



## ARAŞTIRMA MAKALESİ

### Öne Çıkan Sonuçlar:

- Solar TiO<sub>2</sub> fotokatalizi, evsel atıksulardan *E.coli* ve *E.faecalis* gideriminde etkilidir.
- Düşük TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile daha fazla giderim elde edilmiştir.
- Tüm TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında, *E.coli*'ye ait giderimler, *E.faecalis*'e ait giderimlerden daha yüksektir.

### Yazışma yazarı:

Burcu ŞENGÜL,  
burcusen@uludag.edu.tr

### Referans:

Şengül, B., Alkan, U., (2018), Evsel Atıksuların Solar TiO<sub>2</sub> Fotokatalizi ile Dezenfeksiyonu, İklim Değişikliği ve Çevre, İklim Değişikliği ve Çevre, 3, (2) 39-46,

Makale Gönderimi : 1 OCAK 2018  
Online Kabul : 1 OCAK 2018  
Online Basım : 1 OCAK 2018

## Evsel Atıksuların Solar TiO<sub>2</sub> Fotokatalizi ile Dezenfeksiyonu

Burcu Şengül<sup>1</sup>, Ufuk Alkan<sup>1</sup>

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nilüfer, Bursa, Türkiye.

**Özet** Atıksu dezenfeksiyonunun temel amacı, deşarjlar sonucu, yüzeysel sulara patojenlerin ulaşmasının önlenmesi ve böylece, halk sağlığının korunmasıdır. Atıksu dezenfeksiyonunda kullanılan klasik yöntemlerin, yan ürün oluşumu, yüksek enerji gereksinimi ve yüksek maliyet gibi dezavantajları bulunduğundan, son çalışmalar, güneş ışığına dayalı ileri oksidasyon prosesleri üzerine yoğunlaşmıştır. Hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan bu prosesler, sulardaki pek çok kirleticinin ve mikroorganizmanın gideriminde kullanılmaktadır. Ayrıca, güneş ışığı kullanıldığı için, bu prosesler, çevreye dost olarak nitelendirilebilir. Bu çalışmada, ileri oksidasyon proseslerinden olan solar TiO<sub>2</sub> fotokatalizi ile evsel atıksuların dezenfeksiyonu incelenmiştir. Sentetik evsel atıksuların dezenfeksiyonu, solar ışık altında, farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında (0-0,3-0,5-1-5-10 mg/L) incelenmiştir. Solar TiO<sub>2</sub> fotokatalizinin evsel atıksulardan *E.coli* ve *E.faecalis* gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir. *E.coli* için elde edilen giderim verimleri, *E.faecalis*'e göre daha yüksektir. Bu fark, en belirgin şekilde, 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu için gözlenmiş olup, 60 dk.'da *E.coli* için elde edilen giderim, 5,45-log iken, *E.faecalis* için elde edilen giderim 3,80-log olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Dezenfeksiyon, Evsel Atıksu, Solar, TiO<sub>2</sub> Fotokatalizi

## Disinfection of Domestic Wastewaters by Solar TiO<sub>2</sub> Photocatalysis

**Abstract** The main purpose of wastewater disinfection is to prevent contamination of surface waters with pathogens after wastewater discharges, and thus, to protect public health. As conventional wastewater disinfection methods have some disadvantages like by-product formation, high energy requirement and high cost, recent studies have focused on solar-based advanced oxidation processes. These processes which are based on the formation of hydroxyl radicals have been used for the removal of many pollutants and microorganisms in water. In addition, since sunlight is used, these processes can be considered as environmentally friendly. In this study, disinfection of domestic wastewater by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis, which is one of the advanced oxidation processes, was investigated. Disinfection of synthetic domestic wastewaters was investigated at different concentrations of TiO<sub>2</sub> (0-0,3-0,5-1-5-10 mg/L) under solar light. It was determined that solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis process was effective in the removal of *E.coli* and *E.faecalis* from domestic wastewaters. The log removal values obtained for *E.coli* were higher than those obtained for *E.faecalis*. This difference was highly significant for the 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub> concentration. Log removal value for *E.coli* was 5,45 and 3,80 for *E.faecalis* at 60<sup>th</sup> min. when 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub> concentration was applied.

**Keywords:** Disinfection, Domestic Wastewater, Solar, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis

## 1. Giriş

Dezenfeksiyon, sağlık standartlarının hızla yükselmesi ve temiz su kaynakları için gittikçe artan endişeler nedeniyle su arıtımında çok daha önemli bir unsur haline gelmiştir (Lydakis-Simantiris ve diğ., 2010). Atıksu dezenfeksiyonunda, klorlama, ozonlama, UV dezenfeksiyonu gibi klasik dezenfeksiyon yöntemleri kullanılmaktadır (Rodríguez-Chueca ve diğ., 2014; Tchobanoglous ve diğ., 2004). Ancak, bu yöntemlerin birçok dezavantajının olduğu da bilinmektedir. Bu yöntemler, zehirli ve kanserojen olan, genetik mutasyonlara neden olan klorlu organik yan ürünlerin oluşumuna sebep olmaktadır. Ayrıca, atık sulara veya içme suyunda bulunabilecek tüm patojen mikroorganizmaları tamamen inaktive etmekte yetersiz kalabilmektedirler (Lydakis-Simantiris ve diğ., 2010). Son birkaç yıldır, su ve atık su dezenfeksiyonu ile ilgili farklı alternatif arayışları içerisinde, solar  $TiO_2$  fotokatalizi prosesi büyük ilgi çekmektedir.

