



PENİSİLİN PROKAIN G ANTİBİYOTİK FORMÜLASYON ATIKSUYUNUN FENTON-BENZERİ VE FOTO-FENTON-BENZERİ İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

İdil ARSLAN ALATON ve Filiz GÜRSES

*İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
34469 Maslak-İSTANBUL*

Öz: Antibiyotik formülasyon prosesinden kaynaklanan atıksular içerdikleri refrakter ve/veya toksik yapılı kimyasallar nedeniyle biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olduklarından, atıksu arıtma sistemlerine verilmeden önce ön arıtma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Bu çalışmada refrakter ve toksik yapısı bilinen ve yaygın kullanımı nedeniyle seçilen Penisilin Prokain G (PPG)'nin sentetik antibiyotik formülasyon atıksuyunun ($KOİ_o = 600$ mg/l; $TOK_o = 450$ mg/l) pH = 3'te Foto-Fenton-benzeri ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) ve Fenton-benzeri (Fe^{3+}/H_2O_2) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde Foto-Fenton-benzeri prosesi için optimum Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları belirlenmiştir. En iyi $KOİ$ giderimini sağlayan Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları sırası ile 1.5 mM ve 25 mM olarak saptanmış ve optimum $Fe^{3+} : H_2O_2$ molar oranı 1 : 17 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu reaksiyon koşullarında en iyi $KOİ$ giderim verimi Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 56 olarak elde edilirken karanlık Fenton-benzeri prosesinde % 44 olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında demir kaynağı olarak Fe^{3+} yerine Fe^{2+} 'nin kullanıldığı Fenton deneylerinde, Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A$) prosesinde $KOİ$ gideriminin daha hızlı gerçekleşmesine rağmen, Foto-Fenton-benzeri prosesi ile kısmen daha iyi $KOİ$ giderim verimi elde edilmiştir. Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 42 TOK giderimi sağlanırken, Fenton-benzeri prosesinde bu değer % 35 olarak saptanmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri ile ön arıtılmış Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliğinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ön arıtma sonucunda ham atıksuyun $BOİ_5/KOİ$ oranı 0.1'den 0.45'e yükselirken, bu oran Fenton-benzeri prosesi uygulandıktan sonra 0.24 değerine ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik formülasyon atıksuyu, biyolojik arıtılabilirlik, Fenton-benzeri prosesi, Foto-Fenton-benzeri prosesi, ileri oksidasyon prosesleri

TREATABILITY OF PENICILLIN PROCAINE G ANTIBIOTIC FORMULATION EFFLUENTS BY FENTON-LIKE AND PHOTO-FENTON-LIKE ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Abstract: For the fact that antibiotic formulation effluents contain refractory and/or toxic chemicals that inhibit biological treatment systems, chemical pretreatment is required prior to discharge into sewage treatment plants. In the present experimental work, treatability of synthetic antibiotic formulation effluent containing Penicillin Procaine G (PPG) ($COD_o = 600$ mg/l; $TOC_o = 450$ mg/l), selected as the index antibiotic due to its refractory and toxic structure and wide consumption rate, by UV-A light assisted Fenton-like ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) and Fenton-like (Fe^{3+}/H_2O_2) processes have been investigated at pH = 3. In the first part of the study, optimum concentrations of the Fe^{3+} and H_2O_2 were obtained for the Photo-Fenton-like processes. From the experimental results, Fe^{3+} and H_2O_2 concentrations to achieve maximum COD removal rates have been determined as 1.5 mM and 25 mM, respectively. The corresponding optimum $Fe^{3+} : H_2O_2$ molar ratio has been found as 1 : 17. Based on the experimental reaction conditions, maximum COD removal rates have been found as 56 % in the Photo-Fenton-like process and 44 % in the Fenton-like process, respectively. At optimum reaction conditions, separate Fenton experiments involving Fe^{2+} instead of Fe^{3+} as the iron

