



**FOTOKATALİTİK OZONLAMAYLA
SULU ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ GİDERİMİ**

İşıl Nihan KORKMAZ

**Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Prof. Dr. Semra KARACA
2016**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FOTOKATALİTİK OZONLAMAYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN
İLAÇ GİDERİMİ**

İşıl Nihan KORKMAZ

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

FOTOKATALİTİK OZONLAMAYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ
GİDERİMİ

Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında, Işıl Nihan KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 01/09/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu** (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 29.09/2016 tarih ve 37.../...62... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

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.

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü 25240 ERZURUM Telefon: +90 (442) 2314742 Faks: +90 (442) 2314741

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOKATALİTİK OZONLAMAYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ GİDERİMİ

Işıl Nihan KORKMAZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Bu çalışmada, hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO nanopartikülleri smektit sınıfından montmorillonit (K10) üzerine immobilize edilerek ZnO/MMT nanokompoziti hazırlandı. K10 montmorillonit kili, sentezlediğimiz ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokatalizörünün 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), X-ışını floresans (XRF) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) analitik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçlarından ZnO'nin MMT yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiği ve elde edilen partiküllerin boyutunun 100 nm'nin altında olduğu anlaşıldı. Daha sonra hazırlanan ZnO/MMT fotokatalizör olarak kullanılarak fotokatalitik ozonlama prosesi ile antibiyotik sınıfından olan sulfamethoksazol (SMX)'ün sulu çözeltilerden fotokatalitik ozonlama ile giderimi çalışıldı. Giderim etkinliği üzerine SMX başlangıç konsantrasyonu, katalizör miktarı, çözeltinin başlangıç pH'ı, ozon gazı akış hızı gibi parametrelerin etkisi incelendi. Çeşitli proseslerle SMX giderimi çalışıldı ve fotokatalitik ozonlama prosesinin etkinliği ortaya koyuldu. Bu durum, heterojen fotokataliz ve ozonlama arasındaki sinerjik etkiden kaynaklanmaktadır. Ayrıca hazırlanan ZnO/MMT'nin ZnO'ye göre daha etkin olduğu anlaşıldı. Proses mekanizmasını ortaya koyabilmek için çeşitli inhibitörlerin etkisi çalışıldı. Son olarak SMX'in bozunma ara ürünleri GC-MS sepekrometresiyle tayin edildi.

2016, 105 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik ozonlama; ZnO/MMT nanokompoziti, Sulfamethoxazol, Antibiyotik

ABSTRACT

Master Thesis

PHARMACEUTICAL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING PHOTOCATALYTIC OZONATION

Işıl Nihan KORKMAZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

In this study, ZnO/MMT nanocomposite was prepared by means of the immobilization of synthesized ZnO nanoparticles on montmorillonite from smectite class. The physicochemical properties of MMT (K10), synthesized ZnO nanoparticles and ZnO/MMT nanocomposite sample were characterized the analytical techniques of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET). From the results of characterization, it was found that ZnO was immobilized successfully MMT surface and that the particular dimension obtained lower than 100 nm. Then, SMX removal from aqueous solutions was studied via photocatalytic ozonation process accompanied with ZnO/MMT photocatalyst. On the other hand, the influencing parameters on the SMX degradation efficiency such as SMX initial concentration, the quantity of catalyst, initial pH of the solution and the inlet flow rate of ozone gas were investigated. To exhibit the efficiency of photocatalytic ozonation process in SMX removal, the various processes were compared with each other for SMX degradation. The obtained results revealed the efficiency of photocatalytic ozonation process due to synergistic effect between heterogeneous photocatalysis and ozonation.. In addition to, it was understood that prepared ZnO/MMT became more effective than ZnO. In order to put forward mechanism of process, the effect of inorganic and organic scavengers were studied. Finally, degradation intermediates of SMX were assigned through the GC-MS analysis technique

2016, 105 pages

Keywords: Photocatalytic ozonation; ZnO/MMT nanocomposite; Sulfamethoxazole; Antibiotic.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca bana her türlü yardımları sağlayan ve çalışmalarım süresince gerek laboratuvar, gerekse derin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim başta Sayın Dr. Murat KIRANŞAN olmak üzere tüm araştırma grubumuza teşekkür ederim

İlgi ve yardımlarından dolayı başta sayın hocam Sayın Okt. Rahmi KARADABAĞ' a, ve hayatımın her anında yanımda oldukları için aileme sonsuz teşekkür ederim.

Işıl Nihan KORKMAZ

Ağustos 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Organik ve Endüstriyel Atıklar.....	4
1.2. Organik ve Endüstriyel Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	4
1.2.1. Fiziksel yöntemler.....	5
1.2.1.a. Eleme.....	6
1.2.1.b. Yüzdürme (Flotasyon).....	6
1.2.1.c. Ters osmoz.....	6
1.2.1.d. Sedimentasyon.....	6
1.2.2. Kimyasal yöntemler.....	7
1.2.2.a. Adsorpsiyon.....	7
1.2.2.b. Pıhtılaştırma ve topaklaştırma (koagülasyon ve flokulasyon).....	8
1.2.2.c. Yumaklaştırma.....	8
1.2.2.d. Kimyasal çöktürme.....	8
1.2.2.e. Dezenfeksiyon.....	8
1.2.2.f. Membran filtrasyonu ile arıtma.....	9
1.2.2.g. Ozonlama.....	9
1.2.3. Biyolojik yöntemler.....	9
1.2.3.a. Anerobik (havalı) arıtma.....	10
1.2.3.b. Aerobik arıtma.....	10
1.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	10
1.3.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri.....	11
1.3.1.a. Enerji kullanılmayan homojen oksidasyon prosesleri.....	11
1.3.2. Enerji kullanılan homojen ileri oksidasyon prosesleri.....	14

1.3.2.a. Foto - fenton prosesleri.....	14
1.3.2.b. Ozon/ H ₂ O ₂ ve ozon/UV sistemi.....	14
1.3.2.c. Ozonlama.....	15
1.3.2.d. Ozon/UV prosesi.....	15
1.3.2.e. UV ışınma.....	16
1.3.2.f. Hidrojen peroksit/UV prosesi (H ₂ O ₂ /UV).....	16
1.3.2.g. Ultrason enerjisi.....	17
1.3.2.h. Elektrik enerjisi.....	17
1.3.3. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri.....	17
1.3.3.a. Katalitik ozonlama.....	18
1.3.3.b. Fotokatalitik ozonlama.....	18
1.3.3.c. Heterojen fotokataliz.....	19
1.4. Antibiyotikler.....	19
1.4.1. Antibiyotiklerin sınıflandırılması.....	19
1.4.1.a. Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre sınıflandırılmaları.....	20
1.4.2. Antibiyotiklerin çevreye etkisi.....	20
1.4.2.a. Yüzey sularında antibiyotiklerin varlığı.....	21
1.4.2.b. Toprakta antibiyotiklerin varlığı.....	21
1.5. Kil Minereali.....	22
1.5.1. Kil mineralinin özellikleri.....	23
1.5.1.a. Yüzey.....	23
1.5.1.b. Yük.....	24
1.5.1.c. Şişme.....	24
1.5.1.d. Katyon değişim kapasitesi (CEC).....	24
1.5.1.e. Anyon değişim kapasitesi.....	24
1.5.2. Montmorillonit kil minerali.....	25
1.6. Fotokatalitik Prosesler.....	25
1.6.1. Yarıiletken fotokatalizörler.....	26
1.6.2. Çinko oksit.....	26
1.7. Ozon.....	28
1.8. Sülfametoksazol.....	29

