğunu göstermiştir. 0.1 mM fenolün hemen hemen %100 mineralizasyonunun 120 dakikada, pH 11'de 0.3 g/L CuO- Fe_3O_4 ve 5 mM PS kullanılarak veya 3 mM bikarbonat varlığında elde edilebileceği bulunmuştur. Bikarbonat iyonunun olumlu etkisinin muhtemelen bakır liçinin baskılanmasının yanı sıra Cu(III) oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Katalizörün pH 11 ve 5.6'da tekrar kullanılması sonucunda katalizörün alkali şartlarda (örneğin, pH 11) yüksek bir stabilite seviyesi olduğunu göstermiştir. Katalizörün karakterizasyonu, metal liç ve EPR çalışmaları fenolün, katalizör üzerinde PS ve Cu (II) arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Cu(III) ve yüzeyde-adsorbe edilmiş radikaller tarafından büyük oranda tahrip edildiğini göstermiştir (Lei vd., 2015).

Kobalt tetrakarboksil ftalosiyanın ve amino fonksiyonlu mangan oksit oktahedral moleküler elek (CNOMS-2)'den oluşan bir bileşik basit bir şekilde sentezlenmiş ve PMS'nin heterojen olarak katalize edilmesi yoluyla sulu ortamdaki DCF degradasyonu için kullanılmıştır. Deney sonuçları, CNOMS-2/PMS sisteminin pH 5-9 aralığında DCF degradasyonu için oldukça etkili olduğunu fakat daha güçlü bir alkali ortamda katalitik kapasitesinin büyük ölçüde düştüğünü ortaya

koymuştur. CNOMS-2/PMS/DCF sistemi mekanizmasının, PMS'nin aktivasyonu ile $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $^1\text{O}_2$ oluşumunu içerdiği rapor edilmiştir ve $^1\text{O}_2$ 'nin, DCF'yi degrade etmede $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'ten daha önemli olduğu kanıtlanmıştır. CNOMS-2, reaksiyon sürecinde kabul edilebilir bir stabilite göstermiş ve yüksek katalitik özelliğini art arda dört çevrimden sonra bile nispeten korumuştur. Ayrıca farklı pH değerlerinde Mn ve Co iyonu liç konsantrasyonlarının çevresel açısından güvenli seviyede olduğunu ve dolayısıyla CNOMS-2'nin umut verici ve çevre dostu bir katalizör olduğunu göstermiştir (Wu vd., 2019).

Dong vd. (2019) manyetik nanokompozit β -alanindiasetik asit ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 (β -ADA@ Fe_3O_4) hazırlamışlardır ve sülfadiazin (SD) degradasyonu için PMS'nin aktivasyonunda kullanmışlardır. Sonuçlar Fe_3O_4 'e kıyasla β -ADA@ Fe_3O_4 'ün PMS indüksiyonunda daha etkili katalitik aktivite gösterdiğini görmüşlerdir. En yüksek giderim oranı (%54), nötr pH'da $[\text{PMS}]_0$ ve m (β -ADA@ Fe_3O_4)₀ sırasıyla 0.3 mM ve 0.8 g/L olduğunda meydana gelmiştir. Elektron paramanyetik rezonans (EPR) testleri ile sistemdeki yüksek yoğunluklu hidroksil radikalleri ve nispeten düşük yoğunluklu sülfat radikalleri belirlemişlerdir.

Chen vd. (2018) manyetik kobalt ferrit (CoFe_2O_4) kullanarak sülfat radikali oluşturmak için PMS aktivasyonunu incelemişlerdir. Grafen oksit (GO) nanolevhalar üzerine düzgün bir şekilde kaplanmış CoFe_2O_4 nano partikülleri (CoFe_2O_4 -GO) kompozitinin, Oksonun ayrışması yoluyla sülfat radikallerinin üretimi için CoFe_2O_4 'ten çok daha iyi aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. CoFe_2O_4 -GO/Okson sistemi norfloksasin (NOR) degradasyonunda mükemmel verimlilik göstermiştir. CoFe_2O_4 -GO/Okson sistemindeki normalize edilmiş pseudo birinci-dereceden degradasyon hızı sabitinin (k_{obs}), CoFe_2O_4 /Okson sistemi için elde edilenin iki katından fazla olduğu tespit edilmiştir. Degradasyon prosesinin aşırı asidik veya bazik koşullarda önemli ölçüde inhibe olduğu, Cl^- (5-20 mM) anyonunun degradasyon prosesini oldukça olumsuz etkilediği ve humik asitin orta derecede olumsuz etkilere neden olduğu belirlenmiştir. CoFe_2O_4 -GO, CoFe_2O_4 'ten daha düşük metal liçi ve daha iyi tekrar kullanılabilirlik göstermiştir. CoFe_2O_4 /Okson sistemindeki NOR degradasyonunun muhtemelen radikal bir proses olduğu ve CoFe_2O_4 -GO/Okson sistemindeki degradasyon prosesine radikal olmayan bir mekanizmanın hakim olduğu belirtilmiştir.

Kobalt oksitler ve Al_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2 destekli kobalt oksit katalizörler, yakıt olarak üre ve glisin kullanılarak sulu bir yanma yöntemiyle hazırlanmıştır. Sulu çözeltide fenol degradasyonu için Okson aktivasyonunda katalitik performansları incelenmiştir. Desteksiz Co oksidin ve destekli Co oksidin, fenol degradasyonu için Okson aktivasyonunda farklı mekanizmalar sunduğu bulunmuştur. Destekli Co katalizörler, desteklerden Co_3O_4 'ün daha yüksek dağılımı ve Co(II) koordinasyon bölgeleri nedeniyle fenol degradasyonu için Oksonun aktivasyonunda daha yüksek aktivite göstermiştir. Ana oksitleyici radikallerin, rekabetçi radikal reaksiyonlarla $\text{SO}_4^{\bullet-}$ olduğu tespit edilmiştir. Üre veya glisinden sentezlenen Co oksitler benzer aktivite göstermiştir. Ancak

glisin yakıtı ile hazırlanan destekli Co katalizörler, üre ile hazırlananlara göre daha iyi aktivite sergilemiştir. Al_2O_3 -, SiO_2 - ve TiO_2 -destekli Co katalizörler arasında, Co/TiO_2 fenol degradasyonunda Co/SiO_2 ve $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir aktivite göstermiştir. Ancak, katalizörler arasında en iyi stabiliteyi Co/SiO_2 göstermiştir. Toplam organik karbon, 30 ppm fenol için Co/TiO_2 , Co/SiO_2 ve $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ ile sırasıyla %80, %72 ve %45 oranında azaltılabilmektedir. Fenol degradasyonunun sıfıncı-dereceden kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur (Sun vd., 2013).

Yapılan bir araştırmada, biyoçar destekli manyetit partikülleri ($\text{OBC-Fe}_3\text{O}_4$) hazırlanarak TC degradasyonu için PS aktivasyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan $\text{OBC-Fe}_3\text{O}_4$, yüzeydeki bol oksijen içeren grupları ve Fe_3O_4 partikülleri nedeniyle PS aktivasyonu için daha iyi katalitik performans göstermiştir. $\text{OBC-Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ sisteminde TC, katalizörün adsorpsiyon ve sülfat radikali oksidasyonunun sinerjik etkileri ile degrade edilmiş ve giderilmiştir. Optimum şartlar pH 3, 10 mM PS konsantrasyonu ve 0.4 g/L $\text{OBC-Fe}_3\text{O}_4$ dozu olarak belirlenmiştir ve bu optimum şartlarda 2 saat içinde % 92.3 TC giderimi elde edilmiştir. $\text{OBC-Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ sistemindeki TC degradasyon mekanizmasını ortaya koyan elektron spin rezonansı (ESR) ve radikal söndürme çalışmaları, reaksiyonda $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin baskın bir rol oynadığını göstermiştir. Esas olarak çift bağların oksidasyonu, dimetil amino kaybı, dehidrasyon, aromatik halkanın oksidasyonu ve TC'nin karbotomik halkasının parçalanmasından türetilen sekiz transformasyon ürünü belirlenmiştir. Sonuç olarak, $\text{OBC-Fe}_3\text{O}_4$ 'ün atıksuda organik kirleticileri gidermek için PS aktivasyonu için ekonomik ve yüksek verimli bir heterojen katalizör olabileceği önerilmiştir (Pi vd., 2019).

Nano manyetit biyoçar kompoziti ($\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{biyoçar}$) 1,4-dioksanın degradasyonu için persülfatın aktivasyonunda kullanılmıştır. Kesikli ölçekli deneylerin sonuçları, başlangıç nötr pH'sında 400 °C'de pirolizlenmiş çam yaprağı biyoçarı ve nFe_3O_4 arasındaki 1:1 bileşik kütle oranı ile 120 dakikalık reaksiyondan sonra sulu fazdaki 1,4-dioksan degradasyon verimliliğinin %98 olduğunu göstermiştir. Asidik ve nötr şartlarda, baskın serbest radikal $\text{SO}_4^{\bullet-}$ iken, başlangıç pH'sı 9 olduğunda $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\bullet\text{OH}$ baskın olmuştur. XPS analizi Fe(II) ve oksijenli fonksiyonel grupların persülfat aktive ettiğini göstermiştir. Ek olarak, karbon-karbon çift bağların, reaksiyon sırasında persülfatı aktive edebilen keton ve kinona dönüştüğü bildirilmiştir (Ouyang vd., 2017).

Yan vd. (2015) biyoçar (BC) destekli nano ölçekli sıfır değerli demir (nZVI) kompoziti, sulu çözeltilerde trikloretilen (TCE) gideriminde PS için bir aktivatör olarak kullanmışlardır. TCE (0.15 mmol/L) degradasyon verimi; nZVI/BC (4.5 mmol/L, nZVI:BC kütle oranı 1:5) ve PS (4.5 mmol/L) varlığında %99.4 olmuştur ve aynı koşullar altında nZVI -persülfat sisteminde bu oran %56.6 olarak bulunmuştur. Geniş spesifik yüzey alanının ve oksijen içeren BC fonksiyonel gruplarının nZVI/BC sisteminde $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oluşumunu arttırdığı ve TCE degradasyonunu hızlandırdığı bildirilmiştir.

İndirgenmiş bir grafen oksit (rGO) destekli manyetit nanopartikül (nFe_3O_4) kompozit ($\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$) sentezlenmiş ve ilk kez trikloretilen (TCE) degradasyonu için $\text{SO}_4^{\bullet-}$ üretmek için

etkili bir PS aktivatörü olarak kullanılmıştır. TCE'nin (0.15 mmol/L) degradasyon verimliliği, 1:4 optimum kütleli oranı ve 3 mmol/L PS konsantrasyonu ile 6.94 g/L nFe₃O₄/rGO varlığında 5 dakika içinde %98.6 olarak tespit edilmiştir (Yan vd., 2016).

Zhong vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada da bir azot ve bakır yüklenmiş biyoçar (N-Cu/biyoçar) materyali TC degradasyonu için PS aktivasyonunda kullanılmıştır. Sonuçlar, N-Cu/biyoçar'ın katalitik reaksiyon için yeterli aktif alanlar sağlayan 352.43 m²/g'lik büyük spesifik bir yüzey alanına ve bol fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermiştir. Sistemdeki ana serbest radikalin •OH olduğu, diğer bir olası mekanizmanın, katalizörün yüzeyinde TC ile PS arasındaki elektron transferinin radikal olmayan yolla olduğu ve bu elektron transferinin de TC degradasyonuna neden olabileceği tespit edilmiştir. TC'nin tamamı 120 dakika içinde 200 mg/L katalizör dozu, 0.5 mM PS dozu ve pH 7'de giderilmiştir. Klorür ve bikarbonat iyonlarının, TC'nin degradasyonu üzerinde çok az etkili olduğu bulunmuştur (Zhong vd., 2020).

Granüler aktif karbon destekli kobalt katalizör (Co-GAC) hazırlanarak UV ışığı altında PS aktivasyonu için heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. PS konsantrasyonu, katalizör ilavesi, reaksiyon sıcaklığı ve başlangıç pH'sı gibi bazı önemli reaksiyon parametrelerinin nötr pH'da Acid Orange 7'nin (AO7) degradasyonundaki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, Co-GAC/PS prosesiyle renk giderim verimliliğinin UV ışması varlığında arttığını göstermiştir. Renk giderim verimi; PS konsantrasyonunun, katalizör ilavesinin ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmış ancak başlangıç pH'ının artmasıyla azalmıştır. Başlangıçtaki pH değeri 7, PS konsantrasyonu 1 g/L ve katalizör dozu 0.8 g/L olduğunda renk giderim verimi %96.2 ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi % 38.5 olarak bulunmuştur (Cai vd., 2015a).

Bimetalik Fe-Co/GAC, peroksidisülfatın ultrasesle artırılmış heterojen aktivasyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Başlangıç pH'sı, PS konsantrasyonu, katalizör ilavesi ve karıştırma hızının Acid Orange 7'nin (AO7) giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, PS konsantrasyonunun 0.3'ten 0.5 g/L'ye bir artışıyla ve katalizör miktarının ise 0.5'ten 0.8 g/L'ye bir artışıyla renk giderim veriminin arttığını göstermiştir. Ancak, PS konsantrasyonunda ve katalizör ilavesinde daha fazla artış, renk giderim verimliliğinde açıklanamayan artışa neden olacağı bildirilmiştir. 300-900 dev/dk aralığındaki karıştırma hızı AO7 renk giderimi üzerinde çok az etkiye neden olmuştur. Katalizör stabilitesi, art arda dört çevrim için renk giderim verimi ölçülerek değerlendirilmiştir (Cai vd., 2014).

Bir çalışmada da biyoçar (BC) üzerine desteklenen nano ölçekli sıfır-değerli demir (nZVI) nanokompozit (nZVI/BC) nonilfenolün (NP) degradasyonunda sülfat radikalleri üretmek için etkili bir PS aktivatörü olarak kullanılmıştır. NP'nin (20 mg/L) degradasyon veriminin 0.4 g/L nZVI/BC₃ başlangıç dozu ve 5 mM PS konsantrasyonları kullanılarak 120 dakika içinde %96.2 olduğu belirlenmiştir. nZVI/BC nanokompozitin geniş spesifik yüzey alanına sahip olmasının ve BC yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplarının varlığının SO₄^{•-} radikallerinin oluşumunu

arttırdığı dolayısıyla da NP degradasyonunu da arttırdığı açıklanmıştır (Hussain vd., 2017). Sülfat radikali-bazlı heterojen katalitik sistemlerde Co- ve Fe-esaslı katalizörlerle farmasötik giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Sülfat radikali bazlı heterojen katalitik sistemlerde Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler kullanılarak farmasötik grubu moleküllerin giderilmesiyle ilgili literatürdeki yapılmış bazı çalışmalar

Katalizör	Uygulanan Molekül	Optimize Edilen Şartlar	Verim	Referans
CoFe₂O₄ manyetik nanopartiküller	Diklofenak (DCF)	[DCF] ₀ : 33.77 µM; [PMS] ₀ : 1 mM; [katalizör] ₀ : 0.213 mM; pH: 5; sıcaklık: 25°C; süre: 15 dk	%100	<i>Deng vd., 2013</i>
Nano Fe⁰/MC (MC: mezo-gözenekli karbon)	Tetrasiklin Hidroklorür (TC)	[TC] ₀ : 100 mg/L; [PS] ₀ : 0.24 g; [nano Fe ⁰ /MC] ₀ : 0.2 g/L; pH: 4-5; 25 °C; süre: 30 dk	%97.7	<i>Jiang vd., 2018</i>
Manyetik nano-ölçekli partiküller Fe₃O₄	Asetaminofen (Parasetamol) (APAP)	[APAP] ₀ : 10 mg/L; [PMS] ₀ : 0.2 mM; [katalizör] ₀ : 0.8 g/L; pH: 4.3 (doğal); T ₀ : 25±1 °C; süre:120 dk	%75	<i>Tan vd., 2014</i>
Nano-ölçekli manyetik CoFe₂O₄	Asetaminofen (APAP)	[APAP] ₀ : 10 mg/L; [PMS] ₀ : 0.2 mM; [katalizör] ₀ : 0.2 g/L; pH ₀ : 4.3 (doğal); T ₀ : 25±1 °C; süre: 60 dk	%90.5	<i>Tan vd., 2017</i>
Nano-ölçekli manyetik MnFe₂O₄	Asetaminofen (APAP)	[APAP] ₀ : 10 mg/L; [PMS] ₀ : 0.2 mM; [katalizör] ₀ : 0.2 g/L; pH ₀ : 4.3 (doğal); T ₀ : 25±1 °C; süre: 60 dk	%100	<i>Tan vd., 2017</i>
İndirgenmiş grafen oksit–elementel gümüş/manyetit Nanohibritler (rGO-Ag⁰/Fe₃O₄ nanohibritler)	Asetaminofen (APAP)	[rGO-Ag ⁰ /Fe ₃ O ₄] ₀ : 0.1 g/L; [APAP] ₀ : 10 µM; [PS] ₀ : 1 mM; pH: 4 ve 7; 25 °C; süre: 60 dk	>%90	<i>Park vd., 2018</i>
	İbuprofen	[rGO-Ag ⁰ /Fe ₃ O ₄] ₀ : 0.1 g/L; [İbuprofen] ₀ : 10 µM; [PS] ₀ : 1 mM; pH: 4; 25 °C; süre: 60 dk	>%90	<i>Park vd., 2018</i>
	Naproksen	(rGO-Ag ⁰ /Fe ₃ O ₄] ₀ : 0.1 g/L; [Naproksen] ₀ : 10 µM; [PS] ₀ : 1 mM; pH: 4; 25 °C; süre: 60 dk	%50–90	<i>Park vd., 2018</i>
Pirit (FeS₂)	Asetaminofen (APAP)	[APAP] ₀ : 50 mg/L, [PS] ₀ : 5 mM, [Pirit] ₀ : 2 g/L; pH:4; 25 °C; süre: 180 dk	%100	<i>Peng vd., 2018</i>
Kobalt tetrakarboksil ftalosiyenin-manganez oktahedral moleküler elek (CNOMS-2)	Diklofenak (DCF)	[DCF] ₀ : 0.01 g/L; [katalizör] ₀ : 0.1 g/L, [PMS] ₀ : 0.2 g/L, pH: 5-9; 25 °C; süre: 20 dk	%98.3	<i>Wu vd., 2019</i>
Sıfır değerlikli demir (ZVI, Fe⁰)	Klortetrasiklin (CTC)	[CTC] ₀ : 1 µM (0.479 mg/L); PS/ZVI: 1/2 (500 mM/1000 mM); pH: 3-4; 20±2 °C; süre: 120 dk	%94	<i>Pulicharla vd., 2018</i>
Goetit (α-FeO(OH))	Ceftriakson (CTA)	[CTA] ₀ : 50 µM; [PS] ₀ : 500 µM; [α-FeO(OH)] ₀ : 1 g/L; pH: 3 ve doğal pH; süre: 120 dk	%97	<i>Kaur vd., 2019</i>

Tablo 3.1. Sülfat radikali bazlı heterojen katalitik sistemlerde Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler kullanılarak farmasötik grubu moleküllerin giderilmesiyle ilgili literatürdeki yapılmış bazı çalışmalar (Devamı)

Katalizör	Uygulanan Molekül	Optimize Edilen Şartlar	Verim	Referans
Manyetit (Fe₃O₄)	Ceftriakson (CTA)	[CTA] ₀ : 50 µM; [PS] ₀ : 500 µM; [Fe ₃ O ₄] ₀ : 0.2 g/L; pH: 3; süre: 90 dk	%54	<i>Kaur vd., 2019</i>
Manyetik nanokompozit β-alanindiasetik asitle modifiye edilmiş Fe₃O₄ (β-ADA@Fe₃O₄)	Sulfadiazin (SD)	[SD] ₀ : 10 mg/L; [PMS] ₀ : 0.3 mM; [β-ADA@Fe ₃ O ₄] ₀ : 0.8 g/L; nötral pH; 20 °C; süre: 90 dk	%54	<i>Dong vd., 2019</i>
Co₃O₄-CeO₂ oksitler karışımı	Diklofenak (DCF)	[DCF] ₀ : 20 mg/L; [katalizör]: 0.1 g/L; [PS]: 0.1 g/L; pH: 5; süre: 15 dk	%90	<i>Xian vd., 2019</i>
Ferröz hidroksit kolloid	Sulfamonometoksin (SMM)	[SMM] ₀ : 0.06 mM; [PS]: 1.2 mM; [Ferröz hidroksit kolloid]: 1.2 mM; pH: 6; süre: 15 dk	%100	<i>Yan vd., 2013</i>
Demir oksit manyetik nanopartiküller (Fe₃O₄ MNP)	Sulfamonometoksin (SMM)	[SMM] ₀ : 0.06 mM; [PS]: 1.2 mM; [Fe ₃ O ₄ MNP]: 2.4 mM; pH: 6.4; süre: 15 dk	%100	<i>Yan vd., 2011</i>
CuFe₂O₄	İpromid	[İpromid]: 1 µM; [PMS]: 20 µM; [CuFe ₂ O ₄]: 100 mg/L; pH: 6, 20 °C; süre: 30 dk	%80	<i>Zhang vd., 2013b</i>
Co₃O₄	Amoksisilin (AMX)	[AMX]: 0.12 mM; [PMS]: 10 mM; [Co ₃ O ₄]: 0.06 g; pH: 6, 60 °C; süre: 45 dk	>%91.01	<i>Guo vd., 2013</i>
Co-MCM41	Kafein (CAF)	[CAF]: 0.05 mM; [PMS]: 0.2 mM; [Co-MCM41]: 200 mg/L, pH: 7.10; süre: 15 dk	%100	<i>Qi vd., 2013</i>
(Co + Ce)-OMS-2	Diklofenak (DCF)	[DCF] ₀ : 0.01 g/L; [PMS]: 0.2 g/L; [katalizör]: 0.1 g/L; pH: 5.4 ± 0.2; 25 °C; süre: 17.5 dk	%88.4	<i>Wu vd., 2018</i>
Manyetik kobalt ferrit-Grafen Oksit (CoFe₂O₄-GO)	Norfloksasin (NOR)	[NOR]: 15 µM; [PMS]: 0.5 mM; [CoFe ₂ O ₄ -GO]: 0.3 g/L; pH: 7; 25 °C; süre: 20 dk	%100	<i>Chen vd., 2018</i>
CoMg/SBA-15	Rhodamine B (Rh B)	[Rh B]: 5 mg/L; PMS:RhB=10:1; [CoMg/SBA-15]: 0.10 g/L; pH: doğal; 25 °C; süre: 5 dk	%100	<i>Hu vd., 2013</i>
Co/Al₂O₃-EPM	Sulfametoksazol (SMX)	[SMX]: 10 mg/L; [PMS]: 0.2 mM; [Co/Al ₂ O ₃ -EPM]: 0.8 g/L; pH: 6.3; Karıştırma hızı: 300 rpm; süre: 10 dk	%98.5	<i>Lai vd., 2018</i>
Biyoçar (BC) destekli nanoölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) kompozit [nZVI/BC]	Trikloroetilen (TCE)	[TCE]: 0.15 mM; [PS]: 4.5 mM; [nZVI/BC]: 4.5mM; pH: 6.2; 25 °C; süre: 5 dk	%99.4	<i>Yan vd., 2015</i>

Tablo 3.1. Sülfat radikali bazlı heterojen katalitik sistemlerde Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler kullanılarak farmasötik grubu moleküllerin giderilmesiyle ilgili literatürdeki yapılmış bazı çalışmalar (Devamı)

Katalizör	Uygulanan Molekül	Optimize Edilen Şartlar	Verim	Referans
GAC/Co	Acid Orange 7 (AO7)	[AO7]: 57 µM; [PMS] ₀ /[AO7] ₀ : 5/1; [GAC/Co]: 0.3 g/L; pH: 7; 25 °C; süre: 30 dk	%100	Huang vd., 2017
CoOx-dolgu düzgün mezogözenekli karbon (Co-OMC)	Fenol	[Fenol]: 20 mg/L ; [PMS]:1 mM; [Co-OMC]: 0.1 g/L ; pH:6; 25 °C; süre: 60 dk	% 100	Wang vd., 2017b
Monodisperse Co ₃ O ₄ /AC	Toluen (VOC)	[Toluen]: 30 ppm; [PMS]:6 mM; [Co ₃ O ₄ /AC]: 0.5 g/L; süre: 120 dk	~%90	Xie vd., 2018
Magnetic γ-Fe ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄ nanocompozit	Rhodamine B (Rh B)	[Rh B]: 10 mg/L; [PS]: 50 mg/L; [Katalizör]: 50 mg/L ; pH: 4.5; 25 °C; süre: 150 dk	%97.5	Ma vd., 2019
Ultras/ ZnO-GAC	Acid Orange 7 (AO7)	[AO7]: 50 mg/L; [PS]: 0.5 g/L; [ZnO-GAC]: 0.5 g/L; pH: 3; 30±2 °C; süre: 60 dk	%91.2	Liu vd., 2018d
Manyetik CoFe ₂ O ₄ -indirgenmiş grafen oksit (rGO) hibrit	Fenol	[Fenol]: 20 mg/L ; [PMS]: 2 g/L; [Katalizör]: 66.67 mg/L; 25 °C; süre: 30 dk	%100	Yao vd., 2012a
Co ₃ O ₄ -Grafen (rGO)	Fenol	[Fenol]: 20 mg/L ; [PMS]: 2 g/L; [Katalizör]: 66.67 mg/L; 25 °C; süre: 20 dk	%100	Yao vd., 2012b
Nikel partiküllü N-dolgu karbon nanofiber kumaş (Ni@N-CC)	Orange II	[Orange II]: 10 mg/L; [PS]: 0.74 mM; [Ni@N-CC]: 1 g/L; pH: doğal; 25 °C; süre: 30 dk	%100	Yao vd., 2018
Grafen oksit ve kobalt oksit nanokompozit (Co ₃ O ₄ /GO)	Orange II	[Orange II]: 0.2 mM; [PMS]: 1 mM; [Co ₃ O ₄ /GO]: 0.1 g/L; pH: 7; 25 °C; süre: 6 dk	%100	Shi vd., 2012a
Grafen oksit destekli kobalt oksit (Co ₃ O ₄ /GO)	Orange II	[Orange II]: 0.2 mM; [PMS]: 2 mM; [Co ₃ O ₄ /GO]: 0.1 g/L; pH: 7; 25 °C; süre: 6 dk	%100	Shi vd., 2012b
Mezogözenekli Co ₃ O ₄ /MnO ₂ nanopartiküller	Fenol	[Fenol]: 25 mg/L ; [PMS]: 0.5 g/L; [Katalizör]: 0.1 g/L; 30 °C; süre: 20 dk	%100	Liang vd., 2012
Nikel nanopartiküller ile kapsüllenmiş azot-katkılı bambu-benzeri karbon nanotüpler (Ni@NCNT)	Sulfakloropridazin (SCP)	[SCP]: 20 mg/L ; [PS]: 2 g/L; [Ni@NCNT]: 0.2 g/L; pH: 7; 25 °C; süre: 60 dk	%100	Kang vd., 2018
Bakır ferrit dekore edilmiş multi-duvarlı karbon nanotüpler, manyetik nanopartiküller (CuFe ₂ O ₄ /MWCNT MNP)	Dietil ftalat (DEP)	[DEP]: 5 mg/L ; [DEP:PS]: 1:100 g/L; [Ni@NCNT]: 100 mg/L; pH: 7.0±0.2; 25.0±0.2 °C; süre: 30 dk	%100	Zhang vd., 2016

Tablo 3.1. Sülfat radikali bazlı heterojen katalitik sistemlerde Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler kullanılarak farmasötik grubu moleküllerin giderilmesiyle ilgili literatürdeki yapılmış bazı çalışmalar (Devamı)

Katalizör	Uygulanan Molekül	Optimize Edilen Şartlar	Verim	Referans
Bimetalik Fe-Co/GAC + Ultrases	Acid Orange 7 (AO7)	[AO7]: 50 mg/L; [PS]: 0.5 g/L; [Fe-Co/GAC]: 0.8 g/L; P ₀ : 60 W; pH:doğal; 22±2 °C; süre: 60 dk	%98.3	<i>Cai vd., 2014</i>
Bimetalik Fe-Co/GAC + Ultrases	Orange II	[Orange II]: 0.30 mM; [PMS]: 3.2 mM; [Fe-Co/GAC]: 1 g/L; P ₀ : 104.8 W/L; pH: doğal; 22±2 °C; süre: 120 dk	%95.5	<i>Cai vd., 2015b</i>
Nano manyetit biyoçar kompozit (nFe₃O₄/biyoçar)	1,4-dioxane	[1,4-dioxane]: 20 µM; [PS]: 8 mM; nFe ₃ O ₄ /biochar = 1:1 (ağırlıkça); pH: 7; 25 °C; süre: 120 dk	%98	<i>Ouyang vd., 2017</i>
Aktif karbon destekli kobalt (Co/AC)	Fenol	[Fenol]: 25 ppm; [PMS]: 2 g/L; [Co/AC]: 0.2 g/L; 25 °C; süre: 60 dk	%100	<i>Shukla vd., 2010a</i>
Mezogözenekli silika SBA-15 destekli kobalt (Co/SBA-15)	Fenol	[Fenol]: 30 ppm; [PMS]: 2 g/L; [Co/SBA-15]: 0.2 g/L; 25 °C; süre: 180 dk	%100	<i>Shukla vd., 2011</i>

4. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, yapılacak deneylerde kullanılacak katalizörlerin hammaddesinin temini ve hazırlanması, kullanılacak kimyasalların temini ve özellikleri, aktif karbon destekli katalizörlerin hazırlanma yöntemleri, oksidasyon prosesinin sistematiği, katı örneklerdeki analizler ve sulu çözeltilerdeki analizler detaylı bir şekilde verilmiştir.

4.1. Materyal

Tezde kullanılan katalizör hammaddesi temini ve hazırlanması ile deneylerde kullanılan kimyasalların temini ve özellikleri hakkında bilgiler aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1. Katalizör Destek Malzemesi Eldesinde Kullanılan Kayısı ve Şeftali Çekirdeği ile Badem Kabuğunun Temini ve Hazırlanması

Yapılan çalışmada; badem kabuğu, kayısı ve şeftali çekirdeğinden hazırlanan üçlü biyokütle karışımı katalizör destek malzemesi olarak kullanılacak olan aktif karbon üretiminde ham madde olarak kullanılmıştır. Söz konusu ürünler işlenmiş olduğu tarımsal işletmelerde yan ürün olarak açığa çıktığından buralardan satın alınarak temin edilmiştir. Ürünler temin edildikten sonra üzerindeki toz, kir gibi safsızlıklardan temizlenmek amacıyla önce musluk suyuyla daha sonra ise demineralize suyla yıkanmış ve oda sıcaklığında üç gün, 80 °C’de ise 24 saat kurutulmuştur. Kuru örnekler bıçaklı bir öğütücüde öğütülmüş ve elenerek -30+50 mesh (30-60 µm) fraksiyonu deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Sınıflandırılmış olan kuru örnekler ağırlıkça 1/1/1 oranlarında karıştırılarak homojenize edilmiş ve kullanılmak üzere ağzı kapaklı kavanozlarda saklanmıştır.

4.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma; metal esaslı katalizörlerin hazırlanması ve farmasötik grubu bazı organik kirleticilerin kimyasal oksidasyonu olmak üzere farklı iki deneysel aşamadan oluşmaktadır. Metal esaslı katalizörler, ilgili hammaddenin dolgulanacak metalin tuzu ile kimyasal aktivasyonu ve takiben pirolizi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla kimyasal aktivatör olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 1.03965) ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 439355) tuzları, piroliz deneylerinde inert ortam oluşturmak üzere de saf CO_2 gazı kullanılmıştır.

Çözeltilerin pH’larının ayarlanmasında HCl (Merck, 10.0317) ve NaOH (Merck, 10.6462), Boehm titrasyonlarında HCl, NaOH, fenolftalein indikatörü ve NaHCO_3 (Carlo Erba, 478537), Na_2CO_3 (Merck, 10.6392), ileri oksidasyon çalışmalarında $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Carlo Erba, 482367), radikallerin söndürülmesinde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Isolab, 920.026.2500) ve tert bütül alkol (Carlo Erba,

414343), yabancı iyon varlığının etkisinin incelendiği deneylerde klorür için KCl (PRS, 141494), nitrat için KNO₃ (Merck, 1.05063.0500), sülfat için K₂SO₄ (Merck, 1.05153) ve fosfat için KH₂PO₄ (Merck, 1.04873.1000) ve numuneler alındığı anda reaksiyonun durdurulması için NaNO₂ (Merck, 1.06544.1000) kimyasalları kullanılmıştır. Ayrıca, mobil fazların hazırlanmasında amonyum dihidrojen fosfat (NH₄H₂PO₄, Merck, 1.01126.0500), asetonitril (Merck, 1.0030.2500), metanol (Merck, 1.06007.2500), ortofosforik asit (Carlo Erba, 304062) ve formik asit (Merck, 1.00263.2500) kimyasalları kullanılmıştır. Kimyasal oksidasyonu incelenen farmasötik grubu organik bileşikler ve parçalanma ürünleri ise Tablo 4.1’te verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan farmasötikler ve parçalanma ürünleri

	Bileşik	Marka	Katalog No
Ana molekül	Diclofenac (analjezik)	Alfa Aesar	J62609
Parçalanma ürünü	1-(2,6-dichlorophenyl)-1,3-dihydro-2H-indol-2-one	abcr GmbH	AB336397
	1,3-dihydro-2H-indol-2-one	abcr GmbH	AB124971
Ana molekül	Fenoprofen	TCI	F0372
Parçalanma ürünü	Fenoprofen glucuronide	-	-
	4'-hydroxyfenoprofen glucuronide	-	-
Ana molekül	Acetylsalicylic acid (analjezik)	Alfa Aesar	A12488
Parçalanma ürünü	R = H: 4-hydroxybenzoic acid	Acros Organics	AC120991000
	Salicylic acid	Fisher Chemical	S/0280/50
Ana molekül	Acetaminophen (analjezik)	Acros Organics	AC102332500
Parçalanma ürünü	X = O, R ₂ = OH, R ₄ = H: 1-(2-hydroxyphenyl) ethanone	Acros Organics	AC120931000
	R = NH ₂ : 4-aminophenol	Alfa Aesar	A13581
Ana molekül	Erythromycin (antibiyotik)	abcr GmbH	AB251852
Parçalanma ürünü	R ₁ = R ₂ = H: N-demethylerythromycin A	-	-
	Erythromycin A enol ether	Sigma-Aldrich	05238
Ana molekül	Rifampicin (antibiyotik)	Chem-Impex Int'l. Inc	00260

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan farmasötikler ve parçalanma ürünleri (Devamı)

	Bileşik	Marka	Katalog No
Parçalanma ürünü	Rifampicin quinone	-	-
	Rifampicin N-oxide	-	-
Ana molekül	Tetracycline (antibiyotik)	Sigma-Aldrich	87128
Parçalanma ürünü	R1 = NH ₂ , R2 = H, R3 = N(CH ₃) ₂ : (4R,4aS,5aS,6S,12aS)-4-(dimethylamino)- 3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11- dioxo-1,4,4a,5,5a,6,11,12a- octahydrotetracene-2-carboxamide (4- epitetracycline)	AvaChem	1987
	R1 = H, R2 = N(CH ₃) ₂ : (4R,4aS,12aS)-4- (dimethylamino)-3,10,11,12a-tetrahydroxy- 6-methyl-1,12-dioxo-1,4,4a,5,12,12a- hexahydrotetracene-2-carboxamide (4- epianhydrotetracycline)	Acros Organics	AC233111000
Ana molekül	Amoxicillin (antibiyotik)	Alfa Aesar	J61290
Parçalanma ürünü	(2S,5R,6R)-6-amino-3,3-dimethyl-7-oxo-4- thia-1-azabicyclo[3.2.0] heptane-2- carboxylic acid (6-aminopenicillanic acid)	Acros Organics	AC1042250100
	(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphenyl) acetic acid	J&K Scientific	295174
Ana molekül	Ciprofloxacin (antibiyotik)	Acros Organics	AC449620250
Parçalanma ürünü	R = Cl: 7-chloro-1-cyclopropyl-6-fluoro-4- oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid (fluoroquinolonic acid)	J&K Scientific	114776
	R = H, R' = F: 1-cyclopropyl-6-fluoro-7- (piperazin-1-yl)quinolin-4(1H)-one (decarboxylated compound)	-	-

4.2. Metot

Deneylerde kullanılan aktif karbon destekli katalizörlerin hazırlanması ve hazırlanan katalizörlerle gerçekleştirilecek olan oksidasyon prosesinin sistematığı detaylı bir şekilde bu alt bölümlerde verilmiştir.

4.2.1. Aktif Karbon Destekli Katalizörlerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan aktif karbon destekli katalizörler ayrıntısı aşağıda verilen iki farklı yöntemle hazırlanmıştır;

1. İmpregnasyon-Piroliz Yöntemi: Aktif karbon uygun özellikteki hammaddelerin farklı fiziksel, kimyasal veya her ikisini içeren kombine aktivasyon proseslerinde işlenmesiyle elde

edilmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemlerinde çok değişik kimyasal aktivatörler kullanılmasına rağmen, İOP’lerde aktif karbon destekli demir ve kobalt içerikli katalizör eldesinde demir ve kobalt tuzları bu güne kadar kullanılmamıştır. Bu nedenle çalışmada aktivasyon amacıyla $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 tuzu kullanılmıştır ve manyetik özelliklere sahip demir ve kobalt içeren aktif karbonlar hazırlanmıştır. Bu amaçla; -30+50 mesh fraksiyonuna sahip üçlü karışım, ağırlıkça farklı $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /üçlü karışım (5/40-80/40) ve CoCl_2 /üçlü karışım oranlarını (2.5/40-20/40) sağlayacak şekilde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 çözeltisi ile 24 saat süreyle 25 °C’de aktive edilmiştir. 24 saatlik süre sonunda karışımlar 105 °C’deki etüvde 24 saat kurutulmuş ve kurumuş örnekler Şekil 4.1’de verilen paslanmaz çelikten yapılmış sızdırmaz bir reaktöre doldurulmuş ve reaktör bir kül fırını içerisine yerleştirilmiştir. Piroliz öncesi reaktör içerisindeki havayı atmak ve bu sayede yanmayı önleyecek inert ortamı oluşturmak için, akış hızı 2.5 L/dk olacak şekilde sistemden 10 dk saf CO_2 geçirilmiştir. Bu süre sonunda kül fırını çalıştırılmış ve fırın sıcaklığı çalışma sıcaklığına (700 °C) ayarlanarak aynı CO_2 akış hızında 60 dk süreyle karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda fırın kapatılarak inert gaz akışı altında reaktör soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 4.1. Piroliz deneylerinin yapıldığı reaktör ve fırın

2. Kimyasal Çöktürme Yöntemi: Bu yöntemde aktif karbon destekli demir ve kobalt içeren katalizörler badem, kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu karışımlarından ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilmiş olan yaklaşık 1982 m²/g yüzey alanı ve 1 cm³/g toplam gözenek hacmine sahip aktif karbon örnekleri yüzeyine Fe(II) ve Co(II)’nin kimyasal olarak çöktürülmesiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla;

- i. 50'şer g aktif karbon örneği alınarak iki ayrı 500 ml saf su içerisine süspanse edilmiştir,
- ii. Birinci yöntemde kimyasal aktivasyon için optimize edilen miktarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 alınarak her biri ayrı ayrı yaklaşık 1000 ml saf suda çözünerek Fe(II) ve Co(II) çözeltileri hazırlanmıştır,
- iii. Her bir çözelti, hazırlanan aktif karbon süspansiyonu içerisine karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiştir ve karışım oda sıcaklığında 30 dk karıştırılarak iyi bir temas sağlanmıştır,
- iv. 10 M NaOH çözeltisi karışım pH'sı 10-11 arasında oluncaya kadar damla damla ilave edilmiş ve pH sabitlendikten sonra karışım oda sıcaklığında 60 dk daha karıştırılmıştır ve sonra oda sıcaklığında 24 saat süreyle yaşlandırılmıştır,
- v. 24 saatlik sürenin sonunda karışım süzölmüş, önce saf suyla nötral pH'ya kadar yıkandıktan sonra etanolle yıkanıp, 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

Bu işlemlerle en büyük yüzey alanına sahip Fe(II) ve Co(II) içeren aktif karbon destekli materyallerin elde edildiği yöntem ve şartlar ortaya koyulmaya çalışılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip demir ve kobalt esaslı örnekler karakterize edilmiş ve İOP deneylerinde aktif karbon destekli heterojen katalizör olarak kullanılmıştır.

4.2.2. Farmasötik Grubu Organik Bileşiklerin Heterojen Katalitik Oksidasyonu

Deneylerde; farmasötik grubu ürünlerden seçilen organik maddelerin (Tablo 2.4) sulu ortamlardaki katalitik oksidasyon şartları, parçalanma ürünleri ve mekanizması belirlenmiştir. Bu amaçla, ilgili organik maddelerin sülfat radikali esaslı İOP'de oksidasyonu üzerine katalizör dozu ve türü, temas süresi, sıcaklık, pH, oksidan dozu ve klorür, nitrat, sülfat, fosfat iyonlarının varlığı gibi parametrelerin etkileri kesikli sistemde incelenmiştir. Deneyler termostatlı su banyosu içerisine yerleştirilmiş, dıştan ışık alımına karşı izole edilmiş 250 ml'lik erlenler içerisinde çalkalanarak yapılmıştır. Bu amaçla her bir molekül için ayrı ayrı olmak üzere altı adet kesikli reaktör kurulmuş ve bu reaktörler aşağıda verilen sistematikte çalıştırılmıştır;

- **Reaktör-1:** Sadece incelenen ana molekülü içeren bir reaktör olup çalışma sıcaklığı ve süresince işletilerek molekülün çalışma sıcaklığındaki stabilitesi takip edilmiştir. Bu amaçla; pH değişimi, TOK ve ana molekül analizleri yapılmıştır.
- **Reaktör-2:** Sadece incelenen ana molekülü içeren ve çalışma pH'sı, çalışma sıcaklığı ve süresince işletilerek molekülün çalışma sıcaklığı ve pH'sındaki stabilitesi izlenmiştir. Bu amaçla; pH değişimi, TOK ve ana molekül analizleri yapılmıştır.
- **Reaktör-3:** Çalışma pH'sında ana molekül ve persülfatı içeren çözeltinin yer aldığı reaktördür. Reaktör çalışma sıcaklığında belirlenen süre işletilerek katalitik etkinin olmadığı ortamda ana molekülün oksidasyon mertebesi ortaya koyulmuştur. Yine

benzer şekilde pH değişimi, TOK ve ana molekül analizleri yapılmıştır.

- **Reaktör-4:** Aktif karbon destekli katalizörden ortama geçen Me(II) ve TOK değerlerini tespit etmek amacıyla kurulmuştur. Bu amaçla; çalışma pH'sına sahip bir sulu çözelti ve uygulanan dozda katalizörü içerecek şekilde hazırlanıp çalışma sıcaklığında çalıştırılarak ortamda TOK, pH ve Me(II) analizleri yapılmıştır.
- **Reaktör-5:** Çalışma pH'sında ana molekül çözeltisi ile katalizör içeren reaktörü oluşturmaktadır. Reaktör çalışma sıcaklığı ve süresince çalıştırılarak ve yükseltgen persülfatın olmadığı ortamda ana molekülün sadece katalizör varlığındaki değişimi; yapılan pH ölçümü, TOK, çözeltide Me(II) ve ana molekül analizi ile ortaya koyulmuştur.
- **Reaktör-6:** Çalışma pH'sında ana molekül, oksitleyici persülfatı ve aktif karbon destekli katalizörü içeren çözeltinin yer aldığı ana reaktördür. Reaktör çalışma sıcaklığında belirlenen süre işletilerek katalitik ortamda ana molekülün oksidasyon mertebesi ortaya koyulmuştur. Bu amaçla; pH değişimi, TOK, ana molekül, persülfat ve çözeltiye geçen Me(II) konsantrasyonu incelenmiştir.

Çalışmada farmasötik bileşiklerin oksidasyonundan sorumlu radikali belirlemek için, tert-bütillalkol (TBA) ve etanol (EtOH) moleküler radikal söndürücüler kullanılmıştır. EtOH; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin her ikisini söndürmek için kullanılırken, TBA sadece $\cdot\text{OH}$ radikalini söndürmek için kullanılmaktadır. Çalışmada her bir molekül için belirlenen optimum şartlar sabit tutularak, ortama ayrı ayrı 100 mM TBA ve 100 mM EtOH eklenmiş ve ilgili radikaller bastırılarak radikallerin moleküllerin oksidasyonu üzerine olası etkileri ortaya koyulmuştur. Hiçbir radikal söndürücünün ilave edilmediği kontrol numunesine karşı TBA ve EtOH numuneleri kıyaslanarak hangi radikalin oksidasyonda daha baskın rol oynadığına karar verilmiştir.