source have revealed that the overall COD removal is higher for the Photo-Fenton-like process although the COD abatement proceeded faster in the case of Photo-Fenton process (Fe²⁺/H₂O₂/UV-A). Overall TOC removal efficiencies were found as 42 % and 35 % in the Photo-Fenton-like and Fenton-like processes, respectively. In the second part of the study, biological treatability changes of the pre-treated PPG antibiotic formulation effluent was investigated. The BOD₅/COD ratio increased from 0.10 to 0.45 and from 0.10 to only 0.24 after application of the Photo-Fenton-like and Fenton-like processes, respectively.

Keywords: *Advanced oxidation processes, antibiotic formulation effluent, biological treatability, Fenton-like process, Photo-Fenton-like process*

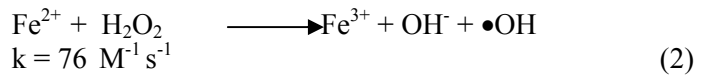
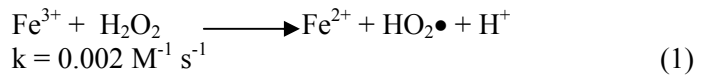
GİRİŞ

İlaç endüstrisi, insanlarda ve hayvanlarda meydana gelen hastalıkların tedavisi için kullanılan maddelerin gerekli dozlarda üretilmesini sağlar. Endüstrinin önemli özelliklerinden biri, çok sayıda ve çeşitli hammaddeye karşılık oldukça düşük miktarda ürünün oluşmasıdır. Aktivitelerine göre araştırma ve geliştirme, aktif madde üretimi için ilk imalat ve ikincil imalat olmak üzere 3 ana kategoriye ayrılan (EPA, 1997) ilaç endüstrisinde, kullanılan üretim prosesine ve sezona bağlı olarak değişik karakterde ve miktarda oluşan atıksular genellikle yüksek miktarda kirlilik içerirler. Kimyasal sentezle ilaçların etken maddeleri üretildikten sonra üretilen hammaddelere belirli oranlarda katkı maddeleri karıştırılarak, kullanıcıların ihtiyaçlarına uygun doza getirilmesi işlemi olan formülasyon alt kategorisindeki başlıca atıksu kaynakları, tesis içi temizlik, laboratuvar atıkları ve dökülmelerdir. Formülasyon tesisi atıksuları düşük ve orta derecede BOİ₅, KOİ ve toplam askıda katı madde içermelerine rağmen (Alaton ve Gürses, 2003), içerdikleri refrakter yapıları kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür. Biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Bunun nedeni olarak söz konusu atıksuların aktif çamurda bulunan mikroorganizmalara inhibisyon etkisi gösterilmektedir. Bu nedenle yüksek konsantrasyonlarda, biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan ilaç endüstrisi atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak ayrışmayan toksik ve organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

Bu deneysel çalışmada, Penisilin Prokain G (PPG) antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri (Fe³⁺/H₂O₂) ve Foto-Fenton-benzeri (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

İOP, hidroksil (•OH) radikali gibi oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (E⁰ = + 2.80 V) serbest radikallerin oluşumuna dayanan proseslerdir. •OH radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO₂ ve H₂O'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir (Buxton ve diğ., 1988; Kim ve diğ., 1997).

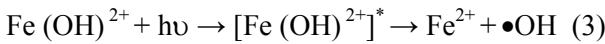
Organik maddenin oksidasyonu için Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton reaktanı) ve Fe³⁺/H₂O₂ (Fenton-benzeri reaktan) proseslerinden yararlanılabileceği ispatlanmıştır (Bishop ve diğ., 1968; Murphy ve diğ., 1989; Sun ve Pignatello, 1993). Bununla birlikte Fe³⁺'ün H₂O₂'e karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, Fe³⁺/H₂O₂ reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızının Fe²⁺/H₂O₂'e göre çok yavaş olduğu bulunmuştur (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996). Işıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandlarının bulunmadığı ortamda H₂O₂'in ayrışması sonucu HO₂• (hidroperoksil) ve •OH radikalleri oluşur (Gallard ve diğ., 1999; Haber ve Weiss, 1934; Pignatello, 1992; Walling ve Kato, 1974).