$TiO_2$ , toksik olmaması, yüksek foto-aktiviteye ve stabilizeye sahip olması, ucuz olması gibi özellikleri nedeni ile çok yaygın olarak kullanılan bir yarı iletkenidir (Benabbou ve diğ., 2007).  $TiO_2$  fotokatalizinin mekanizması kısaca şu şekilde açıklanabilir:  $TiO_2$ 'ye 385 nm'nin altındaki dalgaboylarında güneş ışığı uygulandığında, UV enerjisi, metaldeki elektronları valans bandından, iletken banta harekete geçirir ve valans bandında elektron boşlukları oluşurken, iletken bantta fazla elektronlar ortaya çıkar. Bu boşluklar ve fazla elektronlar daha sonra oksijen ve su ile metal yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına girer. İndirgenme reaksiyonunda, kısa ömürlü süperoksit radikal iyonları ( $O_2^{\cdot-}$ ) oluşturmak üzere, iletim bantındaki fazla elektronlar ile sudaki çözünmüş oksijen reaksiyon verir. Oksidasyon reaksiyonunda, su veya hidroksit iyonları, hidroksil radikallerine ( $OH\cdot$ ) okside edilir (Singer, 1999).

Literatürde,  $TiO_2$  fotokatalizinin, simüle edilmiş ve doğal güneş ışığı altında, çeşitli bakteri, sporlar, mantar, alg, maya, protozoa, virüs türlerinin ve mikrobiyal toksinlerin hasara uğratılmasında kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur (Gamage ve Zhang, 2010; Foster ve diğ., 2011). Matsunaga ve diğ. (1985)  $TiO_2$  ile bakterilerde ortaya çıkan fotokatalitik hasarı ilk kez bildirmişlerdir. Herrera Melián ve diğ. (2000) yaptıkları çalışmada, kentsel atıksuların dezenfeksiyonunda, solar  $TiO_2$  fotokatalizinin etkili olduğunu göstermişlerdir.

Çoğu fotokatalitik dezenfeksiyon çalışmasında, seçici olmayan ve oldukça güçlü bir oksidan olan hidroksil radikallerinin, mikroorganizma inaktivasyonundan sorumlu birincil tür olduğu öne sürülmüştür. Oluşan diğer radikal türlerinin de ( $O_2^{\cdot-}$ ) inaktivasyona katkısının olduğu bildirilse de, bunlar daha zayıf oksidanlardır.  $TiO_2$  fotokatalizi prosesinin inaktivasyon mekanizması farklı yollarla gerçekleşmektedir. Hücre zarının parçalanması veya DNA ve RNA'ya saldırı ile mikroorganizmalarda ölümcül hasar ortaya çıkabilir. Hücrelerde solunum sisteminde hasar, hücre zarında akışkanlık kaybı ve artmış iyon geçirgenliği, lipid peroksidasyonu meydana gelebilir (Alrousan ve diğ., 2012).

## 2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, güneş ışığına dayalı ileri oksidasyon proselerinden biri olan solar  $TiO_2$  fotokatalizi prosesi ile evsel atıksuların dezenfeksiyonunun incelenmesidir. Deneyler, kesikli sistemde, sentetik evsel atıksu ve solar simülatör ile gerçekleştirilmiştir. Hem su kompozisyonunun homojenliğini sağlamak ve hem de mikroorganizma dirençlerindeki değişiklikleri önlemek için sentetik atıksu kullanımı tercih edilmiştir. Tüm deneylerde aynı ışık yoğunluğunu sağlayabilmek için solar simülatör kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak test mikroorganizmaları olarak fekal kirlilik indikatörlerinden *Escherichia coli* [Gram (-) bakteri] ve *Enterococcus faecalis* [Gram (+) bakteri] seçilmiştir.

Çalışma kapsamında, ilk aşamada, düşük ve yüksek ışık yoğunluklarının *E.coli* ve *E.faecalis* giderimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. İkinci aşamada, belirlenen ışık yoğunluğu kullanılarak, farklı  $TiO_2$  konsantrasyonlarının, evsel atıksulardan *E.coli* ve *E.faecalis* giderimine etkileri incelenmiş ve iki bakteri türü karşılaştırılmıştır.

## 3. Materyal ve Metod

### 3.1. Materyal

Sentetik evsel atıksu OECD (URL1)'e göre hazırlanmıştır. Sentetik evsel atıksu, konsantre halde (KOİ: 10000 mg/L) hazırlanarak, 4 °C'de saklanmış ve seyreltilerek kullanılmıştır. Solar  $TiO_2$  fotokatalizi deneylerinde, Aeroxide  $TiO_2$  P25 (Evonik Industries AG, Germany) kullanılmıştır.

### 3.2. Solar simülatör

Deneylerde, 2000 W kapasiteli SOL2000 solar simülatör (Honle UV Technology) kullanılmıştır. Solar simülatör, 295-3000 nm dalgaboyları aralığında ışık (UV-B+UV-A+VIS+IR) vermektedir. 295 nm altındaki dalgaboyları H2 filtre ile kesilmiştir.

