



ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Can Burak ÖZKAL* , Süreyya MERİÇ PAGANO

Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

Geliş / Received: 22.04.2015

Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 29.07.2015

Kabul / Accepted: 30.07.2015

ÖZ

Su kaynaklarında sıklıkla rastlanan mikrokirleticilerin, alıcı ortamdaki çevresel etkileri ve mevcut arıtma sistemleri ile etkin giderilememeleri sebebiyle gelecek yıllarda yasal sınırlamaların hedefi olması beklenmektedir. Özellikle farmasötikler ve geniş kullanım alanına sahip antibiyotikler, hem üretimleri, hem de tüketimleri sonrasında çevreye salınmakta ve alıcı ortamı tehdit etmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri başta olmak üzere konvansiyonel arıtma proseslerinin, antibiyotiklerin gideriminde yetersiz kaldığı görülmektedir. Antibiyotiklerin biyolojik olarak bozunmaya dirençli yapısı oksidasyon potansiyeli yüksek olan ileri oksidasyon proseslerinin kullanımını gerektirmektedir. Fotokataliz prosesleri, eko-toksik etkisinin minimum düzeyde olması ve antibiyotikleri mineralize edebilme potansiyeli ile önemli bir detoksifikasyon prosesidir. Ayrıca prosesin güneş enerjisi ile işletilebilir olması, deneysel çalışma ve pilot ölçekli uygulamalara olan ilgiyi arttırmaktadır. Bu çalışma ile literatürde askıda sistem ve yüzeyde sabitleme prensibine göre yürütülmekte olan fotokataliz prosesi çalışmalarının temel prensip ve mekanizmaları, antibiyotik giderimi ve bakteri inaktivasyonu açısından değerlendirilmektedir. Proses parametrelerinin, büyük ölçekli uygulamaların yaygınlaşması ve prosesin modellenmesi hedeflerine uygun olarak ele alınması üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik giderimi, bakteri inaktivasyonu, fotokataliz

EVALUATION OF ANTIBIOTICS AND ANTIBIOTIC RESISTANT BACTERIA REMOVAL BY PHOTO-CATALYSIS

ABSTRACT

Micro-pollutants are one of the most commonly encountered pollutants in water resources. Because of environmental impacts and insufficient rates of removal at the prevalent treatment plant, they involve the most specific pollutants that will be the target of future legislations. Following their production and consumption, releases of effluents pose a threat to the receiving environment. Conventional but most essentially of biological treatment plants, are mostly ineffective for removal of antibiotics. Advanced oxidation processes with their high oxidation potentials have the utmost potential for total mineralization of antibiotics that have non-biodegradable structure. Photo-catalysis is superior with its process mechanism causing relatively lower eco-toxicity and able to provide total mineralization and may be nominated as a detoxification process option. Since photo-catalysis has potential to be operated under solar irradiation, there is growing interest in both laboratory scale experiments and pilot scale applications. The aim of this review is to evaluate handling and examining fundamentals, mechanisms and parameters of photo-catalysis process within scope of antibiotics and antibiotic resistant bacteria removal. In this concept, it's precisely emphasized that processes parameters should be handled in parallel with the

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 282 250 23 74; e-mail/e-posta: cbozkal@nku.edu.tr

underlying goals of making larger scale applications become widespread and modelling the photocatalytic process.

Keywords: Antibiotics removal, bacteria inactivation, photo catalysis

1. GİRİŞ

Su kaynaklarının kalıcı organik bileşiklerle kirlenmesi artılmış evsel atıksu veya endüstriyel atıksuların yeniden kullanımına önemli bir engel teşkil etmektedir. Öncelikli kirleticiler arasında sayılan farmasötikler, kişisel bakım ürünleri ile endokrin bozucu kimyasalların kullanımlarını ve çevresel etkilerini minimize etmek amacıyla gerekli yasal düzenleme ve sınırlamalar henüz tamamlanmamıştır. Bu nedenle yasal düzenlemelerin gerektirdiği sınır değerleri sağlayacak uygun giderim proses(ler)inin geliştirilmesi yönünde yürütülecek ön çalışmaların önemi büyüktür. Mikrokirleticilerin ve özellikle farmasötiklerin, artılmış atıksuların deşarjı öncesinde veya içme suyu arıtma tesisi giriş akımlarından uygun şekilde giderilmeleri gerekmektedir. Bu ve benzeri mikrokirleticilerin çevresel etkileri yalnızca çevredeki konsantrasyonlarına bağlı değildir. Ayrıca lipofilik özellikleri, bozunmaya karşı dirençlilik seviyeleri, biyo-akümülyasyon özellikleri, maruz kalınma süresi ve biyo-dönüşüm mekanizmaları ile yakından ilişkilidir.

Özellikle farmasötiklerin sucul çevrede rastlanan miktarları 10 ng/L ile 100 µg/L arasında değişmektedir. Antibiyotikler, insanlar tarafından kullanımları ardından adsorplanarak metabolize edilir ve vücuttan değişmemiş olarak veya metabolitleri formunda atılır [1]. Metabolik reaksiyonlar sonucu ilaç moleküllerine çeşitli fonksiyonel gruplar eklenmesi, polar ve hidrofilik moleküller vasıtası ile boşaltım sisteminden atılmayı kolaylaştırmaktadır. Polar yapıdaki antibiyotikler, su ortamından ayrılması zor bir özellik göstermektedir. Bu da ilgili antibiyotiklerin değişen konsantrasyonlarına atık su arıtma tesisi çıkışlarında, yüzeysel ve yeraltı sularında sıklıkla rastlanmasına sebep olmaktadır [2].

Başlıca antibiyotik türlerinin çeşitli ikincil ve ileri arıtma yöntemleri uygulanması sonrasında giderim oranları Tablo 1’de verilmektedir. Farklı noktalarda; arıtma öncesi-sonrası antibiyotik konsantrasyonları belirlenerek kalıcılığı ortaya konmalıdır. Bakterilerde antibiyotik direncinin gelişimi ile antibiyotik tüketimi arasındaki ilişkiye işaret eden birçok çalışma bulunmaktadır. Antibiyotiklerin kalıcılığı da çevre yüzeysel su kaynaklarında bakteri türlerinin direnç geliştirmesine direkt etki eden faktörlerin başında gelmektedir [3,4]. Polar yapıdaki antibiyotiklere, bu özellikleri sebebiyle arıtma tesisi (özellikle aktif çamur biyolojik arıtma sistemlerinde, mikrokirleticilerin biyolojik çamura adsorplanma oranlarının düşük olması sebebiyle) çıkış akımlarında (sıvı fazda) yüksek miktarlarda rastlanmaktadır.

Biyolojik arıtma sistemleri ayrıca mikro kirleticiler ve yüksek toksisiteye sahip kirleticilerle inhibe olmakta ve giderim verimleri düşmektedir [5]. Ayrıca klorlama ve UV uygulamaları gibi konvansiyonel dezenfeksiyon prosesleri direnç geliştiren bakteri türlerinin alıcı ortama ulaşmasının kontrolünde etkili olamamaktadır. Antibiyotik türlerinin değişen kimyasal özellikleri sebebiyle hedef bileşiğe göre farklılık gösteren yöntemlerle su ortamından uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu yöntemler hedef bileşiği yok etme, dönüştürme (kimyasal oksidasyon, insinerasyon, degradasyon) veya yalnızca fiziksel olarak alıkoyma prensibine göre işleyebilecek (absorpsiyon, membran prosesler) farklı mekanizmaların bir veya bir kaçını yapısında bulunduran proseslerden oluşmaktadır [6]. Tam mineralizasyon sağlayarak, kompleks antibiyotik yapılarını çok daha basit temel bileşenlerine dönüştürebilme potansiyeli ile ileri oksidasyon prosesi oldukça etkili bir alternatiftir. Ozonlama, fenton ve foto/fenton, yarı iletken temelli fotokataliz (FK) prosesleri gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) antibiyotiklerin gideriminde sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Ozonlama, hidrojen peroksit ilavesi gibi uygulamalarda proses mekanizması sonucu hedef kirletici türüne göre değişen kirleticilerin-(dönüşüm yan ürünleri) oluşumu gözlenmektedir [5]. Birçok çalışmada, farklı konvansiyonel ve ileri arıtma proseslerinin antibiyotiklerin nihai kaderine olan etkileri karşılaştırılmaktadır. Üçüncül ortam filtrasyonu, ozonlama, klorlama, UV fotolizi, aktif karbon adsorpsiyonu ve nanofiltrasyon/ters osmoz (NF/RO) gibi metotların etkinlikleri Tablo 1’de ifade edilmektedir [7].

Fotokataliz prosesi sucul ortamda bulunan antibiyotiklerin mineralizasyonunu sağlayabildiği gibi ayrıca su kaynaklarında bulunan ve temiz su kaynağı elde edilmesi yönündeki engellerden olan mikroorganizmaların inaktivasyonunda da yüksek verimlilik sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda TiO₂ temelli fotokataliz prosesinin de hedef kirleticiye göre değişen zararlı yan ürünlerin oluşumuna yol açtığı fakat diğer oksidasyon mekanizması üzerine kurulu yöntemlerden farklı olarak, oluşan dönüşüm yan ürünlerinin yeterli proses süresi (hedef kirletici ve dönüşüm yan ürünleri ile etkileşim için yeterli süre ve koşullar) sağlandığında kolayca bozunuma uğrayarak giderilebildiği belirtilmektedir [8].

Fotokataliz prosesi ile kabul edilebilir proses süresi aralığında, doğal ve yapay ışık kaynakları altında etkin olarak bakteri inaktivasyonu sağlanabildiği literatürde bir çok çalışmada ifade edilmiştir [9-12]. Fotokimyasal

ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

stabilitesi, kolay bulunabilirliği, toksisite oluşturma potansiyelinin düşük olması gibi sebeplerle TiO₂ su ortamında dezenfeksiyon amacıyla en yaygın kullanılan fotokatalizör olma özelliğine sahiptir [13].

