



**MANYETİT MİNERALİ KULLANILARAK
FENTON PROSESİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
FARMASOTİK MADDELERİN GİDERİMİ**

Melike KARACA

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Prof. Dr. Semra KARACA
2017**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MANYETİT MİNERALİ KULLANILARAK FENTON
PROSESİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN FARMASOTİK
MADDELERİN GİDERİMİ**

Melike KARACA

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**MANYETİT MİNERALİ KULLANILARAK FENTON PROSESİYLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN FARMASOTİK MADDELERİN GİDERİMİ**

Prof.Dr.Semra KARACA danışmanlığında, **Melike KARACA** tarafından hazırlanan bu çalışma, **05/07/2017** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı -Fizikokimya Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza : 

İmza : 

İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **13.07/2017** tarih ve **28.../25.....** nolu kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:2016/169

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİT MİNERALİ KULLANILARAK FENTON PROSESİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN FARMASOTİK MADDELERİN GİDERİMİ

Melike KARACA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Semra KARACA

Bu çalışmada, yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülerek hazırlanan nano boyutlu manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak heterojen Fenton prosesiyle antibiyotik türü ilaç olan Siprofloksazinin (SİP) sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Mikro ve nano boyutlu manyetit örnekleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), Brunauer -Emmett-Teller (BET) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analitik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlardan, nano boyutta öğütme işlemi ile fiziksel özelliklerindeki iyileşmeye bağlı olarak manyetitin katalitik özelliklerinin, önemli ölçüde iyileştiği anlaşılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, yüksek enerjili değirmende 6 saatlik öğütülerek hazırlanan katalizörün daha iyi performans gösterdiği, bu katalizörle, deneylerle H_2O_2 12 mM, Fe_3O_4 1.75 g L⁻¹, SİP 10 mg L⁻¹, pH 3.0 olarak belirlenmiş optimum şartlarda, 25°C sıcaklıkta, 120 dakikalık reaksiyon sonrasında SİP'nin %88.92 oranında giderildiği bulunmuştur. Çözeltinin başlangıç pH'sı, H_2O_2 başlangıç konsantrasyonu, katalizör dozu ve SİP başlangıç konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkisi SİP giderim etkinliği üzerine etkisi incelenmiş, optimum şartlarda yapılan deneylerde reaksiyon ortamına ilave edilen organik ve inorganik inhibitörlerin SİP giderim etkinliğini önemli ölçüde azalttığı anlaşılmıştır. Optimum şartlarda çözünen demir konsantrasyonu ve inhibitör ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçlarından pH 3'te SİP gideriminin ağırlıklı olarak heterojen Fenton prosesi üzerinden gerçekleştiği proseste hidroksil radikallerinin ($\bullet OH$) önemli rol oynadığı ve prosesin adsorpsiyon ve oksidasyon olarak iki basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimi esnasında oluşan SİP bozunma ürünleri GC-MS spektrometresiyle tayin edilerek proses esnasında SİP bozunmasının gerçekleştiği doğrulanmıştır.

2017, 117 sayfa

Anahtar Kelimeler: Manyetit nanoparçacıkları; Heterojen Fenton prosesi; Siproflaksazin; İlaç; Atık su arıtımı

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL OF PHARMACEUTICAL SUBSTANCES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY FENTON PROCESS USING MAGNETITE MINERAL

Melike KARACA

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Physical Chemistry Division

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

In this study, the heterogeneous Fenton elimination of an antibiotic, Ciprofloxacin (CIP), in aqueous solution was examined on the nano-sized magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles supplied through high-energy planetary ball milling process acting as a catalyst. To characterize the magnetite samples after and before ball milling operation, the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis were applied. Findings show that because of the improvement of its physical properties as a result of milling, the catalytic properties of the magnetite were considerably improved. The findings also indicated that 6 h ball-milled magnetite demonstrated proper properties in elimination of SİP by 88.92% SİP removal following 120 min reaction at optimal conditions of H_2O_2 12 mM, Fe_3O_4 1.75 g L⁻¹, SİP 10 mg L⁻¹, pH 3.0 under 25°C temperature. Various operational parameters' effect like the initial pH of solution, H_2O_2 initial concentration, catalyst dosage and SİP initial concentration was investigated. Application of organic and inorganic scavengers considerably decreased the CIP removal efficiency. From the above fact and leached iron values at pH 3, it was concluded that CIP elimination occurred mainly through heterogeneous Fenton procedure. This process includes the adsorption and oxidation phases in which the hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) play significant roles. GC-MS analysis was used for recording of the generated intermediates of the CIP removal in the course of heterogeneous Fenton process.

2017, 117 pages

Keywords: Ball milling process; Magnetite nanoparticles; Heterogeneous Fenton process; Ciprofloxacin; Pharmaceuticals; Wastewater treatment

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma laboratuvar'ında yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan, bilgi ve tecrübelerini paylaşan, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana her türlü katkı sağlayan başta Dr. Aydın HASSANI olmak üzere tüm araştırma grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

GC-MS analizlerimi yapan Sayın Doç. Dr. Bilal YILMAZ'a, manyetit numunesini alıp öğütme işlemini yapan Sayın Yrd. Doç. Dr. Özkan AÇIŞLI'ya sonsuz teşekkür ederim. Tezimi inceleyerek savunma sınavını yapıp değerli katkılarda bulunan jüri üyeleri başta Sayın Prof.Dr. Ahmet GÜRSES olmak üzere, Sayın Prof.Dr. Songül DUMAN'a teşekkür ederim.

Çalışmamı destekleyen Atatürk Üniversitesi rektörlüğüne, bazı analizlerimi kendi imkânlarıyla gerçekleştiren Tebriz Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Alireza KHATAEE'ye sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında, maddi manevi her anlamda yanımda olan aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Melike KARACA

2017, Haziran

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İlaçlar ve Metabolitleri.....	3
1.2. Farmasötik Bileşiklerin Doğada Bulunuşu ve Son Durumları.....	4
1.3. Sulu Çevredeki İlaç Kirlenmeleri İçin Kontrol Ölçümleri.....	6
1.4. Organik ve Endüstriyel Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	7
1.4.1. Fiziksel yöntemler.....	8
1.4.1.a. Eleme.....	9
1.4.1.b. Yüzdürme (Flotasyon).....	9
1.4.1.c. Ters osmoz.....	9
1.4.1.d. Sedimentasyon.....	9
1.4.2. Kimyasal yöntemler.....	9
1.4.2.a. Adsorpsiyon.....	11
1.4.2.b. Pıhtılaştırma ve topaklaştırma (koagülasyon ve flokulasyon).....	11
1.4.2.c. Yumaklaştırma.....	11
1.4.2.d. Kimyasal çöktürme.....	12
1.4.2.e. Dezenfeksiyon.....	12
1.4.2.f. Membran filtrasyonu ile arıtma.....	12
1.4.2.g. Ozonlama.....	12
1.4.3. Biyolojik yöntemler.....	13
1.4.3.a. Anerobik (havalı) arıtma.....	13
1.4.3.b. Aerobik arıtma.....	13
1.4.3.c. Biyosorpsiyon.....	14
1.5. Antibiyotikler.....	14

1.6. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	14
1.6.1. Fotokimyasal olmayan metotlar	17
1.6.1.a. Ozonlama.....	17
1.6.1.b. Yaş peroksit ozonlama (O_3/H_2O_2).....	17
1.6.1.c. Katalitik ozonlama.....	18
1.6.1.d. Fenton prosesi (H_2O_2/Fe^{2+}).....	18
1.6.2. Fotokimyasal yöntemler	18
1.6.2.c. Fotokatalitik sistem.....	20
1.7. Fenton Tipi Reaksiyonların Mekanizması	21
1.7.1. Homojen Fenton Reaksiyonları.....	21
1.7.2. Heterojen Fenton Reaksiyonları.....	25
1.8. Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler	27
1.8.1. pH Etkisi.....	27
1.8.2. Fe^{2+} İyon konsantrasyonunun etkisi	28
1.8.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	28
1.8.4. Kirleticinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	29
1.8.5. Çalışma sıcaklığının etkisi.....	29
1.9. Koagülasyon ve Flokülasyon	29
1.10. Manyetit.....	30
1.10.1. Manyetit nanopartikülleri	30
1.11. Manyetit Nanoparçacıklarını Sentezleme Yöntemleri	31
1.11.1. Mekanik öğütme (yüksek enerjili bilye öğütümü)	31
1.11.2 Termal parçalama yöntemi	33
1.11.3. Mikroemülsiyon yöntemi	34
1.11.4. Ortak çöktürme yöntemi.....	35
2. KAYNAK ÖZETLERİ	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	50
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....	50
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri.....	51
3.3. Siproflaksazinin (SİP) Özellikleri	53
3.4. Manyetit Katalizörünün Hazırlanması	53
3.6. Deneysel Kısım	54

3.6.1. SİP ilaç etken maddesinin kalibrasyonu.....	54
3.6.2. Fenton deneylerinin yapılışı	55
3.5. Nano boyutlu Manyetit Katalizörü İçin Yükün Sıfır Noktası (pH _{pzc})nın Belirlenmesi	58
3.7. GC-MS Analizinin Yapılması	59
3.8. Analitik Yöntemler	59
3.8.1. Spektroskopik analiz	59
3.8.1.a. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	59
3.8.1.b. X-ışınları kırınımı (XRD).....	64
3.8.1.c. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi	69
3.8.2. Morfolojik analiz.....	70
3.8.2.a. Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopi (SEM-EDX)	70
3.8.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	71
3.8.3. Yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin tayini (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET)	73
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	74
4.1. Katalizör Karakterizasyonu	74
4.1.1. XRD analizi	74
4.1.2. FT-IR analizi	77
4.1.3. Morfolojik analiz.....	78
4.1.4. Yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi	81
4.1.4.a. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	81
4.2. Heterojen Fenton Prosesiyle Sulu Çözeltilerden SİP Giderim Deneyleri.....	83
4.2.1. Farklı oksidasyon prosesleriyle SİP gideriminin karşılaştırması	83
4.2.2. Başlangıç pH'ının SİP giderimi üzerine etkisi	89
4.2.3. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	91
4.2.4. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi	93
4.2.5. Katalizör konsantrasyonunun etkisi	94
4.2.6. İnorganik ve organik inhibitörlerin varlığında SİP giderim etkinliğinin değişimi	96

4.2.7. Nano boyutlu manyetit katalizörünün heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde tekrar kullanılabilirliği	102
4.2.8. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimi esnasında oluşan ara ürünler	104
5. SONUÇ	107
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	118



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

μm	Mikrometre
A	Absorbans
C	Konsantrasyon
C_0	Başlangıç Konsantrasyonu
cm	Santimetre
d	Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
k	Debye Scherrer sabiti (0,89)
m	Kütle(g)
mL	Mililitre
N_2	Azot
nm	Nanometre
P	Basınç
q	Yük
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SİP	Siprofloksazin
T	Sıcaklık
t	Zaman
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu
UV-Vis	UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi
V	Hacim
XRD	X ışını kırınımı
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İlaç kalıntılarının çevreye yayılma profili	3
Şekil 1.2. Manyetitin kimyasal yapısı.....	31
Şekil 1.3. Mikroemülsiyon yöntemiyle manyetit nanopartiküllerinin sentezi.....	34
Şekil 2.1. Fotokatalitik ozonlama sürecinde SİP'in bozunması için olası mekanizma ...	39
Şekil 2.2. Avrupa nehirleri boyunca Siprofloksazin (SİP), sülfametoksazol (SUF), trimetoprim (TRI) ve eritromisin (ERY)	43
Şekil 2.3. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun değişimiyle COD giderimi (Fe ²⁺ = 0,033 M)	46
Şekil 2.4. Değişken FeSO ₄ dozajı ile giderim (H ₂ O ₂ = 2,5 M).....	46
Şekil 2.5. Standart koşullarda SİP ozonlaması	47
Şekil 2.6. (A) Siprofloksazin ve 2.5. (b) desetlenen Siprofloksazinin MS parçalanma reaksiyonu.....	48
Şekil 2.7. Siprofloksazinin kimyasal yapısı.....	49
Şekil 3.1. Öğütme işleminde kullanılan değirmen cihazı	54
Şekil 3.2. SİP ilaç etken maddesinin kalibrasyon grafiği	55
Şekil 3.3. Heterojen Fenton deneylerinin yapıldığı düzenek.....	56
Şekil 3.4. Deneylerde kullanılan nano boyutlu manyetit katalizörü için yükün sıfır noktası (pH _{SYN}).....	58
Şekil 3.5. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu	63
Şekil 3.6. FTIR spektrumunun şematik gösterimi	64
Şekil 3.7. Bir X-ışını tüpünün şeması	66
Şekil 3.8.a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi. b. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi	67
Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi	71
Şekil 3.10. Geçirimli elektron mikroskopunun şematik gösterimi	72
Şekil 4.1. (a) Mikro boyutlu (b) Nano boyutlu manyetit XRD difraktogramı.....	75
Şekil 4.2. (a) Mikro boyutlu (b) nano boyutlu manyetit örneklerinin FTIR spektrumu .	78

Şekil 4.3. Farklı büyütme oranlarıyla mikro boyutlu manyetit (a-c) ve nano boyutlu manyetit (d-f) için SEM görüntüleri, (g) mikro boyutlu manyetitin EDX spektrumu, (h) nano boyutlu manyetitin EDX spektrumu	80
Şekil 4.4. Nano boyutlu manyetit örneği için elde edilen HR-TEM görüntüleri.....	81
Şekil 4.5. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örnekleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	82
Şekil 4.6. Sulu çözeltilerden farklı proseslerle SİP giderim etkinliğinin karşılaştırması (a)120 dakika için (b)değişen reaksiyon süreleri için.	86
Şekil 4.7. Mikro boyutlu ve farklı sürelerde yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülmüş manyetit örneklerinin heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde katalitik performansının karşılaştırması. (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için.	88
Şekil 4.8. Heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde çözelti başlangıç pH'nın etkisi.	90
Şekil 4.9. Çözelti başlangıç pH'ına bağlı olarak çözünen demir konsantrasyonu.....	90
Şekil 4.10. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderim etkinliğine H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi (a) 120 dakikalık süre (b) farklı reaksiyon süreleri için.....	92
Şekil 4.11 Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi (a) 120 dakika (b) farklı reaksiyon süreleri için.....	93
Şekil 4.12. Heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminin katalizör miktarıyla değişimi (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için.	95
Şekil 4.13. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderim etkinliğine reaksiyon ortamına ilave edilen organik inhibitörlerin etkisi (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için.	97
Şekil 4.14. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderim etkinliğine organik inhibitör ilavesinin etkisi. (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için.....	99
Şekil 4.15. Nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminin şematik mekanizması.....	101

Şekil 4.16. (a) Nano boyutlu manyetit katalizörünün işlem görmüş çözeltiden mıknatısla manyetik olarak ayrılması ve (b) katalizörün heterojen Fenton prosesinde dört ardışık deneysel çalışmada tekrar kullanılabilirliği 103



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Organik ve endüstriyel atık su arıtım yöntemleri	8
Çizelge 1.2. Kimyasal arıtma teknolojileri	10
Çizelge 1.3. Bazı genel yükseltgenlerin standart indirgeme potansiyeli	15
Çizelge 1.4. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırması	16
Çizelge 2.1. SİP bozunumu için kullanılan proseslerle bozunma verimi (%DE), (adsorpsiyon hariç) görünen yalancı birinci mertebeden hız sabitler ve korelasyon katsayıları	39
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri	50
Çizelge 3.2. Kullanılan makine-teçhizat ve diğer cam malzemeler	52
Çizelge 3.3. SİP antibiyotiğinin karakteristik özellikleri	53
Çizelge 3.4. Deneylerde kullanılan parametreler ve karşılık gelen değerleri	57
Çizelge 4.1. Mikro boyutlu manyetitin karakteristik XRD sonuçları	75
Çizelge 4.2. Nano boyutlu manyetitin karakteristik XRD sonuçları	76
Çizelge 4.3. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin hücre parametreleri ve kristal boyutları	77
Çizelge 4.4. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin gözeneklilik özellikleri	82
Çizelge 4.5. 120 dakika sonra çözelti fazında çözülmüş demir konsantrasyonu	91
Çizelge 4.6. 15 dakikalık heterojen Fenton prosesi sonucunda SİP'in GC-Mass analiz yöntemiyle tanımlanmış bazı ara ürünleri	104

1. GİRİŞ

Artan sanayileşmeye bağlı olarak ortaya çıkan yeni buluş ve gelişmelerle modern döneme geçen insanlık tarihinin yaşam şartları da büyük ölçüde değişmiştir. Modern hayat şartlarıyla şehirlerdeki nüfusun artması, başta barınma olmak üzere hijyen, eğitim, alt yapı gibi ihtiyaçların ortaya çıkmasına neden olmuş ve insanlığı bu sorunlara çözüm arama yolunda çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Tıptaki ilerlemeler, insan ömrünün uzamasına ve dünya nüfusunun artmasına yol açmıştır.

Teknolojideki bu gelişmelerin getirdiği imkânlar hem bireysel hem de toplumsal olarak yaşam şartlarını iyileştirmekle birlikte, pek çok problemi beraberinde getirmektedir. Nüfusun geometrik büyümesi, modern sanayileşme, uygarlık, evsel ve tarımsal faaliyetler ve diğer jeolojik, çevresel ve küresel değişimler ekosistemin kirlenmesine yol açmaktadır. Canlı varlıkların yaşamsal aktivitelerini olumsuz şekilde etkileyen, bunun dışında binalarda ve diğer cansız varlıklarda yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması sonucu meydana gelen çevre kirliliği, bilim adamlarını konu üzerinde yoğun şekilde araştırma yapmaya yönlendirmiştir.

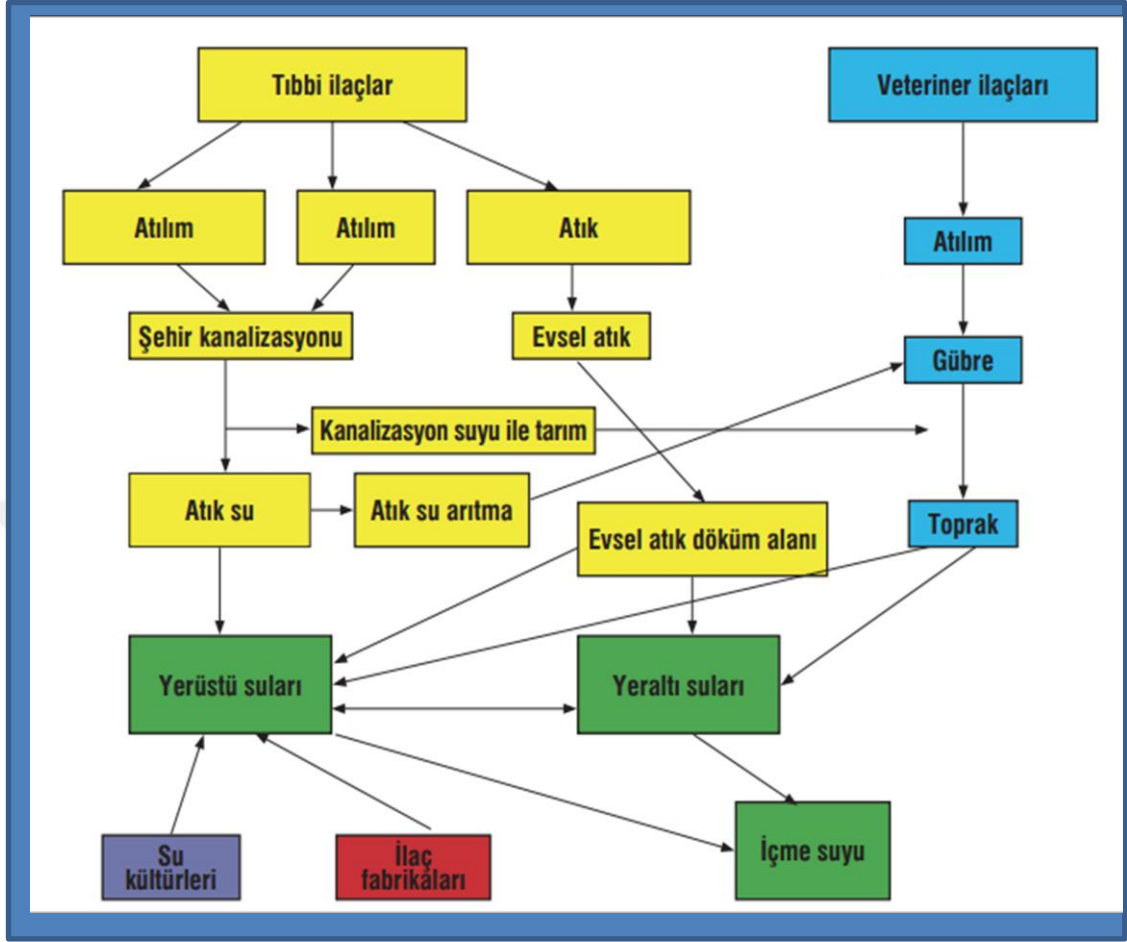
Bu alandaki önemli gelişmelerden birçoğu da ilaç sektöründe yaşanmıştır. İlaç sektörü, geçtiğimiz son 40 yılda hızla gelişme gösteren bir endüstri kolu olmuştur. Fakat ilaçların üretildiği ve tüketildiği alanlarda ortaya çıkan ilaç kaynaklı atıklar, özellikle gelişen ülkelerde, atık yönetiminde hak ettiği önem tam anlamıyla sağlanamamıştır. İlaçlar, kolay tüketilmeleri ve uzun süre bozulmadan saklanabilmeleri amacı ile mümkün olduğu kadar dayanıklı ve sıvı halde hareketlilikleri yüksek olacak şekilde hazırlanır. Bu süreç boyunca ilaçlarda kullanılan yöntemler, ilaç içindeki aktif maddeler ve biyotransformasyon ürünleri, ekosistemde artarak çeşitli etkilere neden olabilirler. Yapılan çeşitli araştırmalarda ekosistemde ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, betablockerler, kolesterol ilaçları, sitostatik ilaçlar, sentetik steroidler v.b ilaçlar tespit edilmiştir (Duong *et al.* 2008; Ruhoy and Daughton 2008; Hassani, 2016)

İlaçların, üretim aşamasında kullanılan veya sentezlerde yan ürün olarak tespit edilen kimyasalların atık olarak çevreye bırakıldığında ortaya çıkabilecek olası zararlı etkilerinin göz önünde bulundurulması, bu maddelerin yer üstü ve yer altı su kaynaklarına geçen miktarlarının tespit edilmesi yakın gelecekte ciddi sorunların oluşması bakımından üzerinde durulması gereken önemli bir konudur (de Pedro *et al.* 2007; Hassani 2016).

Kullanılmayan ya da raf ömrü dolmuş ilaçlar çöp kutusuna ya da tuvaletlere dökülerek (Seehusen and Edwards 2006); topikal kullanılan ilaçlar banyo yapılırken yıkama suyuna karışarak; oral alınmış ilaçların önemli bir kısmı ise, bağırsaklardan emilime uğramadan; emilen ilaçların kendileri veya metabolitleri de idrar ya da feçes ile kanalizasyon suyuna karışarak ekosistem açısından tehlikeli bir bulaşan meydana getirir.

Kullanılan ilaçların ekosisteme ulaşması çeşitli yollarla gerçekleşir. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu döngüde ilaçlardaki bu aktif maddeler, yeterli arıtım gerçekleşmediği takdirde içme sularımıza kadar ulaşır. Böylece ciddi bir tehlike ortaya çıkmış olur.

Bu ciddi problemin çözümü için bilim insanları ozon/hidrojen peroksitle kimyasal oksidasyon ve ozon (Zwiener and Frimmel 2000; Ternes, Meisenheimer *et al.* 2002), ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi membran filtrasyonu (Ernst *et al.* 2001; Feldmann *et al.* 2002; Nghiem *et al.* 2004; Schäfer *et al.* 2005), ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi farklı özelliklerde ileri arıtım teknolojileri üzerinde araştırma yapmışlardır (Ernst *et al.* 2001; Feldmann *et al.* 2002). Bu yöntemlerden aktif karbon adsorpsiyonu yüksek enerji ve fazla materyal gerektirir (Lienert *et al.* 2004). Aynı zamanda doğal organik maddeler gibi daha az miktarlarda kirlenmiş yüzey suları arıtımı için tercih edilebilir. Aktif karbon adsorpsiyonu polar yapıdaki organik bileşiklerin arıtımında yeterli enerjiye sahip değildir (Westerhoff *et al.* 2003; Hassani 2016).



Şekil 1.1. İlaç kalıntılarının çevreye yayılma profili (Saygı 2012)

1.1. İlaçlar ve Metabolitleri

Tıbbi özelliklere sahip olan farmosötik bileşikler veya medikal ilaçlar da kimyasal maddelerin önemli bir grubudur (Lipinski *et al.* 1997; Hassani, 2016). Sudaki çözünürlüğü orta düzeyde olan bu kimyasallar, lipofilik kadar biyoelverişli ve biyolojik olarak aktiftirler. İlaçlar farklı yollarla vücuda alınırlar. Evlerde, hastaneler ya da klinik merkezleri gibi sağlık merkezlerinde ya lokal olarak (ör. soluma veya deri uygulaması) ya dahili olarak (ör. ağız yoluyla), ya da deri üzerinden (ör: enjeksiyon veya infüzyon) uygulanmak üzere alınırlar. Vücuda alınımının ardından ilaç molekülleri adsorplanır, dağıtılır, metabolize edilir ve en son olarak ta vücuttan dışarı atılır. Modern ilaçların çoğu önce karaciğer ve böbrekte metabolize olup sonra istenilen farmakolojik etkiyi oluşturacak biçimde dizayn edilmişlerdir.

Metabolizmalar fazla miktardaki ilaç moleküllerinin zehir etkisini enzimatik biyotransformasyonlar yardımıyla giderdiği gibi diğer ksantobiyotiklerin zehrini de giderir ve onları daha polar ve daha hidrofilik hale çevirir (Silverman 2012; Hassani 2016).

1.2. Farmasötik Bileşiklerin Doğada Bulunuşu ve Son Durumları

Doğadaki ilaç bileşikleri son zamanlara kadar fazla dikkat çekmemiştir. Bu durum her ne kadarda atık su arıtım tesislerinin atıklarında bu bileşiklerin var olduğu rapor edilse de (Richardson and Bowron 1985; Hassani 2016) bu bileşiklerin doğada kolay bir şekilde biyolojik olarak bozulduğu ve çoğunun daha önce ifade edildiği gibi insanlarda belirli bir ölçüye kadar metabolize olabildiği ve dönüştürülebildiği düşünülmektedir (Kümmerer 2001; Dębska *et al.* 2004; Hassani 2016). Böylece, yapılan son çalışmaların önemli bir kısmında bu ilaçların su ortamındaki kalıcılığı tespit edilmiştir. Ayrıca birçok farmasötik bileşiğin atık su arıtım tesislerinin atıklarında görüldüğü gibi, Almanya (Ternes 1998; Hirsch *et al.* 1999; Putschew *et al.* 2000; Hassani 2016), Kanada (Hirsch *et al.* 1999; Miao *et al.* 2004; Hassani 2016), İtalya (Castiglioni *et al.* 2004), İspanya (Rodríguez *et al.* 2003; Hassani 2016), Hollanda (Belfroid *et al.* 1999; Hassani 2016), İsviçre (Soulet *et al.* 2002; Hassani 2016), Brezilya (Hirsch *et al.* 1999; Hassani 2016) ve Amerika Birleşik Devletlerinde (Drewes *et al.* 2001; Kolpin *et al.* 2002; Hassani 2016) yerüstü sularında da tespit edildiği rapor edilmektedir. Buralarda rapor edilen bileşikler antibiyotikler, antikonvülzan, ağrı kesicileri, sitostatik ilaçlar, hormonlar, lipid regülatörleri, β -bloker, X-ışını kontrast ortamı ve antihistaminikler ihtiva etmektedir. Bu sulardaki ilaç konsantrasyonları ngL^{-1} 'den mg L^{-1} 'ye kadar değişim göstermektedir.

Ayrıca, karbamazepin, sülfametoksazol, diklofenak ve amidotrizoik asit gibi polar yapılı farmasötik bileşik ve metabolitler yeraltı sularında 1mgL^{-1} 'ye varan konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Sacher *et al.* 2001; Cahill *et al.* 2004; Clara *et al.* 2004; Hassani 2016). Sucul ortamda ilaç bileşiklerinin oluşumu için birkaç muhtemel kaynak ve yol vardır (Şekil 1.1). Hayvan üreticiliğinde verimi artırmak, insan sağlığını korumak, hastalıkların teşhisi, tedavisi ve önlenmek için reçeteli ve reçetesiz olarak satılan ilaçlar

bilinçsizce tüketilmektedir. İlaçlar kısmen metabolize edildiğinden üre ve dışkı ile dışarı atılarak oradanda atık su toplama sistemine ulaşırlar (Heberer 2002; Jones *et al.* 2005; Hassani 2016). Genellikle kullanılmayan, fazlalık ya da günü geçmiş ilaçlar tuvalete veya çöp kutusuna atılır. Tuvalete dökülen ilaçlar kanalizasyon sistemine geçerek, arıtma tesislerindeki yararlı bakterileri yok edebilir (Ternes 1998; Drewes *et al.* 2001; Miao *et al.* 2002; Soulet *et al.* 2002; Jones *et al.* 2005; Hassani 2016).

Atık sulara karışan bezafibrat ve ibuprofen gibi ilaçlar kısmen biyolojik olarak parçalanabilirler. Fakat karbamazepin ve diazepam gibi bazı ilaçlar biyolojik olarak parçalanamazlar (Larsen *et al.* 2004; Hassani 2016). Atık su akıntıları genellikle yüzey sularına bırakılabilir veya yeraltındaki sulara karışabilir. Bileşiklerin bir kısmı böylece sucul çevreye aktarılmış olur. Genellikle, belediye suları taşıma yoluyla kullanım da dâhil olmak üzere farklı amaçlar için biyolojik olarak arıtılmış halde çeşitli geri kazanılmış suları elde etmek amacıyla ileri arıtım yöntemleri de kullanılır. Atık su arıtım prosesleri süresince kirleticilerin bazıları atık çamura karışabilir ve sorpsiyon oluşabilir (Larsen *et al.* 2004; Hassani 2016). Aerobik veya anaerobik olarak atık çamur sindirme işlemine tabi tutulabilir, daha sonra havalandırma ve kurutma yapılarak, depolanıp yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca bu çamurdan biyoyakıt olarak faydalanılabilir. Burada oluşan bileşikler yeraltı sularına sızabilir ya da toprak uygulamasının ardından yüzeydeki sularla ikinci bir temizleme işlemi sonucunda sucul çevrede yeniden ciddi bir kirliliğe neden olabilir. Bu nedenle, çamur yakılmadığı sürece atık su arıtım prosesleri boyunca ilaçların sorpsiyonu giderim prosesi olarak kabul edilemez (Larsen *et al.* 2004; Hassani 2016). Günümüzde kullanılan ilaç ve medikal ajanlara ilave olarak, farmasötik bileşiklerin önemli bir kısmı, özellikle antibiyotikler veterinerlikte, hayvancılıkta ve balık çiftliklerinde kullanılmaktadır (Halling-Sørensen *et al.* 1998; Hassani 2016). Şekil 1.1'den görüldüğü gibi, farmasötikler sucul çevreye doğrudan (balıklar için beslenme katkısı) veya hayvan gübreleriyle dolaylı olarak (büyümeyi destekleyici veya tedavi edici) girerek, belediye atık çamurlarında olduğu gibi yeraltı ve yer üstü sularında kirlenmeye neden olurlar.

1.3. Sulu Çevredeki İlaç Kirlenmeleri İçin Kontrol Ölçümleri

Şekil 1.1’de belirtildiği gibi farmasötiklerle kirlenmenin çevrede birçok yolu vardır. Bu, da kirlilik probleminin kontrol edilebilmesi için birçok yöntemin olabileceğini göstermektedir (Larsen *et al.* 2004; Jones *et al.* 2005; Hassani 2016). Burada asıl çözülmek istenen sorun; atık su ve katı atıklardaki riskli farmasötik bileşiklerin işleminden geçirilmesi ve primer kaynaklardaki yakın değerlerde olacak şekilde yüksek oranda uzaklaştırılmasıdır. Sucul çevre açısından, atık su arıtımı insanları ilaçlardan uzak tutmak için, çözümleyici ilk basamak olarak kabul edilir. Mevcut sistemler farmasötiklerin bir kısmını etkin bir şekilde uzaklaştıramamaktadır. Dolayısıyla bu problemi çözmek için bazı iyileştirme ve öğütmelar gereklidir (Jones *et al.* 2005; Hassani 2016). Örneğin, katının daha uzun süre alıkonması biyolojik arıtım proseslerinde yavaş büyüyen bakteri sayısının artmasını kolaylaştıracak ve zor uzaklaşabilen bileşiklerin bertaraf edilmesi için daha uygun hale gelmesine yardımcı olacaktır. Diğer bir yöntem ise İOP’lerinin uygulanmasıdır. Bu ileri teknolojiler, aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyon (ters osmoz ve nanofiltrasyon), ozonlama ve İOP’leri içermektedir (Petrović *et al.* 2003; Hassani 2016). Bu yöntemler etkili olmalarına rağmen, ileri teknolojilerin neredeyse tümü, özellikle aktif karbon adsorpsiyonu ve membran prosesleri, atık su arıtım proseslerine uygulanan enerji ve/veya materyal yoğunluğudurlar.

Bu yöntemlerden ilk olarak önce ozonlama veya İOP’lerinin uygulanması daha uygun olabilir. Çünkü kimyasal/fotokimyasal oksidasyon, zorlu ksenobiyotikleri çok daha biyolojik olarak parçalayabilir ve daha az zehirli hale getirir. Böylece devam eden proseste veya çevrede bozulmasını arttırır (Alvares *et al.* 2001; Hassani 2016). İnsanların tükettiği sudaki kirliliklere karşı savunmanın son sınırı, içme suyunda güvenli bir arıtım gerçekleştirmektir. Bu nedenle, çok az miktarda dahi ilaç atığı içerdiği düşünülen içme sularında dahi insanların hazır içme suyu tüketmeleri gereklidir. Özellikle bu alanlarda gereklidir: (1) ortamda bilinen su kaynakları azdır ve su kaynaklarını güvenli hale getirebilmek için atık suların geri kazanılması gereklidir; (2) Belediye kanalizasyon arıtma tesisleri zehirli ilaçların uzaklaştırılmasını etkin bir

şekilde sağlayamaz; (3) Kanalizasyon arıtma tesisleri, tarım alanları ve ilaç üretim/formülasyon tesisleri gibi büyük ölçekli kirliliğe sebep olabilecek yerlere çok yakın yer almaktadır.

Yukarda ifade edilen ileri arıtım teknolojileri tek veya kombine edilerek içme suyu arıtımına da uygulanabilir. Ayrıca, çevrenin ilaç kirliliği sorununu hafifletmek için kaynak ayrımı önemli bir yönetim stratejisidir. İlaçlardan bazıları genellikle sağlık merkezlerinde tüketilir, fakat evde tüketilmezler. Bu bileşikler; bağışıklık ilaçları, sitostatik ajanlar bazı antibiyotikleri ve kontrast maddeleri içerir. Diğer taraftan, bazı antibiyotikler, hormonlar ve diğer birçok reçeteli ve reçetesiz ilaçlar evlerde çok yaygın bir şekilde tüketilmektedir (Hassani 2016).