## 3.3. Bakteri süspansiyonlarının hazırlanması

*E.coli* (ATCC 25922) yaklaşık 100 mL Tryptic Soy Broth'a aşıl原因arak, orbital inkübatörde 37 °C'de 16 saat inkübe edilmiş ve aktif hale getirilmiştir. Bu kültürden steril Tryptic Soy Broth'a aktarılmıştır. Tekrar orbital inkübatörde 37 °C'de birkaç saat inkübe edilmiş ve bu sırada 595 nm'de optik yoğunluk (OY) değerleri ölçülerek, kültürün durgun faza ulaşması sağlanmıştır. Daha sonra bakteri kültürü 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş, steril ringer çözeltisi ile iki kez yıkanmıştır. Ringer çözeltisindeki bakteri yumaklarının dağılması için 15 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 4 °C'de saklanmıştır (Dejung ve diğ., 2007; Hassen ve diğ., 2000).

*E.faecalis* (ATCC 19433) yaklaşık 100 mL Tryptic Soy Broth'a aşıl原因arak, orbital inkübatörde 37 °C'de 15 saat inkübe edilmiş ve aktif hale getirilmiştir. Bu kültürden steril Tryptic Soy Broth'a aktarılmıştır. Tekrar orbital inkübatörde 37 °C'de birkaç saat inkübe edilmiş ve bu sırada 546 nm'de optik yoğunluk (OY) değerleri ölçülerek, kültürün durgun faza ulaşması sağlanmıştır. Durgun faza ulaşmış kültürden yaklaşık 40 mL santrifüj tüplerine alınmış ve 9800 rpm'de 3 dakika santrifüjlenerek, steril ringer çözeltisi ile iki kez yıkanmıştır. Son aşamada, yumaklara 40 mL ringer çözeltisi eklenerek çalkalanmış ve elde edilen süspansiyon 4 °C'de saklanmıştır (Dejung ve diğ., 2007).

## 3.4. Bakteri sayım yöntemi

*E.coli* sayımı, Plate Count Agar (PCA) kullanılarak, dökme plak metodu ile yapılmıştır (Rincon ve Pulgarin, 2004; Giannakis ve diğ., 2015). Ekim yapılan petri, 37 °C'de 20 saat inkübe edildikten sonra krem rengi koloniler sayılmıştır (30-300 koloni içeren petri). Her örnek için, iki petri kutusuna ekim yapılmıştır. İki petri ortalaması alınıp, uygun seyreltme faktörü ile çarpılarak her mL örnekteki sayı belirlenmiştir. Bakteri sayıları, CFU/mL olarak verilmiştir.

*E.faecalis* sayımı, Slanetz&Bartley Agar kullanılarak, dökme plak metodu ile yapılmıştır (Clescerl ve diğ., 1998). Ekim yapılan petri, 37 °C'de 48 saat inkübe edildikten sonra kırmızı koloniler sayılmıştır (30-300 koloni içeren petri). Her örnek için, iki petri kutusuna ekim yapılmıştır. İki petri ortalaması alınıp, uygun seyreltme faktörü ile çarpılarak her mL örnekteki sayı belirlenmiştir. Bakteri sayıları, CFU/mL olarak verilmiştir.

## 3.5. Deneyin yapılışı

Tüm deneyler, 200 mL atıksu içeren silindirik cam beherlerde (çap 8 cm, yükseklik 9,5 cm) gerçekleştirilmiştir. Beherlerdeki su yüksekliği yaklaşık 6,5 cm'dir. Kullanılan ışık yoğunlukları, 200 W/m<sup>2</sup> ve 500 W/m<sup>2</sup>'dir. Solar simülatör, sabit ışık yoğunluğu elde etmek için, her uygulamadan önce 10 dakika açılmıştır. 1,4 L sentetik atıksu örneği hazırlanmış ve pH'ı 7'ye ayarlanmıştır. Ardından, bakteri sayısı 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> CFU/mL olacak şekilde bakteri stoğundan suya ilave edilmiştir. Ham su örneği alındıktan sonra, hazırlanan atıksu 200 mL'lik beherlere eşit olarak bölünmüştür. Gerekli TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu (0-0,3-0,5-1-5-10 mg/L) elde edilmiş ve homojenliğin sağlanması için 1 dakika karıştırılıp lamba altına konulmuştur. Örnekler, *E.coli* için 60 dk., *E.faecalis* için 75 dk. ışık uygulanmıştır. Su numunelerinden, 5-10-15-20-30-45-60 ve 75.dakikalarda örnekler alınmış ve ekime kadar buzdolabında bekletilmiştir.

## 4. Bulgular ve Tartışma

### 4.1. Farklı ışık yoğunluklarının mikroorganizma giderimine etkisi

Sadece solar ışık prosesi ile (0 mg/L TiO<sub>2</sub>) iki farklı ışık yoğunluğunda (200 W/m<sup>2</sup> ve 500 W/m<sup>2</sup>) elde edilen *E.coli* ve *E.faecalis* türlerine ait log giderim değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Her iki bakteri türü içinde, yüksek ışık yoğunluğunda, düşük ışık yoğunluğuna göre, daha yüksek giderim değerlerine ulaşıldığı Şekil 1'de görülmektedir.