En yüksek giderim veriminin elde edildiği moleküller için optimize edilen şartlarda (en uygun pH, sıcaklık, süre, katalizör tür ve dozu ve oksidan dozu) hazırlanan katalizörlerin ardışık kullanımla aktivitesini kaybettiği şartlar ortaya koyulmuştur. Bu amaçla, her bir katalizör için en yüksek oksidasyon etkinliğinin gözlenmiş olduğu moleküller alınarak, sadece 6 nolu reaktör kurulmuş her seferinde aynı katalizör kullanılarak ortama yeni çözeltiler ilave edilmiş ve optimum şartlarda deneyler tekrarlanmıştır. Katalizör etkinliğinin %50'nin altına düştüğü yani aktivitesini kaybettiği çevrim sayısı belirlenmiştir.

Yabancı iyon varlığının moleküllerin oksidasyonu üzerine etkisini ortaya koymak amacıyla, KCl, KNO_3 , K_2SO_4 ve KH_2PO_4 tuzlarından sırasıyla 10 mM klorür, nitrat, sülfat, fosfat iyonlarını verecek miktarlarda alınmış ve optimize edilen şartlardaki ortamlara eklenerek sadece 6 nolu reaktör kurulmuş ve molekülün bu iyonların varlığındaki oksidasyonları incelenmiştir.

4.3. Analiz ve Ölçümler

Tez kapsamında yapılan analiz ve ölçümlere ait detaylı bilgiler aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.3.1. Katı Örneklerde Yapılan Analizler

Çalışmada destek malzemesi üretiminde kullanılan badem kabuğu, kayısı ve şeftali çekirdeği ve bunlardan hazırlanan üçlü karışım; proximate analiz, SEM (JEOL/JSM-6510 LV) ve termogravimetrik (Perkin Elmer Pyris TG) analizlerle karakterize edilmiştir. Benzer şekilde hazırlanan aktif karbon destekli katalizörler BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, por çapı, Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel gruplar, kül tayini, elemental analizi, SEM ile morfolojik yapısı, XRD ile mineralojik analizi ve Quantum Design VSM ile 25 °C'deki spesifik manyetik doygunluğu karakterize edilmiştir. Bu işlemler ve uygulamaları aşağıda verilmiştir.

Örneklerin termal davranışını belirlemek amacıyla hammadde karışımı Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Pyris TG marka TG analizöründe termal analize tabi tutulmuştur.

Üçlü hammadde karışımından elde edilen örneklerin ve ham üçlü karışımın kül içeriğini belirlemek için tüm örnekler 105 °C'lik bir etüvde kurutulmuş, porselen krozelerin darası alınarak sabit tartıma getirilmiştir. Örneklerin yaklaşık 10 gramı, sabit tartıma getirilmiş krozelere konularak sıcaklığı 600 °C'ye ayarlanmış ve kül fırını içerisinde 60 dk süre ile yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin sonunda krozeler desikatöre alınıp soğumaya bırakılmış ve soğutulduktan sonra tekrar tartılmıştır. Daha sonra örnekler tekrar kül fırınına alınmış aynı sıcaklıkta iki tartım arasındaki fark sabitletinceye kadar bu işleme devam edilmiş ve kül içerikleri hesaplanmıştır (Denklem 4.1).

$$\% \text{ Kül} = [(A - B) / (C - B)] \times 100 \quad (4.1)$$

Burada; A: kroze + kül haline getirilmiş numune ağırlığı (g), B: boş kroze ağırlığı (g), C: kroze + kuru numune ağırlığıdır (g).

Örneklerin elementel analizleri İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan LECO CHNS 932 elementel analiz cihaz ile yapılmıştır.

Üçlü hammadde karışımından elde edilen metal esaslı katalizörlerin BET yüzey alanı toplam gözenek hacmi ve por çapı tayini, Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Micromeritics marka ASAP 2020 model yüzey alanı tayin cihazında yapılmıştır.

Örneklerin yüzey morfolojisini ve gözenek yapısını belirlemek amacıyla, Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan JEOL/JSM-6510 LV marka elektron mikroskop kullanılmıştır.

Elde edilen aktif karbon destekli katalizörlerin yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri belirlenmesi amacıyla pH_{zpc} tayini yapılmıştır. Bu amaçla 250 ml 0.1 M NaCl çözeltisi hazırlanmış ve çözeltiden 10 ml alınıp 100 ml'lik erlenlere konulmuştur. pH 2-12 değerleri arasında olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki pH ayarlamaları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin her birine 0.15 g örnek ilave edilip 25 °C de 150 rpm hızında 48 saat çalkalanmıştır. Çalkalama işlemlerinden sonra karışımları süzülerek son pH'ları ölçülmüş, $\Delta pH = pH_{son} - pH_{başlangıç}$ hesaplanarak başlangıç pH'sına karşı grafiğe alınmıştır. $\Delta pH - pH_{başlangıç}$ eğrisinin x eksenini kestiği pH değeri incelenen örneğin pH_{zpc} 'si olarak alınmıştır (Lopez-Ramon et al., 1999).

Yapılan çalışmada karışımdan üretilen aktif karbon destekli metal esaslı katalizörlerin yüzeyindeki asidik ve bazik yüzey fonksiyonel grupların varlığı Boehm titrasyonu ile tespit edilmiştir. 0.05 N HCl, NaOH, Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ çözeltileri hazırlanmış, bu çözeltilerden 50 ml alınıp üzerine 1.00 g örnek ilave edilerek santrifüj tüplerine konulmuştur. Daha sonra bu örnekler sıcaklığı 25 °C'ye ayarlanmış bir çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu süre sonunda örnekler 10 dk boyunca santrifüjlenmiş (Nüve NF 400) ve santrifüjlenen numuneler filtreden geçirildikten sonra her bir örnekten 5 ml alınmış (3 seri numune olacak şekilde) ve asidik ve bazik çözeltilerin aşırısını tayin etmek üzere NaOH ve HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonda NaOH karboksilik, laktonik ve fenolik tüm asidik grupları; Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları; $NaHCO_3$ yalnızca karboksilik grupları ve HCl ise tüm bazik grupları nötralize eder. Bu nedenle sarfiyatlardaki miktarlar nötralizasyon ilişkisi dikkate alınarak yüzey fonksiyonel grupları aşağıda verilen Denklem 4.2'ye göre hesaplanmıştır (Boehm, 2002):

$$YFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / m \quad (4.2)$$

YFG = Yüzey fonksiyonel gruplar (mmol/g)

N = Titrant normalitesi

T_k = Tanık deneyler için titrant sarfiyatı (ml)

T = Farklı çözeltiler için titrant sarfiyatı (ml)

m = Adsorban miktarı (g)

İmpregnasyon-piroliz ve kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlerdeki metallerin hangi mineralojik yapıda olduğunu belirlemek için de örnekler İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima IV marka XRD cihazıyla analiz edilmiştir. Örneklerin VSM analizleri İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yaptırılmıştır.

4.3.2. Sulu Çözeltilerde Yapılan Analizler

Katalitik oksidasyon deneyleri sabit sıcaklık ayarlı (25 ± 1 °C) bir su banyosunda (GFL 1083) 250 ml hacimli kapaklı erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Her deney serisinde 200 ml farmasötik ana molekül çözeltisini içeren reaktörlere belirli miktarda PS ve katalizör ilave edilerek su banyosunda 2 saat süresince karıştırılmıştır. 2 saatlik reaksiyon süresince belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve hemen 0.45 µm PTFE şırınga ucu membran filtreyle süzölmüştür. Daha sonra herhangi bir kalıntı PS-kaynaklı oksidasyonu önlemek için numunelere 1:1 oranında olacak şekilde 0.02 M NaNO_2 ilave edilmiştir. Deneyler sonunda farmasötik molekülünün konsantrasyonu Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile Tablo 4.2’de verilen metotlara göre belirlenmiştir ve Şekil E3.1’de her bir moleküle ait HPLC kromatogramları verilmiştir. Katalizörden çözünerek çözelti ortamına geçen kobalt ve demir analizleri Perkin Elmer AAnalyst 800 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi hava-asetilen alev sisteminde yapılmıştır. Numunelerin Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri TOC- V_{CPN} Analyzer (Shimadzu) cihazında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin ilk ve son pH ölçümlerinde Orion 4star pH-metre kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan bütün çözeltiler ultra saf su (Human-Zeneer Power I) ile her deney öncesi taze olarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.2. Çalışılan farmasötik ana moleküllerinin analizi için HPLC işletme şartları

Farmasotik Molekül	Kolon	Mobil Faz	Akış hızı (mL/dk)	Sıcaklık (°C)	Enjeksiyon (µL)	Dalga Boyu (nm)	Alıkonma süresi (dk)	Bitiş süresi (dk)
Diklofenak (DCF)	InertSustain C18 (5 µm, 250 x 4.6 mm)	A: NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH=2.5, ortofosforik asit) B: Asetonitril	1.500	40	50	276	12.23	17
Asetaminofen (APAP)	InertSustain C18 (5 µm, 250 x 4.6 mm)	A: NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH=2.5, ortofosforik asit) B: Asetonitril	1.000	40	100	243	2.98	6
Asetilsalisilik asit (ASA)	Venusil XBP C18 (3 µm, 100 Å, 50 x 2.1 mm)	A: Ultra saf su (%0.1 formik asitli) B: Metanol (%0.1 formik asitli)	0.300	40	100	237	4.86	10
Fenoprofen (FNP)	InertSustain C18 (5 µm, 250 x 4.6 mm)	A: NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH=2.5, ortofosforik asit) B: Asetonitril	1.500	40	50	219	9.25	15
Siprofloksasin (CIP)	Raptor™ Biphenyl 2.7 µm, (100 x 2.1 mm)	A: NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH=2.5, ortofosforik asit) B: Asetonitril	0.200	40	50	278	3.36	8
Eritromisin (ERY)	InertSustain C18 (5 µm, 250 x 4.6 mm)	A: K ₂ HPO ₄ (pH=8, ortofosforik asit) B: Asetonitril	1.500	40	100	215	6.30	11
Tetrasiklin (TC)	AllureBiPh 5µm, (150 x 4.6 mm)	A: NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH=2.5, ortofosforik asit) B: Asetonitril	1.200	40	100	269	3.86	13
Amoksisillin (AMX)	Raptor™ Biphenyl 2.7 µm, (100 x 2.1 mm)	A: Ultra saf su (%0.1 formik asitli) B: Metanol (%0.1 formik asitli)	0.150	40	100	230	3.39	10
Rifampisin (RIF)	Inert Sustain C18 (5 µm, 250 x 4.6 mm)	A: NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH=2.5, ortofosforik asit) B: Asetonitril	1.000	40	50	254	4.95	7

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farmasötik grubu organik kirleticilerin persülfat ile heterojen katalitik oksidasyonları için üçlü biyokütle karışımından kobalt ve demir tuzları kullanılarak iki yöntemle aktif karbon destekli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler karakterize edilmiş ve her bir katalizör varlığında persülfatın aktivasyonu ile sulu ortamlardaki; amoksisillin, asetaminofen, asetilsalisilik asit, siprofloksasin, diklofenak, eritromisin, fenoprofen, rifampisin ve tetrasiklin giderimi üzerine; katalizör tür ve miktarı, persülfat konsantrasyonu, temas süresi, pH ve yabancı iyon varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Etkinliğinin en yüksek olduğu tespit edilen katalizörün stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği ardışık deneylerle belirlenmiştir. Ayrıca, impregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörler için en iyi verimin sağlandığı optimum şartlarda, klasik kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olan katalizörlerin etkinlikleri test edilmiş ve gerekli kıyaslamalar yapılmıştır. Tüm bu deneylere ait elde edilen sonuçlar ve gerekli tartışmalar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

5.1. Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Esaslı Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Aktif karbon destekli katalizörlerin sentezlenmesinde kullanılan hammadde ve özellikleri, katalizörlerin sentezlenme yöntemleri ve karakterizasyon sonuçları aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.1.1. Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Esaslı Katalizörlerin Sentezi

Heterojen katalitik tepkimeler temas yüzeyinde cereyan ederler. Reaksiyonları yüksek verimle cereyan ettirmek ve kısa sürede gerçekleştirmek için etkin temas yüzeyinin artırılması gerekir. Heterojen katalitik sistemlerde reaktanların katalizörle etkin temas edebilmesi için katalizör partikülleri küçültülmekte ya da katalizörler uygun bir destek malzemesi üzerine kaplanmaktadır. Bunlardan destek malzemesi kullanımı en etkin yöntem olarak uygulanmaktadır. Bu amaçla aktif karbon ve grafen başta olmak üzere zeolit ve mezogözenekli silika gibi bazı inert malzemeler katalizörler için birer destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Shukla vd., 2010a; Hardjono vd., 2011; Lin ve Chang, 2015; Muhammad vd., 2013; Saputra vd., 2016; Sun vd., 2012; Shi vd., 2014; Yang vd., 2016). İşlemden katalizör olarak kullanılacak maddeler destek malzemesine impregnasyon (emdirme) edilmekte veya destek malzemesi yüzeyine kimyasal olarak çöktürülmek suretiyle kaplanmaktadır. Bu yöntemlerle saf katalizör malzemesine göre daha büyük yüzey alanlı katalizörler hazırlanabilmektedir. Çöktürme ve kaplama işlemlerinde yüzey alanı artışı kaplanan yüzeyle orantılı olmaktadır. Oysa katalitik etkiye sahip maddelerin katalitik özellikleri kullanılarak,

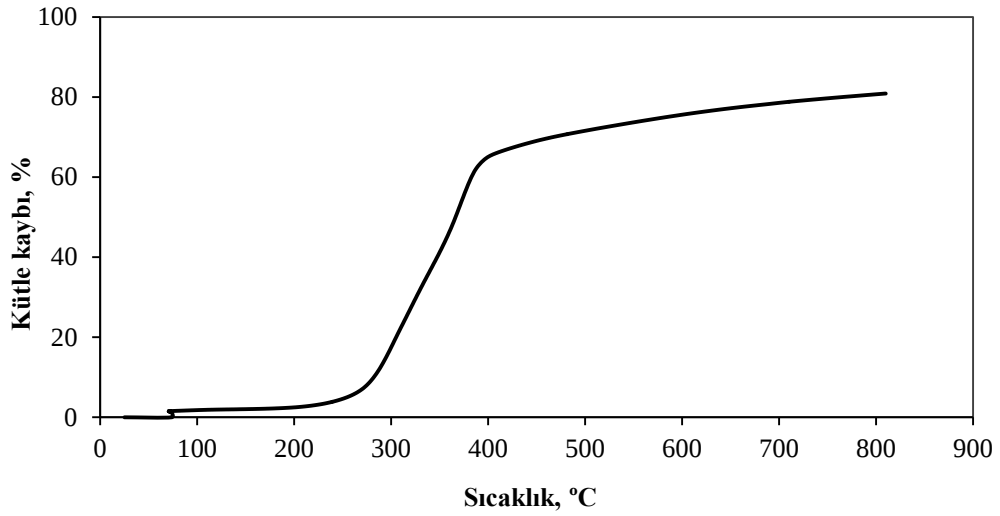
lignoselülozik biyokütlelerden doğrudan aktif karbon sentezlenebilir. Sentez esnasında katalizör tanecikleri tüm yapı içerisine dağılarak daha büyük yüzey alanlı daha fazla aktif merkez sayısına sahip katalizöre dönüşebilirler. İşte çalışmadaki asıl amaç; ileri oksidasyon prosesleri için katalitik davranış gösteren demir ve kobalt tuzları kullanılarak aktif karbon destekli büyük yüzey alanlı heterojen katalizörler hazırlamaktır. Bu amaçla; aktif karbon destekli metal esaslı katalizörler, birer tarımsal atık olan ve nispeten yüksek karbon (%51.08) ve düşük kül içeriği (%0.6) (Tablo 5.1) nedeniyle de aktif karbon sentezi için uygun olan lignoselülozik yapılı kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğu karışımının FeSO_4 ve CoCl_2 çözeltisi ile impregnasyon-piroliz ve kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır.

Tablo 5.1. Üçlü hammadde karışımının proximate and ultimate analizi

Proximate analiz	%, (km)
Kül	0.60
Nem	4.30
Uçucu madde	77.92
Sabit karbon*	17.18
Ultimate analiz	%, (km)
C	51.08
H	6.11
N	0.63
S	0.15
O*	42.03
Lignoselülozik bileşim	%, (km)
Selüloz	36.76
Hemiselüloz	27.35
Lignin	29.73
Ekstraktifler	6.16

km: kuru madde *: farktan

Lignoselülozik yapılı biokütlelerden kimyasal aktivasyonla aktif karbon sentezinde; aktivasyon reaktif miktarı, piroliz sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin gözenek oluşumu üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Etkin olan bu parametrelerden piroliz sıcaklığı ve süresine sentez için kullanılacak materyalin termo-gravimetrik (TG) analizle termal davranışları incelenerek karar verilebilmektedir. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında destek malzemesi yani aktif karbon sentezi için hammadde olarak kullanılan üçlü karışım TG analizine tabi tutulmuştur. Şekil 5.1 üçlü karışımın TG eğrisini göstermektedir.



Şekil 5.1. Üçlü hammadde karışımının TG eğrisi

Sıcaklık artışına bağlı olarak yapıda önemli kütle kayıplarının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum makro moleküllerin yüksek sıcaklıkta parçalanmasıyla oluşan uçucu bileşenlerin yapıdan ayrılması sonucu ileri gelmektedir. 200 °C'ye kadar olan yaklaşık %3 oranındaki düşük azalmaların numunenin nem içeriğinden yani kurummasından kaynaklandığı söylenebilir. Asıl kütle kayıplarının ise 200-400 °C aralığında olduğu tespit edilmiştir. %64.66 oranında gerçekleşen bu önemli kütle kayıplarının 220-315 °C aralığında parçalanarak selüloz ile 315-400 °C arasındaki sıcaklıklarda parçalanarak hemiselülozdan ileri geldiği söylenebilir. 400-700 °C aralığında da düşük de olsa kayda değer uçucu bileşen ayrılmasının olduğu, bunların da 160-900 °C gibi geniş bir aralıkta parçalanarak ligninden kaynaklandığı düşünülmektedir (Nunn vd., 1985; Tsamba vd., 2006; Yang vd., 2007). 700 °C'nin üzerinde ise önemli bir kütle kaybının olmadığı ve hemen hemen termal bozunmaların tamamlandığı görülmektedir. Bu nedenle, termal işlemler sonrasında kütlenin hemen hemen sabit kaldığı 700 °C'nin aktif karbon sentezi için en uygun sıcaklık olduğu, ısıtma hızı dikkate alındığında ise 60 dk piroliz süresinin en uygun süre olduğu kabul edilmiş ve kimyasal aktivatör dozunun etkisi ayrıntılı incelenmiştir. FeSO₄ ve CoCl₂'nin her biri için elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.

Heterojen katalizörlerin maliyeti kullanılan katalizör ve hazırlama tekniklerine bağlı olarak değişmektedir. Amaç en büyük yüzey alanlı teması sağlayacak etkin bir katalizör hazırlamaktır. Bu nedenle en düşük aktivatör miktarıyla en yüksek yüzey alanlı katalizörün elde edildiği koşullar tespit edilmeye çalışılmıştır. Tablo 5.2 ve 5.3 incelendiğinde, aktivatör miktarlarındaki belirli bir artışa kadar hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının arttığı ancak belirli bir değerden sonra önemli oranlarda düştüğü görülmektedir. FeSO₄ ile aktive edilen örneklerde bu artışın FeSO₄/üçlü karışım oranı 0.5'e kadar arttığı, CoCl₂ ile aktive edilen örneklerde ise 5/40 olan 0.125 değerinde en yüksek değere eriştiği belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen katalizörlerin FeSO₄ için 375.28

m^2/g ve CoCl_2 için $515.46 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğu, toplam gözenek hacimlerinin ise sırasıyla 0.2391 ve $0.2661 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenmiş olan en büyük yüzey alanına sahip bu katalizörlerin seçilmiş olan bazı farmasötik bileşiklerin ileri oksidasyon prosesiyle oksidasyonunda katalitik etkileri incelenmiştir.

Tablo 5.2. Üçlü karışımdan FeSO_4 aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe esaslı katalizörlerin özellikleri

$\text{FeSO}_4/\text{Üçlü karışım}$	BET-Yüzey Alanı, m^2/g	Toplam Gözenek Hacmi, cm^3/g	Por Çapı, nm
5/40	273.98	0.1682	2.5765
10/40	294.74	0.1705	2.5265
20/40	375.28	0.2391	2.5486
30/40	269.58	0.1296	2.3862
40/40	251.52	0.1456	2.3159
50/40	262.83	0.1543	2.3117
60/40	251.23	0.1432	2.2804
80/40	216.98	0.1301	2.3981

Tablo 5.3. Üçlü karışımdan CoCl_2 aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon destekli Co esaslı katalizörlerin özellikleri

$\text{CoCl}_2/\text{Üçlü karışım}$	BET-Yüzey Alanı, m^2/g	Toplam Gözenek Hacmi, cm^3/g	Por Çapı, nm
2.5/40	511.33	0.2634	2.0604
5/40	515.46	0.2661	2.0501
10/40	503.48	0.2541	2.0195
20/40	334.35	0.1987	2.3778

Kimyasal çöktürme yöntemiyle aktif karbon destekli demir ve kobalt içeren katalizörler badem, kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu karışımlarından ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon yüzeyine Fe(II) ve Co(II)'nin kimyasal olarak çöktürülmesiyle hazırlanmıştır. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle kimyasal aktivasyon için en büyük yüzey alanın elde edildiği miktarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 alınarak katalizörler hazırlanmıştır. Tablo 5.4'te kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenen Fe- ve Co-esaslı aktif karbonların özellikleri verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi Fe-esaslı katalizör için $396.42 \text{ m}^2/\text{g}$ ve Co-esaslı katalizör için $441.76 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğu, toplam gözenek hacimlerinin ise sırasıyla 0.254 ve $0.2703 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.4. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin özellikleri

Katalizör türü	BET-Yüzey Alanı, m^2/g	Toplam Gözenek Hacmi, cm^3/g	Por Çapı, nm
Fe-esaslı	396.42	0.2540	2.4205
Co-esaslı	441.76	0.2703	2.1124

5.1.2. İmpregnasyon-Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu

Heterojen katalizörlerin yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve por çaplarının yanı sıra yüzey fonksiyonel grupları, katalizörlerin mineralojik yapısı, pH_{zpc} değerleri, yüzey morfolojisi gibi özellikleri katalizör yüzeyinde cereyan edecek reaksiyonların mekanizmasının belirlenmesi açısından ayrı bir öneme sahiptir. Bu nedenle çalışmada $FeSO_4$ ve $CoCl_2$ kimyasal aktivasyonu ve pirolizle sentezlenmiş olan aktif karbon destekli demir ve kobalt esaslı katalizörlerin Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupları, pH_{zpc} tayinleri, XRD analizleriyle mineral fazları, SEM-EDX ile yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi belirlenmiştir.

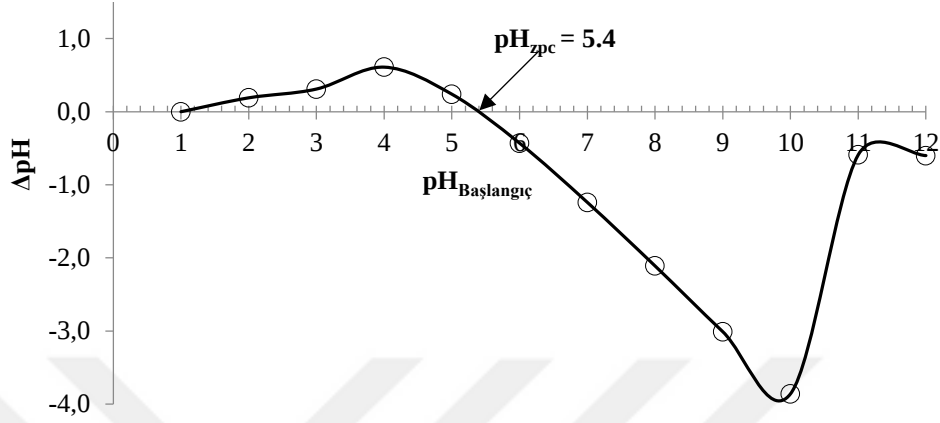
Tablo 5.5 her bir katalizöre ait Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Her iki katalizör yüzeyinde asidik fonksiyonel grupların baskın olduğu görülmüştür. Özellikle fenolik ve laktonik grupların miktarsal olarak yüksek olduğu ve toplam asidik fonksiyonel grupların Fe-esaslı katalizörde toplam bazik grupların hemen hemen iki katı olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.5. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörün Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları

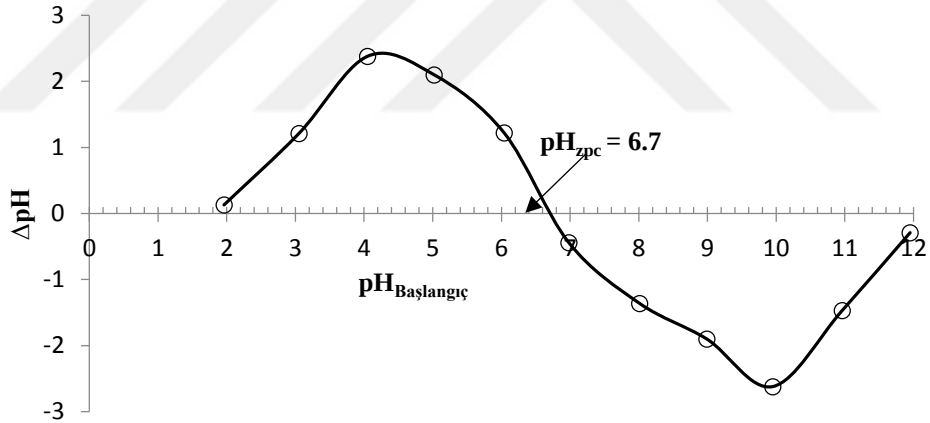
Katalizör	Asidik gruplar, meşg/g				Toplam bazik gruplar, meşg/g
	Fenolik	Laktonik	Karboksilik	Toplam Asidik	
Fe-esaslı	0.1944	0.2103	0.0628	0.4675	0.2315
Co-esaslı	0.1833	0.1667	0.0533	0.4033	0.3767

Şekil 5.2 ve 5.3 sırasıyla aktif karbon destekli Fe-esaslı ve Co-esaslı katalizörün pH_{zpc} eğrilerini göstermektedir. Eğrinin apsisi kesmiş olduğu nokta o katalizöre ait pH_{zpc} değerini vermektedir. Buna göre aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizör için pH_{zpc} değerinin 5.4, aktif karbon destekli Co-esaslı olanın ise 6.7 olduğu görülebilir. Bu sonuç Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarıyla da uyumludur. Elde edilen pH_{zpc} değerleri ile yüzey fonksiyonel grupları karşılaştırıldığında, asidik yüzey fonksiyonel grupların baskınlığı her iki katalizörün de pH_{zpc} değerinin asidik olmasına neden olduğu söylenebilir. Ancak Co esaslı

katalizördeki asidik ve bazik fonksiyonel grupların yakınlığı bu katalizörün pH_{zpc} değerinin nötrale yakın bir değerde kalmasına neden olmuştur.



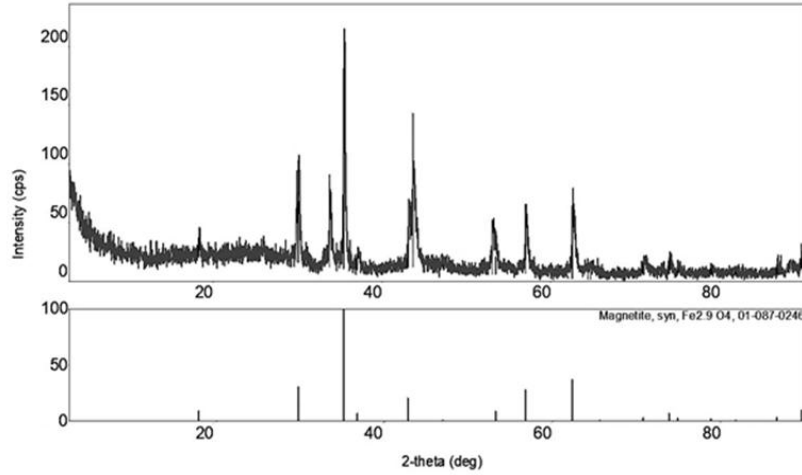
Şekil 5.2. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri



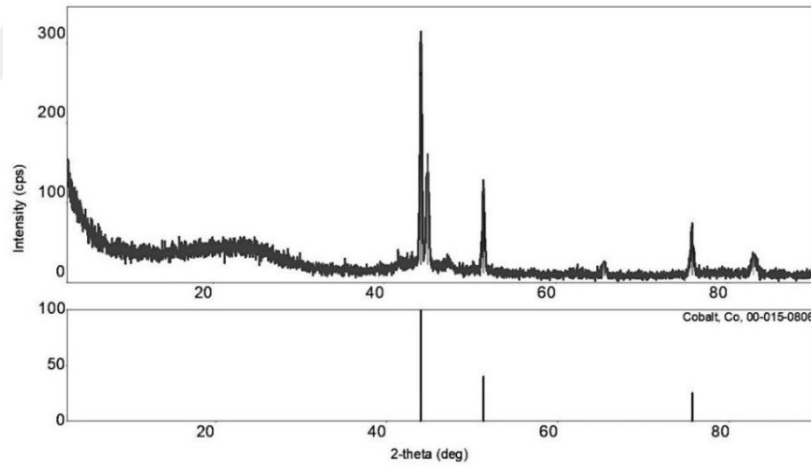
Şekil 5.3. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri

Katalizörlerde asıl katalitik etkiyi gösterecek olan demir ve kobaltın yapıda hangi kristal formda olduğunu belirlemek için her bir örnek XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 5.4'te Fe-esaslı katalizörün, Şekil 5.5'te ise Co-esaslı katalizörün XRD deseni gösterilmektedir. Üçlü karışımın aktivasyonu sırasında lignoselülozik biyokütleyi aktif karbona dönüştürüp bu sayede yapı içerisinde her noktaya dağılıp büyük yüzey alanlı katalizör sentezlemek amacıyla yapılan işlemde, Fe esaslı katalizör eldesi için $FeSO_4$, Co esaslı katalizör için ise $CoCl_2$ tuzları kullanılmıştır. XRD sonuçları inert karbondioksit ortamında uygulanan piroliz işlemiyle bu tuzlara ait yapıların bozulduğunu, Fe-esaslı katalizörde demirin sadece $Fe_{2,9}O_4$ kimyasal yapısına sahip manyetit kristal

yapısına dönüştüğünü, indirgen inert ortamda Co-esaslı katalizörde ise kobaltın metalik kobalta indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Her iki katalizörde başka kristal yapıların olmadığı da gözlenmiştir.

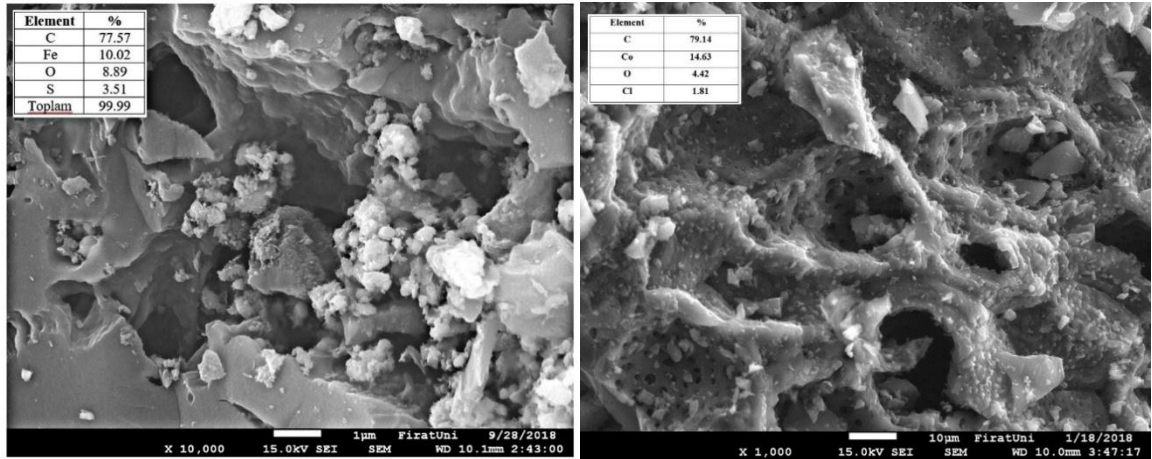


Şekil 5.4. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün XRD grafiği



Şekil 5.5. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün XRD grafiği

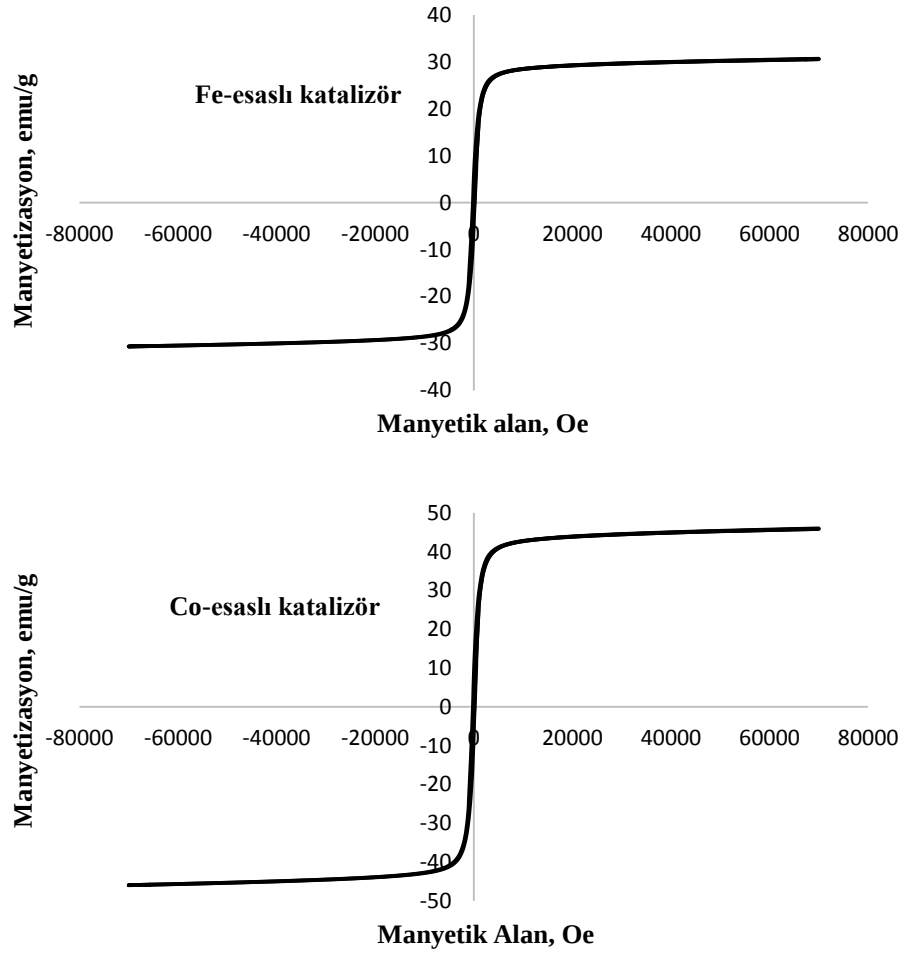
Katalizörlerin nasıl bir morfolojik yapıya sahip olduğunun belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizi ve elde edilen görüntüler ile yüzey kimyasal bileşiminin incelendiği EDX sonuçları ise Şekil 5.6'da görülmektedir. SEM görüntülerinden her iki katalizörün oldukça pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülebilir. Özellikle Fe-esaslı katalizörün 375 m²/g, Co-esaslı katalizörün ise 515 m²/g olan yüzey alanları dikkate alınarak görüntüler karşılaştırıldığında, Co-esaslı katalizör yapısındaki kılcal boşluklar, kanallar, nano boyutlardaki gözenekler bu katalizörün daha büyük yüzey alanlı yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.6. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin SEM-EDX sonuçları

EDX analizleri ise uygulanan işlemler ve XRD analiziyle belirlenmiş olan ana bileşenlerden karbon ve demirin Fe-esaslı katalizör yapısında sırasıyla %77.57 ve %10.02 oranında, Co-esaslı katalizörde ise karbon ve kobaltın sırasıyla %79.14 ve %14.63 oranında bulunduğu göstermiştir. En uygun Fe-esaslı katalizör 5 g FeSO_4 'ın 40 g biyokütleyle emdirilmesi ve akabinde inert ortamda piroliziyle %32.65 verimle (katalizör + AC) sentezlenmiştir. Uygulanan işlemlerde demir kaybı söz konusu olmadığından aktivasyon için kullanılan tüm demir aktif karbon iskeleti içerisine hapsolarak kalmaktadır. Benzer durum 5 g CoCl_2 ile 40 g biyokütlenin aktivasyonu ve pirolizi sonrasında %34.92 verimle sentezlenen Co-esaslı katalizördeki kobalt için de aynıdır. Sentez verimleri dikkate alınarak bir hesap yapıldığında; 5 g FeSO_4 'ten gelen 1.84 g demirin ve yine 5 g CoCl_2 'den gelen 2.269 g kobaltın katalizör yapısında kaldığı bulunabilir. Bu değerler elde edilen katalizör kütlelerine oranlandığında ise Fe-esaslı katalizörün %14.10 Fe ve Co-esaslı katalizörün ise %16.24 Co içerdiği görülebilir. EDX analizleriyle katalizörlerin her birinin %10.02 Fe ve %14.63 Co içerdiği belirlenmiştir. Gözlenen bu fark aslında malzemelerde yüzey kimyasal bileşiminin belirlenmesinde etkin olan EDX analizinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle toplamla yüzey bileşimleri arasında kalan demir ve kobaltın amaçlandığı şekilde yapı içerisinde dağıldığı ve büyük yüzey alanlı heterojen katalizörlerin elde edildiği söylenebilir.

Sentezlenmiş olan katalizörlerin yapılan VSM analizlerinde ise her ikisinin de katalitik etki ve manyetik özelliklere sahip demir ve kobaltın yapıya bağlanmasıyla manyetik özellikler kazandığı belirlenmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Üçlü karışımdan hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerin VSM grafiği

Şekil 5.7'deki grafikler kıyaslandığında Co-esaslı katalizörün Fe-esaslı olana göre daha yüksek manyetik saturasyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum katalizörlerdeki manyetik metal oranlarının ve kristal formlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Co-esaslı katalizör %16.24 oranında ve metalik yapıda kobalt içerirken, Fe-esaslı katalizör %14.10 oranındaki demiri demir oksit yapısında bulundurmaktadır. Muhtemelen yapıya giren oksijen, demir metaline göre yapıyı manyetik olarak kısmen zayıflatmıştır. Katalizörlerin yer aldığı sulu karışımlara dıştan uygulanan bir mıknatısın da hemen hemen tüm katı partikülleri toplaması katalizörlerin manyetik ayırmayla karışımdan ayrılabilceğini göstermektedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Aktif karbon destekli katalizörlerin dıştan mıknatıs uygulanması ile manyetiklik özelliğinin gösterimine örnek

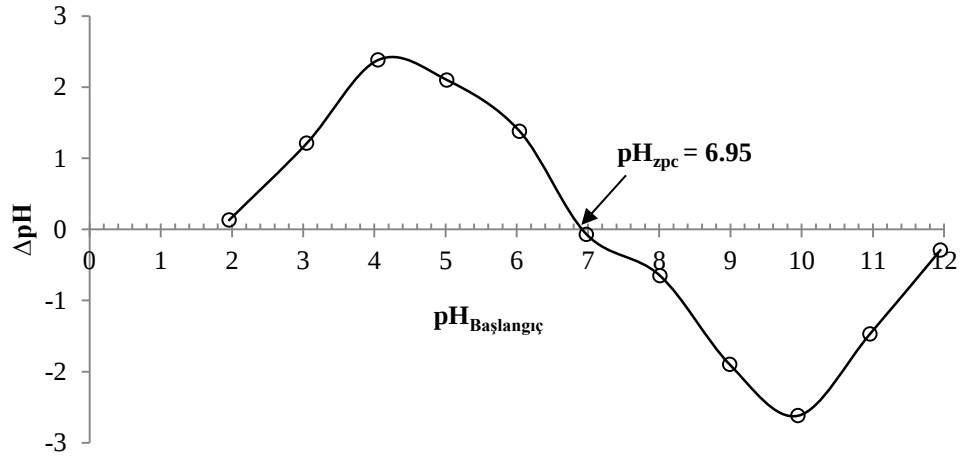
5.1.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu

Kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilen aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupları, pH_{zpc} tayinleri, XRD analizleriyle mineral fazları, SEM-EDX ile yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Tablo 5.6 her bir katalizöre ait Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Fe-esaslı katalizör yüzeyinde nötrale yakın asidik fonksiyonel grupların baskın iken Co-esaslı katalizör yüzeyinde ise nötrale yakın bazik fonksiyonel gruplar baskın olduğu görülmüştür.

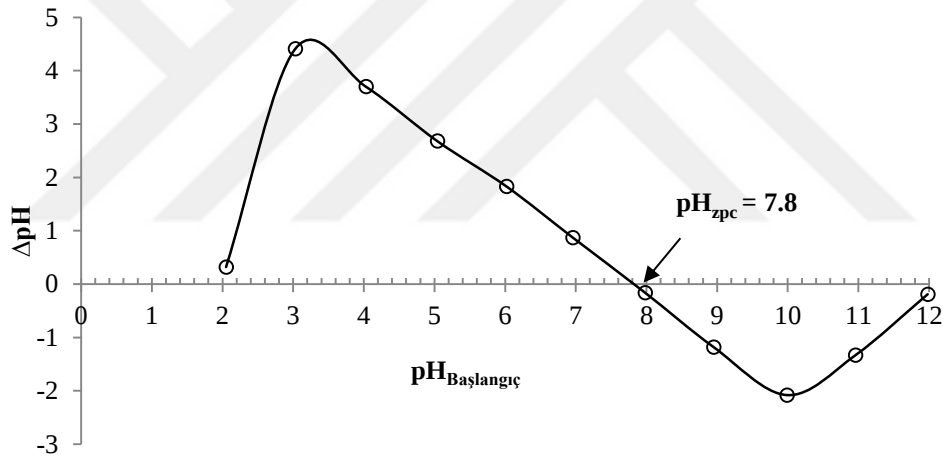
Tablo 5.6. Kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe ve Co esaslı katalizörlerin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları

Katalizör	Asidik gruplar, meşg/g				Toplam bazik gruplar, meşg/g
	Fenolik	Laktonik	Karboksilik	Toplam Asidik	
Fe-esaslı	0.1367	0.1867	0.0533	0.3767	0.2633
Co-esaslı	0.1600	0.1700	0.0467	0.3767	0.4300

Şekil 5.9 ve 5.10 kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan sırasıyla aktif karbon destekli Fe-esaslı ve Co-esaslı katalizörün pH_{zpc} eğrilerini göstermektedir. Fe esaslı katalizör için pH_{zpc} değerinin 6.95, aktif karbon destekli Co esaslı olanın ise 7.8 olduğu görülmüştür. Bu sonuç Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarıyla da uyumludur. Elde edilen pH_{zpc} değerleri ile yüzey fonksiyonel grupları karşılaştırıldığında, asidik ve bazik fonksiyonel grupların yakınlığı her iki katalizörün pH_{zpc} değerinin nötrale yakın bir değerde olduğu söylenebilir.