2. KAYNAK ÖZETLERİ	32
3. MATERYAL ve METOT	41
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....	41
3.2. Farmasotik kirleticinin özellikleri	42
3.3. Montmorillonit (MMT)	43
3.4. MMT'nin katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi.....	45
3.5. Deneysel kısım	45
3.5.1. ZnO katalizörünün hazırlanması	45
3.5.2. ZnO/MMT katalizörünün hazırlanması.....	45
3.6. ZnO katalizörünün absorpsiyon spektrumu	46
3.7. ZnO/MMT nanokompoziti için yükün sıfır noktası (pH_{pzc})nın belirlenmesi	47
3.8. Fotokatalitik ozonlama deneyleri	48
3.9. GC-MS analizinin yapılması	51
3.10. Analitik Yöntemler.....	51
3.10.1. Spektroskopik analiz	51
3.10.1.a. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible)	51
3.10.1.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	52
3.10.1.c. X-Işınları kırınımı (XRD).....	53
3.10.2. Morfolojik analiz	54
3.10.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	54
3.10.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	56
4.1. MMT, ZnO ve ZnO/MMT Nanokompozitinin Karakterizasyonu	56
4.1.1. XRF analizi.....	56
4.1.2. XRD analizi	57
4.1.3. FT-IR analizi	59
4.1.4. SEM ve HR-TEM analizi	60
4.1.5. Partikül boyut dağılımı	62
4.1.6. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	62
4.1.7. Numunelerin BJH gözenek boyutu dağılımı	64
4.2. Fotokatalitik Ozonlama Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Sulfamethoksazol'un(SMX) Giderim Deneylerinin Yapılması.....	66

4.2.1. ZnO/MMT konsantrasyonunun etkisi	66
4.2.2. SMX başlangıç konsantrasyonunun etkisi	67
4.2.3. Ozon gaz akış hızı	69
4.2.4. pH etkisi	71
4.2.5. Farklı oksidasyon proseslerinin sulfamethoxazol giderimi üzerindeki etkisi ..	73
4.2.6. İnorganik ve organik inhibitörlerinin fotokatalitik ozonlama ile sulfamethoksazol giderimi üzerine etkisi.....	82
4.2.7. ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik ozonlama ile tekrar kullanılabilirliği..	87
4.2.8. Sulfamethoksazol'un fotokatalitik ozonlamayla giderimi esnasında spektral değişimlerin incelenmesi.....	88
4.2.9. Fotokatalitik ozonlama analizinde oluşan ara ürünler.....	88
5. SONUÇLAR.....	91
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER ve KISALTMALAR

A	: Absorbans
C	: Konsantrasyon
CEC	: Katyon değişim kapasitesi
d	: Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
He-İOP	: Heterojen ileri oks prosesleri
Ho-iop	: Homojen ileri oks prosesleri
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
k	: Debye Scherrer sabiti (0,89)
MMT	: Montmorillonit
OFX	: Oflogsazin
SMX	: Sulfamethoxazol
T	: Sıcaklık
t	: zaman
TBA	: Tersiyer bütıl alkol
TMF	: Trimetofirin
TOC	: Toplam organik karbon
ZnO/MMT	: Çinko oksit montmorillonit
ϵ	: Molar absorbtivite katsayısı
Λ	: Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. a) Bir tane oktahedral hücre (Oktahedral), b) Oktahedral tabaka (Alümina tabaka)	22
Şekil 1.2. a) Bir tane tetrahedral hücre (Tetrahedron), b) Tetrahedral tabaka.....	23
Şekil 1.3. Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı (Wurtzite).....	27
Şekil 1.4. oksijen ve ozonun kimyasal yapıları.	28
Şekil 1.5. Sulfamethoxazolun kimyasal formülü.	30
Şekil 1.6. Sülfametoksazolün 3 boyutlu molekül modeli	30
Şekil 1.7. Sülfametoksazolün tür dağılımının pH ile değişimi	31
Şekil 2.1. ZnO nanopartikülleri üzerinde fotokatalizin genel mekanizması.....	34
Şekil 2.2. UV radyasyonu altında katalizör kullanılarak sulfamethoksazol'un bozulması.....	37
Şekil 3.1. MMT (Montmorillonit) kilinin XRD spektrumu.....	44
Şekil 3.2. ZnO/MMT nanokompozitinin hazırlanma şeması.....	46
Şekil 3.3. ZnO katalizörünün absorpsiyon spektrumu.....	47
Şekil 3.4. ZnO/MMT nanokompoziti için yükün sıfır noktası (pH_{pzc})	48
Şekil 3.5. Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapıldığı düzenek.....	49
Şekil 3.7. Bir X-ışını tüpünün şeması	53
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi	54
Şekil 3.9. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi	55
Şekil 4.1. (a) MMT ve (b) ZnO/MMT nanokompoziti için XRD difraktogramı	58
Şekil 4.2. (a) MMT, (b) saf ZnO ve (c) ZnO/MMT örneklerine ait FT-IR spektrumları	59
Şekil 4.3. (a) MMT, (b) saf ZnO, (c) ZnO/MMT örneklerine ait SEM görüntüleri	60
Şekil 4.4. MMT (a) ve ZnO/MMT (b) nanokompozitinin HR-TEM görüntüsü	61
Şekil 4.5. Saf ZnO ve ZnO/MMT örneklerine ait partikül boyut dağılımı gösterimi.....	62
Şekil 4.6. MMT, ZnO ve ZnO/MMT'nin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	63
Şekil 4.7. Numunelerin BJH gözenek boyutu dağılımı	64
Şekil 4.8. Fotokatalitik ozonlamayla SMX giderimi üzerine ZnO/MMT miktarının etkisi.	67

Şekil 4.9. UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlama prosesi ile giderimi üzerine SMX başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	68
Şekil 4.10. Fotokatalitik ozonlama ve ozonlama prosesi esnasında ozon giriş hızının Sulfamethoxazol bozulması üzerindeki değişimin etkisi.....	70
Şekil 4.11. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında Sulfamethoxazol'un başlangıç pH'nın etkisi (a) farklı zamanlarda , (b) 30 dakikalık bozulma.....	72
Şekil 4.12. Sulfamethoxazol'un farklı oksidasyon prosesleri ile giderim etkinliği.....	74
Şekil 4.13. ZnO/MMT fotokatalizörü eşliğinde fotokatalitik ozonlama prosesi ile SMX bozunmasının şematik gösterimi	80
Şekil 4.14. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında sulfamethoksazol'un bozulması üzerine farklı inorganik inhibitörlerin etkisi.....	83
Şekil 4.15. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında sulfamethoksazol'un bozulması üzerine farklı organik inhibitörlerin etkisi.....	86
Şekil 4.16. 30 dakika reaksiyon zamanında beş ardışık ZnO / MMT nanokompozitlerin yeniden kullanılabilirliği	87
Şekil 4.17. Fotokatalitik ozonlama prosesinin, 30 dakika boyunca 20 mg /L sulfamethoxazol çözeltisinin absorpsiyon spektrum değişimleri.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Atık su arıtımında geleneksel yöntemler	5
Çizelge 1.2. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması	12
Çizelge 1.3. Ozonun fiziksel, kimyasal, termodinamik özellikleri.....	28
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	41
Çizelge 3.2. Sulfamethoksazol antibiyotiğinin karakteristik özellikleri.....	43
Çizelge 3.3. Montmorillonit kilinin (MMT) XRF analiz sonuçları.....	43
Çizelge 4.1. MMT(K10) ve ZnO/MMT nanokompozitinin kimyasal bileşimi	56
Çizelge 4.2. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örneklerinin yüzey alanı ve porozite karakteristikleri.....	65
Çizelge 4.3. Fotokatalitik ozonlama ve ozonlama prosesleri esnasında çeşitli gaz akış hızı oranları için regrasyon katsayıları ile sulfamethoksazol bozunma oranları	71
Çizelge 4.4. GC-MASS analiz yöntemiyle oluşan ara ürünler	89