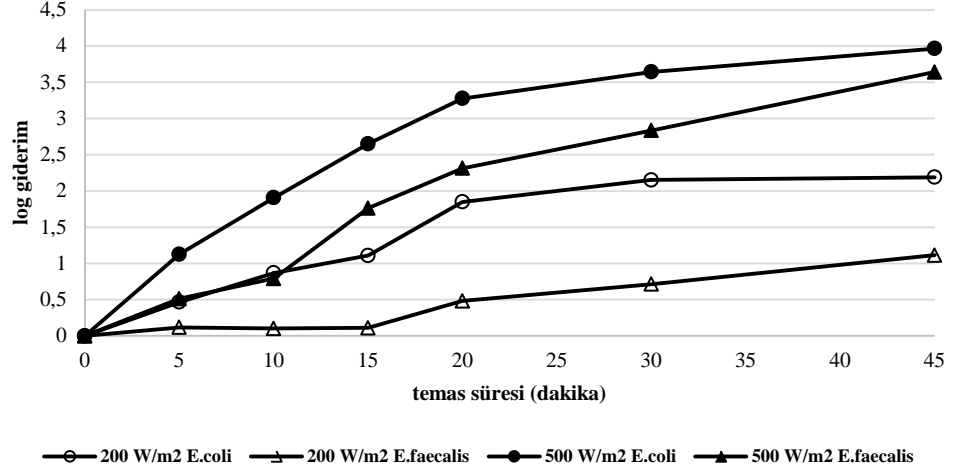
*E.coli* için; 200 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda 45 dk.'da elde edilen giderim 2,19-log olup, ışık yoğunluğunun 500 W/m<sup>2</sup>'ye çıkarılmasıyla giderim 3,97-log'a ulaşmıştır. 200 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda 45 dk.'da elde edilen logaritmik giderim değerine (2,19-log), 500 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda yaklaşık 12 dk.'da ulaşıldığı görülmektedir. Işık yoğunluğunun artırılmasıyla, aynı logaritmik giderime ulaşmak için gereken süre, %73 oranında kısalmıştır.

Şekil 1'de görüldüğü gibi, *E.faecalis* için düşük ve yüksek ışık yoğunluklarının giderim üzerindeki etkisi daha belirgindir. 200 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda, 15. ve 45. dk.'larda, 0,11-log ve 1,11-log olan giderimler, 500 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda, sırasıyla, 1,76-log ve 3,64-log değerlerine ulaşmıştır. 200 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda 45 dk.'da elde edilen logaritmik giderim değerine (1,11-log), 500 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda yaklaşık 11 dk.'da ulaşıldığı görülmektedir. Işık yoğunluğunun artırılmasıyla, aynı logaritmik giderime ulaşmak için gereken süre, %76 oranında kısalmıştır.

Işık yoğunluğu, dezenfeksiyon prosesleri için kritik bir faktördür (Malato ve diğ., 2009). Işığa dayalı dezenfeksiyon proseslerinde, uzun sürelerde, düşük UV yoğunluğu uygulamaktansa, kısa sürelerde, yüksek UV yoğunluğu uygulanmasının daha etkili olduğu bildirilmiştir (Rincon ve Pulgarin, 2003). Yukarıda anlatılan bulgularda, literatür ile uyumludur. 200 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğu ile elde edilen maksimum giderime, 500 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğu ile çok daha kısa sürelerde ulaşılmıştır. Rincon ve

Pulgarin (2003) yaptıkları çalışmada, ışık yoğunluğunun  $400 \text{ W/m}^2$ 'den  $1000 \text{ W/m}^2$ 'ye çıkarılmasıyla *E.coli* inaktivasyonunun arttığını ortaya koymuşlardır. Yüksek ışık yoğunluklarında, bakterilere olan yüksek foton akışı ile, bakterilerin kendilerini savunma ve onarım mekanizmaları, hücreyi korumada yetersiz kalmakta ve inaktivasyon artmaktadır (Rincon ve Pulgarin, 2003).

Sadece solar ışık prosesine ait bu sonuçlara dayanarak, solar  $\text{TiO}_2$  fotokatalizi çalışmalarının, daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiği  $500 \text{ W/m}^2$  ışık yoğunluğunda gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



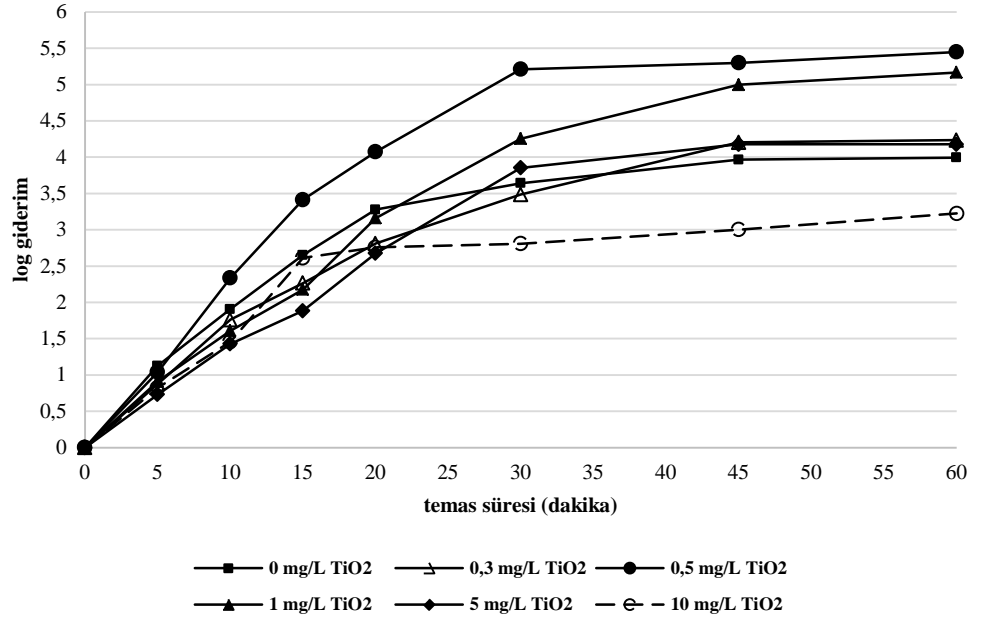
Şekil 1:  $200 \text{ W/m}^2$  ve  $500 \text{ W/m}^2$  ışık yoğunlukları için *E.coli* ve *E.faecalis* giderimlerinin karşılaştırılması (0 mg/L  $\text{TiO}_2$ ).