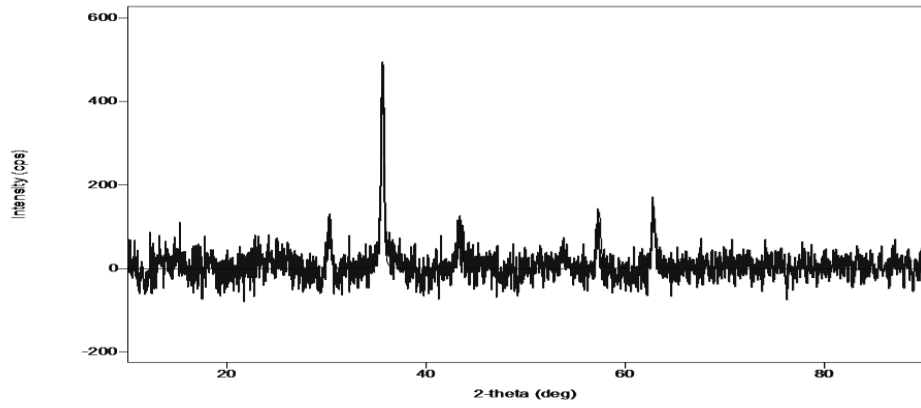


Şekil 5.9. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri

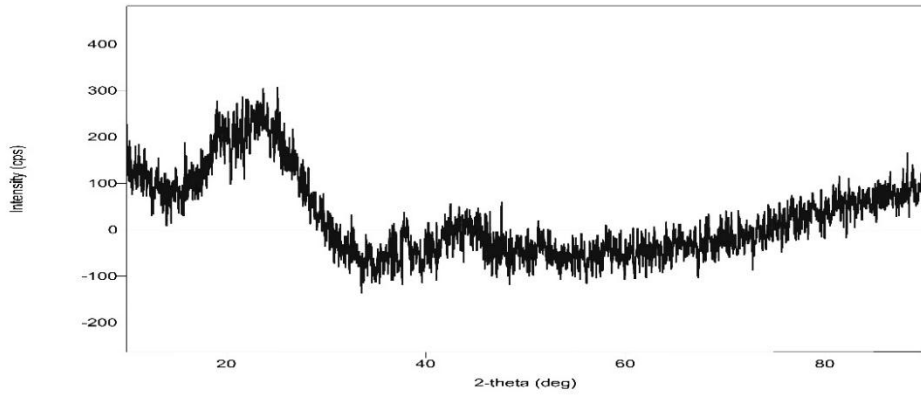


Şekil 5.10. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün pH_{zpc} değeri

Şekil 5.11 Fe esaslı katalizörün, Şekil 5.12 ise Co esaslı katalizörün XRD desenini göstermektedir. XRD sonuçları Fe-esaslı katalizörde demirin sadece manyetit kristal yapısına dönüştüğünü, Co-esaslı katalizörde ise kobaltın aktif karbon ve çöken $Co(OH)_2$ 'den dolayı amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Her iki katalizörde başka kristal yapıların olmadığı gözlenmiştir.

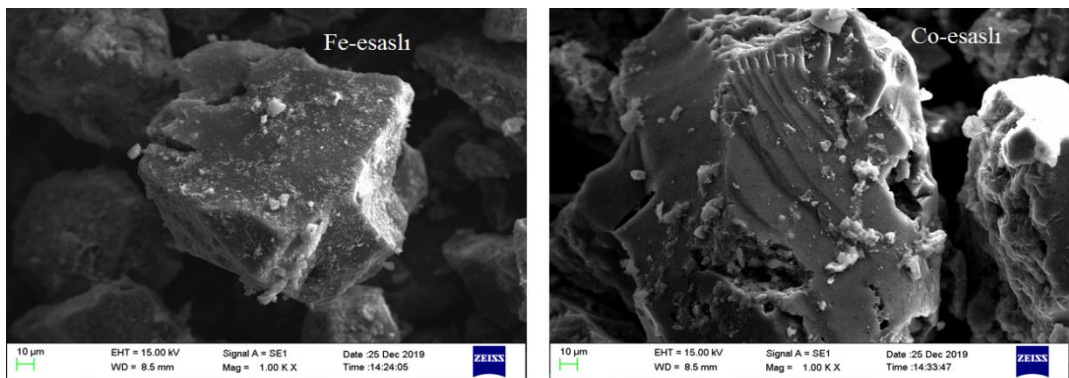


Şekil 5.11. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörün XRD grafiği



Şekil 5.12. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörün XRD grafiği

Kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için yapılan SEM analizi ve EDX sonuçları Şekil 5.13'te görülmektedir.



Şekil 5.13. Üçlü karışımdan kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon destekli Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin SEM-EDX sonuçları

SEM görüntülerinden her iki katalizörün de iyi bir gözenek yapısına sahip olduğu görülebilir. EDX analizleri ise uygulanan işlemler ve XRD analiziyle belirlenmiş olan ana bileşenlerden karbon ve demirin Fe-esaslı katalizör yapısında sırasıyla %74.88 ve %9.32 oranında, Co-esaslı katalizörde ise karbon ve kobaltın sırasıyla %72.47 ve %11.54 oranında bulunduğu göstermiştir.

5.2. İmpregnasyon-Piroliz Yöntemiyle Sentezlenen Katalizörlerin Bazı Farmasötik Bileşiklerin Heterojen Katalitik Oksidasyonundaki Performansı

Sentezlenmiş olan aktif karbon destekli demir ve kobalt esaslı katalizörlerin farmasötik grubu bazı organik maddelerin ileri oksidasyon yöntemleriyle giderilmesinde performansını ortaya koymak amacıyla farklı K_{ow} değerlerine sahip dokuz adet organik molekül seçilmiş ve katalizör tür ve dozu, persülfat konsantrasyonu, temas süresi, pH, yabancı iyon etkisi ve sıcaklığın etkileri sistematik deneylerle her bir molekül için ayrı ayrı incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda sentezlenen katalizörlerle persülfat ortamında moleküllerin oksidasyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 25-55 °C arasında değişen sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. 25, 40 ve 55 °C’de yapılan deneyler sonucunda, 25 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda moleküllerin katalizör ve persülfat eklenmeden ilk 15 dk içerisinde parçalandığı belirlenmiştir. Bu durum üzerine sıcaklıklar 25-35 °C arasına düşürülerek sıcaklık etkisi yeniden incelenmeye çalışılmış ancak bu kez sıcaklık değişim farkının ayırt edici olmadığı tüm grafiklerin üst üste çakıştığı belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmada sıcaklık 25 °C olarak sabit alınmış ve tüm deneyler bu sıcaklıkta yapılmıştır. Her bir moleküle ait çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.2.1. Asetilsalisilik Asit (ASA)

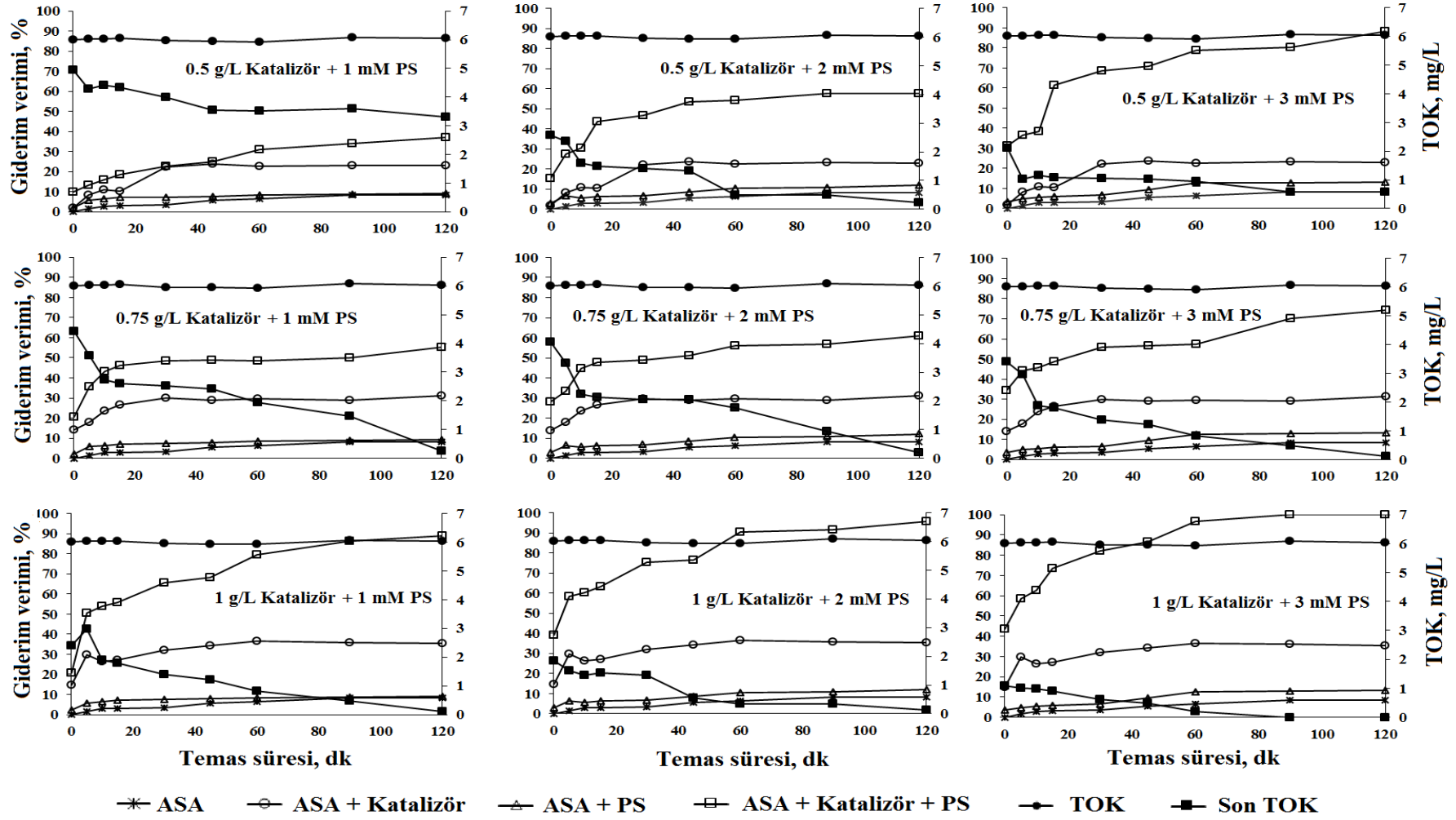
Sulu çözeltilerden ASA’nın hazırlanan katalizörlerin yer aldığı heterojen katalitik sistemde sülfat radikalleriyle oksitlenerek giderilmesi amacıyla; başlangıç konsantrasyonu 50 µM olan ASA, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan oksitleyici PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25 °C’de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde temas ettirilerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.14 Fe-esaslı katalizörün varlığında yapılan deney sonuçlarını, Şekil 5.15 ise Co-esaslı katalizör varlığında elde edilen deneylerin sonuçlarını göstermektedir. Tüm grafiklerde ana molekülün giderim verimlerinin yanı sıra, katalizörün katalitik ve adsorpsiyon etkinliğini görmek amacıyla katalizör içermeyen ve sadece ASA ve katalizör içeren şahit reaktörler, molekülün çalışma koşullarındaki stabilitesine bağlı olarak bozunmasını takip etmek için sadece ASA’nın bulunduğu reaktör, ASA ve PS içeren reaktörlere ait veriler ve başlangıç TOK’un tüm şartlara bağlı olarak değişimi de gösterilmiştir.

Fe-esaslı katalizörün varlığında ASA oksidasyonu beklendiği gibi artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak artış göstermiştir. Ancak incelenen şartlarda ASA’nın

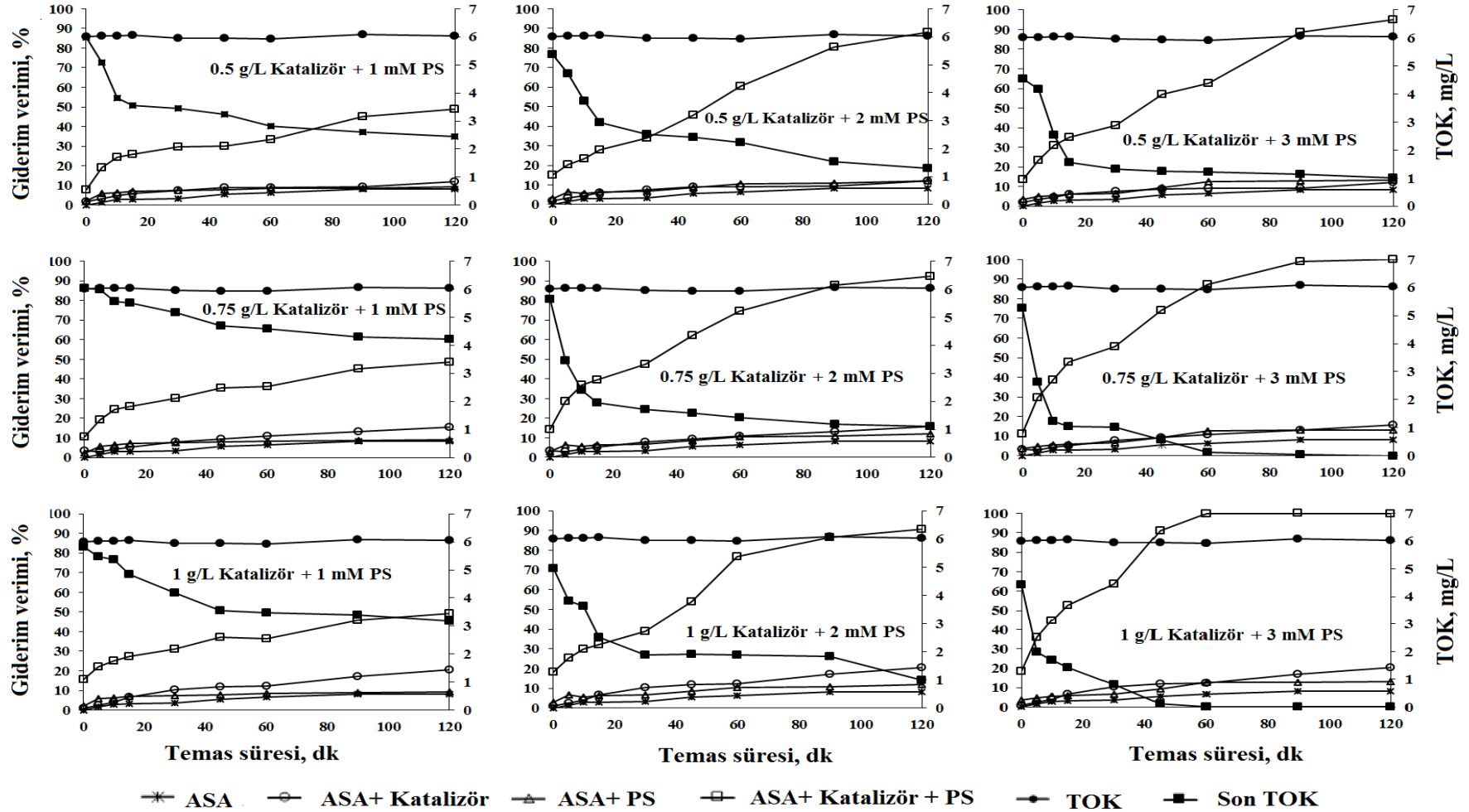
Fe-esaslı katalizör varlığında tam giderimi sadece en yüksek katalizör dozajı (1 mM) ve oksidan konsantrasyonunda (3 mM) sağlanabilmiştir. Şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise ASA'nın yaklaşık %40 oranında yüzeye adsorplandığı görülebilir. Benzer şekilde sadece PS ve ASA içeren ortamda yapılan deneylerde de en yüksek PS konsantrasyonunda (3 mM) dahi molekülün dikkate değer oranda değişmediği tespit edilmiştir (Şekil 5.14). Molekülün katı katalizör yüzeyine olan düşük adsorpsiyonu ASA'nın 1.19 olan K_{ow} değeriyle de uyumludur. ASA molekülünün deneysel şartlarda ve sadece PS varlığında hemen hemen stabil kalması, ASA'nın kimyasal olarak inert ve dirençli olduğunu ve giderimde katalizörün ne denli etkin olduğunu göstermektedir. Tüm veriler ortamdaki organik molekülün varlığının bir göstergesi olan TOK değerleriyle de uyumludur. Başlangıçta yaklaşık 6 mg/L olan TOK değeri artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak düzenli bir azalış göstermiştir. Bu durum giderim mekanizmasının kimyasal oksidasyona bağlı olarak gerçekleştiğini de desteklemektedir.

Sonuç olarak, Şekil 5.14'teki veriler dikkate alındığında, Fe-esaslı katalizörün varlığında en yüksek ASA giderim veriminin %100 oranında 1 g/L katalizör ve 3 mM PS varlığında ve 120 dk temas süresi sonunda gerçekleştiği söylenebilir.

Co-esaslı katalizör varlığında da ASA gideriminin benzer eğilimler gösterdiği ancak Fe-esaslı katalizöre göre katalitik etkinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.15). Co-esaslı katalizörün tüm ASA molekülünü 0.75 g/L katalizör dozu, 3 mM PS konsantrasyonu ve 120 dk temas süresi sonunda okside ederek giderdiği tespit edilmiştir. Özellikle, sadece katalizör varlığında en fazla %15 oranında adsorplanması, sadece PS varlığında molekülün hemen hemen stabil kalması ve TOK değerlerinin de optimize edilen şartlarda sıfıra düşmesi mekanizmanın tamamen kimyasal oksidasyona dayandığını ve Co-esaslı katalizörün de ASA giderimi için oldukça etkin bir katalizör olduğunu göstermiştir.

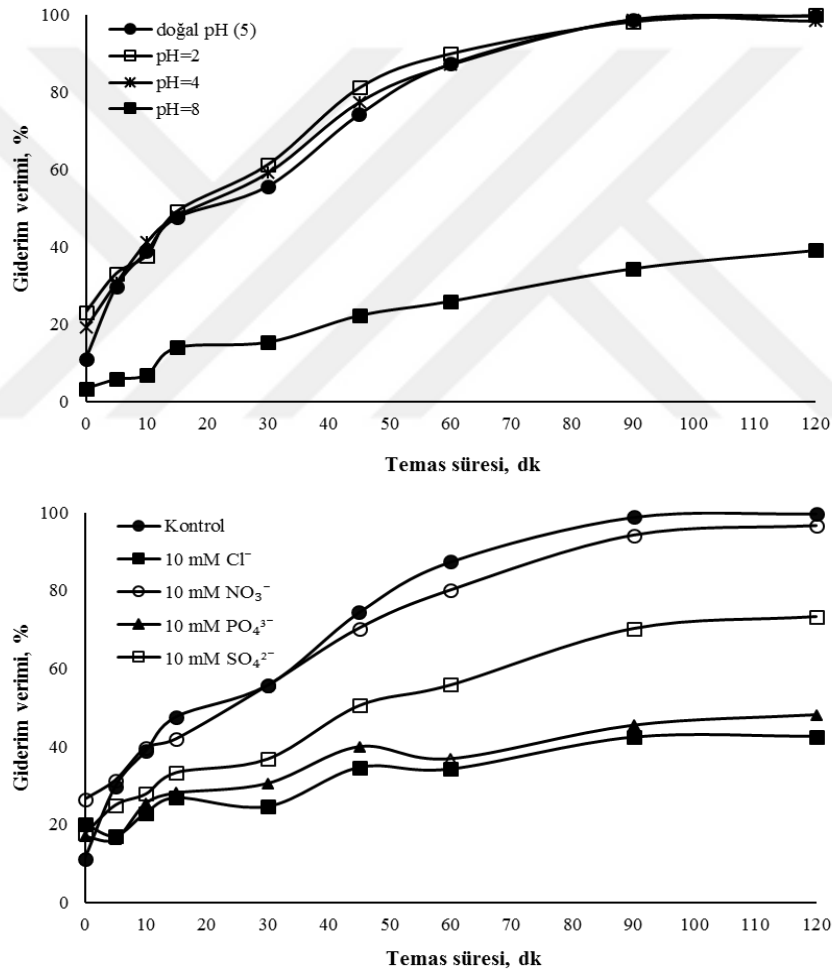


Şekil 5.14. ASA'nın Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [ASA kons.: 50 µM, doğal pH: 5, sıcaklık: 25 °C]



Şekil 5.15. ASA'nın Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [ASA kons.: 50 μ M, doğal pH: 5, sıcaklık: 25 °C]

Tüm ASA molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu Co-esaslı katalizör için belirlenmiş olan optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.16'da verilmiştir. Giderim verimlerinin pH artışına bağlı olarak kısmen azaldığı tespit edilmiştir. Molekülün pH değişimine bağlı olarak yapısal değişimine neden olmamak için, pH'nın etkisinin incelendiği deneylerin dışındaki tüm optimizasyon çalışmaları çözelti doğal pH'sı olan yaklaşık 5'te yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi pH 5'e kadar olan asidik ortamlarda ASA molekülünün giderim verimleri oldukça yüksek ve birbirine yakın değerde seyretmiştir.



Şekil 5.16. Heterojen katalitik sistemde ASA oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [ASA kons.:50 µM; PS kons.: 3 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]

Düşük pH'da giderim veriminin fazla oluşunun nedeni muhtemelen asit-katalizörlüğü yoluyla sülfat radikalinin üretimidir (Denklem 5.1 ve 5.2) (Liu vd., 2018c). pH 8'de ise giderim veriminde düşüş görülmüştür. Aşırı alkali koşullarda, masif •OH üretilecektir ve degradasyon

prosesine hâkim olacaktır. •OH radikali, SO₄^{•-}'ten daha zayıf oksidasyon kapasitesine sahiptir. Bu da degradasyon hızını azaltmaktadır. Yine yüksek pH'da kobaltın hidroliziyle kobalt hidroksit kompleksleri oluşmakta ve bunlar da katalizör yüzeyine çökerek katalitik aktiviteyi azaltıp (pasivasyon) degradasyon verimlerinin düşük kalmasına yol açmaktadır (Chen vd., 2018). Düşük pH'larda katalizör yapısında bulunan kobaltın oldukça yüksek oranlarda çözünerek çözeltiye geçtiği tespit edilmiştir. Düşük pH'lardaki yüksek giderimin aslında hem heterojen katalizör fazındaki ve hem de homojen çözelti fazındaki kobaltın etkinliğinden ileri geldiği söylenebilir. pH artışına bağlı olarak çözünen kobaltın son derece düşük olması da bu sonucu doğrulamaktadır.

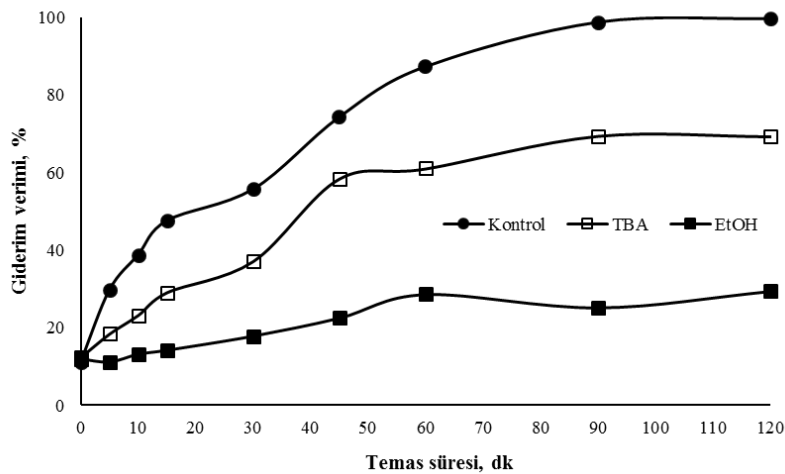


Klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının ASA oksidasyonu üzerine etkisinin incelenmiş olduğu deneylerde ise, molekülün ortamdaki anyonlardan etkilendiği ve giderim verimlerinin iyon türüne bağlı olarak önemli oranlarda azaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.16). Yabancı iyonların bulunmadığı ortamlarda yapılan optimizasyon deneylerinde (Şekil 5.16'da kontrol eğrisi) 120 dk temas süresi sonunda ortamdaki ASA'nın %100'ü giderilirken, nitrat varlığında %96.5'i, sülfat varlığında %73.3'ü, fosfat varlığında %48'i ve klorür varlığında ise %42.5'i giderilebilmektedir. Bu nedenle yabancı iyonların ASA giderimini NO₃⁻ < SO₄²⁻ < PO₄³⁻ < Cl⁻ sırasında olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Klorür iyonu (Cl⁻) doğal sulardaki en fazla bulunan inorganik iyonlardandır. Oksidasyon ortamlarında oluşan SO₄^{•-}, HSO₅⁻ veya •OH radikallerinin etkisiyle klorür iyonları daha az reaktif olan klor radikaline veya hipokloröz radikaline oksitlenebilmektedir (Denklem 5.6). Bu nedenle klorürün organik bileşiklerin SO₄^{•-}-bazlı oksidasyonunu önemli ölçüde etkileyebildiği rapor edilmiştir (Zhou vd., 2018). Fosfat iyonlarının da ASA degradasyonunu klorürden sonra ikinci sırada olumsuz etkilediği görülmektedir (Şekil 5.16). Bu durumun da katalizör pasivasyonundan ileri geldiği söylenebilir. Çözeltideki fosfat kobaltla çözünürlüğü oldukça düşük Co₃(PO₄)₂ bileşiğini oluşturmakta (Denklem 5.7) bu da yine kobalt hidroksitler gibi yüzeye çökerek katalizörü pasifize etmektedir. Katalizör yüzeyinde aktif bölgeler bloke edildiğinden, PS aktive olmamış ve bu nedenle radikal üretimi engellenmiştir. SO₄²⁻ anyonu da kısmen inhibisyon etkisi göstermiştir. Nitrat iyonu varlığındaki ASA degradasyon oranındaki azalma ise sistemde oluşan sülfat radikalleri ile nitrat iyonları arasındaki reaksiyonla yüksek potansiyelli radikallerin tüketerek bu radikallerden daha düşük potansiyele sahip NO₃• (2.3 V) ve NO₂• (1.03 V) radikallerinin oluşması ile açıklanabilir (Denklem 5.3-5.5).





Sulu ortamlarda cerayan eden oksidasyon proseslerinde oksidasyon, ortamda oluşan hidroksil radikali ve/veya eğer ortama PS ilave edilmişse sülfat radikalleri üzerinden gerçekleşmektedir. Çalışmadaki asıl amaç sulu ortamlarda bulunan farmasötik bileşikler oksidasyon potansiyeli hidroksit radikaline göre daha yüksek olan sülfat radikalleriyle parçalamak için etkin katalizörler hazırlamak olduğundan, deneylerin yapıldığı sulu ortamlarda PS varlığında şartlara bağlı olarak hidroksil radikallerinin oluşması da söz konusudur. Bu nedenle ortamda hem $\text{SO}_4^{\bullet-}$ hem de $\bullet\text{OH}$ olacaktır. Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalin baskın olduğunu belirlemek amacıyla, optimize edilen şartlarda radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Bu amaçla; ortamdaki hidroksil radikallerini bastırmak için tert-bütıl alkol (TBA), hem hidroksil hem de sülfat radikalini bastırmak için ise etil alkol (EtOH) kullanılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.17’de verilmiştir. PS ilave edilmiş ortamlarda oksidasyonun aslında $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikaller üzerinden etkin bir şekilde cereyan etmesi beklenmektedir. TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında ASA’nın %69.4 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin oldukça düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin baskın olduğunu ancak ortamda $\bullet\text{OH}$ radikallerinin de giderim veriminde kısmen etkin olduğunu göstermektedir.



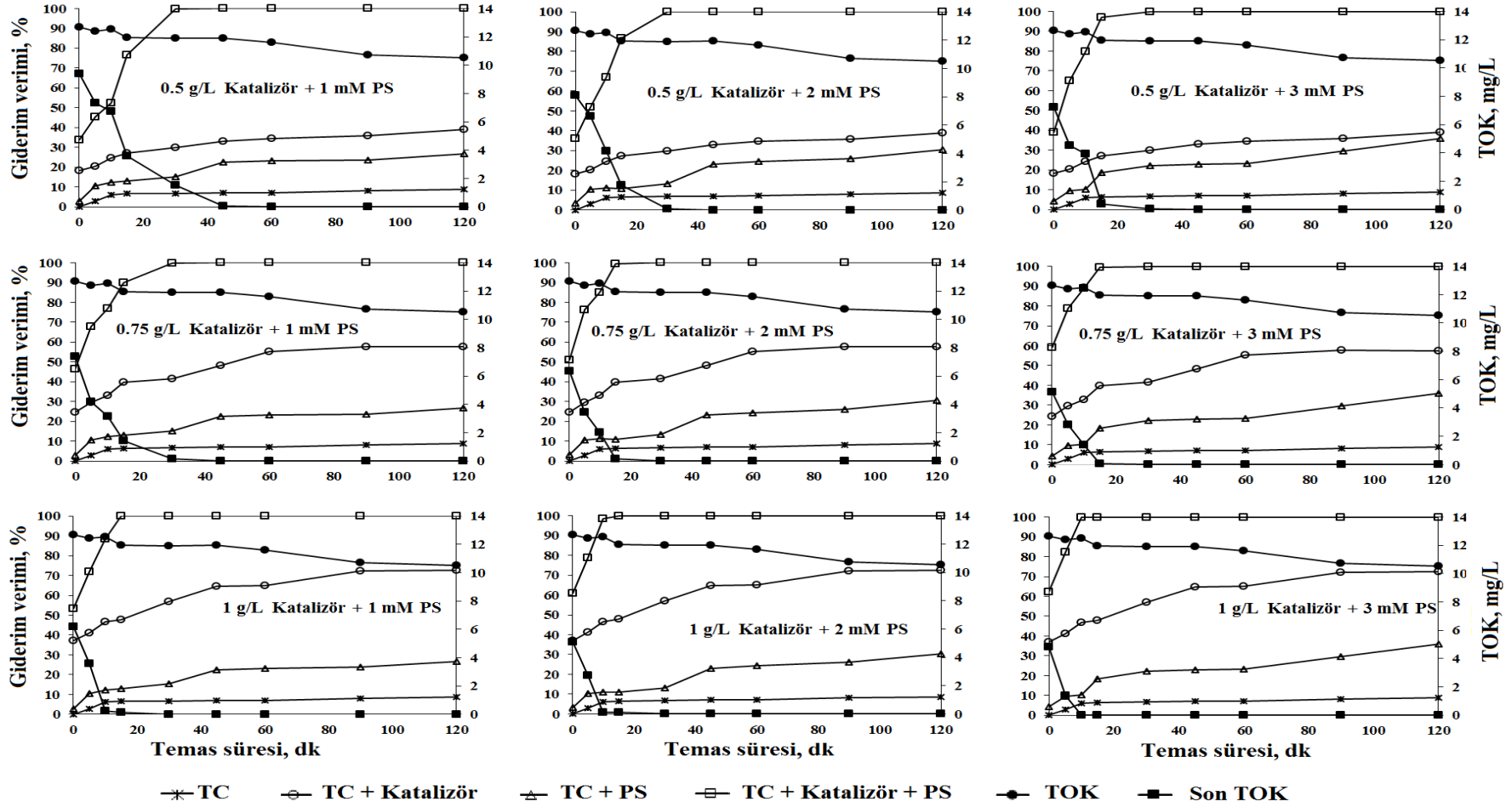
Şekil 5.17. ASA oksidasyonunda etkin olan radikaller [ASA kons.:50 μM ;; PS kons.: 3 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5; sıcaklık: 25°C; TBA ve EtOH kon.: 100 mM]

5.2.2. Tetrasiklin (TC)

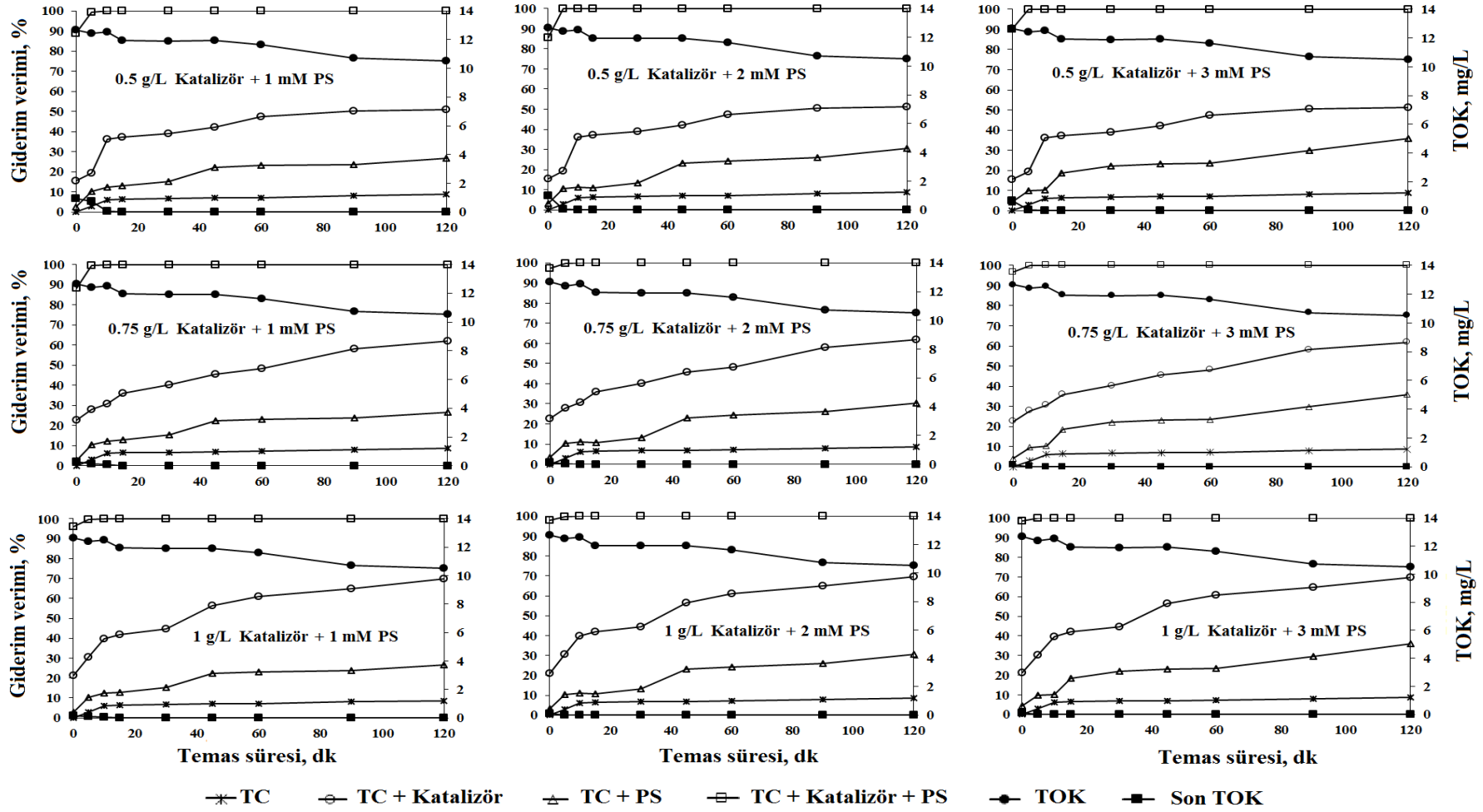
Hazırlanan katalizörlerin yer aldığı heterojen katalitik sistemde sülfat radikalleriyle sulu çözeltilerden TC'nin oksitlenerek giderilmesi amacıyla; başlangıç konsantrasyonu 50 μ M olan TC, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan oksitleyici PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25 °C'de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde temas ettirilerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.18 Fe-esaslı katalizörün varlığında yapılan deney sonuçlarını, Şekil 5.19 ise Co-esaslı katalizör varlığında elde edilen deneylerin sonuçlarını göstermektedir.

Her iki katalizörle TC oksidasyonu yine beklendiği gibi artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak ciddi bir artış göstermiş ve her iki katalizörle %100 TC oksidasyonu sağlanmıştır. 0.5 g/L Fe-esaslı katalizör ve 1 mM PS varlığında ortamdaki tüm TC molekülünün 60 dk sonunda okside olduğu, Co-esaslı katalizörde de yine aynı katalizör dozu ve PS konsantrasyonunda ancak daha kısa bir sürede (30 dk) okside olduğu belirlenmiştir. Şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise TC'nin katalizör yüzeyine artan temas süresine bağlı olarak adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde sadece PS ve TC içeren ortamda yapılan deneylerde de PS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekülün kısmen parçalandığı tespit edilmiştir (Şekil 5.18-5.19). TC molekülünün deneysel şartlarda ve sadece PS varlığında hemen hemen stabil kalması giderimde katalizörün ne denli etkin olduğunu göstermektedir. Tüm veriler ortamdaki organik molekülün varlığının bir göstergesi olan TOK değerleriyle de uyumludur. Başlangıçta yaklaşık 12.67 mg/L olan TOK değeri artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak düzenli bir azalış göstermiştir. Bu durum giderim mekanizmasının kimyasal oksidasyona bağlı olarak gerçekleştiğini de desteklemektedir.

Sonuç olarak; Şekil 5.18 ve 5.19'daki veriler dikkate alındığında her iki katalizörün PS ile TC oksidasyonu için oldukça etkin olduğu ve 1 g/L Fe-esaslı katalizör ve 3 mM PS varlığında 120 dk temas süresi; 0.75 g/L Co-esaslı katalizör ve 2 mM PS varlığında 60 dk temas süresi optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

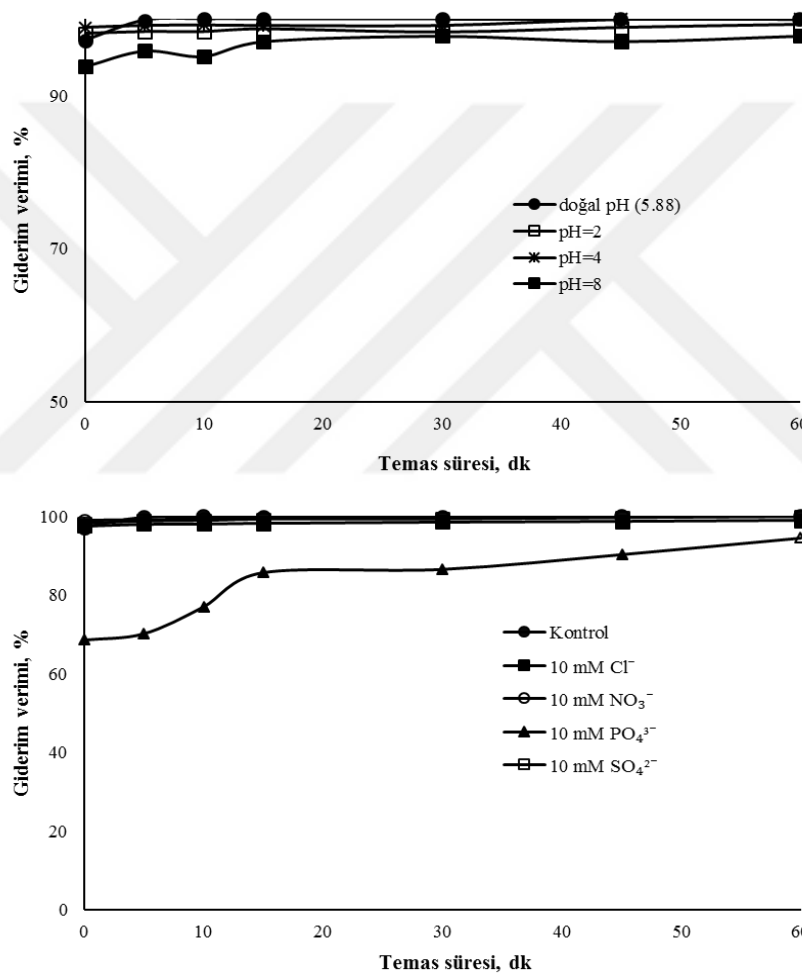


Şekil 5.18. TC'nin Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [TC kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.88, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]



Şekil 5.19. TC'nin Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [TC kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.88, sıcaklık: 25 °C]

Tüm TC molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.20'de verilmiştir. pH 8'de kısmen bir azalma gözlenmiş olsa dahi TC giderim verimlerinin pH'dan hemen hemen etkilenmediği söylenebilir. Molekülün pH değişimine bağlı olarak yapısal değişimine neden olmamak için yine pH'nın etkisinin incelendiği deneylerin dışındaki tüm optimizasyon çalışmaları çözelti doğal pH'sı olan yaklaşık 5.88'de yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi tüm pH'larda giderim verimleri oldukça yüksek ve birbirine yakın değerlerde seyretmiştir.



Şekil 5.20. Heterojen katalitik sistemde TC oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [TC kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]

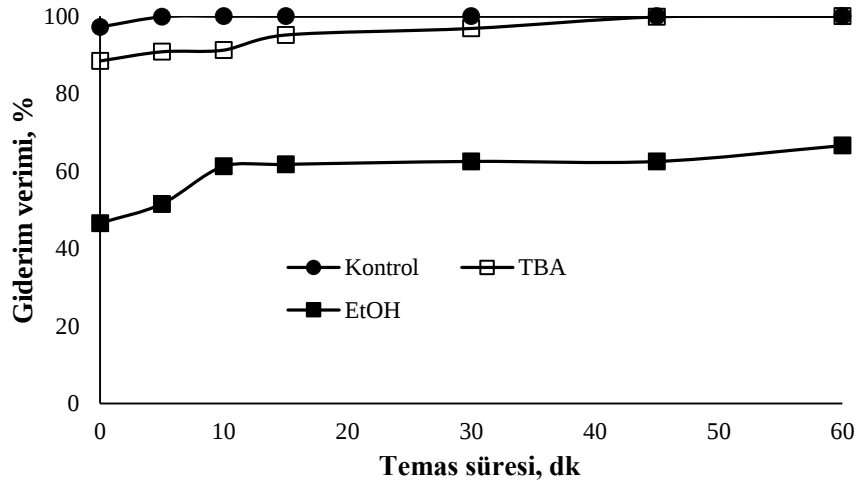
Sülfat radikalleri üretildiğinde, hidroksil radikalleri üretmek için H₂O veya OH⁻ ile reaksiyona girebilir (Denklem 5.8 ve 5.9). Denklemler 5.8 ve 5.9'a göre, H⁺ üretilir ve OH⁻ tüketilir; bu ise çözeltinin pH'sında bir düşüşe yol açar. Ayrıca H⁺, PS'nin su içinde ayrışmasının (Denklem 5.11) yanı sıra hidroksil radikali ve sülfat radikalinin (Denklem 5.10) reaksiyonu ile oluşan HSO₄⁻

'ün ayrışması ile de serbest bırakılacaktır. Bu nedenle, pH hemen hemen aynı değere düşer ve TC giderimi, reaksiyon ilerledikçe benzer koşullar altında devam etmiştir. Bu da farklı başlangıç pH değerlerinde benzer giderim verimlerinin elde edilmesine neden olmuştur. Benzer sonuçlar Cai vd. (2014) tarafından da rapor edilmiştir. Düşük pH'larda katalizör yapısında bulunan kobaltın yine çözünerek çözeltiye geçtiği tespit edilmiştir. Düşük pH'lardaki bu yüksek ve hızlı giderimin yine hem heterojen katalizör fazındaki ve hem de homojen çözelti fazındaki kobaltın etkinliğinden ileri geldiği söylenebilir.



Klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının TC oksidasyonu üzerine etkisinin incelenmiş olduğu deneylerde ise, molekülün ortamdaki anyonlardan fosfat hariç etkilenmediği belirlenmiştir (Şekil 5.20). TC degradasyon oranının, sülfat ve klorür iyonları varlığında neredeyse sabit kaldığı, nitrat iyonları varlığında kısmen azaldığı bulunmuştur. Nitrat iyonu varlığında TC degradasyon oranındaki azalma, yine sistemde oluşan radikalleri tüketerek bu radikallerden daha düşük potansiyele sahip $\text{NO}_3^{\bullet}$ (2.3 V) ve $\text{NO}_2^{\bullet}$ (1.03 V) radikallerinin oluşması ile açıklanabilir. Fosfat iyonlarının varlığı TC giderimini önemli oranda düşürmüştür. TC degradasyonundaki bu düşüşün, yine kobalt ile fosfattan hem çözeltide ve hem de katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerde çözünmeyen $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bileşiğinin oluşumu ve bu nedenle katalizörün pasifleşmesiyle açıklanabilir.

Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalın baskın olduğunu belirlemek amacıyla, optimize edilen şartlarda yine radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.21 TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ve EtOH eklenerek tüm radikallerin bastırılmış olduğu ortamlardaki TC gideriminin radikal bastırıcı içermeyen ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında TC'nin tamamının giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin baskın olduğunu göstermektedir.