1. GİRİŞ

Her geçen gün sayısını artıran insanoğlu tabiatın kendine sunduğu olağanüstü kaynakları plansızca kullanarak kendi bindiği dalı kesmesi uğruna uygarlaştığını sanmaktadır. Oysa tükettiği her kaynak, doğaya bıraktığı her atık sonunda en büyük zararı yine canlılara ve doğaya verecektir. Tabiatı seven bilim insanları bu tehlikenin farkında olup hemen hemen her alanda bu durumu anlatmaktadırlar. Duyarlı insanların bu sese kulak vermeleri insan soyunun ilerideki kaçınılmaz akıbetini görebilmektedirler. Ancak endüstride daha çok kazanmak uğruna bu tehlike hep gözardı edilmektedir. Bu durum toplum bireylerini daha küçük yaştan eğiterek giderilebilir.

Bu yüzden yeryüzünde yaşayan canlı sayısının her geçen gün giderek artma göstermesi ve endüstriyel alandaki hızlı gelişmeler ekolojik dengenin bozulmasına, çeşitli çevresel sorunların oluşmasına ve canlı hayatını olumsuz yönde etkilenmesine sebep olmuştur. Çevre kirliliği konusunda en büyük payı endüstri kuruluşları ve bu kuruluşların sebep olduğu atıksular neden olmaktadır. Endüstrilerin etken olduğu atıksular, evsel atık sulara göre karakter, kaynak ve miktar bakımından çok büyük değişiklikler göstermektedir (Ünal 2011).

Sanayi kuruluşları; su kirliliğine sebep olan en önemli kuruluşlardan başında gelmektedir. Büyük çeşitlilik gösteren sanayi kuruluşları çok fazla sayıda maddeyi atık olarak sulara devretmektedir (Kılıçoğlu 2015).

Artan nüfus artışına bağlı olarak bilimsel ve teknolojik gelişmeler; çevre kaynakları üzerinde çok sayıda kimyasalın yararlı bir şekilde kullanılmasına imkan verirken, diğer yandan birçok sorunu da peşinde getirmiştir. Bu sorunlardan dolayı çevreyle alakalı pek çok sorun, gelecek nesillerin yaşamını tehdit alanına alan sorunlardan biri olarak güncel kalmaya devam etmektedir (Üçer 2009).

Su kirliliği doğal çevrede etki ettiğinden dolayı her türlü yaşamı etkisi altına sokan

önemli kirlenme çeşitlerinden biridir. Su kirliliğinin en kapsamlı anlamı ile ifade edilecek olursa ekolojik yapının bozulmasıdır. Yani su kirliliği; organik, inorganik ve biyolojik maddelerin su içerisine karışması olarak da tanımlanır (Özcan 2012).

Yaşadığımız yeryüzünün dörtte üçü sudur ve bu suların pek çoğu denizler ve okyanuslarda bulunmaktadır. Denizler toplam su miktarının %94'ünü oluşturur ve yer kürenin üçte ikisini kaplar. Yeryüzünde su miktarının bu kadar fazla olmasına rağmen, canlıların gereksinimlerini karşılayan akarsu ve tatlısu göllerinin bu çokluğun içindeki payı sadece %0,36 dır (Özcan 2012).

Doğal kaynakların en başında su gelmektedir. Kirleticilerin suya karışması sonucunda suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik niteliklerinin değiştirmesi su kirliliğine sebep olmaktadır. Su kirliliği hem insan sağlığı hem de suda yaşayan canlılar için tehlike arz ederek önemli bir çevre sorunu olmuştur. Su kirliliğine sebep olan etmenler; sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı, zirai mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler olarak sınıflandırılabilir. Bu unsurların sebep olduğu pekçok sayıdaki kirletici atık sulara gelir. Kirleticiler atıksu ortamında; estetik kirlenmeye, toksik bir reaksiyona neden olabildiği gibi su canlılarının yaşam koşullarını bozmaktadır. Ayrıca su çevresinden faydalanan insan veya diğer canlı hayatı için tehlikeli durumların oluşmasına neden olmaktadır (Doğru 2013).

Günümüzde atık sularda bulunan toksik maddelerin giderimi biyolojik prosesler ile nitekim zordur. Ancak klorlama, ozonlama, adsorpsiyon gibi fiziksel ve kimyasal prosesler hala yaygın bir şekilde kullanılır (Schroder 1998).

Fakat geleneksel arıtım yöntemleri bu tür kirleticilerin temizlemesi için yetersiz ve etkisiz kalmaktadır (Topkaya 2014).

Arındırma yöntemlerinden bazılarında doz ayarlamadaki zorluk, fazla maliyetli olması, artı bir kirlilik meydana getirmesi sebebiyle çok fazla etkili olmamaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıklarda kirlilikleri uzaklaştırmak veya arındırmak için etkili ve verimli bir

yönteme ihtiyaç olduğundan, daha elverişli çözümlerin gerçekleşmesi, yeni maddelerin sentezi gibi çalışmalar en fazla çalışılan konulardan bir tanesi olma özelliğini korumaktadır (Kıranşan 2015).

Endüstri kuruluşlarının sebep olduğu atık sular, çevreye zarar vermektedir. Atıksular insan sağlığına tehlike oluşturmasının yanı sıra diğer canlı türlerini de tehlikeye sokmaktadır. Su kaynaklarından kirleticilerin uzaklaştırılması sorunu önemli ölçüde dikkat çekmekle birlikte atık suların arıtımı için biyolojik yöntemler kullanılır (Kıranşan 2015).

Organik atıkların uzaklaştırılmasında biyolojik bozunma prosesi, sıkça kullanılan metod olmakla beraber, birçok zehirli karışımın meydana getirdiği mikroorganizmaları karşı öldürücü düzeyde etki etmesi, birtakım kimyasal maddelerin biyolojik olarak parçalanması sonucunda daha zehirli ürünlerin oluşması sebebiyle yöntemin kullanımı sınırlıdır. Bu gerekçeden ötürü, son yıllarda zehirli maddelerin zararsız maddelere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Topkaya 2014).