Fe²⁺/H₂O₂ ve Fe³⁺/H₂O₂ reaktantları organik kirliticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlamaz. Kullanılan H₂O₂ miktarına göre % 40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir (Bishop ve diğ., 1968; Murphy ve diğ., 1989; Pignatello, 1992; Ruppert ve diğ., 1993). Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H₂O₂ ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik

maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir (Sun ve Pignatello, 1993; Sundstrom ve diğ., 1992).

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $Fe^{2+}/H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton) ve $Fe^{3+}/H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton-benzeri) reaktanları ile organik kirleticin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede artırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle 3 no'lu reaksiyonda görüldüğü üzere daha fazla $\bullet OH$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır (De Laat ve diğ., 1999).



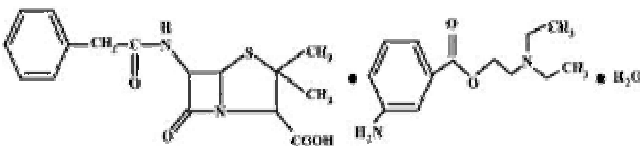
Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler; atıksuyun pH'sı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır.

Yukarıda sözü edilen bilgilerden yola çıkarak bu çalışmada; PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun pH = 3'te Foto-Fenton-benzeri ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) ve Fenton-benzeri (Fe^{3+}/H_2O_2) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOD

Materyal

Bu deneysel çalışmada penisilin formülasyonu olarak, ilaç endüstrisinden kaynaklanan ve antibiyotik formülasyon atıksularında bulunabilecek inert ve toksik kimyasallardan yaygın olarak kullanılan gram pozitif bakteri inhibitörü Penisilin Prokain G (PPG) (Penisilin G potasyum tuzu: $C_{16}H_{17}KN_2O_4S$; Molekül ağırlığı : 372.47 g/mol; Prokain $C_{13}H_{20}N_2O_2$; Molekül Ağırlığı : 236.30 g/mol; suda çözünürlüğü = 100 mg/ml) kullanılmıştır. Şekil 1'de PPG'nin moleküler yapısı gösterilmiştir. Sentetik atıksu, $KO_2 = 600$ mg/l'yi sağlayacak miktarda PPG'nin 1 l suda çözülmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 1. Penisilin Procain G'nin moleküler yapısı (Monohidrat) (<http://www.fersinsa.com/>)

Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri deneyleri 80 ml kapasiteli borosilikat cam beher içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon solüsyonu 365 nm'de maksimum ışık emisyonuna sahip, 300-370 nm dalga boyları arasında UV-A ışığı yayabilen 125 W'lık siyah ışık lamba (Black Light Bulb; BLB) ile direkt olarak aydınlatılmıştır. BLB lambasının ışık akısı aktinometrik yöntem ile aynı ışık kaynağı ve deney düzeneği ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada $I_0 = 2.6 \times 10^{-5}$ Einstein $dak.^{-1}$ olarak bulunmuştur (Smith ve Fitzgerald, 1971). Bütün deneylerde reaksiyon çözeltisinin etkili bir şekilde karışımı ve havalandırılması amacıyla, çözelti karıştırma hızı 400 rpm olacak şekilde bir manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Fenton ve Fenton-benzeri deneyleri de UV-A ışık kaynağını kullanmadan aynı reaktörde ve aynı beherde gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde oksidan olarak hidrojen peroksit (ağırlıkça % 35'lik) ve katalizör olarak Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ stok çözeltileri (ağırlıkça % 10'luk) kullanılmıştır. Konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) (6 N) çözeltileri ise pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Metod