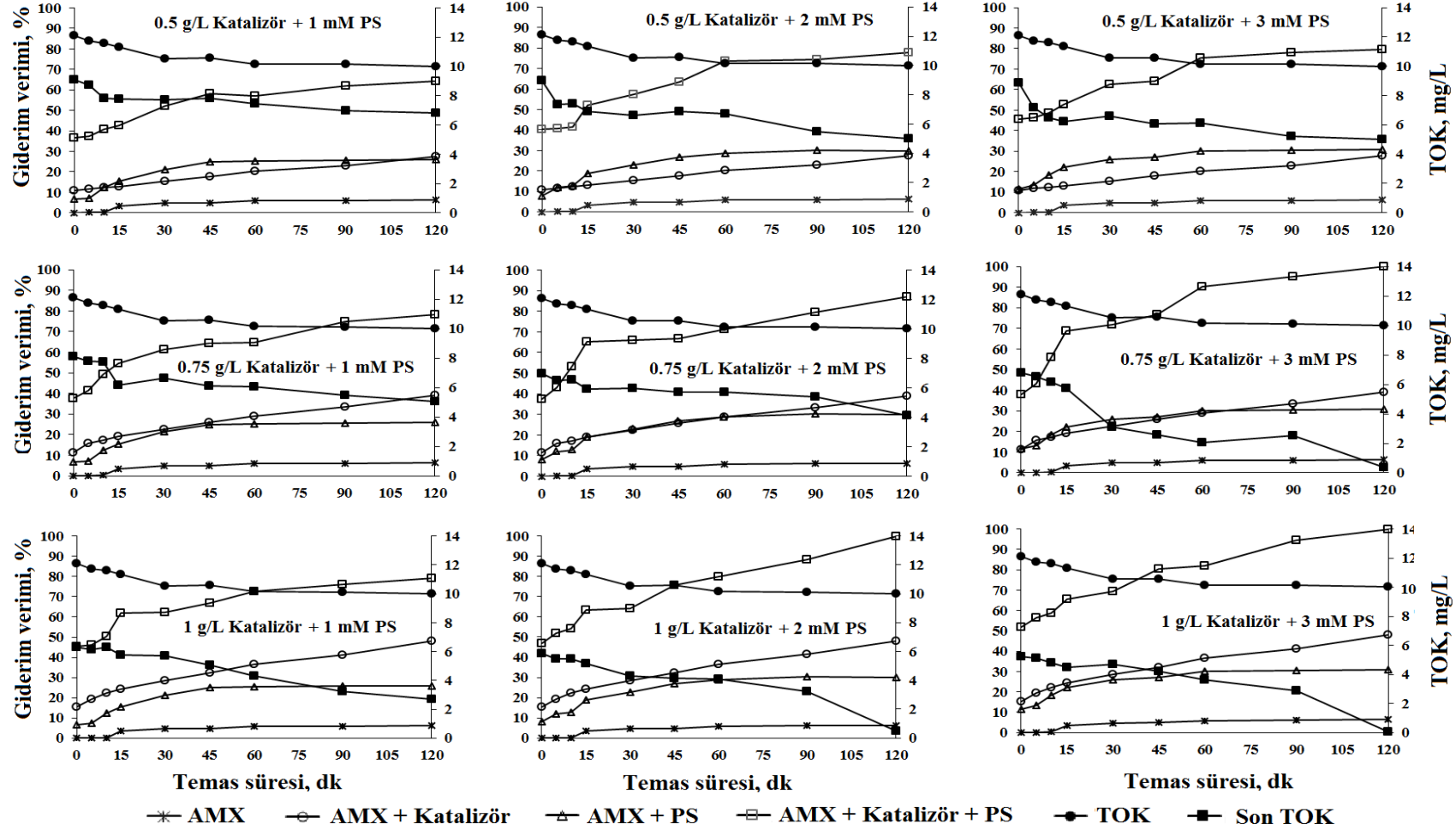


Şekil 5.21. TC oksidasyonunda etkin olan radikaller [TC kons.:50 μ M; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5.88; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

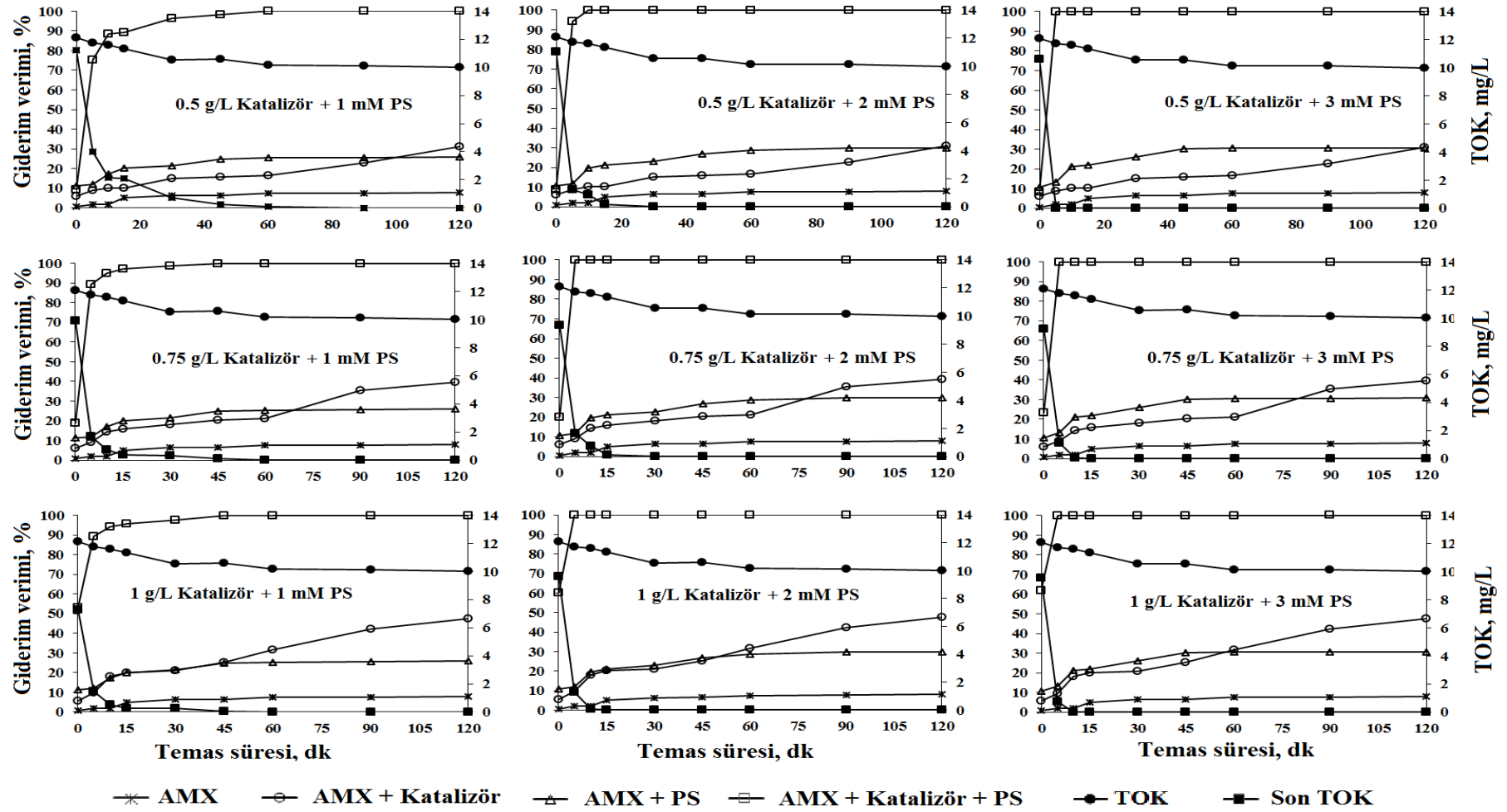
5.2.3. Amoksisilin (AMX)

Hazırlanan katalizörlerin yer aldığı heterojen katalitik sistemde sülfat radikalleriyle sulu çözeltilerden AMX'in oksitlenerek giderilmesi amacıyla; başlangıç konsantrasyonu 50 μ M olan AMX, yine aynı sistemle konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan oksitleyici PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25°C'de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde temas ettirilerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.22 Fe-esaslı katalizörün varlığında yapılan deney sonuçlarını, Şekil 5.23 ise Co-esaslı katalizör varlığında elde edilen deneylerin sonuçlarını göstermektedir.

Her iki katalizörle AMX oksidasyonunun artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak ciddi bir artış gösterdiği ve her iki katalizörle %100 AMX oksidasyonunun sağlandığı belirlenmiştir. Ancak Co-esaslı katalizörün AMX oksidasyonunda Fe-esaslı katalizöre göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Tüm AMX; 1 g/L Fe-esaslı katalizör ve 3 mM PS varlığında 120 dk sonunda okside olurken, Co-esaslı katalizörle daha düşük olan 0.75 g/L katalizör dozu ve 1 mM PS konsantrasyonunda 60 dk gibi daha kısa bir sürede okside olmuştur. Şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise AMX'in her iki katalizörün yüzeyine artan temas süresine bağlı olarak artarak adsorplandığı görülmektedir (Şekil 5.22-5.23). Benzer şekilde sadece PS ve AMX içeren ortamda yapılan deneylerde de PS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekülün artan PS konsantrasyonuna bağlı olarak %30'lara varan oranlarda parçalandığı tespit edilmiştir. AMX molekülünün deneysel şartlarda ve sadece PS varlığında hemen hemen stabil kalması giderimde katalizörlerin etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.22. AMX'in Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [AMX kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.72, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

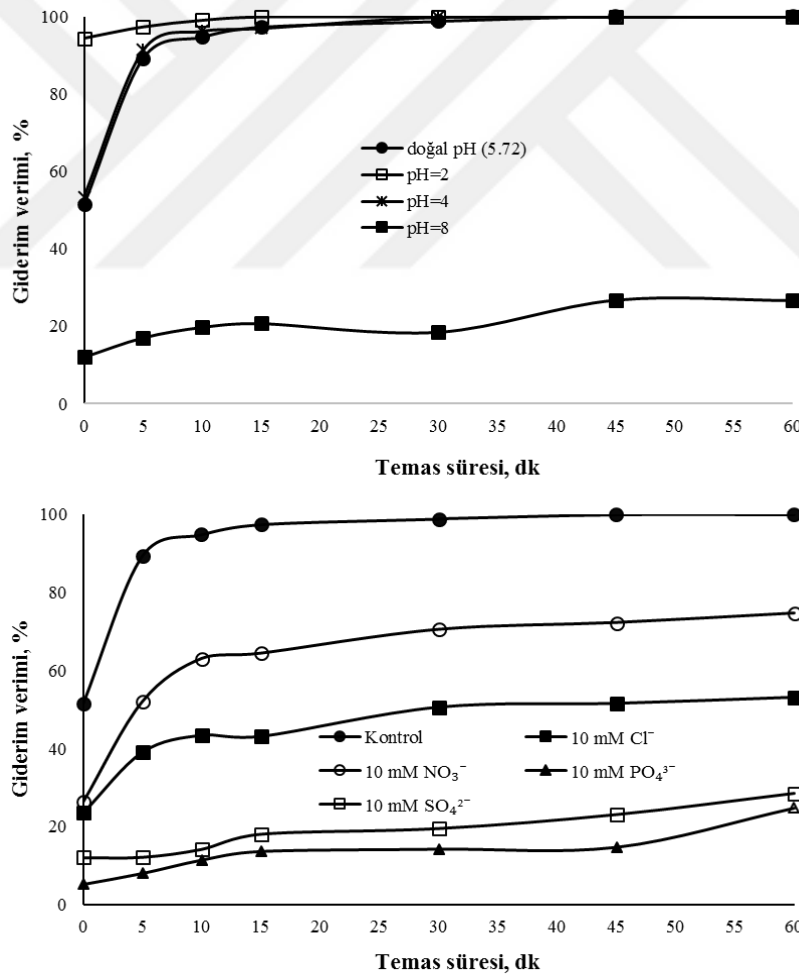


Şekil 5.23. AMX'in Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [AMX kons.: 50 µM, doğal pH: 5.72, sıcaklık: 25 °C]

Tüm veriler ortamdaki organik molekülün varlığının bir göstergesi olan TOK değerleriyle de uyumludur. Başlangıçta yaklaşık 12.104 mg/L olan TOK değeri artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak düzenli bir azalış göstermiştir. Bu durum yine giderim mekanizmasının kimyasal oksidasyona bağlı olarak gerçekleştiğini desteklemektedir.

Sonuç olarak; Şekil 5.22 ve 5.23'teki veriler dikkate alındığında her iki katalizörün PS ile AMX oksidasyonu için de oldukça etkin olduğu, 50 μ M AMX'in; 1.0 g/L Fe-esaslı katalizör ve 3 mM PS varlığında 120 dk temas süresi sonunda; 0.75 g/L Co-esaslı katalizör ve 1 mM PS varlığında 60 dk temas süresi sonunda tamamen oksitlenerek giderilebildiği belirlenmiştir.

Tüm AMX molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.24'te verilmiştir.

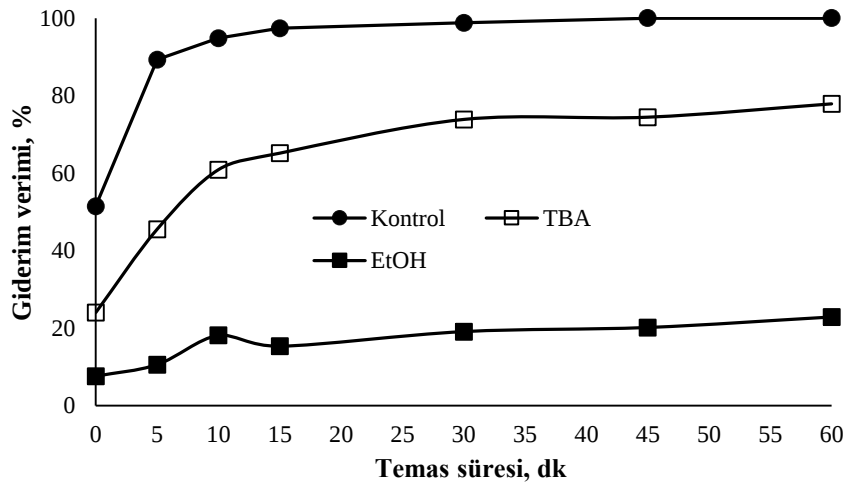


Şekil 5.24. Heterojen katalitik sistemde AMX oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [AMX kons.:50 μ M; PS kons.: 1 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]

Düşük pH'ların AMX oksidasyonunu önemli oranda hızlandığı görülmektedir. Diğer moleküllerde olduğu gibi AMX için de pH 2'de en yüksek ve en hızlı kinetikle parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. 50 µM AMX çözeltisinin doğal pH'sı olan 6'ya kadar tatminkâr giderim verimleri elde edilebilirken pH 8'de önemli bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Bu durum daha önce belirtildiği gibi alkali koşullarda katalizörlerin pasifleşmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük pH'larda yüksek giderimin ise yine katalizörden çözünerek ortama geçen metal iyonlarının ilave olarak homojen fazda daha hızlı bir kinetikle reaksiyon vermesine bağlanmaktadır.

Şekil 5.24, AMX oksidasyonu üzerine klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının etkisinin incelenmiş olduğu deney sonuçlarını da göstermektedir. AMX gideriminde molekülün ortamdaki anyonlardan değişen oranlarda etkilendiği ve iyon türüne bağlı olarak $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ sırasında olumsuz etkiye sahip oldukları belirlenmiştir. Neredeyse bütün incelenen anyonların hepsi oksidasyon prosesini olumsuz yönde etkilemiştir. Ancak prosesi en fazla SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} anyonları olumsuz etkilemiştir. Bu olumsuz etkilerin nedeni daha önce de ifade edildiği gibi; katalizör pasifleşmesi ve daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip radikallerin oluşmasıyla açıklanabilir.

Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalın baskın olduğunu belirlemek amacıyla, optimize edilen şartlarda yine radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.25 TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerin etkin olduğu ve EtOH eklenerek tüm radikallerin bastırılmış olduğu ortamlardaki AMX gideriminin ve radikal bastırıcı içermeyen ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir.



Şekil 5.25. AMX oksidasyonunda etkin olan radikaller [AMX kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5.72; sıcaklık: 25 °C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında AMX'in %78 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin %23 oranında kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında yine $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerinin baskın olduğunu göstermektedir.

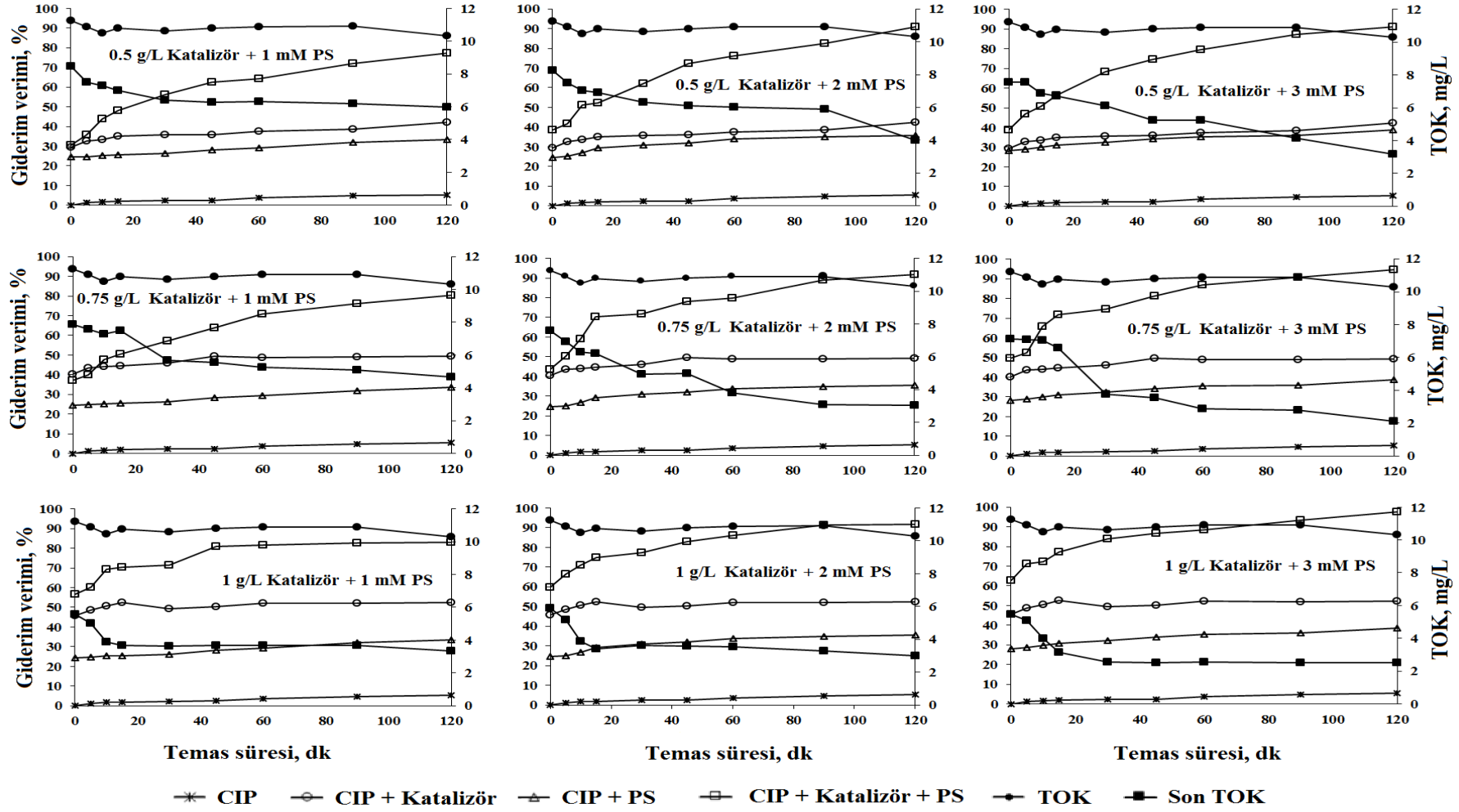
5.2.4. Siprofloksasin (CIP)

Hazırlanan katalizörlerle sulu çözeltilerden CIP'in oksitlenerek giderilmesi; başlangıç konsantrasyonu 50 μM olan CIP, yine aynı sistematiğe konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25°C'de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 5.26 Fe-esaslı katalizörün varlığında yapılan deney sonuçlarını, Şekil 5.27 ise Co-esaslı katalizör varlığında elde edilen deneylerin sonuçlarını göstermektedir.

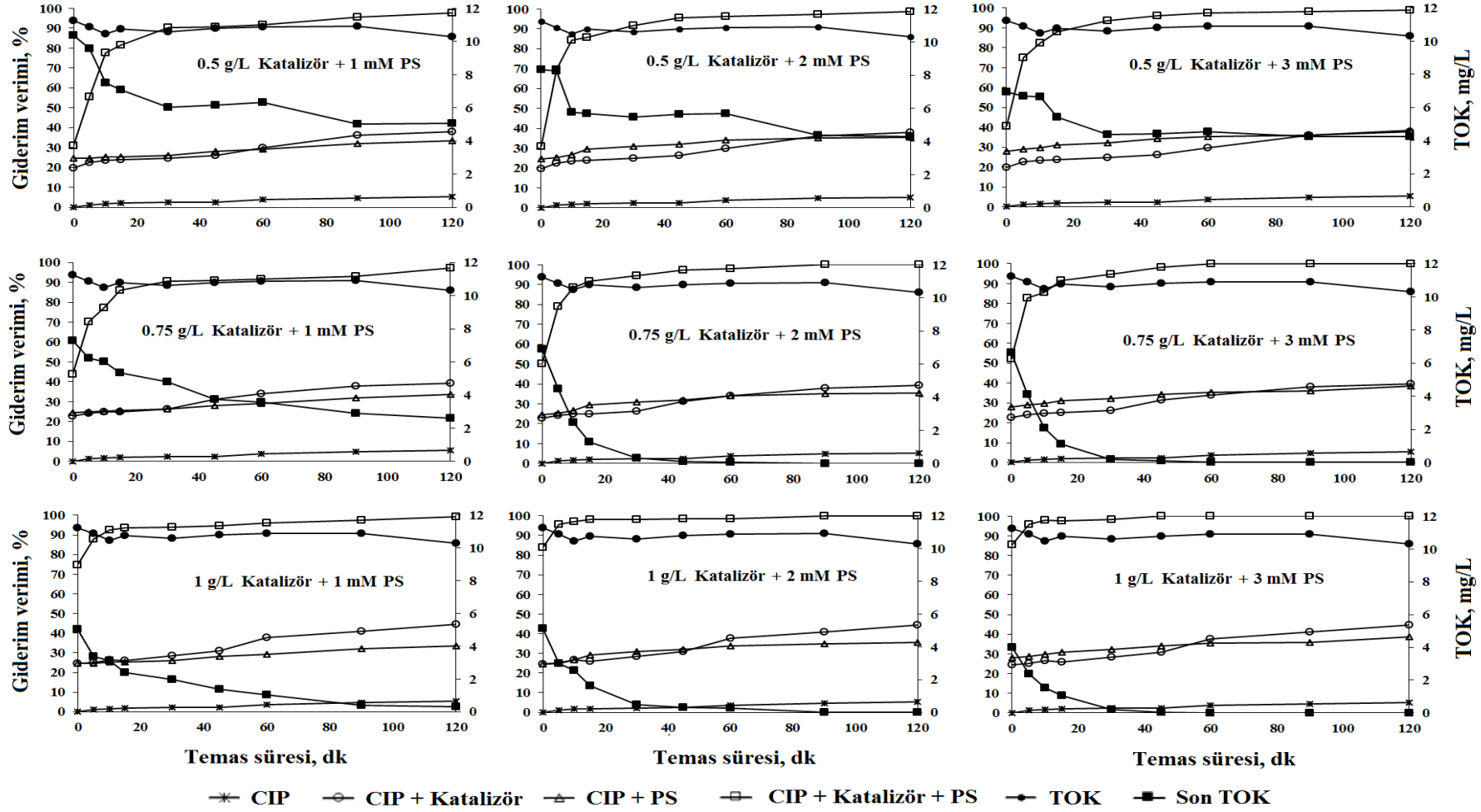
Her iki katalizörle CIP gideriminin artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Diğer moleküllerde olduğu gibi Co-esaslı katalizörün CIP oksidasyonunda Fe-esaslı katalizöre göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Tüm CIP, 0.75 g/L Co-esaslı katalizör ve 2 mM PS varlığında 120 dk sonunda tamamen okside olarak giderilebilirken, Fe-esaslı katalizörde en yüksek doz ve sürelerde dahi en fazla %97 oranında giderilebilmiştir. En yüksek giderimin gerçekleştiği şartlarda Co-esaslı ortamda TOK değerleri sıfırlanırken, Fe-esaslı katalizörde ortamda tayin edilen TOK değerleri giderimin tam bir oksidasyonla olmadığını, muhtemel parçalanmalar nedeniyle farklı moleküllere dönüşümünden kaynaklandığını göstermektedir.

Şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise CIP'in her iki katalizörün yüzeyine artan temas süresine bağlı olarak %50'lere varan oranlarda adsorbe olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.26-5.27). Benzer şekilde sadece PS ve CIP içeren ortamda yapılan deneylerde de PS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekülün artan PS konsantrasyonuna bağlı olarak %38'lere varan oranlarda parçalandığı tespit edilmiştir. Tüm veriler yine ortamdaki organik molekülün varlığının bir göstergesi olan TOK değerleriyle de uyumludur. Başlangıçta yaklaşık 11.249 mg/L olan TOK değeri artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak düzenli bir azalış göstermiştir. Bu durum yine giderim mekanizmasının kimyasal oksidasyona bağlı olarak gerçekleştiğini ve katalizör varlığının da bu oksidasyonu hızlandığını göstermektedir.

Şekil 5.26 ve 5.27'deki veriler dikkate alındığında Co-esaslı katalizörün PS ile CIP oksidasyonu için de etkin olduğu, 50 μM CIP'in; 0.75 g/L Co-esaslı katalizör ve 2 mM PS varlığında 120 dk temas süresi sonunda tamamen oksitlenerek giderilebildiği söylenebilir.

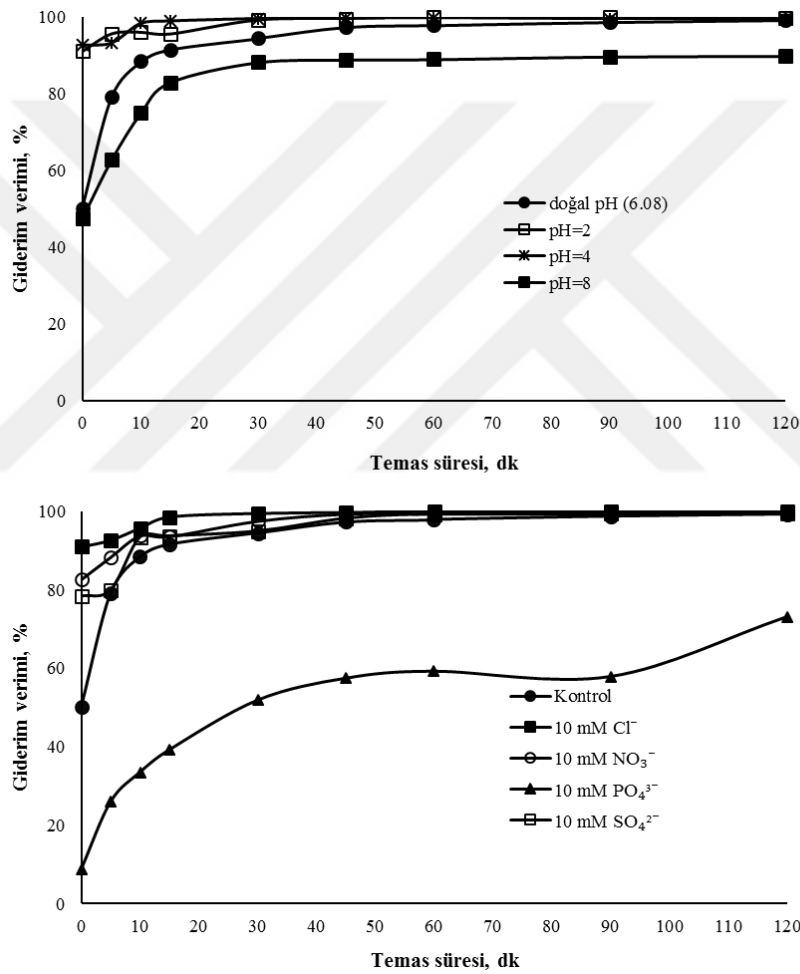


Şekil 5.26. CIP'in Fe-esalı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [CIP kons.: 50 μ M, doğal pH: 6.08, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]



Şekil 5.27. CIP'in Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [CIP kons.: 50 μ M, doğal pH: 6.08, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

Tüm CIP molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi Şekil 5.28'de verilmiştir. Yine düşük pH'ların CIP oksidasyonunu önemli oranda hızlandırdığı görülmektedir. Hemen hemen diğer moleküllerde olduğu gibi CIP için de pH 2 ve 4'te en yüksek verim ve en hızlı kinetikle parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. pH 6.08'e kadar tatminkar giderim verimleri elde edilebilirken pH 8'de diğer moleküllere göre giderim verimlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun nedeninin daha önce ASA ve AMX molekülü için de açıklandığı gibi alkali ortamda oluşan metal oksit çökmesiyle degradasyon hızının azalması olduğu düşünülmektedir.

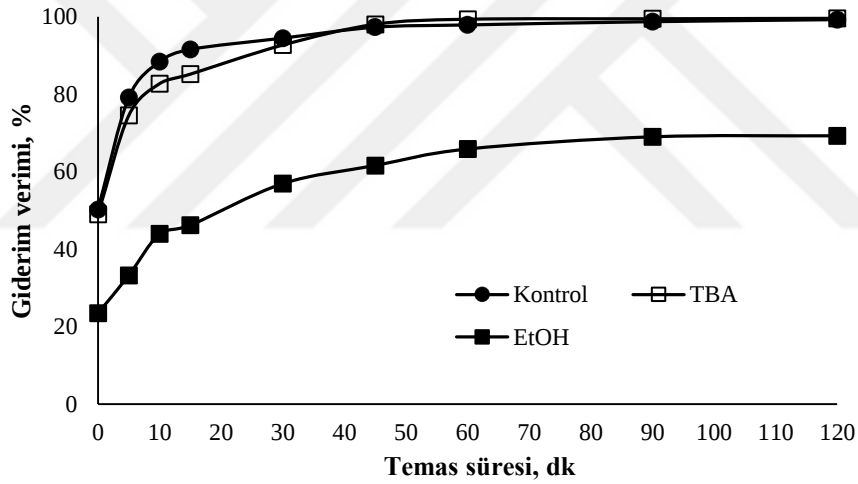


Şekil 5.28. Heterojen katalitik sistemde CIP oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [CIP kons.:50 µM; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]

CIP oksidasyonu üzerine klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının etkisi de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.28 görülmektedir. CIP gideriminde molekülün fosfat iyonları dışında incelenen iyonlardan fazla etkilenmediği tespit edilmiştir. Daha önce açıklandığı gibi fosfatın bu olumsuz etkisi, çözünmeyen Co₃(PO₄)₂ bileşiği formunda fosfat iyonları ile ana katalitik etkiye

sahip olan kobaltın çöktürülmesinden kaynaklanmaktadır. Hem çözeltide hem de katalizör yüzeyinde fosfatla kobaltın bağlanması aktif bölgeleri bloke ettiğinden, PS aktive olmamış ve bu nedenle radikal üretimi engellenmiştir.

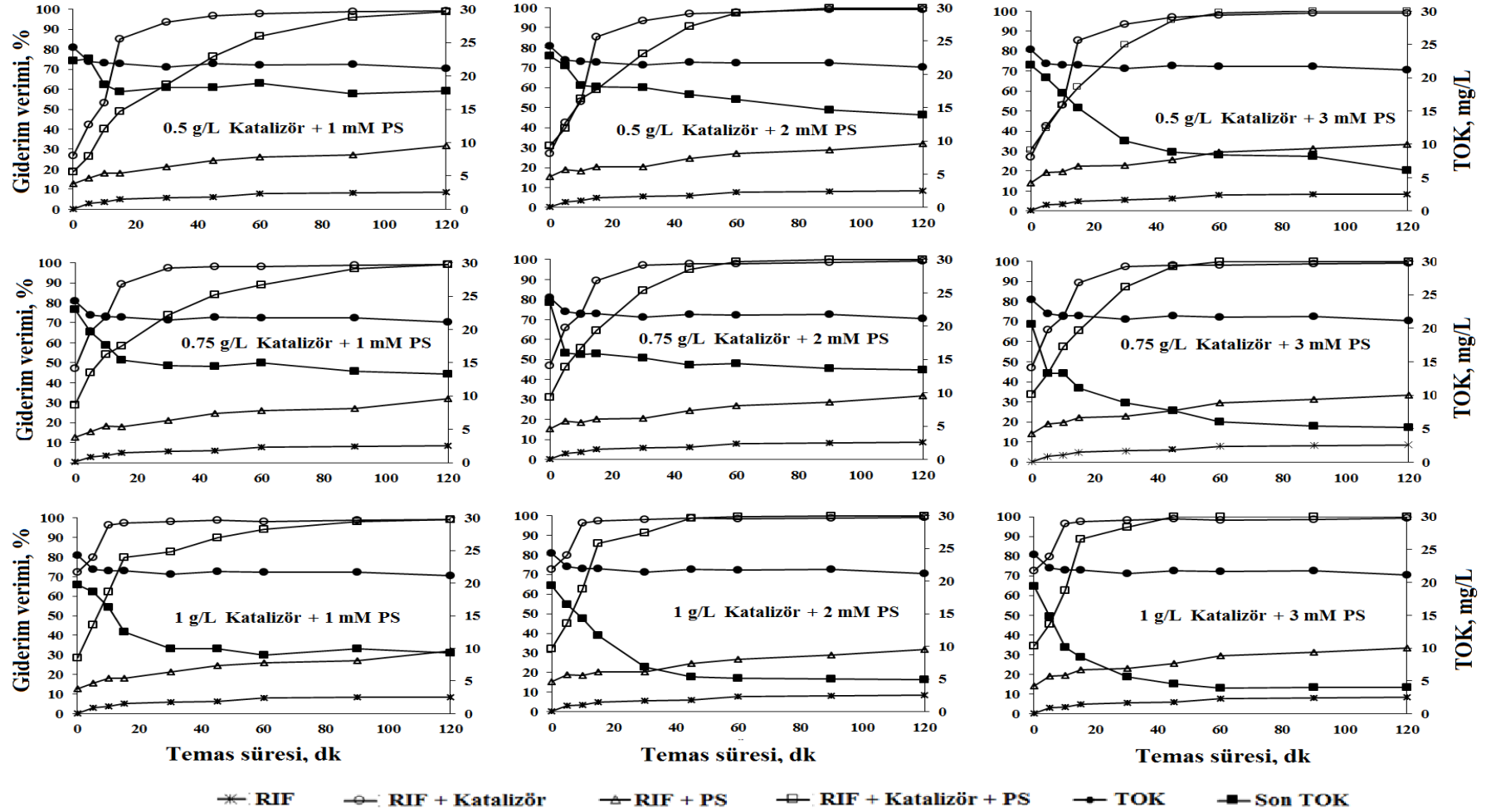
Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalın baskın olduğunu belirlemek amacıyla da yine optimize edilen şartlarda radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.29 TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerin etkin olduğu ve EtOH eklenerek tüm radikallerin bastırılmış olduğu ortamlardaki CIP gideriminin ve radikal bastırıcı içermeyen ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerinin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında CIP'in hemen hemen tamamen giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin %68 oranında kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında yine $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerinin baskın olduğunu göstermektedir.



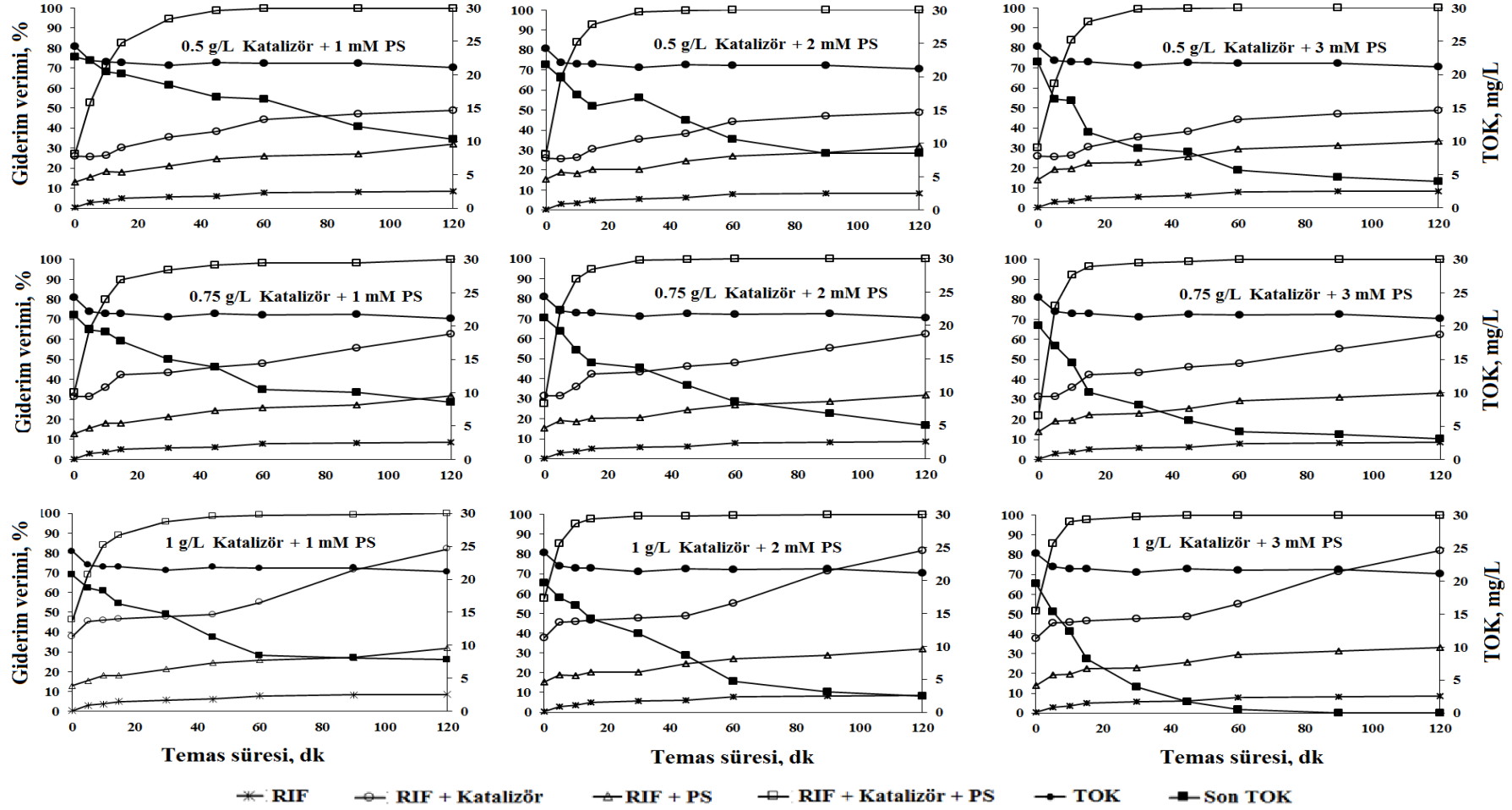
Şekil 5.29. CIP oksidasyonunda etkin olan radikaller [CIP kons.:50 μM ; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 6.08; sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

5.2.5. Rifampisin (RIF)

Hazırlanan katalizörlerle heterojen katalitik sistemde sülfat radikalleriyle sulu çözeltilerden RIF'in oksitlenerek giderilmesi amacıyla yine aynı sistematiikle; başlangıç konsantrasyonu 50 μM olan RIF, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan oksitleyici PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde temas ettirilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.30 ve 5.31'de verilmiştir.



Şekil 5.30. RIF'in Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [RIF kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.90, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]



Şekil 5.31. RIF'in Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [RIF kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.90, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

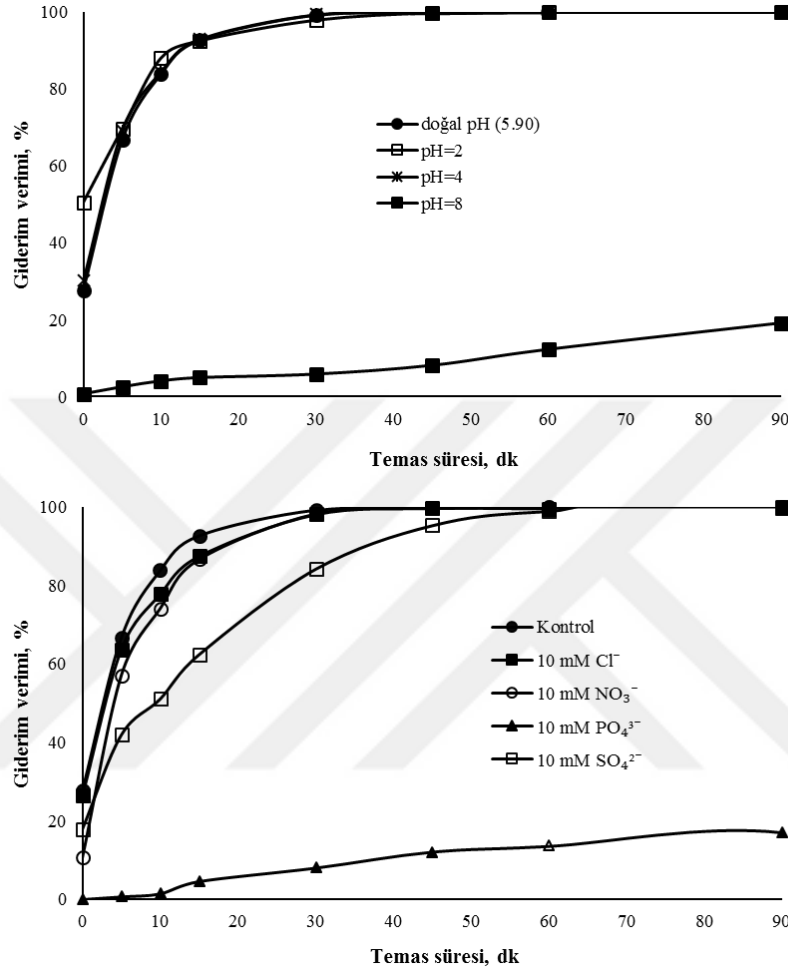
Her iki katalizörle RIF gideriminin artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Ana molekülün giderim verimleri dikkate alındığında her iki katalizörün 0.5 g/L dozunda var olduğu 1 mM en düşük PS konsantrasyon seviyesinde bile %100 giderim verimleri elde edilebilmektedir. Ancak giderim verimleri çözeltilerdeki TOK değerleri ile eşleştirildiğinde, sonuçların aynı yüzdelerle azalmamış olduğunu göstermektedir. Bu aslında molekülün giderimi değil PS ve katalizörün etkisiyle molekülün degrede olduğu ve bu nedenle TOK değerinin sıfırlanmadığının bir göstergesidir. Bu değişim Fe-esaslı katalizörde daha fazla kendini göstermektedir. Molekülün incelenen şartlarda tamamen mineralize olamadığı belirlenmiştir. Şekil 5.30 ve 5.31'deki grafikler incelendiğinde, TOK değerinin sıfıra düştüğü yani tam bir moleküler mineralizasyonun sadece 1 g/L Co-esaslı katalizör dozunda, 3 mM PS varlığında 120 dk sonunda gerçekleştiği görülebilir. Diğer moleküllerde olduğu gibi bu durum yine Co-esaslı katalizörün RIF oksidasyonunda Fe-esaslı katalizöre göre daha etkin olduğu anlamına gelmektedir.

Şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla da kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise RIF'ın her iki katalizörün yüzeyine artan temas süresine bağlı olarak %80'lere varan oranlarda adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde sadece PS ve RIF içeren ortamda yapılan deneylerde de PS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekülün artan PS konsantrasyonuna bağlı olarak %38'lere varan oranlarda parçalandığı ve ortamda TOK olarak kendini gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle; sadece Co-esaslı katalizörün PS ile RIF oksidasyonu için de etkin olduğu, 50 µM RIF'ın tamamının; 0.5 g/L Co-esaslı katalizör ve 2 mM PS varlığında 90 dk temas süresi sonunda oksitlenerek giderilebildiği söylenebilir.

Tüm RIF molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.32'de verilmiştir. pH 6'ya kadar giderim verimlerinin yüksek ve birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. pH 8'de ise giderim verimleri önemli oranda bir azalış göstermiştir. Bu durum bazik ortamda katalizörün deaktive olmasıyla açıklanabilir. Muhtemelen yüksek pH'da yüzeyler hidroksitle kaplanarak reaksiyonu yavaşlatmaktadır.