#### 4.2. Farklı $\text{TiO}_2$ konsantrasyonlarının mikroorganizma giderimine etkisi

$500 \text{ W/m}^2$  ışık yoğunluğunda, farklı  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonları ile (0 mg/L, 0,3 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L) 60 dk. sonunda elde edilen *E.coli* giderimleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde, en yüksek giderim verimine 0,5 mg/L  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonu ile ulaşıldığı görülmektedir. Bu  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonu radikal oluşturarak, bakteri inaktivasyonunun gerçekleşmesinde etkili olmuştur. 0,5 mg/L  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonu ile 30 dk.'da 5,21-log ve 60 dk.'da 5,45-log giderim elde edilmiştir.

Uygulanan en yüksek konsantrasyon olan 10 mg/L  $\text{TiO}_2$  ile etkili bir giderim sağlanamamış olup, elde edilen giderimler, sadece solar ışık prosesi ile elde edilen giderimlerden de daha azdır. Sadece solar ışık prosesi ile 30. ve 60. dk.'larda 3,64-log ve 3,99-log giderim elde edilirken, 10 mg/L  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonunun uygulandığı fotokataliz prosesi ile 30. ve 60. dk.'larda, sırasıyla, 2,81-log ve 3,23-log giderimler elde edilmiştir. Bu durumun,  $\text{TiO}_2$ 'nin oluşturduğu bulanıklıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Güneş ışığına dayalı proseslerde, ışığın su içine geçişi önem taşımaktadır. Bulanıklık ışık geçişini engeller (Tchobanoglous ve diğ., 2004). Partiküller saçılma etkisi ile solar penetrasyonun azalmasına sebep olur. Ayrıca, partiküllere saklanan mikroorganizmalar ışıktan daha fazla korundukları için, bulanık sularda yeniden çoğalma artabilir, hızlanabilir. Bulanıklık arttıkça, inaktivasyon hızı azalır (Rincon ve Pulgarin, 2003).

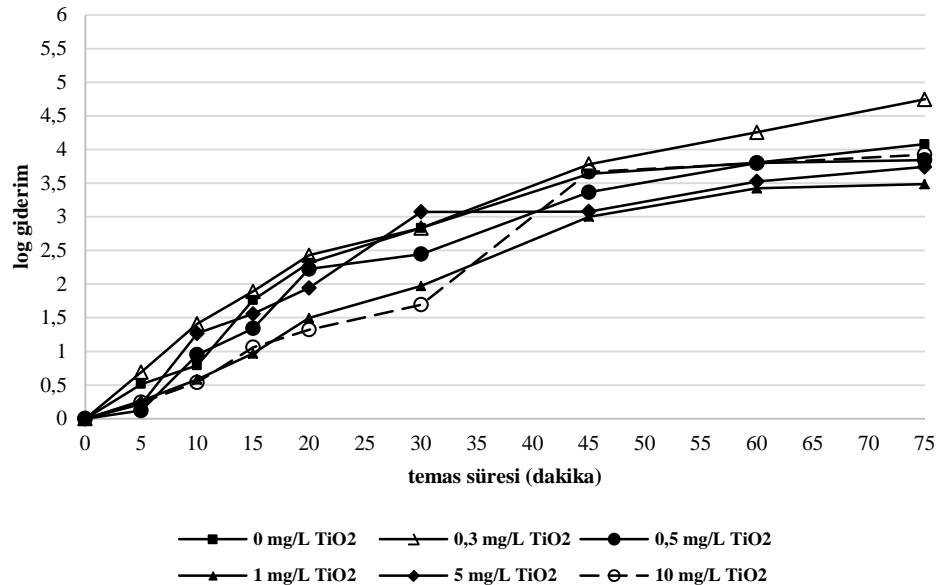
Kullanılan diğer  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonları ile (0,3 mg/L, 1 mg/L ve 5 mg/L), özellikle deneylerin ilk 30 dk.'sında, sadece solar ışık prosesine yakın giderimler elde edildiği Şekil 2'de görülmektedir. 1 mg/L  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonu ile 60 dk.'da 5,17-log giderime ulaşılmıştır. 0,3 mg/L ve 5 mg/L  $\text{TiO}_2$  ile 60 dk.'da ulaşılan giderimler, sadece solar ışık prosesi ile hemen hemen aynıdır. 5 mg/L  $\text{TiO}_2$  oluşturduğu bulanıklık sebebi ile ve 0,3 mg/L  $\text{TiO}_2$ 'de radikal oluşturmada yetersiz kalmış olabileceği için, sadece ışık prosesine göre, giderimde bir artış gözlenmemiş olabilir. Atıksu içinde bulunan inorganik ve organik bileşikler,  $\text{TiO}_2$  ve mikroorganizma yüzeylerini modifiye edebilir ve bunun sonucunda radikal oluşumu için katalitik aktif alanların kullanımı azalabilir ve sonuçta, verim azalabilir (Marugán ve diğ., 2008). Ayrıca, hücre tahribatı sonrası ortama salınan organik bileşikler, UV fotonların emilmesi için, katalist ile rekabet edebilir ve proses verimliliğini düşürebilir (Backhaus ve diğ., 2010).