1.4. Organik ve Endüstriyel Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Su canlı yaşamı için çok önemli doğal kaynaktır. Bu doğal kaynakların arıtımı iyi olduğu surece yararlı olur. Evsel, endüstriyel ve tarımsal sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan kirlilikleri önlenmesi yerel gelişiminin devamını sağlamak için önemlidir. Son zamanlarda su kirliliğine karşı yapılan çalışmalarda iyi sonuçlar elde edilmektedir. Endüstriyel atıksuların çok iyi arıtılmaması su kaynaklarının kirlenmesine ve kalitesinin düşmesine sebep olmaktadır. Kıyıları, göller ve nehirler bu kirliliklerden direkt olarak etkilenmektedir. Dünyada nehir ve göller halen çok önemli tatlı su kaynakları olarak kullanılmaktadır. Arıtılmadan nehre gönderilen atıksular nehir ile kıyılara ya da göllere kadar taşınmaktadır. Aynı zamanda deniz suları, günümüzde su kaynağı olarak kullanılmaktadır (Jern 2006; Kıranşan 2015).

Su arıtma işleminde önce sular detaylı incelenmeli, endüstriyel atık su karakterizasyonu yapılmalı ve bu incelemelerin sonuçlarına göre ekonomik, uygun bir arıtma metodu seçilmelidir (Akın 2006; Kıranşan 2015).

Atık su arıtımı üç gruba ayırmak mümkündür. Bunlar: fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıttır (Konuk 2014). Organik ve endüstriyel atık su arıtım yöntemleri Çizelge 1.1’de Tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 1.1. Organik ve endüstriyel atık su arıtım yöntemleri (Açışlı 2014).

Geleneksel Yöntemler		
Fiziksel Yöntemler	Kimyasal Yöntemler	Biyolojik Yöntemler
Eleme	Kimyasal çöktürme	Anaerob aktif çamur
Kum tutma	Adsorpsiyon	Aerob aktif çamur
Sedimentasyon	Elektrokimyasal arıtma	Havalandırılmalı lagün
Flotasyon	Ozonlama	Damlatmalı filtreler
Filtrasyon	İleri yükseltgenme işlemi	Biyofilm
Akış hızı dengeleme	Koagülasyon	Havuz stabilizasyonu
Ters osmoz	Klordioksitle dezenfeksiyon	Azot ve fosfor giderimi
	Dezenfeksiyon	
	Membran filtrasyon	
	Klor ile dezenfeksiyon	

1.4.1. Fiziksel yöntemler

Organik ve endüstriyel atık sularda bulunan katı parçacıkları ve koloidal tanecikleri atık sulardan uzaklaştırdıktan sonra diğer arıtım yöntemlerine hazırlayan, yöntemleri kapsar (Akın 2006; Kıranşan 2015).

1.4.1.a. Eleme

Fiziksel arıtım yönteminde eleme başlangıç yöntemidir, bu yöntemle katı maddelerin makinelere zarar vermesini engellemek için atık su yüzeyinde bulunan katı parçacıklar uzaklaştırılır. Bu yöntemle atık sulardan uzaklaştırılmış maddeler yakılır, gömülür veya küçük parçacıklar halinde atık suya atılır (Akın 2006; Kıranşan 2015).

1.4.1.b. Yüzdürme (Flotasyon)

Flotasyon; ortama verilen mikroskobik gaz kabarcıkları ile atık su içerisinde bulunan büyük veya küçük katı maddelerin, yağ cinsi maddelerin, askıda organik bileşiklerin yüzeye kadar getirilip sıyrıcılarla yüzen bu tabakayı alttaki su tabakasından uzaklaştırmak için kullanılan yöntemdir (Akın 2006; Kıranşan 2015).

1.4.1.c. Ters osmoz

Ters osmoz yüksek basınçla suda çözülmüş organik ve inorganik maddelerin atık sudan uzaklaştırılması veya geri kazanmak amacıyla uygulanan arıtma yöntemidir (Açışlı 2014; Kıranşan 2015).

1.4.1.d. Sedimentasyon

Sedimentasyon yönteminde atıksuda bulunan katı maddeler dibe çöktürülür ve bu yöntemle katı partiküller sudan uzaklaştırılır (Akkaya 2005; Kıranşan 2015).

1.4.2. Kimyasal yöntemler

Organik ve endüstriyel atık sulardaki kirlilikleri gidermek için uygulanan fiziksel yöntemlerin yeterli olmadığı durumlarda kimyasal prosesler kullanılır (Açışlı 2014). Kimyasal proseslerde atık sularda bulunan maddelerin olası zararlı etkilerinin

kaldırılması için maddelerin kimyasal yapısı değiştirilerek daha az zararlı türlere dönüştürülür. Kimyasal prosesler; kimyasal adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, klorlama, ileri yükseltgeme işlemi, dezenfeksiyon, koagülasyon, ozonlama vb. işlemlerdir (Samsunlu 2006). Bu yöntemler Çizelge 1.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Kimyasal arıtma teknolojileri (Eckenfelder 1999)

Arıtma Metodu	Atık Tipi	İşletme Şekli	Arıtım Derecesi	Yorum
İyon değişimi	Kaplama Nükleer	Reçine rejenerasyonlu sürekli filtrasyon	Demineralize su ve ürün geri kazanımı	Rejenerantta nötralizasyon ve katı madde giderimi
İndirgenme ve çöktürme	Kaplama Ağır Metal	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Kesikli arıtma için 1 günlük kapasite; sürekli arıtma için 3 saat kalma zamanı: çamur uzaklaştırma veya susuzlaştırma gerekebilir
Koagülasyon	Karton, Rafineri,Kauçuk, Boya, Tekstil	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Flokülasyon ve çöktürme tankı veya çamur (blanket) yatağı; pH kontrolü gerekebilir.
Adsorpsiyon	Toksik ve Organikler, Zor ayrışan bileşikler	Toz karbonlu granüle kolon	Birçok organikte tam arıtım	Toz karbon aktif çamur prosesinde kullanılır.
Kimyasal Oksidasyon	Toksik ve zor ayrışan bileşikler	Kesikli veya sürekli ozon veya katalizlenmiş hidrojen peroksit	Kısmi veya tam oksidasyon	Organiklerin daha çok biyolojik parçalanabilir olması için kısmi oksidasyon

1.4.2.a. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin iki faz arasındaki yüzeye veya ara yüzeye tutunmasına adsorpsiyon denir. Bu fazlar, gaz-sıvı, sıvı-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı halinde olabilirler. Adsorplanan faza adsorbat, adsorplayıcı faza ise adsorbent denir. Adsorpsiyon adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvete göre ikiye ayrılır. Bunlar; kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyondur (Van der Waals adsorpsiyonu) (Nas 2006; Kıranşan 2015).

Adsorbe edilenin yüzeye tutunması zayıf bağlarla ve düşük çekim kuvvetlerle gerçekleşiyorsa buna fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde molekülleri ile adsorban molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşan tamamen tersinir bir prosesdir. Ayrıca adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilmektedir (Erşan 2014; Kıranşan 2015).

Adsorban ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki kimyasal bağ kuvvetlerinin sonucunda oluşan adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir ve tersinir olmayan bir prosesdir (Erşan 2014; Kıranşan 2015).

1.4.2.b. Pıhtılaştırma ve topaklaştırma (koagülasyon ve flokulasyon)

Kolloidal partiküllerin atık sulardan uzaklaştırılması için uygulanan yöntemdir. Bulanıklığa neden olan tanecikler 10^{-7} - 10^{-9} cm boyutunda ve alışılmış çöktürme teknikleri ile çökmeyen taneciklerdir. Pıhtılaşmada alüminyum sülfat (şap) ve demir tuzları sıkça kullanılan kimyasallardır (Akın 2006; Kıranşan 2015).

1.4.2.c. Yumaklaştırma

Yumaklaştırma tankında hızlı bir şekilde karıştırıldıktan sonra yüzey yükleri en aza

indirgenen ve yükler arasında itici gücün olmadığı parçacıkları bir araya getirilerek, daha büyük kolloidal parçacıkların oluşturulması gerçekleştirilir ve sonuçta çöktürme tankında çökmeleri gerçekleşir (Kıranşan 2015; Akın 2006).

1.4.2.d. Kimyasal çöktürme

Endüstri atık su arıtımında ağır metallerin giderilmesi için uygulanan en geniş kimyasal arıtım yöntemi olarak kullanılır. Kimyasal çöktürmede amaç, atık suda çözünmüş maddeler halinde bulunan ağır metallerin daha az çözünür hale getirilmesi veya atık su ortamında bulunan kimyasal dengenin başka türden kimyasalların ilavesiyle parçalanıp farklı bir kimyasal dengeye dönüşmesini sağlamaktır (Kıranşan 2015; Akın 2006).

1.4.2.e. Dezenfeksiyon

Hastalığa sebep olan her türlü organizmaların ortadan kaldırılması veya etkisiz hâle getirilmesi için uygulanan yöntemdir. Dezenfektan; dezenfeksiyonda kullanılan maddelere denir. Dezenfeksiyon, ucuz ve kolay bir arıtma yöntemidir (Akın 2006; Kıranşan 2015).

1.4.2.f. Membran filtrasyonu ile arıtma

Membran filtrasyon yöntemi 1960 yıllarında deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılmaya başlanmıştır (Kaleli 2006; Birgül 2012). Bu yöntemle birçok maddenin geri kazanımı ve atık sudan kirleticileri uzaklaştırarak arıtmadan çıkan suyun tekrar kullanabilme gibi avantajları vardır (Kıranşan 2015; Akın 2006).

1.4.2.g. Ozonlama

Ozonlama, tekstil endüstrisi atık sularındaki renk gideriminde uygulanan kimyasal arıtım yöntemlerinden biridir (Porter *et al.* 1974; Kıranşan 2015).

Kimyasal oksidasyon, zararlı bileşiklerin, zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya diğer arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi için uygulanır (Balkaya 1998). Kimyasal oksidasyon özellikle dezenfeksiyonda, organik bileşiklerin giderilmesinde, renk giderilmesinde, amonyak, sülfür, demir, siyanür ve mangan giderilmesinde uygulanır (Yılmaz 2007).

1.4.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtma işlemleri; atık su içerisinde bulunan koloidal taneciklerin veya çözünmüş organik maddelerin çeşitli mikroorganizmalar tarafından enerji kaynağı olarak kullanıp bu bileşiklerin parçalanması ve daha kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesini sağlayan yöntemdir. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı ise enerjiye dönüşmektedir (Akin 2006; Kıranşan 2015).

Bu yöntem ilaç endüstrisi atıksularında çok sık uygulanan bir yöntemdir. Biyolojik arıtım yavaş gerçekleşir fakat toksik maddelerin birçoğu bu yöntemle uzaklaşabilmektedir (Echenfelder *et al.* 1991).

Biyolojik arıtma, sistemde oksijenin varlığına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olarak ayrılan yöntemdir (Gönenç 1991; Volesky 2003; Gönen 2006) .

1.4.3.a. Anerobik (havalı) arıtma

Anerobik arıtma yöntemi maddelerin oksijensiz ortamda parçalanarak ortaya çıkan biyolojik reaksiyonları içeren prosese denir (Balaban 2009; Kıranşan 2015).

1.4.3.b. Aerobik arıtma

Organik maddelerin oksijenli ortamda parçalanmaları sonucu ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayan yöntem olarak adlandırılabilir (Kıranşan 2015; Balaban

2009). Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre ilaç endüstrisi atıksularının arıtımında en iyi yöntem aerobik biyolojik arıtmadır(Kırarıőan 2015).

1.4.3.c. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütlede birikimi veya kütle tarafından adsorpsiyonuna biyosorpsiyon denir. Maya, mantarlar ve l bakteriler boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılmaktadır (Gnlay 2007). Boyar madde bulunan atıksular ne kadar toksik olursa biyosorpsiyon o kadar verimli olur (Robinson *et al.* 2001; Gnlay 2007; Kırarıőan 2015).

1.5. Antibiyotikler

Antibiyotikler, insan tedavisi için, hayvan yetiştiriciliği ve tarımsal amaçlı kullanılan en başarılı ilaçlar arasındadır. Bakterilerin çoğalmasını durdurmak veya öldürmek için üretilen her türlü maddeye antibiyotik denir (Topkaya 2014; Kırarıőan 2015). Antibiyotik çeşitli özelliklerine göre gruplandırmak mümkündür. Bugün ilaçların sınıflandırılması, ilaçların etki glerine ve mekanizmalarına göre yapılmaktadır (Akkan 1997; Kırarıőan 2015).

1.6. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Teknolojinin gelişmesi ve artan endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak alıcı ortamlara verilen kirleticilerin miktarı artmakta ve tüm canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Kirleticiler yapısal olarak çok farklı olduklarından bunların hepsini aynı anda uzaklaştırabilecek etkin bir yöntemin bulunması zordur. Diğer yandan alıcı ortamlarda bulunan çeşitli tipteki kirleticiler birbirleriyle de etkileşebilmekte, bazen giderilmesi çok zor olan inatçı bileşiklere dönüşebilmektedir. Alışılagelmiş arıtım yöntemleri bu kirleticileri uzaklaştırmada yeterince etkin değildirler. Son on yılda yoğun Şekilde çalışılan ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) diğer yöntemlere göre daha etkili olduğu ortaya koyulmuştur. İleri oksidasyon prosesleri sudaki kirleticileri uzaklaştırmaya

yetecek miktarda yüksek reaktiviteli radikaller (özellikle hidroksil radikalleri) oluşturan oksidasyon prosesleri olarak tanımlanabilir (Glaze *et al.*1987). Hidroksi radikalleri organik moleküllerin büyük bir kısmıyla 10^6 - 10^9 L mol⁻¹s⁻¹'lik hız sabitleriyle reaksiyon verirler (Hoigné 1997). Hidroksil radikalının oksidasyon potansiyeli yaklaşık 2,8 V olarak bilinir ve bu potansiyel H₂O₂ veya KMnO₄ gibi kimyasal oksitleyicilerden daha fazladır (Babuponnusami and Muthukumar 2014). Çeşitli oksidanların yükseltgenme potansiyelleri Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bazı genel yükseltgenlerin standart indirgeme potansiyeli (Babuponnusami and Muthukumar 2014).

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli(V)
Flor (F ₂)	3,03
Hidroksil radikali (•OH)	2,80
Atomik oksijen (O)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,77
Potasyum permanganat(KMnO ₄)	1,67
Klor dioksit (ClO ₂)	1,5
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Klor (Cl ₂)	1,36
Oksijen (O ₂)	1,23
Brom(Br ₂)	1,09

Bu prosesler çeşitli alternatif yollarla hidroksil radikalleri oluşturduklarından çok yönlü teknolojilerdir. Organik kirleticilerin parçalanmasıyla daha az toksik ara ürünler oluştururlar, diğer alışlagelmiş yöntemlere göre daha etkindirler ve dirençli organik bileşikleri parçalayabilme yetenekleri vardır. Öte yandan bazı ileri oksidasyon yöntemleri yapay ışık kaynakları(UV, görünür, civa... vs.) yerine doğal ışık kaynağı (güneş ışığı) kullanarak yapılabilir (Bethi, Sonawane *et al.* 2016). Ozonlama(O₃), hidrojen peroksit beraberliğinde ozonlama(O₃/H₂O₂), UV ışını altında

ozonlama(O_3/UV) veya her iki prosesin beraber kullanımı ($O_3/H_2O_2/UV$), bir katalizör eşliğinde ozonlama ($O_3/katalizör$), UV/H_2O_2 , Fenton, foto-Fenton prosesleri (Fe^{2+}/H_2O_2 ve $Fe^{2+}/H_2O_2 /UV$) ultrasonik kaviteasyon gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOPs) atık suların arıtımında başarılı şekilde kullanılmışlardır (Hoigné 1997). İOP'leri reaktif faza göre homojen ve heterojen olarak ikiye, hidroksil radikali oluşturma yöntemine göre kimyasal, elektrokimyasal, sonokimyasal ve fotokimyasal olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Hidroksil radikallerinin oluşturulması için kullanılan kaynağa bağlı olarak geleneksel İOP sınıflandırması Çizelge 1.4'de yer almaktadır. Hidroksil radikali üretimine mekanistik açıdan bakıldığında fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan metotlar olarak ayırmak da mümkündür ve ($Fe^{2+}/H_2O_2 /UV$) ultrasonik kaviteasyon gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOPs) atık suların arıtımında başarılı şekilde kullanılmıştır (Hoigné 1997).

Çizelge 1.4. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırması(Babuponnusami ve Muthukumar 2014)

Proses tipi Örnek	
Homojen	Fenton temelli prosesler Fenton: $H_2O_2+Fe^{2+}$ Fenton benzeri: $H_2O_2+Fe^{3+}/mn^+$ Sono-Fenton: $US/ H_2O_2+Fe^{2+}$ Foto-Fenton: $UV/ H_2O_2+Fe^{2+}$ Elektro-Fenton Sono-elektro-Fenton Foto-elektro-Fenton Sono-foto-Fenton O_3 temelli prosesler O_3 O_3+UV $O_3+ H_2O_2$ $O_3+UV+H_2O_2$
Heterojen	$H_2O_2+Fe^{2+}/Fe^{3+}/mn^+$ -katı $TiO_2/ZnO/CdS+UV$ $H_2O_2+Fe^0/Fe$ (nano-sıfır değerlikli demir) H_2O_2 +immobilize nano-sıfır değerlikli demir

1.6.1. Fotokimyasal olmayan metotlar

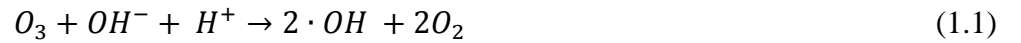
Bu metotlar hidroksil radikali oluşturmak için ışın kaynağı kullanmazlar. Bunlar;

- 1) Ozonlama
- 2) Yaş peroksit ozonlama (O_3/H_2O_2)
- 3) Katalitik ozonlama
- 4) Fenton temelli yaş peroksidasyon (H_2O_2/Fe^{2+})

olarak sınıflandırılabilirler.

1.6.1.a. Ozonlama

Ozon; saf oksijen ve hava arasında yer alan kimyasalların oksidasyonu için oldukça yükseltgen reaktiflerden biridir. Ozon, atıksuyun içinde yükseltgen radikaller üretebilir. Ozon moleküllerinin organik kirleticilerin çevresindeki $\cdot OH$ radikalleri üzerine saldırmasıyla kirleticiler bozunurlar. Ozonlama ile ilgili tipik reaksiyon mekanizması (Matthews 1986; Bethi *et al.* 2016) aşağıda yer almaktadır.



1.6.1.b. Yaş peroksit ozonlama (O_3/H_2O_2)

Ortama hidrojen peroksit ilave edildiğinde ozonun parçalanarak daha hızlı şekilde hidroksil radikallerine dönüştüğü literatürde bildirilmektedir (Hoigne 1984).



1.6.1.c. Katalitik ozonlama

Ozonlama işleminin bir katalizör beraberliğinde gerçekleştirilmesi ozonun ortamdaki kirleticileri uzaklaştırmada etkinliğini artırır. Katalitik ozonlama ile hem bozunma verimi artar hem de reaksiyon süresi kısalmır (Gracia *et al.* 1996; Augugliaro *et al.* 2006).

1.6.1.d. Fenton prosesi (H_2O_2/Fe^{2+})

Fenton prosesi, ilk defa maleik asit oksidasyonunu gerçekleştiren Fenton tarafından gerçekleştirilmiştir. Fenton, asitli ortamda H_2O_2 çözeltisi varlığında demir iyonlarının oldukça fazla yükseltgeme gücüne sahip olduğunu ve bunun Fenton reaktifi olarak kullanılarak organik kirleticilerin bozundurulmasında kullanılabileceğini ileri sürmüştür. Araştırmacılar ayrıca bozunma oranını arttırmak için Fenton prosesiyle bağlantılı olan diğer kimyasal yükseltgeyicileri de kullanmışlardır. Fenton reaksiyonu, H_2O_2 ve demir (Fe^{2+}) iyonlarının asidik ortamda H_2O_2 'i hidroksil iyonu ve hidroksil radikale parçaladığı ve Fe^{2+} 'yi Fe^{3+} 'e yükselttiği reaksiyon olup aşağıdaki denkleme göre yürümektedir (Fenton 1894)



1.6.2. Fotokimyasal yöntemler

Ozonlama ve ıslak peroksit oksidasyonu gibi fotokimyasal olmayan temele dayalı arıtım yöntemleri, organik kirleticilerin tamamen mineralleşmesini sağlayamamaktadır (Matthews 1986). Fotokimyasal olmayan İOP'lerden bazıları başlangıçtaki ana bileşikten daha toksik ara ürünler oluşturabilir.

Organik bileşiklerin tamamen yok edilmesi, UV ışınlarının diğer fotokimyasal olmayan İOP'lerle birleştirilmesi sonucu sağlanabilir. UV lambalarının çoğu 200-300 nm aralığındaki dalga boyunda UV enerjisi sağlarlar. Doğrudan fotolizde, UV enerjisinin

absorplanmasıyla organik moleküller uyarılır ve hidroksil radikalleri üretilir. Denklem (1.4) - (1.9), oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açan diğer radikallerin oluşumunda ana hatları ve hidratlanmış elektron ve hidrojen radikalinin rolünü tanımlamaktadır (Bethi, Sonawane *et al.* 2016).



Fotokimyasal esaslı ileri oksidasyon proseslerinden bazıları aşağıda verilmiştir.

- 1) O₃/H₂O₂/UV
- 2) Foto-Fenton sistemi
- 3) Fotokatalitik sistem (UV/TiO₂)

1.6.2.a. Ozon-hidrojen peroksit-UV radyasyonu (O₃/H₂O₂/UV)

O₃/UV sürecine H₂O₂ eklenmesiyle ozonun ayrışma oranı buna bağlı olarak hidroksil radikali üretim hızı artar. İOP'lerin bir kısmına organik kirletici UV ışınlarının enerjisinden daha düşük absorpsiyon enerjisine sahip olduğunda hidrojen peroksit ilave

edilirse maliyet bakımından etkili olur. Bu proste hidroksil radikallerinin oluşumu aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir (Reisz *et al.* 2003).



1.6.2.b. Foto Fenton sistemi

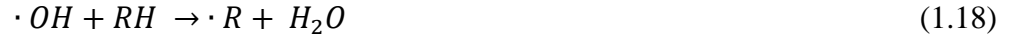
Fe^{3+} iyonları ve H_2O_2/UV ışınlarına maruz bırakıldığında, H_2O_2 , Fe^{3+} iyonlarının fotokatalitik etkinliği altında parçalanarak $\cdot OH$ radikalleri ve Fe^{2+} iyonlarının oluşumuna neden olur (Bethi, Sonawane *et al.* 2016). pH 3'te $Fe(OH)^{2+}$ kompleksinin oluştuğu gözlenmiştir (Faust ve Hoigné 1990).



1.6.2.c. Fotokatalitik sistem

Bu proste seçilen uygun bir yarı iletken UV ışını veya görünür bölge ışınları altında uyarılarak iletkenlik bandı ve değerlik bandında sırasıyla elektron ve boşluk çiftlerini oluşturur. Oluşan bu yük taşıyıcılar sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını başlatarak yarı iletken partikülleri yüzeyinde adsorplanmış türlerin bozunmasını sağlar (Matthews 1986).

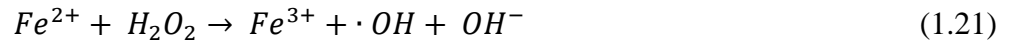




1.7. Fenton Tipi Reaksiyonların Mekanizması

1.7.1. Homojen Fenton Reaksiyonları

Fenton reaksiyonu asidik şartlarda peroksitlerin (başlıca hidrojen peroksit) Fe^{2+} iyonlarıyla aşağıda verilen eşitliğe göre reaksiyona girerek oldukça yüksek reaktivitedeki hidroksil radikallerini ($\cdot OH$) oluşturması esasına dayanır (Kavitha and Palanivelu 2004; Escher *et al.* 2006; Mirzaei *et al.* 2017).



Hidroksil radikalleri, hidroksit anyonu oluşturmak için çözeltilerde bulunan herhangi bir maddeden bir elektron koparabilen güçlü türlerdir. Hidroksil radikalleri ayrıca eksik atomlarını telafi etmek için hidrokarbonlardan bir hidrojen atomu kazanabilirler. O-H bağının 109 kcal/mol değerindeki bağ enerjisi düşünüldüğünde, bağ enerjisi bu değerden daha düşük olan organik bileşiklerdeki C-H gibi başka herhangi bir bağın termodinamik olarak oksidasyona duyarlı olduğu anlaşılabilir (Navalon *et al.* 2010). Reaksiyonun ilk aşamasında, kirleticilerin bozunması çok hızlıdır. Kirleticilerin hızlı ayrışması, 1.21 reaksiyonuna göre, çözeltilerdeki yüksek Fe^{2+} türünün varlığı nedeniyle, hidroksil radikallerinin hızlı bir şekilde üretilmesine atfedilebilir. İkinci aşamada, Fe^{2+}

iyonlarının tüketimi ve Fe^{3+} oluşumu nedeniyle reaksiyon hızı düşecektir. Bunun nedeni Fe^{3+} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucunda $\cdot OH$ radikallerine kıyasla daha zayıf oksidanlar olan $HO_2\cdot$ radikallerinin ($E=1.65$ V) üretimine ve daha düşük hidroksil radikali üretim oranına sahip olmasıdır (de Luna *et al.* 2013; Mirzaei *et al.* 2017).

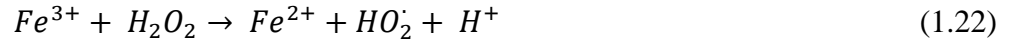
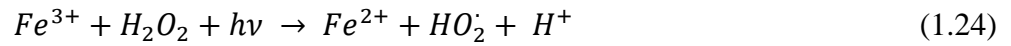
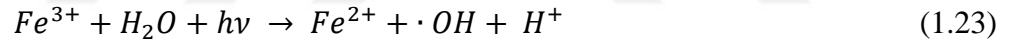


Foto-Fenton prosesinde ortama UV ışınları gönderilerek hidroksil radikallerinin miktarı dolayısıyla kirletici maddenin bozunma verimi artırılabilir. Foto Fenton işlemi, ışın kaynağı mevcudiyetinde asidik ortamda veya ışınlama altında katalitik ayrışma ile $\cdot OH$ radikallerinin üretilmesine dayanır. Fe^{2+} iyonunun çökmesini önlemek için bu işlem yaklaşık pH 3 değerinde gerçekleştirilir. Foto-Fenton reaksiyonunda, üretilen Fe^{3+} iyonları ışık absorplayan türler olarak etki ederek aşağıdaki denklemlere (1.23 ve 1.24 reaksiyonları) dayalı olarak hidroksil radikali oluştururlar.



Fenton ve foto-Fenton proseslerinde, reaksiyon sonrasında oluşan demir çamuru ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Bununla birlikte, foto-Fenton prosesinde, gerekli Fe^{2+} katalizör miktarı ve oluşan çamur hacmi Fenton prosesine göre oldukça düşüktür (Mirzaei *et al.* 2017). Buna ek olarak, foto-Fenton prosesinde UV veya güneş ışığının kullanılması, arıtılan suyu dezenfekte ederek mikroorganizmaları etkisiz hale getirir (Pouan *et al.* 2015).

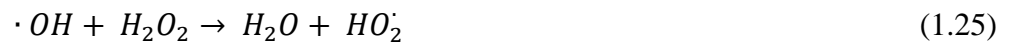


Foto Fenton prosesinin düşük maliyetli bir ileri oksidasyon prosesi olduğu söylenebilir. Eğer yapay ışık yerine güneş enerjisi kullanılırsa ilgili maliyet büyük ölçüde azaltılabilir

(Elmolla and Chaudhuri 2010). Homojen Fenton reaksiyonları su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Hermosilla *et al.* 2009). Bununla birlikte homojen Fenton reaksiyonlarının sınırlamaları çoğunlukla kirleticilerin etkin şekilde uzaklaştırılması için gerekli olan yüksek konsantrasyondaki Fe^{n+} iyonlarıyla(50-80 ppm) ilişkili olup bu değer, su arıtım atık suyunda olup çevreye deşarj edilecek kabul edilebilir konsantrasyondan (yaklaşık 2 ppm) daha yüksektir (Guo *et al.* 2015). Bu nedenle, atık suda bulunan Fe^{n+} iyonlarının konsantrasyonunu azaltmak için ilave işlem gereklidir. Dahası, işlemin sonunda biriken demir içeren çamurun arıtımı pahalıdır ve genellikle büyük miktarlarda kimyasal madde gerektirir (Bobu *et al.* 2008; Rache *et al.* 2014).

Daha önce de belirtildiği gibi, homojen Fenton prosesi, basitliği, kullandığı ekipmanın sıradan olması ve çevre basıncında ve sıcaklığında çalışması nedeniyle yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çevreye verilen yüksek demir kaybı, atıkların standartlara (yaklaşık 2 ppm) uyması için atık su deşarjından önce demir geri kazanımı ihtiyacı, yüksek H_2O_2 tüketimi gibi kısıtlamalardan dolayı heterojen Fenton prosesleri homojen Fenton prosesine bir alternatif olarak geliştirilmiştir (Hermosilla *et al.* 2009). Buna ek olarak, homojen Fenton proseslerinin, dar pH çalışma aralığı ve çözeltinin pH'ını değiştirerek farklı Fe^{3+} komplekslerinin oluşumu gibi sınırlamaları bulundurmaktadır (Ramírez *et al.* 2010). Daha önce belirtildiği gibi, homojen Fenton esaslı işlemler, asidik koşullarda en iyi şekilde ilerlemektedir. Bu nedenle, daha sonraki nötralizasyon ve oluşan $Fe(OH)_3$ 'in çökerek çamur oluşturması, ilave işlem ve arıtım gerektirecektir (Kuan *et al.* 2015). Homojen Fenton prosesinin kullanımında bir sınırlama, demir iyonlarının EDTA gibi gerçek atık suda bulunan maddelerle veya okzalik asit gibi muhtemel yan ürünlerle (Hartmann *et al.* 2010) kompleksleşmesidir. Son olarak, homojen Fenton prosesinde, fosfat anyonları gibi ajanlarla demirin kompleks oluşturması sonucu katalizör aktivitesini de kaybedebilir (Hartmann *et al.* 2010).

Heterojen Fenton benzeri proseslerin kullanımı homojen Fenton reaksiyonlarına kıyasla bazı avantajlar sunar. Heterojen Fenton reaksiyonları, uygulanabilir çalışma pH aralığını genişletmeyi ve arıtım sonrası kalan yüksek doz demir iyonlarının ayrılmasıyla ilgili

sorunları azaltmayı amaçlamaktadır (Salgado *et al.* 2016). Fenton benzeri katı katalizörün en basit örneği, magnetit (Fe_3O_4) olup, manyetik özelliği nedeniyle çözültiden kolayca uzaklaştırılabilir (Kuan *et al.* 2015). Bu nedenle, son araştırmalar, katalitik faaliyetleri ve uzun süreli dayanıklılığı artırırken, çözültiden ayırma işlemini kolaylaştırmak amacıyla dayanıklı heterojen katalizörlerin geliştirilmesine odaklanmıştır (Hermosilla *et al.* 2009; Soon and Hameed 2011). Heterojen katalitik aktivitedeki gelişmeler, sadece atık su arıtımında Fenton prosesinin uygulanabilirliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çözültinin pH'sını ön ayarlama veya proses sonunda nötralize etmeye olan ihtiyacı da ortadan kaldırır (Bobu *et al.* 2008). Bununla birlikte, heterojen Fenton proseslerinde katalizör yüzeyinde az miktardaki demir fraksiyonunun varlığı, homojen Fenton proseslerine kıyasla reaksiyon kinetiğinin yavaşlamasına neden olur (Hermosilla *et al.* 2009; Mirzaei *et al.* 2017). Homojen Fenton prosesleri sadece reaktifler ve kirleticiler arasındaki kimyasal reaksiyonlara bağlı olmakla birlikte, heterojen Fenton reaksiyonlarında kimyasal reaksiyonlara ek olarak katalizör yüzeyindeki fiziksel olaylar sürecin genel sonucunu kontrol eder. Fiziksel süreçler arasında yüzey reaksiyonları ve desorpsiyon bulunurken kimyasal reaksiyonlar kirleticiler ve üretilen radikaller arasındaki reaksiyonları ifade eder (Soon and Hameed 2011). Heterojen Fenton reaksiyonunda üç olası mekanizma ortaya çıkabilir:

- 1) Katalizörlerin yüzeyinde kirleticilerin kemisorpsiyonu,
- 2) Hidrojen peroksitin çözültideki demir iyonlarıyla hidroksil radikallerine homojen dönüşümü,
- 3) Hidrojen peroksitin katalizör yüzeyindeki demir türleri ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturması (Pouran *et al.* 2015).

Bu nedenle, potansiyel kütle transferi sınırlamaları son reaksiyon hızlarını etkiler (Kuan *et al.* 2015). Heterojen Fenton prosesinde, yüzey alanı, gözenek hacmi, yoğunluk, gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı gibi katalizör özelliklerini dikkate almak gerekir. Bu nedenle, yüksek aktivite, seçicilik ve dayanıklılık gibi yüksek katalitik performans elde edebilmek için, katalizör yüzeyi, değiştirilebilir veya modifiye edilebilir (Soon and Hameed 2011). Heterojen Fenton işlemlerinde, demir iyonları

reaksiyon sırasında katalizörden sızabilir. Bu olay sadece zamanla etkinlik kaybına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda ikincil metal iyonu kirliliklerinin oluşumuna da neden olur (Hartmann *et al.* 2010).

Şu anda, heterojen Fenton işlemleri ile ilgili çoğu çalışma, demir iyonlarının sulu faza geçmesi ve proses üzerindeki etkisi gibi işlem mekanizmasından ziyade stabilite ve reaksiyon kinetiğine odaklanmaktadır. İlgili kimyasal yolları belirlemedeki zorluklar ve komplikasyonlar, ilgili mekanizmaların tanımlanmasını engellemektedir. Çözünmüş homojen iyonlar devre dışı bırakılabilir ve reaksiyon sırasında ara bileşiklerin üretilmesinin bir sonucu olarak özellikle pH değişiklikleri nedeniyle katı bir faz olarak çökebilir (Kuan *et al.* 2015). Homojen Fenton işleminin başlıca dezavantajlarının üstesinden gelmek için demir iyonları için etkili bir katı katalizör bulmak için kapsamlı çaba gösterilmektedir.