Son yıllarda atıksu arıtımı üzerine yapılan çalışmalara yönelik ileri oksidasyon prosesleri dikkat çekmektedir. Yüzey sularında bulunan kirletici maddelerin direk güneş ışığının etkisiyle bozulduktan sonra kendi kendine temizlenmesi ileri oksidasyon proseslerinden doğal bir fotokimyasal arıtma prosesidir. Ayrıca ileri oksidasyon prosesleri kullanımı daha kolay olan sistemlerdir (Schroder 1998).

İleri oksidasyon prosesleri, atık suların arıtımına uygulanmasıyla atıksu içerisindeki var olan kirlilik büyük miktarda azaltılabilmektedir (Birgül 2006).

1.1. Organik ve Endüstriyel Atıklar

Endüstri atıkları: Sanayideki teknolojik gelişmelerin sonucunda ortaya çıkan atıklardır. Tekstil fabrika atıkları, lastik sanayi atıkları, metal işleme atıkları, kauçuk atıkları vs. atıklar bu gruba girer (Karasu 2013).

Organik atıklar: Bu atık türü ise bitki ve hayvan kökenli atıklar olup, evlerden ve insanların kullanım alanlarından toplanan bu atıklar organik atık türüne girmektedirler (Karasu 2013).

Yaşadığımız yerküre üzerinde yüzey suları, yeraltı suları ve içme sularında organik atıklar bulunmaktadır. Su içerisinde mevcut olan bu organik atıklar çözülmüş olarak ya da büyük parçacıklar şeklinde bulunabilirler. Çözülmüş organik maddeler, sentetik maddeler ve bunların fotoliz, hidroliz ve biyolojik oksidasyon ürünleridir (Bedük 2010).

1.2. Organik ve Endüstriyel Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Su arıtma işlemine başlamadan önce suların detaylı bir incelemesinin yapılması ve bu analiz sonuçlarına göre ekonomik bir su arıtma sisteminin seçilmesi gerekir. Atıksu arıtımı; kullanılabilir suların çeşitli uygulamalar sonucunda atıksu haline gelmesi kaybettikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik etkenlerinin nitekim birazını yada tamamını yeniden kazandırabilmek veya ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik niteliklerini değiştirmeyecek duruma getirebilmek için yapılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma metodlarından biri ya da birkaçı olarak isimlendirilebilir (Akın 2006).

Atıksu arıtımını fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür (Konuk 2014).

Atıksu arıtımında, nasıl bir işlem uygulanacağı ve bu işlemin hangi seviyeye kadar

devam edeceği, deşarj yapılacak su için konulmuş su kalitesi standartlarına bağlıdır. Atık suyun özelliklerine göre arıtmanın hangi seviyede bitirileceği kararlaştırılır. Benzer şekilde arıtma yönteminin belli bir seviyede sonlandırılacağı uygun görülebilir ya da işlem süresince gereksiz bazı aşamalar ortadan kaldırılabilir (Kıranşan 2015).

Çizelge 1.1. Atık su arıtımında geleneksel yöntemler (Açışlı 2014; Kıranşan 2015)

Fiziksel Yöntemler	Geleneksel Yöntemler	
	Kimyasal Yöntemler	Biyolojik Yöntemler
Eleme	Kimyasal çöktürme	Anaerob aktif çamur
Kum tutma	Adsorpsiyon	Aerob aktif çamur
Sedimentasyon	Elektrokimyasal arıtma	Havalandırılmalı lagün
Flotasyon(yüzdürme)	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	

1.2.1. Fiziksel yöntemler

Atıksuyun içerisinde mevcut olan kolloidal tanecikleri ve diğer büyük katı parçacıkları sudan arındırarak, sonraki proseslere devredilmesi için hazırlayan fiziksel arıtım yöntemleridir (Akın 2006).

Fiziksel ayırım yönteminde ki amaç atık sularda mevcut olan maddelerin kimyasal yapısı bozarak bu maddelerin uzaklaştırabilecek bir yapıya ya da daha az zararlı türlere dönüştürmesini sağlamaktır. Kimyasal ayırma metotları; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klorldioksitle, ozonlama, ileri yükseltgenme işlemi, koagülasyon vb. yöntemlerdir. Ayrıca, uygulamada tercih edilen bir yöntem çeşididir. Çünkü hava

emisyonu çok düşüktür, işletmede çok fazla teknik bilgiye ihtiyaç duyulmaz ve tesis içi uygulamaları oldukça kolaydır (Açışlı 2014).

1.2.1.a. Eleme

Fiziksel arıtım yönteminde arıtıma başlamak için uygulanması gereken birincil yöntemdir. Bu yöntemin amacı atıksu yüzeyinde bulunan katı maddelerin arındırılmasını sağlayarak bu maddelerin makinelere zarar vermesini engellemektir. Uzaklaştırılan bu maddeler ardından gömülür, yakılır ya da küçük parçalara bölünerek atıksuya ilave edilir (Akın 2006).

1.2.1.b. Yüzdürme (Flotasyon)

Katı ve sıvı partiküllerin bulunduğu atıksu içerisinde su yüzeyine yüzdürülmesi ile yapılan yöntemdir. Bu yöntem ortama verilen gaz kabarcıklarının yüzdürülecek taneciklere tutunarak üst yüzeye doğru hareketiyle gerçekleşir. Sudan daha hafif yağ damlacıkları flotasyon işlemiyle yüzeye gelir ve yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır (Akın 2006).

1.2.1.c. Ters osmoz

Yüksek basınç uygulanması ile yapılan bu işlem; atıksudan uzaklaştırılan organik ve inorganik maddelerin geri kazanılması amaçlamaktadır (Açışlı 2014).

1.2.1.d. Sedimentasyon

Çöktürme işlemi olarakta bililen sedimentasyon; katı maddelerin dibe çöktürülmesi ve ardından berrak sıvıdan uzaklaştırılmasıdır (Açışlı 2014; Kıranşan 2015).

1.2.2. Kimyasal yöntemler

Bu arıtma yöntemler, uzaklaştırılması fiziksel arıtma yöntemleri ile olası olmayan kirliliklerden arındırılmasını sağlayan bir işlemdir (Açıslı 2014).

Atık sulardaki maddelerin kimyasal yapısını bozarak onları uzaklaştırmaya yarayan yöntem olarak adlandırılabilir. Daha az toksik veya daha fazla toksik atıklar kimyasal yöntemlerde oluşabilir. Bu yöntem kullanıldığında atıksu içerisine kimyevi madde ilavesi yapılarak kullanılır (Akin 2006).

1.2.2.a. Adsorpsiyon

İki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde belirli bileşenlerin (atom, iyon yada moleküller) tutunduğu prose olarak tanımlanır. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz adsorbent olarak adlandırılırken, adsorplanan faz adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu) ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere 2'ye ayrılır. Bunlar fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur (Nas 2006).

Fiziksel tutunmada meydana gelen etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucunda oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde molekülleri ile adsorban molekülleri arasındaki Van der Waals çekimleri sonucunda oluşan tamamen tersinir bir proses olup tek veya çok tabakalı olarak meydana gelir (Erşan 2014).

Adsorplanan madde molekülleri ile adsorban arasındaki kimyasal bağ kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur. Tersinir olmayıp tek tabakalı olarak gerçekleşir (Erşan 2014).