Bütün deneysel analizler için numuneler, reaksiyon ortamından düzenli aralıklarla çekilmiştir ($t = 0-30$ dak.). BO_5 ölçümleri modifiye edilmiş Winkler yöntemine göre yapılmıştır (APHA-AWWA-WPCF, 1998). BO_5 deneyleri için aşırı kaynağı olarak, gerekli bütün tampon ve nütrientleri içeren, sıvı glikoz ve pepton karışımına aklime olmuş aktif çamur kullanılmıştır. KO_2 ölçümleri açık riflaks ISO 6060 yöntemi esas alınarak yapılmıştır (1986). Kalıntı demir ve H_2O_2 , özellikle KO_2 ölçümlerine pozitif yöndeki girişimlerinin engellenmesi amacıyla deneylerden önce arıtılmışlardır. Fe^{3+} , reaksiyon solüsyonunun pH'sı ≥ 9.5 ayarlanarak çöktürülmüş ve 0.45 μm 'lik filtreden süzülerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Reaksiyona girmeden kalan H_2O_2 , numuneye *Micrococcus lysodeikticus*'tan elde edilen seyreltilmiş enzim katalizör solüsyonunun (Fluka Chemie; 174380 AÜ/ml; $T = 20$ °C, pH = 7 ve $t = 1$ dak.'da 1 aktivite ünitesi (AÜ) 1 μmol H_2O_2 'i bozar) uygun miktarı katılarak bozulmuştur. TOK ölçümleri kalibre edilmiş Shimadzu TC-1000 marka organik karbon analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 Konsantrasyonlarının Etkisi

Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla yapılan bütün deneylerde, deney çözeltileri UV-A ışığı ile aydınlatılmıştır. PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri oksidasyon yöntemi ile arıtılması prosesinde, başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun KOİ giderim verimlerine etkisinin gözlenmesi amacıyla H_2O_2 konsantrasyonunun 20 mM'da sabit tutulması ile 0.1 mM - 5 mM arasında değişiklik gösteren Fe^{3+} konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. En iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği (% 50) optimum Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM olarak bulunmuştur ve ilerleyen deneylerde de bu konsantrasyon değeri kullanılmıştır. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim verimleri üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla, Fe^{3+} konsantrasyonunun 1.5 mM ve pH = 3 olarak sabit tutulduğu Foto-Fenton-benzeri deneylerinde, başlangıç değeri 5 - 40 mM arasında değişen H_2O_2 konsantrasyonları denenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça KOİ gideriminde de artış gözlenen proseste, maksimum % 56 KOİ gideriminin elde edildiği H_2O_2 konsantrasyonu 25 mM olarak elde edilmiştir. 30, 35 ve 40 mM H_2O_2 konsantrasyonlarında sırasıyla % 51, % 51 ve % 54 KOİ giderimleri gözlenirken 25 mM'ın üzerindeki H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ gideriminin az da olsa düşmesinin başlıca sebebi, seçici olmayan •OH radikallerinin H_2O_2 ile de reaksiyona girmesi olarak düşünülmektedir (Rodríguez ve diğ., 2002). Farklı Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları için Foto-Fenton-benzeri prosesi ile elde edilen % KOİ giderimleri Tablo 1'de gösterilmektedir. Sonuç olarak, Foto-Fenton-benzeri prosesi ile en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği optimum $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM ve $[H_2O_2]_0 = 25$ mM konsantrasyonlarında optimum $Fe^{3+} : H_2O_2$ molar oranı 1 : 17 olarak hesaplanmıştır (Arslan-Alaton ve Gürses, 2004).