1.7.2. Heterojen Fenton Reaksiyonları

Heterojen Fenton reaksiyonları, uygulanabilir çalışma pH aralığını genişletmeyi ve arıtım sonrası kalan yüksek doz demir iyonlarının ayrılmasıyla ilgili sorunları azaltmayı amaçlamaktadır (Salgado *et al.* 2016). Fenton benzeri katı katalizörün en basit örneği, magnetit (Fe_3O_4) olup manyetik özelliği nedeniyle çözüldüden kolayca uzaklaştırılabilir (Kuan *et al.* 2015). Bu nedenle, son araştırmalar, katalitik faaliyetleri ve uzun süreli dayanıklılığı artırırken, çözüldüden ayırma işlemini kolaylaştırmak amacıyla dayanıklı heterojen katalizörlerin geliştirilmesine odaklanmıştır (Hermsilla *et al.* 2009; Soon and Mikro boyutlu 2011). Heterojen katalitik aktivitedeki gelişmeler, sadece atık su arıtımında Fenton prosesinin uygulanabilirliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çözüldünün pH'sını ön ayarlama veya proses sonunda nötrale etmeye olan ihtiyacı da ortadan kaldırır (Bobu *et al.* 2008). Bununla birlikte, heterojen Fenton proseslerinde katalizör yüzeyinde küçük bir demir fraksiyonunun varlığı, homojen Fenton proseslerine kıyasla reaksiyon kinetiklerinin yavaşlamasına neden olur (Hermsilla *et al.* 2009; Mirzaei *et al.* 2017). Heterojen Fenton benzeri proseslerin kullanımı homojen Fenton reaksiyonlarına kıyasla bazı avantajlar sunar. Homojen Fenton işlemleri sadece

reaktifler ve kirleticiler arasındaki kimyasal reaksiyonlara bağılı olmakla birlikte, heterojen Fenton reaksiyonlarında kimyasal reaksiyonlara ek olarak katalizör yüzeyindeki fiziksel işlemler sürecin genel sonucunu kontrol eder. Fiziksel süreçler arasında yüzey reaksiyonları ve desorpsiyon bulunurken kimyasal reaksiyonlar kirleticiler ve üretilen radikaller arasındaki reaksiyonları ifade eder (Soon and Mikro boyutlu 2011). Heterojen Fenton reaksiyonunda üç olası mekanizma ortaya çıkabilir:

- 1) Katalizörlerin yüzeyinde kirleticilerin kemisorpsiyonu,
- 2) Hidrojen peroksitin çözeltideki demir iyonlarıyla hidroksil radikallerine homojen dönüşümü,
- 3) Hidrojen peroksitin katalizörlerin yüzeyindeki demir türleri ile reaksiyona girmesi ve onun hidroksil radikallerine parçalanması (Pouran *et al.* 2015).

Bu nedenle, potansiyel kütle transferi sınırlamaları son reaksiyon hızlarını etkiler (Kuan *et al.* 2015). Heterojen Fenton prosesinde, yüzey alanı, gözenek hacmi, yoğunluk, gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı gibi katalizör özelliklerini dikkate almak gerekir. Bu nedenle, katalizör yüzeyi, yüksek aktivite, seçicilik ve dayanıklılık gibi yüksek katalitik performans elde edebilmek için, değiştirilebilir veya nano boyutlu edilebilir (Soon and Mikro boyutlu 2011). Heterojen Fenton işlemlerinde, demir iyonları reaksiyon sırasında katalizörden sızabilir. Bu olay sadece zamanla etkinlik kaybına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda ikincil metal iyonu kirliliklerinin oluşumuna da neden olur (Hartmann *et al.* 2010).

Şu anda, heterojen Fenton işlemleri ile ilgili çoğu çalışma, demir iyonlarının sulu faza geçmesi ve proses üzerindeki etkisi gibi işlem mekanizmasından ziyade stabilite ve reaksiyon kinetiğine odaklanmaktadır. İlgili kimyasal yolları belirlemedeki zorluklar ve komplikasyonlar, ilgili mekanizmaların tanımlanmasını engellemektedir. Çözünmüş homojen iyonlar devre dışı bırakılabilir ve reaksiyon sırasında ara bileşiklerin üretilmesinin bir sonucu olarak özellikle pH değişiklikleri nedeniyle katı bir faz olarak çökebilir (Kuan *et al.* 2015). Homojen Fenton işleminin başlıca dezavantajlarının

üstesinden gelmek için demir iyonları için etkili bir katı katalizör bulmak amacıyla kapsamlı çalışmalar yapılmıştır.

1.8. Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler

1.8.1. pH Etkisi

Fenton prosesi, demir ve hidrojen peroksit türleri pH'la değiştiğinden çözeltinin pH'ından önemli ölçüde etkilenir. Fenton reaksiyonu için optimum pH, hedef substrata bakılmaksızın yaklaşık 3 bulunmuştur (Rivas *et al.* 2001; Babuponnusami and Muthukumar 2014).

Fenton reaktifinin aktivitesi, daha yüksek pH'da nispeten pasif demir oksohidroksitlerin varlığı ve Fe³⁺ hidroksitin çökmesi nedeniyle azalır (Babuponnusami and Muthukumar 2014). Bu durumda, serbest demir iyonlarının az olması nedeniyle daha az hidroksil radikali oluşur. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli artan pH'la azalır. ·OH/H₂O redoks çifti için standart hidrojen elektroduna karşı pH 0'da 2.59 V ve pH 14'de 1.64 V olduğu rapor edilmektedir (Babuponnusami and Muthukumar 2014). Buna ek olarak, hidrojen peroksitin otomatik ayrışması, aşağıdaki eşitliğe göre yüksek pH'da (Szpyrkowicz *et al.* 2001) hızlandırılmıştır.



3'ün altındaki pH'da, bozunma etkinliğinde azalma gözlenmiştir (Kavitha and Palanivelu 2005). Çok düşük pH değerlerinde, demir kompleksi türlerinden [Fe(H₂O)₆]²⁺ ortamda oluşur ve bu da diğer türlere göre hidrojen peroksit ile daha yavaş tepki verir. Bu olay, ortamda mevcut olan Fe²⁺ konsantrasyonundan da etkilenir. Ayrıca, yüksek H⁺ konsantrasyonlarında peroksit daha dayanıklı oksonyum iyonu [H₃O₂]⁺ oluşturur. Oksonyum iyonları, hidrojen peroksiti daha kararlı hale getirir ve Fe²⁺ iyonlarıyla reaksiyonunu azaltır (Babuponnusami and Muthukumar 2014; Kavitha and Palanivelu 2005; Kwon, Lee *et al.* 1999). Bu nedenle, organik bileşiklerin bozunması

için Fenton prosesinin etkinliği hem yüksek hem de düşük pH'larda azalır. Dolayısıyla pH'ın dikkatle kontrol edilmesi proses verimliliğini artıracaktır.

1.8.2. Fe²⁺ İyon konsantrasyonunun etkisi

Genellikle bozunma hızı, demir iyonunun konsantrasyonundaki artışla birlikte artar. Ancak, artışın derecesi bazen belli konsantrasyonun üzerinde olduğunda bu giderim hızı oldukça azalır. Hatta fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş katı madde miktarı artar. Ortamda fazla miktarda bulunan Fe²⁺ aşağıda verilen reaksiyona göre hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek radikal miktarının azalmasına neden olur (Babuponnusami and Muthukumar 2014).



1.8.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi

Hidrojen peroksit konsantrasyonu, bozunma prosesinin toplam etkinliğini belirlemede çok önemli bir rol oynamaktadır. Genellikle, kirleticinin bozunma miktarının hidrojen peroksit dozunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir (Lin and Lo 1997; Babuponnusami and Muthukumar 2014; Kang 2000). Bununla birlikte, çalışma esnasında peroksit dozu belirlenirken dikkatli olunmalıdır. Hidrojen peroksitin Fenton işlemi sırasında kullanılmayan kısmı KOİ'ye katkıda bulunur (Lin and Lo 1997) ve bu nedenle fazla miktarda kullanılması önerilmez.

Ayrıca, hidrojen peroksit varlığı organizmaların çoğuna zararlıdır (Ito, Jian *et al.* 1998) ve biyolojik oksidasyon için bir ön-arıtım olarak Fenton oksidasyonunun kullanıldığı yerde genel bozunma etkinliğini önemli ölçüde etkileyecektir. Hidrojen peroksitin bir diğer olumsuz etkisi, büyük miktarlarda hidrojen peroksitte oluşan hidroksil radikallerinin aşağıdaki reaksiyona göre tüketilmesidir (Babuponnusami and Muthukumar 2014), bu da bozunma veriminin azalmasına yol açar.



1.8.4. Kirleticinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Genellikle kirleticilerin başlangıç konsantrasyonunun düşük olması tercih edilir (Babuponnusami and Muthukumar 2014). Atıktaki kirleticinin konsantrasyonu yüksek olduğunda prosese başlamadan önce seyreltme yapmak gerekir.

1.8.5. Çalışma sıcaklığının etkisi

Sıcaklığın bozunma hızı üzerindeki etkisini gösteren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, proses laboratuvar şartlarında iyi bir verimlilikle güvenli olarak kullanılabilir (Lin and Lo 1997). Optimum sıcaklığın 30°C olduğu rapor edilmiştir. Oysa sıcaklık 10°C'den 40°C'ye yükseltildiğinde bile bozunma veriminin etkilenmediğini belirtilmiştir (Rivas *et al.* 2001). Ekzotermik özellik nedeniyle reaksiyon sıcaklığının 40°C'nin üzerine çıkması beklenirse, soğutma önerilir. Hidrojen peroksitin etkinliği sıcaklığın etkisiyle su ve oksijene daha hızlı dönüşmesi nedeniyle azalmaktadır (Babuponnusami and Muthukumar 2014).

1.9. Koagülasyon ve Flokülasyon

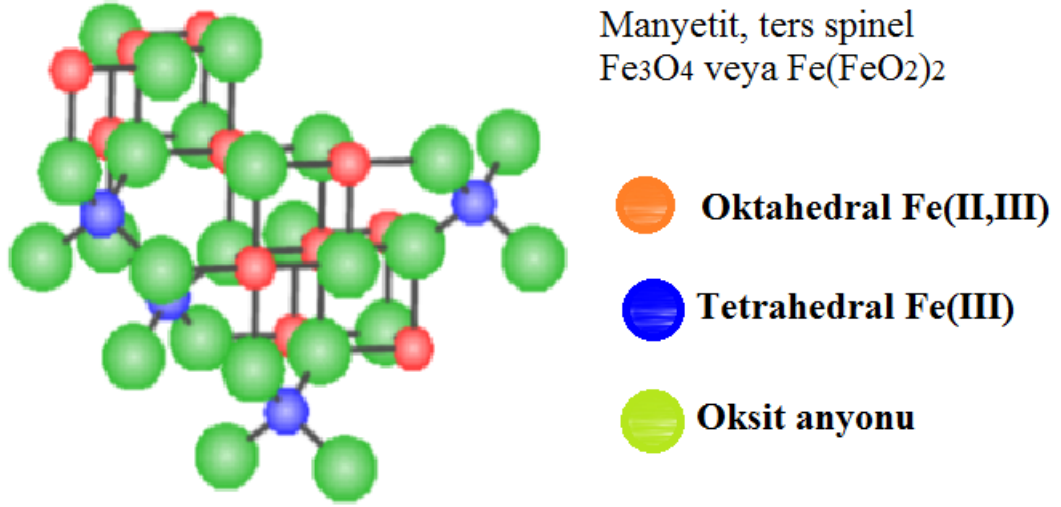
Fenton prosesi H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağlı olarak farklı iki arıtma fonksiyonuna (koagülasyon ve oksidasyon) sahiptir. Fe^{2+} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Fenton prosesiyle renk gideriminde yüksek reaktif konsantrasyonları kullanılmış ve renk gideriminde etkili olan arıtma fonksiyonu tespit edilmemiştir. Kang ve diğerleri (Kang *et al.* 2002) yaptıkları çalışmada renk giderimi için düşük reaktif konsantrasyonlarının, KOİ giderimi için ise daha yüksek konsantrasyonların gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Renk gideriminin oksidasyon yoluyla gerçekleştiğini, KOİ gideriminde ise koagülasyonun etkili olduğunu ifade etmişlerdir (Gürtekin and Şekerdağ).

1.10. Manyetit

Manyetit, yeryüzünde bilinen en eski ve en genel demir oksit bileşimidir. Doğa araştırmaları insandan bakteriye çok sayıda türün manyetit üretebildiğini ortaya çıkarmıştır. Örneğin magnetotaktik bakteri, dünyanın manyetik alanından aldığı hareketle kendi doğal ortamında oksijence zayıf alanlara doğru yollar bulabilmektedir. Manyetit aynı zamanda kuş, balık ve arı gibi hayvanlarda da bulunarak onlara pusula vazifesi yapmaktadır. Son yıllarda çıkmış bir makalede ise insan beyninde manyetit kristallerinin olduğu gösterilmiştir (Beyaz 2009).

1.10.1. Manyetit nanopartikülleri

Magnetit, kimyasal formülü $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ olan ters spinel ailesinden bir ferri manyetik mineralidir, A ve B sırasıyla tetrahedral ve octahedral sitelerdir (Özgür vd 2005). Fe_3O_4 , tüm Fe^{2+} iyonlarının oktahedral yerlerin yarısını kapladığı ve Fe^{3+} 'un geri kalan oktahedral siteler ve tetrahedral bölgeler arasında eşit olarak bölündüğü kübiğe yakın paketlenmiş oksit iyonu dizisinden oluşan kübik ters spinel yapıya sahiptir (Özgür vd 2005). Hem FeO hem de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ benzer bir kübik yakın paketlenmiş oksit iyonu dizisine sahiptir ve bu, oksitlenme ve indirgeme üzerine üç bileşik arasındaki hazır değiştirilebilirliği açıklar; çünkü bu reaksiyonlar genel yapının nispeten küçük bir değişimini gerektirir. Fe_3O_4 örnekleri stokiyometrik olmayabilir. Fe_3O_4 'ün ferri-manyetizması, oktahedral bölgelerdeki FeII ve FeIII iyonlarının elektron spinleri çiftleştiği ve tetrahedral bölgelerdeki FeIII iyonlarının spinleri bunlara anti-paralel olmak üzere çiftleştiğinde ortaya çıkar. Net etki, her iki grubun manyetik katkılarının dengelenmemesi ve kalıcı bir manyetizmanın bulunmasıdır (Greenwood and Earnsh 1997).



Şekil 1.2. Manyetitin kimyasal yapısı

Manyetit (Fe₃O₄), spinel yapıya sahip geniş ferrit ailesinin bir temsilcisidir. En önemli manyetik materyallerden bazıları, düşük toksisite ve biyo uyumluluğuyla beraber eşsiz manyetik özelliklerinden dolayı hedeflenen ilaç sunumu, kanserin hipertermi tedavisi, manyetik rezonans görüntüleme ve katalizör gibi çeşitli alanlarda büyük potansiyele sahip olduğu kabul edilmiştir (Pankhurst *et al.* 2009; Hua *et al.* 2011).

1.11. Manyetit Nanoparçacıklarının Sentezleme Yöntemleri

Kontrollü şekilde sahip, oldukça dayanıklı, monodispers parçacıkların sentezi için son yıllarda çok sayıda çalışma göze çarpmaktadır. Mekanik öğütme, ortak çöktürme, termal parçalama ve/veya indirgeme, misel için de sentez, hidrotermal sentez, lazer piroliz gibi yöntemler manyetik nanoparçacık sentezinde uygulanan yöntemlerden bazılarıdır (Beyaz 2009).

1.11.1. Mekanik öğütme (yüksek enerjili bilye öğütümü)

Yüksek enerjili bilye öğütümü, oda sıcaklığında, termal enerjiden çok mekaniksel enerjiden kaynaklanan yapısal değişiklikler ve kimyasal reaksiyonlar meydana getirmektedir. Yüksek enerjili bilye öğütümü büyük miktarlarda nano boyutta malzeme

üretimi sağlayan bir yöntemdir. Gezegenel, titreştirici, ezici, ve çarpıştırıcı-bilye gibi pekçok öğütme tipleri vardır. Gezegenel ve titreştirici öğütüşleri en fazla kullanılan tiplerdir ve kapasiteleri en fazla bir kaç gramdır. Ezici ve çarpıştırıcı-bilye öğütüşlerinin kapasitesi ise birkaç tondur (Maurice and Courtney 1990).

Öğütmenin kinetiğini, hazırlanan tozların mikroyapılarının yanısıra, pek çok parametre tayin eder (Beyaz 2009). Bunların başlıcaları,

- Bilye-öğütücünün zemini,
- Öğütme süresi,
- Yük oranı (bilye ve toz ağırlıkları oranı),
- Bilyenin büyüklüğü ve doğası,
- Dönme hızı veya titreşim frekansı ve büyüklüğü,
- Haznenin doldurulma oranı (haznenin toplam hacminin bilye ve toz hacmine oranı),
- Ortamın atmosferi vb. olarak sayabiliriz.

Bilyelerle öğütme işleminde iki zıt olay gerçekleşmektedir:

- 1) Parçacık üzerine etki eden yüksek basınç ile önemli iç gerilimin oluşturulması sonucunda parçacıklarda bölünmenin gerçekleşmesi.
- 2) Bölünen parçacıkların yüzey enerjilerini minimum yapmak için yüzeylerinin yüksek tepkimesi ile toplanmaya çalışması.

Öğütülen maddenin tabiatına ve öğütme şartlarına bağlı olarak öğütme süresi ayarlanır. Uzun süreli öğütme parçacık boyutunun küçük olmasını sağlamakla birlikte belirli bir süreden sonra topaklanma meydana geleceğinden süre belirli bir değere kadar artırılabilir. Uygulanan yük oranı (bilye/toz) ne kadar yüksek olursa parçacıklar o kadar çok ince taneli olur (Schaffer and McCormick 1992). Yük oranı arttıkça öğütme süresi kısılır. Ancak, bu durum bazen maddenin amorf hale geçmesine neden olur.

Büyük bilyeler, parçacıklar üzerindeki zorlanmaları arttırarak plastik deformasyona yol açacaktır. Diğer şartların uygun olması durumunda öğütme bilyeleri ne kadar büyük ise, parçacıklar o kadar küçük olacaktır. Kullanılan bilyeler genelde paslanmaz çelikten yapılmıştır. Şayet bu bilyeler öğütme esnasında erozyona uğrayacak olursa bu durum maddenin kirlenmesine neden olur. Bu da problem oluşturur (Schaffer and Forrester 1997). Farklı çaplardaki bilyelerin karışımı kullanılarak öğütme yapıldığında öğütme daha iyi olur. Öğütme esnasında parçacıkların plastik deformasyonu için uygulanan şoklar ısı oluşumuna neden olur ve dönmenin hızına bağlı olarak çarpışmalarla bölgesel sıcaklık bazen 400°C'ye kadar çıkabilmektedir (Can 2005).

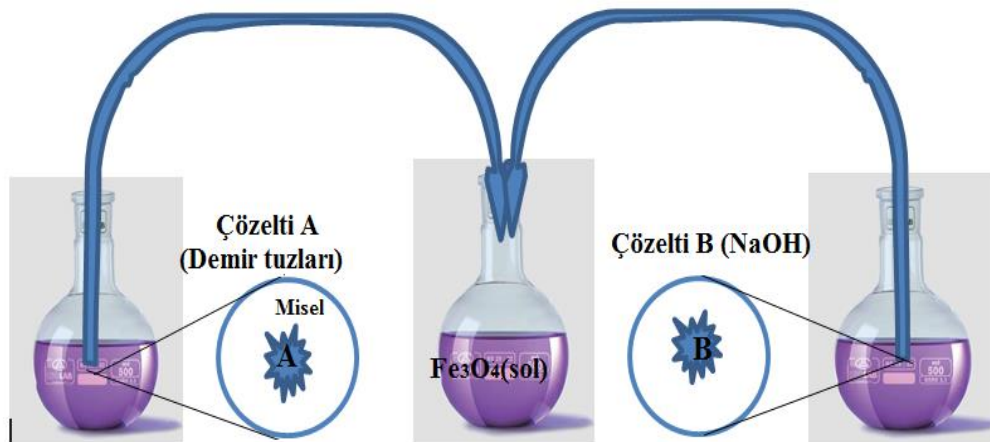
1.11.2 Termal parçalama yöntemi

Daha küçük boyuta sahip, monodispers manyetik nanokristaller, yüzey aktif madde içeren yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde organometalik bileşiklerin termal parçalanmasıyla sentezlenmektedir (Beyaz 2009). Organometalik bileşikler (öncül madde) metilasetilasetonatlar, $[M(acac)_n]$, (M=Fe, Mn, Co, Ni, Cr; n=2 veya 3, acac=asetilasetonat), metal kupferronatlar, $[MxCup_x]$ (M=metal iyon; Cup=N-nitrozofenilhidroksilamin, $C_6H_5(NO)O-$)(Rockenberger *et al.* 1999) veya karbonillerdir (Farrell *et al.* 2003). Yağ asitleri (Jana *et al.* 2004), oleik asit (Samia *et al.* 2005) ve hegzadesil amin (Li *et al.* 2006) çok kullanılan surfaktanlardır. Öncü madde surfaktant ve çözücü içeren başlangıç reaktiflerinin oranları, manyetik nanoparçacıklarının morfolojisini ve boyutunu kontrol etmek için önemli parametrelerdir. Ayrıca, karıştırma periyodu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresinin de bu konuda öneme sahip olduğunu vurgulamak gerekir. Eğer öncül madde içindeki metal sıfır değerlikli ise, karbonillerde olduğu gibi, termal parçalama başlangıçta nanometal oluşumuna neden olur, fakat iki basamaklı işlemler oksit nanoparçacıklarını üretmede kullanılabilir. Örneğin demir pentakarbonil, oktil eter ve oleik asit karışımında 100°C'de parçalanabilir, hemen ardından yükseltilmiş sıcaklıklarda trimetilamin oksit, $(CH_3)_3NO$, ilavesi yaklaşık 13 nm boyuta sahip monodispers $\gamma-Fe_2O_3$ oluşumuyla sonuçlanır (Hyeon, Lee *et al.* 2001) Eğer $[Fe(acac)_3]$ gibi katyonik metal merkezli öncül madde; fenol eter içinde 1,2-

hekzadekandiol, oleil amin ve oleik asit varlığında parçalanırsa doğrudan oksit, Fe_3O_4 , oluşur (Sun and Zeng 2002).

1.11.3. Mikroemülsiyon yöntemi

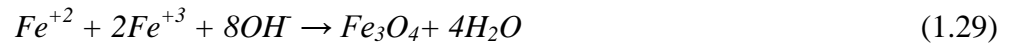
Çözünmeyen iki sıvının termodinamik olarak kararlı izotropik dispersiyonu mikro emülsiyon olarak adlandırılır. Bu sistemde sıvıların biri ya da her ikisinin mikroalanı surfaktant moleküllerinin bir arayüzey filmiyle kararlı tutulur(Langevin 1992). Yağ içinde su mikroemülsiyonlarında, sürekli hidrokarbon fazı içindeki sulu faz surfaktant moleküllerinin tek tabakasıyla çevrili mikro damlalar şeklinde (genellikle 1-50 nm boyutunda) dispers olur. Ters miselin çapı su-surfaktant oranı tarafından belirlenir(Paul and Moulik 2001). İstenen reaktantları içeren iki benzer su mikro damlası sürekli çarpışır, yapışır ve tekrar ayrılır. Sonuçta misel içindeki reaksiyon sonucu çökme meydana gelir. Çökelti mikroemülsiyonlarını ayırmak için aseton veya etanol gibi çözücülerini ilave ettikten sonra süzme ya da santrifüjleme işlemi yapılır. Bu mantıkla nanoparçacık oluşumu için bir mikroemülsiyon bir nanoreaktör gibi kullanılabilir. Örneğin, izooktan çözücüsü içinde 2-etilhekzilsulfosuksinat (AOT) surfaktantı ile hazırlanmış ters misel boşluklarında $FeCl_3/FeCl_2/NaOH$ reaksiyonu ile hazırlanan manyetit nano partikülleri Şekil 1.3'de verilmiştir (Lee Sorensen *et al.* 1992, Beyaz 2009).



Şekil 1.3. Mikroemülsiyon yöntemiyle manyetit nanopartiküllerinin sentezi(Beyaz 2009)

1.11.4. Ortak çöktürme yöntemi

Manyetit partiküllerini elde etmede en etkin ve en basit kimyasal yol olan ortak çöktürme yönteminde, demir oksitler (Fe_3O_4 veya $\gamma-Fe_2O_3$) genellikle bazik sulu ortamda Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının stokiometrik oranda karıştırılmasıyla hazırlanır. Fe_3O_4 aşağıdaki reaksiyona göre oluşur;



Fe_3O_4 'in çökmesi için pH değerinin 8 ile 14 arasında olması ve oksidasyonun olmadığı şartlarda (Fe^{+3}/Fe^{+2}) stokiometrik oranının 2:1 olması gerektiği düşünülür (Laurent *et al.* 2008).

Bu yöntemin en büyük avantajı çok miktarda nanopartikül sentezlenebilmesidir. Ancak, sadece kinetik faktörler kristal gelişimini kontrol ettiğinden partikül boyut dağılımı belirli bir yere kadar kontrol edilebilir. Ortak çöktürme yöntemi, türlerin derişiminin kritik süper doygunluğa ulaşmasıyla ani çekirdeklenme, ardından kristal yüzeyine iyonların difüzyonu ile yavaş şekilde çekirdeklerin büyümesi olmak üzere iki basamakta gerçekleşir(Schwarzer and Peukert 2004). Demir oksit nanopartiküllerini monodispers olarak elde edebilmek için bu iki basamak birbirinden ayrılmalıdır, mesela gelişme periyodu boyunca çekirdekleşmeden kaçınılmalıdır. Bu yöntem kullanılarak süperparamanyetik demiroksit parçacıklarının ilk kontrollü sentezi Massart (Massart and Cabuil 1987) tarafından gerçekleştirilmiştir. Massart'ın sentezinde manyetit kabaca küreseldir ve boyutu XRD verilerine göre 8 nm olarak hesaplanmıştır (Beyaz 2009).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fenton prosesleri son derece ümit vadeden arıtım teknolojisi olarak görülmektedir. Literatürde de Fenton prosesiyle sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması ile ilgili çok sayıda çalışma vardır.

Atıksularda kalıcı ve toksik organiklerin bulunması durumunda biyolojik arıtımla iyi bir verim elde edilememektedir. Bu tür atıksulardan kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler uygulanır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin meydana gelmesine dayanmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden biri Fenton prosesidir. Fenton prosesi, diğer ileri oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığında ekonomik ve basit oluşu, kısa reaksiyon süresi gerektirmesi gibi birçok avantajı vardır. Fenton prosesi, birçok alanda uygulanmaktadır. Hidroksil radikallerinin özelliklerinden biri de seçici olmamasıdır. Tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler ve reaksiyon sonucunda CO₂ ve H₂O oluştururlar (Martinez *et al.* 2003; Çatalkaya vd 2004).

Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda kirleticilerin parçalanmasında pH'ın etkin bir parametre olduğu (Lin and Lo 1997; Kang and Hwang 2000) ve çoğunlukla optimum pH değerinin 3 olduğu bulunmuştur (Neyens and Baeyens 2003). Demir iyonu konsantrasyonunun artırılmasıyla parçalanma hızının da arttığı, belli konsantrasyon üzerinde parçalanma hızının oldukça azaldığı görülmüştür. Hidrojen peroksit miktarının artmasıyla genelde kirleticiler de daha hızlı parçalanma olmuştur (Kang and Hwang 2000). Fenton prosesin de kirleticilerin parçalanma hızını etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Yapılan çalışmalardan birinde optimum sıcaklık 30°C olarak bulunmuştur (Lin and Lo 1997).

Çoğu zaman, daha az miktarda kirletici konsantrasyonu uygulanır. Endüstriyel atıksular için genellikle Fenton prosesle oksidasyonu uygulamadan önce seyreltme gerekmektedir (Gürtekin and Şekerdağ 2008).

Fenton prosesin başlıca avantajları şunlardır (Gürtekin and Şekerdağ 2008):

- Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

Özkan Acisli ve grup arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, nano boyutlu sideriti katalizör olarak kullanarak sulu çözeltiden reaktif sarı 81 (RY-81) boyasının parçalanması için ultrasonik radyasyon ile heterojen Fenton prosesini birleştirmişlerdir. pH 3.0'de 6 saat öğütülmüş sideritin en yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ve bu katalizörle 30 dakika reaksiyon süresi sonunda %92.09 giderim etkinliğine ulaşıldığını rapor etmişlerdir. Kısa bir reaksiyon süresinde yani 20 dakikada, 0,3'ten 0,75 g/L'ye kadar siderit dozajının artması giderim etkinliğinin % 49.82'den %79.86'ya artmasına neden olurken, katalizör miktarındaki daha fazla artmanın giderim etkinliğinde önemli bir azalmaya neden olduğunu belirten araştırmacılar proses esnasında oluşan ara ürünlerini GC-MS analizi ile belirlemişlerdir. Bu araştırma, öğütülmüş sideritin, ultrason destekli Fenton prosesi ile tekstil atıklarının etkili şekilde giderimi için potansiyel bir katalizör olduğunu ortaya koymuştur (Acisli *et al.* 2017).

Muna Sh. Yahya^a, grubu tarafından yapılan bir çalışmada antimikrobiyal ajan siprofloksazin hidrokloridin (SİP) oksidatif bozunması, 60-500 mA aralığında sabit bir akım ile elektro-Fenton (EF) prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, elektrokimyasal olarak izlenen Fenton reaksiyonu vasıtasıyla çok yüksek oranda oksidatif tür $\cdot OH$ radikalinin üretildiğini rapor etmişlerdir. Karbon keçe katot ve Pt anotlu hücreler kullanılarak gerçekleştirilen EF deneylerinde, uygulanan akım ve katalizör konsantrasyonunun oksidatif bozunma ve mineralizasyon verimi kinetiğine olan etkisi araştırılmıştır. Çalışılan şartlar altında SİP' in etkili bir şekilde bozunması için 400 mA'lık optimum bir akım ve 0.1 mM'de Fe^{2+} katalizör konsantrasyonunun optimum olduğu bulunmuştur. Bu koşullar altında 6 saatlik reaksiyonda oldukça yüksek oranda mineralizasyon (>%94) elde edilmiştir. HPLC ve LC-MS/MS analizleri ile bir dizi kararlı ara ürün tespit edilmiştir. Tanımlanan reaksiyon ara ürünlerine dayanarak,

mineralizasyon prosesi için uygun bir reaksiyon yolu önerilmiştir. Bu çalışmada ulaşılan yüksek mineralizasyon derecesi, sulu çözeltilerden fluorokinolon esaslı ilaçların EF prosesiyle etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceğini ortaya koymaktadır (Yahya *et al.* 2014).

Nanopartiküller çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta (Gavaskar *et al.* 2005) ve kirletici uzaklaştırma, toksisite hafifletmede umut verici bir sonuç sergilemektedir (Gavaskar *et al.* 2005; Tratnyek and Johnson 2006).

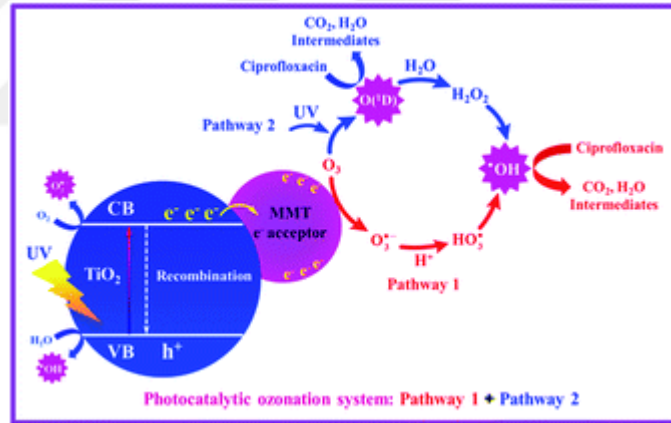
Manyetik nanoparçacıklar çok küçük parçacık boyutları ve yüksek yüzey alanı / hacim oranı nedeniyle kirleticilerin uzaklaştırılması için yüksek bir uzaklaştırma kapasitesi, hızlı kinetik ve yüksek reaktiviteye sahiptir. Bu özellikler, su ve atıksu arıtma sistemleri için yararlı bir özelliktir. Kirletici uzaklaştırma, verimli su veya atık su arıtma sistemleri için yüksek reaktivitesi olan manyetik nanoparçacıkları kullanılabilir. Küçük parçacıkları ayırmak için, karmaşık membran filtrasyona kıyasla manyetit ile uzaklaştırma daha uygun maliyetli ve uygun bir yöntem olabileceği düşünülmektedir. Manyetit nanoparçacıkların düşük gradyanlı bir manyetik alan veya elle tutulan bir mıknatıs ile çözeltilerden ayrıldığı sıkça bildirilmiştir (Hu *et al.* 2004).

Bugüne kadar, nano-FeO partiküllerinin su ve toprak arıtımı için büyük ölçüde başarılı olduğu bildirilmiştir (Pradeep and Anshup 2009; Agarwal and Joshi 2010; Litter *et al.* 2010; Comba *et al.* 2011; Crane *et al.* 2011).

Bir çalışmada fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP giderim mekanizması, çeşitli organik ve inorganik reaktif oksijen tür (ROS) inhibitörleri varlığında araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada, radikal inhibitörleri arasında, iyodür iyonları ve benzokinonun SİP' in bozunma verimi üzerinde en yüksek etkiyi gösterdiği anlaşılmıştır. Gerçek su matrisinde fotokatalitik ozonlama prosesinin performansı yeraltı su numuneleri kullanılarak değerlendirilmiş, fotokatalitik ozonlama prosesinde oluşan başlıca SİP bozunma ara ürünleri, kütle spektrometrisi (GC-MS) analizine bağlı gaz kromatografisi ile tanımlanmıştır (Hassani *et al.* 2016).

Çizelge 2.1. SİP bozunumu için kullanılan proseslerle bozunma verimi (%DE), (adsorpsiyon hariç) görünen yalancı birinci mertebeden hız sabitler ve korelasyon katsayıları (Hassani *et al.* 2016).

Proses	DE (%)	$K_{göz} (dk^{-1})$	R^2
Fotoliz	10,00	0,0031	0,9432
Adsorpsiyon	15,01	0,0044	0,8341
Fotokatalitik oksidasyon	22,08	0,0072	0,9015
Ozonasyon	67,92	0,0362	0,9941
Photolitik ozonlama	71,76	0,0398	0,9909
Katalitik ozonlama	80,14	0,0499	0,9909
Fotokatalitik ozonlama	90,00	0,0688	0,9846



Şekil 2.1. Fotokatalitik ozonlama sürecinde SİP'in bozunması için olası mekanizma (Hassani *et al.* 2016)

Ruixiong Huang ve grup arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Fe_3O_4 manyetit nanopartikülleri (MNP'ler), bisfenol A'nın (BPA) etkin bir şekilde parçalanması için heterojen katalizörler olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin özellikleri, Brunnaer-Emmett-Teller (BET), X-ışını toz difraksiyonu (XRD), X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) teknikleri ile karakterize edilmiş, elde edilen sonuçlardan Fe_3O_4 MNP'lerinin kabaca küresel şekiller olduğu ve ortalama boylarının 10-20 nm olduğu

bulunmuştur. Farklı pH koşulları, H₂O₂ konsantrasyonları ve MNP dozları ile US+Fe₃O₄+H₂O₂ sistemindeki MNP'lerin katalitik kapasitesi araştırılmıştır. Hidroksil radikallerinin Fe₃O₄ MNP'lerin katalizörü ile üretildiği bulunmuştur. BPA 3 ila 9 arasında geniş bir pH aralığında bozunabilir ve bozunma verimleri ultrason ile belirgin şekilde arttırılmıştır. BPA'nın giderim verimliliği %95'in üzerindeydi. Çözeltideki yaklaşık yarı organik karbon (TOC) nötr koşullar altında sono-Fenton işlemi ile ortadan kaldırıldı. Atıksuyun içinde BPA degradasyonu için homojen Fenton prosesinin dezavantajlarını gidermek ve etkin kolay bir işleme tekniği geliştirmek için, tekrar kullanılabilir Fe₃O₄ manyetik nanopartiküller (MNP'ler) düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir. Katalizörün beş çevrim sonrasında bile yüksek etkinlikle kullanılabilceği anlaşıldı. Böylece, US+Fe₃O₄+H₂O₂ sistemi, homojen Fenton prosesinin dezavantajlarının üstesinden gelebilir ve organik kirleticilerin uzaklaştırılması için umut verici bir yaklaşım olabilir. Bununla birlikte, reaksiyon hızının düşük olması nedeniyle kirleticilerin bozunması çok zaman alır, Fe₃O₄ MNP'lerin öğütme veya katkısı, heterojen sono-Fenton'da daha yüksek reaksiyon oranını gösterecektir (Huang *et al.* 2012).