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

Kolloidal partiküllerin bulunduğu atık sudan uzaklaştırılmasını sağlamak için uygulanan yöntemdir. 10^{-7} - 10^{-9} cm parçacık boyutunda ve bulanıklığa neden olan tanecikler alışılmış çökteltme teknikleri ile çökelmeyen taneciklerdir. Alüminyum sülfat (şap) ve demir tuzları pıhtılaşırma sıklça kullanılan kimyasallardır (Akın 2006).

1.2.2.c. Yumaklaştırma

Hızlı bir şekilde karıştırıldıktan sonra yüzey yükleri en aza indirgenen ve yükler arasında itici gücün olmadığı parçacıkları bir araya getirilerek, daha büyük kolloidal parçacıkları oluşturmaları yumaklaştırma tankında gerçekleştirilir ve sonuçta çökteltme tankında çökmeleri gerçekleşir (Akın 2006).

1.2.2.d. Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin giderilmesine yönelik endüstri atıksu arıtımında en geniş kimyasal arıtım yöntemi olarak kullanılır. Amaç, atık suda çözünmüş maddeler halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale getirilmesi veya kirletici su ortamında mevcut olan kimyasal dengenin değişik türden kimyasalların ilavesiyle parçalanıp farklı bir kimyasal dengeye dönüşmesidir (Akın 2006).

1.2.2.e. Dezenfeksiyon

Hastalığa neden olan her türlü organizma ve madde organizmaların ortadan kaldırılması veya etkisiz hâle getirilmesi işlemidir. Dezenfeksiyonda kullanılan maddelere dezenfektan denir. Dezenfeksiyonun ucuz ve kolay olması bu arıtma yöntemin devamlılığı açısından önem arz etmektedir (Akın 2006).

1.2.2.f. Membran filtrasyonu ile arıtma

İlk olarak deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılan membran filtrasyon yöntemi 1960 yıllarında uygulanmaya başlanmıştır (Kaleli 2006; Birgöl 2012).

Membran sistemlerinin atıksudan kirleticileri uzaklaştırmada arıtmadan çıkan suyun tekrar kullanılabilir olması ve birtakım maddelerin geri kazanımı gibi yararları vardır. Fakat bu yöntem kullanıldığı zaman bir problem yaratmaktadır. Buda membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır (Akın 2006).

1.2.2.g. Ozonlama

Kimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan ozonlama, tekstil endustrisi atıksularındaki rengin verimli bir halde arıtılmasını gerçekleştirmektedir (Porter *et al.* 1974).

Kimyasal oksidasyonun gerçekleştiği atıksu ortamında amaç, renk ve koku oluşturma, zehirlilik, gibi nitelikte olması sebebiyle zararlı bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi ve ardından arıtma işlemleri için stabil hale getirilmesidir (Batıbay 2008).

1.2.3. Biyolojik yöntemler

Atıksu içerisinde bulunan bazı mikroorganizmalar atıksuda bulunan kirleticileri besin kaynağı olarak kullanarak kirleticilerin uzaklaştırılmasının sağlandığı yöntemlerdir. Organik maddelerin bir bölümü mikroorganizma hücrelerine, bir bölümü de enerjiye dönüşmektedir. Bu arıtma yöntemleri oksijenin sistemde olup olmadığına göre, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılırlar (Akın 2006).

1.2.3.a. Anerobik (havalı) arıtma

Bu arıtma yöntemi organik maddelerin havasız ortamda parçalanması sonucunda orta çıkan biyolojik reaksiyonlardan oluşan proses olarak tanımlanabilir (Balaban 2009).

1.2.3.b. Aerobik arıtma

Organik maddelerin havalı ortamda bozulmaları sonucu ortamdan arıtımını sağlayan proses olarak adlandırılabilir (Balaban 2009).

1.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin maddelerin parçalanması sonucunda hidroksil radikallerinin (OH[•]) meydana gelmesini sağlayan bir yöntemdir. Hidroksil radikali (OH[•]), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı tepkimeye girerek, arıtma maliyetlerini ve sistemin boyutunu azaltır. Ayrıca OH[•] radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır (Lorraine and Glaze 1992).

Son yıllarda atıksulardaki kirleticilerin biyolojik, fiziksel, kimyasal yöntemlerin etkisiz kaldığı durumlarda ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaya başlanmıştır (Toor and Mohseni 2007).

Günümüze kadar uygulanan fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri yapılan uygulamalarda yeterli neticeler verebiliyordu fakat atıksularda mevcut olan kirleticilerin çeşitli yapılarının kimyasal arıtma yöntemlerinde ortaya çıkmasına etken olmuştur. Bu sebeple ileri oksidasyon prosesleri gelişmeye başlamıştır (Sağlam 2008).

İleri oksidasyon prosesleri, yüksek oksidasyon gerilimine sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) oluşmasına sebep olmaktadır. Ortamda var olan bu radikaller (OH[•]) ile tepkimeye girerek CO₂ ve H₂O ürünlerinin meydana getirirler. Seçici olmayan bir

kimyasal oksidant olan güçlü OH[•] radikali yaygın olarak kullanılan reaktiftir (Loraine and Glaze 1992).

İleri oksidasyon prosesleri UV ve görünür ışık kullanılarak hidroksil radikaline elde etmek için kullanılır. Ayrıca ileri oksidasyon prosesleri kirleticilerin bozunmasına ek olarak mineralizasyon içinde gerekli zaman için olanak sağlar (Legrini *et al.* 1997; Bolton 2001a, 2001b).

İleri oksidasyon proseslerinin hepsinde ortak özellik OH[•] radikali üretmesidir. Radikallerin hepsinin reaktif olmasıyla beraber organik maddelere tesir ederler (Oppelander 2003; Ikehate 2006).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği, bazı standartlarla ilişkili olduğundan dolayı kullanım şekillerine göre homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri olarak ikiye ayrılır (Koyuncu 2012).

1.3.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri

1.3.1.a. Enerji kullanılmayan homojen oksidasyon prosesleri

-Fenton

-Fenton/H₂O₂

-O₃/H₂O₂

-Alkali ortamda ozonlama

Enerji kullanılan homojen ileri oksidasyon prosesleri:

Çizelge 1.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması (Poyatos *et al.* 2010).

UV ışırma	Ultrason Enerji	Elektrik enerjisi
O ₃ /UV	O ₃ /US	Elektrokimyasal oksidasyon
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /US	Anodik oksidasyon
Fotofenton		Elektro fenton
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /U		

a. Fenton prosesleri (H₂O₂ / Fe²⁺)

Çevrede OH• etkisiyle meydana gelen oksidasyonlarda rol sağlayan ve genelde organik bileşii parçalama kabiliyetine sahip olması nedeniyle fenton prosesleri kabul görmektedir.

Fenton reaksiyonu Fe⁺²'nin OH• oluşturmak üzere H₂O₂ ile yükseltgenmesidir (Karaarslan 2012).