Tablo 1. İkincil ve ileri atık su arıtma yöntemlerinin farklı antibiyotik türleri için giderim verimlilikleri

Uygulanan Arıtma		Hidrolik bekleme süresi	Çamur bekleme süresi	Klaritromisin giderimi (%)	Eritromisin giderimi (%)	Siprofloksasin giderimi (%)	Sulfametaksazol giderimi (%)	Beta-laktam antibiyotik grubu giderimi (%)	Makrolidler giderimi (%)	Florokinolon giderimi (%)	Referans
Koşullar ve antibiyotik türü											
İkincil Arıtma	MBR	13	16	57	34	-	37	-	-	-	[7, 20, 21, 24- 29]
		13	33	41	26	-	38	-	-	-	
		13	60-80	88	87	-	37	-	-	-	
	AÇ / N-DN	31	21-25	4-20	<0	-	0-60	-	-	-	
		12	20	-	-	92	-	-	-	-	
	AÇ	-	-	-	-	-	-	0	-	-	
		7	10	11	-	-	-	-	-	-	
		-	-	43	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	83	-	-	-	-	
	AÇ/MF-UV	9	12	27	-	-	-	-	-	-	
AÇ/Klorlama	-	-	-	-	-	83	-	-	-		
İleri Arıtma	Ozonlama	-	-	-	-	-	-	80-100	>95	>95	[22]
	UV- radyasyon	Düşük doz, Tipik Dez. Dozu		-	-	-	-	<20	<20	<20	[4, 23]
		Yük. doz (9,2 w/cm ²)		-	-	-	-	-	20-45	80-95	
	NF-RO Membran	-	-	-	-	-	-	>95	>95	>95	[26]
İkincil arıtma + UV-Klor	-	-	0-99	-	-	-	-	-	-		

N/DN: Nitrifikasyon/Denitrifikasyon

UV-Klor: UV + Klorlama Dezenfeksiyon,

AÇ: Aktif çamur sistemi,

MBR: Membran biyoreaktör

Fotokataliz prosesinin temelinde bulunan hidroksil radikali üretme potansiyeline ilave olarak, O₂⁻ (süperoksit) oluşurken diğer yandan H⁺ iyonu iletim bandı elektronlarını yakalayarak hidrojen oluşturmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri ve O₂⁻ yüksek oksidasyon potansiyelleri ile organik maddeleri bozundurarak, mineralize etmektedir. Mikroorganizmaları ve diğer canlı organizmaları ise yüksek oksidasyon koşulları altında inaktive olmaktadır [3-6]. Fotokataliz proses verimliliğine etki eden, fotokatalizör ve hedef kirleticinin özelliklerinden kaynaklanan faktörler ele alındığında yüzey yükü etkileşimleri ve yüzeyler arası çekim kuvvetlerinin direkt boşluk yapı (hole⁺) oksidasyonu mekanizması açısından yüksek öneme sahip olduğu görülmektedir. Birçok farklı çalışma sonucuna göre, fotokatalizörün sistemde bulunma şekli giderim verimlerine direkt olarak etki etmektedir. Askıda sistem fotokatalizin (ASF), bir yüzeye sabitlenme prensibine göre işletilen sistemlere göre daha fazla yüzey teması sağlayarak yüksek giderim verimleri sağladığı belirtilmektedir. Öte yandan yüzeye

sabitlenmiş fotokatalizörün (YSF) kullanımı sonucunda geri kazanıma ihtiyaç duyulmaması başlıca avantajıdır. Bu durumda YSF etkinlik ömrünün belirlenmesi ve incelenmesi gerekmektedir. Öte yandan ASF ve YSF sistemlerinde fotokatalitik giderim verimlerinin kuantum verimliliği, aktivitenin sürekliliği ve fotokatalizör inhibisyonu açısından karşılaştırıldığı çalışma sonuçlarına göre YSF kullanımının ASF 'ye göre oldukça avantajlı olduğunu ve büyük ölçek sistemlerde uygulanma potansiyelinin yüksek olduğunu vurgulayan çalışmalara rastlanmaktadır. Ayrıca, fotokataliz uygulamalarında hedef kirleticinin (antibiyotik, antibiyotiklere dirençli bakteri türü vb.) yüzey yükü özelliklerine uygun yüzeysel morfolojik ve kimyasal özelliklere sahip fotokatalizör kullanımının önemli olduğuna literatür değerlendirmesi sonucunda karar verilmiştir [14-18].

Gerçek zamanlı sürekli akışlı bir fotokataliz sisteminin geliştirilip uygulama alanı bulabilmesi amacıyla fotokatalizörün sistemde bulunma şekline göre (ASF veya YSF) proses verimliliğine etki eden faktörler ve fotokatalitik aktivitenin sürekliliği (fotokatalizör inaktivasyonu) gibi konular üzerinde önemle durulmalıdır. Elde edilen model veya konfigürasyonu bilgisi doğrultusunda üretilecek fotoreaktör ile orta ve büyük ölçekte sistemlerin hedef kirletici giderim verimliliklerini sağlaması mümkündür [19]. Bu amaçla daha yüksek aktiviteye sahip katalizör eldesine duyulan ihtiyaç kadar, reaksiyonu ve etki eden faktörleri daha iyi ifade eden kinetik modeller ve tüm sistemi en iyi şekilde ifade eden modellere (katalizör, sıvı akışı, ışık, reaksiyon) ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, hedef kirletici ile fotokatalizör arası etkileşime ve dolayısıyla proses verimine direkt etki eden işletme koşulları; çözücü ortam bileşenleri, hedef kirletici ve fotokatalizör özellikleri, ışık kaynağı özellikleri gibi değişkenlerle fotokataliz proses mekanizması ilişkilendirilerek değerlendirilmektedir. Ayrıca farklı fotokataliz prosesi konfigürasyonlarına ait reaksiyon kinetiklerinin eldesi ve model oluşturma çalışmalarının esasları hakkında bir değerlendirme yapılmaktadır.

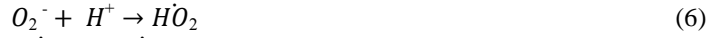
2. FOTOKATALİZ PROSESİ, MEKANİZMASI, KİNETİKLERİ VE MODELLEME YAKLAŞIMI

İleri oksidasyon prosesleri, ürettiği yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikalleri ile konvansiyonel arıtma sistemlerine göre üstündür. Temel mekanizması, $\dot{O}H$ radikalleri ile hedef organik molekülü mineralize ederek CO_2 ve inorganik iyonlara indirgemektir [6]. Örnek olarak aromatik bileşiklerde, aromatik yapı hidroksilasyonu ve oksidasyonu ile halka yapı açılır, aldehidler ve karboksilik asitler dekarboksilleşir ve CO_2 üretir [30]. İleri oksidasyon yöntemleri arasında son yıllarda en çok tercih edilen FK prosesidir. FK terimi fotokimya ile katalizin bir kombinasyonudur. Fotokatalitik proses ile karboksilik asitler, kloroanilinler, mono-karboksilik asitler, kloro fenoller, boyar maddeler, fungusitler, herbisitler, ketonlar ve fenolikler ile farmasötikler gibi bir çok organik maddenin bozunumunun sağlanabildiği belirtilmiştir. Ancak proses verimini etkileyen parametrelerin optimize edilmesi gereklidir. Fotokataliz proses verimini etkileyen faktörlerin başında fotoreaktör geometrisi ve konfigürasyonu, fotokatalizör partikül çapı, O_2 miktarı, pH koşulları, ışınım seviyesi ve dalga boyu aralığı ile sıcaklık gelmektedir [30, 31].

Fotokatalizör olarak kullanılacak yarı-iletkenin bant boşluğu enerjisinden yüksek enerji seviyesinde fotona maruz kalması sonucu, elektronlar valans bandından iletim bandına doğru ilerlemektedirler. Foton etkisiyle oluşan valans bantı boşluk yapıları ($hole^+$) fotokatalizör yüzeyine adsorplanmış su veya hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturur. Partikül ara yüzünde boşluk yapıların elektronlara ($k_{n+} > k_{e-}$) kıyasla daha hızlı reaksiyon verdikleri bilinmekte ve bu da UV ışığı altında fazladan elektron birikmesine sebep olmaktadır. Bu elektronlar fotokatalizör yüzeyindeki boşluk yapıları ile rekombinasyon reaksiyonuna girerek enerjinin verimsiz kullanımına sebep olmaktadır (oksidasyon özelliğini kaybedip yalnızca ısı üretmektedir). Rekombinasyonu engellemek için, su gibi redoks aktif bir çözücünün elektron verme veya alma özelliği göstermesi yeterlidir. Fotokatalizör yüzeyindeki e^-/h^+ çiftleri, su molekülü ve O_2 bulunan koşullarda hidroksil/süperoksit radikallerini oluşturabilecek redoks potansiyeline sahiptir [6, 32]. Titanyumdioksit geniş bir bant boşluğu aralığına sahiptir (3,2 eV) ve yalnızca UV ışığı altında aktive olmaktadır. Bu durum güneş enerjisinin TiO_2 kullanılan fotokataliz uygulamalarında enerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Denklem 1-11 FK prosesi sırasında oluşan reaksiyonları özetlemektedir.



ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ



* : Okside edilen ürün

** : İndirgenen ürünler

Titanyum dioksit nanopartikülüne güneş enerjisi altında verimliliğini arttıracak, uygun yüzeysel ve yapısal modifikasyonlar uygulanmaktadır. Uygulanan modifikasyonlar, metal ve/veya ametaller ile dopantlama, yarı-iletken veya boyar malzemeler ile yüzey işlemleri olarak sayılabilir. Bu etki, band boşluğu enerji seviyesinin azaltılması veya görünür ışık absorpsiyon kapasitesinin artırılması gibi mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir. Farklı çalışmalarda Zn, C, S, B, P gibi anyonik dopantların ilavesi ile TiO_2 'nin UV absorban spektrumunu görünür bölge dalga boyuna doğru genişletmenin mümkün olduğu belirtilmiştir. Ayrıca karbon azot, sülfür ve iyodür gibi ametaller ile dopantlama çalışmaları sonucu elde edilen malzemeler ile sucul ortamda görünür ışık dalga boyu aralığında, çeşitli kimyasallar ve *Escherichia coli*'nin fotokatalitik bozunumunda yüksek verimler elde edilmiştir [2].

Fotokatalitik bozunum mekanizması, hedef kirleticici türüne göre değişen birçok farklı reaksiyon basamağı içermektedir. Farklı dönüşüm yan ürünlerini oluşturarak izlenecek olası reaksiyon basamağı senaryolarının sayısını arttırmaktadır. Farklı kirleticiler ve koşullar için geçerli proses mekanizmaları farklı olduğundan uygun bir reaksiyon hızı denkleminin oluşturulabilmesi oldukça zordur [32]. Özellikle fotoliz ve adsorpsiyonun ihmal edilebilir seviyelerde katkısı olan koşullarda, yarı iletken fotokatalizörün organik molekülleri oksitlemesindeki baskın mekanizma OH radikali üretmesidir [32-34]. Elektron yakalayıcının olmadığı koşullarda organik bileşenin fotokatalizör üzerine ön-adsorpsiyon ile tutunması etkili bir giderim elde edilebilmesi için başlıca koşuldur [6]. Hedef kirleticinin fotokatalizör partikül yüzeyine adsorpsiyon seviyesi ve/veya konsantrasyonu düşük ise, fotokatalitik oksidasyon için birinci derece reaksiyon kinetiği koşulları geçerlidir. Belli kirleticici konsantrasyonu aralığında reaksiyon kinetikleri değişiklik gösterebilmekte ve konsantrasyon artışı ile reaksiyon sabiti ve dönüşüm oranlarında azalmalar görülmektedir. Proses kinetiklerindeki bu değişim, fotokatalitik olarak oksitleyici türlerin oluşumu, foton akısı ve katalizör dozunun bir fonksiyonu olduğundan sabit işletme koşullarında geçerli değildir. Böylesi bir yaklaşımla, fotokatalitik prosesin hedefi olan substratın dozu arttırıldıkça, hidroksil radikalinden kaynaklı oksidasyon olasılığını ve reaksiyon hızını arttıracaktır. Bu durumun reaksiyonun ilk aşamalarında gözlenmesi daha muhtemeldir çünkü hidroksil radikali için hedef olma potansiyeli taşıyan yan ürünler henüz oluşmamıştır [33].