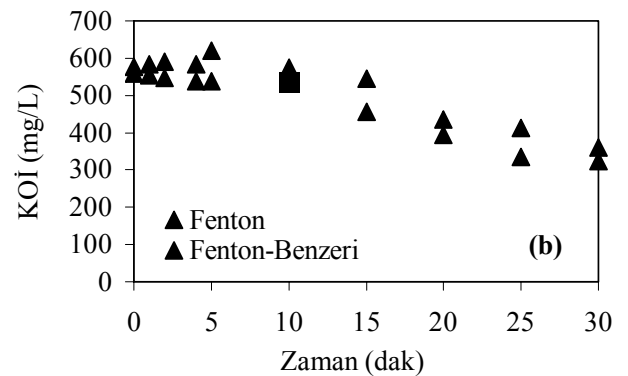
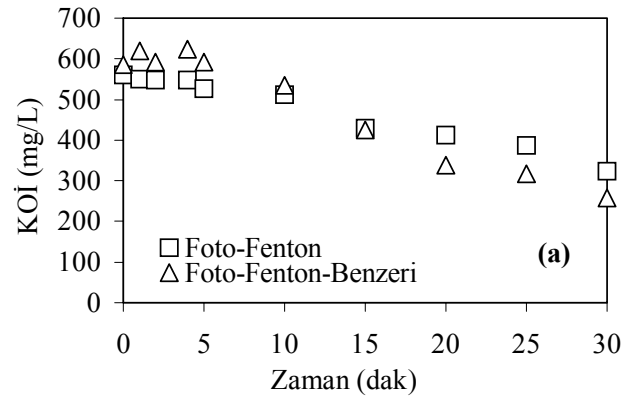
Işıklı ve Işıksız Ortamlarda Fenton ve Fenton-Benzeri Proseslerin Karşılaştırılması

PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile verimli bir şekilde arıtılması için elde edilen optimum koşulların, Foto-Fenton ve Fenton proseslerinin optimizasyonu açısından da değerlendirilmesi ve bu proseslerin arıtma verimlerinin karşılaştırılması amacıyla zamana karşı deneyler yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 2 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri deneyleri için optimum deney süresi olan 30 dak. sonunda Foto-Fenton prosesinde

% 52, Fenton prosesinde ise % 26 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1 sa.'lik süre sonunda arıtma verimlerinde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo 1. Farklı Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderimleri. Deneysel koşullar: Başlangıç sabit $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM, başlangıç sabit $[H_2O_2]_0 = 20$ mM, $KOİ_0 = 600$ mg/l, pH = 3, arıtma süresi = 30 dak.

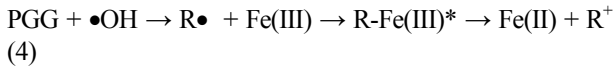
Başlangıç Fe^{3+} Konsantrasyonu (mM)	KOİ Giderimi (%)	Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)	KOİ Giderimi (%)
0	0	0	4
0.25	15	5	16
0.40	26	10	26
0.75	31	15	32
1.00	39	20	50
1.50	50	25	56
3.00	49	30	51
4.00	44	35	51
5.00	43	40	54



Şekil 2. PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun foto-Fenton-benzeri, foto-Fenton (a) ve Fenton, Fenton-benzeri (b) oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Deneysel koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, pH = 3; arıtma süresi = 30 dak.

Düşük H₂O₂ konsantrasyonuna kıyasla ([Fe³⁺]₀=1.5 mM, [H₂O₂]₀=20 mM) artan H₂O₂ konsantrasyonunun (25 mM) Foto-Fenton ve Fenton proseslerinin KOİ giderim verimlerini çok fazla etkilemediği gözlenirken, Fenton-benzeri prosesinde KOİ gideriminin % 3'ten % 44'e ve Foto-Fenton-benzeri prosesinde ise % 44'ten % 56'ya yükselmesi, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri prosesleri için H₂O₂ dozu optimizasyonunun önemini açıkça göstermektedir.