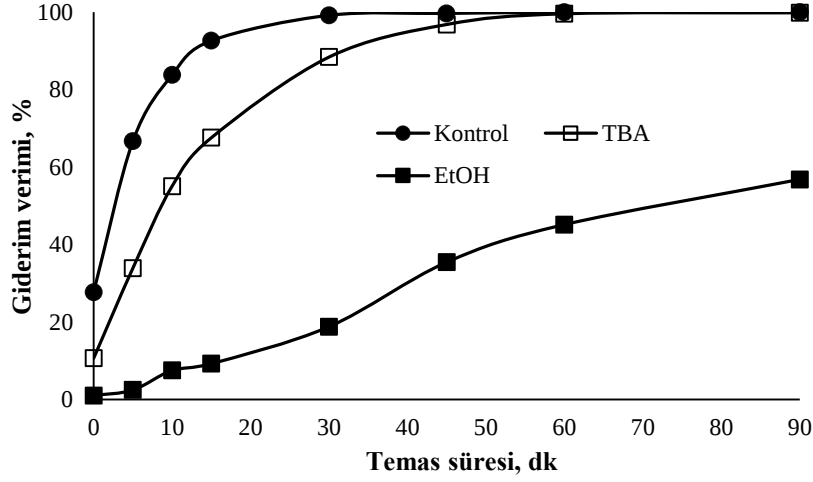
RIF oksidasyonu üzerine diğer moleküllerde olduğu gibi klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının etkisi de incelenmiştir. Şekil 5.32'de incelenen anyonların bulunduğu ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. RIF gideriminde molekülün ortamdaki anyonlardan değişen oranlarda etkilendiği ve iyon türüne bağlı olarak giderimin $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ sırasında azaldığı belirlenmiştir. Etki fosfat iyonları varlığında çok yüksek olurken diğer iyonlarda yakın seyretmiş ve ilerleyen temas süresiyle de fark azalmıştır. Fosfat varlığında verimde

meydana gelen aşırı düşüşün daha önce açıklandığı gibi $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ oluşması ve katalizör yüzeyini kaplamasıyla katalitik aktivitedeki azalmadan kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 5.32. Heterojen katalitik sistemde RIF oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [RIF kons.:50 μM ; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.5 g/L; sıcaklık: 25 °C]

Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalin baskın olduğunu belirlemek amacıyla, optimize edilen şartlarda yine radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.33 TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ve EtOH eklenerek tüm radikallerin bastırılmış olduğu ortamlardaki RIF gideriminin ve radikal bastırıcı içermeyen ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında RIF'in %100 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin %56 oranında kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında yine $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin oldukça baskın olduğunu göstermektedir.

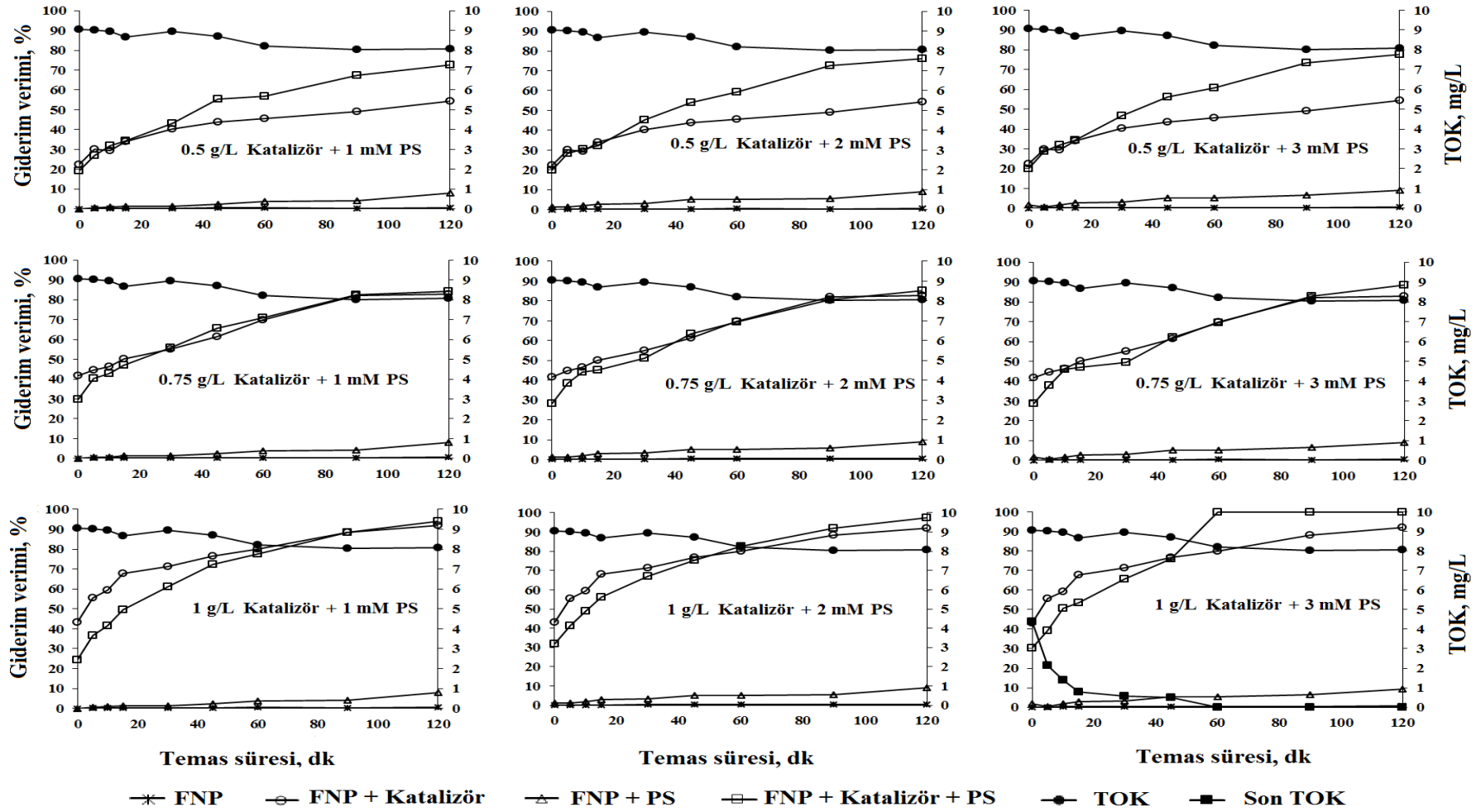


Şekil 5.33. RIF oksidasyonunda etkin olan radikaller [RIF kons.:50 μ M; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.5 g/L; doğal pH: 5.90; sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

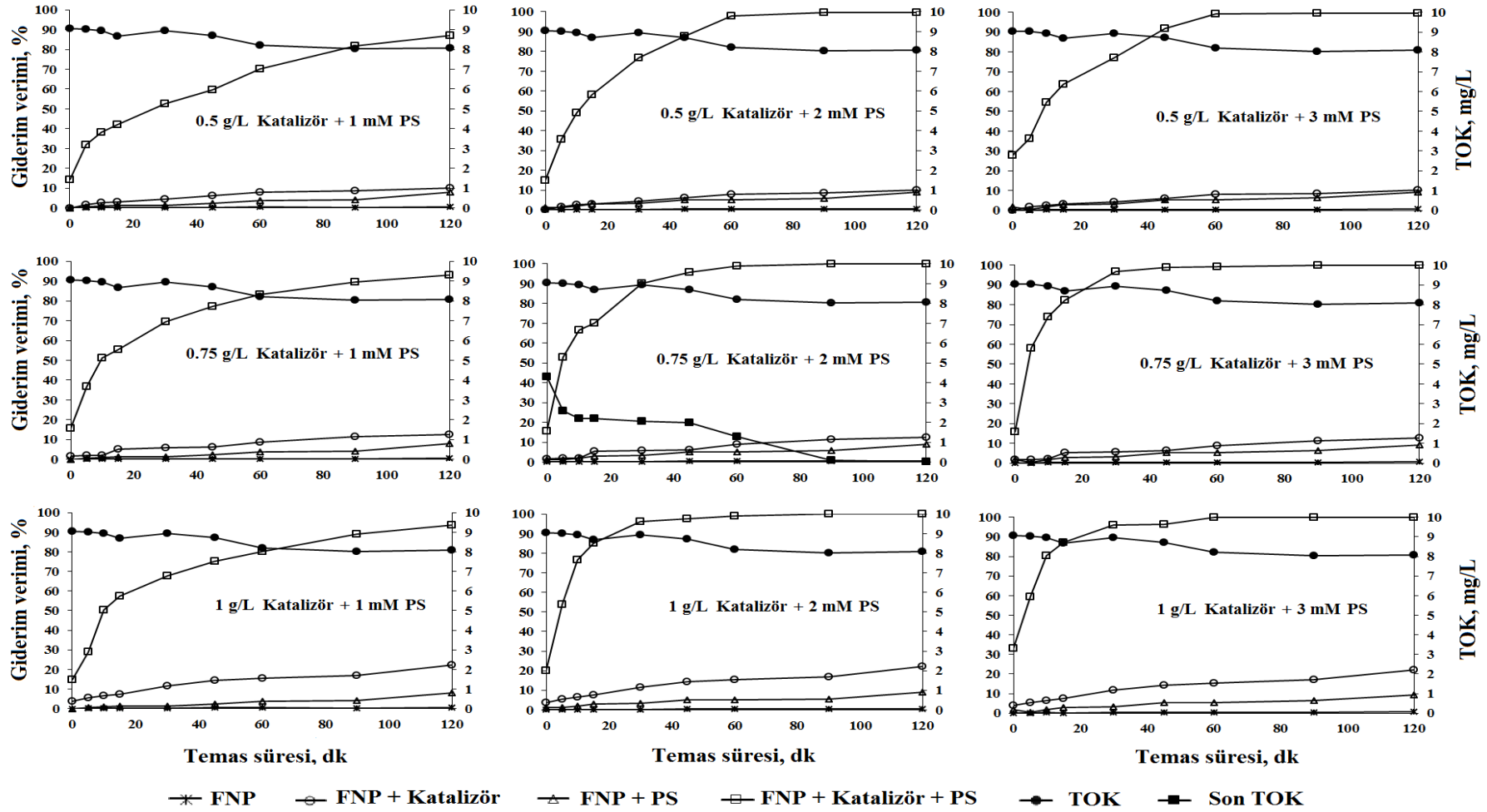
5.2.6. Fenoprofen (FNP)

FNP'nin sentezlenen Fe ve Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksitlenerek giderilmesi amacıyla yine aynı sistemle; başlangıç konsantrasyonu 50 μ M olan FNP, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan oksitleyici PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25 $^{\circ}$ C'de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde temas ettirilerek incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.34 ve 5.35'da verilmiştir.

Her iki katalizörle FNP gideriminin artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.34'te Fe-esaslı katalizörle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlardan giderim verimleri ve ortamdaki TOK değişimi birlikte ele alındığında, FNP molekülünün 1 g/L dozundaki katalizör ve 3 mM PS varlığında 60 dk sonunda giderildiği görülmektedir. Ancak, TOK değerlerine bakıldığında ortamda FNP'den kaynaklı olan tüm organik maddelerin oksitlenerek giderildiği yani TOK değerinin sıfıra düştüğü sürenin 120. dakika olduğu görülmektedir. Bu durum yine hazırlanan katalizörün PS'yi katalizleyerek sülfat radikalleri oluşturduğunu ve ortamdaki organik kirleticinin de bu radikalle oksitlenerek mineralize olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Co-esaslı katalizör varlığında da elde edilmiştir (Şekil 5.35). Ancak Fe-esaslı katalizör verileriyle karşılaştırıldığında, FNP'nin Co-esaslı katalizör varlığında daha düşük katalizör ve PS dozlarında giderilebildiği görülmektedir. Bu durum yine kobalt esaslı katalizörün reaktif elementi olan kobaltın hem heterojen ve hem de homojen fazdaki aktivitesinden ileri geldiği söylenebilir. Şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla da kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise FNP'nin her iki katalizörün yüzeyine artan temas süresine ve katalizör dozuna bağlı olarak adsorbe olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.34. FNP'nin Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [FNP kons.: 50 μ M, doğal pH: 6.41, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

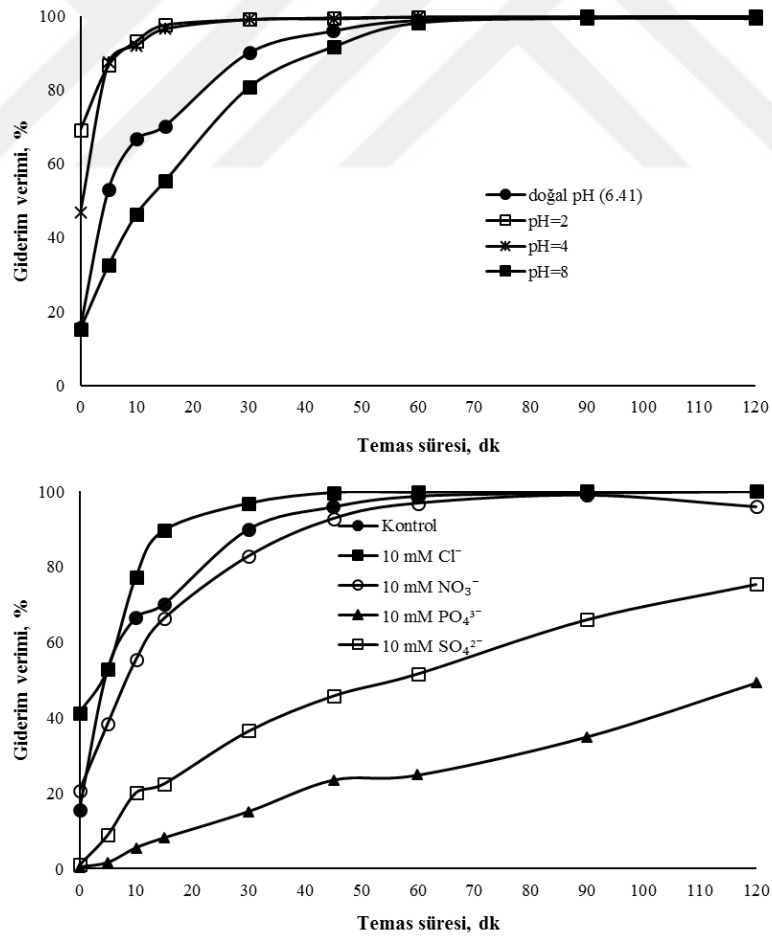


Şekil 5.35. FNP'nin Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [FNP kons.: 50 μ M, doğal pH: 6.41, sıcaklık: 25 °C]

Moleküle ait K_{ow} değerinin yaklaşık 4 civarında olması adsorpsiyon eğiliminde etkin olan bir faktör olarak zikredilebilir. Benzer şekilde sadece PS ve FNP içeren ortamda yapılan deneylerde de PS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekülün artan PS konsantrasyonuna bağlı olarak en fazla %9 oranında parçalandığı ve ortamda TOK olarak kendini gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; her iki katalizörün PS ile FNP oksidasyonu için de etkin olduğu, 50 μ M FNP'ın tamamının; Fe-esaslı katalizörün 1,0 g/L dozunda ve 3 mM PS varlığında 120 dk temas süresi sonunda, Co-esaslı katalizör için ise 0.75 g/L dozunda ve 2 mM PS varlığında 120 dk temas süresi sonunda oksitlenerek giderilebildiği söylenebilir.

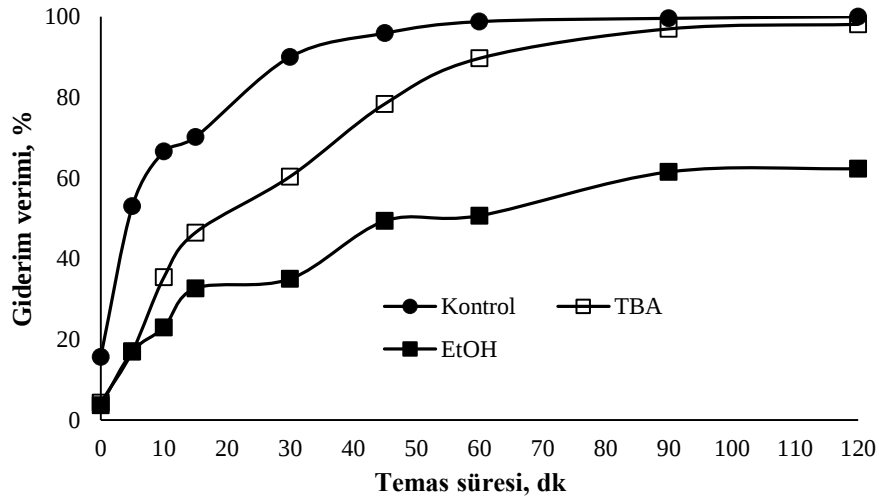
Tüm FNP molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.36'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi düşük pH'larda FNP oksidasyonu daha hızlı cereyan etmektedir. Ancak tüm molekülün parçalanmış olduğu temas süresine bakıldığında FNP molekülünün pH 8'e kadar ortam pH'sından diğer moleküller gibi etkilenmediği görülmektedir.



Şekil 5.36. Heterojen katalitik sistemde FNP oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [FNP kons.:50 μ M; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

Sentezlenen katalizörlerin varlığında FNP'nin PS ile oksidasyonu üzerine klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının etkisi de incelenmiştir. Şekil 5.36 incelenen anyonların bulunduğu ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. FNP gideriminde molekülün ortamdaki nitrat ve klorürden kısmen etkilendiği, ancak sülfat ve fosfat varlığının önemli oranda inhibe edici bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalın baskın olduğunu belirlemek amacıyla, optimize edilen şartlarda yine radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.37 TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerin etkin olduğu ve EtOH eklenerek tüm radikallerin bastırılmış olduğu ortamlardaki FNP gideriminin ve radikal bastırıcı içermeyen ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında FNP'in %100 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin %62 oranında kaldığı tespit edilmiştir. Özellikle radikal bastırıcı içermeyen kontrol ortamıyla kıyaslandığında aslında baskın olan sülfat radikalının yine oluşan hidroksil radikalleriyle etkinliğinin daha yüksek olduğu ve bu nedenle reaksiyonun daha hızlı cereyan ettiği söylenebilir. Ancak yalnız sülfat radikali varlığındaki yüksek verimler, aslında oksidasyonda baskın radikalın de sülfat olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.37. FNP oksidasyonunda etkin olan radikaller [FNP kons.:50 μM ; PS kons.: 2 mM; Co-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 6.41; sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

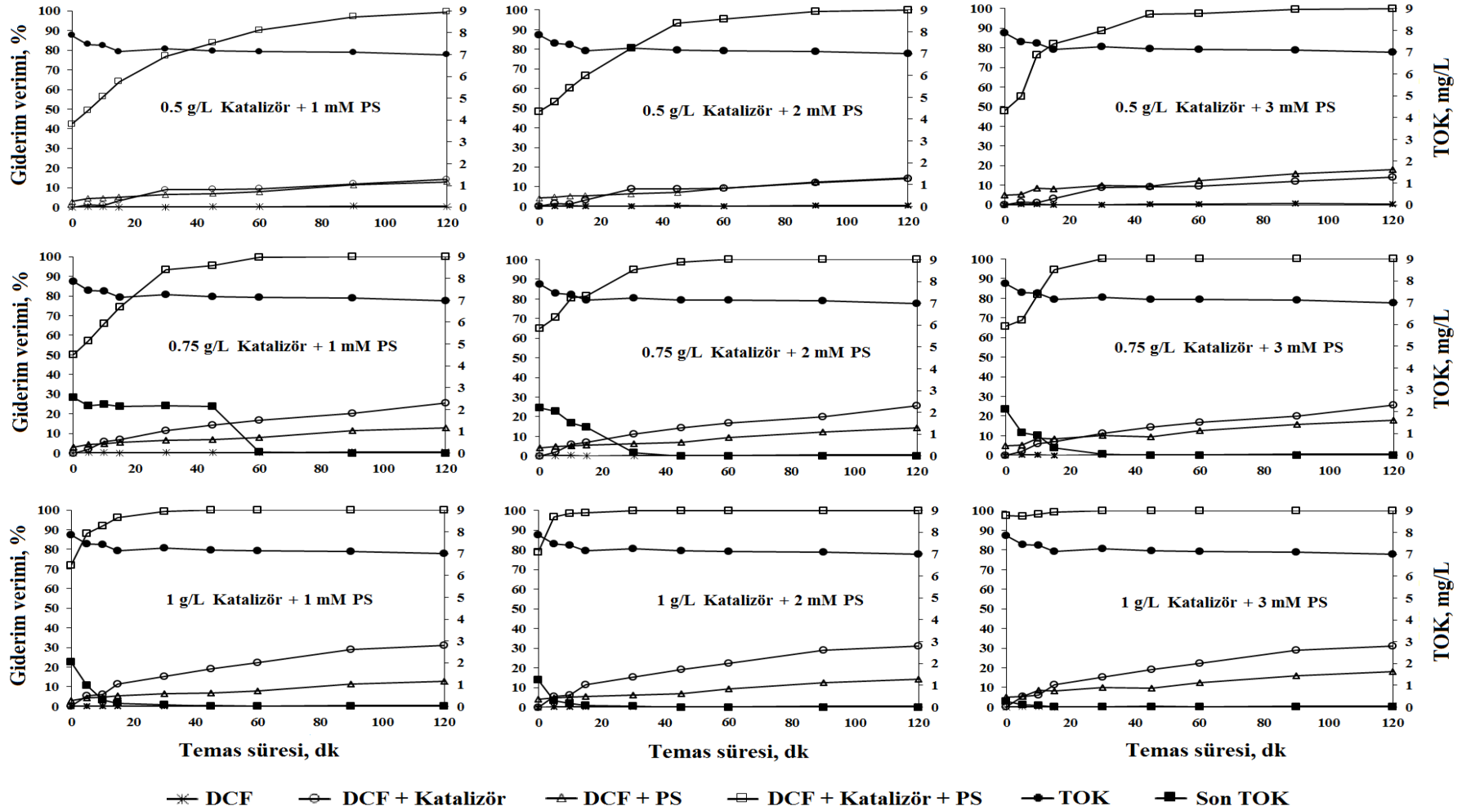
5.2.7. Diklofenak (DCF)

DCF'nin sentezlenen Fe ve Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksitlenerek giderilmesi amacıyla aynı sistematik yaklaşımla; başlangıç konsantrasyonu 50 μM olan DCF, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan oksitleyici persülfat ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de ve 5-

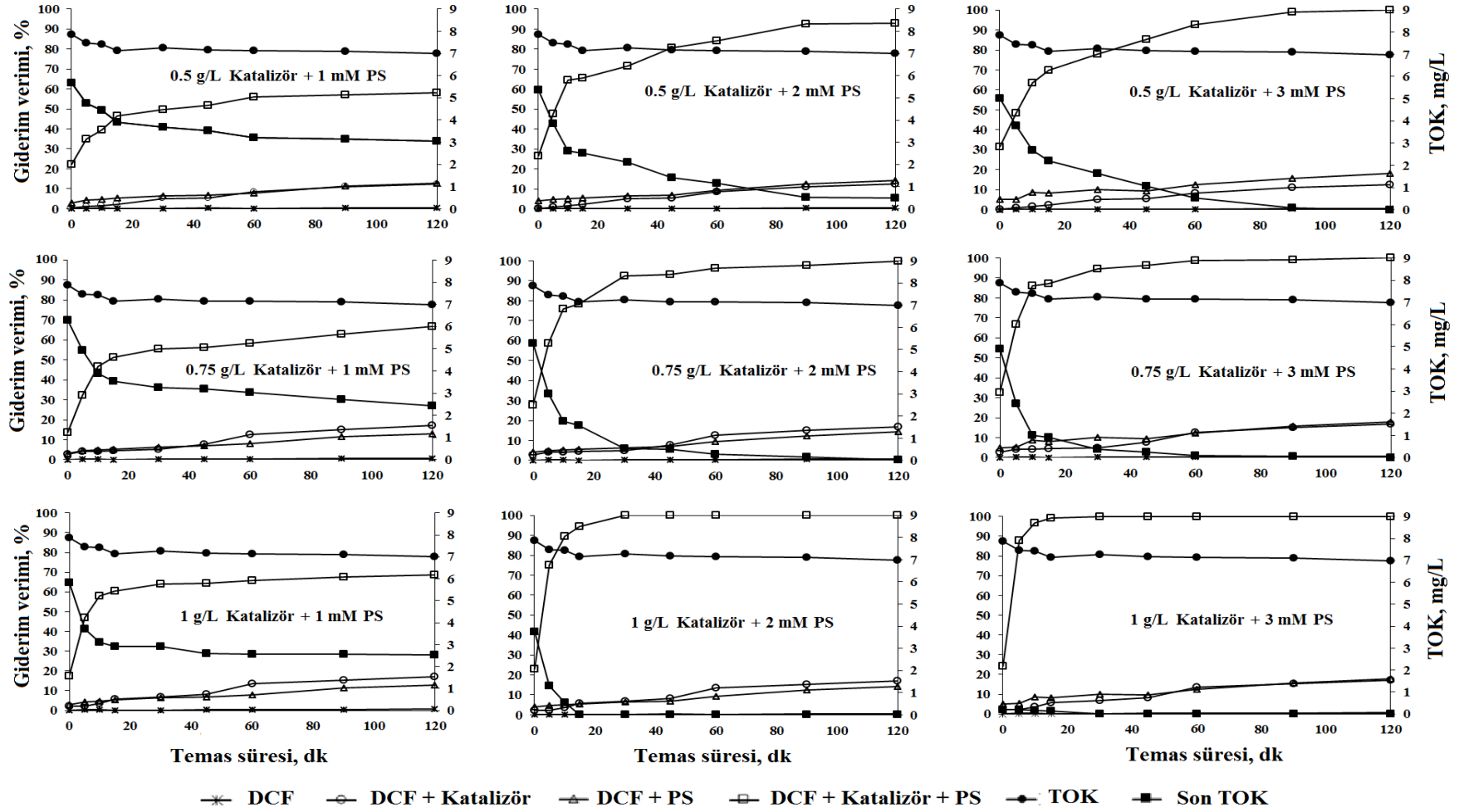
120 dk arasında değişen farklı sürelerde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 5.38 ve 5.39’da görölmektedir.

Her iki katalizörle DCF gideriminin artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak artış gösterdiği görölmektedir. Her iki katalizör varlığında molekülün parçalanarak tamamen giderildiği belirlenmiştir. Fe-esaslı katalizörle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlardan giderim verimleri ve ortamdaki TOK değişimi birlikte ele alındığında, DCF molekülünün 0.75 g/L dozundaki katalizör ve 1 mM PS varlığında 90 dk sonunda giderildiği görölmektedir (şekil 5.38). Ortamdaki organik molekülün farklı bir göstergesi olan TOK değerlerinin sıfıra düşmesi yine hazırlanan katalizörün PS’yi katalizleyerek sülfat radikalleri oluşturduğu ve ortamdaki organik kirleticinin de bu radikalle oksitlenerek mineralize olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar 1.0 g/L Co-esaslı katalizör ve 2 mM PS varlığında 30 dakikalık temas süresi sonunda da elde edilmiştir (şekil 5.39).

şahit reaktörlerde işletilen deney sonuçlarıyla da kıyaslandığında; molekülün katalizör ve PS içermeyen ortamlarda yine oldukça stabil kaldığı, sadece katalizör varlığında ise DCF’in her iki katalizörün yüzeyine artan temas süresine ve katalizör dozuna bağlı olarak %30’lara varan oranlarda adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Moleküle ait 4.51 olan K_{ow} değerinin adsorpsiyon eğiliminde etkin olan bir faktör olarak zikredilebilir. Benzer şekilde sadece PS ve DCF içeren ortamda yapılan deneylerde de PS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekülün artan PS konsantrasyonuna bağlı olarak en fazla %18 oranında parçalandığı ve ortamda TOK olarak kendini gösterdiği tespit edilmiştir.



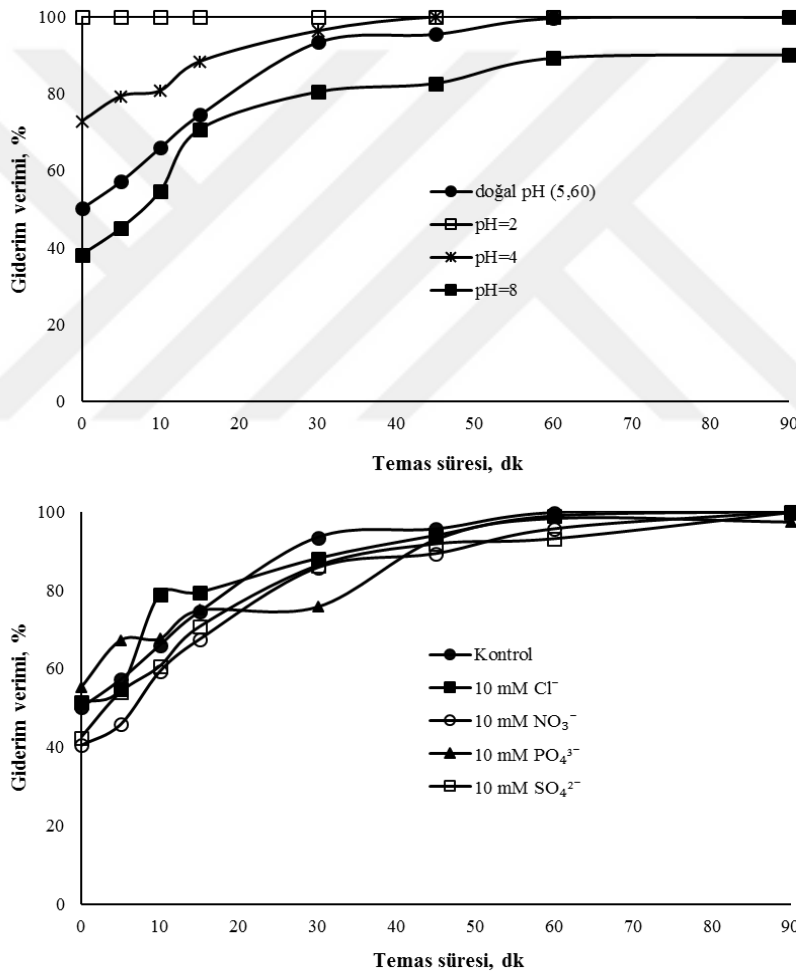
Şekil 5.38. DCF'nin Fe-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [DCF kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.60, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]



Şekil 5.39. DCF'nin Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [DCF kons: 50 µM, doğal pH: 5.60, sıcaklık: 25 °C]

Tüm DCF molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.40'da verilmiştir. Diğer moleküllerde olduğu gibi düşük pH değerlerinde reaksiyonun son derece hızlı olduğu belirlenmiştir. pH artışına bağlı olarak reaksiyon hızında bir yavaşlamanın olduğu pH 8'de ise giderimin en düşük olduğu tespit edilmiştir.

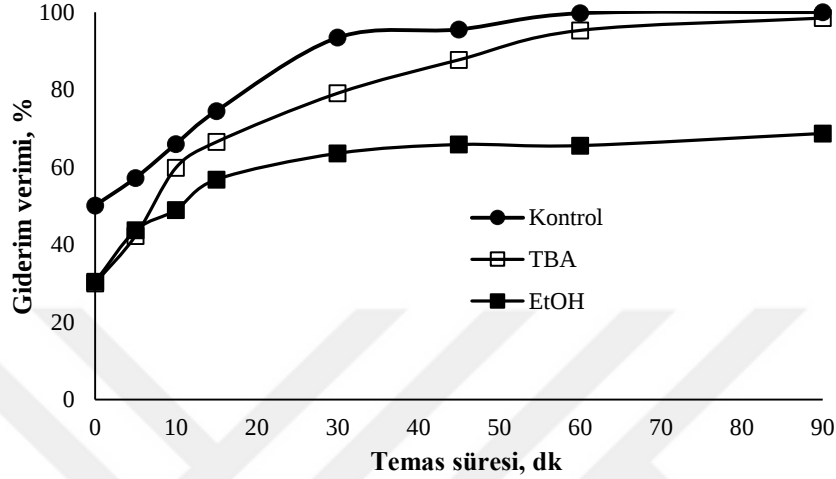
DCF oksidasyonu üzerine klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının etkisi de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.40'da verilmiştir. Diğer moleküllerin aksine DCF gideriminde molekülün ortamdaki anyonlardan çok düşük oranlarda etkilendiği gözlenmiştir.



Şekil 5.40. Heterojen katalitik sistemde DCF oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [DCF kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]

Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalin baskın olduğunu belirlemek amacıyla da yine optimize edilen şartlarda radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. TBA eklenerek •OH radikallerinin bastırılıp SO₄^{•-} radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere

bakıldığında DCF'in %100 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin %68 oranında kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında yine $SO_4^{\cdot-}$ radikallerinin oldukça baskın olduğunu göstermektedir (Şekil 5.41).

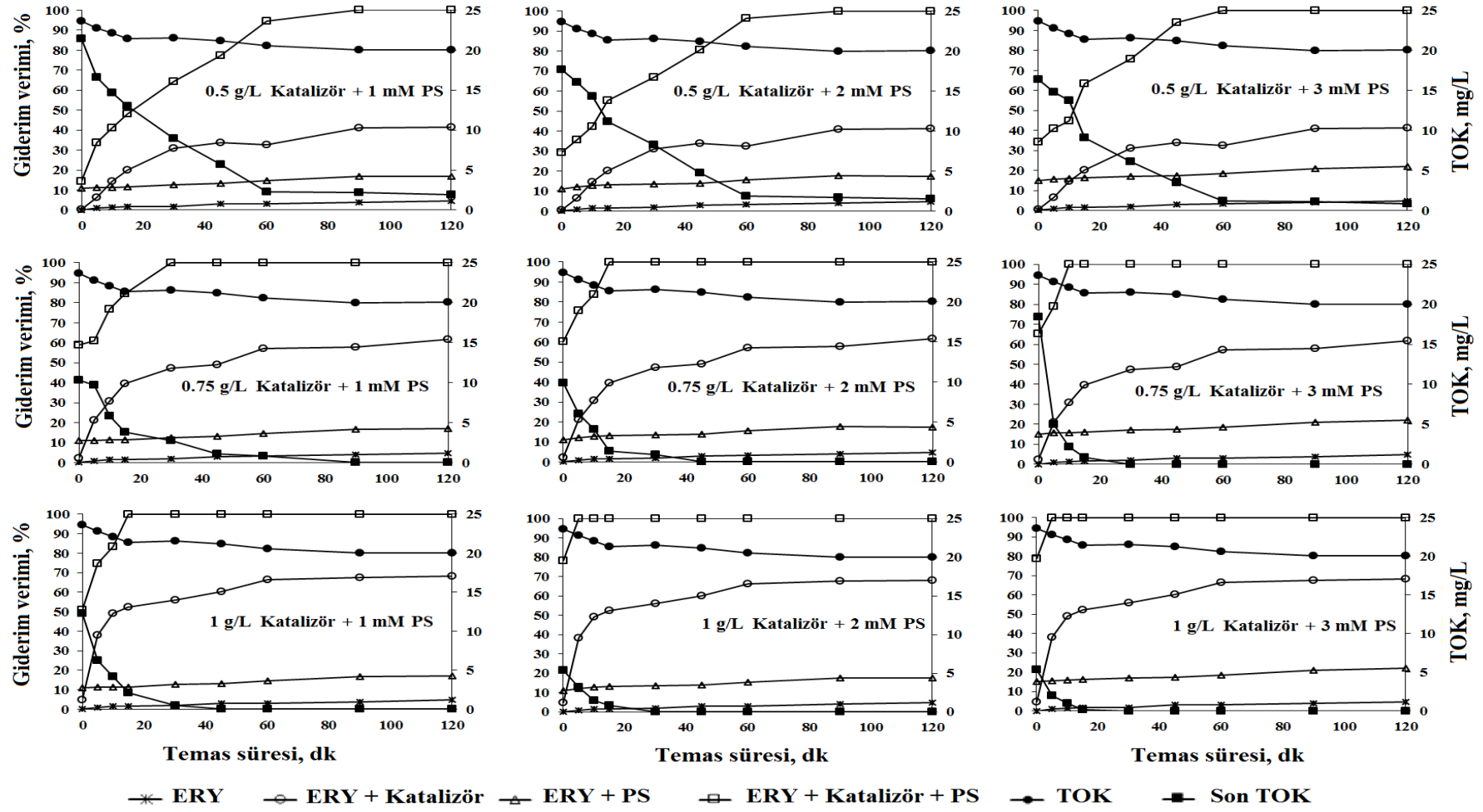


Şekil 5.41. DCF oksidasyonunda etkin olan radikaller [DCF kons.:50 μ M; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 5.60; sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

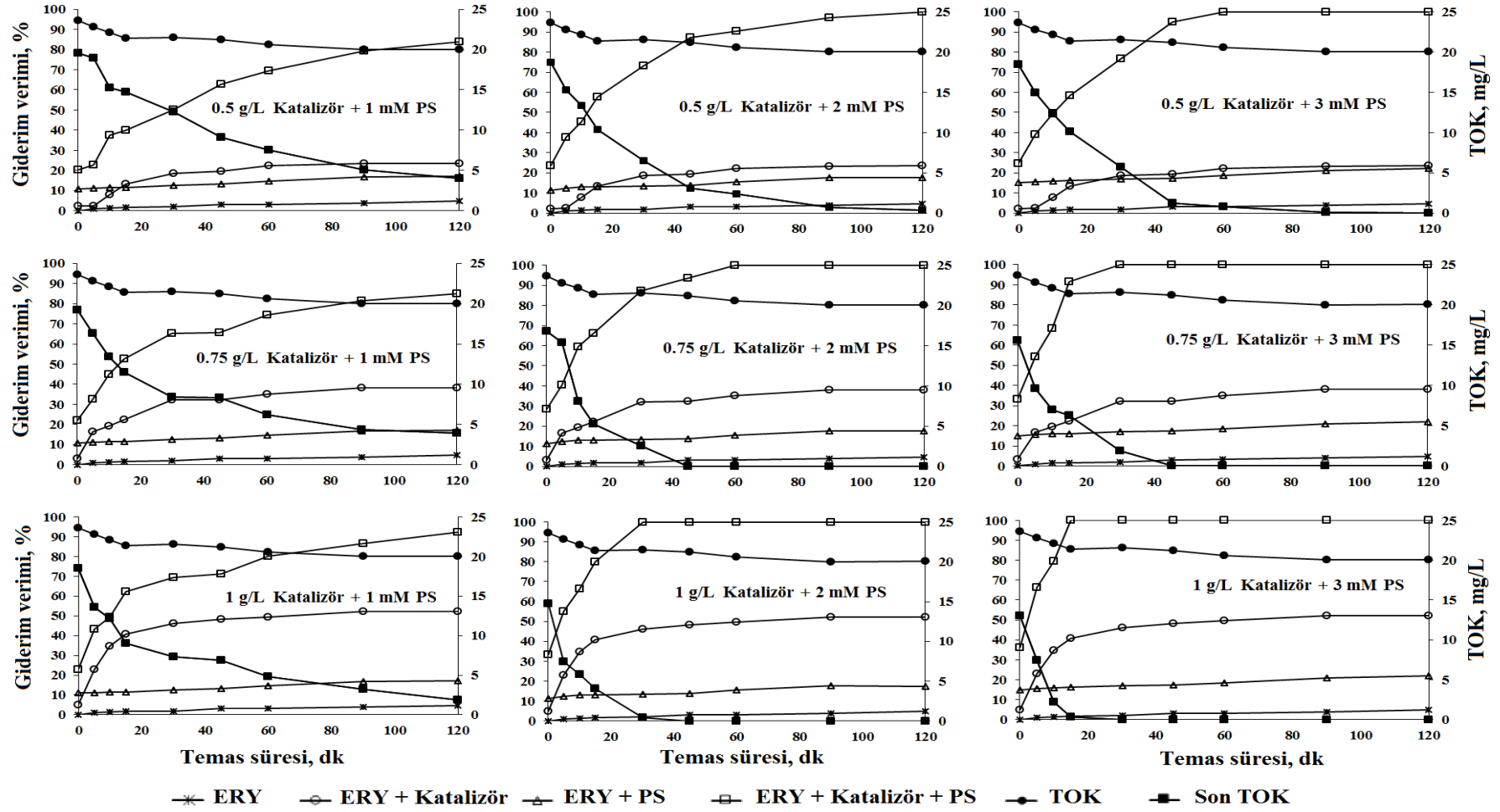
5.2.8. Eritromisin (ERY)

Fe ve Co-esaslı katalizörler varlığında ERY'nin PS aktivasyonu ile giderilmesi daha önce yapılan deneylerdeki aynı sistematik yaklaşımla; başlangıç konsantrasyonu 50 μ M olan ERY, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında, 25 $^{\circ}$ C'de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar her bir katalizör için Şekil 5.42 ve 5.43'te verilmiştir.

Her iki katalizörle ERY giderimi yine beklendiği gibi artan PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak ciddi bir artış göstermiş ve her iki katalizörle %100 oranında giderim sağlanmıştır. Fe-esaslı katalizöre ait Şekil 5.42'deki veriler, Co-esaslı katalizör için elde edilmiş olan Şekil 5.43'teki verilerle karşılaştırıldığında, Fe-esaslı katalizör ortamında ERY molekülünün çok daha kısa sürede tamamen giderildiği görülmektedir. Bu durum ERY'nin yüksek K_{ow} değeri nedeniyle katalizör yüzeyine olan adsorpsiyonuna atfedilebilir. Sadece katalizör ve molekül içeren reaktöre ait veriler ERY molekülünün Fe-esaslı katalizörde daha yüksek olmak kaydıyla yüzeye %68'lere varan oranda adsorplandığını göstermektedir (Şekil 5.42-5.43). Ancak aynı grafiklerdeki giderim mekanizmasının önemli bir göstergesi olan TOK sonuçlarına bakıldığında, aslında giderimin hem adsorpsiyon hem de bir moleküler parçalanmadan ileri geldiği söylenebilir. Bu durum ise %100 giderim verimlerinin elde edilmiş olduğu ortamlarda azalan ancak sifıra düşmemiş olan TOK değerlerinden anlaşılabilmektedir.



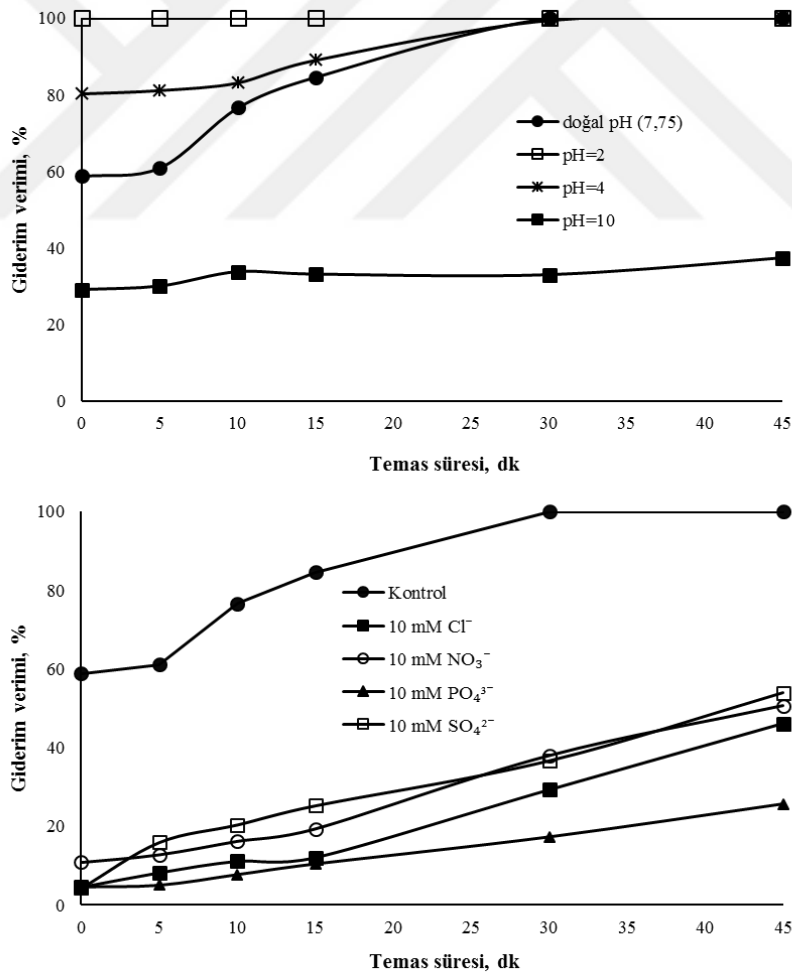
Şekil 5.42. ERY'nin Fe-esaslı katalizör varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [APAP kons.: 50 μ M, doğal pH:7.75, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]



Şekil 5.43. ERY'nin Co-esaslı katalizör varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [APAP kons.: 50 μ M, doğal pH: 7.75, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

Grafiklerden TOK değerlerinin sıfıra düşmüş olduğu durumlara bakıldığında, ortamdaki tüm ERY'nin her iki katalizör için aynı şartlarda yani 0.75 g/L katalizör dozu ve 2 mM konsantrasyonundaki PS varlığında 45 dk sonunda mineralize olduğu görülebilir.