Yong Ren vd. projelerinin genel hedefleri, BAT / BEP uygulama ve tanıtımını kolaylaştırmak, Çin'in tıbbi atık yönetimi ve imha yeteneklerini geliştirmek, teşvik etmektir. Tıbbi atıkların azaltılması ve yabancı atıkların yönetimi ve atılmasında ileri prosesler kullanılmış, dolayısıyla projeye, Çin'deki uygun tıbbi atık yakma tesislerinde teşvik planını uygulamaya karar verilmiştir. Bu planda, başvuru, inceleme, teknik dönüşüm, doğrulama adımları içeren bir proje tasarlanmıştır. Süreci standartlaştırmak ve dışa aktarmak için, ilke, kurallar, kota ve ölçütler, tablo ve kontrol listesi şablonları dahil olmak üzere tam bir dosya şeklinde hazırlanmıştır. Sonuç olarak, aktif katılım ve MEP, yerel yönetimler, işletmeler, uzmanlar ve izleme talimatlarının katkısı ile teşvik planı, BAT / BEP'nin tıbbi atıkların yok edilmesi ve çoğaltılmasına hem rehberlik hem de teşvik etti, dioksin üretimini ve emisyonunu önledi ve azalttı (Ren *et al.* 2016).

Çevre kirliliğini kontrol eden prosesler için yoğun araştırma, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) optimizasyon çalışmalarına yol açar. Bu işlemler, ortamdaki geri kalıcı organik

kirleticileri bozarak karbondioksit, su ve tuzlar gibi son derece zararsız ürünler üretir. Bu işlemler için, esas olarak parçalanma, oldukça reaktif türler olan hidroksil radikallerinin ($\cdot \text{OH}$) oluşumundan kaynaklanmaktadır

Mesquita ve grubu yaptıkları bir çalışmada, metilen mavisini(MB) katalitik olarak oksitlemek için Fenton katalizörleri olarak kullanılacak demir oksitleri (goetit fazı, α -FeOOH) sentezlediler. Ayrıca, goetit yüzeyinde daha aktif grupların üretilmesi ile malzemelerin katalitik özelliklerini iyileştirmek için oksitlerin borik asit ile işlenmesiyle yüzeydeki değişiklikleri incelediler. Yüzey üzerinde oluşan yapı türlerini, titreşimli kızılötesi spektroskopisi, Mössbauer spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi ve BET yüzey alanı ölçümleri gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak araştırdılar. Bu karakterizasyonun sonuçları; goetit yüzeyinde borik asit kompleksleşmesini ve Fe (III)'ün Fe (II) türüne kısmen indirgendiğini göstererek, hem goetit hem de manyetit fazları içeren bir hibrid materyal elde edildiğini ortaya koymuştur. Sentezlenen bu yeni ürün organik bileşiklerin oksidasyonunda test edildiğinde, çözeltide bulunan organik bileşiklerin bozunması için yüksek kapasite gösterdiği bulunmuştur (Mesquita *et al.* 2016) .

Siprofloksazin (SİP), dünyada yaygın olarak kullanılan fluorokinolon antibiyotiklerden biridir. Ortamda antibiyotiklerin varlığı, düşük konsantrasyonda bile antibiyotiklere dirençli bakterilerin çoğalmasını sağlayarak ekosisteme ve insan sağlığına ciddi zararlara neden olabilir (Lapworth *et al.* 2012).

Yakın zamanda, yeraltı sularında yaygın SİP oluşumu geniş ilgi uyandırmıştır (Yu *et al.* 2012). Adsorpsiyon, yüksek etkinlik ve iyi sonuç vermesi nedeniyle SİP gibi antibiyotiklerin giderimi için etkili bir yöntem olabilir (Yu *et al.* 2016).

Biyokütle atıkları olarak, Arundo donax Linn ve pomelo kabuğu, fosforik asit aktivasyonu ile aktive edilmiş karbonların (ALAC ve PPAC) hazırlanması için öncüler olarak kullanıldı. Her iki karbonun gözenek yapısı ve yüzey asidik fonksiyonel grupları, azot adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri, NH_3 -sıcaklık programlı desorpsiyon (NH_3 -

TPD) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edildi. Siprofloksazinin farklı koşullardaki adsorpsiyon performanslarını araştırmak için bir seri deney gerçekleştirildi (Sun *et al.* 2016).

Florokinolonlar ve metabolitleri yüzeysel ve yeraltı sularında bulunur; bu da geleneksel su arıtma teknolojilerinin etkisiz kaldıklarını gösterir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) bu bileşikler doğrudan indirgemek için serbest radikal reaksiyonlarını kullanırlar. An ve grubu (An *et al.* 2010), SİP'i fotokatalitik olarak uzaklaştırmayı amaçladıkları bir çalışmada; hidroksil ve azid radikal reaksiyonları sonucu oluşan ara radikaller için geçici spektrumlar gözlemişlerdir. Ayrıca SİP, pH değerlerine bağlı olarak 1.9-10.9 dakika yarılanma ömrüne sahip tipik bir ileri oksidasyon işlemi olan TiO₂ fotokatalizi ile hızla bozunabilir. Yedi bozunma ürünü LC/MS/MS analizi ile ortaya konuldu ve SİP için deneysel kanıtları sınır elektron yoğunluklarının teorik hesaplamaları ile birleştirerek bozunma mekanizması önerildi. Hesaplamalar, SİP için ve foto üretilen boşluğun doğrudan saldırısında bir hidroksil radikalinin eklenmesinin iki baskın reaksiyon yolu olduğunu ortaya koydu. Sulu çözeltide SİP riskini doğru bir şekilde değerlendirmek ve çevresel olayları ve gerçek su sistemlerindeki fluorokinolon farmasötik ürünlerinin dönüşümünü daha iyi anlamak için heterojen fotokatalitik oksidasyon teknolojisi temsilci İOP olarak fotokatalitik yöntem seçilmiştir. SİP'in fotokatalitik bozunma mekanizmasındaki bir hidroksil radikali ve foto-boşluk saldırısı ile ilk reaksiyon pozisyonunu tahmin etmek için, SİP'nin sınır elektron yoğunlukları da hesaplandı (An *et al.* 2010).

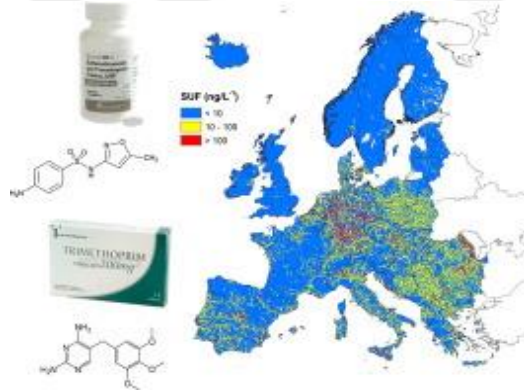
Vanessa S. Antonin^a, ve grup arkadaşları Pt veya BDD anotlu ve hava difüzyonlu veya paslanmaz çelik katotlu bir karıştırma tankı reaktörü kullanılarak EİOP'ler ile Siprofloksazinin elektrokimyasal yakılması üzerine dikkatli bir çalışma sunmuşlardır. İlaç bozulması ve kısa-lineer karboksilik asitlerin oluşumunu yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle (HPLC) izleyip, inorganik iyonlar iyon kromatografisiyle tespit edilmiştir. Aromatik ürünler, ilaç mineralizasyonu için bir reaksiyon farkı önermek üzere sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS) ile tanımlanmıştır. İkinci adımda EİOP'lerin performansı üzerindeki etkisini öğrenmek için sentetik bir idrar matrisi

elektrolit olarak kullanılmıştır. pH ve akım yoğunluğunun (j) bir BDD / paslanmaz çelik hücre ile EO'nun en iyi arıtımı üzerindeki etkisi incelendi.

Antonin ve grubu tarafından (Antonin *et al.* 2015), pH 3.0 olan sülfat çözeltisindeki 0,245 mM Siprofloksazinin, Fenton reaksiyonundan oluşan $\bullet\text{OH}$ ile oksidasyonu nedeniyle EF, PEF ve SPEF ile hızlı bir şekilde uzaklaştırıldığı gösterilmiştir.

Johnson ve grup arkadaşları çalışmalarında Avrupa nehirleri boyunca Siprofloksazin (SİP), sülfametoksazol (SUF), trimetoprim (TRI) ve eritromisin (ERY) olmak üzere dört antibiyotiğin konsantrasyonunu değerlendirdiler. İlaç tüketim verileri şaşırtıcı sonuçlar gösterdi. Bu çalışma sonucu ulusal tüketimin gözden geçirilmesini içeriyordu.

Bu bilgiler ışığında, bu antibiyotiklerin nehirlere boşaltıldığında en iyi ve en kötü olayların görülmesi mümkün olmuştur (Johnson *et al.* 2015).



Şekil 2.2. Avrupa nehirleri boyunca Siprofloksazin (SİP), sülfametoksazol (SUF), trimetoprim (TRI) ve eritromisin (ERY) (Johnson *et al.* 2015)

Tao Zhoua ve grup arkadaşları çalışmalarında; yeni bir sonofotokimyasal Fenton benzeri sistem ile antibiyotik sülfametazin (SMZ) parçalanması araştırılmıştır. Okzalik asit (Ox) varlığında, heterojen Fe_3O_4 ile katalize edilen sistemin (US/UV/ Fe_3O_4 Ox) in-situ H_2O_2 üretimiyle Fenton benzeri reaksiyonu indükleyebildiğini ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada SMZ'nin bozunması için oluşturulan yeni bir heterojen US/UV/ Fe_3O_4 /Ox

sisteminin sinerjik katkıyla önemli oranda SMZ bozunumu sağladığı bulundu. Sonofotokimyasal demir oksitler-oksalat sistemlerinin ilk tepkime aşamasında bile hızlı bir SMZ bozunmasına neden olabildiği, ilk reaksiyon suresi içerisinde hızlı şekilde serbest kalan çözünmüş demir türünün etkin şekilde reaktif oksijen türlerinin oluşumuna neden olduğu ortaya koyulmuştur. UV/Fe₃O₄/Ox sisteminde, homojen fazdaki radikalik reaksiyonlar ve heterojen/homojen demir döngüsünün eşzamanlı oluşumlarını göstermek için reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Önerilen mekanizmanın doğrulanması ve UV/Fe₃O₄/Ox sistemindeki demir oksitlerin (Fe₃O₄ ve/veya α-FeOOH) sonokimyasal üretiminin toplam çözünmüş demirdeki kademeli düşüşün ardından anlaşılması için ilave araştırmalar yapılması önerilmiştir (Zhou *et al.* 2014).

Jessica Richard^{a, b} ve grup arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yüzey sularında tespit edilen organik mikroprolütantların miktarı sürekli olarak arttığı için yeni teknolojilere ihtiyaç olduğu belirtilmiştir. Organik mikro-kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılabilmesi için gelişmiş oksidasyon işlemleri umut verici bir teknoloji olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu olasıdır ve araştırılması gerekir, çünkü yan ürünler sadece kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından ana bileşiklerinden farklı olmakla kalmaz, aynı zamanda toksisite açısından da farklılık gösterebilirler. Bu nedenle, bu çalışma, atık su arıtma tesisi atıklarının ileri oksidasyonunun (O₃ [5 mg/L] veya UV/H₂O₂ [Hg-LP lamba; 15 W; 1 g/L H₂O₂]) kimyasal ve toksikolojik analizlerini birleştirmek için tasarlanmıştır. Yapılan deney sonuçlarında; Bisfenol A, Metoprolol, Sülfametazol veya Siprofloksazinin atık sudaki oksidatif arıtımının (O₃ veya UV / H₂O₂) toksik oksidasyon yan ürünlerine neden olmadığını gösterirken, Bisfenol A ve Siprofloksazin'in saf su içindeki UV/H₂O₂ ile oluşan reaksiyon sonucunda sitotoksik ancak 60 dakika sonra herhangi bir östrojenik etki göstermeyen yan ürünlere neden olduğu rapor edilmiştir (Richard *et al.* 2014).

Joonseon Jeong ve grup arkadaşı çalışmalarında, foto/ferrioksalat sisteminde H₂O₂ ilavesi olmadan ·OH üretimi için pH'ın etkisini araştırdılar. H₂O₂ ilavesinin olmaması durumunda, 2,4-D'nin bozunması, artan pH ile artarken, H₂O₂ eklendiğinde artan pH ile azalmıştır. Bu sonuç, foto/ferrioksalat sisteminde Fe (II) yenilenmesiyle birlikte ana

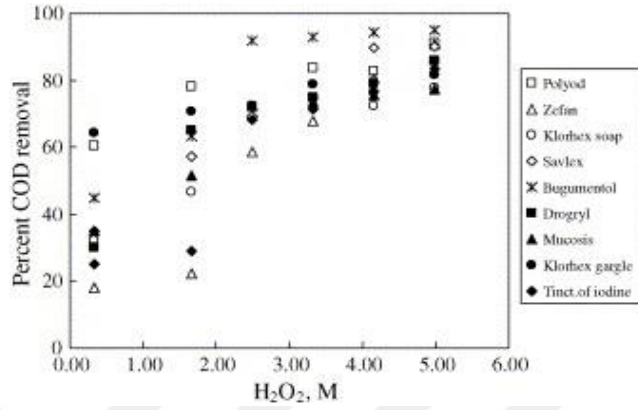
reaksiyon parametrelerinden biri olan H_2O_2 oluşumu ile açıklanabilir. Fenton ve fotofenton proseslerinde pH; atıksu arıtımında, önemli parametredir, geleneksel Fenton prosesine bir alternatif sağlayacağı umulmaktadır, sulu ortamda yüksek çözünürlük, farklı pH aralığında olabilir. Bu nedenle 2,4-D bozunumundaki bu değişiklikler daha önceki çalışmalarda az dikkate alınan bu faktör H_2O_2 'nin oluşumu ile tam olarak ilgilidir reaksiyon sonucunda 2,4-D'nin daha hızlı bozunmasına yol açar (Jeong and Yoon 2005).

Huseyin Tekin ve gup arkadaşları yaptıkları bu çalışmada Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalar için biyolojik bozunabilirliği geliştirdi ve farmasötik atıksuyun toksisitesini düşürdü. Fenton oksidasyonu, farmasötik atık suyun biyolojik olarak bozunmayan bölümleri için etkili bir ön-arıtım yöntemi idi, bu da biyolojik prosesleri izlemek için daha fazla biyolojik olarak bozunabilir duruma gelebileceğini gösterdi. Bu çalışmada, biyolojik olarak arıtılabilecek bir farmasötik atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak için Fenton oksidasyonunun uygulanabilirliği araştırılmıştır. Atık su, çeşitli farmasötik kimyasallar üreten bir fabrikadan alınmıştır. Arıtılabilirlik çalışmaları, tam ölçekli arıtma tesisinde kullanılacak çalışma koşullarını belirlemek için fabrikada üretilen tüm kimyasallarla (KOİ 900 ila 7000 mg/L arasında değişen) laboratuvar koşullarında yürütülmüştür. Optimum pH, sırasıyla Fenton işleminin birinci (oksidasyon) ve ikinci aşamasında (koagülasyon) 3,5 ve 7,0 olarak tespit edilmiştir. Fenton oksidasyonu ve bunu takiben sıralı seri reaktörlerde (SBR) aerobik bozunum kullanan atık su arıtma tesisi ile bu arıtılabilirlik çalışmalarının ardından %98 oranında bir KOİ giderimiyle deşarj sınırlarına uyum sağlayan sonuçlar elde edilmiştir. Fenton oksidasyonunun verimliliği %45-50 civarındaydı ve her biri 8 m³'lük bir hacme sahip olan ve 1 günlük toplam çevrim süresi ile çalıştırılan iki reaktöre sahip SBR sistemindeki verimlilik, KOİ giderimi ile ilgili olarak %98 civarındaydı.

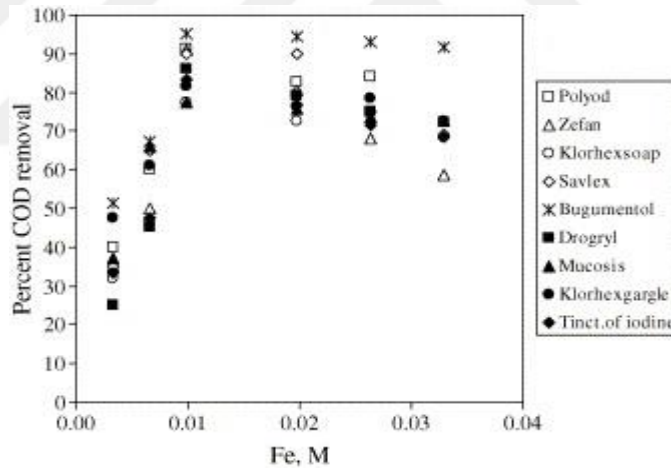
Fenton oksidasyonu için önerilen genel reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 işlemin verimliliğinin, sistemde bulunan H_2O_2 ve Fe^{2+} miktarlarına bağlı olduğunu göstermektedir.



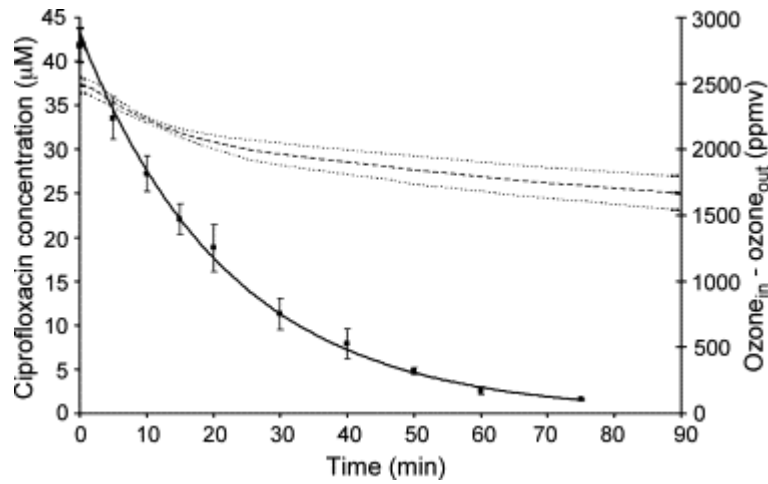
Şekil 2.3. H_2O_2 konsantrasyonunun değişimiyle COD giderimi ($Fe^{2+} = 0,033$ M)



Şekil 2.4. Değişken $FeSO_4$ dozajı ile giderim ($H_2O_2 = 2,5$ M) (Bilkay *et al.* 2006).

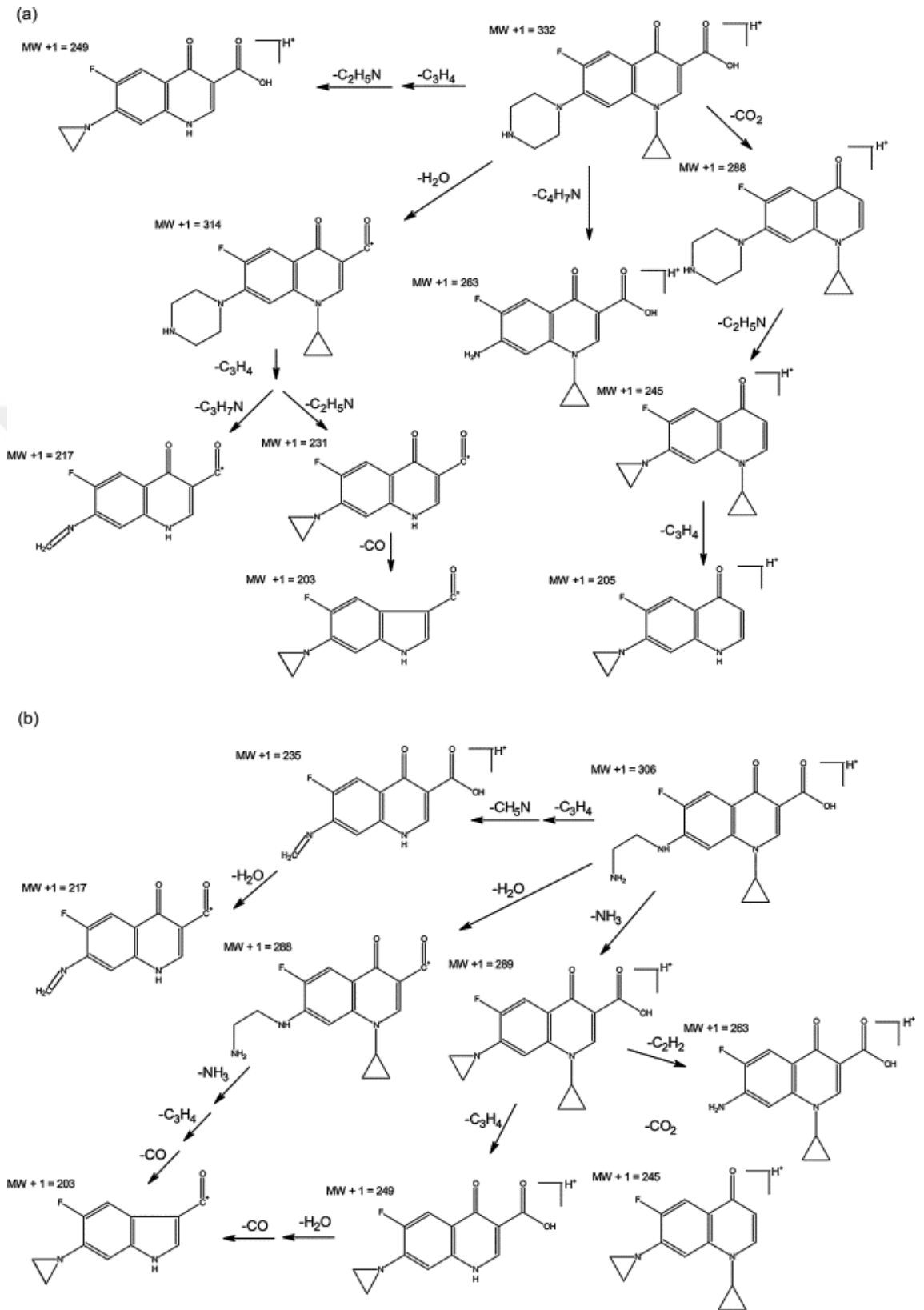
İOP uygulaması ile atık su işlemlerinin gerçekleştirilmesi için uygulanabilecek deney düzeneği ve çalışma usulleri incelenmiştir. Arıtım ekonomisi üzerine bazı açıklamalar İOP maliyetlerini etkileyen ana parametrelere dayanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, atık sularda refrakter ve toksik kirleticilerin azaltılması için güçlü bir anlam ifade eder.

Farklı İOP teknikleri geliştirildi ve böylece çok özel arıtım problemleri için en uygun seçimleri yapabildiler. Şimdiye kadar yapılan genel maliyet değerlendirmeleri, İOP sisteminin kirletici madde azaltımı için iyi kurulmuş teknolojilere kıyasla daha pahalı olmadığını göstermektedir. Bu teknikler için reaksiyon ara ürünlerin belirlenmesi, belirlenmiş reaksiyon mekanizmalarına dayalı hız ifadelerinin geliştirilmesi, ölçek büyütme parametrelerinin ve maliyet kriterlerinin belirlenmesi gibi belirli eksikleri gidermek için araştırmacılar tarafından gelecekte çok dikkat etmelidirler. Dahası araştırmacılar suyun arıtılması ve iyileştirilmesi sorununa daha ekonomik çözümler sağlamalıdır. (Andreozi, Caprio *et al.* 1999). Bavo De Witte ve grup arkadaşların çalışmalarında Siprofloksazinin ozonlanması araştırılmıştır. SİP konsantrasyonu, pH ve H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Balcıoğlu ve Ötger'in enrofloksasin parametresi çalışmasının aksine ozon tüketimi ve bileşik bozulması üzerine odaklanıyor. Daha sonra sıcaklık ve ozon konsantrasyonunun etkisi de test edilir. Parçalanma mekanizması üzerinde daha fazla fikir sahibi olmak için, hidroksil temizleyicileri t-butanol ve paraklorobenzoik asit (pCBA) eklenmiştir.

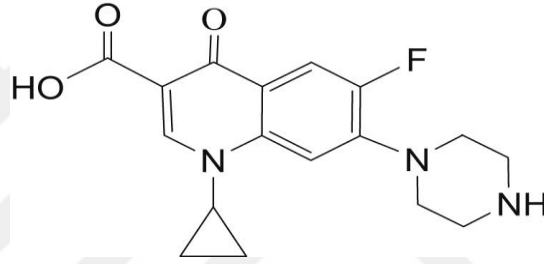


Şekil 2.5. Standart koşullarda SİP ozonlaması

(1) Siprofloksazin konsantrasyonu standart sapma ile zamana (■) karşı, (2) Siprofloksazin veri noktalarına (tam çizgi) birinci derece bozunma kinetiklerinin uydurulması ve (3) zamana karşı %68.2 güvenle ozon tüketim profili aralıklar (noktalı çizgiler)



Maged El-Kemary ve grup arkadaşları ~ 2,1 nm çapında nano-yapılı ZnO yarı iletkeni sentezlediler ve ortaya çıkan nanoparçacıkları X-ray difraksiyon analizi (XRD), Fourier-transform infrared (FT-IR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize ettiler. Optik özellikleri UV-vis ve floresan teknikleriyle incelediler. Hazırlanan ZnO nanopartiküllerinin fotokatalitik etkinliğini incelemek için, farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerde UV ışığı altında SİP bozunumunu incelediler. Sonuçlar fotokatalitik bozunma işleminin pH 7 ve 10'da etkili olduğunu, pH 4'te oldukça yavaş olduğunu gösterdi. 60 dakika sonra pH 10'da ilacın daha yüksek bozunma verimi (~%50) elde ettiler.



Şekil 2.7. Siprofloksazinin kimyasal yapısı (El-Kemary *et al.* 2010)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışma, doğal manyetit mineralinin yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülerek nano boyuta indirgenmesiyle hazırlanan nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak heterojen Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden antibiyotik türü ilaç olan siproflaksazinin (SİP) giderimini sistematik olarak incelemeyi amaçlamaktadır. Çalışma aşağıdaki basamaklardan meydana gelmektedir.

1. Deneyde kullanılan malzemelerin ve kimyasal maddelerin temin edilmesi,
2. Fenton deneylerinin yapıldığı reaksiyon sisteminin kurulması,
3. Çalışmada kullanılan nano boyutlu manyetit katalizörünün hazırlanması,
4. Katalizörün karakterizasyonu,
5. Sulu çözeltilerden SİP gideriminin sistematik olarak incelenmesi.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Kimyasallar ve reaktifler, Merck'ten (Almanya) ve Sigma-Aldrich'ten satın alınmış olup, çalışmamızda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çalışmada, çözeltilerin hazırlanması ve diğer deneylerde destillenmiş su kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Madde adı	Kimyasal formülü	M_w ($g\text{mol}^{-1}$)	Safılık (%)	Üretici firma, ülke
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	292,24	99	(Sigma- aldrich)
t-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	99,5	Sigma-Aldrich, Almanya
Sodyum hidroksit	NaOH	39,99	99,99	Sigma-Aldrich, Almanya
p-Benzokinon	p-Benzoquinone	58,54	99,5	Merck, Almanya
Mutlak etanol	C_2H_6O	46,07	99,8	Merck, Almanya

Çizelge 3.1. (devam)

Aseton	C_3H_6O	58,08	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Hidroklorik asit	HCl	36,46	37	Sigma-Aldrich, Almanya
Kloroform	$CHCl_3$	119,38	99	Sigma- aldrich
Sodyum klorür	NaCl	58,54	99,5	Merck, Almanya
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	105,98	99,5	Avantor™ Performance Materials, ABD
Sodyum sülfat	Na_2SO_4	142,04	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Potasyum iyodür	KI	166,00	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Sodyum florür	NaF	126,04	99,2	Fisher scientific Co., ABD
Sodyum sülfat	Na_2SO_4	142,04	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Manyetit	Fe_3O_4			Karakaya Mineral A.Ş. Türkiye
Siproflaksazin	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	331,346	98	Sigma- aldrich(St. Louis, MO, ABD)
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	34,02	36,5	Sigma-Aldrich
Dietil eter	$(C_2H_5)_2O$	74,12	-	Merck, Almanya

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Bu çalışma süresince kullanılan makine-teçhizat ve diğer alet ve cam malzemeler Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Kullanılan makine-teçhizat ve diğer cam malzemeler

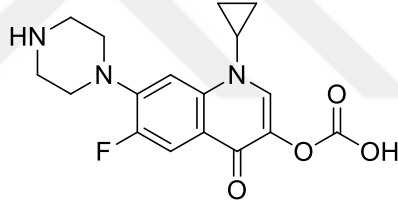
Tür	Model	Üretildiği firma, ülke
Isıtıcı manyetik karıştırıcı	Heidolph	Heidolph, Almanya
pH-metre	Mettler Toledo	Mettler Toledo, Çin
Kül fırını	Lenton	Lenton, İngiltere
Termostatik çalkalayıcı	Julabo SW22	Julabo, Almanya
UV-vis spektrofotometre	Varian Cary 100	Varian, Inc., Avustralya
Santrifüj	Hettich EBA 20	Hettich, Almanya
Terazi	AS 220.R2	RADWAG, Polonya
Mikropipet	Eppendorf Research Plus®	Eppendorf, Almanya
Mikropipet uçları	Eppendorf epT.I.P.S.® Tip	Eppendorf, Almanya
Kuvars küvet	100-QS Hellma	Hellma analytics, Almanya
Cam malzemeler	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Saf su cihazı	GFL 2012	GFL, Almanya
Puar	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Vial cam şişe	WHEATON	WHEATON, ABD
Parafilm	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Plastik şırınga	Genject	Genject, Türkiye
Güç kaynağı (UPS)	A1-ENEL	ENEL, Türkiye
Süzgeç kağıdı	Whatman, 1442 110	Whatman International Ltd., İngiltere
Kronometre	ISOLAB	ISOLAB GmbH/Almanya
Peletleme presi	TEKSER	ABD
X-ışını difraksiyonu (XRD)	BrukerD8 Advanced	Bruker, ABD
Yüzey Alan Analizi	Gemini 2385	Micromeritics Instruments, ABD
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Zeiss Sigma 300	Zeiss, Almanya
Fourier dönüşüm infrared spektrofotometresi (FTIR)	Tensor 27, Bruker	Bruker, Almanya
Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)	JEOL JEM-2100F	JEOL Ltd., Japonya
Gaz kromatografisi	6890	Agilent Technologies, Kanada
Kütle spektrometresi	5973	Agilent Technologies, Kanada
İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	7800	Agilent Technologies, ABD

3.3. Siproflaksazinin (SİP) Özellikleri

Dünyada yaygın olarak kullanılan ve fluorokinolon antibiyotik grubundan olan siproflaksazin (SİP) düşük miktarlarda bile bakterilerin çoğalmasını sağlayarak ekosisteme ve insan sağlığına ciddi zararlara neden olduğu rapor edilmektedir (Lapworth *et al.* 2012). SİP, sık kullanılan bir antibiyotik olması nedeniyle sularda bulunma ihtimali yüksektir. Bu nedenle, çalışmamızda Fenton prosesi ile giderimini incelemek için SİP hedef kirletici olarak seçilmiştir.

Siprofloksazin (%98), Sigma-Aldrich'den (St. Louis, MO, ABD) temin edilmiş ve özellikleri ve kimyasal yapısı Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. SİP antibiyotiğinin karakteristik özellikleri

Kimyasal Formül	
	
Moleküler formül	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
M_w (g mol⁻¹)	331,346
λ_{max}	276
Suda çözünürlüğü (mg mL⁻¹)	30
Grubu	Antibiyotik

3.4. Manyetit Katalizörünün Hazırlanması

Heterojen Fenton yöntemiyle SİP gideriminin sistematik olarak incelendiği bu çalışmada, katalizör olarak seçilen doğal manyetit minerali Karakaya'dan (Karakaya Mineral Co. Türkiye) temin edilerek laboratuvara getirildi. İlk olarak çeneli ve konik kırıcılarla 0,5- 2 cm aralığına öğütülen manyetit boyutu daha sonra bilyalı değirmende öğütülerek 0.425 μ m'ye düşürüldü. Bu fraksiyon doğal manyetit numunesi olarak

kullanıldı. Daha sonra doğal manyetit numunesinin boyutları nano seviyesine kadar düşürülerek fizikokimyasal özellikleri iyileştirildi. Bu öğütme işlemi için yüksek enerjili küre tipi değirmen (LB 200, Türkiye) kullanıldı (Şekil 3.1). Bu amaçla, bu değirmende (ball mill) 900 rpm dönme hızı ile 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde öğütme yapıldı. Elde edilen örnek fraksiyonları deneylerde kullanmak üzere kapalı kaplarda saklandı.