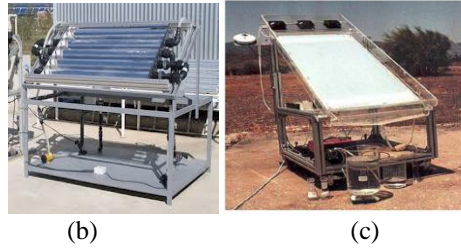
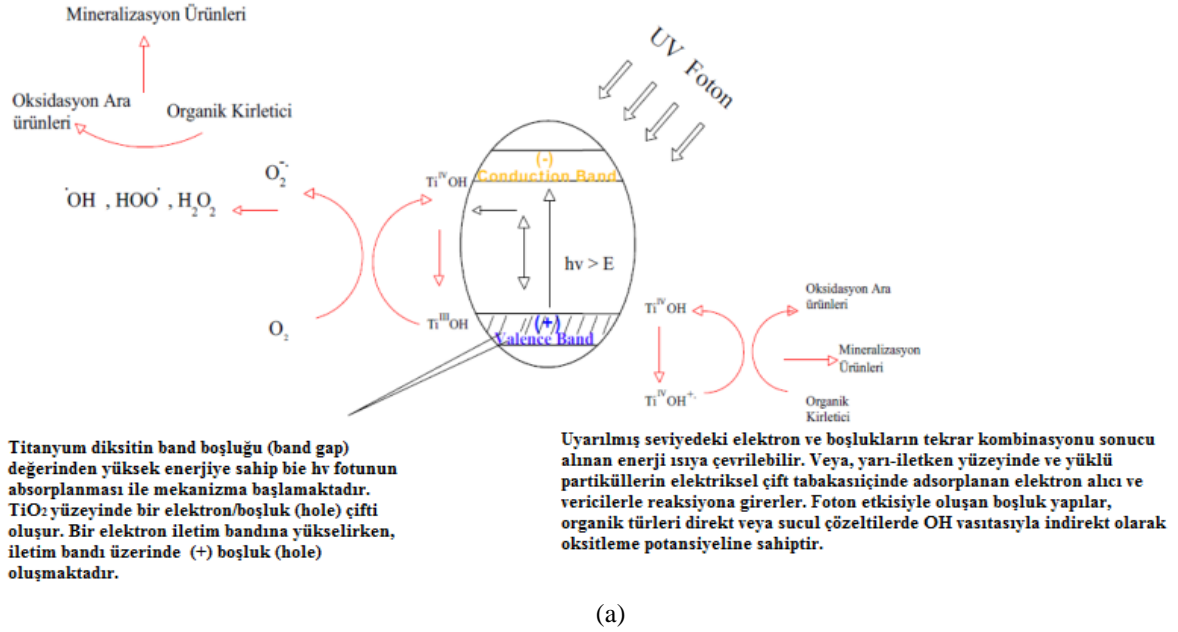
Fotokataliz prosesi, fotokatalizörün sistemde bulunma şekline göre ASF (heterojen) veya YSF (ince-film) prensibine göre işletilmektedir. Fotokatalizin temelinde olan hidroksil radikali oluşturma özelliği, heterojen fotokataliz sistemlerinde dağınık halde bulunan katı partiküllerin daha büyük UV fraksiyonlarını etkin biçimde absorplayabilmesi sonucu çözünmüş oksijen ve su ile reaksiyona girerek kimyasal oksidantlar oluşturması şeklinde gerçekleşmektedir [30]. Özellikle yüzeye sabitlenmiş ince-film uygulamalarında, öncelikli amaç katalizör yüzeyi ile reaktör hacmi arasında uygun bir oran belirleyebilmek ve bu oranı sağlayabilecek sabit koşullarda işletilebilecek reaktör tasarımıdır. ASF için bu amaçla kullanılacak çeşitli matematiksel modeller geliştirilmiş olsa da YSF ve özellikle ince-film fotokataliz sistemler için bu durum söz konusu değildir.

Şekil 1a'da fotokatalizör yüzey mekanizması ve Şekil 1b'de ise farklı proses uygulamaları ifade edilmektedir. Temel olarak prosesin iki farklı uygulama biçimi Tablo 2'de SWOT (Güçlü-zayıf yönler, fırsatlar, tehditler) analizi şeklinde karşılaştırılmaktadır.

Heterojen kataliz prosesi, hedef kirleticici ve fotokatalizör yüzeyi arası etkileşimler açısından beş temel adımda tanımlanabilir;

- i) Reaktanların katı yüzeyine transferi,
- ii) Reaktanların yüzeye adsorpsiyonu,
- iii) Adsorplanan türler arası reaksiyonlar,
- iv) Ürünlerin desorpsiyonu ve
- v) Ürünlerin katı yüzeyinden bulk-sıvı faza transferi [37].

C.B. ÖZKAL, S. MERİÇ PAGANO



Şekil 1. (a): Fotokataliz prosesi mekanizması, TiO_2 örneği kavramsal diyagramı, (b): Askıda sistem fotokataliz düzeneği örneği, (c): İnce-film fotokataliz sistemi, Plataforma Solar de Almeria [35,36]

Bakteri inaktivasyonu uygulamalarında, fotokatalizör ile hedef kirletici arası yüzey etkileşimleri, Van Grieken ve ark. [42]'nin çalışması sonucu farklı bir şekilde tanımlanmıştır. FK dezenfeksiyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için, mikrobiyal yapının (moleküler reaktanlar olarak) fotokatalizör yüzeyine çok yakın veya temas halinde olması gerektiği belirtilmiş ve bunu mikrobiyal adsorpsiyona karşılık gelen adezyon (birleşme) terimi ile tanımlamıştır. Marugan ve ark. [38] çalışma sonuçlarına göre, mikrobiyal hücre boyutunun katalizör partikülüne göre büyük olması nedeniyle gerçekleşen prosesin adsorpsiyon tanımına uymadığı belirtilmiş ve adezyon tanımı önerilmiştir [38-42].

Reaksiyonu veya bir sistemi tanımlayacak kinetik parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla, özellikleri iyi bilinen ve kontrollü, tekrar edilebilir deneysel koşulları sağlayan bir sisteme (reaktör) ihtiyaç duyulmaktadır. Burada karşılaşılan iki tip sistem söz konusudur; kesikli ve sürekli sistem reaktörler. Cassano ve Alfano [43]'nin öncülüğünü yaptığı fotoreaktör mühendisliği ve modelleme yaklaşımlarını, farklı çalışma ekipleri tarafından geliştirilen çeşitli modeller izlemiştir [43]. Zalazar ve ark. [44, 45] askıda sistem fotokimyasal reaksiyonlar için bağımsız kinetik parametrelerin eldesi yaklaşımını; öncelikle kinetik parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla işletme koşulları ve geometrisi çok iyi bilinen bir deneysel reaktör (ideal piston akış veya mükemmel karışım sağlanan koşullar), basit bir izleyen-reaksiyonlar denklemi, kütle dengesi ve reaktörün herhangi bir noktasında oluşan ışık alanının matematiksel ifadesi üzerine kurmuştur.

Askıda sistemde ışık ve reaktör kütle dengesi arasındaki eşleşme oldukça kuvvetlidir. Bu nedenle modelleme yaklaşımı daha çok ışığın absorpsiyonu ve yayılımı ile ilgili katsayıların eldesine odaklanmıştır. YSF sistemlerde bu etkileşimin ifadesi ve ışığın yayılımını modellemek daha kolaydır. Öte yandan kütle transferi kısıtlayıcılığı daha yüksek seviyelerdedir. Kütle transferinin ifade edilebilmesi amacıyla Sherwood, Reynolds veya Schmidt sayısı gibi birimsiz sabitlerin eldesini sağlayan metotlardan yararlanılmaktadır [46-49].

ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fotokataliz prosesi ile antibiyotiklere dirençli bakterilerin (ADB) giderimi ve modelleme çalışmalarında, çeşitli proses değişkenleri göz önünde bulundurulmuştur. Özellikle katalizör türü ve dozu, ışık şiddeti ve yayılımı, atıksu karakterizasyonu, fotokatalizör ADB yüzey etkileşim mekanizmaları ve süresi gibi parametrelerin proses verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Literatürde bir çok ampirik ve mekanistik temelli model elde edilmiştir. En önemli sorunlardan bir tanesi bakteri inaktivasyonu prosesini ifade edebilecek güvenilir model eksikliğidir. Bunun temel sebebi genelleştirilmiş kinetik tanımlamaların sınırlı sayıda/durumda koşula uygulanabilir olmasıdır. Bakteri fotokatalizör arası etkileşimi ifade eden ve reaktör içinde ışığın absorpsiyonunu hesaba katan bir model henüz geliştirilmemiştir. Elde edilen modeller ampirik ifadelerle dayanmakta ve alta yatan fiziksel ve kimyasal prosesler üzerine kurulmamıştır. Örnek olarak TiO_2 'nin organizmaları inaktive etme yolu ve mekanizmaları komplekstir. Fotokatalitik bakteri inaktivasyonunun mekanizma bazlı modellenmesi bu nedenle tamamen mümkün olamamıştır [14, 37, 50, 51]. Kimyasal kirleticileri temel alan adsorpsiyon modellerinin bakteri vb. mikrobiyolojik türler için temsil edici olmaması sebebiyle, Marugan ve ark. [50]'nın geliştirdiği L-H tipi kinetikler üzerine kurulu dezenfeksiyon modeli 3 kinetik parametreyi temel almaktadır. Bunlar: i) Kinetik sabit, ii) Fotokatalizör hedef kirletici etkileşim sabiti, iii) İnhibisyon sabitidir. Modelde, hasar görmüş ve görmemiş bakteri hücrelerinin sayısına dayanan bir yaklaşım söz konusudur.

Vezzoli ve ark. [19] çalışmasında, gözenekli TiO_2 kaplı yüzeylerin fotokatalitik aktivitesinin geniş koşullar aralığında geçerli, valide edilmiş bir modeli geliştirilmiş ve sunulmaktadır. Fenol giderimi üzerinden sağlanan bu yaklaşımın farklı proses koşulları için de bir modelleme aracı olarak kullanılabilmesi söz konusudur. Ayrıca etkinliği ilk defa test edilecek bir reaktör konfigürasyonunun optimizasyonu amacıyla da kullanılabilir. Daha önceki çalışmalarda geliştirilen gözenekli TiO_2 kaplı yüzey modeline, farklı ince-film kalınlıklarının etkisini ifade etmek amacıyla yeni bir katsayı kazandırılmış ve model farklı ince-film kalınlığı koşullarında da geçerlilik kazanmıştır. Böylece yüzey morfolojisi ve gözeneklilik özellikleri ön karakterizasyon sonuçları ile belirlenen bir yüzeyin fotokatalitik aktivitesi bu model ile kestirimsel olarak belirlenebilmektedir [19].