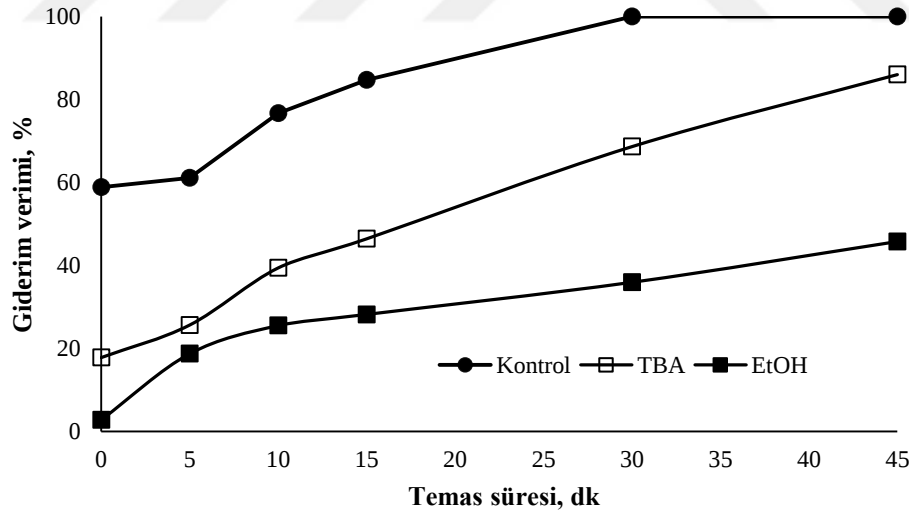
Tüm ERY molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.44'te verilmiştir. ERY giderim verimlerinin pH'dan önemli oranda etkilendiği, düşük pH'ların ise moleküler parçalanmayı önemli oranda hızlandırdığı tespit edilmiştir. Özellikle pH 2 şartlarında oksidasyonun katalizörün ortama eklenmesiyle birlikte ilk dakikalar içerisinde gerçekleştiği görülmektedir. Düşük pH'lardaki bu yüksek ve hızlı giderimin yine hem heterojen katalizör fazındaki ve hem de çözünerek çözeltiye geçen homojen çözelti fazındaki metal iyonlarından ileri geldiği söylenebilir. pH 10'daki düşük giderim veriminin daha önce açıklandığı gibi metal hidroksit çökmesinin meydana gelmesine yani katalizör pasivasyonundan ileri geldiği söylenebilir.



Şekil 5.44. Heterojen katalitik sistemde ERY oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [ERY kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; sıcaklık: 25 °C]

Klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının ERY oksidasyonu üzerine etkisinin incelenmiş olduğu deneylerde ise, molekülün ortamdaki anyonlardan %50'lere varan oranlarda etkilendiği belirlenmiştir (Şekil 5.44). Ancak etkinin hemen hemen incelenen her anyon için ayırt edici olmadığı ve benzer inhibisyon etkisine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu anyonların olumsuz etkilerinin nedenleri ASA molekülünde olduğu gibi, oluşan sülfat radikallerinin bu iyonlarla reaksiyonu sonucu daha düşük potansiyelli radikaller oluşmasına ve fosfat varlığında katalizör pasivasyonuna bağlanabilir.

Moleküler giderim mekanizmasında da hangi radikalın baskın olduğunu belirlemek amacıyla, optimize edilen şartlarda yine radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.45 TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ve EtOH eklenerek tüm radikallerin bastırılmış olduğu ortamlardaki ERY gideriminin radikal bastırıcı içermeyen ortamlardaki giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. TBA eklenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında ERY'nin %86 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin düştüğü ve en fazla %45 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç giderim mekanizmasında yine $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.45. ERY oksidasyonunda etkin olan radikaller [ERY kons.:50 μM ; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.75 g/L; doğal pH: 7.75; sıcaklık: 25°C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

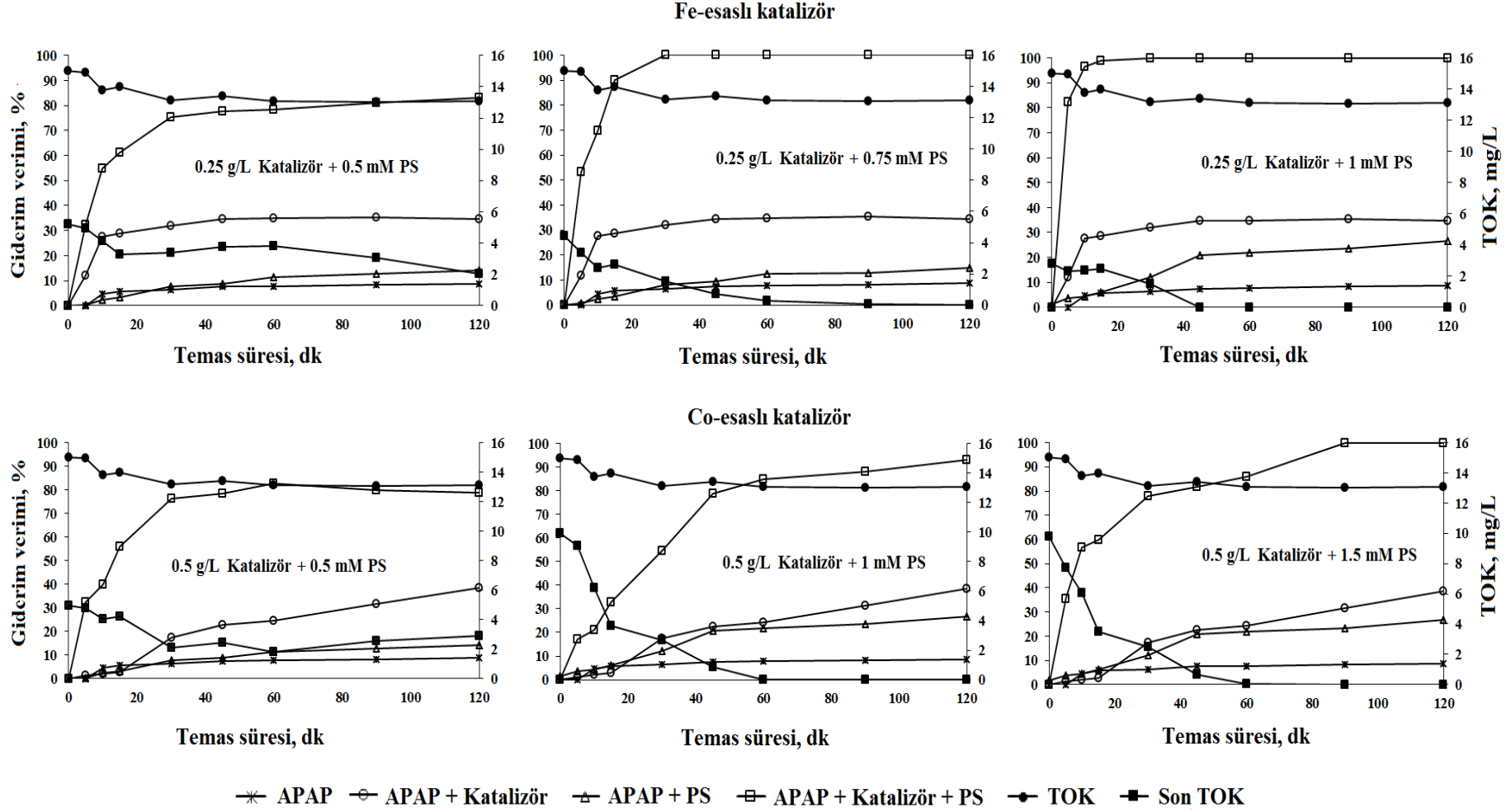
5.2.9. Asetaminofen (APAP)

APAP'nin sentezlenen Fe ve Co-esaslı katalizörler varlığında PS ile oksitlenerek giderilmesi amacıyla daha önce yapılan deneylerdeki aynı sistematik yaklaşımla; başlangıç konsantrasyonu 50 μM olan APAP, konsantrasyonu 1, 2 ve 3 mM olan PS ve 0.5, 0.75 ve 1.0 g/L katalizör varlığında,

25 °C’de ve 5-120 dk arasında değişen farklı sürelerde deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde ana molekülün en düşük katalizör ve PS dozlarında ilk anlardan itibaren giderilmiş ve değişimler seçilen PS konsantrasyonu, katalizör dozu ve temas süresine bağlı olarak izlenememiştir. Bu nedenle APAP ile daha düşük katalizör ve PS dozlarında süreye bağlı çalışmalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.46’da verilmiştir.

İncelenen diğer moleküllere göre düşük molekül ağırlığına sahip olan APAP’ın her iki katalizör varlığında daha düşük katalizör ve PS konsantrasyonu ile tamamen mineralize olduğu belirlenmiştir. Ana molekül çok düşük PS konsantrasyonu ve sürelerde tamamen giderilirken tam mineralizasyonun uzun sürdüğü belirlenmiştir. Her iki katalizörle tam mineralizasyonlar; Fe-esaslı katalizörün 0.25 g/L dozunda ve 1 mM PS varlığında 90 dk temas süresi sonunda, Co-esaslı katalizörde için ise 0.5 g/L katalizör ve 1 mM PS dozunda 120 dk sonunda gerçekleşmiştir. Şartlar karşılaştırıldığında her iki katalizörün APAP molekülünün PS oksidasyonu için uygun olduğu ancak Fe-esaslı katalizörün daha hızlı ve etkin bir katalitik etki gösterdiği söylenebilir.

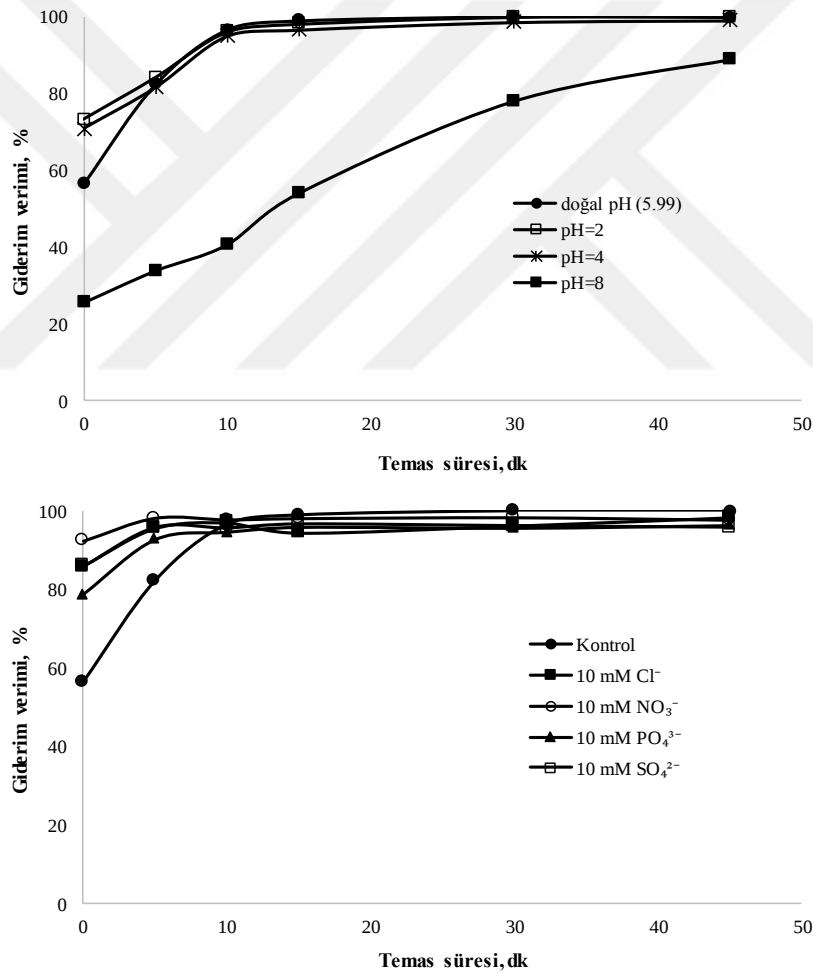
APAP molekülü 0.34 K_{ow} değerine sahip olan sekiz karbonlu bir organik moleküldür. Düşük K_{ow} değeri katalizör üzerine olan düşük adsorpsiyon eğiliminin bir göstergesidir. Gerçekten de sadece katalizör ve APAP molekülünün yer aldığı şahit deneylerde molekülün optimize edilen şartlarda en fazla %9 gibi oldukça düşük oranda adsorplandığı belirlenmiştir (Şekil 5.46). Molekülün katalizörün yer almadığı sadece PS ortamındaki stabilitesinin de PS konsantrasyonuna bağlı olarak kısmen değiştiiği tespit edilmiştir. APAP molekülünün en yüksek PS konsantrasyonunda %26.7 oranında azaldığı, ancak aynı şartlarda TOK değerlerinin fazla değişmemiş olması molekülün degrade olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.46. APAP'ın Fe ve Co-esash katalizörler varlığında PS ile oksidasyonunun katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi [APAP kons.: 50 μ M, doğal pH: 5.99, sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C]

Tüm APAP molekülünün giderildiği ve tam oksidasyonun sağlanmış olduğu optimum şartlarda molekülün katalitik oksidasyonu üzerine çözelti pH'sı ve yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Her bir parametreye bağlı molekülün giderim verimlerinin değişimi Şekil 5.47'de verilmiştir. Diğer moleküllerde olduğu gibi düşük pH değerlerinde reaksiyonun son derece hızlı olduğu belirlenmiştir. pH artışına bağlı olarak yine reaksiyon hızında kısmi bir yavaşlamanın olduğu pH 8'de ise giderimin en düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu da bu alkali pH'da metal hidroksit çökmesinin meydana gelmesiyle katalizörün etkisini kaybetmesine bağlanabilir.

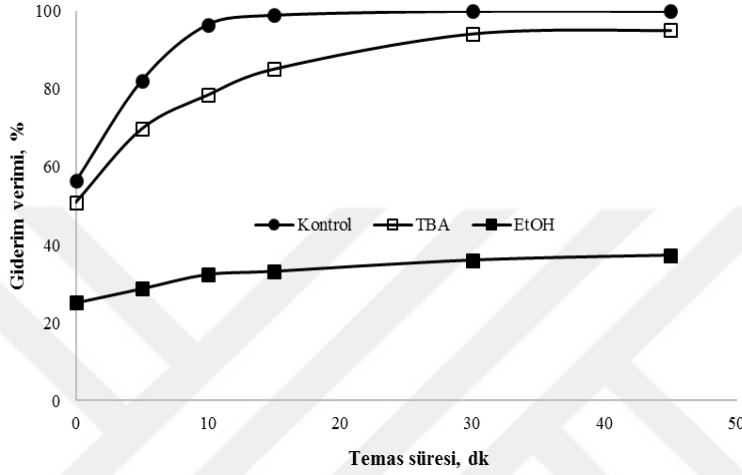
APAP oksidasyonu üzerine klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının etkisi de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.47'de verilmiştir. APAP gideriminde molekülün ortamdaki anyonlardan hemen hemen pek etkilenmediği belirlenmiştir.



Şekil 5.47. Heterojen katalitik sistemde APAP oksidasyonu üzerine pH ve yabancı iyon etkisi [APAP kons.:50 µM; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.25 g/L; sıcaklık: 25°C]

Moleküler giderim mekanizmasında hangi radikalın baskın olduğunu belirlemek amacıyla da yine optimize edilen şartlarda radikal bastırıcı reaktifler ortama eklenerek deneyler yapılmıştır.

TBA eklenerek $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bastırılıp $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerin etkin olduğu ortamdaki verilere bakıldığında APAP'ın %95 oranında giderildiği, EtOH ilave edilen ortamlarda ise giderim verimlerinin %37 oranında kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.48). Bu sonuç giderim mekanizmasında yine $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerinin oldukça baskın olduğunu ve mekanizmanın oksidasyona dayandığını göstermektedir.



Şekil 5.48. APAP oksidasyonunda etkin olan radikaller [APAP kons.:50 μM ; PS kons.: 1 mM; Fe-esaslı katalizör dozu: 0.25 g/L; doğal pH: 5.99, sıcaklık: 25°C; TBA ve EtOH kons.: 100 mM]

5.3. İncelenen Moleküllerin K_{ow} Değerine Bağlı Olarak Oksidasyonlarının Değerlendirilmesi

Organik moleküllerin K_{ow} değeri oktanol-su dağılım katsayısı olarak bilinir ve molekülün bir çözücü ve su arasında nasıl bir dağılım gösterdiğinin ifadesidir (Virkutyte, 2010). Bölüm 2.4.2’de zikredildiği gibi moleküllerin log K_{ow} değerine bağlı olarak sorpsiyon davranışları değişmektedir. Özellikle 2.5’in üzerinde log K_{ow} değerine sahip olan moleküller katı yüzeylere tutunma eğilimi gösterirler. Heterojen katalik sistemde aslında molekülün katı katalizör yüzeyine yönelerek aktif merkezlerde reaksiyon vermesi kinetik açıdan arzulanan bir durumdur. Bu farkı ortaya koymak için farklı log K_{ow} değerlerine sahip moleküller (Tablo 5.7) seçilmiş ve sistematik deneyler yapılmıştır. Her bir molekül için verilen toplu grafiklerde sadece molekül ve katalizör içeren şartlarda moleküllerin log K_{ow} değerinin artışına bağlı olarak adsorpsiyon eğilimlerinin arttığı belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin varlığında persülfatla yapılan oksidasyon işlemlerinde ise, moleküllerin optimize edilen şartlarda mineralize olarak parçalandığı yapılan TOK ölçümleriyle ortaya koyulmuştur (Tablo 5.7 ve Tablo E1.1). Nispeten hızlı bir kinetikle meydana gelen bu parçalanmalar incelenen şartlarda log K_{ow} değerlerine bağlı seçiciliğin ayırt edilememesine neden olmuştur. Bu durum Co-esaslı katalizörün varlığında daha da ayırt edilemez bir hal almıştır.

Özellikle optimize edilen şartlarda PS'nin aktivasyonu ile ortama geçen sülfat radikallerinin yükseltgen etkisiyle katalizörden çözünerek çözelti ortamına geçen kobalt iyonları (Tablo 5.8), ortamdaki moleküllerle sadece katı katalizör yüzeyinde değil aynı zamanda moleküllerle aynı homojen fazda da etkisini göstermiş ve giderim verimleri daha etkin olmuştur. Bu sonuçlar, sentezlenen Fe ve Co-esaslı katalizörlerin PS varlığında organik molekülleri mineralize etmede log K_{ow} değerlerinin ayırt edici olmadığını, katalizörlerin oksidasyon için oldukça etkin olduklarını göstermektedir.

Tablo 5.7. İncelenen moleküllere ait log K_{ow} değerleri ve optimize edilen koşullardaki giderim verimleri

Molekül	log K_{ow}	Katalizör türü	Optimize edilen şartlar			Giderim verimi (%)	TOK giderim verimi (%)
			Katalizör dozağı (g/L)	Persülfat dozağı (mM)	Temas süresi (dk.)		
Asetaminofen (APAP)	0.46	Fe-esaslı	0.25	1.0	45	100	99.91
		Co-esaslı	0.50	1.0	60	84.86	99.92
Asetilsalisilik asit (ASA)	1.19	Fe-esaslı	1.00	3.0	120	100	100
		Co-esaslı	0.75	3.0	120	100	100
Amoksisillin (AMX)	0.87	Fe-esaslı	1.00	3.0	120	100	100
		Co-esaslı	0.75	1.0	60	100	100
Siprofloksasin (CIP)	0.28	Fe-esaslı	1.00	3.0	120	97.46	95.40
		Co-esaslı	0.75	2.0	120	100	100
Diklofenak (DCF)	4.51	Fe-esaslı	0.75	1.0	90	100	100
		Co-esaslı	1.00	2.0	60	100	100
Eritromisin (ERY)	3.06	Fe-esaslı	0.75	1.0	45	100	99.96
		Co-esaslı	1.00	2.0	45	100	100
Fenoprofen (FNP)	3.10	Fe-esaslı	1.00	3.0	120	100	100
		Co-esaslı	0.75	2.0	120	100	100
Rifampisin (RIF)	4.24	Fe-esaslı	0.75	2.0	120	100	100
		Co-esaslı	0.50	2.0	90	100	100
Tetrasiklin (TC)	-1.18	Fe-esaslı	1.00	3.0	120	100	100
		Co-esaslı	0.75	2.0	60	100	100

5.4. Katalizör Aktivitelerinin İncelenmesi

Katalizörlerin uygulanan işlemlerle yapısının değişip değişmediğini belirlemek amacıyla çözelti ortamında demir ve kobalt analizleri, deaktivasyon durumlarını ortaya koymak için de optimize edilen şartlarda katalizörün ardışık kullanımı ile performansları test edilmiştir.

Tablo 5.8 incelenen her bir molekül için optimize edilen şartlarda çözeltiye geçen demir ve kobalt konsantrasyonlarını göstermektedir (Tablo E2.1 ve E2.2). Tablodan görüldüğü gibi şartlara bağlı olarak katalizörden çözünerek çözeltiye geçen demir konsantrasyonu en fazla 4 mg/L seviyesinde olmuştur. Hazırlanan katalizörün %14.1 olan demir içeriği dikkate alındığında, en yüksek katalizör dozu olan 1 g/L şartlarında bile katalizörün minimum 0.1410 g, yani 141 mg demir içerdiği hesaplanabilir. Bu doz litre başına uygulanan katalizör dozu olduğundan çözeltiye geçen miktarla oranlandığında katalizörün uygulanan şartlara bağlı yapısal olarak sadece %2.8 oranında bozunduğu söylenebilir. Bu sonuç hazırlanan katalizörün aktif elementi olan demiri katı fazda muhafaza ettiği ve yapısal stabilitesinin yüksek olduğu anlamına da gelmektedir.

Tablo 5.8. Her bir molekül için optimize edilen şartlarda katalizörden çözünerek çözelti ortamına geçen demir ve kobalt konsantrasyonları

Molekül	Çözeltiye Geçen Metal Kons., mg/L	
	Fe	Co
Asetilsalisilik Asit (ASA)	TSA*	113.60
Tetrasiklin (TC)	0.96	38.20
Amoksisilin (AMX)	0.53	27.38
Siprofloksasin (CIP)	2.16	124.45
Rifampisin (RIF)	1.36	107.85
Fenoprofen (FNP)	0.42	107.70
Diklofenak (DCF)	TSA*	79.60
Asetaminofen (APAP)	2.68	33.00
Eritromisin (ERY)	3.88	256.30

*TSA: tayin sınırlarının altında

Yapısal değişim Co-esaslı katalizör için de incelenmiştir. Tablo 5.8 her bir molekül için optimize edilmiş olan katalizörden çözeltiye geçen kobalt konsantrasyonlarını da göstermektedir. Fe-esaslı katalizörün aksine kobaltın önemli miktarlarda çözünerek çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Çözeltideki en yüksek kobalt konsantrasyonu ve katalizörün kobalt miktarı dikkate alındığında, katalizördeki kobaltın tek bir oksidasyonla hemen hemen %50'sinin çözündüğü görülmüştür. Katalizör için istenmeyen bu durum aslında mekanizmanın ne denli oksidasyonla gerçekleştiğinin de bir ispatı niteliğindedir. Hazırlanan katalizörde kobalt metalik kobalt yapısında bulunmaktadır (Şekil 5.6). Yükseltgen olan PS ortamında organik maddelerle birlikte kobalt da yükseltgenmekte ve çözünerek çözeltiye geçmektedir. Bu durum Co-esaslı katalizörün Fe-esaslı olana göre daha hızlı olan kinetiğinden de anlaşılmaktadır. Muhtemelen kobalt çözünmekte ve hem katı katalizör yüzeyinde kalarak ve hem de çözeltideki homojen faza geçerek PS aktivasyonunda etkisini

göstermekte ve organik molekülleri hızlı bir şekilde oksitlemektedir. Özellikle K_{ow} değerlerine bağlı moleküllerin de seçimli olarak bir sonuç vermemiş olması, yani çok etkin bir şekilde mineralize olmaları homojen faza geçen Co^{2+} 'nin de katalitik etkisinden ileri geldiğine bağlanabilir. Etkin bir oksidasyon verimi sağlamasına rağmen, Co-esaslı katalizörün yapısal olarak bozunmasının bir dezavantaj olduğu söylenebilir.

İmpregnasyon-piroliz metoduyla sentezlenen aktif karbon destekli katalizörlerin seçilen moleküller için göstermiş olduğu performansları Tablo 3.1'de literatürde yapılan benzer özelliklerdeki katalizörlerle karşılaştırılmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi kullanılan katalizörler arasında farmasötik giderimi üzerine yapılan çalışmalarda, İmpregnasyon-piroliz metoduyla aktif karbon destekli katalizör sentezi ve kullanımına dair herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Yapılan çalışmalarda farmasötik moleküllerinin giderimi için genellikle katalizör olarak nano ölçekli metal oksitler ve oksidan olarak ise çoğunlukla PMS az sayıda da PS kullanılmıştır.

Sentezlenmiş olan büyük yüzey alanlı ve manyetik özelliklere sahip düşük maliyetli Co- ve Fe-esaslı katalizörlerin Tablo 3.1'de demir ve kobalt esaslı bazı katalizörlerle yapılmış olan çalışmalarla kıyaslandığında farmasötik bileşikler için oldukça etkin oldukları söylenebilir. Özellikle aynı moleküllerle yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında; %100 oranındaki etkinlikleriyle nano Fe^0/MC (Jiang vd., 2018), manyetik nano-ölçekli partiküller Fe_3O_4 (Tan vd., 2014), nano-ölçekli manyetik $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ (Tan vd., 2017), $rGO-Ag^0/Fe_3O_4$ nanohibritler (Park vd., 2018), pirit (Peng vd., 2018), CNOMS-2 (Wu vd., 2019), $Co_3O_4-CeO_2$ oksitler karışımı (Xian vd., 2019), Co_3O_4 (Guo vd., 2013) ve (Co + Ce)-OMS-2 (Wu vd., 2018) gibi katalizörlere göre daha etkin oldukları görülebilir. Bu nedenle sentezlenmiş olan aktif karbon destekli katalizörlerin ve özellikle sentez yönteminin farmasötik grubu moleküllerin kimyasal oksidasyonları için avantaj teşkil edeceği söylenebilir.

5.5. Katı Katalizör Yüzeylerinde İncelenen Moleküllerin Varlığı

Sentezlenen Fe ve Co-esaslı katalizörlerin sulu ortamlarda seçilen farmasötik grubu molekülleri persülfatla degrede ederek parçalanması üzerine etkin olan katalizör dozu, temas süresi ve persülfat konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilmiştir (Tablo 5.7). Yapılan incelemelerde ortamda ilgili moleküllerin giderildiği ve bunların varlığının diğer bir göstergesi olan TOK değerlerinin sulu ortamlarda tayin limitlerinin altına düştüğü de belirlenmiştir. Ancak, giderim mekanizmasının tamamen persülfat oksidasyonuna dayandığını söyleyebilmek için, katı katalizör yüzeyine tutunmuş olan moleküllerin var olup olmadığını belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla her bir molekül için her bir katalizör varlığında optimize edilen koşullarda paralel 10 deney yapıldı. Her deneyden geriye kalan işlem kalıntısı katalizörler 10 ml metanolla yıkandı, süzüldü ve yıkama çözeltilerinde HPLC ile ana moleküllerin analizleri yapıldı. Yapılan ölçümlerde hiçbir

yıkama çözeltisinde ana molekülün varlığı tespit edilemedi. Bu durum Fe ve Co-esaslı katalizörlerin PS'yi katalizlediği ve oluşan radikallerin etkisiyle moleküler giderimlerin tamamen oksidasyona dayandığı sonucunu doğrulamıştır. Optimize edilen şartlardaki sıfıra düşen TOK değerleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

5.6. Aktif Karbon Destekli Katalizörlerle İncelenen Moleküllerin Parçalanma Kinetiği

Heterojen katalitik persülfat oksidasyonu aslında reaktanların sıvı homojen fazda olduğu bir sistemdir. Sadece katalizörler katı fazda bulunduğundan sistem heterojen katalitik sistem olarak adlandırılmaktadır. Bu nedenle sistemin birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine uyduğu kabul edilerek farklı sıcaklıklarda zamana bağlı deneyler yapılmış ve elde edilen veriler aşağıda verilen birinci derece tepkime kinetiğine uygulanmıştır (Denklem 5.1).

$$\ln C/C_0 = -kt \quad (5.1)$$

Burada C: herhangi bir t anındaki farmasötik konsantrasyonu (mg/L), C₀: başlangıç farmasötik konsantrasyonu (mg/L), k: birinci mertebeye hız sabiti (dk⁻¹) ve t: dk olarak zamanı ifade etmektedir. 25, 40 ve 55 °C'de zamana bağlı olarak elde edilen veriler t'ye karşı ln(C/C₀) grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 5.49-5.57'de verilmiştir. Doğruların regresyon katsayılarından görüldüğü gibi her bir sıcaklıkta elde edilen veriler pseudo birinci mertebeden hız ifadesine uymuştur. Bu durum reaksiyonun birinci mertebeden kinetik olarak cereyan ettiğini doğrulamaktadır.

Şekil 5.49-5.57'de görüldüğü gibi incelenen bütün farmasötik grubu moleküllerin degradasyonu sıcaklık artışıyla birlikte artmıştır. Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti değerleri aşağıda verilen Arrhenius eşitliği (Denklem 5.2-5.3) kullanılarak her bir katalizör için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

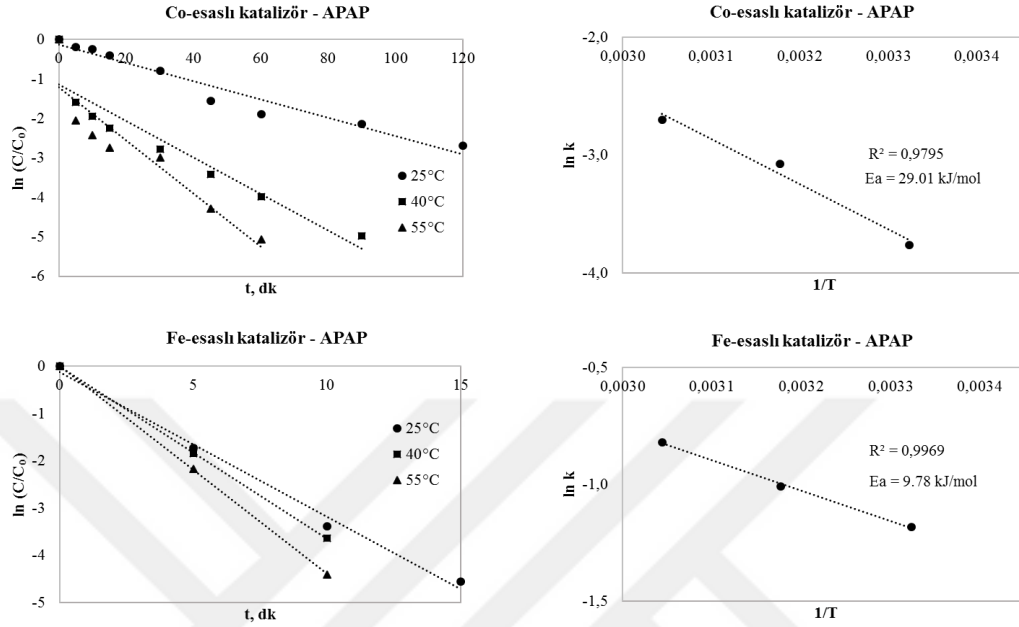
$$k = A \times e^{-(E_A/RT)} \quad (5.2)$$

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (5.3)$$

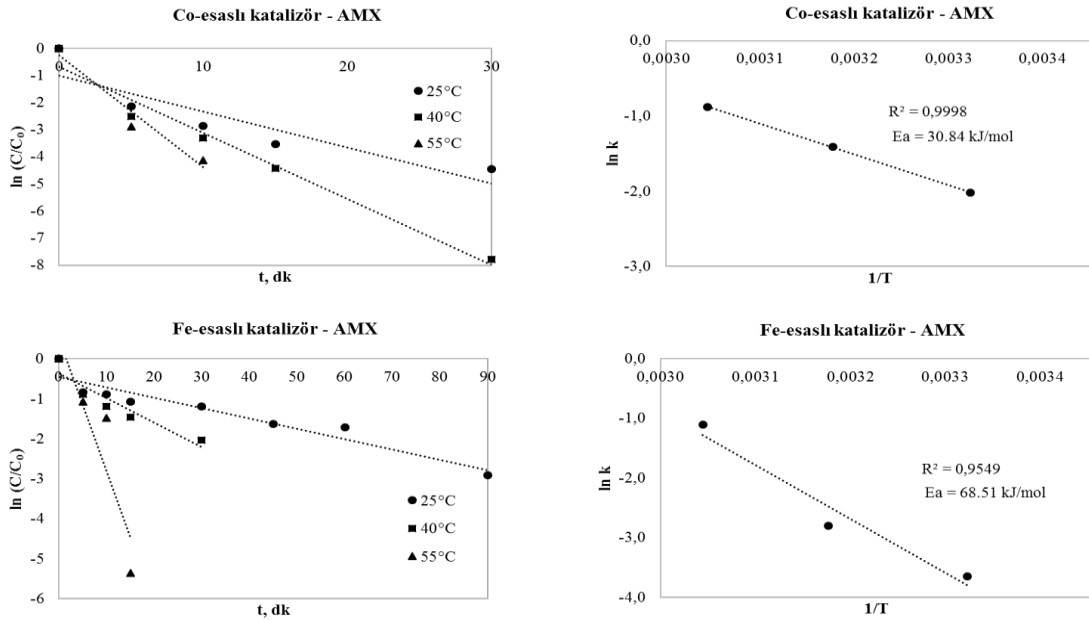
Burada; A: sabit, E_A: reaksiyon aktivasyon enerjisi (J/mol), R: ideal gaz sabiti değeri (8.314 J/mol.K) ve T; mutlak sıcaklık (K). ln k'ya karşı 1/T'lerin grafiğe alınmasıyla elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörlerin kullanıldığı şartlarda hesaplanmıştır.

Şekil 5.49-5.57'de verilen aktivasyon enerjileri (E_A) kıyaslandığında APAP hariç Fe-esaslı katalizöre göre Co-esaslı katalizör varlığında reaktanların etkin çarpışması ve reaksiyonun gerçekleşmesi için daha düşük enerjiye ihtiyaç duyulduğu söylenebilir. Bu değerler Co-esaslı

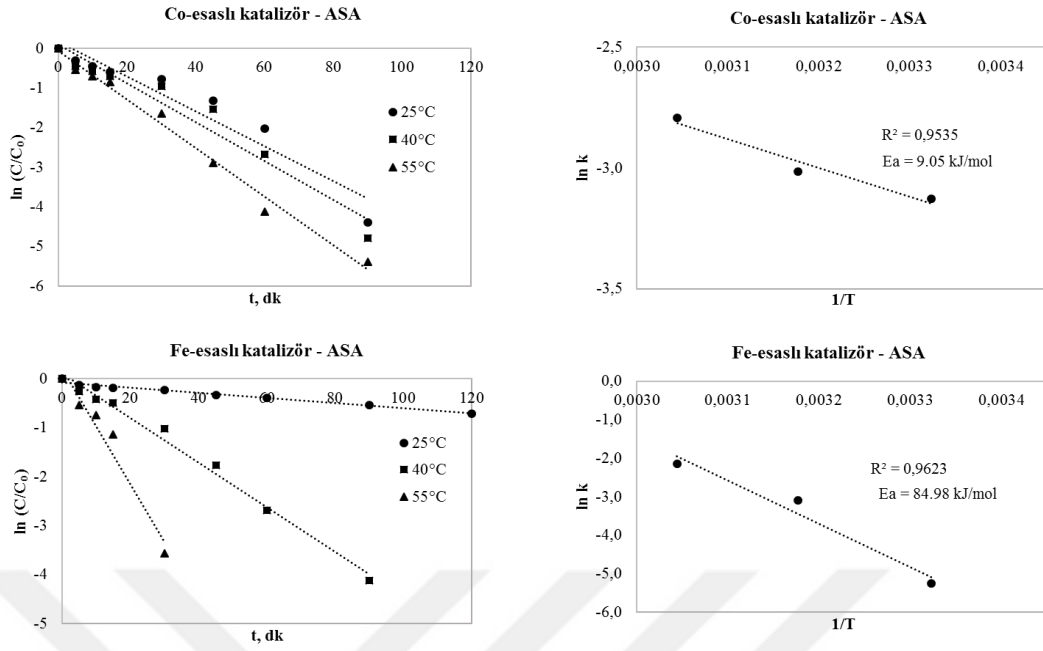
katalizörün farmasötik gidermede Fe-esaslı olana göre daha etkin bir katalizör olduğunu doğrulamaktadır.



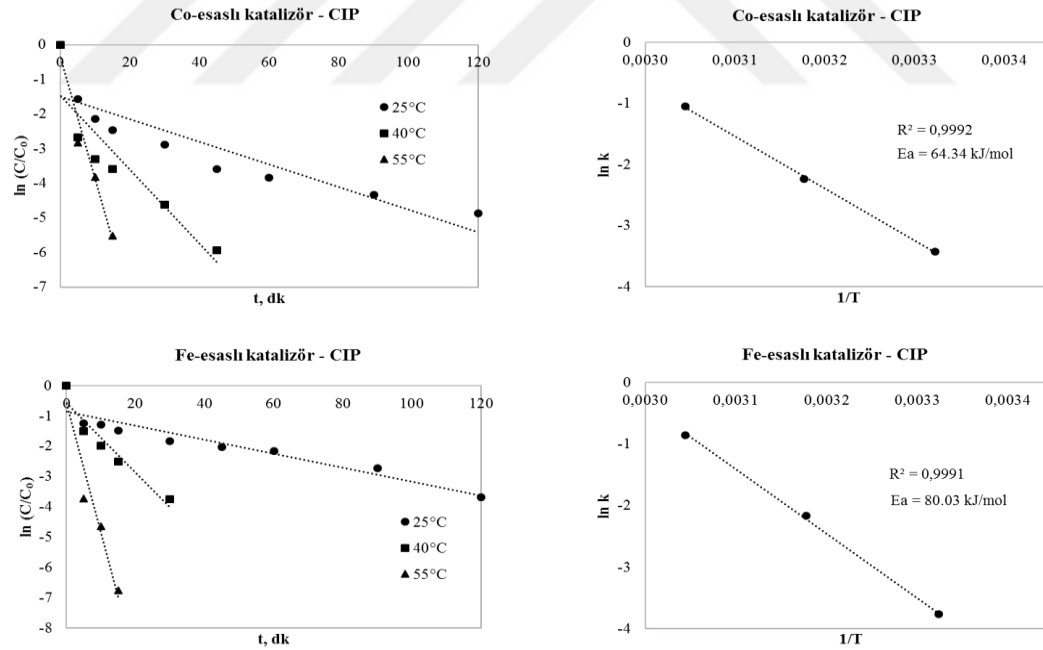
Şekil 5.49. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([APAP]: 50 μ M, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.5 g/L) ve Fe-esaslı ([APAP]: 50 μ M, [PMS]: 1 mM, [katalizör]: 0.25 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle asetaminofen molekülünün degradasyon sonuçları



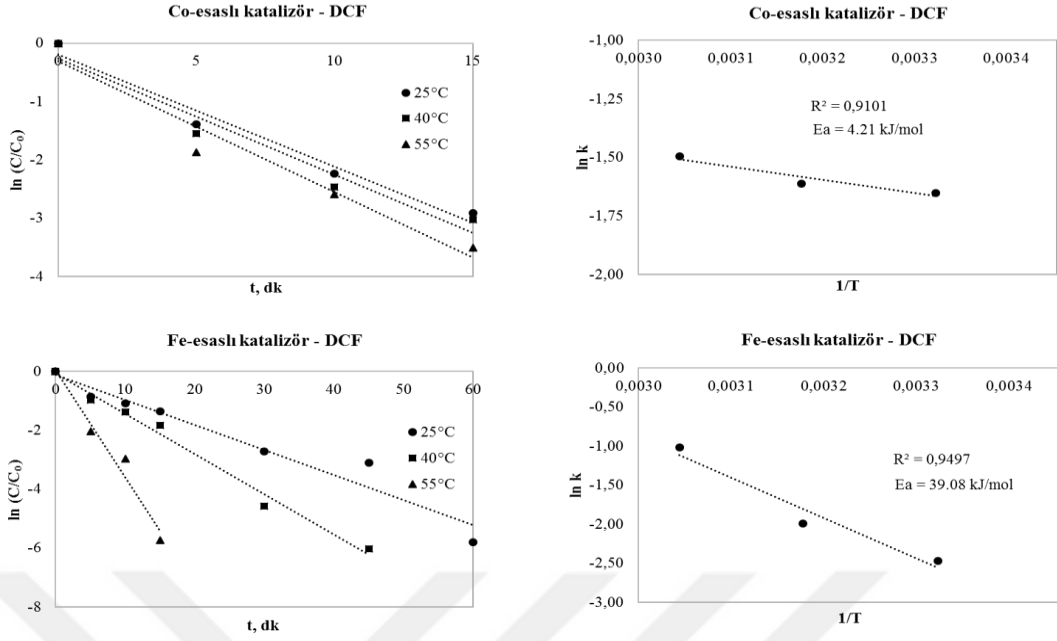
Şekil 5.50. Farklı sıcaklıklarda Co-esaslı ([AMX]: 50 μ M, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esaslı ([AMX]: 50 μ M, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle amoksisilin molekülünün degradasyon sonuçları



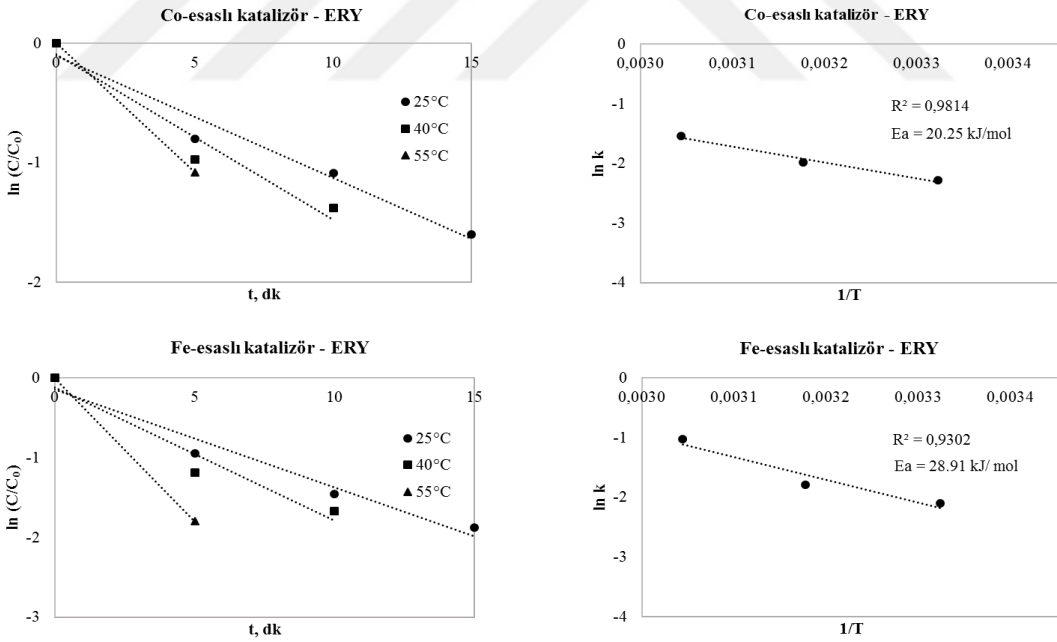
Şekil 5.51. Farklı sıcaklıklarda Co-esash ([ASA]: 50 μ M, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esash ([ASA]: 50 μ M, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle asetilsalisilik asit molekülünün degradasyon sonuçları