Fenton tepkimesinin oksitleyici etkisi, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının etkisiyle gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak denklem (2.3) verilmektedir. Bu uygulamada OH•, Fe⁺² fotolizi ve Fe⁺² ile H₂O₂ reaksiyonuyla gerçekleşmektedir.



b. Ozon / hidrojen peroksit prosesi (O₃/H₂O₂)

Hidrojen peroksit ozon etkisiyle OH• radikalinin oluşumunu gerçekleştiren tepkimeyi etkilemektedir (Glaze 1993). H₂O₂ reaksiyonda ana madde olarak kullanılır, beraberinde yüksek dozlarda tepkimeye bozulmada göstermektedir

Bu prosesin temel reaksiyonları:



Prosesin sadeleştirilmiş tam reaksiyonu ise;



c. Alkali ortamda ozonlama

Ozon kararsızdır ve bu alkali ortamda ozonlama prosesinde hidroksil radikalleri kendiliğinden bozulur. Bileşiğin parçalanması kendi kendine olabileceği gibi ortamda bulunan radikallerin etkisiyle de olabilir. OH• radikallerinin üretimi pH'ın artmasına bağlı olarak düşer. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Arslan Alaton *et al.* 2002);





1.3.2. Enerji kullanılan homojen ileri oksidasyon prosesleri

1.3.2.a. Foto - fenton prosesleri

UV ışığı etkisi altında gerçekleşen proseslere denir. Fe^{3+} iyonunun UV ışığının etkisi altında ve H_2O_2 varlığında Fe^{2+} iyonları yeniden üretilmesi ile gerçekleşen reaksiyon zinciridir.

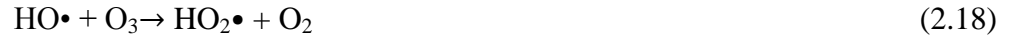


Foto-fenton prosesleri ile laboratuvar ortamında pek çok araştırma olmasına karşın endüstriyel uygulamaları nadirdir. Bu proseslerde verimli pH aralığının dar olması sebebiyle çok iyi şekilde yapılması gereken pH gözlemi gerektirir (Bauer *et al.* 1999).

1.3.2.b. Ozon/ H_2O_2 ve ozon/UV sistemi

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve O_3/UV proseslerinin mekanizmasının tam olarak gösterilebilmesi için sulu alkali solüsyonda ozon davranışının bilinmesi gerekmektedir. Ozonun yapısı nedeniyle $\text{OH}\bullet$ radikallerinin meydana gelmesinden ötürü geliştiğini belirtmiştir (Hoigné 1998).





1.3.2.c. Ozonlama

Ozonun OH radikali ile ilgili mekanizması aşağıdaki gibidir.



Yüksek pH değerlerinde ozonlama prosesinin zincir mekanizması değişim gösterir (Steenken-Richter 1992).

1.3.2.d. Ozon/UV prosesi

Ozon molekülleri, UV ışığının kullanılmasıyla aktif hale geçer ve hidroksil radikalleri meydana gelir. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan bu arıtma ozon/ UV prosesleri olarak isimlendirilir (Zhou *et al.* 2002).

Bu prosesde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir.





Bu reaksiyondan ardından, oksijen radikalleri su ile reaksiyona girmesiyle OH• radikallerini oluşmasına sebep olur.



Peyton and Glaze (1988), ozonun UV ile fotolizi sonucunda H₂O₂'nin meydana geldiğini gözlemlemiştir.



Oluşan H₂O₂, iki adet OH• radikali elde etmek üzere sonradan fotoliz olabilir (Zhou *et al.* 2002).

1.3.2.e. UV ışıma

Bu proses UV varlığında meydana gelen belli spektrum aralığında UV absorpsiyonu gerçekleştiren maddelerin bozunmasında kullanılır (Poyatos *et al.* 2010).

Absorpsiyonun yeteneğine göre prosesin maliyetide değişkenlik gösterir (Vogelpolh 2007).

1.3.2.f. Hidrojen peroksit/UV prosesi (H₂O₂/UV)

Radikale dönüşümü sağlanacak madde ve ışığın olması bu prosesi gerçekleştiren iki temel etkidir (Wang *et al.* 2005).



Fotokimyada genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm olmakla birlikte 1000 nm'nin üstünde olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişim sağlayacak kadar düşük, 100 nm nin altındaki dalga boyundaki fotonların enerjisi de radyasyona neden olacak kadar fazla olmaktadır (Lehne *et al.* 2001).

1.3.2.g. Ultrason enerjisi

Solüsyonda meydana gelen ses dalgalarının oluşturmuş olduğu kabarcıkların, küçük zaman aralığında büyük değerlerde enerji açığa çıkması olayı ultrasyondur. Bu kabarcıklar reaktörün hemen hemen bölgesinde aynı zamanda meydana geldiğinden problemler oluşturabilir. Bu yüzden çeşitli parçalanma tepkimeleri oluşmaktadır (Gogate and Pandit 2004a).

1.3.2.h. Elektrik enerjisi

Elektrik enerjisi kullanımıyla molekülleri parçalama esasına dayanan bir procestir.

Elektronlar transferinin oluşumu için hidroksil radikallerine müdahale edilmelidir (Poyatos *et al.* 2010).

1.3.3. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

Heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesleri, atıksularda var olan kirleticilerin arıtımı için yeni bir yöntem olarak bilinmektedir.

Fe₂O₃, SrTiO₃, In₂O₃, K₄NbO₁₇, WO₃, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiC ve ZnFe₂O₄ gibi madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Ha 1996).

Heterojen oksidasyon proseslerinin gerçekleşmesi için; uygun dalga boyunda foton yayan ışın, katalizör yüzeı, güçlü bir oksitleyicinin olması gerekmektedir. Bu proseste molekülün uyarılması esas olduğundan dolayı bununda ancak fotonun enerjisinin katalizörün band enerjisine eşit veya büyük olduğu durumlarda gerçekleşir (Kaneko and Okura 2002).

1.3.3.a. Katalitik ozonlama

Katalitik ozonlamada sistemde ozonlamanın verimliliğini artırmak için katalizör eklenmesi yapılır. Son yıllarda yapılan çalışmalara göre katalitik ozonlamanın iki türü vardır.

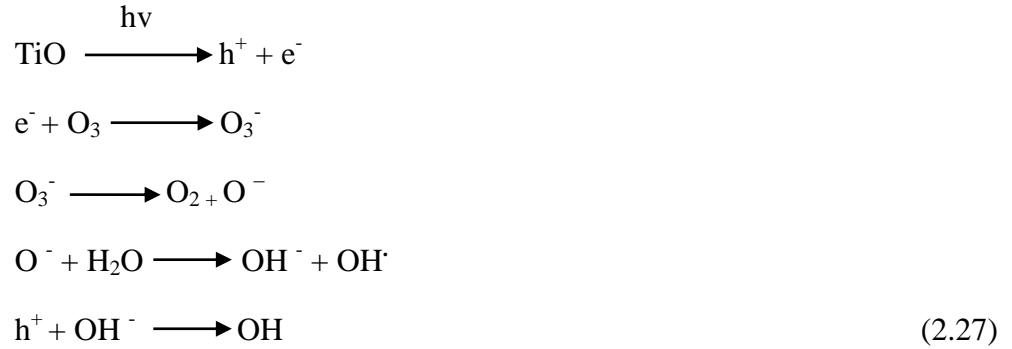
Bunlar homojen ve heterojen fotokatalizdir. Homojen katalitik ozonasyon mevcut sulu solüsyonlarda metal iyonları kullanılır. Heterojen katalitik ozonlamada ise metal oksitler varlığında gerçekleşir. Katalitik ozonlama atıksuda bulunan organik maddelerin arındırılması açısından önemlidir ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Balcı 2011).