Şekil 2: Farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile elde edilen *E.coli* giderimleri

500 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda, farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları (0 mg/L, 0,3 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L) ile 75 dk. sonunda elde edilen *E.faecalis* giderimleri ise Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3'e göre, en yüksek giderim 0,3 mg/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu ile elde edilmiştir. 0,3 mg/L TiO<sub>2</sub> ile elde edilen giderimler, sadece solar ışık prosesi ile elde edilen giderimlerle karşılaştırıldığında, 45. dk.'dan sonra fotokataliz prosesinin etkisinin daha belirgin şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Sadece solar ışık prosesi ile, 60. ve 75. dk.'larda 3,81-log ve 4,08-log giderim elde edilirken, ortama 0,3 mg/L TiO<sub>2</sub> ilavesiyle, aynı temas süreleri için giderimler, 4,26-log ve 4,75 log'a ulaşmıştır.

Şekil 3 incelendiğinde, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile elde edilen giderimlerin, 75. dk.'da, sırasıyla, 3,84-log, 3,48-log, 3,74-log, 3,92-log değerlerini aldığı görülmektedir. Bu değerler, 75. dk.'da, sadece solar ışık prosesi ile elde edilen giderimden de (4,08-log) azdır. Bulanıklık sebebi ile ışık geçişinin azalması, az radikal oluşumu gibi faktörlerin yanında, Gram (+) olan *E.faecalis* bakterisinin yapısal özellikleri sebebi ile de bu sonuçların elde edildiği düşünülmektedir. Dezenfeksiyona olan direnç aynı mikroorganizma türünün farklı stremlerine göre değişiklik göstermektedir (Teksoy ve diğ., 2011). Her mikroorganizmanın solar dezenfeksiyona karşı hassasiyeti de farklıdır (Malato ve diğ., 2009).



Şekil 3: Farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile elde edilen *E.faecalis* giderimleri

#### 4.3. *E.coli* ve *E.faecalis* türlerine ait giderimlerin karşılaştırılması

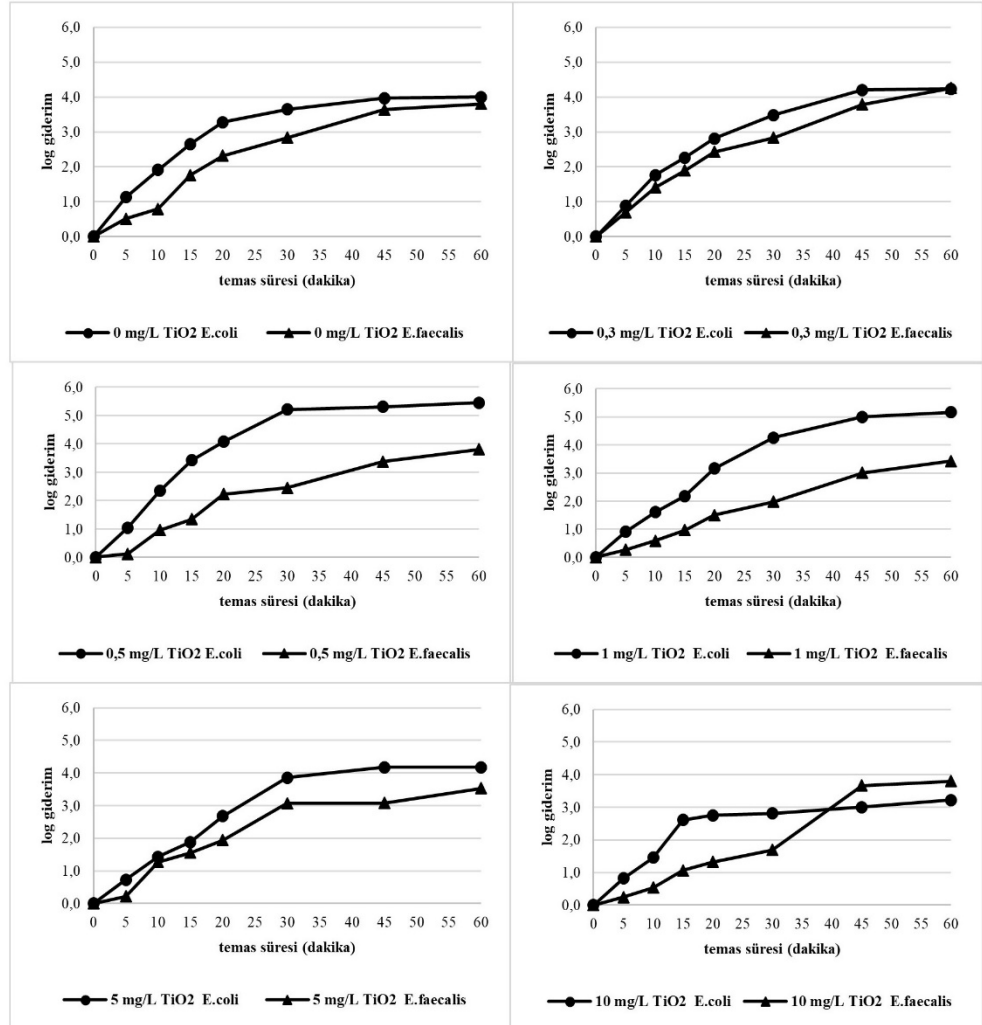
500 W/m<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda, farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile 60 dk. sonunda elde edilen *E.coli* ve *E.faecalis* türlerine ait giderimlerin karşılaştırma grafikleri Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4 genel olarak değerlendirildiğinde, *E.coli*'ye ait giderimlerin, *E.faecalis*'e ait giderimlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu fark en belirgin şekilde, 0,5 ve 1 mg/L konsantrasyonları için gözlenmiştir. 0,5