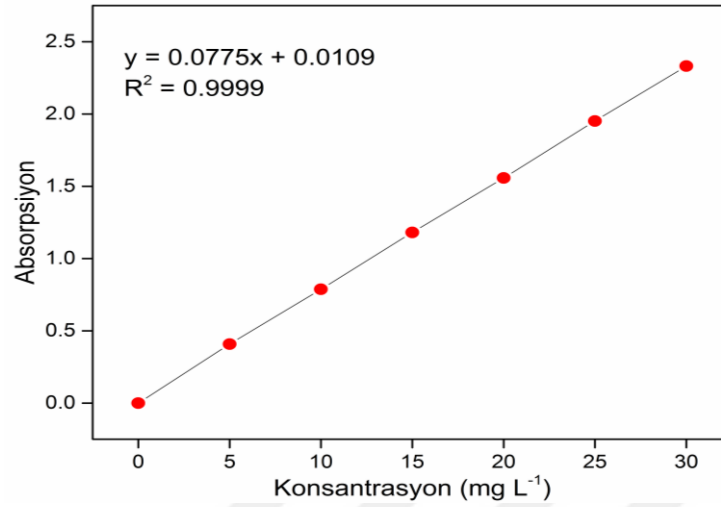


Şekil 3.1. Öğütme işleminde kullanılan değirmen cihazı

3.6. Deneysel Kısım

3.6.1. SİP ilaç etken maddesinin kalibrasyonu

Fenton deneylerine başlamadan önce ilk olarak kalibrasyon grafiğini elde etmek için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L konsantrasyonlarında SİP içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin absorbans değerleri Varian Carry100 UV-Spektrofotometresinde okundu, absorbansa karşılık konsantrasyon grafiği çizildi. SİP ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. SİP ilaç etken maddesinin kalibrasyon grafiği

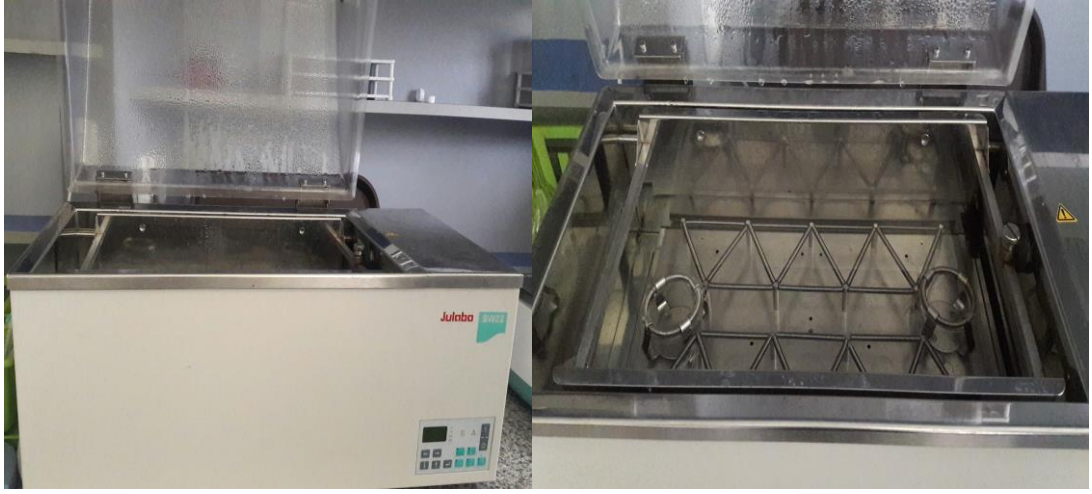
Grafikten, $y = 0.0775x + 0.0109$ şeklinde kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Burada y, okunan absorpsiyon değerini, x, SİP konsantrasyon değerini göstermektedir. Deney sonunda % giderim etkinliği 3.1 denklemine göre hesaplandı.

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; C_0 , SİP başlangıç konsantrasyonunu, C, t süresi sonunda reaksiyon kabından alınan örnekteki SİP denge konsantrasyonunu göstermektedir.

3.6.2. Fenton deneylerinin yapılışı

Heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde kullanılan termostatik çalkalayıcı Şekil 3.3'de verildi.



Şekil 3.3. Heterojen Fenton deneylerinin yapıldığı düzenek

Nano boyutlu manyetit katalizörü kullanılarak heterojen Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden SİP giderimini incelemek amacıyla yapılan bu tez çalışmasında ilk olarak prosesin optimum şartları belirlendi. Bunun için, manyetit miktarı ($1,0-2,5 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 konsantrasyonu ($2,4-30 \text{ mM}$), pH ($3-11$), SİP başlangıç konsantrasyonu ($5-20 \text{ mgL}^{-1}$) ve öğütme süresi (2, 4 ve 6 saat) gibi değişen parametrelerin proses üzerine etkileri incelendi.

Deneylede kullanılan çeşitli başlangıç konsantrasyonlarındaki SİP çözeltisini hazırlamak amacıyla önce 500 mg/L 'lik SİP stok çözeltisi hazırlanarak kapaklı balon içerisinde kapalı yerde muhafaza edildi. Daha sonra bu çözeltden yararlanarak istenilen konsantrasyondaki SİP çözeltileri hazırlandı.

Deneyleler, sıcaklığı, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi kontrol edilebilen termostatik çalkalayıcıya (Julabo SW22, Almanya) yerleştirilmiş 100 mL cam kapaklı yuvarlak tabanlı balonlarda gerçekleştirildi. Her bir çalışmada, bilinen konsantrasyon ve belirli miktarda manyetit içeren 100 mL SİP çözeltisi kullanıldı ve reaksiyon, H_2O_2 ilavesiyle başlatıldı. Her bir reaksiyon süresi sonunda, SİP giderim etkinliğini belirlemek için balonlardan alınan çözelti örnekleri az miktarda Na_2SO_3 içeren santrifüj tüplerine alındı. Bir mıknatıs yardımıyla katalizör, tüpün kenarında toplandıktan sonra SİP giderim

etkinliğini belirlemek için, katalizörden ayrılmış SİP çözeltisinin absorbans değeri, UV-Vis spektrofotometresi (Varian Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer, Australia) kullanılarak maksimum dalga boyu 276 nm'de okundu. % Giderim etkinliği 3.1 denklemine göre hesaplandı. Fenton proses mekanizmasını değerlendirmek için sulu çözeltiye SİP ile 1:1 molar oranında çeşitli organik ve inorganik inhibitörler eklendi. Çözeltideki çözünmüş demir konsantrasyonu induktif birleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS, Agilent 7800 ICP-MS) ile tayin edildi. Optimum koşullarda gerçekleştirilen heterojen Fenton prosesinin 15 dk reaksiyon sonrası alınan örneklerde bozunma ara ürünleri GC-MS analizi ile belirlendi. Deneylede kullanılan parametreler ve karşılık gelen değerleri Çizelge 3.4'de verildi.

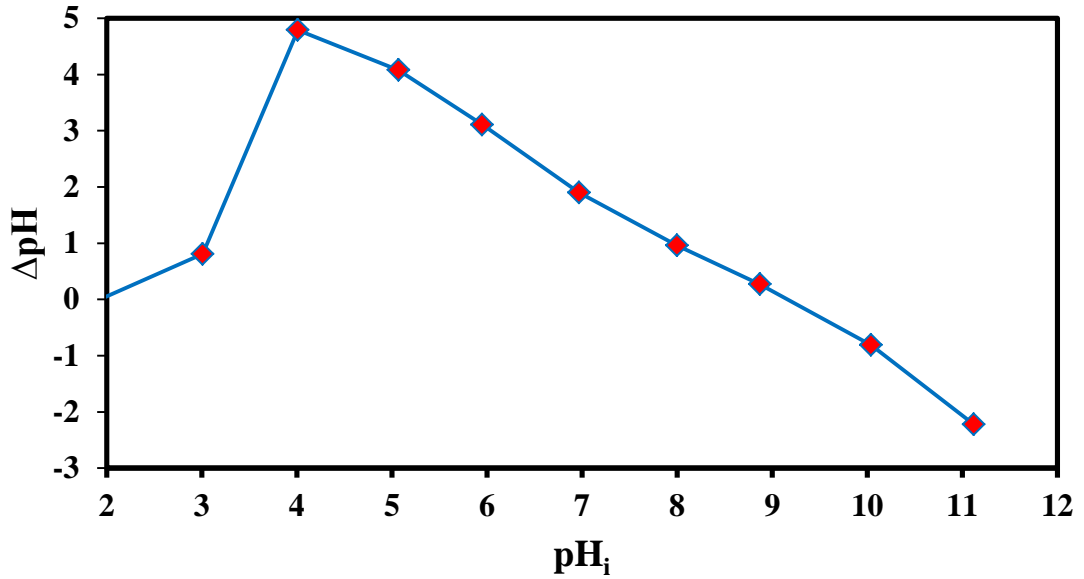
Çizelge 3.4. Deneylede kullanılan parametreler ve karşılık gelen değerleri

Parametre	Değeri
Öğütme süresi (saat)	2;4;6
Başlangıç çözelti pH'ı	3;4; 5;6;7; 9;11
SİP başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	5; 7,5; 10; 15;20
Katalizör (Fe ₃ O ₄) miktarı (g/L)	0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,50
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)	0; 2,4; 12; 24; 6;18;30
Reaksiyon süresi (dk)	5, 10, 15, 20, 30,45, 60,75, 90, 120
İnorganik inhibitör	Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaF ve NaI
Organik inhibitör	p-benzokinon, CHCl ₃ , t-Bu-OH ve EDTA

Bu parametrelere göre yapılan deneylelerden; pH değeri 3, H₂O₂ konsantrasyonu 12 mM manyetit miktarı 1.75 g L⁻¹, SİP konsantrasyonu 10 mg L⁻¹, optimum deney şartları olarak bulundu. Yüksek enerjili küre tipi değirmende çeşitli öğütme sürelerinde öğütülmüş manyetit örneklerinden 6 saat öğütülmüş manyetit numunesinin heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde daha iyi aktivite gösterdiği anlaşıldığından deneylede 6 saat öğütülmüş manyetit (nano boyutlu manyetit) katalizör olarak seçildi.

3.5. Nano boyutlu Manyetit Katalizörü İçin Yükün Sıfır Noktası (pH_{pzc})nın Belirlenmesi

Tsedifiar tarafından kullanılan yöntemle göre Fe_3O_4 için yükün sıfır olduğu pH değeri belirlendi (Tsedifiar *et al.*2015). Bunun için, pH'ı 2 ile 11 arasında değişen değerlerde ayarlanmış su çözeltileri ile 9 adet 50 mL 0.01 M'lık NaCl çözeltileri hazırlandı. pH'ı ayarlanmış her bir çözeltiliye 0.15 g Fe_3O_4 katalizörü ilave edildikten sonra oda sıcaklığında 150 rpm'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda her bir çözeltinin son pH değeri okundu. ΔpH değerleri başlangıç pH'ına karşı grafik edildi (Şekil 3.4). ΔpH değerinin sıfır olduğu çözeltinin başlangıç pH değeri nano boyutlu manyetit katalizörü için yükün sıfır noktası olarak kabul edildi. Fe_3O_4 nanokatalizörü için (pH_{pzc}) değerinin 9 olduğu belirlendi. Bu değer, pH 9'un altında manyetit yüzeyinin pozitif yüklü üstünde ise negatif yüklü olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 3.4. Deneylerde kullanılan nano boyutlu manyetit katalizörü için yükün sıfır noktası (pH_{SYN})

3.7. GC-MS Analizinin Yapılması

Nano boyutlu manyetit katalizörü eşliğinde heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimi esnasında oluşan ara ürünler 5977 serisi kütle seçimli dedektörle (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) bağlantılı olan gaz kromatografı (Agilent 7820A) kullanılarak belirlendi. Bunun için optimize şartlar altında 15 dakikalık süre için Fenton prosesine tabi tutulan 10 mg/L'lik SİP çözeltisinden alınan 100 mL'lik örnek santrifüjlenerek katalizörden ayrıldı. Katalizörden ayrılan çözelti bir ayırma hunisine alındı ve 40 mL dietileter ile ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. İşlem sonunda organik faz bir beherde toplanmak üzere alındı, su fazı (alttaki faz) ise tekrar ekstraksiyon yapılmak üzere üzerine 40 mL eter ilave edildi. Bu işlem üç kez tekrarlanarak organik fazlar toplandı. Toplanan organik fazlar buharlaştırıldı, kalan katı 60°C'de ısıtılarak ve 10 dakika süreyle karıştırılarak 100 µL of N,O-iki-(trimetilsil)-asetamid içinde çözündürüldü. Bu yolla elde edilen silanlanmış ürünler GC-MS ile analiz edildi. Bu amaçla yapılan işlem şu şekildedir: Cihazın giriş, transfer çizgisi ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 250, 250 ve 300°C'tır. Başlangıç sıcaklığı 50°C'ta 1dk tutulan örneğin sıcaklığı, 20°C/dk'lık ısıtma hızıyla 100°C'a ısıtıldı, burada 1 dk tutulup daha sonra 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 180°C'a ısıtılıp burada 1 dk tutuldu, 5°C/dk'lık ısıtma hızıyla 220°C'a ısıtılıp o sıcaklıkta 5 dk tutuldu son olarak 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 300°C'a ısıtılan numune bu sıcaklıkta 5,5 dk bekletildi. Taşıyıcı helyum gazı 1 mL/dk'lık akış hızıyla sisteme verilmiştir (Fathinia and Khataee 2015).

3.8. Analitik Yöntemler

3.8.1. Spektroskopik analiz

3.8.1.a. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0,78 µm ile 1000 µm arasında kalan bölgeye infrared bölgesi adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Böyle adlandırılmasının temel nedeni spektroskopinin temelinin

infrared ışınlarının moleküllerin titreşme sırasındaki hareketlerinin absorpsiyonuna dayanmasıdır. Kullanılan infrared ışınları ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır. Bunun nedeni UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak oranda yüksek enerjili olmamasıdır (Korucu Ejder 2010).

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket halinde oldukları için, moleküllerde öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve kimyasal bir bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp artmasına veya moleküldeki açıların değişmesine sebep olan titreşim hareketleri ortaya çıkar (Vaizoğullar 2013).

Monokromatörün kullanılmadığı bütün frekansların aynı anda örnek ile doğrudan etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bu bilgilerin belirli süreyle nasıl değiştiği izlenir. FTIR spektrumu bize fonksiyonel grup varlığı ya da bağ oluşumunun meydana gelip gelmediği hakkında bilgi verir. Ancak spektrumu alınacak maddenin kesinlikle dipol momente sahip olması gerekir (Vaizoğullar 2013).

İncelenecek molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için toplam dipol momentinde net bir değişime sahip olması gerekmektedir. Çünkü molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı ile molekülün titreşim frekansının eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon ortaya çıkabilir. Buna örnek olarak HCl molekülünü verebiliriz. HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha kuvvetli çekilecektir (Vaizoğullar 2013).

Böyle olunca simetrik bir yük dağılımından bahsedilmeyecek ve Cl atomu etrafında elektronlar yoğunlaşacaktır. Bu sayede polar HCl molekülü için toplamda net bir dipol momentten bahsedilebilir. Diğer taraftan O₂, N₂, Cl₂ gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri esnasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir (Ejder 2010). IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumlarında incelenebilir. Burada incelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için değişkenlik gösterir. Bu yöntemin

amacı herhangi bir bileşimin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri analiz edebilmektir. Ayrıca bileşimin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir (Ejder 2010).

Fakat sadece bu yöntemle tek başına aydınlatıcı bilgiler alınamamakla birlikte diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır (Ejder 2010). Cihaz ve uygulama açısından infrared spektrumu yakın ($0,78 \mu\text{m}-2,5 \mu\text{m}$), orta ($2,5 \mu\text{m}-15 \mu\text{m}$) ve uzak ($15 \mu\text{m}-1000 \mu\text{m}$) infrared olarak üç bölgeye ayrılır. Uzak infrared bölge en çok, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayininde kullanılır (Ejder 2010).

Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının incelenmesinde oldukça önemlidir. Yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi $1,5 \text{ eV}$ 'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tespitinde kullanılır (Vaizoğullar 2013).

IR spektrumunda $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölgeye fonksiyonel grup bölgesi, $1300-400 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölgeye ise yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi denir. Bir molekülün yalnızca optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirleriyle aynıdır (Vaizoğullar 2013).

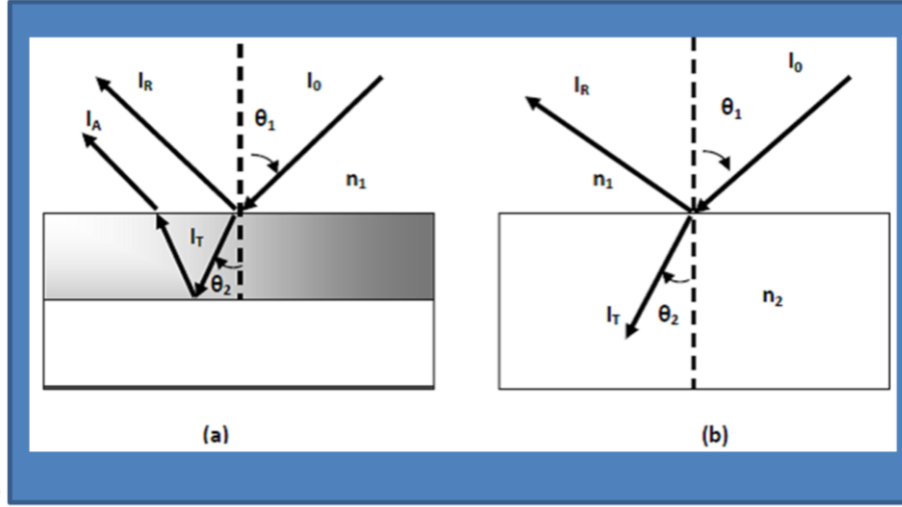
Erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları, kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığında infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından oldukça önemli bir yer tutmaktadır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılmış bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Ayrıca bir tepkimede meydana gelen kimyasal değişimler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir madde içindeki safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile oldukça kolay bir şekilde anlaşılabilir (Ejder 2010).

Günümüzde infrared absorpsiyon ölçümlerinde üç tip ticari cihaz kullanılmaktadır. Bunlar; kalitatif çalışmalarda kullanılan ayırmalı (dispersif) optik ağı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan fourier dönüşümlü spektrofotometrelerdir ve hız, güvenilirlik, hassaslık ve kullanım kolaylıkları gibi oldukça üstün özelliklere sahiptir. Spektroskopik yöntemlerde ışımaya şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürken, FTIR’da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır (Ejder 2010).

Son dönemlerde infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek fourier dönüşümlü spektrofotometreler aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirilmiştir. Bu gelişme FTIR spektroskopisine polimer filmler ve bir substrat üzerine depozit edilen inorganik filmler gibi katı numunelerin incelenebilmesi gibi önemli bir özellik ortaya çıkarmıştır (Ejder 2010).

FTIR spektroskopisinde spekül reflektans, substratlar üzerindeki ince filmlerin, tek atomik tabakaların ve bulk materyallerin incelenmeleri için kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. Fazladan bir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini gerçekleştiren spekül reflektans tekniğinin temeli belirli bir geliş açısındaki örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır (Ejder 2010).

Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağlıdır. Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, spekül reflektans ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak adlandırılıp Şekil 3.5.a’da gösterildiği gibi görselleştirilebilir.



Şekil 3.5. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu (Korucu Ejder 2010)

Şekilde I_0 ile gösterilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen infrared ışığı n_2 kırılma indisine sahip ince film üzerine gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinden geçer ve yansıtıcı substrat üzerinden tekrar geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Işık demeti ince filmde geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları burada absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddetine göre daha küçüktür (Korucu Ejder 2010).

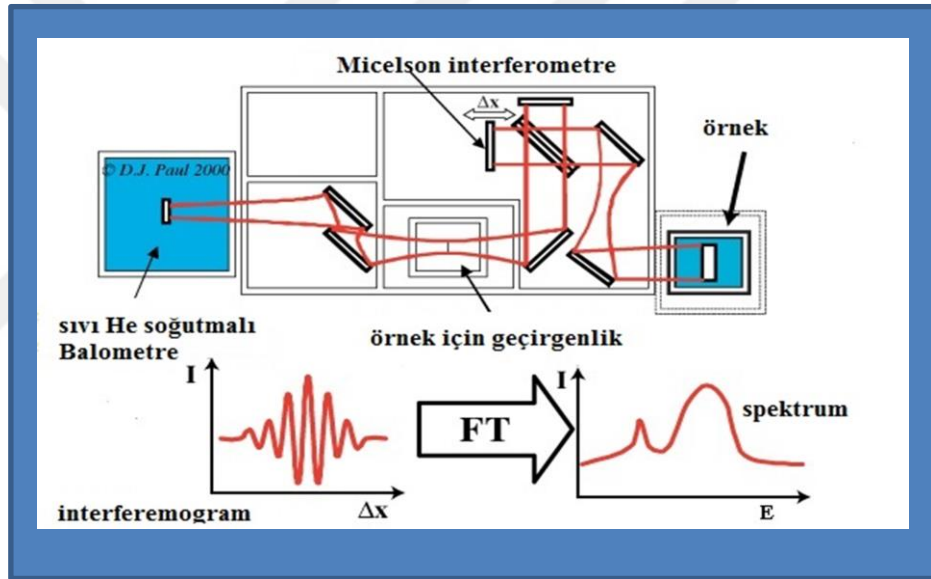
Böylece, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans R , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafik edilirse, maddeler için görünüşte geçirgenlik spekturumuna benzeyen bir spektrum meydana gelir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar, I_A 'nın şiddetinin speküler bileşen I_R 'ye göre çok yüksek olduğunda beklenir.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3.2)$$

Kalın yapılmış filmler için speküler reflektans deneyleri, yansıyan ışığın speküler bileşeninin tespit edilebilmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Aynı şekilde, I_0 ile

belirtilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen IR ışığı n_2 kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı (IR), speküler bileşen olan θ_1 yansıma açısıyla tekrar geri yansıtılır. Gelen ışının diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinden geçer.(Şekil 3.5.b). Yansıtılan veya geçen ışının miktarı daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir.

Ayrıca verilen bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına göre yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir. FTIR spektrumu Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.6. FTIR spektrumunun şematik gösterimi

3.8.1.b. X-ışınları kırınımı (XRD)

1913 yılında Bragg kristal örgüsü içinden geçen ve eşit olarak ayrılmış tabakalardan yansımış gibi davranan X-ışınlarının kırıldığıının varsayılmasıyla ifade edilen difraksiyon örneğinde farklı X-ışınlarının konumunu belirtmiştir.

Basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki moleküllerden oluşan materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel

özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir teknik olan X-ışınları kırınımının (XRD) temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanması özelliğine dayanır.

İncelenen tüm materyaller için parmak izi hassasiyetinde olan bu kırınım spektrumlarının “Uluslararası Kırınım Veri Merkezi” tarafından belirlenen ve 50,000 inorganik ve 25,000 organik maddeye ait bir veri bankasındaki sonuçlarla karşılaştırılması sayesinde kimliği bilinmeyen doğal veya sentetik materyallerin yapısı aydınlatılır.

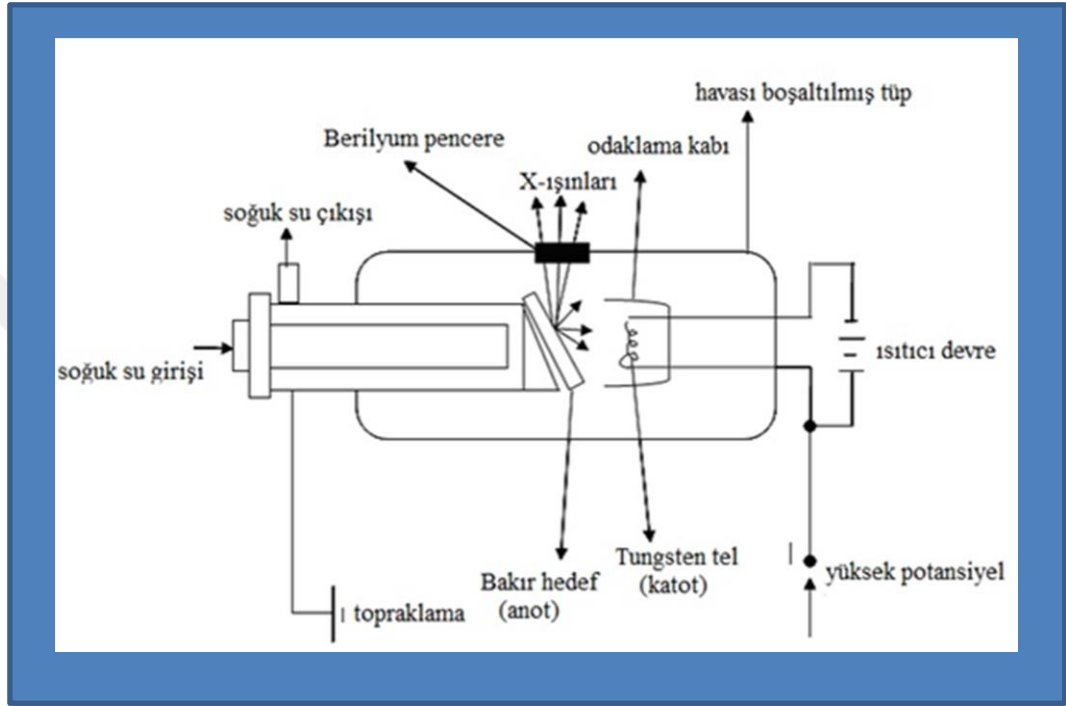
X-ışını toz kırınımı yönteminde, rasgele düzenlenmiş toz örneklerden saçılan monokromatik x-ışınından, x-ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile malzemenin kristal yapısı da tayin edilebilir. Bu kırınım işleminde, kristali oluşturan atomlardaki elektronlar, gelen x-ışını ile titreşime uğrar ve x-ışını esnek saçılmaya uğrar (Özgür 2008). Kristal bir örnekten alınan kırınım deseni, örneğin her kristal türü için özeldir. Grafit ile elmasın ikisi de karbon atomlarından yapılmasına rağmen, grafitin kırınım deseni ile elmasın kırınım deseni birbirinden oldukça farklıdır (Esen 2011).

X-ışınları kırınım tekniği, araştırılacak numuneye göre kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunu belirleyebiliyoruz. Aynı zaman da, numunenin mevcut olan her bir fazın konsantrasyonuna bağlı olarak kırınım piklerinin altındaki alanlarda değişim olur.

X-ışınları kırınımı, kırınım deseninden kristal yapıyı belirlemek için en yaygın kullanılan yöntemdir. X-ışını kırınımı; tanecik boyutunu belirlemede, nitel ve nicel faz analizinde, basınç, sıcaklık gibi fiziksel özelliklere bağlı faz değişimlerinde, örgü sabitlerini bulmada kullanılan yöntemdir (Esen 2011).

X-ışınları kırınımı çalışmalarında kullanılan X-ışınları monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) dir. Şekil 3.7’de gösterildiği gibi 100 kV’luk elektromanyetik bir alan içinde bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan

elektronlar hızlandırılırlar. Hızlandırılan elektronlar yüksek enerji kazanırlar ve bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptıktan sonra, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler.



Şekil 3.7. Bir X-ışını tüpünün şeması

Yüksek enerjili elektron çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektronu çıkartırsa, atom kararsız hale geçer ve yüksek enerjili kabuktaki bir elektron boş kalan elektronun yerini doldurur. Bu elektron geçişinden açığa çıkan enerji, X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

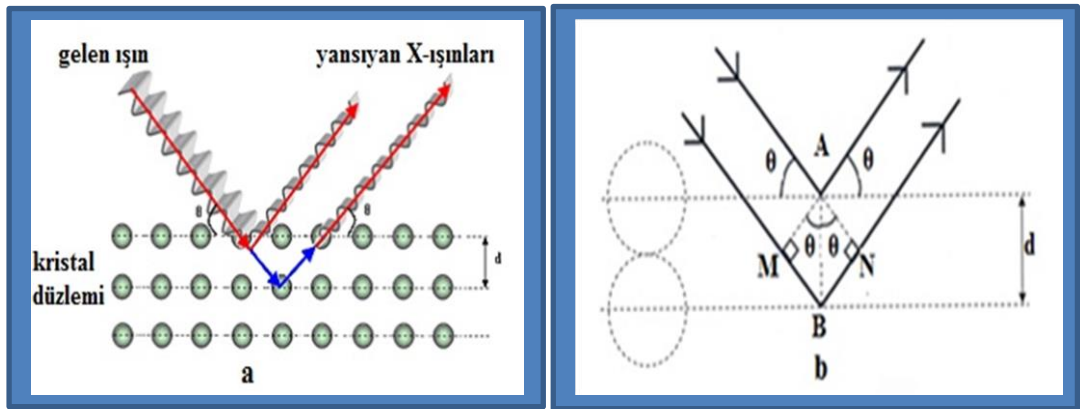
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3)$$

denklemlerle belirlenir. Burada; c: ışık hızı ($3,0 \times 10^8$ m/s), h: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

X-ışınları Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilerek, hemen sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucunda saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık ışığın dalga boyu ile aynı derecede olduğu için saçılan ışınlar olumlu veya olumsuz etki yaparlar. Bu olay kırınım olarak adlandırılır (Ejder 2010).

Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşmasından dolayı kırınım yüzeysel bir olay değildir. Amorf bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmesi düşünülmez çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, X-ışınlar arasında faz farkı meydana gelir ve bu X-ışınlar birbirlerini söndürürler. Bu olay sonucunda difraksiyon piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olduğundan ışınlar aynı fazlara sahip olur.



Şekil 3.8.a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi. **b.** Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi (Ejder 2010)

Kırınım deseni (paterni) kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması ile oluşur. X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması ile kırınım deseni elde edebiliriz. Birbirine paralel atom düzlemlerine bir X-ışını demetinin, θ açısı altında çarpması ile kırınım ortaya çıkar (Korucu Ejder 2010). Kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapı durumunda ise, kristal düzleminden X-ışınları aynı fazda saçılır ve kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.8.a'da gösterilmektedir. Bu durumda farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların detektöre geldiği zaman aynı faz içinde olması gerekir. Bu Şekil 3.8.b'de gösterilen MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olmasıyla gerçekleşebilir. Ancak, bu durumda yansıyan ışınlar aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.8.b'de görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. ANB ve AMB dik üçgenlerinden;

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.5)$$

$$MB = BN = d \sin \theta \quad (3.6)$$

şeklinde yazılır. Buradan da, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (3.7)$$

şeklinde bulunur. Kırınımın olması için bu yol farkının λ 'nın tam katlarına veya λ eşit olması gerekir. Bu durumda;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.8)$$

denklemleri elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) biliniirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) bu denklemle hesaplanabilir. Bragg kanunu X-ışını kırınımı için gerekli durumu ifade eder (Ejder 2010).

Çalışmamızda, 6 saatlik öğütülmüş nano boyutlu manyetit ve mikro boyutlu manyetit örneklerinin faz yapısı XRD tekniği ile belirlenmiştir.

3.8.1.c. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

Spektroskopi; bir maddenin atomların, iyonların veya moleküllerin bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişinde absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının, ölçülmesi ve yorumlanmasına denir. Spektroskopinin temelini molekül, atom veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile etkileşmesi sonucu titreşim, dönme ve elektronik enerji seviyelerinde ki değişiklikler oluşturur (Esen 2011).

Bir çözelti P_0 şiddetinde bir ışın gönderilirse bu ışının bir kısmı absorplanır, bir kısmı yansır, bir kısmı ise saçılır. Geriye kalan ışın geldiği doğrultuda şiddeti azalmış olarak çözülden çıkar (Esen 2011). Çözeltide bulunan moleküler türlerin uyarılmasında absorplanan ışın kullanılır. Uyarılmış moleküller aldıkları enerjiyi fosforesans ,floresans veya raman kaymaları şeklinde geri verirler. Gelen ışın şiddeti(P_0) ile çözeltiyi terk eden ışın şiddeti (P) arasındaki ilişki Lambert-Beer Yasası ile verilir (Esen 2011).

$$\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon lc \quad (3.9)$$

(ϵ : Molar absorplama katsayısı; l: çözeltinin kalınlığı; c:çözeltinin derişimi)

Üzerinde çalışılan SİP çözeltilerin UV absorbansını belirlemek için Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

3.8.2. Morfolojik analiz

3.8.2.a. Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi (SEM-EDX)

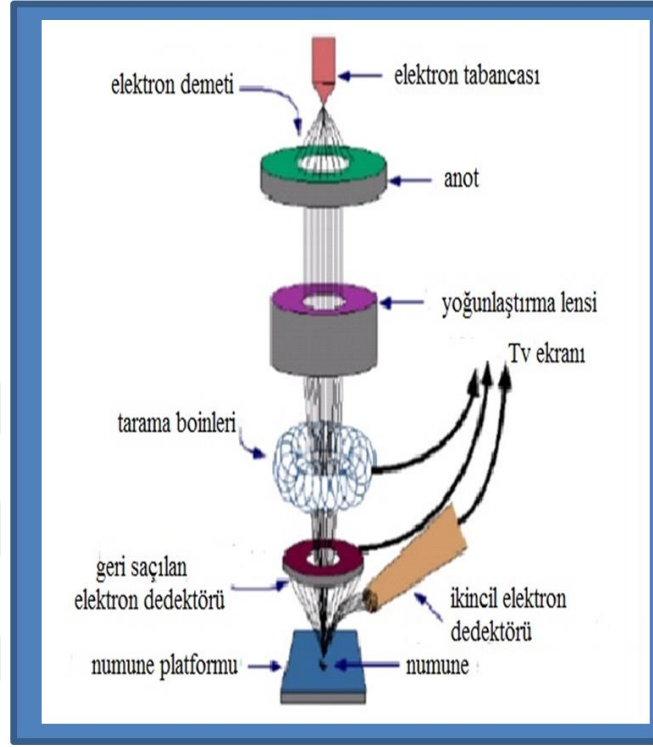
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey analizi için kullanılan cihazlardan biridir. SEM, numune yüzeyinin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesi amacıyla kullanılır. SEM ile elektronlarla etkileşen atomlar numunenin yüzey topografyası, elektrik iletkenliği, bileşimi ve diğer özellikleri hakkında bilgi veren sinyalleri bir araya getirir (Vaizoğullar 2013).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile numune yüzeyinde çok yüksek çözünürlüklü görüntüler alabilir ve yaklaşık 1nm ve 5 nm'den daha düşük ayrıntıları ortaya çıkarabilir. Çok dar elektron demetiyle, SEM mikrografları numunenin yüzey karakteristiğini anlamak için kullanışlı görülen karakteristik üç boyutlu bir görüntü alabilir (Vaizoğullar 2013).

SEM'de akım ince tel üzerinden geçer ve bu tel elektronları yayacak kadar ısıtılmalı. SEM'in temel bileşenleri; elektron tabancası, mercekleme sistemi, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri, elektron toplayıcı ve elektronlardır. Elektronlara yüksek voltaj (1-30 kV) uygulanmasıyla hızlanır, elektron sinyalleri elektromanyetik lense odaklanırlar (Wiley 1971). SEM'in gösterimi Şekil 3.9'da verilmiştir.

SEM'de yüksek çözünürlüğü, çok iyi odaklanmış kısa dalga boylarındaki elektron ışınlarının madde yüzeyinden geçmesi ve saçılmış ya da ikincil elektronların gözlenmesine bağlıdır (Wiley 1993). SEM'de iyi iletken olmayan örnekler (polimer-kil vb.) ince tabakalı iletken madde ile kaplanmalıdır. Bu kaplama, yüksek vakumlu

buharlaştırıcıda buharlaştırılıp, altın, alüminyum ve gümüş gibi uygun iletken maddelerle yapılabilir (Wiley 1971).



Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

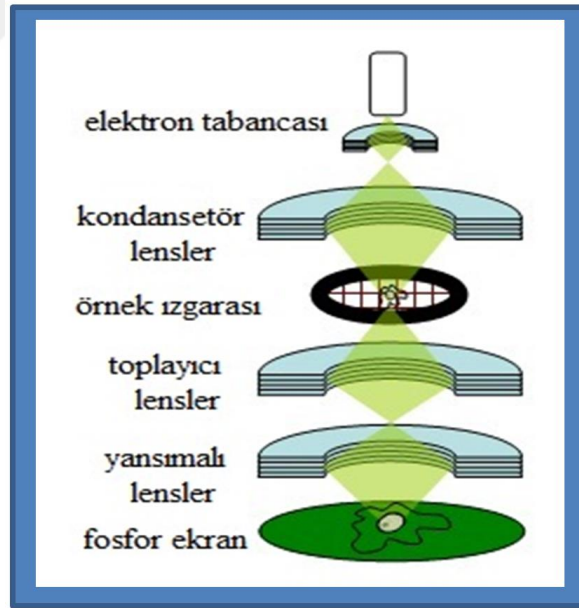
EDX veya EDS analizi ise örnekte bulunan partiküllerin kalitatif olarak varlığını göstermek için yaygın olarak kullanılır. Bu donanımlar elektron demetinin örnekle etkileşimi sonunda meydana gelen, karakteristik X ışınlarını ve inelastik olarak numuneyle etkileşmiş olan elektronların enerji kaybı dağılımlarını kullanarak element analizi için kullanılırlar (Vaizoğullar 2013).