Şekil 2'den de açık bir şekilde görüldüğü gibi Fe²⁺'nin H₂O₂ ile hızlı reaksiyonunun gerçekleştiği Fenton prosesinin (Fe²⁺/H₂O₂) aksine, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinde ana bileşiğin veya çevresel toplam parametrelerin hemen hemen anlık oksidasyonlarının gerçekleştiği ve hiçbir KOİ gideriminin olmadığı bir lag fazının oluştuğu gözlenmiştir. KOİ giderimindeki bu gecikme, oksidasyona dirençli öncelikli yarı oksidasyon ürünlerinin oluşumuyla ilişkilendirilebilir. İlk PPG yarı ürünleri, kısa süreli foto-aktif türler oluşturmak üzere Fe³⁺ ile kompleks oluşturarak daha reaktif oksidasyon ürünlerine parçalanabilirler (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997);



10 dak. sonra KOİ değerinin azalmaya başlaması ve 30 dak. reaksiyon süresi sonunda KOİ değerindeki önemli düşüş bu görüşü desteklemektedir.

Sonuç olarak PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun optimum reaksiyon koşullarında elde edilen KOİ giderim verimleri, azalan proses verimine göre: Fe(III)/H₂O₂/UV-A > Fe(II)/H₂O₂/UV-A > Fe(III)/H₂O₂ > Fe(II)/H₂O₂ > Fe(III)/UV-A > H₂O₂/UV-A = UV-A olarak sıralanmaktadır.

Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Kimyasal olarak ön arıtılmış endüstriyel atıksularda biyolojik arıtılabilirlik değişimleri genellikle BOİ₅/KOİ, BOİ₅/TOK oranlarının ön arıtılmış atıksu için hesaplanması ile takip edilir (Kim ve diğ., 1994; Madoni ve diğ., 1999; Rozzi ve diğ., 1998; Sun ve diğ., 1994). BOİ₅/KOİ oranı 0.4'ü geçen atıksuların tam anlamıyla biyolojik olarak arıtılabildikleri kabul edilmiştir (Chamarro ve diğ., 2001; Sarria ve diğ., 2003). Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinden sonra BOİ₅/KOİ oranı 0.1'den 0.45'e, Fenton-benzeri prosesinde ise 0.24'e yükselmiştir. Sonuçlar PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinin etkili bir yöntem olduğunu, Fenton-benzeri prosesinin ise yetersiz kaldığını göstermektedir.

TOK gideriminin artırılmasının (mineralizasyon) demir kaynağının oksidasyon basamağından bağımsız olduğu ve her çalışma için optimize edilmiş şartlarda çözültüye eklenen Fe²⁺/Fe³⁺, H₂O₂ miktarlarına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak en fazla % 40 % 60 arası elde edilebileceği belirtilmektedir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996). Tablo 2'de ham PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun TOK, BOİ₅/TOK değerleri, bu atıksuyun kısmi mineralizasyonu için uygulanan Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinden sonra elde edilen son TOK (mg/l), % TOK giderimleri ve BOİ₅/TOK oranları özetlenmiştir.

Tablo 2. PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile arıtma öncesi ve sonrası elde edilen son TOK, % TOK giderimi ve BOİ₅/TOK değerleri. Deneysel koşullar: [Fe³⁺]₀ = 1.5 mM, [H₂O₂]₀ = 25 mM, kimyasal ön arıtma pH'ı = 3, kimyasal ön arıtma süresi = 30 dak.

Proses	Son TOK (mg/l)	TOK Giderimi (%)	BOİ ₅ /TOK (-)
Ham (Arıtılmamış) Atıksu	450	0	0.12
Fenton-Benzeri	294	35	0.27
Foto-Fenton-Benzeri	259	42	0.44