1.3.3.b. Fotokatalitik ozonlama

Bu proseste hidroksil radikalının oluşması için UV ışığının kullanılmasının yanı sıra katalizör takviyesi de sonuçlar için iyi bir hal oluşturmaktadır (Hörresh 2000).

Son yıllardaki yapılan çalışmalarda bu proseste uygunluk gösteren en iyi yarı iletken TiO_2 ' dir. 400 nm den küçük dalga boylarında UV ile aktif olan TiO_2 3,2 eV' luk band aralığı enerjisine sahiptir. Bu proseste ışık kaynağından farklı olarak güneş ışığında kullanılabilir (Kepoğlu 2014).

Fotokatalitik proseslerde meydana gelen mekanizmalar aşağıda verilmiştir (Tanka *et al.* 2010).



1.3.3.c. Heterojen fotokataliz

Heterojen fotokataliz bir seri zincir tepkimelerinden oluşmaktadır.

- Reaktanların yüzeye difüzyonu,
- Reaktanların yüzeye adsorpsiyonu,
- Yüzeyde reaksiyo,
- Ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu,
- Ürünlerin yüzeyden difüzyonu (Pirkanniemi and Sillanpää 2002; Al-Rasheed R.A 2005).

1.4. Antibiyotikler

Her türlü mikroorganizma tarafından, enfeksiyonları önlemek ve tedavi etmek için kullanılan reaktif maddelere antibiyotik denir. Antibiyotikler etkilerine göre çeşitlilik gösterir. Antibiyotikler mikroorganizmalar için gerekli olan maddeleri yok ederek verimli olurlar (Çelebi ve Sponza 2007).

1.4.1. Antibiyotiklerin sınıflandırılması

Antibiyotikler etki mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre ikiye ayrılır.

1.4.1.a. Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre sınıflandırılmaları

- i. Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive edenler
- ii. Sitoplazma membran geçirgenliğini bozanlar
- iii. Ribozomlarda protein sentezini bozanlar
- iv. Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar
- v. Bakteriyel antimetabolitler: (Karaalp 2010).

1.4.1.b. Antibiyotiklerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaları

- i. B-Laktam antibiyotikleri
- ii. Aminoglikozit antibiyotikleri
- iii. Tetrasiklinler
- iv. Makrolit antibiyotikler
- v. Polipeptit antibiyotikler
- vi. Linkomisin grubu antibiyotikler
- vii. Kloramfenikol grubu antibiyotikler
- viii. Çeşitli yapıdaki antibiyotikler (Kümmerer 2008).

1.4.2. Antibiyotiklerin çevreye etkisi

Antibiyotikler aktif maddeler olduklarından dolayı az dozlarda bile etkili olup, ekolojik ortamdaki arıtımı tamamen mümkün olmamaktadır (Kemper 2008).

İlaçlar metabolizmaya girdikten sonra organizma tarafından absorplanır ve çeşitli reaksiyonların oluşmasına sebep olurlar. Antibiyotiğin etken bir kısmı organizmayı bozulmadan idrar ve dışkı yoluyla atılır (Hirsch *et al.* 1999).

Ayrıca doğaya bırakılan antibiyotikler yüzeyde tutularak buradan atık sulara ve yeraltı sularına karışabilirler (Kolpin *et al.* 2002; Krapac *et al.* 2004).

1.4.2.a. Yüzey sularında antibiyotiklerin varlığı

Yağmur suları yer altında mevcut olan suların ilaç birikintileriyle kirlenmesine sebep olur. Tarım arazilerinde uygulanan hayvan gübresi bu kirliliğin ana kaynağıdır (Kummerer 2001).

Yüzey sularında ilk defa antibiyotik kontaminasyonu İngiltere’de nehir sularında yapılmış ve araştırmaya göre çalışma sonunda 1 µg/L makrolid, sulfonamid ve tetrasiklin grubu antibiyotik tespit edilmiştir. Ardından 1985 yılında yapılan araştırmada ise 25 mg/L antibiyotik tespit edilmiştir (Watts *et al.* 1982).

(6-10 mg/kg) Sulfadimidin uygulandığında hayvanların gübresinde (1mg/kg) miktarında ilaç belirlenmiştir (Cristian 2003).

Antibiyotik varlığı tespit edilen gübrelerin tarım arazilerinde kullanılmasıyla yeraltı sularında az miktarda sırasıyla sulfamethoksazol ve sulfametazin (0.16–0.47 ng/L) belirlenmiş olup, gübrenin ileri boyutlarda kirliliğe sebep olduğu belirlenmiştir (Hirsch 1999).

Bu yüzden veterinerlik sahasında uygulanan ilaçlar yer altı sularının kirlenmesinde etken olduğu belirtilmiştir (Sarmah 2006).

1.4.2.b. Toprakta antibiyotiklerin varlığı

Antibiyotikler çevrede iklim şartlarına, toprak şekline, diğer çevresel etkilere, fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak bulunmaktadır. Çevre kimyasında önemli olan antibiyotiklerin nasıl davrandıklarıdır. Veteriner amaçlı kullanılan ilaçlar hayvanlara daha sonra ise gübre yoluyla toprağa karışır (Jorgensen and Sorensen 2000).

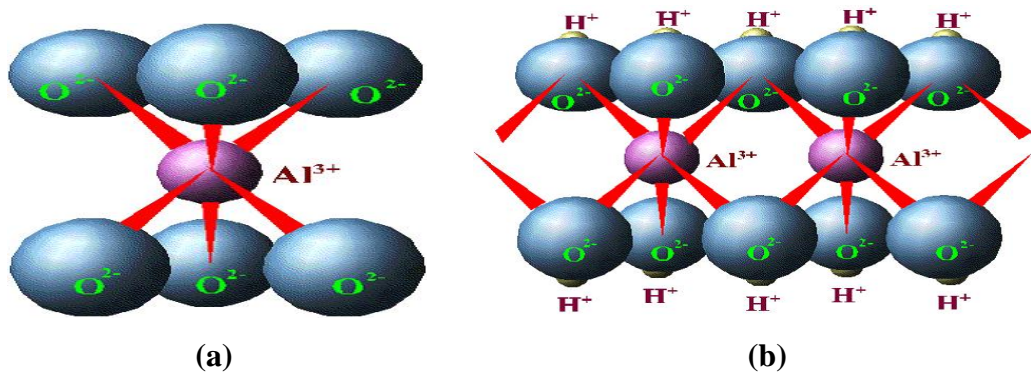
Antibiyotik artıkları toprak işlevlerini değiştirir ve böylece besin zinciri üzerinden insan ve hayvanların zarar görmesine neden olabilir (Kennedy *et al.* 2000).