3.8.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda (Transmission Electron Microscope, TEM), ortasında küçük bir delik bulunan numuneye yüksek enerjili elektronlar gönderilir. Bu elektron demeti enerji seviyelerine göre numuneden geçerler veya kırınımına uğrarlar.

Kırınımına uğrayan elektronlar kırınım deseni oluşturur ve malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektron demeti ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak malzemelerin hem atomik yapı hem de kristal yapılarının belirlenmesini hakkında bilgi verirler (Esen 2011).

Elektron mikroskopta incelenecek numunenin elektron geçirgen, <100 nm, ve türdeş (homojen) incelikte olmak zorundadır. Elektron geçirgenliğine uygun olarak hazırlanamamış bir numuneden sinyal almak ve güvenilir kimyasal analiz yapabilmek mümkün değildir (Esen 2011). Ayrıca metal ve seramik gibi farklı aşınma davranışına sahip malzemelerden TEM numunesini hazırlama da sorunlar yaşanabilir veya incelenecek numunede göre farklı numune hazırlama teknikleri farklı etkinlik gösterebilmektedir (Kaya 2010). Geçirimli elektron mikroskobunun(Transmission Electron Microscope, TEM) şematik gösterimi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi

3.8.3. Yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin tayini (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET)

BET toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile gözenek boyut dağılımı ve nano, makro ve mezo gözenek boyutu analizlerinde yaygın kullanılan bir cihazdır. BET cihazında ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjilerinden dolayı atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Bu cihaz Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanı hesaplayabilmekte ve numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için yeterli gaz miktarını tayin etmektedir (Esen 2011).

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin yüzey alanı ve porozite özellikleri BET yüzey alanı bir volumetrik gaz adsorpsiyon cihazının Micromeritics Instruments Gemini-2385 (USA) serisi kullanılarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

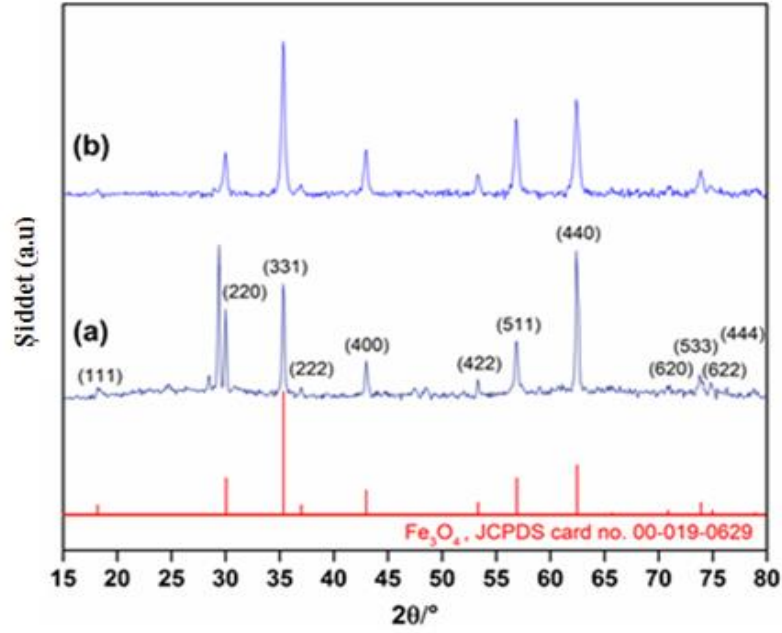
4.1. Katalizör Karakterizasyonu

Çalışmamızda, yüksek enerjili küre tipi değirmende 6 saat süreyle öğütülen nano boyuttaki manyetit (nano boyutlu manyetit) örneği katalizör olarak kullanılmıştır. Öğütme öncesi (mikro boyutlu) ve öğütme sonrası elde edilen örnekler; HR-TEM (yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopi), XRD (X-ışınları kırınımı), FT-IR (fourier dönüşümlü infrared spektroskopi), SEM/EDX (taramalı elektron mikroskopi) analitik yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Örnekleri porozite özellikleri ve yüzey alanı tayini azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi yapılmıştır.

4.1.1. XRD analizi

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin XRD analizi 40 kV, 30 mA'de çalışan XRD difraktogramı (Bruker D8 Advanced, Cu K α ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$)) ile ve 15-80 aralığındaki 2θ değerlerinde alındı ve sonuçlar Şekil 4.1'de verildi. Mikro boyutlu manyetitin XRD difraktogramında, $2\theta=18,24^\circ$, $30,01^\circ$, $35,35^\circ$, $37,04^\circ$, $43,05^\circ$, $53,40^\circ$, $56,93^\circ$, $62,52^\circ$, $65,70^\circ$, $70,99^\circ$, $73,92^\circ$ ve $74,89^\circ$ değerlerinde gözlenen ve sırasıyla, (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (620), (533), (622) ve (444) kristal düzlemlerine karşılık gelen difraksiyon piklerinin, doğal manyetitin kübik yapısıyla (JCPDS Kart No: 00-019-0629) son derece iyi uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır (Khataee, Gholami et al. 2017). Aynı piklerin öğütme sonrası elde edilen nano boyutlu manyetitte gözlenmesi, temel bazı piklerin öğütmeyle değişmediğini, yani kristal yapının korunduğunu göstermektedir (Khataee, Saadi et al. 2016).

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit için XRD difraktogramında standart ve gözlenen 2θ değerleri ile hesaplanan d değerleri ve karşılık gelen hkl kristal düzlemleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 4.1. (a) Mikro boyutlu (b) Nano boyutlu manyetit XRD difraktogramı

Çizelge 4.1. Mikro boyutlu manyetitin karakteristik XRD sonuçları

Standart $2\theta/^\circ$	Standart d (Å)	Gözlenen	Hesaplanan d (Å)	(hkl)
18,27	4,85	18,24	4,86	(111)
30,09	2,97	30,01	2,97	(220)
35,42	2,53	35,35	2,53	(311)
37,05	2,42	37,04	2,42	(222)
43,05	2,09	43,05	2,09	(400)
53,39	1,71	53,40	1,71	(422)
56,94	1,61	56,93	1,61	(511)
62,51	1,48	62,52	1,48	(440)
65,74	1,42	65,70	1,42	(531)
70,92	1,33	70,99	1,32	(620)
73,95	1,28	73,92	1,28	(533)
74,96	1,26	74,89	1,26	(622)
78,93	1,21	78,90	1,21	(444)

Çizelge 4.2. Nano boyutlu manyetitin karakteristik XRD sonuçları

Standart 2θ°	Standart d (Å)	Gözlenen	Hesaplanan d (Å)	(hkl)
18,27	4,85	18,16	4,87	(111)
30,09	2,97	29,86	2,98	(220)
35,42	2,53	35,32	2,53	(311)
37,05	2,42	36,96	2,42	(222)
43,05	2,09	42,94	2,10	(400)
53,39	1,71	53,33	1,71	(422)
56,94	1,61	56,84	1,61	(511)
62,51	1,48	62,42	1,48	(440)
65,74	1,42	65,75	1,41	(531)
70,92	1,33	70,90	1,32	(620)
73,95	1,28	73,86	1,28	(533)
74,96	1,26	74,82	1,26	(622)
78,93	1,21	78,90	1,21	(444)

Örgü parametreleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

Burada d (hkl), (hkl) kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi göstermektedir ve Bragg yasasına dayanarak, $2d (hkl) \sin\theta = n\lambda$ denkleminde hesaplanabilir. Bu denklemde; hkl kristal düzlem indeksini, a, b ve c ise kafes parametrelerini temsil eder (manyetik kübik faz için, $a = b = c$) (Khataee, Gholami et al. 2016).

Örgü değerleri hesaplanırken hem mikro boyutlu manyetit hem de nano boyutlu manyetit için 311 düzlemi göz önüne alınmıştır. Hazırlanan manyetik nanoparçacıkların hücre parametreleri ve hücre hacimleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin hücre parametreleri ve kristal boyutları

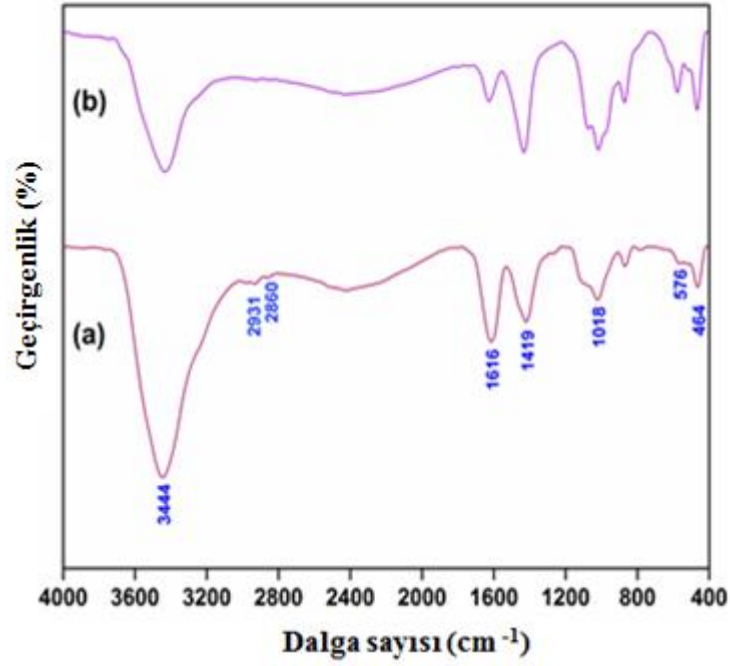
Örnek	Örgü parametreleri(Å)	Birim hacmi (Å ³)	Kristal boyutu (nm)*	hücre
	a=b=c			
Mikro boyutlu	8,391	590,80	25	
Nano boyutlu	8,391	590,80	17	

*Manyetitin 311 no'lu hkl düzlemine karşılık gelen pik için Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyutları.

JCPDS Kart No: 00-019-0629 standart manyetit için rapor edilen değerlerle (yani, $a = b = c = 8,396$ ve $v = 591,86 \text{ Å}^3$) bu çalışmada kullanılan manyetitin hücre parametreleri ve hücre hacimleri arasında iyi bir uyumun olması, kafes parametrelerinin ve hücre yapısının değişmediğini ve manyetitin kübik kristal şeklinin varlığını ortaya koymaktadır.

4.1.2. FT-IR analizi

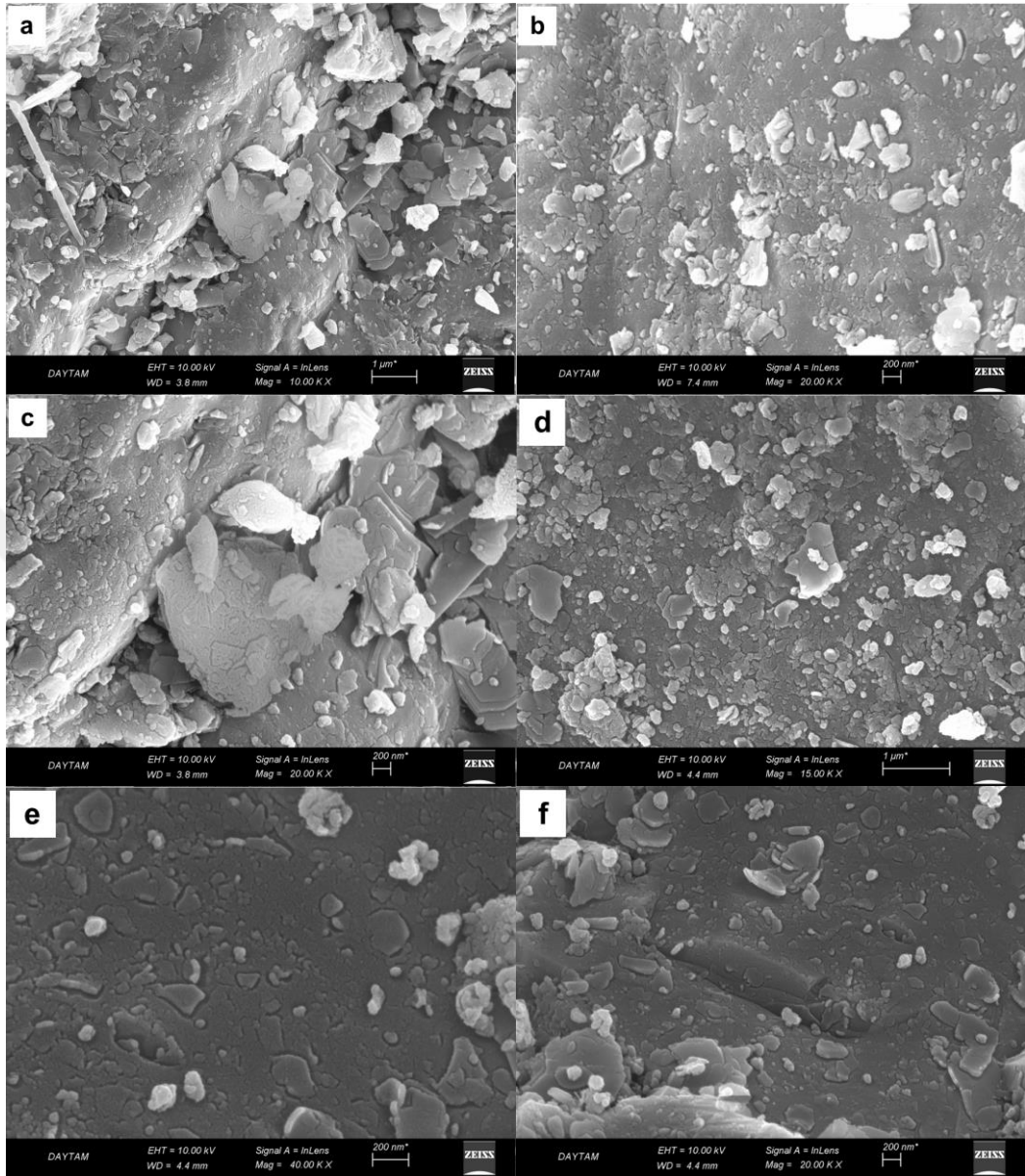
FTIR analizi ile mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin fonksiyonel gruplarındaki değişimler incelendi. FT-IR spektrumu. 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. Manyetit numunelerinin FTIR spektrumu Şekil 4.2'de verildi. 464 ve 576 cm^{-1} 'de ortaya çıkan bant Fe-O titreşim bandına, 1018 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant O-Si-O gerilme titreşim bandına atfedilebilir. 1616 cm^{-1} 'deki pik, karbonil gruplarının C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 2931 ve 2860 cm^{-1} 'deki iki pik sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H bantlarını göstermektedir. Son olarak, 3450 cm^{-1} 'de bulunan geniş pikler, adsorplanan H₂O moleküllerinde O-H gerilim titreşime denk gelmektedir (Acisli, Khataee *et al.* 2017). Özellikle 464, 576 ve 1018 cm^{-1} 'de artan pik yoğunluğunun katalizörün yüzey oksidasyonuna bağlı olduğunu belirtmek gerekir (Fathinia *et al.* 2015).



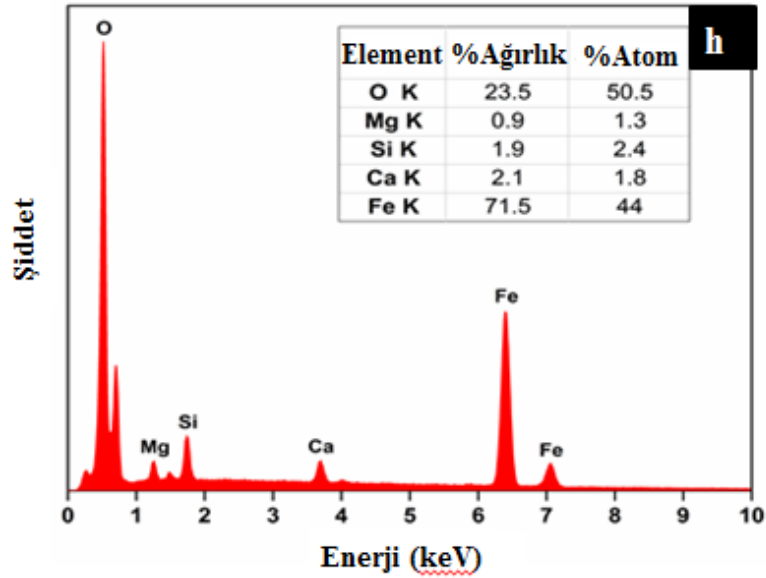
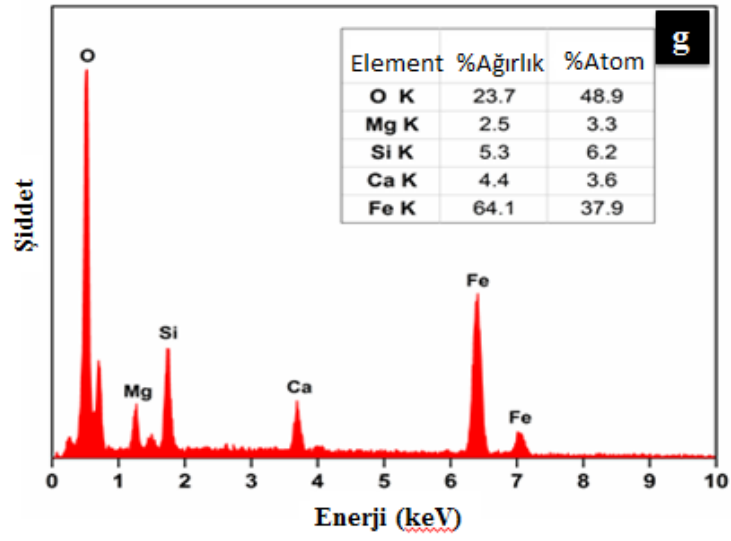
Şekil 4.2. (a) Mikro boyutlu (b) nano boyutlu manyetit örneklerinin FTIR spektrumu

4.1.3. Morfolojik analiz

Değişik büyütme oranlarıyla mikroyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Mikroyutlu manyetit örneğine ait görüntülerde büyük yapılar, düzensiz ve pürüzlü yüzeyler Şekil (4.3a-c) görülmektedir. Nano boyutlu manyetit nanoyapıların görüntüleri Şekil (4.3d-f) de gösterilmektedir. SEM görüntülerinin karşılaştırılması, öğütme sonucunda azalan parçacık boyutunu sergilemektedir.

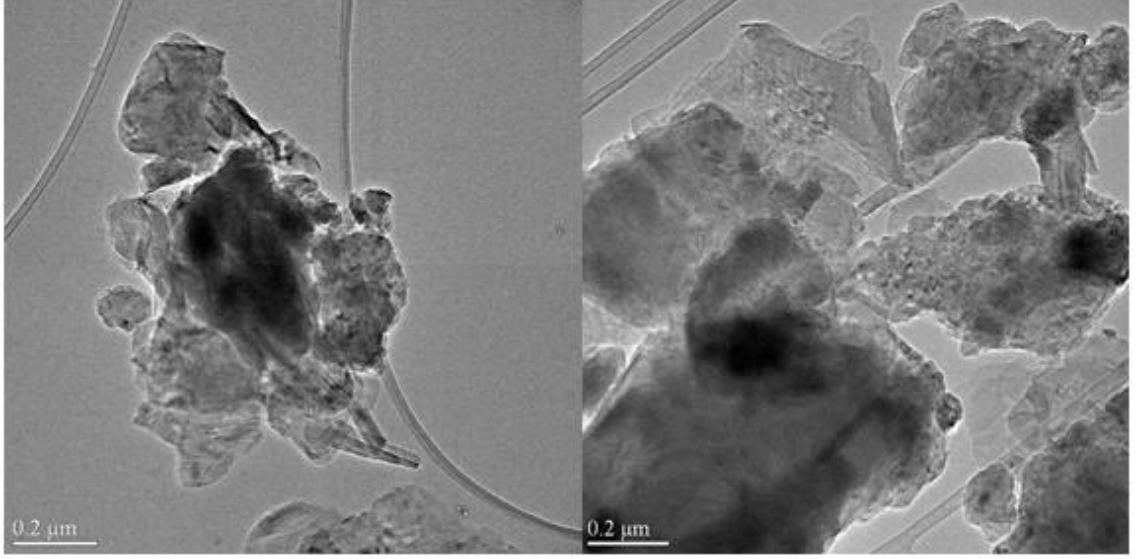


Şekil 4.3. (devam)



Şekil 4.3. Farklı büyütme oranlarıyla mikro boyutlu manyetit (a-c) ve nano boyutlu manyetit (d-f) için SEM görüntüleri, (g) mikro boyutlu manyetitin EDX spektrumu, (h) nano boyutlu manyetitin EDX spektrumu

6 saatlik öğütülmüş nano boyutlu manyetit nanoyapılarının HR-TEM görüntüleri (JEOL JEM-2100F (Japan) Şekil 4.4'de görülmektedir. HR-TEM görüntüleri, manyetit nanopartiküllerinin nanometre (≤ 100 nm) boyut aralığında olduğunu göstermekte olup, SEM analizinin sonuçlarını teyit etmektedir.



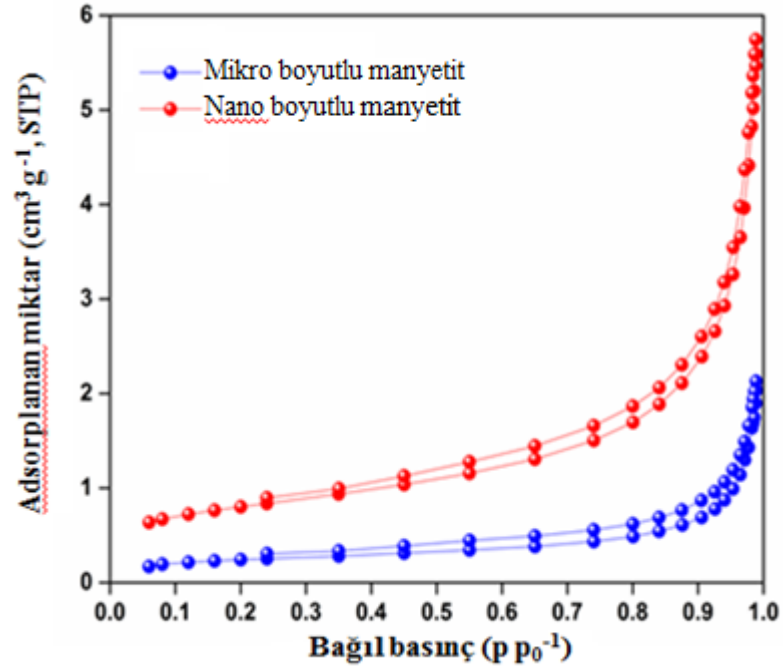
Şekil 4.4. Nano boyutlu manyetit örneği için elde edilen HR-TEM görüntüleri

4.1.4. Yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi

4.1.4.a. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Mikro boyutlu ve nano boyutlu edilmiş manyetit örneğinin 77 K'deki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Şekilden mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin mezogözenek yapı ve histerezis döngüsüne sahip Tip IV izotermi sergilediği görülmektedir (Tahir and Amin 2013). Aynı zaman da her iki örneğin de ince tabakalı, düzensiz yarık ve kama şekilli gözenekler topluluğu sergileyen H3 tipinde histerezis lopuna sahip olduğu görülmektedir (Tanhaei *et al.* 2013).

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon izoterm modelleriyle analiz edildi. Por-boyut dağılımları ve porozite özellikleri Çizelge 4.4'de verildi.



Şekil 4.5. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örnekleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Çizelge 4.4. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin gözeneklilik özellikleri

Özellikleri	Birim	Mikro boyutlu	Nano boyutlu
BET yüzey alanı	$m^2 g^{-1}$	0,9116	2,8692
T-alan mikro gözenek alanı	$m^2 g^{-1}$	0,0670	0,5564
T- alan yüzey alanı	$m^2 g^{-1}$	0,8445	2,3129
T-alan mikro gözenek hacmi	$cm^3 g^{-1}$	5×10^{-5}	0,0003
Gözeneklerin BJH adsorpsiyon hacmi	$cm^3 g^{-1}$	0,003050	0,008387
Gözeneklerin BJH desorpsiyon hacmi	$cm^3 g^{-1}$	0,003207	0,008653
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği	Å	202,176	158,400
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği	Å	161,215	145,979

Bu çizelge, mikro boyutlu manyetit $0,9116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan yüzey alanının 6 saatlik öğütme işleminden sonra elde edilen nano boyutlu manyetide $2,8692 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e, mikro gözenek hacmi ise $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'dan $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'a artmıştır. Sonuçlar, manyetit katalizörün nano-boyutlu gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir.

4.2. Heterojen Fenton Prosesiyle Sulu Çözeltilerden SİP Giderim Deneyleeri

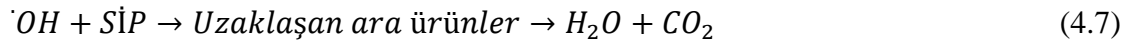
Bu tez çalışmasında, atık sularda sık karşılaşıması nedeniyle seçilen SİP'in sulu çözeltilerden ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan heterojen Fenton yöntemiyle giderimi çalışılmış, giderim etkinliği üzerine yaptığı pozitif etki ortaya koyulmuştur. H_2O_2 varlığında mikro boyutlu manyetit örneğinin 6 saat yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülmesiyle elde edilen nano boyutlu manyetit örneğinin katalizör olarak kullanıldığı bu çalışmada, ilk olarak heterojen Fenton prosesiyle SİP giderimi için optimum şartlar belirlenmiştir. Bunun için, başlangıç SİP konsantrasyonu, Fe_3O_4 miktarı, çözelti pH'ı, H_2O_2 miktarı gibi parametrelerin proses üzerine etkileri incelenmiştir. SİP giderimi farklı proseslerle de gerçekleştirilerek heterojen Fenton prosesinin etkinliği ortaya koyulmuştur. Ortama inorganik ve organik inhibitörler eklenerek heterojen Fenton prosesinin SİP giderimi üzerine etkili olan mekanizma ve türler (radikal türü) anlaşılmasına çalışılmıştır. Ayrıca, 15 dakikalık heterojen Fenton süresi sonunda alınan örneklerde GC-MS analizi yapılarak oluşan ara ürünler belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2.1. Farklı oksidasyon prosesleriyle SİP gideriminin karşılaştırması

Bu çalışmada, H_2O_2 varlığında ve yokluğunda, mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit katalizörü beraberliğinde, optimum şartlar altında (pH: 3, Fe_3O_4 : $1,75 \text{ g L}^{-1}$, H_2O_2 : 12 mM , SİP: 10 mg L^{-1}) çeşitli proseslerle sulu çözeltilerden SİP giderimi çalışılarak proses karşılaştırması yapılmıştır. Deeneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.6 (a-b)'de verilmiştir.

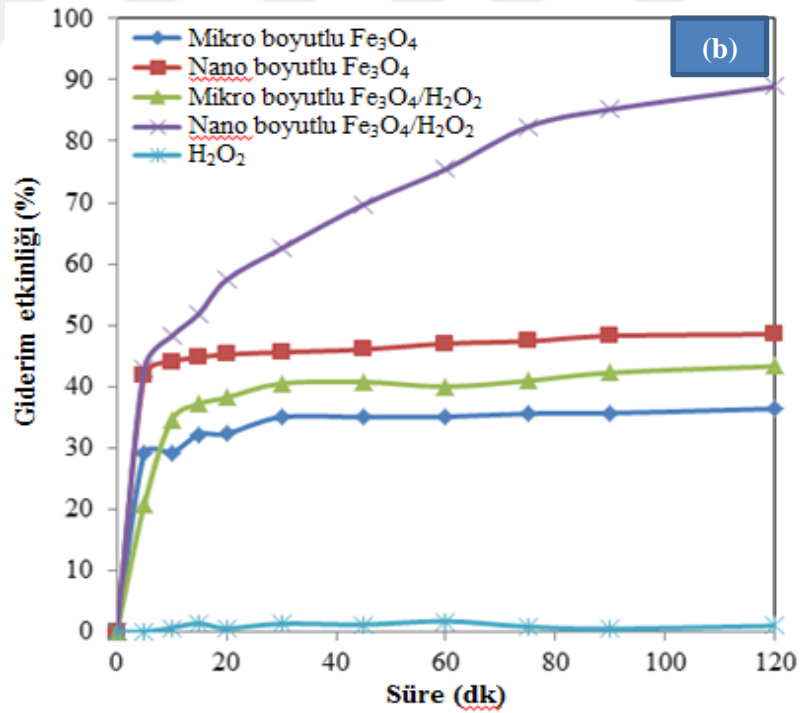
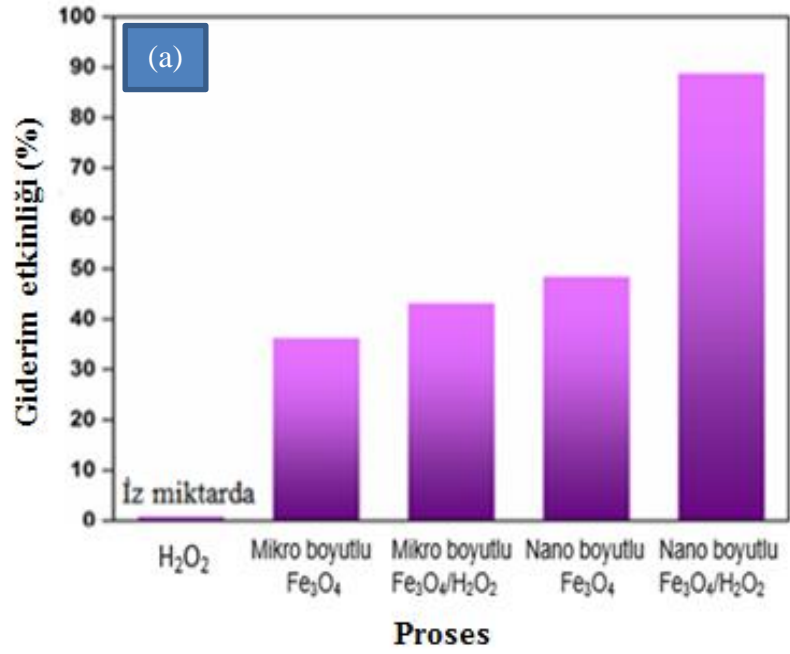
Yalnızca H₂O₂ kullanıldığında sadece %1 civarında giderimin gözlenmesi H₂O₂'in SİP moleküllerinin parçalanmasında yetersizliğini ortaya koymaktadır. H₂O₂ yerine mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit partikülleriyle SİP giderimi (adsorpsiyon) incelendiğinde 120 dakika sonundaki giderim etlinliğinin sırasıyla % 36,37 ve % 43,31 olarak gerçekleştiği görüldü. SİP molekülleri manyetit yüzeyindeki karboksilik asit gruplarıyla kordinasyon oluşturarak adsorplanmaktadır (Stan *et al.* 2017). Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit için gözlenen SİP giderim etkinlikleri arasındaki fark öğütme sonrası nano boyutlu manyetit partiküllerinin artan yüzey alanına atfedilebilir. Bu sonuç BETsonuçlarıyla da desteklenmektedir.

Şekil 4.6 incelendiğinde en yüksek SİP gideriminin nano boyutlu Fe₃O₄/H₂O₂ sisteminde (heterojen Fenton prosesi) %88,92 olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bunun sebebi H₂O₂ ilavesiyle aşağıdaki reaksiyonlara göre reaktif radikallerin oluşumudur(Acisli, Khataee *et al.* 2017):



Fe⁺² yüzeyindeki aktif merkezler ve H₂O₂ arasında gerçekleşen 4.2 reaksiyonuna göre $\bullet OH$ radikalleri oluşur. Heterojen Fenton prosesinde mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin SİP gideriminde göstermiş oldukları farklılık nano boyutlu manyetitin katalitik aktivitesinin mikro boyutlu manyetite göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Katalitik aktiviteler arasındaki dikkate değer bu fark, öğütme sonrası küçülen partikül boyutuyla artan yüzey alanına bağlı olarak nano boyutlu manyetit örneğinin yüzeyinde daha fazla aktif merkezlerin varlığıyla ilişkilendirilebilir. Şekil 4.6

incelendiğinde, mikro boyutlu manyetitle heterojen Fenton prosesiyle SİP gideriminin (%43,31) nano boyutlu manyetitle adsorpsiyonla elde edilen giderim etkinliğinden (%48,55) daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonucun mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin yüzey alanları arasındaki farktan kaynaklandığı söylenebilir. Bilindiği gibi, heterojen oksidasyon proseslerinin ilk adımı kirleticinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonudur. Daha sonra bu moleküller yüzeyde oluşan reaktif hidroksil radikalleriyle parçalanır (Khataee and Pakdehi 2014). Her ne kadar da mikro boyutlu Fe_3O_4/H_2O_2 sisteminde, H_2O_2 ilavesiyle giderim etkinliği artsada mikro boyutlu manyetitin düşük yüzey alanı nano boyutlu manyetite göre daha düşük adsorpsiyona, bağlı olarak da daha düşük giderim etkinliğine yol açmaktadır.

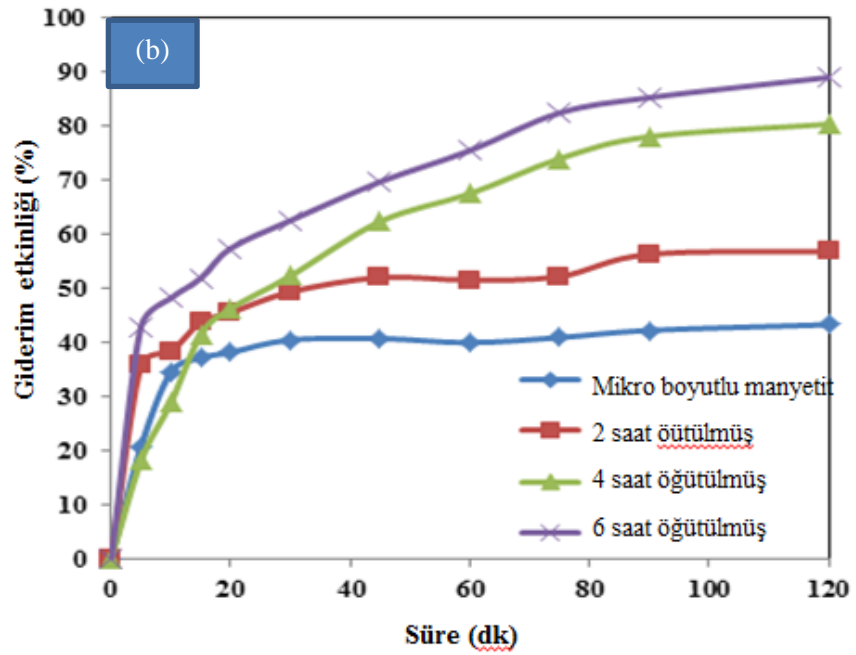
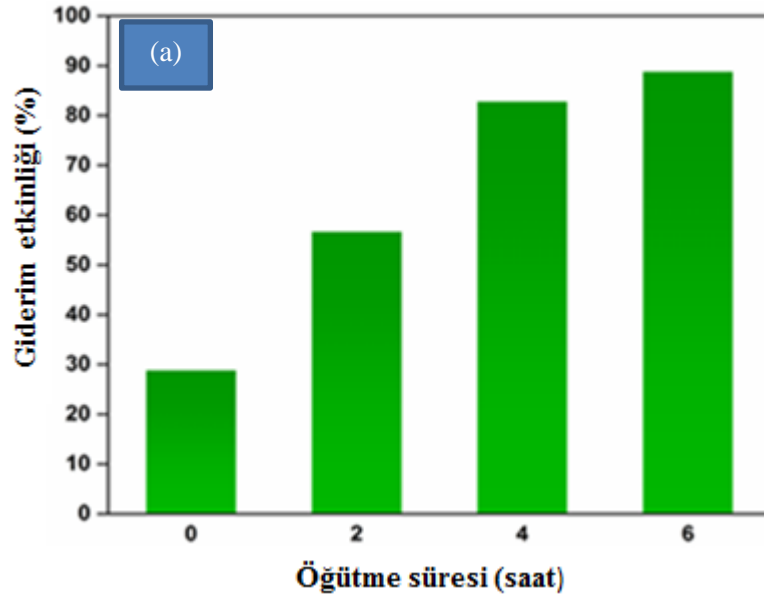


Şekil 4.6. Sulu çözeltilerden farklı proseslerle SİP giderim etkinliğinin karşılaştırması (a)120 dakika için (b)değişen reaksiyon süreleri için.