3. FOTOKATALİZ PROSES VERİMİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER**3.1. UV Işınımı Özelliği, Fotokatalizör ve Kirletici Konsantrasyonlarının Etkisi**

Fotokataliz prosesinde, sabit katalizör miktarı koşulunda etkili başlıca parametreler ışığı absorplayan türlerin (katalizör ve substrat) konsantrasyonu ve katalizör partikül boyutudur. Kirleticinin ışığı absorplamaması koşulunda yalnızca katalizör türü ve konsantrasyonu ışınım alanı üzerinde etkili olmaktadır.

Katalizör fiziksel ve kimyasal olarak stabil ise ışınım dengesi zaman ve kütle dengesinden bağımsızdır. Böylesi sabit bir durum kabulünün yapılabilmesi önündeki en büyük engel ise, proses boyunca pH değişiminin fotokatalizörün optik özelliklerini etkilemesidir [52]. Kütle transfer kısıtlamasına sebep olarak proses verimini etkileyen konsantrasyon gradyanları, temel olarak ışınım alanının düzensiz dağılımından kaynaklanmaktadır. Ancak tam karışımın sağlandığı veya türbülans akımın geçerli olduğu koşullarda bu durum geçerli değildir. Katalizör konsantrasyonundaki değişimler, reaktör içinde ışık geçirgenliğini ve dolayısıyla reaksiyon hızını etkilemektedir. FK prosesinin yavaş olduğu ve 1 g/L altında fotokatalizör dozu, 10^{-7} E/sn x cm^2 ışınım değeri ve yeterli karıştırma koşullarında kütle transfer kısıtlamaları ihmal edilebilir seviyelerdedir. Katalizör ilavesiyle karışımın ışık geçirgenliği azalmaktadır. Reaktörün ışık geçirgenliği opak koşullara henüz ulaşmadığı aşamada (heterojen uygulamalarda fotokatalizör ilavesi sebebiyle), optimum fotokatalizör konsantrasyona ulaşılan durum sıklıkla rapor edilmektedir. Ayrıca bu optik koşulların devamında, fotokatalizör dozu artışı ile hedef kirletici dönüşüm oranlarının da yükseldiği durumlara rastlanmaktadır [52]. Klauson ve ark. [53] gerçekleştirdikleri fotokataliz ile antibiyotik giderimi çalışmalarında sabit pH, fotokatalizör dozu ve reaksiyon süresine karşı 3 farklı başlangıç amoksisilin (AMX) konsantrasyonunda deneysel çalışmalar yürütmüştür. Artan giderim verimlerinin sırayla; reaksiyon kinetikleri, geçiş/dönüşüm hızı ve kütle transferi kısıtlayıcılığında olduğunu rapor etmişlerdir. Bu durumun, aynı reaksiyon süresi sonunda farklı dönüşüm yan ürünlerinin baskın olmasına sebep olduğu önemle vurgulanmıştır. Fatta Kassinos ve ark. [54]'nın, farklı ileri oksidasyon prosesleri ile farmasötiklerin giderim verimliliklerini karşılaştırdığı çalışmada da görülmektedir ki, çalışma koşullarının ortak bir biçimde ifade edilmemesi oksidasyon verimliliklerinin karşılaştırılabilmesini zorlaştırmaktadır.

Mikrokirleticilerin giderimi alanında fotokataliz prosesi verimliliğinin değerlendirildiği birçok çalışma incelendiğinde, çalışmaların tekrar edilebilirliğini sağlayacak birçok deneysel koşulun belirlenmemesi, çalışma sonuçlarının birbiri ile karşılaştırılabilmesini zorlaştırmaktadır. Fotokataliz proses verimlerinin değerlendirilmesi ve karşılaştırılmasında literatürde sıklıkla rastlanan parametre ve yaklaşımlar Şekil 2'de özetlenmiştir. Literatürde incelenen çalışmaların çoğunda fotokatalitik oksidasyon prosesi ile elde edilen giderim verimleri, Şekil 2'de tanımlanan parametrelerin önemli bir kısmından bağımsız olarak değerlendirilmektedir. Özetle,

deneysel çalışma koşullarının proses verimine olan etkileri kantitatif olmayan ve ikna edicilikten uzak ifadelerle desteklenmektedir.

Tablo 2. Askıda sistem (Heterojen fotokataliz) ve ince-film fotokataliz yöntemlerinin SWOT analizi karşılaştırması [35,36]

Heterojen Fotokataliz (Askıda sistem)		
İnce-film Fotokataliz	<p>Sistemden ayırma maliyetinin olmaması. Daha düşük miktarda TiO₂ sarfiyatı. Kirlenici türüne özel yüzey özelliklerine sahip ince film geliştirilebilmesi.</p>	<p>Çıkış akımında nispeten düşük seviyelerde de olsa, nanopartikül salınımına sebep olacaktır. Yüzeyin fotokatalitik aktivitesinin stabilitesi ve proses ömrünün belirlenmemiş olması. Olası rejenrasyon ihtiyacının gerektirdiği ek süre ve maliyetlerin belirsizliği.</p>
	<p>Uygulama kolaylığı. Yüksek yüzey etkileşim kapasitesi. Ticari olarak üretilen fotokatalizörler ile yüksek verimler elde edilebilmesi.</p>	<p>Artan doz ile sistemin ışık enerjisinden yararlanma verimi düşmektedir. Yüksek kirlenici konsantrasyonları için, optik koşulları sağlayabilmek için alan ihtiyacı artacaktır. Geri kazanılan ve yeniden kullanılan fotokatalizör verimi değerlendirilmemiştir</p>
	<p>Sürekli sistem amaçlı olarak düz ve silindirik yüzeylere uygulanabilmesi. Fotokatalitik aktivite kaybı durumunda rejenrasyon işleminin sistem bütünlüğü bozulmadan akış yönünde uygulanabilmesi.</p>	<p>Birim fotokatalizör miktarının hedef kirleniciyi oksidasyon ile giderme verimliliği ortaya konulmamış ve askıda sistem ile karşılaştırılmamıştır.</p>
	<p>Endüstriyel atıklardan geri kazanılan nanopartikül fotokatalizör maddeler ile uygulanabilme potansiyeli. Proses sırasında alınacak fotokatalizör örneklerinde fotokatalitik aktivite kaybı oranı değerlendirilebilir.</p>	<p>Pilot veya tam ölçek uygulanabilme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, fotokatalizör etkinliği, yüzey özelliklerindeki değişimin süre/proses sayısı vb. zamansal değişkene karşı ortaya konulması gerekmektedir.</p>

Cassano ve ark. [43,52] fotoreaktör dizaynına katkı sağlayacak çalışmalar yürütmüş ve sonucunda kinetik çalışmalarda kütle transferi kısıtlayıcılığın ve reaktör tasarımından bağımsız bağımsız proses parametrelerinin belirlenmesini sağlamıştır. Özetle, yüksek ışınım koşullarında ve fotokatalizör konsantrasyonunda ışının karakteristik doğrultusunda kuvvetli karıştırma uygulanması durumunda kütle transferi kısıtlamalarının önüne geçebilmek mümkündür. Ayrıca yüksek ışınım koşullarında reaksiyon hızının difüzyona bağlı/duyarlı hale geldiği bir diğer elde edilen sonuçtur. Fotokataliz çalışmaları ve uygulamalarında 40-50 W nominal enerji seviyesi üzerinde kuvvetli ışınım koşullarının oldukça ender rastlandığı belirtilmektedir [52]. Malato ve ark. [30] çalışma sonuçlarını ifade ederken farklı bileşiklerin mineralizasyonla sonuçlanan giderim verimliliklerini TOK parametresi üzerinden değerlendirmiş ve mg/m² biriminde sunmuştur. Böylece deney süresinin hesaplama birimi olarak kullanılmasıyla sonuçların farklı yorumlanabilmesi söz konusu iken, (reaktör içerisinde rastgele UV enerjisi değişimlerinin hesaba katılmaması gibi) Robert ve Malato [35]'nin önerdikleri eşitliğin hem zamanı hem de ortalama ölçülen UV enerjisini içermesi sebebiyle bu sorunla karşılaşmamaktadır. Güneşli havada öğlen saatlerinde elde edilen ortalama UV enerjisi değeri, bölgesel çalışmalarla 30 W/m² olarak belirlenmiş ve bu değer referans alınarak farklı çalışmalarda elde edilen bir çok sonucun normalizasyonu

ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

sağlanmaktadır [52]. Birim UV enerjisi ile farklı mikrokirleticilerin fotokatalitik giderim verimlilikleri, TOK giderim verimi üzerinden değerlendirilerek Tablo 3'te ifade edilmektedir [9, 35, 57].



Şekil 2. Fotokataliz prosesi mekanizmasında etkin parametreler ve yaklaşımlar [58]

Son yıllarda bilimsel literatürde de giderek yoğunluk kazanmış bir alan olan fotokataliz prosesi ile bakteri inaktivasyonu farklı reaktör koşullarında incelenmiştir. Bu çalışmaların bir bölümü Tablo 4'te özetlenmiştir. Tablo 4'te sunulan verilerin bir kısmı Şekil 3'te toplu olarak değerlendirilmiştir. Farklı çalışmalardaki deneysel koşulları ifade eden proses parametreleri ile elde edilen giderim verimleri arasındaki korelasyon incelenmiştir. UV enerjisinin ulaştığı fotokatalizör miktarı ile birim zamanda inaktive edilen hücre sayısı arasında kuvvetli bir korelasyon görülmektedir [59].

Fotokatalizör konsantrasyonu ile UV enerjisi ve proses süresi gibi verimlilik üzerinde direkt etkisi olan parametreleri içermesi sebebiyle, elde edilen korelasyon fotokatalitik bakteri inaktivasyonu temel mekanizması ile de uyum içindedir. Ayrıca fotokatalitik bakteri inaktivasyonu prosesi, fotokatalizör-bakteri hücresi arası etkileşimle direkt ilişkili olduğundan, partikül boyutu önemli bir parametredir. Fotokatalizör partikül boyutu perspektifinden üç açıdan değerlendirmek mümkündür; i) partikülün mikrobiyal hücreden büyük olduğu koşul (katalizör parçacıklarının bir alana toplanması veya ince-film üzerine sabitlenmesi), ii) katalizör partiküllerinin mikrobiyal hücreden çok küçük olduğu koşul, iii) her ikisinin boyutlarının denk olduğu ve karşılıklı bir etkileşim olduğu koşul ele alınmıştır. Sonuç olarak katalizör boyutunun sorpsiyon, taşınım hızı ve denge kapasiteleri üzerinde etkili olduğu birçok çalışma sonucu ile ifade edilmiştir [37].