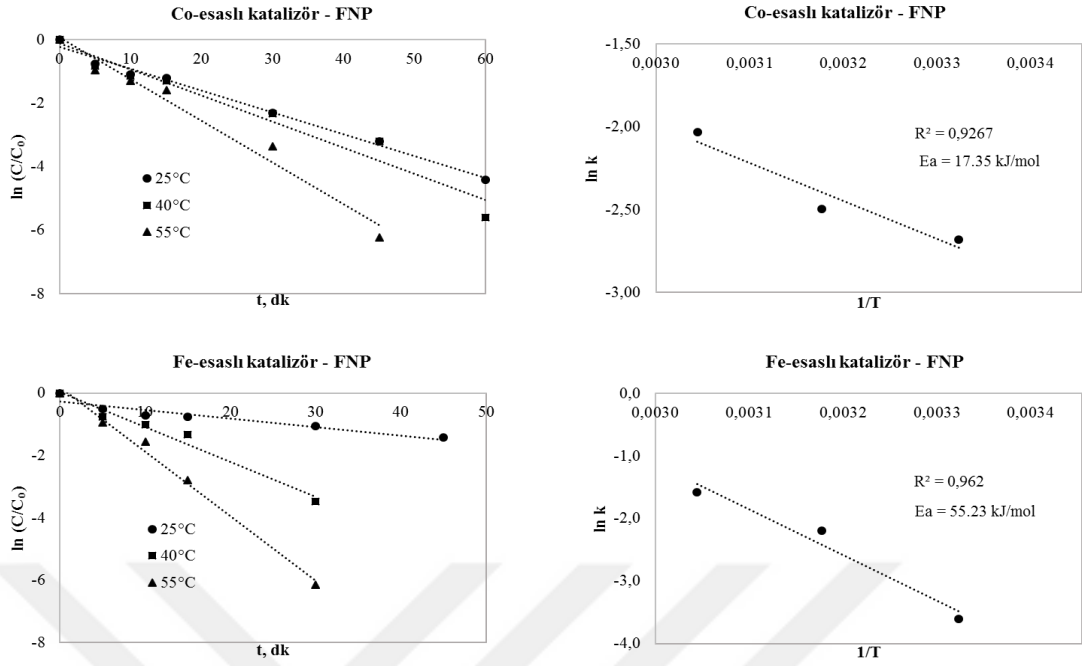
Şekil 5.52. Farklı sıcaklıklarda Co-esash ([CIP]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-esash ([CIP]: 50 μ M, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle ciprofloksasin molekülünün degradasyon sonuçları



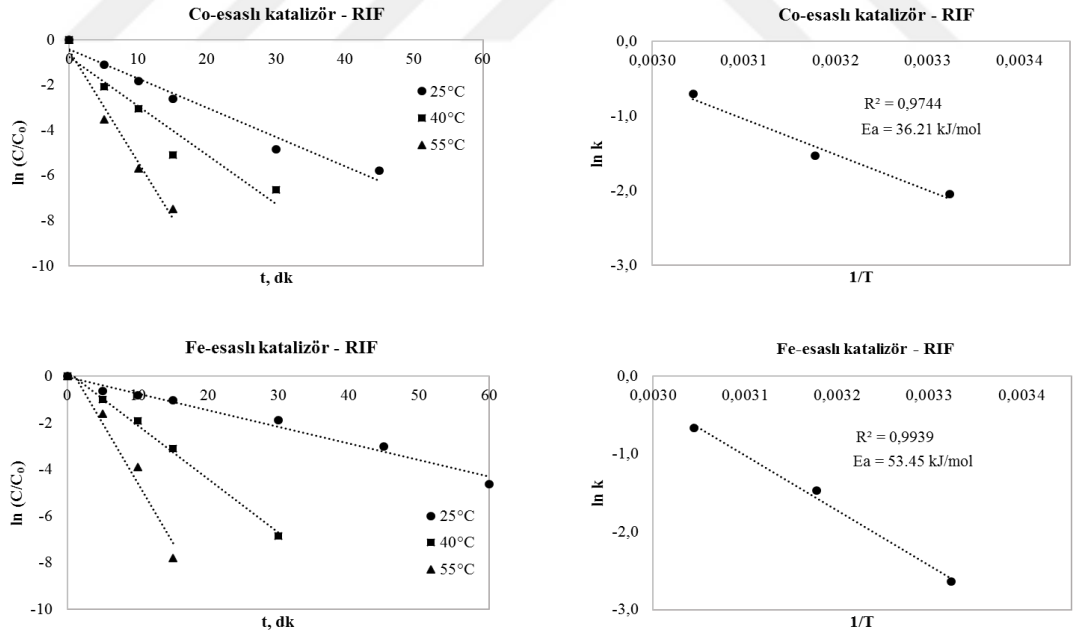
Şekil 5.53. Farklı sıcaklıklarda Co-esash ([DCF]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 1 g/L) ve Fe-esash ([DCF]: 50 μ M, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle diklofenak molekülünün degradasyon sonuçları



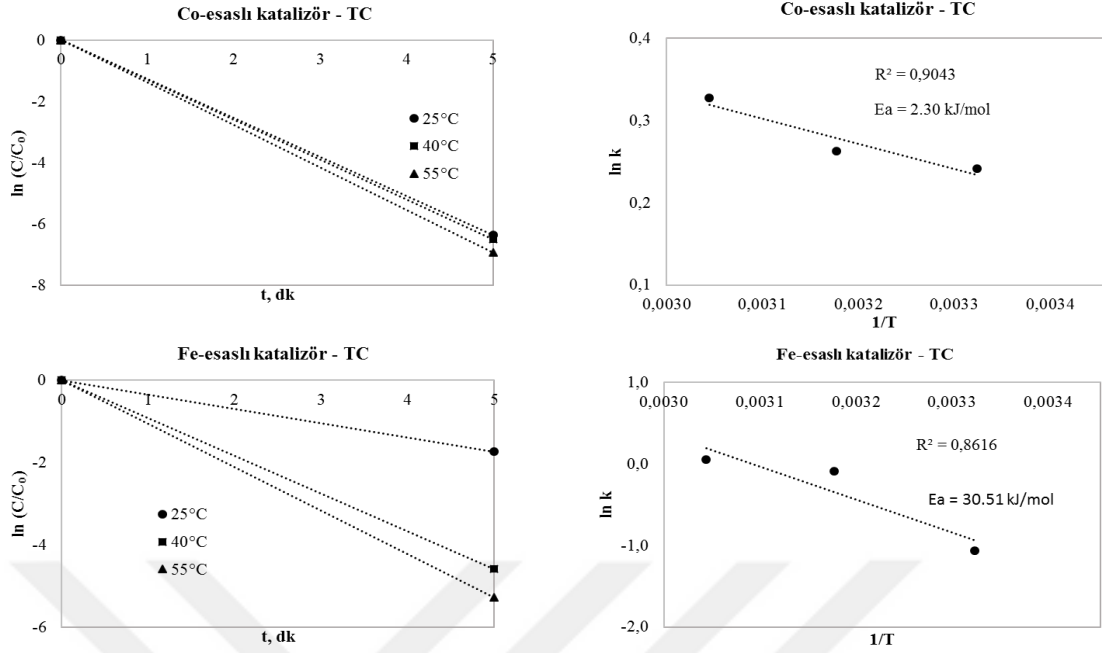
Şekil 5.54. Farklı sıcaklıklarda Co-esash ([ERY]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 1 g/L) ve Fe-esash ([ERY]: 50 μ M, [PS]: 1 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle eritromisin molekülünün degradasyon sonuçları



Şekil 5.55. Farklı sıcaklıklarda Co-eshash ([FNP]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-eshash ([FNP]: 50 μ M, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle fenoprofen molekülünün degradasyon sonuçları



Şekil 5.56. Farklı sıcaklıklarda Co-eshash ([RIF]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0,5 g/L) ve Fe-eshash ([RIF]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle rifampisin molekülünün degradasyon sonuçları



Şekil 5.57. Farklı sıcaklıklarda Co-eshalı ([TC]: 50 μ M, [PS]: 2 mM, [katalizör]: 0.75 g/L) ve Fe-eshalı ([TC]: 50 μ M, [PS]: 3 mM, [katalizör]: 1 g/L) katalizörler için birinci-dereceden kinetik modelle tetrasiklin molekülünün degradasyon sonuçları

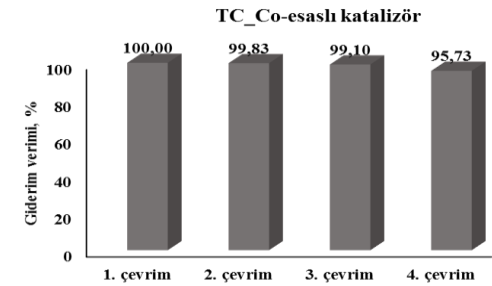
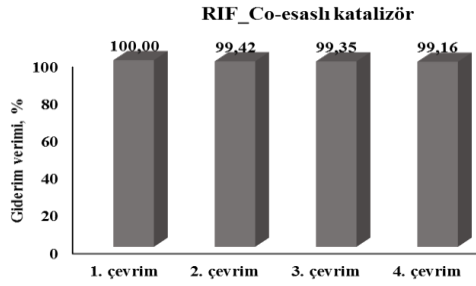
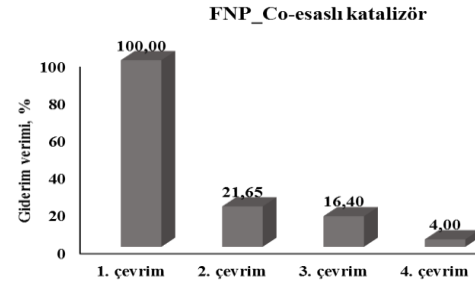
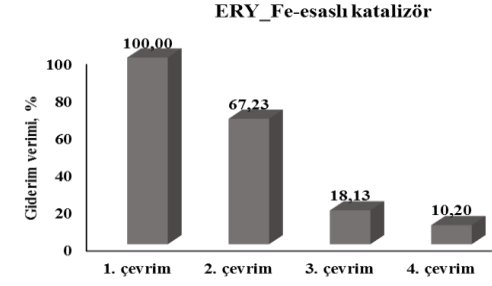
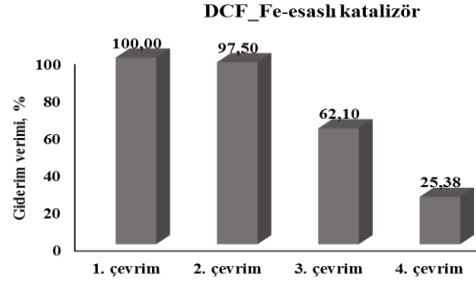
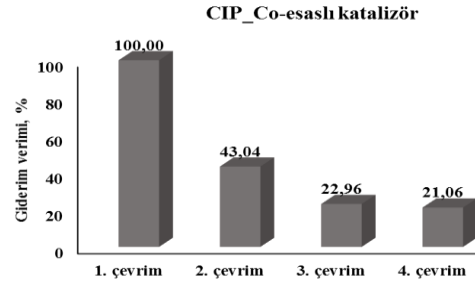
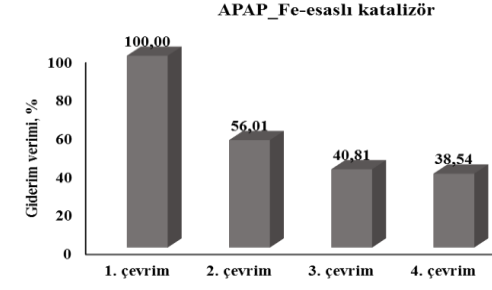
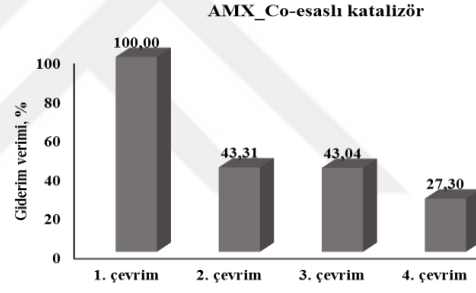
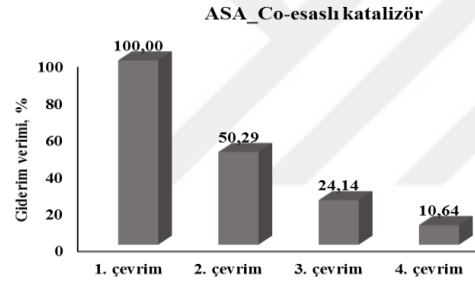
5.7. Optimum Şartlarda Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliği

Farmasötik bileşiğin gideriminde en yüksek verimin sağlandığı şartlarda (Tablo 5.7) seçilen katalizörün katalitik stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Tekrar kullanım deneyleri, katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek için dört çevrim boyunca gerçekleştirilmiştir. Her kullanımdan sonra katalizör süzülerek çözeltiden ayrılmıştır ve kalıntı PS giderimi için saf suyla yıkanmıştır ve daha sonra tekrar kullanmadan önce 60 °C’de kurutulmuştur. Şekil 5.58 ardışık kullanılabilirlik testlerinin sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 5.58 incelendiğinde RIF degradasyon veriminin 4. çevrimden sonra dahi %99.16 olduğu ve katalizör aktivitesinde herhangi bir azalmanın olmadığı görülebilir. RIF’in her bir kademedeki giderimi sırasıyla %100, %99.42, %99.35 ve %99.16 oranında olmuştur. Böylece RIF için Co-eshalı katalizörün yüksek stabilite ve tekrar kullanılabilirlik gösterdiği söylenebilir.

DCF gideriminde en etkin katalizörün demir esalı olduğu belirlenmiştir. Bu molekül için katalizörün her bir çevrimdeki verimi sırasıyla %100, %97.50, %62.10 ve %25.38 oranında olmuştur. 4. çevrimde katalitik aktivitede önemli bir düşüş gözlenmiştir.

Co-eshalı katalizör kullanılarak AMX molekülü için yapılan ardışık tekrar kullanılabilirlik deneylerinde molekülün her aşamada sırasıyla %100, %43.31, % 43.04 ve %27.30 oranında giderilebildiği bulunmuştur.



Şekil 5.58. Belirlenen optimum şartlarda İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin dört çevrim boyunca yapılan tekrar kullanılabilirlik deney sonuçları

TC'nin en etkin giderildiği Co-esaslı katalizör varlığında ardışık kullanılabilirliğindeki giderimlerinin sırasıyla %100, %99.83, %99.1, %95.73 ve %49.58 oranlarında olduğu belirlenmiştir.

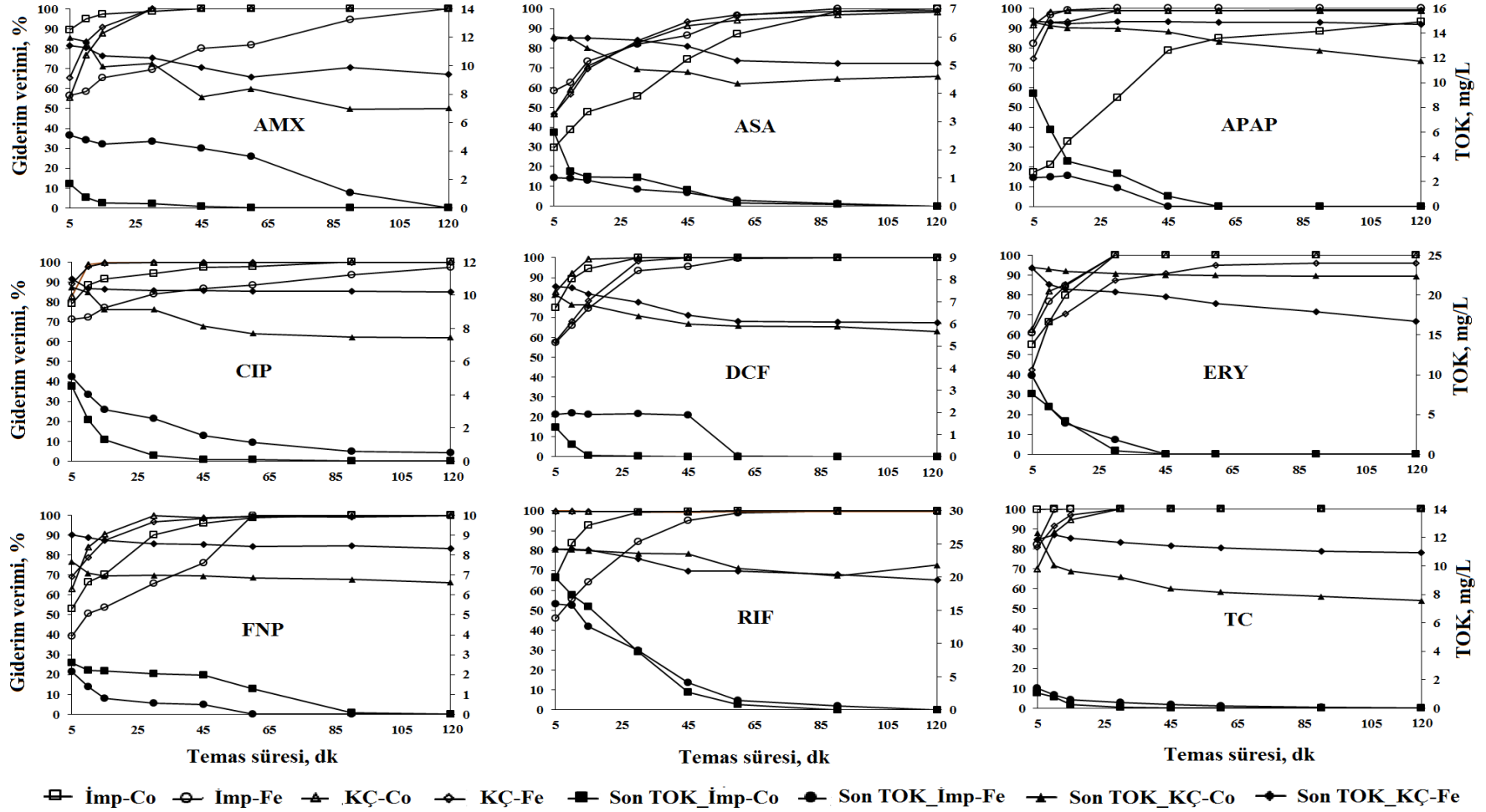
İncelenen diğer moleküllerden ASA, ERY ve FNP'nin tekrar kullanımlarının birinci çevrimden sonra önemli oranda düştüğü belirlenmiştir. Bunlarda; Co-esaslı katalizör ile ASA gideriminin her bir çevrim için sırasıyla %100, %50.29, %24.14 ve %10.64 olduğu, APAP'ın Fe-esaslı katalizör varlığında %100, %56.01, %40.81 ve %27.30 olduğu; ERY'nin Fe-esaslı katalizör varlığında %100, %67.23, %18.13 ve %10.20; FNP'nin Co-esaslı katalizör ile %100, %21.65, %16.40 ve %4 olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, RIF ve TC hariç diğer bütün moleküller için tekrar kullanım sayısı arttıkça giderim veriminde sürekli bir azalma olmuştur. Özellikle 3. ve 4. çevrimlerdeki aşırı düşüşün temel olarak yüzey kimyasındaki ve katalizörün yapısındaki değişikliklerden kaynaklanabildiği söylenebilir. Yüzey aktif bölgelerin azalmasına bağlı olarak katalizörlerin ve PS'nin temas alanı azalmakta ve böylece katalitik aktivite düşmektedir. Ayrıca bir miktar katalizörün, tekrar kullanım çevrimleri esnasındaki ayırma ve yıkama işlemleri sırasında da kaybedilmesi katalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır (Tan vd. 2017; Kang vd. 2018).

5.8. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ve İmpregnasyon-Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan Katalizörlerin Karşılaştırılması

İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenmiş olan katalizörlerin seçilen molekülleri degrede ettiği optimum şartlarda, kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş olan Fe- ve Co-esaslı katalizörlerin aynı molekülleri degrede etme etkinliği incelenmiştir. İmpregnasyon-piroliz (İmp-Fe ve İmp-Co) ve kimyasal çöktürme (KÇ-Fe ve KÇ-Co) yöntemleriyle her bir katalizör için elde edilen verilerin karşılaştırması Şekil 5.59'da verilmiştir.

İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle yapılan çalışmalarda APAP haricinde tüm moleküller için Co-esaslı katalizörün oldukça yüksek bir katalitik etkiye sahip olduğu belirlenmişti. Aynı şartlarda kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlerle yapılan deneylerde ERY haricinde Fe- ve Co esaslı olanlar arasında giderim verimleri açısından kayda değer bir farkın olmadığı görülmektedir. Hemen hemen incelenen tüm moleküller için her iki katalizör varlığında yakın giderim verimleri elde edilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen katalizörler karşılaştırıldığında ise %100 giderim verimlerinin RIF ve TC hariç tüm katalizörler için aynı temas süreleri sonunda gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.59).



Şekil 5.59. Belirlenen optimum şartlarda kimyasal çöktürme yöntemi ve impregnasyon-piroliz yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin karşılaştırılması [İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen Co-esaslı (İmp-Co) ve Fe-esaslı (İmp-Fe); kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenen Co-esaslı (KÇ-Co) ve Fe-esaslı (KÇ-Fe)]

Bu nedenle molekül giderim etkinliği bakımından impregnasyon-piroliz yöntemi ile kimyasal çöktürme yöntemleri arasında bir farkın olmadığı söylenebilir. Ancak, amaç incelenen moleküllerin PS aktivasyonu ile mineralize olarak giderilmesi olduğundan, ortamdaki moleküllerin giderimi değil ortamdaki tüm organik karbonun giderildiği şartlar katalizör aktivitelerinin göstergesi olacaktır. Çalışmada moleküler giderim verimleri yanısıra her bir aşamada ortamdaki TOK değerlerinin değişimi de incelenmiştir ve her bir katalizör için elde edilen TOK değerleri de Şekil 5.59’da verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi, impregnasyon-piroliz yöntemiyle hazırlanan katalizörlerle elde edilen %100 degradasyon verimleri %100 TOK giderimiyle kendini göstermiştir. Buna rağmen aynı giderim verimlerinin elde edildiği KÇ-Fe ve KÇ-Co’nun incelenen molekülleri çok düşük oranlarda degrade ettiği belirlenmiştir. KÇ-Fe’nin en yüksek TOK giderimi %29.41 oranında ERY molekülünde, KÇ-Co’nun ise en fazla %42.01 oranıyla AMX molekülünde gözlenmiştir. Moleküllerin giderildiği ancak TOK değerlerinin fazla değişmemiş olması durumu, KÇ-Fe ve KÇ-Co katalizörlerinin incelenen molekülleri parçaladığı ancak mineralizasyonun sağlanmadığını göstermektedir. Bu nedenle, impregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aynı koşullarda konvensiyonel kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlere göre çok daha etkin olduğu belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR

Katalitik persülfat oksidasyonu sulu çözeltilerden farmasötik grubu bileşiklerin etkin bir şekilde giderilmesinde katalizör olarak kullanmak amacıyla, biyokütle karışımından doğrudan impregnasyon-piroliz yöntemiyle aktif karbon destekli demir ve kobalt-esaslı katalizör sentezi ve farklı K_{ow} değerlerine sahip organik moleküllerin giderimindeki performanslarının incelendiği bu doktora çalışmasında aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

1. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörler ve özellikleri;
 - a. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle Fe ve Co esaslı katalizörün eldesinde impregnasyon oranının en önemli parametre olduğu belirlenmiştir.
 - b. En büyük yüzey alanı ve toplam gözenek hacmine sahip Fe esaslı katalizörün $FeSO_4$ /üçlü karışım: 20/40 impregnasyon şartlarında elde edildiği ve bu şartlarda elde edilen katalizörün $375.28 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına, $0.2391 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam gözenek hacmine, %10.2 Fe ve %77.57 C'ye sahip olduğu belirlenmiştir.
 - c. En büyük yüzey alanı ve toplam gözenek hacmine sahip Co-esaslı katalizörün ise $CoCl_2$ /Üçlü karışım: 5/40 şartlarında elde edildiği ve bu şartlarda elde edilen katalizörün $515.46 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına, $0.2661 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam gözenek hacmine, %14.63 Co ve %79.14 C'ye sahip olduğu belirlenmiştir.
 - d. Demir ve kobaltın sentezlenen katalizörlerde sırasıyla manyetit ve metalik kobalt yapısında bulundukları, her iki metalin manyetik özelliğinden dolayı elde edilen katalizörlerin de manyetik özellikler kazandığı, çözelti ortamından harici bir mıknatısla kolaylıkla ayrılabilirdiği görülmüştür.
2. Katalizörlerin katalitik performanslarının incelenmesi; impregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin katalitik performanslarının belirlenmesi için farklı K_{ow} değerlerine sahip dokuz adet molekül (amoksisillin (AMX), asetaminofen (APAP), asetilsalisilik asit (ASA), siprofloksasin (CIP), diklofenak (DCF), eritromisin (ERY), fenoprofen (FNP), rifampisin (RIF) ve tetrasiklin (TC)) seçilmiş ve her bir molekülün degradasyonu üzerine; katalizör tür (Co- ve Fe-esaslı) ve dozu ($0.25\text{-}1 \text{ g/L}$), persülfat konsantrasyonu ($1\text{-}3 \text{ mM}$), temas süresi ($0\text{-}120 \text{ dk}$), pH, yabancı iyon etkisi (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^-) ve sıcaklığın etkileri ($25\text{-}55^\circ\text{C}$) sistematik deneylerle ayrı ayrı incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;
 - a. İncelenen tüm şartlarda sıcaklık artışına bağlı olarak moleküllerin sıcaklık etkisiyle stabilitelerinin bozulduğu belirlenmiştir. Bu nedenle katalitik etkinin incelenmesi için 25°C 'de çalışmanın zorunlu olduğu tespit edilmiştir.
 - b. ASA molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 1 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 3 mM PS ve 120 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği

belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 0.75 g/L katalizör dozu, 3 mM PS konsantrasyonu ve 120 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Co-esaslı katalizörün iki çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.

- c. AMX molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 1 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 3 mM PS ve 120 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 0.75 g/L katalizör dozu, 1 mM PS konsantrasyonu ve 60 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Co-esaslı katalizörün bir çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- d. APAP molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 0.25 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 1 mM PS ve 45 dk şartlarında molekülün % 100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %84.86'sı 0.5 g/L katalizör dozu, 1 mM PS konsantrasyonu ve 60 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Fe-esaslı katalizörün iki çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- e. CIP molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 1 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 3 mM PS ve 120 dk şartlarında molekülün %97.46 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 0.75 g/L katalizör dozu, 2 mM PS konsantrasyonu ve 120 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Co-esaslı katalizörün bir çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- f. DCF molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 0.75 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 1 mM PS ve 90 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 1 g/L katalizör dozu, 2 mM PS konsantrasyonu ve 60 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Fe-esaslı katalizörün üç çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- g. ERY molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 0.75 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 1 mM PS ve 45 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 1 g/L katalizör

dozu, 2 mM PS konsantrasyonu ve 45 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Fe-esaslı katalizörün iki çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.

- h. FNP molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 1 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 3 mM PS ve 120 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 0.75 g/L katalizör dozu, 2 mM PS konsantrasyonu ve 100 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Co-esaslı katalizörün bir çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- i. RIF molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 0.75 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 2 mM PS ve 120 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 0.5 g/L katalizör dozu, 2 mM PS konsantrasyonu ve 90 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Co-esaslı katalizörün dört çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- j. TC molekülü: İncelenen şartlarda molekülün degradasyon veriminin artan katalizör dozu, PS konsantrasyonu ve temas süresiyle arttığı, 1 g/L Fe esaslı katalizör varlığında 3 mM PS ve 120 dk şartlarında molekülün %100 degrede olarak giderildiği belirlenmiştir. Co esaslı katalizör varlığında ise molekülün %100'ü 0.75 g/L katalizör dozu, 2 mM PS konsantrasyonu ve 60 dk temas süresi sonunda degrede olmuştur. En yüksek giderim veriminin elde edildiği Co-esaslı katalizörün dört çevrimle tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.
- k. Persülfat aktivasyonunda düşük pH'ların daha etkin olduğu pH 8'den itibaren katalizörde hidroksitlerin etkisiyle pasifleşmelerin başladığı tespit edilmiştir.
- l. Persülfat aktivasyonunda PO_4^{3-} 'ın önemli oranda katalizör pasivasyonuna neden olarak, NO_3^- , SO_4^{2-} , ve Cl^- iyonlarının ise sistemde oluşan sülfat radikallerini tüketerek daha düşük potansiyele sahip radikaller oluşturarak moleküler degradasyonu kısmen inhibe ettiği belirlenmiştir.
- m. Tüm moleküllerin heterojen katalitik PS aktivasyonu ile oksidatif gideriminde, hidroksil ve sülfat radikallerinin olduğu ancak degradasyon mekanizmasında sülfat radikallerinin baskın olduğu tespit edilmiştir.
- n. Katalizörlerden çözünerek çözelti ortamına geçen kobalttan dolayı Co-esaslı sistemlerde mekanizmanın heterojen katalizör yüzeyinde ve çözeltide çözünmüş homojen fazda cereyan eden bir mekanizmaya sahip olduğu görülmüştür.

- o. PS aktivasyonlu moleküler degradasyonların birinci mertebeden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir.
- p. Moleküllerin log K_{ow} değerinin artışına bağlı olarak adsorpsiyon eğilimlerinin arttığı belirlenmiştir. Ancak degradasyonda K_{ow} değerlerinin sentezlenen katalizörler için çok fazla ayırt edici özellik olmadığı, düşük K_{ow} değerli moleküller için dahi katalizörlerin yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.
- q. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle hazırlanan katalizörlerle elde edilen %100 degradasyon verimleri %100 TOK giderimiyle kendini göstermiştir. Buna rağmen aynı giderim verimlerinin elde edildiği konvansiyonel kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin (KÇ-Fe ve KÇ-Co) incelenen molekülleri çok düşük oranlarda mineralize ettiği belirlenmiştir. KÇ-Fe'nin en yüksek TOK giderimi %29.41 oranında ERY molekülünde, KÇ-Co'nun ise en fazla %42.01 oranıyla AMX molekülünde gözlenmiştir. Moleküllerin giderildiği ancak TOK değerlerinin fazla değişmemiş olması durumu, KÇ-Fe ve KÇ-Co katalizörlerinin incelenen molekülleri parçaladığı ancak mineralizasyonun sağlanmadığını göstermektedir. Bu nedenle, impregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aynı koşullarda konvansiyonel kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlere göre çok daha etkin olduğu belirlenmiştir. Literatürde uygulanan kimyasal çöktürme ya da sadece impregnasyonla hazırlanan katalizörlerle kıyaslandığında impregnasyon-piroliz yöntemiye sentezlenen katalizörlerin düşük metal içerikleri nedeniyle daha etkin oldukları belirlenmiştir.

ÖNERİLER

Çalışmada; aktif karbon destekli katalizör sentezi için uygulanan konvansiyonel metotların aksine doğrudan biyokütle aktivasyonu ve piroliziyle büyük yüzey alanlı katalizörlerin hazırlanabildiği ortaya koyulmuştur. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin organik moleküllerin persülfat aktivasyonu ile katalitik olarak mineralize olmasındaki yüksek etkinlikleri; hem katalizörleri ve hem de önerilen yöntemle katalizör sentezini ekonomik ve etkin kılmaktadır. Gerek zaman yetersizliği ve gerekse de aşağıda ayrıntısı verilen bazı imkansızlıklar nedeniyle gerçekleştirilemeyen bazı konuların araştırılması çalışmaya ayrı bir değer katacaktır. Bunlar;

Hipotetik çözeltilerle yapılan çalışmalarla etkinlikleri ispatlanmış olan bu katalizörlerin, en azından optimize edilen koşullarda gerçek atıksu örneklerinde nasıl bir etkinliğe sahip olduğu ortaya koyulmalıdır.

Mevcut katalizörlerin nispeten kararsız yapıya sahip olan bu moleküllerin dışında, önemli bir kirletici grubu olan boyar maddeler başta olmak üzere daha büyük molekül ağırlığı ve kararlılık sabitine sahip moleküller için de test edilmesi gerekir.

Oldukça iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen Co-esaslı katalizörden çözeltiye geçen kobalt, etkin olan katalizörün yeniden kullanımı açısından önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Katalizörün yeniden kullanımını sağlamak için kobalt çözünmesinin nasıl azaltılabileceği araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Acero, J.L., von Gunten, U. (2001). Characterization of Oxidation Processes: Ozonation and the AOP O_3/H_2O_2 . *Journal of the American Water Works Association*, 93 (10), 90-100.
- Abbasi, A.R., Rizvandi, M.(2018). Influence of the ultrasound-assisted synthesis of Cu–BTC metal–organic frameworks nanoparticles on uptake and release properties of rifampicin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 465-471.
- Ahmed, M.J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1-10.
- Agotegaray, M.A., Quinzani, O.V., Faccio, R., Goyenola, C., Mombrú, A.W. (2008). Tetra-kis[μ -2-(3-phenoxy-phen-yl)propionato- κ O:O']bis-[(dimethyl-formamide- κ O)copper(II)]. *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, 64, m1612-m1613.
- Agotegaray, M.A., Boeris, M.A., Quinzani, O.V. (2010). Significant anti-inflammatory properties of a copper(II) fenoprofenate complex compared with its parent drug: Physical and chemical characterization of the complex. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21, 2294-2301.
- Agotegaray, M.A., Dennehy, M., Boeris, M.A., Grela, M.A., Burrow, R.A., Quinzani, O.V. (2012). Therapeutic properties, SOD and catecholase mimetic activities of novel ternary copper(II) complexes of the anti-inflammatory drug Fenoprofen with imidazole and caffeine. *Polyhedron*, 34, 74-83.
- Albrecht, R.J. (2012). Pharmaceuticals in the Environment: Looking to Green Governance for a Remedy. *Journal of Energy & Environmental Law*, Summer, 182–203.
- Alder, A. C., McArdell, C. S., Golet, E. M., Ibric, S., Molnar, E., Nipales, N. S., & Giger, W. (2001). Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide, and sulfonamide antibiotics during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland. In C. G. Daughton & T. L. Jones-Lepp (Eds.), *ACS Symposium Series: Vol. 791. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*, (pp. 56-69). Washington D.C.: American Chemical Society.
- Alonso, J.J.S., El Kori, N., Melián-Martel, N., Del Río-Gamero, B. (2018). Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. *Journal of Environmental Management*, 217, 337-345.
- Anglada, A., Urtiaga A., and Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 1747–1755.
- Antunes, S.C., Freitas, R., Figueira, E., Gonçalves, F., Nunes, B. (2013). Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 6658-6666.
- Bai, Y., Cui, Z., Su, R., Qu, K. (2018). Influence of DOM components, salinity, pH, nitrate, and bicarbonate on the indirect photodegradation of acetaminophen in simulated coastal waters. *Chemosphere* 205, 108-117.
- Balarak, D., Joghatay, A., Mostafapour, F.K. and Azarpıra, H. (2017). Biosorption of amoxicillin from contaminated water onto palm bark biomass. *International Journal of Life Science & Pharmaceutical Science*, 7(1), 9-16.

- Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257-279.
- Bertolini, A., Ferrari, A., Ottani, A., Guerzoni, S., Tacchi, R., Leone, S. (2006). Paracetamol: New Vistas of an Old Drug. *CNS Drug Reviews*, 12, 250-275.
- Boczkaj, G., Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chem. Eng. J.*, 320, 608-633.
- Boehm, H.P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145-149.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.
- Brogden, R.N., Finder, R.M., Speight, T.M., Avery, G.S. (1977). Fenopropfen: A Review of its Pharmacological Properties and Therapeutic Efficacy in Rheumatic Diseases. *Drugs*, 13, 241-265.
- Bu, L., Shi, Z. ve Zhou, S. (2016). Modeling of Fe(II)-activated persulfate oxidation using atrazine as a target contaminant. *Separation and Purification Technology*, 169, 59-65.
- Buser, H.R., Poiger, T., and Muller, M.D. (1998). Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology*, 32:22, 3449-3456.
- Cai, C., Wang, L., Gao, H., Hou, L., Zhang, H. (2014). Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by bimetallic Fe-Co/GAC catalyst for the degradation of Acid Orange 7 in water. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 1267-1273.
- Cai, C., Wang, L., Gao, H. and Zhang, H. (2015a). Degradation of Acid Orange 7 at neutral pH by heterogeneous activation of peroxydisulfate using Co-GAC catalyst under UV irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 54 (13), 3689-3695.
- Cai, C., Zhang, H., Zhong, X., Hou L. (2015b). Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 70-79.
- Calleja, I., Blanco-Prieto, M.a.J., Ruz, N., Renedo, M.a.J., Dios-Viéitez, M.A.C. (2004). High-performance liquid-chromatographic determination of rifampicin in plasma and tissues. *Journal of Chromatography A*, 1031, 289-294.
- Caracciolo, A.B., Topp, E., Grenni, P. (2015). Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106, 25-36.
- Carvalho, I.T. and Santos L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environment International*, 94, 736-757.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.
- Chen, L., Ding, D., Liu, C., Cai, H., Qu, Y., Yang, S., Gao, Y., Cai, T. (2018). Degradation of norfloxacin by CoFe₂O₄-GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration. *Chemical Engineering Journal*, 334, 273-284.

- Choi, E., Alsop, D., Wilson, J.Y. (2018). The effects of chronic acetaminophen exposure on the kidney, gill and liver in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 198, 20-29.
- Chow, C.-H., Leung, K.S.-Y. (2019). Removing acesulfame with the peroxone process: Transformation products, pathways and toxicity. *Chemosphere*, 221, 647-655.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., Corvini, P.F.X. (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 7, 61–78.
- Conde-Cid, M., Fernandez-Calvino, D., Novoa-Munoz, J.C., Arias-Estevez, M., Diaz-Ravina, M., Fernandez-Sanjurjo, M.J., Nunez-Delgado, A., Alvarez-Rodriguez, E. (2018). Biotic and abiotic dissipation of tetracyclines using simulated sunlight and in the dark. *Sci. Total Environ.*, 635, 1520-1529.
- Cuong, D.M., Kim, K.W., Toan, T.Q. and Phu, T.D. (2011). Review: Source, Fate, Toxicological Effect and Removal Technology of Pharmaceuticals in the Environment. *Geosystem Engineering*, 14:1, 35–42.
- Czech, B., Tyszczyk-Rotko, K. (2018). Visible-light-driven photocatalytic removal of acetaminophen from water using a novel MWCNT-TiO₂-SiO₂ photocatalysts. *Separation and Purification Technology*, 206, 343-355.
- Daghbir, R., Drogui, P. (2013). Tetracycline antibiotics in the environment: a Review. *Environmental Chemistry Letters*, 11, 209-227.
- De Gussem, B., Vanhaecke, L., Verstraete, W., Boona, N. (2011). Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a membrane bioreactor. *Water Research*, 45, 1829–1837.
- De Franco, M.A.E., de Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., de Pelegrini Soares, R., Feris L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*, 161, 947-956.
- Dehnavi, A., Soleymanpour, A. (2019). New chemically modified carbon paste sensor for nanomolar concentration measurement of rifampicin in biological and pharmaceutical media. *Materials Science and Engineering: C* 94, 403-409.
- Deng, Y. ve Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollution Rep.*, 1, 167–176.
- Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Tan, C., Zhou, S., Hu, X. (2013). CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 836-844.
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., Rodrigo, M.A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99.
- Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N.P., Venieri, D., Mantzavinos, D. (2012). Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 98, 168-174.
- Domínguez, C., García, J., Pedraz, M.A., Torres, A. ve Galán, M.A. (1998). Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, 40, 1, 85–101

- Dong, Y., Cui, X., Lu, X., Jian, X., Xu, Q., Tan, C. (2019). Enhanced degradation of sulfadiazine by novel β -alaninediacetic acid-modified Fe_3O_4 nanocomposite coupled with peroxymonosulfate. *Science of the Total Environment*, 662, 490–500.
- Dressman, J.B., Nair, A., Abrahamsson, B., Barends, D.M., Groot, D.W., Kopp, S., Langguth, P., Polli, J.E., Shah, V.P., Zimmer, M. (2012). Biowaiver Monograph for Immediate-Release Solid Oral Dosage Forms: Acetylsalicylic Acid. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101, 2653-2667.
- Duarte, J.L.d.S., Solano, A.M.S., Arguelho, M.L.P.M., Tonholo, J., Martínez-Huitle, C.A., Zanta, C.L.d.P.e.S. (2018). Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 250-257.
- Ebele, A.J., Abdallah, M.A.-E., Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3, 1–16.
- Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L.M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., and SanJuan-Reyes, N. (2016). Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its Fate and Environmental Risk. *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species*, IntechOpen, DOI: 10.5772/62049.
- EPA, (1999). EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants. Chapter 7- Peroxone (Ozone/Hydrogen Peroxide).
- Eren, Z. (2012). Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 104, 127-141.
- Farghaly, D.A., Aboelwafa, A.A., Hamza, M.Y., Mohamed, M.I. (2018). Microemulsion for topical delivery of fenopufen calcium: in vitro and in vivo evaluation. *Journal of Liposome Research*, 28, 126-136.
- Fazelirad, H., Ranjbar, M., Taher, M.A., Sargazi G. (2015). Preparation of magnetic multi-walled carbon nanotubes for an efficient adsorption and spectrophotometric determination of amoxicillin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 889–892.
- Feier, B., Florea, A., Cristea, C. and Săndulescu, R. (2018). Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste waters. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 1–11.
- Feng, L., van Hullebusch, E.D., Rodrigo, M.A., Esposito, G., Oturan M.A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944–964.
- Fernández, R., Ruiz, A.I., García-Delgado, C., González-Santamaría, D.E., Antón-Herrero, R., Yunta, F., Poyo, C., Hernández, A., Eymar, E., Cuevas, J. (2018). Stevensite-based geofilter for the retention of tetracycline from water. *Science of The Total Environment*, 645, 146-155.
- Fischbacher, A., von Sonntag, J., von Sonntag, C., Schmidt, T.C. (2013). The $\bullet\text{OH}$ radical yield in the $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ (Peroxone) reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 9959-9964.
- Forrest, G.N., Tamura, K. (2010). Rifampin combination therapy for nonmycobacterial infections. *Clinical Microbiology Reviews*, 23, 14-34.
- Frank, S.N., Bard, A.J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 303–304.
- Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37–38.

- Gao, B., Dong, S., Liu, J., Liu, L., Feng, Q., Tan, N., Liu, T., Bo, L., Wang, L. (2016). "Identification of intermediates and transformation pathways derived from photocatalytic degradation of five antibiotics on ZnIn₂S₄. *Chemical Engineering Journal*, 304, 826-840.
- García-Mayor, M.A., Paniagua-González, G., Soledad-Rodríguez, B., Garcinuño-Martínez, R.M., Fernández-Hernando, P., Durand-Alegria, J.S. (2015). Occurrence of erythromycin residues in sheep milk, Validation of an analytical method. *Food and Chemical Toxicology*, 78, 26-32.
- Garcia-Segura, S., Ocon, J.D., Chong, M.N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of realwastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48–67.
- Garza-Campos, B., Morales-Acosta, D., Hernandez-Ramírez, A., Guzman-Mara, J.L., Hinojosa-Reyes, L., Manríquez, J., Ruiz-Ruiz, E.J. (2018). Air diffusion electrodes based on synthesized mesoporous carbon for application in amoxicillin degradation by electro-Fenton and solar photo electro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 269, 232-240.
- Gassie, L.W., Englehardt, J.D. (2017). Advanced oxidation and disinfection processes for onsite net-zero greywater reuse: A review. *Water Research*, 125, 384-399.
- Ghanbari, F., Moradi, M. (2017). Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal*, 310, 41-62.
- Girardi, C., Greve, J., Lamshöft, M., Fetzer, I., Miltner, A., Schäffer, A., Kästner, M. (2011). Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 22-30.
- Glaze, W.H., Kang, J.W. & Chapin, D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. *Ozone: Sci. Eng.*, 9, 335–352.
- Gómez-Oliván, L.M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., García-Medina, S., SanJuan-Reyes, N. (2014). DNA damage and oxidative stress induced by acetylsalicylic acid in *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 164, 21-26.
- González-Pleiter, M., Gonzalo, S., Rodea-Palomares, I., Leganés, F., Rosal, R., Boltes, K., Marco, E., Fernández-Piñas, F. (2013). Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. *Water Research*, 47, 2050-2064.
- Grabert, R., Boopathy, R., Nathaniel, R., LaFleur, G. (2018). Effect of tetracycline on ammonia and carbon removal by the facultative bacteria in the anaerobic digester of a sewage treatment plant, *Bioresource Technology*, 267, 265-270.
- Grandclement, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P. (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*, 111, 297-317.
- Guan, Y.H., Ma, J., Ren, Y.M., Liu, Y.L., Xiao, J.Y., Lin, L.G. ve Zhang, C. (2013). Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. *Water Research*, 47, 14, 5431-5438.
- Grotz, E., Bernabeu, E., Pappalardo, M., Chiappetta, D.A., Moretton, M.A. (2017). Nanoscale Kolliphor® HS 15 micelles to minimize rifampicin self-aggregation in aqueous media. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 1-6.

- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh D.N. and Rodríguez-Chueca, J. (2018). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10, 1828.
- Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L.W.Y., Richardson, B.J., Lei, A.P., Giesy, J.P., Lam, P.K.S. (2008). Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, 42, 395-403.
- Guo, W., Su, S., Yi, C., Ma, Z. (2013). Degradation of antibiotics amoxicillin by Co_3O_4 -catalyzed peroxymonosulfate system. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, 193–197. <https://doi.org/10.1002/ep.10633>
- GWRC, (2008). Development of an international priority list of pharmaceuticals relevant for the water cycle. <http://edepot.wur.nl/138086>.
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lützhøfl, H.C.H. and Jørgensen, S.E. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere*, 36:2, 357–393.
- Hamilton, J.A., Chen, L., 1988. Crystal structure of an inclusion complex of .beta.-cyclodextrin with racemic fenoprofen: direct evidence for chiral recognition. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 5833-5841.
- Hassanshahi, N., Karimi-Jashni, A. (2018). Comparison of photo-Fenton, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and photocatalytic processes for the treatment of gray water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 683–690.
- Hardjono, Y., Sun, H., Tian, H., Buckley, C., Wang, S. (2011). Synthesis of Co oxide doped carbon aerogel catalyst and catalytic performance in heterogeneous oxidation of phenol in water. *Chemical Engineering Journal*, 174, 376-382.
- He, B.-s., Wang, J., Liu, J., Hu, X.-m. (2017). Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Necessity and opportunities. *Chemosphere*, 181, 178-189.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5–17.
- Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R. (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 92, 33–50.
- Homem, V., Alves A., Santos, L. (2010). Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90:14-15, 1063-1084.
- Homem, V., Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347.
- Hu, P., Long, M. (2016). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 103-117.
- Hu, L., Yang, F., Lu, W., Hao, Y., Yuan, H. (2013). Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 7-18.

- Huang, T., Chen, J., Wang, Z., Guo, X., Crittenden, J.C. (2017). Excellent performance of cobalt-impregnated activated carbon in peroxymonosulfate activation for acid orange 7 oxidation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 9651–9661.
- Hussain, I., Li, M., Zhang, Y., Li, Y., Huang, S., Du, X., Liu, G., Hayat, W., Anwar, N. (2017). Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol. *Chemical Engineering Journal*, 311, 163-172.
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Pascarella, L., Parrella, A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Sci. Total Environ.*, 346, 87–98.
- Javid, A., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Mahvi, A.H., Alimohammadi, M., Gharibi, H. (2016). Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 14(4), 1-5.
- Jiang, J.Q., Zhou, Z., Sharma, V.K. (2013). Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchemical Journal*, 110, 292–300.
- Jiang, X., Guo, Y., Zhang, L., Jiang, W., Xie, R. (2018). Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe⁰ immobilized mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 341, 392–401.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N. (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35:4, 401–427.
- Jørgensen, S.E. and Halling-Sørensen, B. (2000). Drugs in the environment. *Chemosphere*, 40, 691-699.
- Joseph, C.G., Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D. (2009). Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 583–589.
- Kanakaraju, D., Kockler, J., Motti, C.A., Glass, B.D., Oelgemöller, M. (2015). Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 45-55.
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 219, 189-207.
- Kang, J., Duan, X., Zhou, L., Sun, H., Tadé, M.O. ve Wang, S. (2016). Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions. *Chemical Engineering Journal*, 288, 399–405.
- Kang, J., Duan, X., Wang, C., Sun, H., Tan, X., Tade, M.O., Wang, S. (2018). Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes with Ni encapsulation for persulfate activation to remove emerging contaminants with excellent catalytic stability. *Chemical Engineering Journal*, 332, 398–408
- Kaur, B., Kuntus, L., Tikker, P., Kattel, E., Trapido, M., Dulova, N. (2019). Photo-induced oxidation of ceftriaxone by persulfate in the presence of iron oxides. *Science of the Total Environment*, 676, 165–175.
- Khadaka, P., Dummer, J., Hill, P.C., Das, S.C. (2018). Considerations in preparing for clinical studies of inhaled rifampicin to enhance tuberculosis treatment. *International Journal of Pharmaceutics*, 548, 244-254.

- Kebede, T.G., Dube, S., Nindi, M.M. (2018). Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and carbamazepine from wastewater using water-soluble protein extracted from *Moringa stenopetala* seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3095–3103.
- Kim, P., Park, Y., Ji, K., Seo, J., Lee, S., Choi, K., Kho, Y., Park, J., Choi, K. (2012). Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, and potential mechanisms of endocrine disruption. *Chemosphere*, 89, 10-18.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402–417.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.
- Kusic, H., Peternel, I., Ukic, S., Koprivanac, N., Bolanca, T., Papic, S. ve Bozic, A.L. (2011). Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chemical Engineering Journal*, 172, 109–121.
- Kümmerer, K. (2009a). Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I. *Chemosphere*, 75, 417-434.
- Kümmerer, K. (2009b). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90, 2354–2366.
- Lai, L., Yan, J., Li, J., Lai, B. (2018). Co/Al₂O₃-EPM as peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole removal: performance, biotoxicity, degradation pathways and mechanism. *Chem. Eng. J.*, 343, 676-688.
- Larsson, D.G.J., de Pedro, C., Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 751-755.
- Lei, Y., Chen, C.-S., Tu, Y.-J., Huang, Y.-H., Zhang, H. (2015). Heterogeneous Degradation of Organic Pollutants by Persulfate Activated by CuO-Fe₃O₄: Mechanism, Stability, and Effects of pH and Bicarbonate Ions. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6838–6845.
- Leng, Y., Bao, J., Chang, G., Zheng, H., Li, X., Du, J., Snow, D., Li, X. (2016). Biotransformation of tetracycline by a novel bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* DT1. *J. Hazard Mater.*, 318, 125-133.
- Li, J., Ye, Q., Gan, J. (2014). Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. *Water Research*, 49, 44-52.
- Li, W.C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193-201.
- Li, W., Chen, N., Zhu, Y., Shou, D., Zhi, M., Zeng, X. (2019). A nanocomposite consisting of an amorphous seed and a molecularly imprinted covalent organic framework shell for extraction and HPLC determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Microchimica Acta*, 186, 76.
- Li, Z., Yang, Q., Zhong, Y., Li, X., Zhou, L., Li, X., Zeng, G. (2016). Granular activated carbon supported iron as a heterogeneous persulfate catalyst for the pretreatment of mature landfill leachate. *RSC Adv.*, 6, 987-994.

- Liang, H., Sun, H., Patel, A., Shukla, P., Zhu, Z.H., Wang, S. (2012). Excellent performance of mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 330-335.
- Lin, K.-Y.A., Chang, H.-A. (2015). Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 40-45.
- Lin, J.C.T., de Luna, M.D.G., Aranzamendez, G.L. ve Lu, M.C. (2016). Degradations of acetaminophen via a $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -doped TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation. *Chemosphere*, 155, 388-394.
- Liu, B., Liu, W., Niel, X., Guan, C., Yang, Y., Wang, Z., Liao, W. (2011). Growth response and toxic effects of three antibiotics on *Selenastrum capricornutum* evaluated by photosynthetic rate and chlorophyll biosynthesis. *Journal of Environmental Sciences*, 23(9), 1558–1563.
- Liu, J., Lu, G., Ding, J., Zhang, Z., Wang, Y. (2014). Tissue distribution, bioconcentration, metabolism, and effects of erythromycin in crucian carp (*Carassius auratus*). *Science of The Total Environment*, 490, 914-920.
- Liu, C., Wu, B., Chen, X.e. (2018a). Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 865-875.
- Liu, Y., Guo, H., Zhang, Y., Cheng, X., Zhou, P., Zhang, G., Wang, J., Tang, P., Ke, T., Li, W. (2018b). Heterogeneous activation of persulfate for Rhodamine B degradation with 3D flower sphere-like $\text{BiOI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ microspheres under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 192, 88-98.
- Liu, J., Zhong, S., Song, Y., Wang, B., Zhang, F. (2018c). Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 809, 74–79.
- Liu, F., Yi, P., Wang, X., Gao, H., Zhang, H. (2018d). Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ ZnO -GAC/persulfate process. *Separation and Purification Technology*, 194, 181–187.
- Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M., Surampalli, R.Y. (2016). Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International*, 96, 127–138.
- Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F.(1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, 1215-1221.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. (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.
- Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990–1003.
- Ma, Q., Zhang, X., Guo, R., Zhang, H., Cheng, Q., Xie, M., Cheng, X. (2019). Persulfate activation by magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ nanocomposites for degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 210, 335-342
- Mai, D.T., Stuckey, D.C., Oh, S. (2018). Effect of ciprofloxacin on methane production and anaerobic microbial community. *Bioresource Technology*, 261, 240-248.

- Mandal, P., Dubey, B.K., Gupta, A.K. (2017). Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*, 69, 250–273.
- Martínez-Huitle, C.A. and Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 62-71.
- Marques, C.R., Abrantes, N., Gonçalves, F. (2004). Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid. *Environmental Toxicology*, 19, 518-526.
- Mbhele, Z.E., Ncube, S., Madikizela, L.M. (2018). Synthesis of a molecularly imprinted polymer and its application in selective extraction of fenopropfen from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 36724–36735.
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Research*, 139, 118-131.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes - A review. *Chemosphere*, 174, 665-688.
- Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Picard, P., Surampalli, R.Y. (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment*, 470–471, 58–75.
- Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35, 803–814.
- Muhammad, S., Shukla, P.R., Tade, M.O., Wang, S. (2012). Heterogeneous activation of peroxymonosulphate by supported ruthenium catalysts for phenol degradation in water. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 183-190.
- Muhammad, S., Saputra, E., Sun, H., Ang, H.-M., Tade, M.O., Wang, S. (2013). Removal of phenol using sulphate radicals activated by natural zeolite-supported cobalt catalysts. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1721.
- Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 249–265.
- Munter, R. (2001). Advanced Oxidation Processes – Current Status And Prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50, 2, 59–80.
- Nfodzo P. ve Choi H. (2011). Triclosan decomposition by sulfate radicals: effects of oxidant and metal doses. *Chem. Eng. J.*, 174:629–34.
- Nie, X.P., Liu, B.Y., Yu, H.J., Liu, W.Q., Yang, Y.F. (2013). Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole exposure to the antioxidant system in *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environ. Pollut.*, 172, 23–32.
- Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal. Chem.*, 387, 1225–1234.
- Nunes, B., Antunes, S.C., Santos, J., Martins, L., Castro, B.B. (2014). Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 178-185.

- Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A. (1985). Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. *Ind. Eng. Chem. Process*, 24, 836-844.
- Oh, W.D., Dong, Z. and Lima, T.T. (2016). Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 169–201.
- Oh, W.D., Lim, T.T. (2019). Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: An overview. *Chemical Engineering Journal*, 358, 110–133.
- Olama, N., Dehghani, M., Malakootian, M. (2018). The removal of amoxicillin from aquatic solutions using the TiO₂/UV-C nanophotocatalytic method doped with trivalent iron. *Applied Water Science*, 8, 97.
- Oturan, M.A. and Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 2577–2641.
- Ouyang, D., Yan, J., Qian, L., Chen, Y., Han, L., Su, A., Zhang, W., Ni, H., Chen, M. (2017). Degradation of 1,4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate. *Chemosphere*, 184, 609-617.
- Palacio, D.A., Rivas, B.L., Urbano, B.F. (2018). Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 351, 85–93.
- Pan, X., Deng, C., Zhang, D., Wang, J., Mu, G., Chen, Y. (2008). Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, 89, 207–213
- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., Bhatia, S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277 (1-3), 1-14.
- Park, C.M., Heo, J., Wang, D., Sud, C., Yoone, Y. (2018). Heterogeneous activation of persulfate by reduced graphene oxide-elemental silver/magnetite nanohybrids for the oxidative degradation of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 91-99.
- Patrolecco, L., Capri, S., Ademollo, N. (2015). Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5864-5876.
- Peng, S., Feng, Y., Liu, Y., Wu, D. (2018). Applicability study on the degradation of acetaminophen via an H₂O₂/PDS-based advanced oxidation process using pyrite. *Chemosphere*, 212, 438-446.
- Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., Santos Júnior, O.O., Visentainer, J.V., Almeida, V.C. (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 288, 778–788.
- Pi, Z., Li, X., Wang, D., Xu, Q., Tao, Z., Huang, X., Yao, F., Wu, Y., He, L., Yang, Q. (2019). Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: Performance and degradation pathway, *Journal of Cleaner Production*, 235, 1103-1115.
- Pomati, F., Netting, A.G., Calamari, D., Neilan, B.A. (2004). Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquat. Toxicol.*, 67, 387–396.

- Pulicharla, R., Drouinaud, R., Brar, S.K., Drogui, P., Proulx, F., Verma, M., Surampalli, R.Y. (2018). Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution. *Chemosphere*, 207, 543-551.
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43, 2419-2430.
- Qi, F., Chu, W., Xu, B. (2013). Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxymonosulfate. *Appl. Catal. B*, 134-135, 324-332.
- Qiao, M., Ying, G.-G., Singer, A.C., Zhu, Y.-G. (2018). Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environment International*, 110, 160-172.
- Rashid, J., Abbas, A., Chang, L.C., Iqbal, A., Haq, I.U., Rehman, A., Awan, S.U., Arshad, M., Rafique, M., Barakat, M.A. (2019). Butterfly cluster like lamellar BiOBr/TiO₂ nanocomposite for enhanced sunlight photocatalytic mineralization of aqueous ciprofloxacin. *Science of The Total Environment*, 665, 668-677.
- Rastgar, S., Shahrokhian, S. (2014). Nickel hydroxide nanoparticles-reduced graphene oxide nanosheets film: Layer-by-layer electrochemical preparation, characterization and rifampicin sensory application. *Talanta*, 119, 156-163.
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.
- Ribeiro, S., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., Venieri, D., Antonopoulou, M., Konstantinou, I., Silva, A.M.T., Faria, J.L., Gomes, H.T. (2016). Magnetic carbon xerogels for the catalytic wet peroxide oxidation of sulfamethoxazole in environmentally relevant water matrices. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 170-186.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93, 1268-1287.
- Roberts, P.H., Thomas, K.V. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *The Science of the Total Environment*, 356, 143-153.
- Rodrigues, S., Antunes, S.C., Correia, A.T., Nuneset, B. (2016). Acute and chronic effects of erythromycin exposure on oxidative stress and genotoxicity parameters of *Oncorhynchus mykiss*. *Science of the Total Environment*, 545-546, 591-600.
- Rogers, H.R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment*, 185, 3-26.
- Rubeena, K.K., Reddy, P.H.P., Laiju, A.R., Nidheesh, P.V. (2018). Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. *Journal of Environmental Management*, 226, 320-328.
- Santos, L.H.M.L.M., Araujo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 45-95.

- Saputra, E., Budihardjo, M.A., Bahri, S., Pinem, J.A. (2016). Cobalt-exchanged natural zeolite catalysts for catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 12, 47-51.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, 725–759.
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R.V., Anandan, S. (2016). Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 426–454.
- Schafhauser, B.H., Kristofco, L.A., de Oliveira, C.M.R., Brooks, B.W. (2018). Global review and analysis of erythromycin in the environment: Occurrence, bioaccumulation and antibiotic resistance hazards. *Environmental Pollution*, 238, 440-451.
- Serpone, N., Artemev, Y.M., Ryabchuk, V.K., Emeline A.V., and Horikoshi, S. (2017). Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: A brief review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, 18-33.
- Shang, A.H., Ye, J., Chen, D.H., Lu, X.X., Lu, H.D., Liu, C.N., Wang, L.M. (2015). Physiological effects of tetracycline antibiotic pollutants on non-target aquatic *Microcystis aeruginosa*. *Journal Of Environmental Science And Health, Part B, Pesticides, Food Contaminants, And Agricultural Wastes*, 50, 809-818.
- Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S.J.S. (2018). Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research*, 167, 223-233.
- Shi, P., Su, R., Wan, F., Zhu, M., Li, D., Xu, S. (2012a). Co₃O₄ nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 265-272.
- Shi, P., Su, R., Zhu, S., Zhu, M., Li, D., Xu, S. (2012b). Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, 331-339.
- Shi, P., Dai, X., Zheng, H., Li, D., Yao, W., Hu, C. (2014). Synergistic catalysis of Co₃O₄ and graphene oxide on Co₃O₄/GO catalysts for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals. *Chemical Engineering Journal*, 240, 264-270.
- Shukla, P.R., Wang, S., Sun, H., Ang, H.M., Tadé, M. (2010a). Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. *Department of Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 529-534.
- Shukla, P., Wang, S., Singh, K., Ang, H.M., Tadé, M. (2010b). Cobalt exchanged zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxymonosulphate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 163-169.
- Shukla, P., Sun, H., Wang, S., Ang, H.M., Tadé, M.O. (2011). Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. *Catalysis Today*, 175, 380-385.
- Sillanpää, M.E.T., Kurniawan, T.A., Lo, W.-h. (2011). Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*, 83, 1443–1460.

- Sillanpää, M., Ncibi, M.C., Matilainen, A. (2018). Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 208, 56-76.
- Silver, M., Selke, S., Balsaa, P., Wefer-Roehl, A., Kübeck, C., Schüth, C. (2018). Fate of five pharmaceuticals under different infiltration conditions for managed aquifer recharge. *Science of The Total Environment*, 642, 914-924.
- Stavbar, S., Hrnčič, M.K., Premzl, K., Kolar, M., Turk, S.Š. (2017). Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin. *The Journal of Supercritical Fluids*, 128, 73-78.
- Suárez, S., Lema, J.M., Omil, F. (2010). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Res.*, 44, 3214–3224.
- Sun, H., Tian, H., Hardjono, Y., Buckley, C.E., Wang, S. (2012). Preparation of cobalt/carbon-xerogel for heterogeneous oxidation of phenol. *Catalysis Today*, 186, 63-68.
- Sun, H., Liang, H., Zhou, G., Wang, S. (2013). Supported cobalt catalysts by one-pot aqueous combustion synthesis for catalytic phenol degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 394–400.
- Szabó-Révész, P. (2018). Modifying the physicochemical properties of NSAIDs for nasal and pulmonary administration. *Drug Discovery Today: Technologies*, 27, 87-93.
- Szymonik, A., Lach, J. and Malińska, K. (2017). Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater. *Ecol. Chem. Eng. S.*, 24(1), 65-85.
- Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Deng, J., Zhou, S., Lia, J., Xin, X. (2014). Radical induced degradation of acetaminophen with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 452-460.
- Tan, C., Gao, N., Fu, D., Deng, J., Deng, L. (2017). Efficient degradation of paracetamol with nanoscaled magnetic CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. *Separation and Purification Technology*, 175, 47-57.
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R.D., Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 224, 1–12.
- Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa, K. (2018). Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, 336, 170-199.
- Tsamba, A.J., Yang, W., Blasiak, W. (2006). Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Process Technol.*, 87, 523-530.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), (2010). Drinking water contaminant candidate list. <http://www.epa.gov/safewater/ccl/ccl3.html>.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-a review. *Sci. Total Environ.*, 429, 123–155.
- Vieno, N. and Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. *Environment International*, 69, 28–39.

- Virkutyte, J., Varma, R.S., Jegatheesan, V. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. IWA Publishing, London.
- Vorontsov, A.V. (2019). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 103-112.
- Waldemer, R.H., Tratnyek P.G., Johnson, R.L. ve Nurmi, J.T. (2007). Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1010-1015.
- Wan, J., Guo, P., Peng, X., Wen, K. (2015). "Effect of erythromycin exposure on the growth, antioxidant system and photosynthesis of *Microcystis flos-aquae*", *Journal of Hazardous Materials*, 283, 778-786.
- Wang, H., Hu, C., Liu, L., Xing, X. (2017a). Interaction of ciprofloxacin chlorination products with bacteria in drinking water distribution systems. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 174-181.
- Wang, Y., Cao, D., Zhao, X. (2017b). Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoOx-doped ordered mesoporous carbon, *Chemical Engineering Journal*, 328, 1112-1121.
- Wang, J., Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517.
- Wang, H., Zhan, J., Yao, W., Wang, B., Deng, S., Huang, J., Yu, G., Wang, Y. (2018). Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2), and an electro-peroxone process. *Water Research*, 130, 127-138.
- Wang, J., Zhuan, R., Chua, L. (2019). The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview. *Science of the Total Environment*, 646, 1385–1397.
- Wei, H., Deng, S., Huang, Q., Wang, Y.N.B., Huang, J. ve Yu, G. (2013). Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution. *Water Research*, 47, 12, 4139-4147.
- Wei, L., Qin, K., Zhao, N., Noguera, D.R., Qiu, W., Zhao, Q., Kong, X., Zhang, W., Kabutey, F.T. (2017). Transformation of erythromycin during secondary effluent soil aquifer recharging: Removal contribution and degradation path. *Journal of Environmental Sciences*, 51, 173-180.
- WHO, (2017). 20th WHO Model List of Essential Medicines (EML). <https://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/>
- Wu, C., Huang, X., Witter, J.D., Spongberg, A.L., Wang, K., Wang, D., Liu, J. (2014). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtzeriver, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 19–26.
- Wu, M.H., Shi, J., Deng, H.P. (2018). Metal doped manganese oxide octahedral molecularsieve catalysts for degradation of diclofenac in thepresence of peroxymonosulfate. *Arabian Journal of Chemistry*, 11:6, 924-934.
- Wu, M., Fu, K., Deng, H., Shi, J. (2019). Cobalt tetracarboxyl phthalocyanine-manganese octahedral molecular sieve (OMS-2) as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for degradation of diclofenac. *Chemosphere*, 219, 756-765.
- Xian, G., Zhang, G., Chang, H., Zhang, Y., Zou, Z., Li, X. (2019). Heterogeneous activation of persulfate by Co_3O_4 - CeO_2 catalyst for diclofenac removal. *Journal of Environmental Management*, 234, 265–272.

- Xiao, R., Luo, Z., Wei, Z., Luo, S., Spinney, R., Yang, W., Dionysiou, D.D. (2018). Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 19, 51-58.
- Xie, R., Ji, J., Huang, H., Lei, D., Fang, R., Shu, Y., Zhan, Y., Guo, K., Leung, D.Y.C. (2018). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate over monodispersed Co_3O_4 /activated carbon for efficient degradation of gaseous toluene. *Chemical Engineering Journal*, 341, 383–391.
- Yan, J., Lei, M., Zhu, L., Anjum, M.N., Zou, J., Tang, H. (2011). Degradation of sulfamonomethoxine with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1398–1404.
- Yan, J., Zhu, L., Luo, Z., Huang, Y., Tang, H., Chen, M. (2013). Oxidative decomposition of organic pollutants by using persulfate with ferrous hydroxide colloids as efficient heterogeneous activator. *Sep. Purif. Technol.*, 106, 8-14.
- Yan, J., Han, L., Gao, W., Xue, S., Chen, M. (2015). Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene. *Bioresource Technology*, 175, 269-274.
- Yan, J., Gao, W., Dong, M., Han, L., Qian, L., Nathanail, C.P., Chen, M. (2016). Degradation of trichloroethylene by activated persulfate using a reduced graphene oxide supported magnetite nanoparticle. *Chemical Engineering Journal*, 295, 309–316.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788.
- Yang, W., Tang, Z., Zhou, F., Zhang, W., Song, L. (2013). Toxicity studies of tetracycline on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 35, 320-324.
- Yang, F., Zhou, S., Wang, H., Long, S., Liu X., Kong, Y. (2016). A metal-assisted templating route (S O M+ I-) for fabricating thin-layer CoO covered on the channel of nanospherical-HMS with improved catalytic properties. *Dalton Transactions*, 45, 6371-6382.
- Yang, Y., Song, W., Lin, H., Wang, W., Du, L., Xing, W. (2018). Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: A review and meta-analysis. *Environment International*, 116, 60–73.
- Yao, Y., Yang, Z., Zhang, D., Peng, W., Sun, H. and Wang, S. (2012a). Magnetic CoFe_2O_4 -graphene hybrids: facile synthesis, characterization, and catalytic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 6044–6051.
- Yao, Y., Yang, Z., Sun, H. and Wang S. (2012b). Hydrothermal Synthesis of Co_3O_4 -Graphene for Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate for Decomposition of Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 14958–14965.
- Yao, Y., Zhang, J., Gao, M., Yu, M., Hu, Y., Cheng, Z., Wang, S. (2018). Activation of persulfates by catalytic nickel nanoparticles supported on N-doped carbon nanofibers for degradation of organic pollutants in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 100-110.
- Yi, K., Wang, D., QiYang, Li, X., Chen, H., Sun, J., An, H., Wang, L., Deng, Y., Liu, J., Zeng, G. (2017). Effect of ciprofloxacin on biological nitrogen and phosphorus removal from wastewater. *Science of The Total Environment*, 605-606, 368-375.

- Zahednasab, H., Firouzi, M., Kaboudanian-Ardestani, S., Mojallal-Tabatabaei, Z., Karampour, S., Keyvani, H. (2019). The protective effect of rifampicin on behavioral deficits, biochemical, and neuropathological changes in a cuprizone model of demyelination. *Cytokine*, 113, 417-426.
- Zhang, Y., Geißen, S.-U., Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73, 1151–1161.
- Zhang, L., Hu, J., Zhu, R., Zhou, Q., Chen, J. (2013a). Degradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 3687-3698.
- Zhang, T., Zhu, H. and Croue, J.-P. (2013b). Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism. *Environmental Science & Technology*, 47, 2784–2791.
- Zhang, X., Feng, M., Qu, R., Liu, H., Wang, L., Wang, Z. (2016). Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$. *Chemical Engineering Journal*, 301, 1–11.
- Zhao, Q., Mao, Q., Zhou, Y., Wei, J., Liu, X., Yang, J., Luo, L., Zhang, J., Chen, H., Chen, H., Tang, L. (2017). Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere*, 189, 224-238.
- Zhong, Q., Lin, Q., Huang, R., Fu, H., Zhang, X., Luo, H., Xiao, R. (2020). Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122608.
- Zhou, H. and Smith, D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247–264.
- Zhou, Y., Yang, Q., Zhang, D., Gan, N., Li, Q., Cuan, J. (2018a). Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 262, 137-143.
- Zhou, Y., Xiang, Y., He, Y., Yang, Y., Zhang, J., Luo, L., Peng, H., Dai, C., Zhu, F., Tang, L. (2018b). Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 359, 396–407.
- Zivna, D., Plhalova, L., Praskova, E., Stepanova, S., Siroka, Z., Sevcikova, M., Blahova, J., Bartoskova, M., Marsalek, P., Skoric, M., Svobodova, Z. (2013). Oxidative stress parameters in fish after subchronic exposure to acetylsalicylic acid. *Neuro Endocrinology Letters*, 34 Suppl. 2, 116-122.
- Ziylan, A. and Ince, N.H. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 24–36.
- Žur, J., Piński, A., Marchlewicz, A., Hupert-Kocurek, K., Wojcieszynska, D., Guzik, U. (2018). Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen—toxicity, biodegradation, and genetic background of their utilization by bacteria. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 21498-2152.

EKLER

EK- 1: TOK GİDERİM VERİMİ (%)

TOK giderim verimine ait değerler Tablo E1.1’de verilmiştir.

Tablo E1.1. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler için optimum şartlardaki TOK giderim verimleri (%)

Kirletici adı	Süre (dak.)	Sadece Kirletici	Co-esaslı katalizör			Fe-esaslı katalizör		
			Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS	Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS
			0.5 g/L	1 mM	0.5 g/L Kat.+1 mM PS	0.25 g/L	1 mM	0.25 g/L Kat.+1 mM PS
APAP	5	0.54	7,03	2.18	39.37	8.73	2.18	84.52
	10	8.23	10,59	3.32	58.61	12.48	3.32	84.27
	15	6.78	23,39	5.94	75.65	18.61	5.94	83.36
	30	12.38	25,89	7.43	82.22	22.28	7.43	89.99
	45	10.71	28,79	9.04	94.26	24.91	9.04	99.91
	60	12.78	33,25	10.70	99.92	30.71	10.70	100.00
	90	13.10	41,68	14.06	100.00	38.90	14.06	100.00
	120	12.70	53,28	23.69	100.00	49.76	23.69	100.00
AMX	Süre	Kirletici	0.75 g /L	1 mM	0.75 g/L Kat+1 mM PS	1 g/L	3 mM	1 g/L Kat.+ 3 mM PS
	5	2.98	17.24	15.34	86.12	28.80	29.58	57.55
	10	4.10	17.12	17.23	93.79	28.50	28.82	60.49
	15	6.35	17.64	20.65	96.90	33.23	30.37	62.84
	30	12.89	18.85	22.67	97.29	39.66	28.09	61.15
	45	12.59	19.32	25.29	98.98	39.56	28.85	65.07
	60	16.08	21.68	24.80	100.00	40.91	27.35	69.89
	90	16.29	31.76	25.47	100.00	41.29	33.43	91.04
	120	17.33	39.76	25.59	100.00	41.44	33.64	100.00

Tablo E1.1. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler için optimum şartlardaki TOK giderim verimleri (%)
(Devamı)

Kirletici adı	Süre (dak.)	Sadece Kirletici	Co-esaslı katalizör			Fe-esaslı katalizör		
			Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS	Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS
			0.75 g /L	3 mM	0.75 g/L Kat+3 mM PS	1 g/L	3 mM	1 g/L Kat. + 3 mM PS
ASA	5	0.44	2.39	1.53	56.54	9.45	1.53	83.20
	10	0.55	5.45	2.78	79.71	9.76	2.78	83.68
	15	0.61	6.27	3.12	82.79	13.87	3.12	84.91
	30	0.76	9.96	3.78	83.26	23.55	3.78	90.08
	45	1.06	13.79	5.79	90.57	26.87	5.79	92.10
	60	1.12	28.75	6.37	97.96	45.65	6.37	96.64
	90	1.19	41.73	10.32	99.14	57.38	10.32	98.62
	120	1.30	46.34	11.30	100.00	58.91	11.30	100.00
CIP	Süre	Kirletici	0.75 g/L	2 mM	0.75 g/L Kat.+2 mM PS	1 g/L	3 mM	1 g/L Kat. + 3 mM PS
	5	3.18	23.12	24.74	59.95	46.88	21.62	54.70
	10	6.85	23.34	25.95	78.03	47.00	22.84	64.42
	15	4.24	23.45	26.75	88.39	47.54	25.75	72.19
	30	5.76	28.62	27.02	97.05	49.92	28.69	77.24
	45	4.01	34.37	27.46	99.00	51.32	29.75	86.43
	60	3.17	36.63	27.64	99.25	42.89	29.90	89.79
	90	3.03	38.32	29.42	99.89	52.15	34.61	94.62
	120	8.38	42.78	31.02	100.00	53.25	35.34	95.40
DCF	Süre	Kirletici	1 g/L	2 mM	1 g/L Kat.+2 mM PS	0.75 g/L	1 mM	0.75 g/L Kat.+1 mM PS
	5	12.88	40.76	14.98	83.32	59.17	7.63	75.70
	10	13.45	56.71	16.15	93.11	72.51	7.82	75.02
	15	16.71	61.88	17.29	99.34	80.48	9.22	75.85
	30	15.36	65.26	19.42	99.72	77.25	18.90	75.47
	45	16.43	68.31	21.98	99.87	79.47	21.61	76.08
	60	16.72	69.63	23.36	100.00	79.65	22.49	99.53
	90	17.13	70.06	25.20	100.00	86.73	24.29	99.86
	120	18.40	79.37	29.50	100.00	89.16	26.14	100.00

Tablo E1.1. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler için optimum şartlardaki TOK giderim verimleri (%)
(Devamı)

Kirletici adı	Süre (dak.)	Sadece Kirletici	Co-esaslı katalizör			Fe-esaslı katalizör		
			Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS	Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS
			1 g/L	2 mM	1 g/L Kat.+2 mM PS	0.75 g/L	1 mM	0.75 g/L Kat.+1 mM PS
ERY	5	1.38	34.60	2.42	67.72	36.59	2.10	57.91
	10	4.26	37.20	4.47	74.69	37.85	2.89	74.80
	15	7.40	37.37	4.58	82.42	38.28	3.22	83.41
	30	6.88	38.06	6.31	98.05	41.87	5.36	92.19
	45	8.22	40.96	8.70	100.00	42.17	6.07	99.96
	60	10.90	42.73	9.26	100.00	43.38	6.92	100.00
	90	13.41	44.81	9.41	100.00	45.93	7.97	100.00
	120	13.32	47.75	11.13	100.00	48.66	8.88	100.00
FNP	Süre	Kirletici	0.75 g/L	2 mM	0.75 g/L Kat.+2 mM PS	1 g/L	3 mM	1 g/L Kat. + 3 mM PS
	5	0.31	23.45	8.82	71.47	5.79	14.04	76.19
	10	1.23	25.21	16.73	75.64	8.27	32.74	84.58
	15	4.13	41.20	20.02	75.84	20.59	34.93	91.09
	30	1.23	42.71	24.34	77.43	55.48	38.14	93.63
	45	3.78	45.32	25.78	78.09	56.44	39.59	94.46
	60	9.34	45.88	27.40	85.83	59.38	40.09	100.00
	90	11.40	46.26	30.98	98.98	62.18	42.39	100.00
	120	10.85	59.32	34.87	100.00	64.31	43.55	100.00
RIF	Süre	Kirletici	0.5 g/L	2 mM	0.5 g/L Kat.+2 mM PS	0.75 g/L	2 mM	0.75 g/L Kat.+2 mM PS
	5	8.66	6.47	6.16	18.23	9.05	6.16	34.07
	10	9.65	11.25	7.09	28.63	9.48	7.09	35.04
	15	9.81	14.59	11.71	35.66	16.01	11.71	48.06
	30	11.91	16.16	13.09	63.71	13.96	13.09	63.06
	45	10.06	20.24	15.42	89.04	19.52	15.42	82.88
	60	10.59	21.32	15.68	96.53	21.47	15.68	93.97
	90	10.43	22.21	15.87	100.00	21.26	15.87	97.44
	120	12.86	23.66	16.62	100.00	24.73	16.62	100.00

Tablo E1.1. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli Co-esaslı ve Fe-esaslı katalizörler için optimum şartlardaki TOK giderim verimleri (%)
(Devamı)

Kirletici adı	Süre (dak.)	Sadece Kirletici	Co-esaslı katalizör			Fe-esaslı katalizör		
			Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS	Kirletici+Katalizör	Kirletici+PS	Kirletici+Katalizör+PS
			0.75 g/L	2 mM	0.75 g/L Kat.+2 mM PS	1 g/L	3 mM	1 g/L Kat. + 3 mM PS
TC	5	2.03	5.05	0.82	91.30	34.18	1.81	88.93
	10	1.13	6.79	1.45	93.65	38.27	3.44	92.73
	15	5.71	2.13	3.46	97.79	38.18	4.31	95.24
	30	6.01	12.44	4.94	99.31	39.76	5.68	96.80
	45	5.91	7.33	9.50	99.76	44.44	11.37	97.84
	60	8.26	6.82	10.51	100.00	45.99	12.23	98.83
	90	15.40	14.50	11.22	100.00	47.80	12.53	99.65
	120	16.97	18.90	11.75	100.00	48.10	13.26	100.00

EK- 2: Co^{2+} VE Fe^{2+} (MG/L) ANALİZİ

İncelenen her bir molekül için optimize edilen şartlarda çözeltiyi geçen demir ve kobalt konsantrasyonları Tablo E2.1 ve E2.2’de verilmiştir.

Tablo E2.1. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli Fe-esaslı katalizörlerden moleküllerin giderildiği optimum şartlarda çözeltiyi geçen Fe^{2+} konsantrasyonları (mg/L)

Süre (dk)	APAP		AMX		ASA		CIP		DCF		ERY		FNP		RIF		TC	
	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP
0	0,12	0,07	0,67	0,19	0,46	TSA	0,67	0,23	0,34	TSA	0,18	0,02	0,15	0,11	2,07	0,19	0,63	TSA
5	0,70	3,28	0,56	0,19	0,81	0,35	0,95	0,73	0,15	TSA	0,87	TSA	0,50	0,17	1,62	1,42	0,96	0,06
10	0,14	2,82	0,44	0,23	0,68	TSA	1,50	1,09	0,70	TSA	0,22	TSA	0,22	0,15	2,80	0,26	1,09	1,69
15	0,14	3,00	0,50	0,14	0,60	0,57	0,84	1,02	0,41	TSA	0,10	TSA	0,31	0,25	1,27	0,39	1,11	0,64
30	0,22	2,70	1,04	0,10	0,59	TSA	0,96	0,80	0,09	0,98	0,39	0,51	0,17	0,20	2,62	0,38	1,10	1,67
45	0,27	3,88	0,18	0,24	0,63	TSA	0,89	2,65	0,08	TSA	0,15	TSA	0,52	0,27	0,96	0,64	1,55	2,46
60	0,40	3,78	0,58	0,19	0,87	TSA	1,42	6,52	2,42	2,56	0,10	TSA	0,19	0,28	1,49	0,83	0,85	1,72
90	0,17	2,68	0,62	0,43	0,40	TSA	1,01	2,47	0,82	TSA	0,17	TSA	1,67	0,36	2,55	1,04	1,03	2,12
120	0,54	2,56	0,46	0,53	0,41	TSA	0,79	2,16	TSA	TSA	0,80	TSA	0,19	0,42	2,61	1,36	1,80	3,23

TSA: tayin sınırlarının altında, KK: Kirletici+Katalizör, KKP: Kirletici+Katalizör+Persülfat

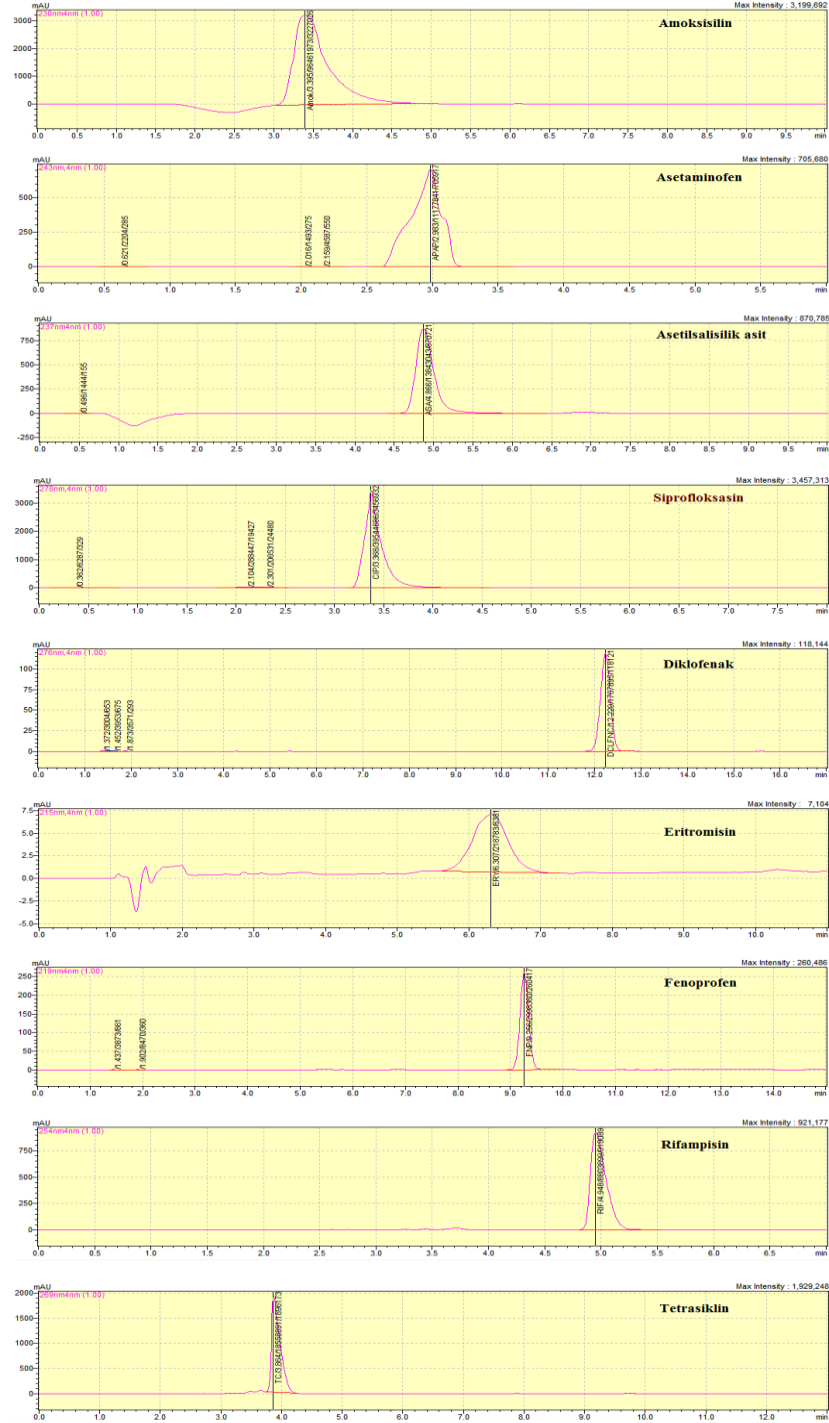
Tablo E2.2. İmpregnasyon-piroliz yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli Co-esaslı katalizörlerden moleküllerin giderildiği optimum şartlarda çözeltiye geçen Co²⁺ konsantrasyonları (mg/L)

Süre (dk)	APAP		AMX		ASA		CIP		DCF		ERY		FNP		RIF		TC	
	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP	KK	KKP
0	3,69	8,58	TSA	9,80	2,74	20,85	TSA	34,70	5,78	41,00	7,10	93,25	3,60	45,80	6,42	46,55	1,33	35,75
5	3,77	10,40	TSA	16,70	3,46	31,55	TSA	38,35	8,58	57,25	6,98	180,90	4,65	52,00	8,13	41,35	0,55	51,75
10	4,42	12,27	TSA	17,60	3,27	35,70	TSA	45,25	10,96	60,20	7,55	106,05	4,08	55,40	8,74	35,00	1,63	51,20
15	4,27	14,27	TSA	17,70	3,74	38,60	TSA	52,10	11,78	68,45	7,63	197,00	5,20	61,35	10,78	53,60	2,58	57,00
30	5,30	19,21	TSA	21,20	3,95	44,25	TSA	66,60	11,82	79,60	8,45	175,00	7,73	69,35	11,34	61,80	2,88	66,10
45	5,24	20,49	TSA	23,63	4,03	54,15	0,83	79,75	12,05	94,45	9,83	256,30	8,40	89,35	15,92	72,90	2,80	83,05
60	5,52	23,04	TSA	27,38	5,28	76,95	1,50	85,35	12,12	99,90	9,91	152,00	9,88	84,85	12,14	77,00	3,45	95,85
90	5,56	27,13	TSA	31,68	5,69	93,60	2,08	118,55	12,16	122,90	10,22	181,00	10,43	98,40	16,44	98,25	4,48	139,10
120	6,28	29,07	0,63	32,08	5,80	113,60	2,43	124,45	12,52	131,40	10,75	410,40	11,18	107,70	17,04	107,85	4,10	144,40

TSA: tayin sınırlarının altında, **KK**: Kirletici+Katalizör, **KKP**: Kirletici+Katalizör+Persülfat

Ek- 3: YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC) KROMOTOGRAMLARI

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile analiz edilen her bir moleküle ait HPLC kromatogramları Şekil E3.1’de verilmiştir.



Şekil E3.1. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analizleri yapılan farmasötik moleküllerinin kromotogramları

ÖZGEÇMİŞ

Hatice ERDEM

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Baskil/ELAZIĞ
Doğum Yılı : 1980
Uyruğu : T.C.
Adres : Muş Alparslan Üniversitesi, Mimarlık-Mühendislik Fakültesi, Muş
E-posta : erdemhatice23@gmail.com
Yabancı Diller : İngilizce (YDS: 86,25)

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans : “Tanelendirme/Yogunlaştırma Sistemi ile Çamurun Susuzlaştırılması”
Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı,
2005; Danışman: Prof. Dr. Nusret Şekerdağ
Lisans : Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2001
Lise : İmamoğlu Lisesi, Adana, 1997

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

✓ Kullandığınız laboratuvar cihazları: HPLC, TOC, AAS, UV-Spektrofotometre

İŞ DENEYİMİ

2014 – ... : Muş Alparslan Üniversitesi, Muş

AKADEMİK FAALİYETLER

Bildiriler:

1. Erdem, H., Erdem, M., (2019). Preparation and Characteristics of Activated Carbon Supported Fe-Based Catalyst from Biomass Mixture. 5th International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST), Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.

Projeler:

1. TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Projesi, 117Y300, Aktif Karbon Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle Farmasotik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu, 15.03.2018-15.03.2019.