mg/L için 60 dk.'da *E.coli* için elde edilen giderim, 5,45-log iken, *E.faecalis* için elde edilen giderim 3,80-log olarak belirlenmiştir. 1 mg/L için 60 dk.'da *E.coli* için elde edilen giderim, 5,17-log iken, *E.faecalis* için elde edilen giderim 3,42-log olarak belirlenmiştir.

*E.coli*'ye ait giderimlerin, *E.faecalis*'e ait giderimlerden daha yüksek olması, mikroorganizmaların, hücre duvarı yapısındaki farklılıklar ile ilişkili olabilir.

Prokaryotik mikroorganizmalar, hücre duvarı yapılarına göre iki gruba ayrılırlar: Gram (+) mikroorganizmalar, N-asetil-glukosamin ve N-asetilmuraminik asit ve peptidoglikan veya murein adı verilen amino asitlerin tekrar eden yapılarını içeren çok katmanlı kalın bir hücre duvarına sahiptirler. Gram (-) mikroorganizmaların hücre duvarları daha ince fakat daha karmaşıktır. İnce bir peptidoglikan tabakasından ve fosfat lipidlerine ilaveten polisakaritler ve proteinler içeren ek bir dış membrandan oluşurlar (Madigan ve diğ., 2003).

Solar TiO<sub>2</sub> fotokatalizi, *E.coli* ve *E.faecalis* bakterilerini, hücre duvarı yapılarına bağlı olarak şu yollarla etkilemiş olabilir: Fotokatalitik dezenfeksiyonda, oluşan reaktif oksijen türlerine karşı, hücre duvarı, genellikle, saldırı başlangıç noktasıdır (Maness ve diğ., 1999; Madigan ve diğ., 2003). *E.faecalis*'in kalın hücre duvarı, hidroksil radikallerine karşı koruyucu tabaka görevi görebilir (Ortega-Gómez ve diğ., 2013). *E.faecalis*'in kalın peptidoglikan tabakası, atıksu içindeki organik maddelere karşı, *E.coli* dış zarından daha yüksek bir afinite gösterebilir. Bakteri dış yüzeyine tutunan organik maddelerle, hücre, reaktif oksijen türlerinin saldırılarına karşı korunur. Başka bir olası açıklama, *E.faecalis*'in kendisini zararlı çevresel koşullardan korumak için kapsül oluşturabileceği ve dezenfeksiyona karşı gösterdiği yüksek dirençten, bu kapsülün sorumlu olduğudur (Backhaus ve diğ., 2010).



Şekil 4: Farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları için *E.coli* ve *E.faecalis* türlerine ait giderimlerin karşılaştırılması

## 5. Sonuç ve Öneriler

Yapılan bu çalışma ile solar TiO<sub>2</sub> fotokatalizi prosesinin evsel atıksulardan *E.coli* ve *E.faecalis* giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Solar ışık ve TiO<sub>2</sub> arasındaki sinerjistik etkinin, *E.coli* ve *E.faecalis* giderimi sağladığı görülmüştür. Yüksek TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları, bulanıklığı arttırdığı için, düşük TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile daha fazla giderim elde edildiği görülmüştür. Tüm TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında, *E.coli*'ye ait giderimler, *E.faecalis*'e ait giderimlerden daha fazladır ve bu farkın hücre duvarları arasındaki farklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, solar TiO<sub>2</sub> fotokatalizi, yan ürün oluşumunu ortadan kaldıran, yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneşin kullanımına imkan veren, ucuz bir proses olup, klasik dezenfeksiyon yöntemlerine, iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, mikroorganizma türü, atıksu özellikleri, ışık yoğunluğu, katalizör konsantrasyonu gibi faktörler mutlaka gözönüne alınmalıdır.

### 6. Teşekkür

Bu çalışma, Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından KUAP(M)-2012/51 no'lu proje ile desteklenmiştir. Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 fotokatalizörünün temin edilmesinde yardımlarından dolayı Evonik Industries şirketine teşekkür ederiz.