3.2. pH'nın Yüzeysel Kimyasal Özelliklerine Etkisi

Farklı katalizörlerin suda çözünürlük seviyeleri ve hedef kirletici ile arasındaki yüzeysel etkileşimleri, ortam pH koşulu ile yakından ilişkilidir. Örnek olarak TiO₂ fotokatalizörü için, sucul ortamda çözüldüğünde bir araya toplanma/çökme eğiliminin yüksek olduğu ve bunun çözeltinin iyonik kuvveti ve pH özellikleri ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir [60]. Fotokataliz prosesi verimliliğine etki eden, fotokatalizör ve hedef kimyasalın özelliklerinden kaynaklanan faktörler ele alındığında, yüzeysel yükü etkileşimleri ve yüzeyler arası çekim kuvvetlerinin direkt boşluk (hole⁺) oksidasyonu mekanizması açısından yüksek öneme sahip olduğu bir çok çalışma sonucunda ifade edilmiştir [38-42].

Tablo 3. Fotokataliz Yöntemi ile Mikrokirleticilerin Giderimi ve Enerji Verimliliğine ilişkin Çalışma Sonuçları (Yapay UV enerjisi kaynağı ile yürütülen ASF ve YSF sistem çalışmalarında başlangıç TOK değerleri 20-100 mg/L, solar enerji kaynağı ile yürütülen fotokataliz prosesi başlangıç TOK değerleri 20-250 mg/L)

Antibiyotik türü	Molekül ağırlığı	UV enerjisi (W/m ²)	TOK Giderim Verimliliği (dakika) T _{30w} eş değeri		Referans
			Askıda s.*	Yüzeyde s.**	
Kafein	194	30	18	42	[60]
Cadbamazapein	236,26	30	34	47	[60]
Atrazin	215,68	30	-	32	[60]
Sulfometaksazol	253,27	30	53	-	[60]
Flumequine	261,25	30	18	3	[60]
Ibuprofen	206,29	30	75	18	[60]
Triklosan	289,54	30	53	17	[60]
Solar *** (Askıda sistem)					
Methomyl	162,210	30	401		[61]
Dimethoate	229,26	30	208		[61]
Pyrimethanil	199,25	30	306		[61]
Cymoxanil	198,17	30	457		[61]

*Askıda sistem, t_{30w} - %90 giderim (dakika)

** Yüzeyde sabitlenmiş - t_{30w} - %90 giderim (dakika)

*** Askıda sistem, t_{30w} - %80 giderim (dakika)

Fotokataliz prosesi başlangıç pH koşulları, hedef kimyasal ve fotokatalizörün iyonlaşma seviyelerini etkilediğinden, yüzey yükleri ve beraberinde elektrostatik yüzey etkileşimleri açısından önemlidir. Tablo 5'te özetlenen çeşitli çalışmalarda bu etkileşimler ele alınmıştır. Mantzavinos ve ark. [33] çalışmasında, AMX ve TiO₂ fotokatalizörü arasındaki yüzey etkileşimlerini hesaba katılmıştır. Fotokatalitik giderim verimliliği sonuçlarını AMX antibiyotiklerinin 2,7-7,5-9,6 gibi üç farklı pKa değerine sahip olduğunu göz önünde bulundurarak değerlendirmişlerdir. Bu sonuçlar aynı zamanda, Elmolla ve Chaudhuri [31]'nin çalışmalarıyla da uyum içindedir. Belirli bir pH koşulunda başlatılan proses sırasında oluşan dönüşüm yan ürünlerinin aynı pH koşulunda farklı yüzey yükü özellikleri gösterebildiğinin altı çizilmiştir. Hedef kirleticinin değişen yüzey yükü özellikleri fotokatalizör yüzeyine tutunma özelliğini/seviyesini etkilemektedir. Fotokataliz prosesinin ilerleyen periyodlarında gözlenen mineralizasyon seviyelerindeki farklılık bu bulgu ile açıklanmıştır. Fakat böyle bir açıklamanın mümkün ve güvenilir olabilmesi için dönüşüm yan ürünlerinin mutlaka tanımlanması gerekmektedir [60].

Antimikrobiyal özelliği beta-laktam halkasından alan amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin üzerinde askıda sistem TiO₂ ile yürütülen giderim çalışmalarında, sistem veriminin pH'ya bağlı değişimi rapor edilmiştir. İzoelektrik noktası pH 6,4 olan TiO₂ ve hedef kimyasalların (antibiyotikler) pKa değerleri göz önüne alındığında değişen giderim verimlilikleri, farklı pH koşulunda değişen antibiyotik yüzey yükü özellikleri ile ilişkilendirilerek açıklanmıştır. Asidik pH koşullarında sınırlı adsorpsiyon ve hidroliz etkisi söz konusudur [31, 53]. Alkali pH koşullarında yüzey elektrostatik yükleri sebebiyle adsorpsiyonu engelleyen itici yükler oluşmakta ve proses verimini azaltmaktadır. Alkali koşullarda buna rağmen yüksek verimler elde edilebilmesi, yüksek pH koşulunda daha çok hidroksil radikali oluşma potansiyeli ve beta-laktam halkasının stabil olmaması sonucu antibiyotik hidrolizi ile ifade edilmektedir [31]. 10 mg/L AMX, 250 mg/L TiO₂ ilavesi ile ham atıksu, artırılmış atıksu ve distile su ortamında yürütülen çalışmalarda sırasıyla birim sürede artan bozunum oranları elde edilmiş ve bu farklılığın OH radikalleri için rekabet eden doğal organik maddeden kaynaklandığı belirtilmiştir. pH'nın

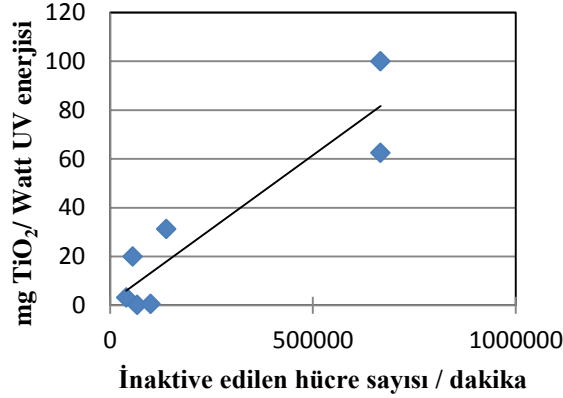
ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

bozunum verimliliğine etkisi görülmez iken pH 5'ten 7,5'e yükseldiğinde mineralizasyonun yavaşladığı belirtilmiştir [33].

Tablo 4. Farklı Koşullarda Fotokataliz Prosesi ile Bakteri İnaktivasyonu Çalışmaları

Reaktör	Bakteri Kültürü	Zaman	Işık emisyonu	TiO ₂	Referans
Tam ölçek sürekli akış güneş enerjili parabolik sistem	K-12, 10 ⁶ CFU/mL	20 dk, 26 dk, 25 dk parabolik sistem (30 W/m ²)	Ort. UV enerjisi 38,8 W/m ²	Birim TiO ₂ kaplı yüzey/hakim oranı: 94 mg/L	[39]
Askıda sistem	K-12, 10 ⁷ CFU/mL	225 dk	36 W	0,2-1,5 g/L	[14]
Askıda sistem + TiO ₂ kaplı kompozit katalizör	J109 <i>E.coli</i> , 10 ⁷ CFU/mL	60 saniye	44 W	0,2 g/L	[40]
Askıda sistem	<i>E.coli</i> NCIM 2066, 10 ⁸ CFU/mL	120 dk	0,5 mW/cm ² , solar	Cu dopantlı, 200 mg/L	[41]
Askıda sistem	K-12 <i>E.coli</i> , 10 ⁶ CFU/mL	120 dk	2,8 x 10 ⁻⁶ Einstein/s, UV-A	Degussa, P25 0,1 g/L	[42]
Askıda sistem	K-12, 10 ⁸ CFU/mL	60 min adsorpsiyon dengesi, 150 dk toplam	800 uW/cm ²	Degussa, P25 0,5 g/L	[62]
Askıda sistem	K-12 <i>E.coli</i> , 10 ⁶ CFU/mL	5 saat	Solar and UV-A filtrelenmiş solar irradyasyon, 23,3 W/m ²	10-500* mg/L TiO ₂ grafen kompozit P25 Degussa ile karşılaştırma	[63]
Askıda sistem, ince-film kaplama.	<i>E.coli</i> , CIP 53126, 1,3x10 ⁷ CFU/mL	120 dk	1,1 x 10 ⁻⁵ Einstein/s, UV-A	1 g/L TiO ₂ , Ticari, destek PC500 TiO ₂ 18 g/m ² , 2,2 g/m ² P25 Degussa	[15]
Askıda sistem, sabit yataklı, sabit yüzey	K-12 suşu (CECT 4624, ATCC 23631, 10 ⁶ CFU/mL)	120 dk	1,2x10 ⁻⁵ Einstein/s	1-3 kez ince-film kaplamaya eşdeğer (0,1 g/L)	[63]
Askıda sistem	K-12 <i>E.coli</i> MG1655, 10 ⁸ CFU/mL	6 saat	4-8 W/m ²	0,25 g/L P25 Degussa, yanma ile sentezlenmiş TiO ₂	[64]

Öte yandan fotokatalizör yüzeyinin nano topografyası gibi fiziksel özellikler ve hidrofobisite/hidrofilitesi gibi kimyasal özellikleri bakteri türlerinin yüzeye tutunma kapasitelerini direkt olarak etkilemektedir. *Escherichia coli* bakterisinin hidrofilik yüzeylere tutunma eğiliminde olduğu, öte yandan *Staphylococcus epidermidis* vb. hidrofobik bakterilerin daha çok hidrofobik yüzeylere tutunma eğiliminde olduğu bildirilmiştir [68,70]. Yüzeye kazandırılan polar yüzey grupları ile hidrofilik özelliğin arttığı rapor edilmiştir. UV ışığı altında yüksek hidrofilik özellik gösteren yüzey karanlık koşullarda başlangıçtaki hidrofobik durumuna döndüğü saptanmıştır. Foton etkisiyle oluşan yüzey boşluk yapılarının (h⁺) yüzeyin hidrofilik dönüşümünü sağladığı belirtilmiştir [70].