Deneysel şartlar: [SİP]₀=10 mg L⁻¹, [katalizör] = 1,75 g L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 12 mM, pH = 3

SİP giderim etkinliği, mikro boyutlu manyetit örneğinin yüksek enerjili küre tipi değirmende 2, 4, 6 saat gibi farklı sürelerde öğütölmesiyle (ball mill işleminde) elde edilen örneklere gösterdikleri katalitik performans açısından karşılaştırıldığında 6 saat öğütölmüş örneğin en yüksek, mikro boyutlu manyetit ise en düşük katalitik aktivite sergilediği bulundu (Şekil.4.7(a,b)). Farklılığın nedeni, daha küçük tanecik boyutlarına sahip heterojen katalizör üretimiyle, daha fazla sayıda aktif merkezin ortaya çıkmasına dayandırılabilir. Bu sonuçlara göre, 6 saat öğütölmüş manyetit numunesi, deneylerde kullanılacak katalizör olarak seçildi.



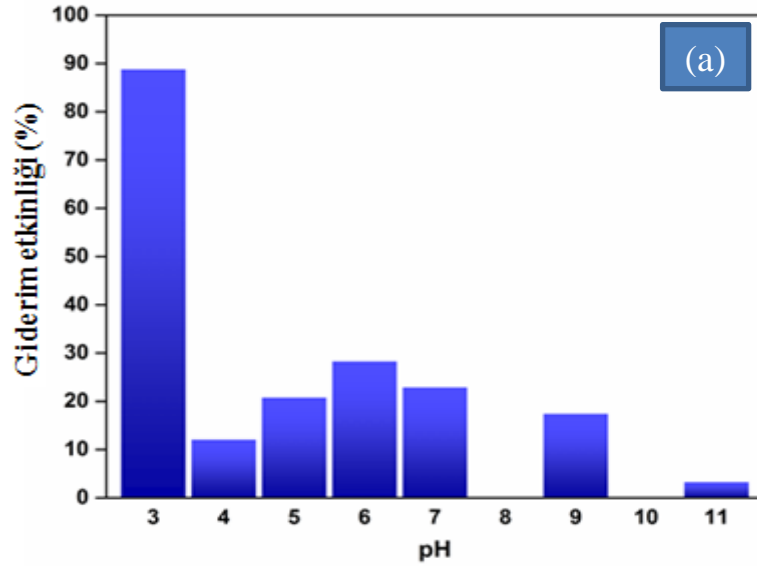


Şekil 4.7. Mikro boyutlu ve farklı sürelerde yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülmüş manyetit örneklerinin heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde katalitik performansının karşılaştırması. (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için.

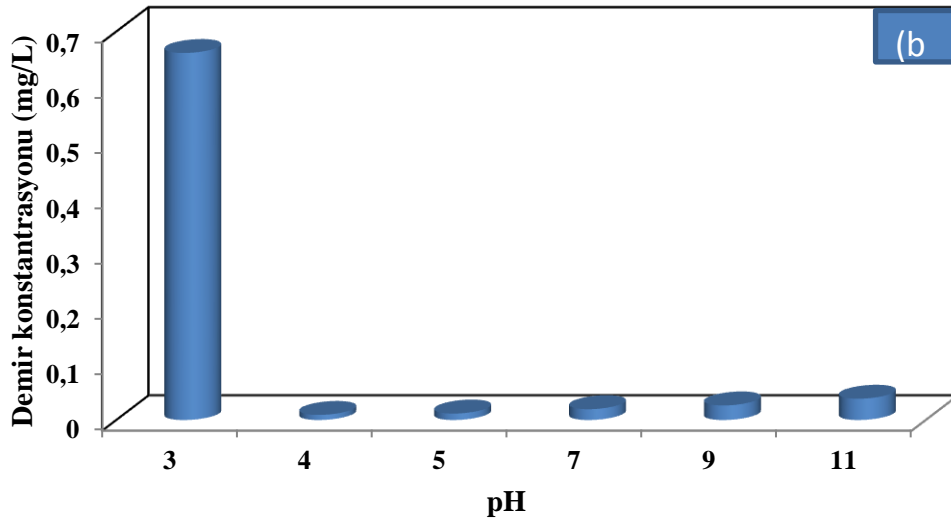
Deneysel koşullar: $[SİP]_0 = 10 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{katalizör}] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 12 \text{ mM}$.

4.2.2. Başlangıç pH'ının SİP giderimi üzerine etkisi

pH değeri, hem homojen hem de heterojen Fenton proseslerinin performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir. Bu bağlamda, nano boyutlu manyetit katalizörü beraberliğinde heterojen Fenton prosesiyle SİP giderimi farklı başlangıç pH'ındaki çözeltilerle incelendi. Deneylelerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verildi. Sonuçlar SİP giderim etkinliğinin; pH 3'te %88,92 olarak en yüksek değerde elde edildiğini, pH'ın 4'e artırılmasıyla dikkate değer ölçüde azaldığını, daha sonra artan pH değeriyle hafif bir değişim gösterdiğini ortaya koydu. pH 3'te elde edilen en yüksek giderim etkinliği, asidik şartlarda manyetit yüzeyindeki Fe^{2+} iyonları ile H_2O_2 aktivasyonunun çok daha etkin bir şekilde gerçekleşerek katalizör yüzeyinde daha fazla hidroksil radikalının oluşumuna atfedilebilir (Hou, Wang *et al.* 2016). Diğer yandan $\cdot OH/H_2O$ çiftinin asidik ortamdaki oksidasyon potansiyeli alkali ortamdakinden daha yüksek olup artan çözelti pH'ı sıyla azalır (Açışlı 2017; Açışlı 2017 ; Khataee, Gholami *et al.* 2017). Yüksek pH değerlerinde gözlenen düşük SİP giderim etkinliği için bir diğer sebep, bu pH değerlerinde katalizörün demir hidroksit halinde çökerek aktivitesini kaybetmesi olabilir (Khataee, Salahpour *et al.* 2015). Bu sonucu yüksek pH değerlerinde düşük miktarlarda çözülmüş demir konsantrasyonu değerleri de desteklemektedir (bkz.Şekil 4.9 ve Çizelge 4.5). En yüksek çözülmüş demir konsantrasyonu pH 3' te elde edildi ($0,66 \text{ mg L}^{-1}$). 1 mg/L 'den daha düşük değerde olan çözülmüş demir konsantrasyonu, bu proseste hidroksil radikallerinin ağırlıklı olarak heterojen Fenton prosesiyle oluşturulduğunu ortaya koymaktadır (Dindarsafa *et al.* 2017). Sonuçlar göz önüne alındığında, yüksek SİP giderimi elde etmek için, tüm deneyler pH 3'te gerçekleştirildi.



Şekil 4.8. Heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde çözelti başlangıç pH'nın etkisi. Deneysel koşullar: $[SIP]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[katalizör] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$, reaksiyon süresi = 120 dakika.



Şekil 4.9. Çözelti başlangıç pH'ına bağlı olarak çözünen demir konsantrasyonu. Deneysel koşullar: $[katalizör] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$, reaksiyon süresi = 120 dakika.

Çizelge 4.5. 120 dakika sonra çözelti fazında çözülmüş demir konsantrasyonu.

pH	3	4	5	7	9	11
Fe konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	0,661	0,009	0,011	0,019	0,026	0,038

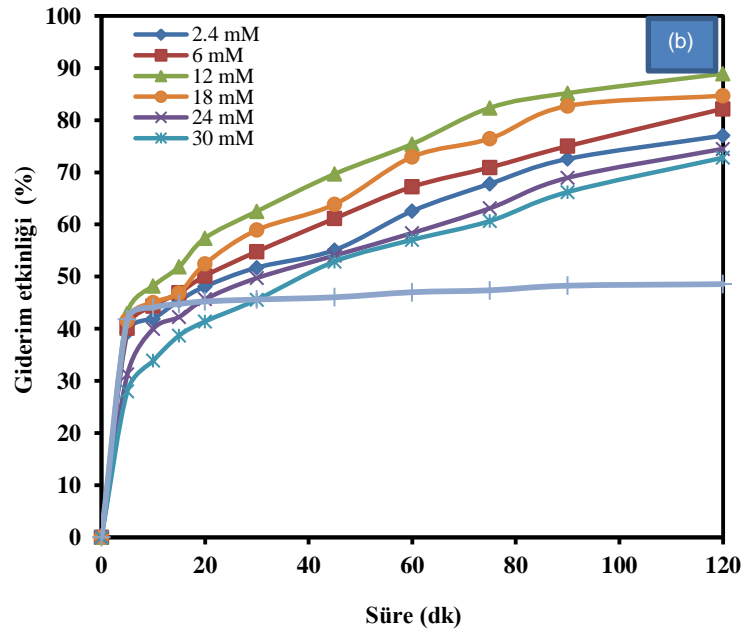
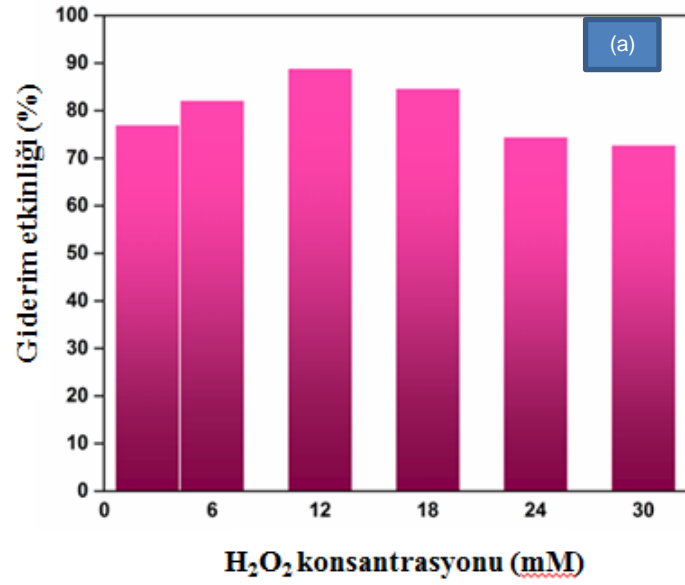
4.2.3. H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Heterojen Fenton prosesinde ortama ilave edilecek optimum H₂O₂ konsantrasyonunu belirlemek için 2,4mM' dan 30mM'a değişen peroksit konsantrasyonu aralığında, bir seri deneyler yapıldı. Deneylerde, SİP konsantrasyonu 10 mg/L, katalizör miktarı 1,75 g L⁻¹ ve pH 3 olarak sabit tutuldu. Sonuçlar Şekil 4.10(a) ve 4.10(b)'de grafik halinde verildi. Şekillerden görüldüğü gibi H₂O₂ konsantrasyonunun 2,4 mM'dan 12mM'a çıkarılmasıyla, 120 dakika sonraki SİP giderim etkinliği %77,03'ten %88,92'ye çıktı. Giderim etkinliğindeki bu değişme manyetit varlığında H₂O₂'in ayrışmasıyla yüksek miktarda hidroksil radikali oluşuyla açıklanabilir (Hou, Wang *et al.* 2016; Khataee, Gholami *et al.* 2017). Ancak peroksit konsantrasyonunun daha fazla artırılması 4.8 ve 4.9 reaksiyonlarıyla gösterildiği gibi hidroksil radikallerinin inhibe edilmesinden dolayı SİP giderim etkinliğinde azalmaya yol açmaktadır(Kušić *et al.* 2010; Zeng *et al.* 2013; Gohari *et al.* 2016).



Bu reaksiyonlarla $\cdot OH$ radikalinin redoks potansiyelinden ($E_0=2,8V$) daha düşük redoks potansiyeline sahip olan hidroperoksil radikalinin, HO_2 , ($E_0=1,7 V$) oluşumu giderim etkinliğinin azalmasına sebep olur (Gohari *et al.* 2016). Diğer yandan radikal radikal rekombinasyonu da yarışmalı bir reaksiyon olarak meydana gelir ve bu olay 4.9 reaksiyonu ile tanımlandığı gibi H₂O ve O₂ oluşmasına neden olur (Taseidifar *et al.* 2015).

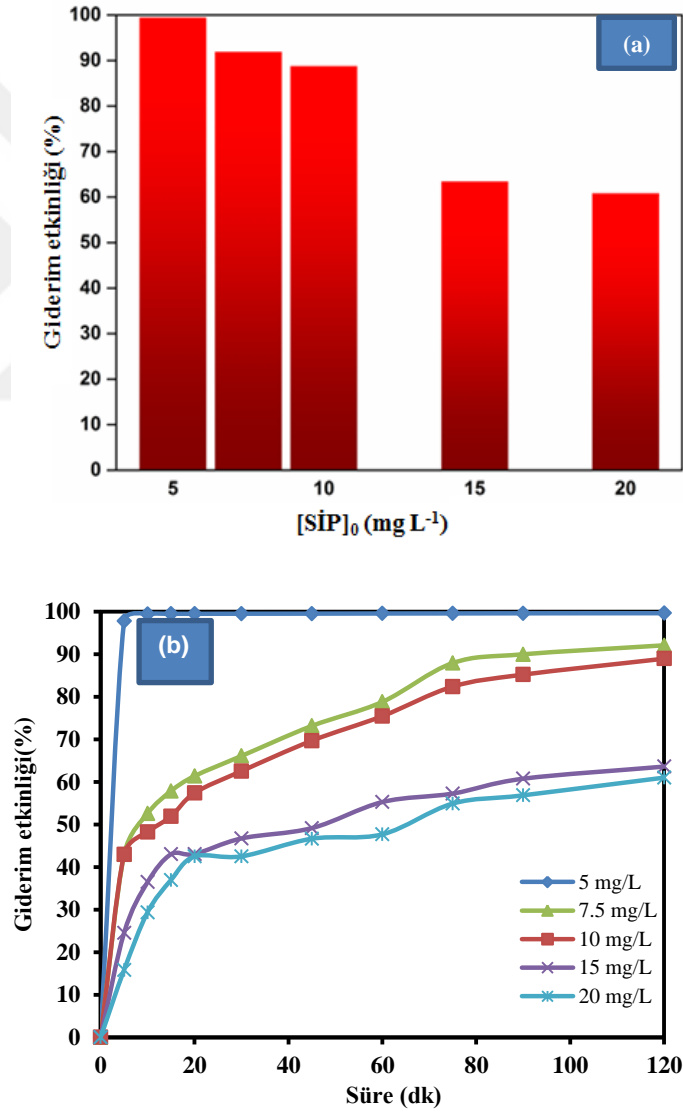




Şekil 4.10. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderim etkinliğine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (a) 120 dakikalık süre (b) farklı reaksiyon süreleri için
 Deneysel koşullar: [SİP]₀ = 10 mg L⁻¹, pH = 3, [katalizör] = 1,75 g L⁻¹.

4.2.4. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi

SİP giderim etkinliği üzerine ilaç başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek için H_2O_2 konsantrasyonu 12 mM, Fe_3O_4 miktarı $1,75 \text{ g L}^{-1}$ olarak sabit değerlerde tutulurken, 5 mg/L'den 20 mg/L'ye değişen SİP konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11(a) ve 4.11(b)'de grafik halinde verildi.



Şekil 4.11 Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi (a) 120 dakika (b) farklı reaksiyon süreleri için
Deneysel koşullar: $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$, $pH = 3$, $[katalizör] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$

Şekillerden görüldüğü gibi SİP konsantrasyonunun 5mg/L'den 20mg/L'ye artırılması ile SİP giderim etkinliği %99,59'dan %60,98'e azalmaktadır. Bu sonuç, aynı reaksiyon şartları altında oluşan aynı miktardaki radikalın daha fazla SİP molekülü ve onun yan ürünlerini parçalamak zorunda kalması ve bu durumda oluşan radikallerin yüksek konsantrasyondaki kirletici moleküllerini parçalamakta yetersiz kalması ile açıklanabilir (Khataee, Gohari *et al.* 2016). Ayrıca yüksek SİP konsantrasyonlarında katalizör yüzeyindeki aktif merkezler adsorplanan SİP molekülleri veya parçalanma yan ürünleri tarafından işgal edildiğinden daha az hidrosil radikali oluşur bu da giderim etkinliğinin azalmasına yol açar (Khataee *et al.* 2017).

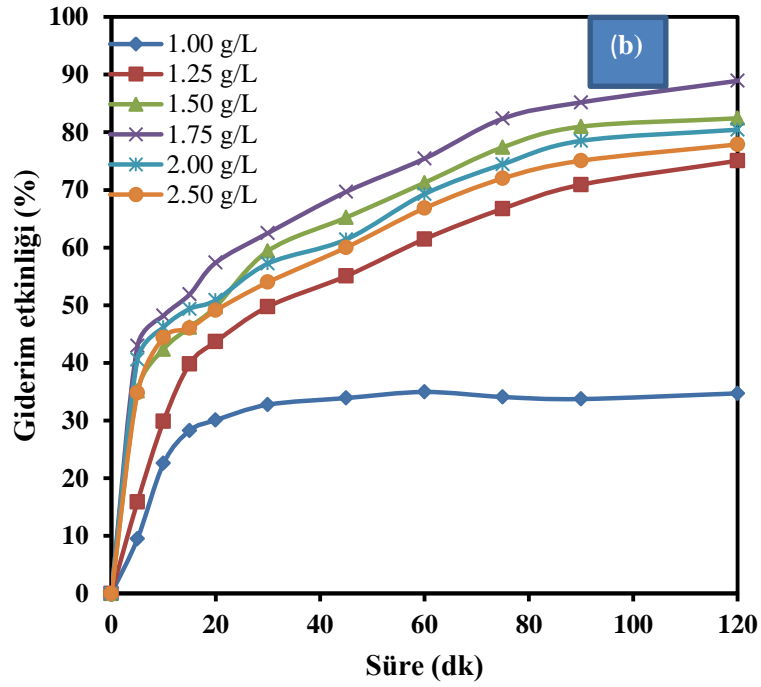
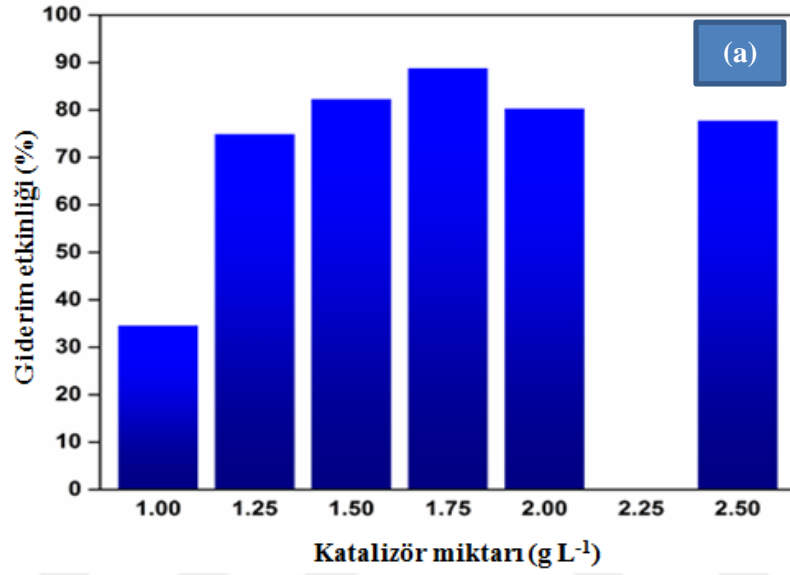
4.2.5. Katalizör konsantrasyonunun etkisi

Optimum katalizör miktarını belirlemek için; H₂O₂ konsantrasyonu 12 mM, SİP başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olarak sabit tutulurken, nano boyutlu manyetit katalizör miktarı 1 g/L ile 2,5 g/L arasında değiştirilerek Fenton deneyleri yapıldı. 120 dk için elde edilen sonuçlar Şekil 4.12(a)'da ve zamana bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.12(b)'de grafik halinde verildi.

Şekil 4.12.(a)'da görüldüğü gibi katalizör miktarının 1,0 g/L' den 1,75 g L⁻¹'a çıkarılmasıyla 120 dakika sonundaki giderim etkinliği %34,0'den %88,92'ye artmaktadır. Bu sonuç, artan katalizör miktarıyla aktif merkez sayısındaki artmanın, H₂O₂ ayrışmasını ve oluşan Fe²⁺ miktarını artırarak daha fazla hidrosil radikalının oluşumuna atfedilebilir (Liu *et al.* 2011; Xu and Wang 2012).

Katalizör miktarının 2,5 g L⁻¹'ye çıkması muhtemelen nano boyutlu manyetit partiküllerinin aglomerasyonu ve hidrosil radikalleriyle diğer mevcut radikallerin aşağıdaki reaksiyonlara göre(4.10-4.12 reaksiyonları) inhibe edilmesinden dolayı giderim etkinliğinin %77,89'a azalmasına sebep olmaktadır (Xu and Wang 2012).





Şekil 4.12. Heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminin katalizör miktarıyla değişimi (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için. Deneysel koşullar: $[\text{SİP}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 12 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$.

Deneylerden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, deneylerde katalizör miktarı $1,75 \text{ g L}^{-1}$ olarak seçildi.

4.2.6. İnorganik ve organik inhibitörlerin varlığında SİP giderim etkinliğinin değişimi

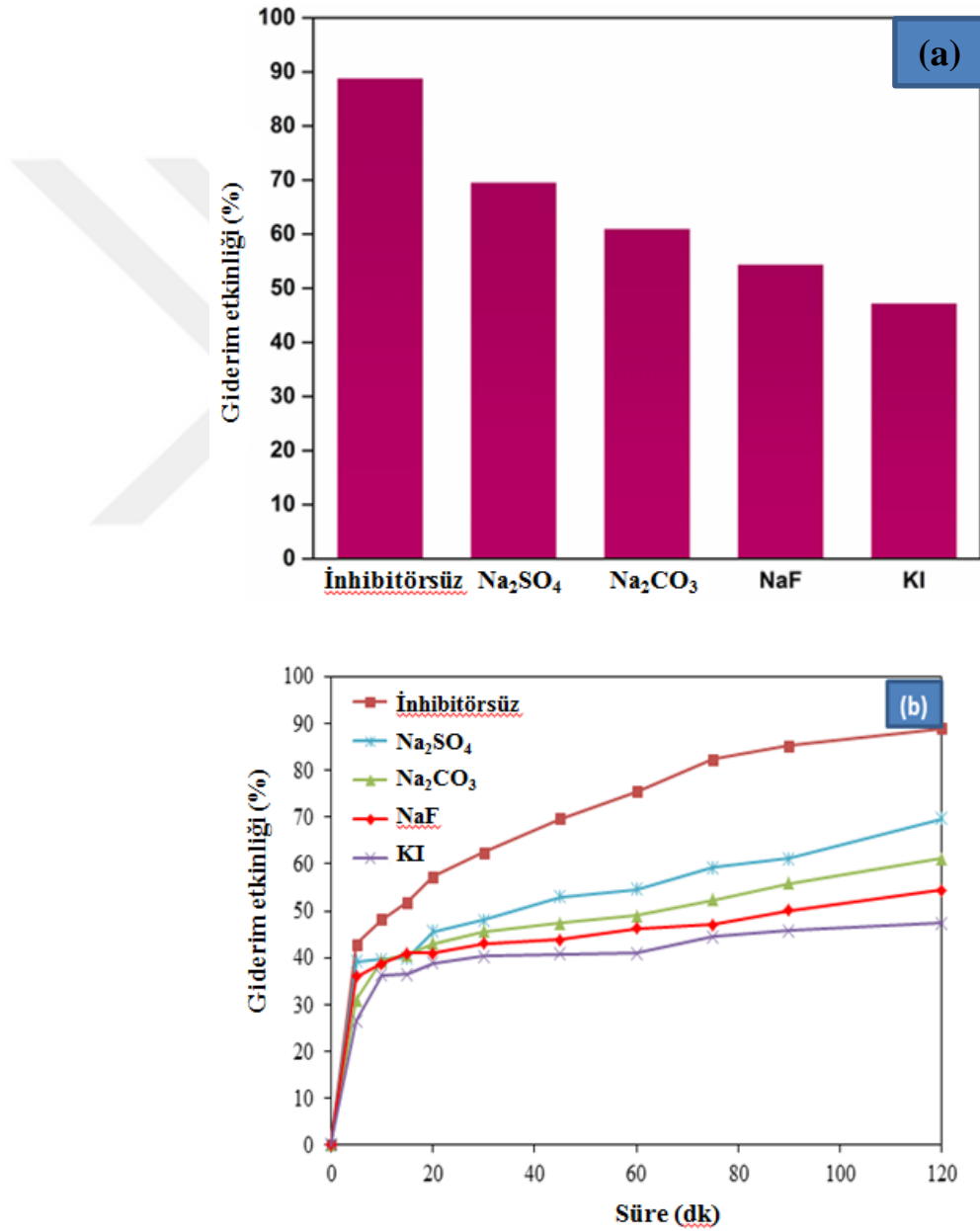
Heterojen Fenton prosesiyle SİP gideriminde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin ağırlıklı role sahip olduğunu doğrulamak için ortama inorganik ve organik inhibitörler SİP ile 1:1 molar oranında olacak şekilde ilave edildi. İnorganik inhibitör olarak Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaF , NaI organik inhibitör olarak da CHCl_3 , $t\text{-BuOH}$ ve EDTA seçildi. Deneylerden elde edilen sonuçlar, Şekil 4.13(a), 4.13(b), 4.14(a) ve 4.14(b)'de verildi. Şekillerden görüldüğü gibi 120 dakika sonra inhibitör yokken %88.82 olarak gerçekleşen SİP giderim etkinliği Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaF , NaI , CHCl_3 , $t\text{-BuOH}$ ve EDTA ilavesiyle sırasıyla % olarak 69,66, 61,09, 54,48, 47,31, 85,96, 72,71 ve 33,66'ya düştü.

$\bullet\text{OH}$ radikali inhibitörü olan Na_2CO_3 ve Na_2SO_4 tuzlarının ortama ilavesi aşağıdaki reaksiyona göre daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip radikal türleri oluşturduğundan giderim etkinliğinin azalmasına yol açar (Khataee *et al.* 2017; Khataee *et al.* 2017).



KI ilavesiyle SİP giderimdeki dikkate değer azalma asidik şartlar altında çözünmüş demir ve yüzeyin redoks çevrimiyle kontrol edilen heterojen Fenton prosesi esnasında oluşan elektronların yakalanmasıyla açıklanabilir (Sun and Lemley 2011). Diğer yandan sıfır yük noktası (pH_{SYN}) 9 olan nano boyutlu manyetit partiküllerinin yüzeyi pH 3'te pozitif yüklüdür. Bu durumda SİP moleküllerinden daha güçlü adsorplanma eğilimine

sahip olan negatif yüklü SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , F^- ve I^- iyonları katalizör yüzeyinde adsorplanarak heterojen Fenton prosesinin aktivitesini, sonuç olarak SİP giderim etkinliğini azaltır (Khataee *et al.* 2017 ; Gholami *et al.* 2017). Bu sonuçlar, SİP moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunun heterojen Fenton işleminin ilk basamağı olduğu düşüncesini desteklemektedir.

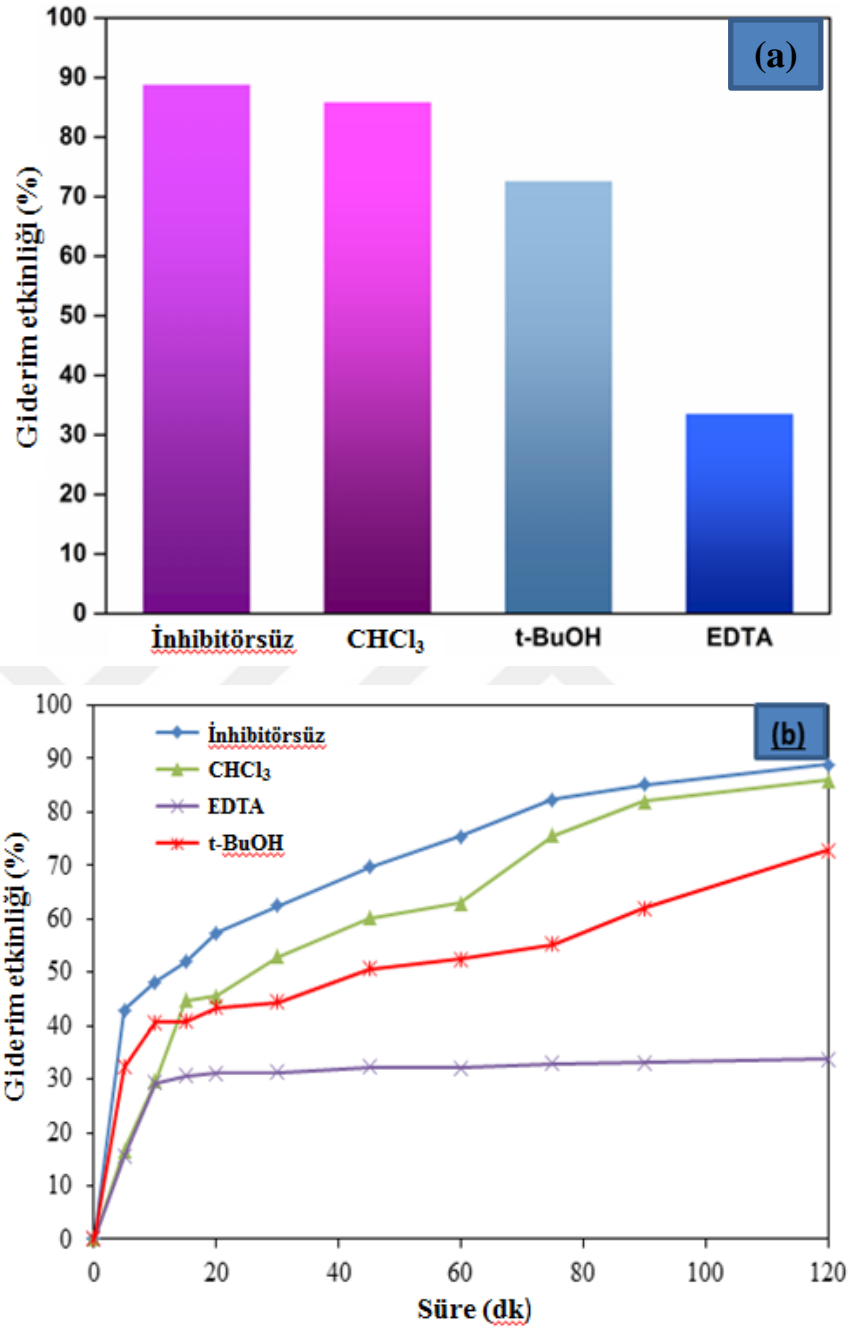


Şekil 4.13. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderim etkinliğine reaksiyon ortamına ilave edilen organik inhibitörlerin etkisi (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için. Deneysel koşullar: $[\text{SİP}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 12 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{katalizör}] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{tuz}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$

CHCl_3 , $t\text{-BuOH}$ ve EDTA ilavesiyle gözlemlenen inhibitör etkileri, heterojen Fenton prosesiyle SİP gideriminde hidrosil radikallerinin baskın role sahip olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.14). CHCl_3 'ün hidroksil radikalleriyle reaksiyonu daha az oksidasyon potansiyeline sahip radikalinin oluşmasına sebep olur(4.15 reaksiyonu) (Dindarsafa, Khataee *et al.* 2017).



Bir hidroksil inhibitörü olan, $t\text{-BuOH}$ 'ün ilavesiyle SİP gideriminin azalması $\cdot\text{OH}$ radikallerinin SİP giderimindeki ana rolünü onaylamaktadır (Xu *et al.* 2017).



Şekil 4.14. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderim etkinliğine organik inhibitör ilavesinin etkisi. (a) 120 dakika, (b) farklı reaksiyon süreleri için.

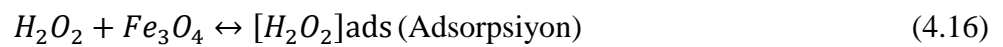
Deneysel koşullar: $[SİP]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{katalizör}] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{tuz}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$

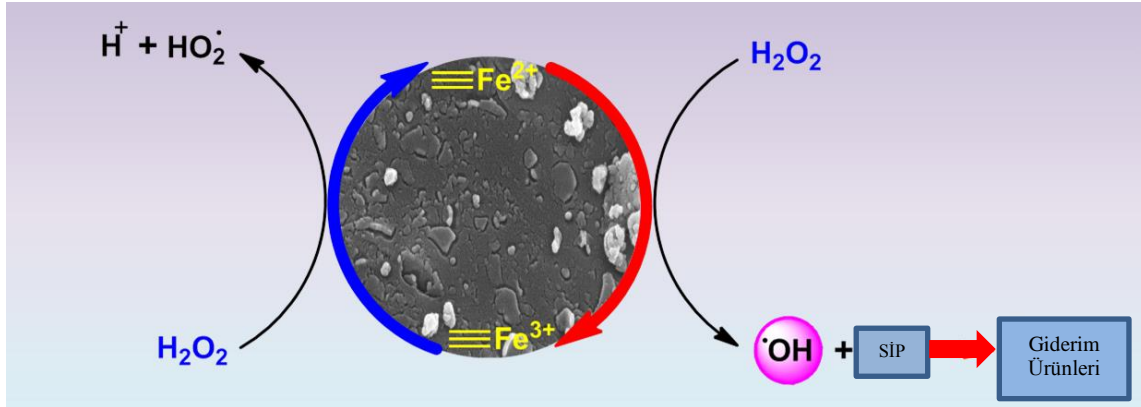
Heterojen Fenton prosesiyle kirleticilerin uzaklaştırılmasında ortama ilave edilen EDTA'nın etkisi onun konsantrasyonu ile ilişkilidir (Diao *et al.* 2017). Diao ve arkadaşları (Diao *et al.* 2017) düşük EDTA konsantrasyonlarında sulu demir ile

oluşturduğu komplekslerinin SİP bozunma hızlarını önemli ölçüde artırdığını rapor etmişlerdir. Ancak nispeten yüksek konsantrasyonlarda EDTA bir hidroksil radikali inhibitörü olarak davranış sergiler ve oluşan hidroksil radikallerinin büyük kısmını tüketir (Diao *et al.* 2017). Bu çalışmada, çalışılan konsantrasyonda EDTA ilavesiyle SİP giderimindeki önemli ölçüde azalma heterojen Fenton prosesinde SİP bozunmasında hidroksil radikallerinin rolünü ortaya koymaktadır.