Daha önceki deneylerde elde edilen KOİ giderim hızları ve biyolojik olarak arıtılabilirlik oranlarıyla uyumlu olarak, UV-A ışığının PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun TOK giderimi üzerine de hızlandırıcı etki yarattığı Tablo 2'den açıkça görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri ileri oksidasyon proseslerinin PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun ön arıtılmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu ve ön arıtılan PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun kanala deşarjında herhangi bir sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Alaton, A.İ. ve Gürses, F. (2003). Antibiyotik formülasyonu atıksularının kimyasal oksidasyon yöntemleriyle arıtılabilirliği II: Fenton ve foto-Fenton oksidasyonu, *Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı*, 14-16 Nisan, İstanbul, Türkiye.
- Alaton, A.İ. ve Gürses, F. (2004). Fenton-like and Photo-Fenton-like oxidation of Procaine

Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtilabilirliğinin İncelenmesi

- Penicillin G formulation effluent, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **165**(1-3), 165-175.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation (1998). Standart Methods for the Examination of Waster and Wastewater, 20. Baskı, Washington, USA.
- Bishop, D.F., Stern, G., Fleischman, M. ve Marshall, L.S. (1968). Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewater, *Ind. Engng. Chem., Proc. Design Develop.*, **7**, 110-117.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. ve Ross, A.B. (1988). Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- Chamarro, E., Marco, A. ve Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, **35**(4), 1047-1051.
- De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S. ve Legube, B. (1999). Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, **39**(15), 2693-2706.
- EPA. (1997). Profile of the pharmaceutical industry, US Environmental Protection Agency, U.S.A.
- Gallard, H., De Laat, J. ve Legube, B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Wat. Res.*, **33**(13), 2929-2936.
- Haber, F. ve Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. Roy. Soc. A*, **134**, 332-351.
- Kim, C. W., Kim, B.G., Lee, T.H. ve Park, T.J. (1994). Continuous and early detection of toxicity in industrial wastewater using an on-line respiration meter, *Wat. Sci. Tech.*, **30**(3), 11-19.
- Kim, S.M., Geissen, S.U. ve Vogelpohl, A. (1997). Landfill leachate treatment by a photo-assisted Fenton reaction, *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 239-248.
- Madoni, P., Davoli, D. ve Guglielmi, L. (1999). Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, *Wat. Res.*, **33**(10), 2459-2464.
- Murphy, A.P., Boegli, W.J., Price, M.K. ve Moody, C.D. (1989). A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 166-169.
- Pignatello, J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺ catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944-951.
- Rodríguez, M., Abderrazik, N.B., Contreras, S., Chamarro, J. ve Esplugas, S. (2002). Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 131-137.
- Rozzi, A., Ficara, E., Cellmara, C.M. ve Bortone, G. (1998). Characterization of textile and other industrial wastewater by respirometric and titration biosensors, *The 4th International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*, September 23-25, Istanbul, Turkey.
- Ruppert, G., Bauer, R. ve Heisler, G.J. (1993). The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, **73**, 75-78.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. ve Cater, S.R. (1996). The use of iron in advanced oxidation process, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**(1), 18-26.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. ve Cater, S.R. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Wat. Res.*, **31**(4), 787-798.
- Sarria, V., Deront, M., Péringer, P. ve Pulgarin, C. (2003). Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**, 231-246.
- Smith, E. J. ve Fitzgerald, J.M. (1971). Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis, *Marcel Deccer*, s. 109, New York.
- Sun, B., Nirmalakhandan, N., Hall, E., Wang, X.H., Prakash, J. ve Maynes, R. (1994). Estimating toxicity of organic chemicals to activated sludge microorganisms, *Journal of Environmental Engineering*, **120**(6), 1459-1469.
- Sun, Y. ve Pignatello, J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310.
- Sundstrom, D.W., Weir, B.A., Barber, T.A. ve Klei, H.E. (1992). Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide, *Wat. Pollut. Res. J. Canada*, **27**, 57-68.
- TS 10868 EN ISO 6060. (1986) Turkish Standard, Ankara.
- Walling, C. ve Kato, S.I. (1974). The oxiation of alcohols by Fenton's reagent: The effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 133-139.
- <http://www.fersinsa.com/>