Şekil 3. UV enerjisi ve katalizör miktarına karşı *E. coli* inaktivasyon oranı korelasyonu [14, 15, 40, 41, 62, 64, 69]

3.3. Çözücü Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Hedef kirleticinin fotokatalitik bozunum hızı özellikle gerçek sistemlerde alkalinite, doğal organik maddelerin varlığı gibi faktörler ile yakından ilişkilidir. Karbonat ve bikarbonat iyonlarını *OH* radikallerini tüketerek fotokatalitik bozunum hızını azaltmaktadır. Hümik asit ve fülvik asit (DOM: doğal organik madde) varlığının fotokatalitik bozunum hızını olumsuz etkilediği rapor edilmiştir. Sülfat, nitrat gibi inorganik iyonların varlığı, fotokatalizör yüzeyindeki pozitif boşluk yapılarını işgal ederek fotokataliz verimini azaltmaktadır. İnorganik iyonlar tarafından ışığın direk absorpsiyonu sebebiyle, reaktif oksijen türleri için rekabet ortamı yaratarak da verimliliği azaltabildiği belirtilmiştir. Fotokatalitik dezenfeksiyon ele alındığında organik maddelerin varlığı, moleküller arası bağlar ve etkileşimler ile fotokatalizör yüzeyine tutunmaları sebebiyle *OH* radikali oluşumunu azaltarak inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Fotokatalitik dezenfeksiyon verimi başlangıç su kaynağı kalitesi ile direkt ilişkilidir. Kirletici yükü yüksek olan bir su kaynağı için fotokataliz öncesi ön arıtma kaçınılmaz olabilmektedir [65, 66]. Mevsimsel şartlara göre fiziksel ve kimyasal olarak değişiklik gösterebilecek bir su kaynağında, TiO₂ fotokatalizörü ile fotokatalitik aktiviteyi optimize etmek için: i) Küçük gözenek boyutuna sahip TiO₂ sentezlenmesi, ii) TiO₂ tozundaki topaklanmayı azaltma, iii) TiO₂ nano partikülüne uygulanacak yüzey işlemleri, iv) farklı morfolojik özelliklerde TiO₂ kullanılması önerilmektedir. Bu konudaki detaylar Lazar ve ark.[65] tarafından detaylı olarak ifade edilmiştir.

Yüzeysel sular, yeraltı suları vb. su ortamlarında rastlanan antibiyotik miktarları, yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılan konsantrasyonlara göre çok daha düşük seviyelerde olduğundan, birinci derece reaksiyon kinetiklerinin geçerli olması öngörülmektedir. Antibiyotik üretiminden kaynaklı endüstriyel atık sularda yüksek antibiyotik konsantrasyonlarına rastlanacağından reaksiyon koşulları daha düşük reaksiyon kinetiklerine doğru kayacaktır. Dünya genelinde yaygın kullanım alanı olan dikloksasilin (DXC) antibiyotiği üzerinde yürütülen askıda sistem fotokataliz deneylerinde giderim verimliliği, yüzey yükleri ve reaksiyonları açısından değerlendirilmiştir. Katalizörün (+) yüklü olduğu doğal pH koşullarında (pH 5,8) elektrostatik çekim kuvvetleri etkisiyle DXC molekülleri katalizör yüzeyine daha yakındır. Oluşan hidroksil radikallerinin kirletici ile hızla reaksiyona girdiği ve bozunum prosesinde iyileşme sağladığı rapor edilmiştir (9 numaralı denklem). pH 7 koşullarında yüzeysel çekim ve itme kuvvetlerinin her ikisinden de bahsedilebilmektedir ve DXC moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması da söz konusudur, bu nedenle verim daha düşüktür (10 numaralı denklem). Hidroksil radikalleri hedef kirleticiler için herhangi bir seçiciliğe sahip değildir. Kirletici molekülleri ile reaksiyona girmeyen OH radikalleri rekombinasyon vb. reaksiyonlara neden olacak ve proses verimini olumsuz etkileyecektir (11 numaralı denklem). Bazik koşullarda da asidik koşullarda gözlenen inhibisyon etkisi gözlenmektedir. pH 3 koşulunda TiO₂ pozitif yüklü iken hedef kirleticinin büyük kısmı pKa değerine bağlı olarak (DXC pKa=2,8) nötral veya yüksüz formdadır ve çekim kuvvetleri baskın değildir (9-10-11 numaralı denklemler) [66].

ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tablo 5. Farklı antibiyotik türlerinin, değişen koşullarda fotokataliz prosesi ile giderim verimlilikleri

Antibiyotik	Antibiyotik özellikleri			İşletme Parametreleri				Giderim Verimleri		Referans
	pKa	Molekül Ağırlığı	Nötral pH yük durumu	Reaktant, mg/L	pH	Katalizör dozu mg/L	UV Enerjisi	% Bozunum	% Mineralizasyon	
Carbamazepine	7	236,26	Nötral	0,5-5,2	6,5	500	-	1. der. reak. kin.	1. derece reaks. kin.	[55]
Clofibrik asit	3,11	214,4	-	0,5-5,2	6,5	500	-	1. derece reaks. kin.	1. derece reaks. kin.	[55]
Sulfametazin	2,65 – 6 – 7,4	278,33	%72 nötral, %28(-)	10-70	4,8	1000	260 nm’de absorbans	1. derece reaks. kin.	1. derece reaks. kin.	[71]
Diclofenac	4,14	296,14	-	2	Ortam pH koşulları	220	75 – 30 dk	-	55	[72]
				5		500		-	92	
				8		220		-	82	
				2		780		100	83	
Tetrasisilin	3,3-7,7-9,7	444,43	Çift kut. ve (-)	40	7	500	120 dk	90	-	[73]
Kloramfenikol	2,5 – 5,5	323,13	-	10-80	5	1000	90 dk	100	-	[56]
Amoksisilin	2,4 – 7,4 – 9,6	387,39	%72 çift kutuplu, %28 (-)	104	5	500	6 W UV-A Lambası	42	3,4	[31]
						1000		55	6,3	
						1500		56	6	
						2000		55	5,3	
Atenolol, HCT, Trimethoprim	9,6 – 7,9 – 3,2 ve 7,1	266,33	-	2,5	7	100	7,33x10 ⁻⁷ E.s ⁻¹ , 120 dk	5	-	[34]
				5				8		
				10				12		
Oflofloksasin	5,45 – 6,43	361,37	Çift kutuplu ve (+)	2,5	7	100	7,33x10 ⁻⁷ E.s ⁻¹ , 120 dk	40	-	[34]
				5				70		
				10				80		
Ampisilin	2,5 – 7,5	371,39	-	105	3	1000	6 W UV-A Lambası	78	12	[31]
					8			74	10	
					11			91	11	
Amoksisilin	2,7 – 7,4 – 9,6	387,39	%72 çift kutuplu, %28 (-)	104	3	1000	6 W UV-A Lambası	61	12	[31]
					8			59	10	
					11			71	11	
Kloksasilin	2,4 – 7,4	435,88	-	103	5	500	6 W UV-A Lambası	47	-	[31]
						1000		58		
						1500		59		
						2000		60		
Amoksisilin	2,4 – 7,4 – 9,6	387,39	%72 çift kutuplu, %28 (-)	10	5	Askıda, 500	9 W UV-A, 8x10 ⁻⁴ E/(L dk)	100	75	[33]
					7,5				58	
					5				55	
					5				250	

“-“ işareti ilgili verinin bulunmadığını ifade etmektedir.

Literatürde, çözücü ortam bileşenlerinin etkisini incelemek amacıyla glikoz, doğal su kaynaklarında sıklıkla rastlanan Fe⁺² ve doğal organik maddenin dönüşüm yan ürünü olan oksalik asit ilaveli deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre oksalik asit fotokataliz mekanizmasında inhibisyona sebep olmaktadır. 1,27 ve 4,27 pKa değerlerine sahip oksalik asit, pH 5,8 koşullarında ikili deprotonasyona uğramıştır. Bu nedenle

C.B. ÖZKAL, S. MERİÇ PAGANO

anyonik formda iken (+) yüklü olan TiO_2 ile oksalik asit arasında oluşan çekim kuvvetleri, DXC ile oluşana oranla oldukça yüksektir. Benzer şekilde glikoz da yüksek seviyede inhibisyona neden olmaktadır ($pK_a=12,3$ bu nedenle pH 5,8 koşulunda moleküler formundadır). Glikozun TiO_2 üzerine adsorpsiyonu, hidroksil grupları ile $TiOH$ 'ın hidrojen atomu arasındaki hidrojen bağları vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Fe^{+2} ise fazladan hidroksil radikali üretilebilmesine olanak sağlayarak fotokataliz prosesini hızlandırmıştır. Ayrıca elektron alıcı olarak rekombinasyonu engellemesi sayesinde proses fotokatalizör aktif yüzeyi ömrünü arttırarak proses verimini iyileştirmiştir. Doğal su örneğinde yürütülen çalışmada saf su koşullarına göre daha yüksek inhibisyon etkisi gözlenmiştir. Katalizör yüzeyindeki pozitif boşluk yapılar, su matrisindeki bikarbonat, sülfat, nitrat ve klorür gibi negatif yüklü iyonlarca işgal edilmektedir. Bu nedenle daha az miktarda su ve hidroksil radikalının yüzeye adsorplandığı ve oluşan hidroksil radikali miktarının azaldığı ifade edilmektedir [66].

Çözücü ortam bileşenlerinin bakteri inaktivasyonu verimliliği üzerine etkileri incelendiğinde, çeşitli inorganik ve organik maddelerin fotokatalitik bakteri inaktivasyonu üzerindeki etkileri organik maddenin oksidasyonuna olan etkiden daha yüksektir. Hümik asit ve bikarbonat iyonlarının varlığı, metilen çözeltilisinin oksidasyonu üzerine çok fazla etki etmezken, *E.coli* bakterisinin inaktivasyon kinetiklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Fosfat iyonlarının bakteri inaktivasyonu verimliliğine etkisi, çok düşük konsantrasyonlarda bile oldukça fark edilir seviyelerdedir. Fotokatalizör yüzeyinde oluşan inorganik tabakanın hedef kirletici ile yüzey etkileşimlerini minimuma indirdiği ve fotokatalitik etkinliğin bu nedenle inhibe olduğu bildirilmektedir. İnhibe edici etkinin bakteri inaktivasyon verimliliği sonuçlarında daha net gözlenmesi Li ve Logan [67] tarafından, artan iyonik kuvvetin bakteri hücrelerinin yüzeye adsorpsiyon özelliğini geliştirmesi mekanizması ile açıklanmaktadır. Bikarbonat ve fosfat varlığı sebebiyle negatif yüklü hale gelen katalizör yüzeyi ile bakteri hücre duvarının negatif yükü sebebiyle iki yüzey arasında itici kuvvetlerin oluştuğu rapor edilmiştir. Bu mekanizma sebebiyle azalan yüzey adsorpsiyonu, bakteri inaktivasyonu seviyesini de olumsuz etkilemektedir. Hidroksil radikali kaynaklı bakteri inaktivasyonunun bakteri-fotokatalizör arası etkileşim ile direkt olarak ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bakteri hücrelerinin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon eğilim/kapasiteleri üzerinde önemle durulması gereken bir konudur [67, 68].