Elde edilen tüm sonuçlara dayanarak SİP bozunmasının ağırlıklı olarak manyetit nano partikülleri üzerinde heterojen Fenton reaksiyonuyla gerçekleştiği sonucu çıkarılabilir. pH=3'de 1 mg L⁻¹'den daha düşük değerlerde olan çözünmüş demir konsantrasyonu prosesin baskın şekilde heterojen Fenton prosesiyle gerçekleştiğini ve hidroksil radikal üretiminde homojen Fenton prosesinin çok az katkısının olduğunu ima eder. •OH radikali inhibitörü olan t-BuOH ve EDTA'ya göre O₂⁻ radikali inhibitörü olarak da davranış sergileyen CHCl₃'ün düşük inhibisyon etkisi bu tartışmayı desteklemektedir. İnhibitör etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlar, her ne kadar da manyetit yüzeyinde ve çözeltide hidroksil radikalleri oluşsada ve Fe₃O₄/H₂O₂ sisteminde O₂⁻ / HO₂[•] radikallerinin varlığı söz konusu olsada katalizör yüzeyinde adsorplanmış hidroksil radikallerinin SİP bozunmasında baskın role sahip olduğunu anlaşılmaktadır (Hou, Wang *et al.* 2016).

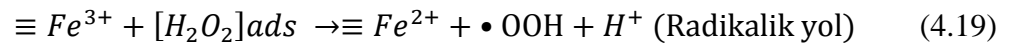
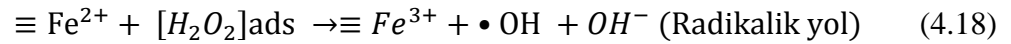
Bu sonuçlara bakılarak nano boyutlu manyetitle katalizlenmiş heterojen Fenton prosesiyle SİP bozunumu için önerilen mekanizma Şekil 4.15'te verilmiştir. Manyetit yüzeyinde adsorplanmış hidrojen peroksitin parçalanması hem radikalik hem de radikalik olmayan yollarla gerçekleşir, ancak asidik şartlarda radikalik ayrışma daha baskındır. Hidrojen peroksitin radikalik olmayan ayrışması su ve oksijen oluşumuyla sonuçlanır (Sun and Lemley 2011; Sun *et al.* 2013).



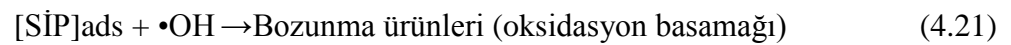


Şekil 4.15. Nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminin şematik mekanizması

Manyetit yüzeydeki $\equiv\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ ve adsorplanmış peroksit arasındaki öncül kompleks oluşumuyla başlayan radikalik yolda, hidroksil radikali hidrojen peroksitli bu kompleks reaksiyonunun elektron transferinin sonucu olarak yüzeyde oluşan $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 'nin direk reaksiyonuyla oluşturulur. Diğer yandan, manyetit yüzeyinde mevcut olan $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 'da peroksitle hidroksil radikali oluşturarak radikal miktarının artmasına yol açar (4.18 - 4.19 reaksiyonları) (Zeng *et al.* 2013).



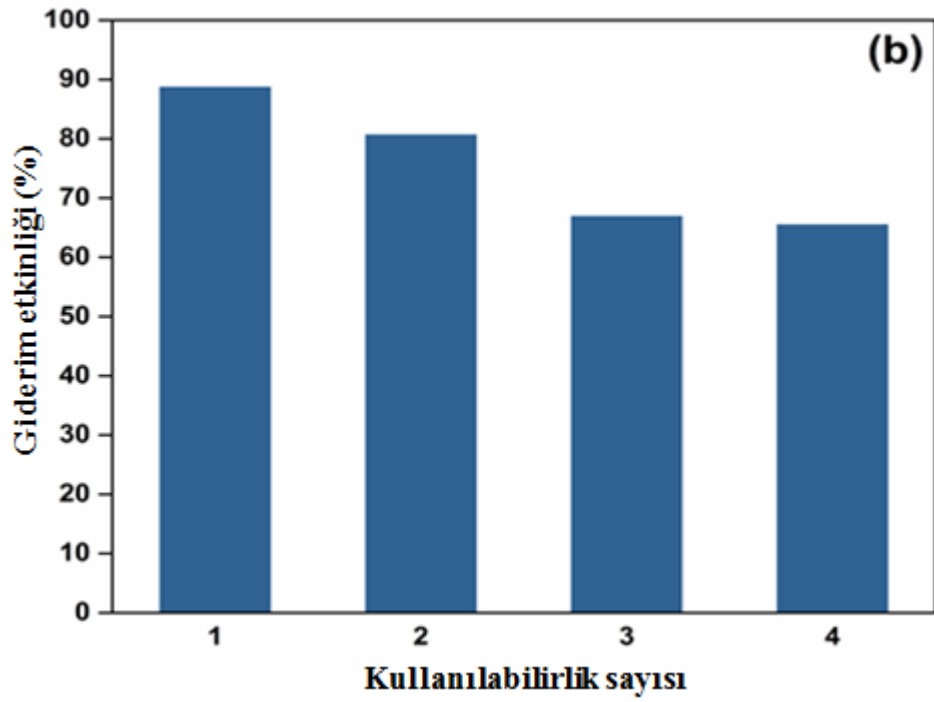
$\bullet\text{OH}$ radikalleri, oldukça reaktif olup adsorplanmış SİP molekülleriyle ve onun ara bozunma ürünleriyle aşağıdaki reaksiyonlara göre reaksiyon verir.



•OH radikallerinin reaksiyon verme hızı çözeltiliye difüzyon hızından daha yüksek olduğundan çözeltiliye difüzyon olmadan önce katalizör yüzeyindeki SİP molekülleriyle reaksiyon vererek tüketildikleri düşünülmektedir (Sun and Lemley 2011; Zeng *et al.* 2013). Bir başka deyişle, katalizör yüzeyindeki hidroksil radikallerinin çözeltideki hidroksil radikallerine kıyasla SİP moleküllerinin bozunmasında söz sahibi oldukları söylenebilir.

4.2.7. Nano boyutlu manyetit katalizörünün heterojen Fenton prosesi ile SİP gideriminde tekrar kullanılabilirliği

Pratik olarak uzun süreli kullanımlar için katalizörün tekrar kullanılabilmesi onun en önemli özelliklerinden birisidir. Bu amaçla $1,75 \text{ g L}^{-1}$ nano boyutlu manyetit katalizörü, $12 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ ve 10 mg L^{-1} SİP varlığında pH 3'te 120 dakika süre ile 4 ardışık deney yapıldı. Her bir deneyden sonra kullanılan katalizör çözeltiden ayrıldı saf suyla yıkandı, kurutuldu ve bir sonraki çevrim için kullanıldı. Bu tekrar edilen 4 uygulama için SİP giderim etkinliği Şekil 4.16'da verildi. Elde edilen sonuçlar 4 ardışık deney sonucunda SİP giderim etkinliğinin heterojen Fenton prosesi esnasında katalizörde muhtemel yapısal değişimlerin olduğunu ima ederek %88,92'den %65,71'e azaldı. Katalizörün aktivitesindeki bu azalma heterojen Fenton prosesinde bu katalizörün kullanımı için engel teşkil edecek düzeyde olmayıp nano boyutlu manyetitin atık sulardan farmasötik maddelerin gideriminde yüksek etkinlikte kullanılacak potansiyel bir katalizör olduğu söylenebilir.

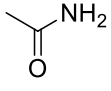
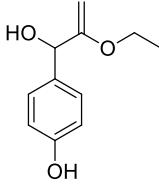
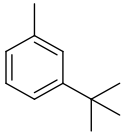


Şekil 4.16. (a) Nano boyutlu manyetit katalizörünün işlem görmüş çözeltilerden mıknatısla manyetik olarak ayrılması ve (b) katalizörün heterojen Fenton prosesinde dört ardışık deneysel çalışmada tekrar kullanılabilirliği
Deneysel koşullar: $[SiP]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[katalizör] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$, $pH = 3$ ve reaksiyon süresi = 120 dakika

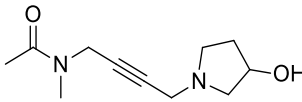
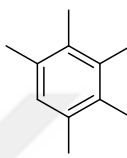
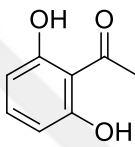
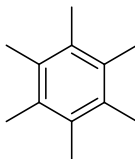
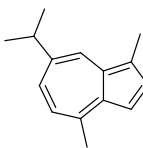
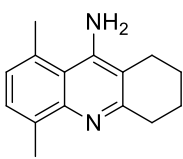
4.2.8. Heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimi esnasında oluşan ara ürünler

Optimum şartlarda 15 dakika içinde gerçekleşen heterojen Fenton prosesi ile SİP giderimi esnasında oluşan reaksiyon ara ürünlerini belirlemek için GC-MS analiz metodu kullanıldı. Oluşan ara ürünleri belirlemek için, elde edilen yaygın pikler ticari standartlarla karşılaştırılarak seçildi. Elde edilen sonuçlar kütle spektrumundaki fragment iyonlarıyla yorumlandı ve on bileşik tespit edildi ve ilgili sonuçlar Çizelge 4.6'da rapor edildi. Belirlenen ara ürünlere ilaveten, bazı türevler hızlı bir şekilde uzaklaştığından yan ürünlerin bazıları tanımlanamadı.

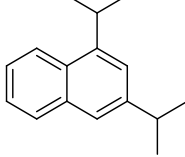
Çizelge 4.6. 15 dakikalık heterojen Fenton prosesi sonucunda SİP'in GC-Mass analiz yöntemiyle tanımlanmış bazı ara ürünleri

No.	Bileşik	t _R (min)	Ana fragmanları (m/z) (%)	Yapı
1	Asetamit	3.755	59.00(100%), 44.00(93.70%), 43.00(58.60%), 42.00(31.60%), 41.00(8.30%)	
2 ^a	4- (2-etoksi-1-hydroxyallyl) fenol	6.588	267.00(100.00%), 43.00(50.80%), 59.00(36.90%), 44.00(32.80%), 126.00(28.30%)	
3	1- (tert-butil) -3-metilbenzen	7.794	133.00(100.00%), 93.00(64.60%), 73.00(39.90%), 42.00(31.90%), 58.00(31.6%)	

Çizelge 4.6. (devam)

4	N- (4- (3- hidroxi-pirolidin-1- il) but-2-in-1-il) -N- metilasetamid	7.836	42.00(100.00%), 93.00(85.20%), 44.00(79.60%), 43.00(74.40%), 133.00(65.20%) 133.00(100.00%),	
5	1,2,3,4,5- pentametilbenzen	8.990	148.00(40.20%), 91.00(12.50%), 134.00(11.10%), 115.00(8.80%) 87.00(100.00%),	
6 ^a	1- (2,6 dihidroksifenil) etanon	9.316	43.00(81.60%), 45.00(47.50%), 281.00(28.30%), 44.00(22.20%) 147.00(100.00%),	
7	1,2,3,4,5,6- heksametilbenzen	11.308	162.00(43.60%), 148.00(12.80%), 91.00(11.70%), 105.00(7.40%) 183.00(100.00%),	
8	7-izopropil-1,4- dimethylazulene	16.661	198.00(92.80%), 165.00(21.80%), 197.00(21.50%), 199.00(15.80%) 225.00(100%),	
9	5,8-dimetil-1,2,3,4- tetrahydroacridin-9- amin	19.054	226.00(76.60%), 197.00(45.30%), 227.00(36.40%), 211.00(28.00%)	

Çizelge 4.6. (devam)

			197.00(100.00%),	
			212.00(88.40%),	
10	1,3- diizopropilnaftalenin	19.993	211.00(24.80%),	
			165.00(18.20%),	
			213.00(16.80%)	

^a Bis trimetilsilil türevine karşılık gelen değer.

5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, sulu çözeltilerden çevrede sık karşılaşılmaması nedeniyle hedef kirletici olarak seçilen ve antibiyotik türü olan SİP'in heterojen Fenton prosesiyle giderimi sistematik olarak çalışılmıştır. Katalizör olarak, Karakaya'dan temin edilen doğal manyetit minerali (Fe_3O_4) kullanılmıştır. Kullanılan katalizörün yüksek etkinlikle sulu çözeltilerden ilaç türü kirleticilerin gideriminde kullanılabileceği ortaya koyulmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Karakaya Mineral Co.'dan temin edilen manyetit minerali laboratuvara getirilmiş ve öğütme işlemiyle mikro boyuta ve yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütme işlemiyle (ball mill prosesi) nano boyuta indirgenmiştir.

Mikro ve nano boyutlu manyetit örneklerinin fizikokimyasal özellikleri X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu (HRTEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) analitik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından katalizörün öğütme sonucunda nano boyuta indirgenmesi, yüzey alanının arttığı ortaya koyulmuştur.

Mikro boyutlu manyetit örneğinin nano boyuta indirgenmesi için yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütme süresinin katalizörün katalitik performansına olan etkisi incelenmiş, elde edilen sonuçlardan 6 saat öğütme sonucu elde edilen nano boyutlu manyetit SİP gideriminde en yüksek katalitik performans sergilediği ortaya koyulmuştur. Bu sonuca dayanarak, tüm çalışmalarda 6 saat öğütülmüş nano boyutlu manyetit örneği katalizör olarak kullanılmıştır.

Nano boyutlu manyetit örneğinin sulu çözeltilerden SİP gideriminde katalitik performansını değerlendirmek için ilk olarak optimum şartlar bulunmuştur. Deney sonuçları, heterojen Fenton prosesiyle SİP gideriminde pH, katalizör dozu, hidrojen

peroksit miktarı ve SİP başlangıç konsantrasyonu gibi başlıca parametreler için optimum şartların sırasıyla 3, 1,75 g L⁻¹, 12 mM ve 10 mg L⁻¹ değerleri bulunmuş ve optimum koşullarda SİP gideriminin %88,92 olarak gerçekleştiği ortaya koyulmuştur.

Sulu çözeltilerden SİP giderimi optimum şartlarda farklı proseslerle de gerçekleştirilmiş ve nano boyutlu manyetit/H₂O₂ (heterojen Fenton) sisteminin en yüksek etkinliğe sahip olduğu ortaya koyulmuştur.

SİP giderimi üzerine pH etkisinin incelendiği deneylerden pH 3'te en yüksek SİP gideriminin elde edildiği bulunmuş, ve tüm deneyler bu pH'ta gerçekleştirilmiştir. pH 3'te çözünen demir konsantrasyonu ICP/MS yöntemiyle belirlenmiş, 0,66 mg L⁻¹ olarak bulunan demir konsantrasyonu, nano boyutlu manyetit katalizörüyle sulu çözeltilerden SİP gideriminin homojen değil, heterojen Fenton prosesi üzerinden gerçekleştiği ortaya koyulmuştur.

Reaksiyon ortamına SİP/tuz oranı 1:1 olacak şekilde Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaF, NaI, CHCl₃, t-BuOH ve EDTA inorganik ve organik inhibitörlerinin eklenmesiyle SİP giderim etkinliğinin azaldığı görülmüştür.

pH 3'te çözülmüş demir konsantrasyonu ve inorganik ve organik tuzların ilavesiyle elde edilen sonuçlardan, nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden SİP gideriminin heterojen Fenton prosesi üzerinden gerçekleştiği ve hidroksil radikallerinin SİP gideriminde ağırlıklı olarak rol oynadığı ortaya koyulmuştur.

Nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak heterojen Fenton prosesiyle SİP gideriminde kimyasal dayanıklılığının incelendiği deneylerden, katalizörün aktivitesinde fazla kayıp göstermeden 4 kez kullanılacağı anlaşılmış, buradan katalizörün bu prostedeki dayanıklılığı ortaya koyulmuştur.

15 dakikalık heterojen Fenton prosesi sonucunda oluşan SİP bozunma ara ürünleri GC-

MS analitik yöntemiyle analiz edilmiş ve 10 ara ürün tanımlanmıştır. GC-MS analiz sonuçlarından, sulu çözeltideki SİP moleküllerinin heterojen Fenton prosesiyle etkin bir şekilde giderildiği doğrulanmış ve bu ileri oksidasyon prosesiyle SİP'in zararsız ürünler olan karbondioksit ve suya dönüşebileceği anlaşılmıştır.

Bu çalışmada katalizör olarak kullanılan nano boyutlu manyetit (Fe_3O_4), manyetik olarak sulu çözeltiden ayrılabilirdiğinden ve çamur oluşturmadığından, bu katalizörün, atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlikle kullanılacak toksik olmayan, ucuz ve uygun bir katalizör olduğu anlaşılmıştır,

Heterojen Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden antibiyotiklerin giderimi için yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan; SİP gideriminin, geleneksel arıtma yöntemlerinin uygulamasıyla yapılan çalışmalarda elde edilen giderim etkinliklerine göre çok daha fazla olduğu, bu nedenle bu prosesin endüstriyel atıksulardan SİP gideriminde başarıyla uygulanabileceği ortaya koyulmuştur.

KAYNAKLAR

- Acisli, O., A. Khataee, R. D. C. Soltani and S. Karaca (2017). "Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via küreary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase." *Ultrasonics Sonochemistry* 35: 210-218.
- Acisli, O., A. Khataee, R. Darvishi Cheshmeh Soltani and S. Karaca (2017). "Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via küreary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase." *Ultrasonics Sonochemistry* 35, Part A: 210-218.
- Acisli, O., A. Khataee, S. Karaca, A. Karimi and E. Dogan (2017). "Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy küreary ball mill." *Ultrasonics Sonochemistry* 34: 754-762.
- Açışlı, Ö. 2014. Kuaterner amonyum tuzlarının monomerik ve miseler adsorpsiyonu. Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Akın, A. B., 2006. Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon, hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aleksić, M., H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska and A. L. Božić (2010). "Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs." *Desalination* 257(1–3): 22-29.
- Alvares, A. B. C., C. Diaper and S. A. Parsons (2001). "Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review." *Environmental Technology* 22(4): 409-427.
- An, T., H. Yang, G. Li, W. Song, W. J. Cooper and X. Nie (2010). "Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water." *Applied Catalysis B: Environmental* 94(3): 288-294.
- Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola and R. Marotta (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis today* 53(1): 51-59.
- Antonin, V. S., M. C. Santos, S. Garcia-Segura and E. Brillas (2015). "Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix." *Water research* 83: 31-41.
- Babuponnusami, A. and K. Muthukumar (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1): 557-572.
- Belfroid, A. C., A. Van der Horst, A. D. Vethaak, A. J. Schäfer, G. B. J. Rijs, J. Wegener and W. P. Cofino (1999). "Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands." *Science of The Total Environment* 225(1–2): 101-108.
- Bethi, B., S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase and S. P. Gumfekar (2016). "Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 109: 178-189.

- Beyaz, S. (2009). "Süperparamanyetik nano-manyetit içeren lateks eldesi ve karakterizasyonu."
- Cahill, J. D., E. T. Furlong, M. R. Burkhardt, D. Kolpin and L. G. Anderson (2004). "Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1041(1–2): 171-180.
- Castiglioni, S., R. Fanelli, D. Calamari, R. Bagnati and E. Zuccato (2004). "Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy." *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 39(1): 25-32.
- Clara, M., B. Strenn and N. Kreuzinger (2004). "Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration." *Water Research* 38(4): 947-954.
- De Witte, B., J. Dewulf, K. Demeestere and H. Van Langenhove (2009). "Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water." *Journal of hazardous materials* 161(2): 701-708.
- Dębska, J., A. Kot-Wasik and J. Namieśnik (2004). "Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 34(1): 51-67.
- Diao, Z.-H., X.-R. Xu, D. Jiang, G. Li, J.-J. Liu, L.-J. Kong and L.-Z. Zuo (2017). "Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with FeS₂/SiO₂ microspheres as heterogeneous Fenton catalyst: Kinetics, reaction pathways and mechanism." *Journal of Hazardous Materials* 327: 108-115.
- Dindarsafa, M., A. Khataee, B. Kaymak, B. Vahid, A. Karimi and A. Rahmani (2017). "Heterogeneous sono-Fenton-like process using martite nanocatalyst prepared by high energy küreary ball milling for treatment of a textile dye." *Ultrasonics Sonochemistry* 34: 389-399.
- Drewes, J. E., P. Fox and M. Jekel (2001). "Occurrence of iodinated X-ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 36(9): 1633-1645.
- Duong, H. A., N. H. Pmikro boyutlu, H. T. Nguyen, T. T. Hoang, H. V. Pmikro boyutlu, V. C. Pmikro boyutlu, M. Berg, W. Giger and A. C. Alder (2008). "Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam." *Chemosphere* 72(6): 968-973.
- El-Kemary, M., H. El-Smikro boyutluy and I. El-Mehasseb (2010). "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles." *Journal of Luminescence* 130(12): 2327-2331.
- Ejder, M., 2004. Ham ve kalsine edilmiş dolomit yüzeyine sulu çözeltilerden fosfat adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Esen, B., 2011. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Farrell, D., S. A. Majetich and J. P. Wilcoxon (2003). "Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry B* 107(40): 11022-11030.
- Fathinia, S., M. Fathinia, A. A. Rahmani and A. Khataee (2015). "Preparation of natural pyrite nanoparticles by high energy kureary ball milling as a nanocatalyst for heterogeneous Fenton process." *Applied Surface Science* 327: 190-200.
- Gavaskar, A., L. Tatar and W. Condit (2005). Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation, DTIC Document.
- Gürtekin, E. and N. Şekerdağ (2008). "Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi." *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 14(3): 229-236.
- H. Jones, O. A., N. Voulvoulis and J. N. Lester (2005). "Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35(4): 401-427.
- Halling-Sørensen, B., S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft and S. E. Jørgensen (1998). "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review." *Chemosphere* 36(2): 357-393.
- Hartig, C., M. Ernst and M. Jekel (2001). "Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon." *Water Research* 35(16): 3998-4003.
- Hassani, A., A. Khataee, S. Karaca and M. Fathinia (2016). "Heterogeneous photocatalytic ozonation of ciprofloxacin using synthesized titanium dioxide nanoparticles on a montmorillonite support: parametric studies, mechanistic analysis and intermediates identification." *RSC Advances* 6(90): 87569-87583.
- Hassani, A., A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca and P. Gholami (2017). "Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite." *Ultrasonics Sonochemistry* 35, Part A: 251-262.
- Heberer, T. (2002). "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data." *Toxicology Letters* 131(1-2): 5-17.
- Heberer, T., D. Feldmann, K. Reddersen, H.-J. Altmann and T. Zimmermann (2002). "Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of Organic, Inorganic, and Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units." *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 30(1): 24-33.
- Hirsch, R., T. Ternes, K. Haberer and K.-L. Kratz (1999). "Occurrence of antibiotics in the aquatic environment." *Science of The Total Environment* 225(1-2): 109-118.
- Hoigné, J. (1997). "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters." *Water Science and Technology* 35(4): 1-8.
- Hou, L., L. Wang, S. Royer and H. Zhang (2016). "Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst." *Journal of Hazardous Materials* 302: 458-467.
- Hu, J., I. Lo and G. Chen (2004). "Removal of Cr (VI) by magnetite." *Water Science and Technology* 50(12): 139-146.
- Hu, X., B. Liu, Y. Deng, H. Chen, S. Luo, C. Sun, P. Yang and S. Yang (2011). "Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution." *Applied Catalysis B: Environmental* 107(3-4): 274-283.

- Huang, R., Z. Fang, X. Yan and W. Cheng (2012). "Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition." *Chemical Engineering Journal* 197: 242-249.
- Hyeon, T., S. S. Lee, J. Park, Y. Chung and H. B. Na (2001). "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process." *Journal of the American Chemical Society* 123(51): 12798-12801.
- Ito, K., W. Jian, W. Nishijima, A. U. Baes, E. Shoto and M. Okada (1998). "Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents." *Water science and technology* 38(7): 179-186.
- Jana, N. R., Y. Chen and X. Peng (2004). "Size-and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach." *Chemistry of materials* 16(20): 3931-3935.
- Jeong, J. and J. Yoon (2005). "pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system." *Water Research* 39(13): 2893-2900.
- Johnson, A. C., V. Keller, E. Dumont and J. P. Sumpter (2015). "Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers." *Science of the Total Environment* 511: 747-755.
- Kang, S.-F., C.-H. Liao and M.-C. Chen (2002). "Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process." *Chemosphere* 46(6): 923-928.
- Kavitha, V. and K. Palanivelu (2005). "Destruction of cresols by Fenton oxidation process." *Water Research* 39(13): 3062-3072.
- Kefeni, K. K., B. B. Mamba and T. A. M. Msagati (2017). "Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment." *Journal of Hazardous Materials* 333: 308-318.
- Khataee, A. R. and S. G. Pakdehi (2014). "Removal of sodium azide from aqueous solution by Fenton-like process using natural laterite as a heterogeneous catalyst: Kinetic modeling based on nonlinear regression analysis." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(5): 2664-2672.
- Khataee, A., F. Salahpour, M. Fathinia, B. Seyyedi and B. Vahid (2015). "Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26: 129-135.
- Khataee, A., M. Taseidifar, S. Khorram, M. Sheydaei and S. W. Joo (2015). "Preparation of nanostructured magnetite with plasma for degradation of a cationic textile dye by the heterogeneous Fenton process." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53: 132-139.
- Khataee, A., P. Gholami and B. Vahid (2017). "Catalytic performance of hematite nanostructures prepared by N₂ glow discharge plasma in heterogeneous Fenton-like process for acid red 17 degradation." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 50: 86-95.

- Khataee, A., S. Saadi, B. Vahid, S. W. Joo and B.-K. Min (2016). "Sonocatalytic degradation of Acid Blue 92 using sonochemically prepared samarium doped zinc oxide nanostructures." *Ultrasonics Sonochemistry* **29**: 27-38.
- Khataee, A., S. Gohari and M. Fathinia (2016). "Modification of magnetite ore as heterogeneous nanocatalyst for degradation of three textile dyes: Simultaneous determination using MCR-ALS, process optimization and intermediate identification." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **65**: 172-184.
- Kolpin, D. W., E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber and H. T. Buxton (2002). "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance." *Environmental Science & Technology* **36**(6): 1202-1211.
- Konuk, M. (2014). Kimyasal Arıtma İşlemi Görmüş Evsel Atıksuların Membran Proseslerle Arıtmaya Uygunluğunun Araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Korucu Ejder, M., 2010. PEO/Organokil ve PE/Organokil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kümmerer, K. (2001). "Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review." *Chemosphere* **45**(6–7): 957-969.
- Kwon, B. G., D. S. Lee, N. Kang and J. Yoon (1999). "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent." *Water Research* **33**(9): 2110-2118.
- Langevin, D. (1992). "Micelles and microemulsions." *Annual Review of Physical Chemistry* **43**(1): 341-369.
- Larsen, T. A., J. Lienert, A. Joss and H. Siegrist (2004). "How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment." *Journal of Biotechnology* **113**(1–3): 295-304.
- Larsson, D. J., C. de Pedro and N. Paxeus (2007). "Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals." *Journal of hazardous materials* **148**(3): 751-755.
- Laurent, S., D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R. N. Muller (2008). "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications." *Chemical reviews* **108**(6): 2064-2110.
- Lee, K., C. Sorensen, K. Klabunde and G. Hadjipanayis (1992). "Synthesis and characterization of stable colloidal Fe/sub 3/O/sub 4/particles in water-in-oil microemulsions." *IEEE transactions on magnetics* **28**(5): 3180-3182.
- Li, Y., M. Afzaal and P. O'Brien (2006). "The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility." *Journal of Materials Chemistry* **16**(22): 2175-2180.
- Lin, S. H. and C. C. Lo (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater." *Water research* **31**(8): 2050-2056.
- Lipinski, C. A., F. Lombardo, B. W. Dominy and P. J. Feeney (1997). "Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings." *Advanced Drug Delivery Reviews* **23**(1–3): 3-25.

- Massart, R. and V. Cabuil (1987). "Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control." *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 84(7-8): 967-973.
- Matthews, R. W. (1986). "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide." *Water Research* 20(5): 569-578.
- Maurice, D. R. and T. Courtney (1990). "The physics of mechanical alloying: a first report." *Metallurgical Transactions A* 21(1): 289-303.
- Mesquita, A. M., I. R. Guimarães, G. M. de Castro, M. A. Gonçalves, T. C. Ramalho and M. C. Guerreiro (2016). "Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction." *Applied Catalysis B: Environmental* 192: 286-295.
- Miao, X.-S., B. G. Koenig and C. D. Metcalfe (2002). "Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 952(1–2): 139-147.
- Miao, X.-S., F. Bishay, M. Chen and C. D. Metcalfe (2004). "Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada." *Environmental Science & Technology* 38(13): 3533-3541.
- Mirzaei, A., Z. Chen, F. Haghghat and L. Yerushalmi (2017). "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes—A review." *Chemosphere* 174: 665-688.
- Nghiêm, L. D., A. I. Schäfer and M. Elimelech (2005). "Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes." *Environmental Science & Technology* 39(19): 7698-7705.
- Nghiêm, L. D., A. Manis, K. Soldenhoff and A. I. Schäfer (2004). "Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes." *Journal of Membrane Science* 242(1–2): 37-45.
- Paul, B. K. and S. P. Moulik (2001). "Uses and applications of microemulsions." *CURRENT SCIENCE-BANGALORE*- 80(8): 990-1001.
- Petrović, M., S. Gonzalez and D. Barceló (2003). "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22(10): 685-696.
- Putschew, A., S. Wischnack and M. Jekel (2000). "Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment." *Science of The Total Environment* 255(1–3): 129-134.
- Ren, Y., Q. Li, Y. Ge, C. Jiang and Z. Ren (2016). "Use Incentive Approach to Promote BAT/BEP for Centralized Incineration Facilities of Medical Waste in China." *Procedia Environmental Sciences* 31: 457-464.
- Richard, J., A. Boergers, C. vom Eyser, K. Bester and J. Tuerk (2014). "Toxicity of the micropollutants bisphenol A, ciprofloxacin, metoprolol and sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment." *International journal of hygiene and environmental health* 217(4): 506-514.
- Richardson, M. L. and J. M. Bowron (1985). "The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment." *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37(1): 1-12.
- Rivas, F. J., F. J. Beltran, J. Frades and P. Buxeda (2001). "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent." *Water research* 35(2): 387-396.

- Rockenberger, J., E. C. Scher and A. P. Alivisatos (1999). "A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides." *Journal of the American Chemical Society* 121(49): 11595-11596.
- Rodríguez, I., J. B. Quintana, J. Carpinteiro, A. M. Carro, R. A. Lorenzo and R. Cela (2003). "Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography–mass spectrometry as tert.-butyldimethylsilyl derivatives." *Journal of Chromatography A* 985(1–2): 265-274.
- Ruhoy, I. S. and C. G. Daughton (2008). "Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate." *Environment international* 34(8): 1157-1169.
- Sacher, F., F. T. Lange, H.-J. Brauch and I. Blankenhorn (2001). "Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany." *Journal of Chromatography A* 938(1–2): 199-210.
- Samia, A. C., K. Hyzer, J. A. Schlueter, C.-J. Qin, J. S. Jiang, S. D. Bader and X.-M. Lin (2005). "Ligand effect on the growth and the digestion of Co nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society* 127(12): 4126-4127.
- Saygı, Ş. (2012). "Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi."
- Schaffer, G. and J. Forrester (1997). "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying." *Journal of materials science* 32(12): 3157-3162.
- Schaffer, G. and P. McCormick (1992). "On the kinetics of mechanical alloying." *Metallurgical and Materials Transactions A* 23(4): 1285-1290.
- Schwarzer, H.-C. and W. Peukert (2004). "Tailoring particle size through nanoparticle precipitation." *Chemical Engineering Communications* 191(4): 580-606.
- Seehusen, D. A. and J. Edwards (2006). "Patient practices and beliefs concerning disposal of medications." *The Journal of the American Board of Family Medicine* 19(6): 542-547.
- Silverman, R. B. (2012). *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action*, Elsevier Science.
- Snyder, S. A., P. Westerhoff, Y. Yoon and D. L. Sedlak (2003). "Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry." *Environmental Engineering Science* 20(5): 449-469.
- Soulet, B., A. Tauxe and J. Tarradellas (2002). "Analysis of Acidic Drugs in Swiss Wastewaters." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82(10): 659-667.
- Stan, M., I. Lung, M.-L. Soran, C. Leostean, A. Popa, M. Stefan, M. D. Lazar, O. Opris, T.-D. Silipas and A. S. Porav (2017). "Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts." *Process Safety and Environmental Protection* 107: 357-372.
- Sun, S. and H. Zeng (2002). "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 124(28): 8204-8205.
- Sun, S.-P. and A. T. Lemley (2011). "p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 349(1–2): 71-79.

- Sun, S.-P., X. Zeng and A. T. Lemley (2013). "Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 371: 94-103.
- Sun, Y., H. Li, G. Li, B. Gao, Q. Yue and X. Li (2016). "Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation." *Bioresource technology* 217: 239-244.
- Szpyrkowicz, L., C. Juzzolino and S. N. Kaul (2001). "A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent." *Water Research* 35(9): 2129-2136.
- Tekin, H., O. Bilkay, S. S. Ataberk, T. H. Balta, I. H. Ceribasi, F. D. Sanin, F. B. Dilek and U. Yetis (2006). "Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 136(2): 258-265.
- Ternes, T. A. (1998). "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1." *Water Research* 32(11): 3245-3260.
- Ternes, T. A., M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.-J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme and N. Zulei-Seibert (2002). "Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment." *Environmental Science & Technology* 36(17): 3855-3863.
- Xu, L. and J. Wang (2012). "Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles." *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124: 117-126.
- Vaizoğullar, A. İ., 2013. Işığa duyarlı kompozit mikrokürecik sentezi karakterizasyonu ve fotokatalitik uygulamaları. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Yahya, M. S., N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C. Aravindakumar and M. A. Oturan (2014). "Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products." *Chemosphere* 117: 447-454.
- Zhou, T., X. Wu, J. Mao, Y. Zhang and T.-T. Lim (2014). "Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotochemical magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/Fe₃O₄/oxalate) system." *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161: 325-334.
- Zwiener, C. and F. H. Frimmel (2000). "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water." *Water Research* 34(6): 1881-1885.

ÖZGEÇMİŞ

Melike KARACA 20.10.1987 yılında Erzurum'un Horasan ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Horasan Kurtuluş İlkokulunda başlayıp Horasan Fatih ilköğretim okulunda bitirdi. Lise öğrenimini Horasan Anadolu lisesinde tamamladı. 2009 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2014 yılında mezun oldu ve aynı yıl Atatürk üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Bilim Dalında başladığı yüksek lisansını "Manyetit Minerali Kullanılarak Fenton Prosesiyle Sulu Çözeltilerden Farmasotik Maddelerin Giderimi " çalışmasıyla Temmuz 2017 tarihinde tamamladı. SCI indeksine giren dergilerde 2 adet makalesi ve 1 adet BAP projesi bulunmaktadır.

Yayın Listesi;

Karaca, M., M. Kıranşan, S. Karaca, A. Khataee and A. Karimi (2016). "Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite." Ultrasonics sonochemistry **31**: 250-256.

Hassani, A., A. Khataee, S. Karaca, M. Karaca and M. Kıranşan (2015). "Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: a comparative study by using central composite design." Journal of Environmental Chemical Engineering **3**(4): 2738-2749.