### 7. Kaynaklar

- Alrousan, D.M.A., M.I. Polo-Lopez, P.S.M. Dunlop, P. Fernandez-Ibanez, and J.A. Byrne (2012), Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors, *Appl. Catal., B*, 128, 126-134, doi:10.1016/j.apcatb.2012.07.038.
- Backhaus, K., J. Marugan, R.V. Grieken and C. Sordo (2010), Photocatalytic inactivation of *E. faecalis* in secondary wastewater plant effluents, *Water Sci Technol*, 61(9), 2355-2361, doi: 10.2166/wst.2010.056.
- Benabbou, A.K., Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune and C. Guillard (2007), Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation, *Appl. Catal., B*, 76, 257-263, doi:10.1016/j.apcatb.2007.05.026 .
- Clescerl, L.S., A.E. Greenberg and A.D. Eaton (1998), Standard methods for the examination of water and wastewater, 20.Baskı, APHA, AWWA & WEF, Washington.
- Dejung, S., I. Fuentes, G. Almanza, R. Jarro, R. L. Navarro, G. Arias, E. Urquieta, A. Torrico, W. Fenandez, M. Iriarte, C. Birrer, W.A. Stahel and M. Wegelin (2007), Effect of solar water disinfection (SODIS) on model microorganisms under improved and field SODIS conditions, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA*, 56(4), 245-256, doi:10.2166/aqua.2007.058.
- Foster, H.A., I.B. Ditta, S. Varghese and A. Steele (2011), Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 90(6), 1847-1868, doi: 10.1007/s00253-011-3213-7.
- Gamage, J. and Z. Zhang, Z. (2010), Applications of photocatalytic disinfection, *Int. J. Photoenergy*, 2010, Article ID 764870, 11 pages, doi: 10.1155/2010/764870 .
- Giannakis, S., E. Darakas, A. Escalas-Cañellas and C. Pulgarin (2015), Environmental considerations on solar disinfection of wastewater and the subsequent bacterial (re)growth, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 14, 618-625, doi: 10.1039/c4pp00266k.
- Hassen, A., M. Mahrouk, H. Ouzari, M. Cherif, A. Boudabous and J.J. Damelincourt (2000), UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device, *Bioresour. Technol.*, 74, 141-151, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00179-0.
- Herrera Melián, J.A., J.M. Doña Rodríguez, A. Viera Suárez, E. Tello Rendón, C. Valdés do Campo, J. Arana and J. Pérez Peña (2000), The photocatalytic disinfection of urban wastewaters, *Chemosphere*, 41(3), 23-327, doi: 10.1016/S0045-6535(99)00502-0.
- Lydakis-Simantiris, N., D. Riga, E. Katsivela, D. Mantzavinos and N.P. Xekoukoulotakis (2010), Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Desalination*, 250, 351-355, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.055.
- Madigan, M.T., J.M. Martinko and J. Parker (2003), Brock biology of microorganisms, 10.Baskı, Prentice-Hall, Upper Saddle River.
- Malato, S., P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today*, 147, 1-59, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- Maness, P.C., S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum and W.A. Jacoby (1999), Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(9), 4094-4098.
- Marugán, J., R. van Grieken, C. Sordo and C. Cruz (2008), Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions, *Appl. Catal., B*, 82, 27-36, doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.002.
- Matsunaga, T., R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake (1985), Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol Lett*, 29, 211-214.

- Ortega-Gómez, E., B.E. García, M.M.B. Martín, P. Fernández-Ibáñez and J.A.S. Pérez (2013), Inactivation of *Enterococcus faecalis* in simulated wastewater treatment plant effluent by solar photo-fenton at initial neutral pH, *Catal. Today*, 209, 195-200, doi:10.1016/j.cattod.2013.03.001.
- Rincon, A.G. and C. Pulgarin (2003), Photocatalytical inactivation of *E.coli*:effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration, *Appl. Catal., B*, 44, 263-284, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00076-6.
- Rincon, A.G. and C. Pulgarin (2004), Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E.coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>. Implications in solar water disinfection, *Appl. Catal., B*, 51, 283-302, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.03.007.
- Rodríguez-Chueca, J., M.I. Polo-López, R. Mosteo, M.P. Ormad and P. Fernández-Ibáñez (2014), Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-fenton, *Appl. Catal., B*, 150-151, 619-629, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.027.
- Singer, C.P. (1999), Formation and control of disinfection by-products in drinking water, AWWA, USA.
- Tchobanoglous, G., F.L. Burton and H.D. Stensel (2004), Wastewater engineering:treatment and reuse, 4.Baskı, Mc Graw-Hill, Singapore.
- Teksoy, A., U. Alkan, S.Ç. Eleren, B.Ş. Topaç, F.O.T. Şağban and H.S. Başkaya (2011), Comparison of indicator bacteria inactivation by the ultraviolet and the ultraviolet/hydrogen peroxide disinfection processes in humic waters, *J. Water Health*, 9(4), 659-669, doi:10.2166/wh.2011.205.
- URL1, OECD, France (2001), Guidelines for Testing of Chemicals, Simulation Test-Aerobic Sewage Treatment, 303A, <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9730301e.pdf?expires=1519250178&id=id&accname=guest&checksum=75071F71486868F4154E27D56295782>.