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada yapılan literatür araştırmasına göre; foto-kimyasal oksidasyon ile detoksifikasyonun, laboratuvar ve bazı endüstriyel ölçekli test çalışmaları ile sınırlı olduğu, ayrıca proses veriminin direkt olarak etkin kullanılabilen UV enerjisi ile ilişkili olduğu görülmektedir. UV enerjisinin fotokatalizör ile etkileşim verimi, süresi ve bunun reaktör koşullarına bağlı olması gibi konuların üzerinde durulması gereken noktalar olduğu görülmektedir.

Bu teknolojinin geniş alanda uygulanabilirliği ancak i) reaktör optimizasyonu ve modellemesi ii) oksidasyon teknolojisinin etkinliği, oluşan ürün ve yan ürünlerin toksisitesini minimize edecek yönde geliştirecek çalışmalar iii) farklı hedef kirletici senaryolarına uygun olarak fotokatalizör etkinliği ömrünün ortaya konulması gibi çalışmaların bir veya birkaçının eş zamanlı yürütülmesi ile mümkün olacaktır.

UV ışığının ortamda yayılma özellikleri ve fotokatalizöre ulaşan enerji miktarı üzerinde direkt etkisi olan reaktör tasarımı basamağı, dolaylı olarak fotokatalizör-hedef kirletici etkileşim mekanizması ve verimliliğini üzerinde de belirleyici olduğu literatürde vurgulanmaktadır. Literatürde, yürütülen çalışmalara ait UV enerjisi koşulları, UV enerjisi uygulanan yüzey alanı, reaktör boyutları ve geometrisi, birim fotokatalizör dozuna karşı kirletici konsantrasyonları veya dezenfeksiyon için bakteri kültürü ilk koloni sayıları, proses süresi ve akı (kirletici-katalizör vb. temas süresi) gibi parametreler farklı çalışmaların verimliliklerini karşılaştırma imkanı vermeyecek oranda farklıdır.

Özetle, proses verimine etkisi olan parametrelerin dezenfeksiyon ve farmasötiklerin bozunumu prosesleri için ayrı ayrı değerlendirilmesi gerekmektedir. Fotokataliz üzerinde etkisi olan parametrelerin, tekil veya eş zamanlı bakteri inaktivasyonu/farmasötik oksidasyonu proseslerine olan etki ve katkılarını kinetik ve mekanistik ifadelerle yapısında bulunduran bir modelin geliştirilmesinin önemi vurgulanmaktadır. Doğal ve atıksu ortamında bakteriler ile aynı ortamda bulunan antibiyotiklerin, fotokatalitik bakteri inaktivasyonu mekanizmasına etkileri belirlenerek, ilgili modele bir parametre olarak katılması söz konusudur. Modelin tüm kirletici türleri ve tüm fotokatalizör türlerini kapsayıcı olabilmesi bir o kadar sayıda model geliştirilmesini gerektireceğinden, sabit bir fotokatalizör ve bakteri türü ile modelleme çalışmaları yürütülmesi daha uygulanabilir görülmektedir.

*ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ***TEŞEKKÜR**

Bu çalışma NKUBAP.00.17.DR.14.01 numaralı BAP projesi ile desteklenen doktora çalışmasının literatür özetini kapsamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] HEBERER, T., "Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data", *Toxicology Letters*, 131: 5–17, 2002.
- [2] GURKAN, Y., TURKTEN, N., HATIPOGLU, A., CINAR, Z., "Photo-catalytic Degradation of Cefazolin over N-Doped TiO₂ under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of the Reaction Paths via Conceptual DFT", *Chemical Engineering Journal*, 184: 113-124, 2012.
- [3] MICHAEL, I., RIZZO, L., MCADELL, C., S., MANAIA, C., MERLIN, C., SCHWARTZ, T., DAGOT, C., FATTA KASSINOS, D., "Urban Wastewater Treatment Plants as Hotspots for the Release of Antibiotics in the Environment: a Review", *Water Research*, 47, 957–995, 2013.
- [4] LE-MINH, N., KHAN, S.J., DREWES, J.E., STUETZ, R.M., "Fate of Antibiotics During Municipal Water Recycling Treatment Processes", *Water Research*, 44, 4295–4323, 2010.
- [5] HOMEM, V., ARMINDA A., LUCIA S., "Amoxicillin Degradation at Ppb Levels by Fenton's Oxidation Using Design of Experiments", *Science of the Total Environment*, 408, 6272-6280, 2010.
- [6] ESPLUGAS, S., BILA, D.M., KRAUSE, L.G.T., DEZOTTI, M., "Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Effluents", *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631-642, 2007.
- [7] WATKINSON, A.J., MURBYC, E.J., COSTANZO, S.D., "Removal of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling", *Water Research*, 41, 4164-4176, 2007.
- [8] GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods", *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597, 2004.
- [9] HAMEED, A., ASLAM, M., ISMAIL, I.M., CHANDRASEKARAN, S., KADI, M.W., GONDAL, M.A., "Sunlight Assisted Photocatalytic Mineralization of Nitrophenol Isomers over W⁶⁺ Impregnated ZnO", *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 227-239, 2014.
- [10] BEKBÖLET, M., ARAZ, C.V., "Inactivation of *Escherichia coli* by Photocatalytic Oxidation", *Chemosphere*, 32, 959-965, 1996.
- [11] BEKBÖLET, M., *Photocatalytic Inactivation of Microorganisms in Drinking Water*, NOVA Science Publishers Inc., New York, USA, 2007.
- [12] VENIERI, D., FRAGGEZDAKI, A., KOSTADIMA, M., CHATZISYMEON, E., BINAS, V., ZACHOPULOS, A., MANTZAVINOS, D., "Solar Light and Metal-doped TiO₂ to Eliminate Water-Transmitted Bacterial Pathogens: Photocatalyst Characterization and Disinfection Performance", *Applied Catalysis B: Environmental*, 154, 93-101, 2014.
- [13] BYRNE, J.A., DUNLOP, P.S.M., HAMILTON, J.W.J., FERNANDEZ-IBANEZ, P., POLO-LOPEZ, I., SHARMA, P.K., VENNARD, A.S.M., "A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection", *Molecules*, 20, 5574-5615, 2015.
- [14] PULGARIN, C., GUMY, D., RINCON, A.G., HAJDU, R., "Solar Photocatalysis for Detoxification and Disinfection of Water: Different Types of Suspended and Fixed TiO₂ Catalysts Study", *Solar Energy*, 80, 1376-1381, 2006.
- [15] FAURE, M., GERARDIN, F., ANDRE, J.C., PONS, M.N., ZAHRAA, O., "Study of Photocatalytic Damages Induced on *E. coli* by Different Photocatalytic Supports (various types and TiO₂ configurations)", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222, 323-329, 2011.
- [16] AHMAD, N., GONDAL, M.A., SHEIKH, A.K., "Comparative Study of Different Solar-based Photo Catalytic Reactors for Disinfection of Contaminated Water", *Desalination and Water Treatment*, (ahead-of-print), 1-8, 2015.
- [17] SADOWSKI, R., STRUS, M., BUCHALSKA, M., HECZKO, P.B., MACYK, W., "Visible Light Induced Photocatalytic Inactivation of Bacteria by Modified Titanium Dioxide Films on Organic Polymers", *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14, 514-519, 2015.
- [18] KRYSA, J., MUSILOVA, E., ZITA, J., "Critical Assessment of Suitable Methods Used for Determination of Antibacterial Properties at Photocatalytic Surfaces", *Journal of Hazardous Materials*, 195, 100-106, 2011.

- [19] VEZZOLI, M., FARRELL, T., BAKER, A., PSALTIS, S., MARTENS, W.N., BELL, J.M., "Optimal Catalyst Thickness in Titanium Dioxide Fixed Film Reactors: Mathematical Modelling and Experimental validation", *Chemical Engineering Journal*, 234, 57-65, 2013.
- [20] YANG, S., CARLSON, K.H., "Solid-phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry for Analysis of Trace Concentrations of Macrolide Antibiotics in Natural and Waste Water Matrices", *Journal of Chromatography A*, 1038, 141-155, 2004.
- [21] GROS, M., PETROVICE, M., BARCELO, D., "Development of a Multiresidue Analytical Methodology Based on Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) for Screening and Trace Level Determination of Pharmaceuticals in Surface and Wastewaters", *Talanta*, 70, 678-690, 2006.
- [22] MORSE, A., JACKSON, A., "Fate of Amoxicillin in Two Water Reclamation Systems", *Water, Air, and Soil Pollution*, 157, 117-132, 2004.
- [23] BAUMGARTEN, S., SCHRODER, H., CHARWATH, C., LANGE, M., BEIER, S., PINNERKAMP, J., "Evaluation of Advanced Treatment Technologies for the Elimination of Pharmaceutical Compounds", *Water Science and Technology*, 56, 1-8, 2007.
- [24] GOBEL, A., McARDELL, C.S., SUTER, M.J.F., GIGER, W., "Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 76, 4756-4764, 2004.
- [25] ROBERTS, P.H., THOMAS, K.V., "The Occurrence of Selected Pharmaceuticals in Wastewater Effluent and Surface Waters of the Lower Tyne Catchment", *Science of the Total Environment*, 356, 143-153, 2006.
- [26] GOBEL, A., ATHOMSEN, A., McARDELL, C.S., JOSS, A., GIGER, W., "Occurrence and Sorption Behaviour of Sulphonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment", *Environmental Science and Technology*, 39, 3981-3989, 2005.
- [27] YASOJIMA, M., NAKADA, N., KOMORI, K., SUZUKI, Y., TANAKA, H., "Occurrence of Levofloxacin, Clarithromycin and Azithromycin in Wastewater Treatment Plant in Japan", *Water Science and Technology*, 53, 227-233, 2005.
- [28] LIN, A.Y.C., YU, T.H., LATEEF, S.K., "Removal of Pharmaceuticals in Secondary Wastewater Treatment Processes in Taiwan", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1163-1169, 2009.
- [29] GOLET, E., XIFRA, I., SIEGRIST, H., ALDER, A.C., GIGER, W., "Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil", *Environmental Science and Technology*, 37, 3243-3249, 2003.
- [30] MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTER, C., "Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot-plant Scale: an Overview", *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15, 2002.
- [31] ELMOLLA, E.S., CHAUDHURI, M., "Photocatalytic Degradation of Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin Antibiotics in Aqueous Solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Photocatalysis", *Desalination*, 252, 46-52, 2010.
- [32] PELIZZETTI, E., MINERO, C., PRAMAURO, E., "Photocatalytic Processes for Destruction of Organic Water Contaminants. In *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products* (pp. 577-608), Springer, Netherlands 1992.
- [33] MANTZAVINOS, D., DIMITRAKOPOULOU, D., RETHEMIOTAKI, I., FRONTISTIS, Z., XEKOUKOULOTAKIS, N.P., VENIERI, D., "Degradation, Mineralization and Antibiotic Inactivation of Amoxicillin by UV-A/TiO₂ Photocatalysis", *Journal of Environmental Management*, 98, 168-174, 2012.
- [34] RODRIGUEZ, E.M., MARQUEZ, G., LEON, E.A., ÁLVAREZ, P.M., AMAT, A.M., BELTRAN, F.J., "Mechanism Considerations for Photocatalytic Oxidation, Ozonation and Photocatalytic Ozonation of Some Pharmaceutical Compounds in Water", *Journal of Environmental Management*, 127, 114-124, 2013.
- [35] ROBERT, D., MALATO, S., "Solar Photocatalysis: a Clean Process for Water Detoxification", *Science of the Total Environment*, 291, 85-97, 2002.
- [36] HERRMANN, J.M., "Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461-468, 2010.
- [37] DALRYMPLE, O.K., STEFANAKOS, E., TROTZ, M.A., GOSWAMI, D.Y., "A Review of the Mechanisms and Modelling of Photocatalytic Disinfection", *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 27-38, 2010.
- [38] MARUGAN, J., Van GRIEKEN, R., SORDO, C., CRUZ, C., "Kinetics of the Photocatalytic Disinfection of *Escherichia coli* Suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 27-36, 2009.
- [39] OLLER, I., DUFFY E.F., AL TOUATI, F., KEHOE, S.C., McLOUGHLIN, O.A., GILL, L.W., GERNJAK, W., McGUIGAN, K.G., "A Novel TiO₂-assisted Solar Photocatalytic Batch-Process Disinfection Reactor for the Treatment of Biological and Chemical Contaminants in Domestic Drinking Water in Developing Countries", *Solar Energy*, 77, 649-655, 2004.

ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

- [40] SUN, D.D., TAYAY, J.H., TAN, K.M., “Photocatalytic Degradation of *E. coliform* in Water”, *Water Research*, 37, 3452-3462, 2003.
- [41] DELEKAR, S.D., YADAV, H.M., OTARI, S.V., KOLI, V.B., MALI, S.S., HONG, C.K., PAWAR, S.H., “Preparation and Characterization of Copper-doped Anatase TiO₂ Nanoparticles with Visible Light Photocatalytic Antibacterial activity”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 280, 32-38, 2014.
- [42] Van GRIEKEN, R., PABLOS, C., MARUGAN, J., MORENO, B., “Photocatalytic Inactivation of Bacteria in a Fixed-bed Reactor: Mechanistic Insights by Epifluorescence Microscopy”, *Catalysis Today*, 16, 133-139, 2011.
- [43] CASSANO, A.E., ALFANO, O.M., “Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors”, *Catalysis Today*, 58, 167-197, 2000.
- [44] ZALAZAR, C.S., ROMERO, R.L., MARTIN, C.A., CASSANO, A.E., “Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinetics I: Mineralization of Dichloroacetic Acid”, *Chemical Engineering Science*, 60, 5240-5254, 2005.
- [45] ZALAZAR, C.S., MARTIN, C.A., CASSANO, A.E., “Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinetics. II: Effects of Oxygen Concentration on the Kinetics of the Photocatalytic Degradation of Dichloroacetic Acid”, *Chemical Engineering Science*, 60, 4311-4322, 2005.
- [46] DIJKSTRA, M.F.J., PANNEMAN, H.J., WINKELMAN, J.G.M., KELLY, J.J., BEENACKERS, A.A.C.M., “Modelling the Photocatalytic Degradation of Formic Acid in a Reactor with Immobilized Catalyst”, *Chemical Engineering Science*, 57, 4895-4907, 2002.
- [47] CHEN, D., LI, F., RAY, A.K., “External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation”, *Catalysis Today*, 66, 475-485, 2001.
- [48] MCGREGOR, D.S., HAMMIG, M.D., YANG, Y.H., GERSCH, H.K., KLANN, R.T., “Design Considerations for Thin film Coated Semiconductor Thermal Neutron Detectors—I: Basics Regarding Alpha Particle Emitting Neutron Reactive Films”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 500, 272-308, 2003.
- [49] DIJKSTRA, M.F.J., KOERTS, E.C.B., BEENACKERS, A.A.C.M., WESSELINGH, J.A., “Performance of Immobilized Photocatalytic Reactors in Continuous Mode”, *AIChE Journal*, 49, 734-744, 2003.
- [50] MARUGAN, J., Van GRIEKEN, R., PABLOS, C., SATUFF, M.L., CASSANO, A.E., ALFANO, O.M., “Rigorous Kinetic Modelling with Explicit Radiation Absorption Effects of the Photocatalytic Inactivation of Bacteria in Water using Suspended Titanium Dioxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 404-416, 2011.
- [51] DUNLOP, P., ALROUSAN, D.M., McMURRAY, T.A., BYRNE, J.A., “Photocatalytic Inactivation of *E. coli* in Surface Water using Immobilised Nanoparticle TiO₂ Films”, *Water Research*, 43, 47-54, 2009.
- [52] CASSANO, A., BALLARI, M.D., BRANDI, R., ALFANO, O., “Mass Transfer Limitations in Photocatalytic Reactors Employing Titanium Dioxide Suspensions: I. Concentration Profiles in the Bulk”, *Chemical Engineering Journal*, 136, 50-65, 2008.
- [53] KLAUSON, D., BABKINA, J., STEPANOVA, K., KRICHEVSKAYA, M., PREIS, S., “Aqueous Photocatalytic Oxidation of Amoxicillin”, *Catalysis Today*, 151, 39-45, 2010.
- [54] KASSINOS, D., KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., “Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes”, *Environment International*, 35, 402-417, 2009.
- [55] DOLL, T.E., FRIMMEL, F.H., “Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibrilic Acid, Iomeprol and Iopromide Assisted by Different TiO₂ Materials—Determination of Intermediates and Reaction Pathways”, *Water Research*, 38, 955-964, 2004.
- [56] REYES, C., FERNANDEZ, J., FREER, J., MONDACA, M.A., ZAROR, C., MALAT, S., MANSILLA, H.D., “Degradation and Inactivation of Tetracycline by TiO₂ Photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 141-146, 2006.
- [57] YEUNG, K.L., YAU, S.T., MAIRA, A.J., CORONADO, J.M., SORIA, J., YUE, P.L., “The Influence of Surface Properties on the Photocatalytic Activity of Nanostructured TiO₂”, *Journal of Catalysis*, 219, 107-116, 2003.
- [58] KASSINOS, D.F., VASQUEZ, M.I., KÜMMERER, K., “Transformation Products of Pharmaceuticals in Surface Waters and Wastewater Formed During Photolysis and Advanced Oxidation Processes—Degradation, Elucidation of By-products and Assessment of their Biological Potency”, *Chemosphere*, 85, 693-709, 2011.
- [59] MARUGAN, J., Van GRIEKEN, R., PABLOS, C., SORDO, C., “Analogies and Differences Between Photocatalytic Oxidation of Chemicals and Photocatalytic Inactivation of Microorganisms”, *Water Research*, 44, 789-796, 2010.
- [60] MIRANDA-GARCIA, N., MALDONADO, M.I., CORONADO, J.M., MALATO, S., “Degradation Study of 15 Emerging Contaminants at Low Concentration by Immobilized TiO₂ in a Pilot Plant”, *Catalysis Today*, 151, 107-113, 2010.

C.B. ÖZKAL, S. MERİÇ PAGANO

- [61] OLLER, I., GERNJIAK, W., MALDONADO, M.I., PEREZ ESTRADA, L.A., SANCHEZ PEREZ, J.A., MALATO, S. "Solar Photocatalytic Degradation of Some Hazardous Water-Soluble Pesticides at Pilot-Plant Scale". *Journal of Hazardous Materials*, 138(3): 507-517., 2006.
- [62] ZHANG, J., WANG, J., Li, C., ZHUANG, H. "Photocatalytic Degradation of Methylene blue and Inactivation of Gram-negative Bacteria by TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension". *Food Control*, 34(2): 372-377, 2013.
- [63] GUILLARD, C., HELALI, S., POLO-LOPEZ, M.I., FERNANDEZ-IBANEZ, P., OHTANI, B., AMANO, F., MALATO, S., "Solar Photocatalysis: A Green Technology for *E. coli* Contaminated Water Disinfection. Effect of Concentration and Different types of Suspended Catalyst", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 276, 31-40, 2014.
- [64] MADRAS, G., SONTAKKE, S., MOHAN, C., MODAK J., "Visible Light Photocatalytic Inactivation of *Escherichia coli* with Combustion Synthesized TiO₂", *Chemical Engineering Journal*, 189, 101-107, 2012.
- [65] LAZAR, M.A., VARGHESE, S., NAIR, S.S., "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates", *Catalysts*, 2, 572-601, 2009.
- [66] VILLEGAS-GUZMAN, P., SILVA-AGREDO, J., GONZALEZ-GOMEZ, D., GIRALDO-AQUIRRE, A. L., FLOREZ-ACOSTA, O., TORRES-PALMA, R.A., "Evaluation of Water Matrix Effects, Experimental Parameters, and the Degradation Pathway During the TiO₂ Photocatalytical Treatment of the Antibiotic Dicloxacillin", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 40-48, 2015.
- [67] LI, B., LOGAN, B.E., "Bacterial Adhesion to Glass and Metal-oxide Surfaces", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 36, 81-90, 2004.
- [68] MARUGAN, J., Van GRIEKEN, R., PABLOS, C., SATF, M.L., CASSANO, A.E., ALFANO, O.M., "Kinetic Modelling of *Escherichia coli* Inactivation in a Photocatalytic Wall Reactor", *Catalysis Today*, 240, 9-15, 2015.
- [69] SCHWEGMANN, H., RUPPERT, J., FRIMMEL, F.H., "Influence of the pH-Value on the Photocatalytic Disinfection of Bacteria with TiO₂—Explanation by DLVO and XDLVO Theory", *Water Research*, 47, 1503-1511, 2013.
- [70] SOUSA, V.M., MANAIA, C.M., MENDES, A., NUNES, O.C. "Photoinactivation of Various Antibiotic Resistant Strains of *Escherichia coli* Using a Paint Coat", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, 148-153, 2013.
- [71] KANIOU, S., PITARAKIS, K., BARLAGIANNI, I., POULIOS, I. "Photocatalytic Oxidation of Sulfamethazine", *Chemosphere*, 60, 372-380, 2005.
- [72] CALZA, P., SAKKAS, V.A., MEDANA, C., BAIOCCHI, C., DIMOU, A., PELIZETTI, E., ALBANIS, T., "Photocatalytic Degradation Study of Diclofenac over Aqueous TiO₂ Suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 197-205, 2006.
- [73] CHATZITAKIS, A., BERBERIDOU, C., PASPALTSIS, I., KYRIAKOU, G., SKLAVIADIS, T., POULIOS, I., "Photocatalytic Degradation and Drug Activity Reduction of Chloramphenicol", *Water Research*, 42, 386-394, 2008.