1.5. Kil Minereali

Killer Al_2O_3 açısından zengin olup, ince taneli kayalardan oluşan su ile etkileşime girdiğinde plastik özellik gösteren, tane boyu 0,02 mm'den küçük olan minerallerdir. Çevresel etkilerin vasıtasıyla kayaların aşınması sonucunda meydana gelen killer çeşitli yerlerde birikirler. Kısaca kil; plastik özellikleri olan, içeriği alüminyum silis olan küçük taneli minarellerdir (Doğru 2013).

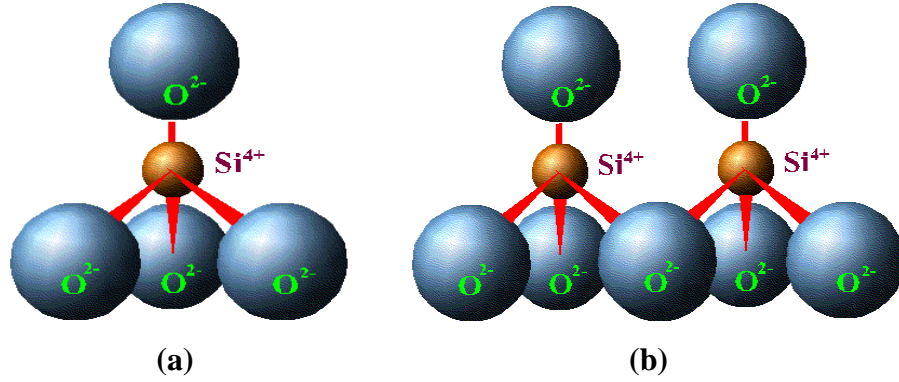
Kil mineralinin büyük bir yüzey alanına sahip olmasının nedeni kili oluşturan taneciklerin çok ince yapılı olmasıdır. Doğada bol miktarda bulunan ve kolayca ulaşılabilen bir mineraldir (Holzheu and Hoffmann 2002).

Kil gerecindeki atomların dizilişi bir kafes veya zincir şekilli olmaktadır. Killer içerdikleri temel yapıtaşlarına göre düzgün sekizyüzlü (oktahedral) veya düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) olmak üzere iki tip atomik diziliş mevcuttur (Alp 2012).



Şekil 1.1. a) Bir tane oktahedral hücre (Oktahedral), b) Oktahedral tabaka (Alümina tabaka) (Worrall 1986)

Oktahedral yapıda bir tane oksijen atomu ve altı tane ise hidrojen atomu bulunmaktadır.



Şekil 1.2. a) Bir tane tetrahedral hücre (Tetrahedron), **b)** Tetrahedral tabaka (Worral 1986)

Tetrahedral yapıda olup bir tane silisyum atomu içerip dört tane oksijen atomu içermektedir.

1.5.1. Kil mineralinin özellikleri

Killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmasından dolayı uygulama alanları farklılık göstermektedir. Yüksek sıcaklıklara karşı direnç gösteren bu mineraller suyu ve elektriği iletmezler ve bu özelliklere bağlı olarak killerin kullanım alanlarından bazıları; su ve atıksu arıtımı, tuğla üretimi, kauçuk sanayi, ilaç ve yağ sanayi, gübre yapımı, seramik ve malzeme bilimleri, sabun yapımı, boya endüstrisi, petrol rafinerizasyonu ve katalizörlerdir (Worral 1986; Alemdar *et al.* 2000).

1.5.1.a. Yüzey

Kullanılan adsorbanın yüzey alanının geniş olması verimli bir adsorpsiyon gerçekleştirmektedir.. Killer, tek T-O-T (Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) veya T-O şeklinde tabakalanmış yüzeylere sahiptirler (Ünlü *et al.* 1993; Van Olphen and Fripiat 1979).

1.5.1.b. Yük

Negatif yük yoğunluğuna sahiptirler. Negatif yüklerin meydana gelmesinde tabakalarda bulunan katyonların daha düşük değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sebeptir (Worral 1986).

1.5.1.c. Şişme

Şişme killerin en önemli özelliklerinden biridir. Su veya polar madde yer değiştirmesi olarak tanımlanabilir. ŐiŐen (smektit) ve ŐiŐmeyen (mika) tip olarak ikiye ayrılır. ŐiŐen kil minerallerinde su, yzeyeye iki farklı biçimde bağlanmaktadır. Birinci olarak suyun dipol özelliğinin etkin olmasıdır. Bu yüzden negatif yüklü kil yüzeyinde, suyun pozitif ucu kil tabakasına yaklaŐırken ve negatif taraf ise dış kısımda kalır. Kil yüzeyinde suyu tutan ikinci mekanizma ise kil-su tekniğinde negatif kil yüzeyinden ayrılamayan katyonlar suyu yzeyeye doğru hareket etmeleridir (Quirk and Marcelja 1997).

1.5.1.d. Katyon değişim kapasitesi (CEC)

Kil minerali içinde mevcut bir katyonun yerini diğer katyonun alması olarak tanımlanır. Bir başka ifadeyle, 100 g kil tarafından adsorplanan katyonların mili ekivalent sayısı (meq) da denir. Birimi meq 100 g⁻¹ dır (Kayıkçı 1989).

1.5.1.e. Anyon değişim kapasitesi

BileŐimlerinde bulunan toprak alkali metaller yoluyla killerde anyon değişim tepkimeleri oluşmaktadır. Killerde deęiŐebilir yaygın anyonlar sırasıyla SO₄²⁻, Cl⁻, P₄O₃⁻ ve NO₃⁻ dır (Kayıkçı 1989).

1.5.2. Montmorillonit kil minerali

Bazik ortamda alüminyum silikat minerallerinin bozunması sonucu oluşan Montmorillonitler ilk olarak Wyoming' de (USA) Ford-Benton yakınlarında rastlanmış olup, 1847'de Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de bulunduğundan bu kil çeşidine montmorillonit denmiştir. 2:1 tipi olarak da isimlendirilen montmorillonit kil mineralinde alüminyum oktahedron tabaka mevcuttur (Aksoy 2009).

Montmorillonitin kimyasal formülü $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2]$ şeklinde olup, molekül ağırlığı $549,07 \text{ g mol}^{-1}$ dir (Utracki 2004).

1.6. Fotokatalitik Prosesler

Organik kirleticiler karbondioksit, su ve çeşitli mineraller gibi yararlı şekillere dönüşümünü sağlayan TiO_2 , ZnO yarıiletkenleri en iyi etkili örnek olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda en çok kullanılan yarıiletken TiO_2 olup, ZnO ise geniş band aralığına sahiptir ve band aralığı (3,2-3,3 eV) arasındadır. Yapılan çalışmalarda ise UV bölgesinde ZnO nun TiO_2 'ye göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Gouvea *et al.* 2000; Lizama *et al.* 2002; Sakthivel *et al.* 2003; Daneshvar *et al.* 2004).

ZnO' in kuvvetli asidik ve bazik olduğu durumlarda kimyasal şekilde çözünmesi dezavantaj olurken, ucuz ve güneş ışığının etkisiyle kullanılabilme potansiyelinin olması avantajları arasında gösterilebilir.

Şeffaf ve ince filmlerin ileri seviyede verimli aktivite göstermesi için, en verimli ve etkin sentez yöntemini belirlemek istenen amaca göre ZnO'in sentezlenmesi gereklidir. Literatürde yer alan araştırmalarda; hidrotermal, mikro emilsiyo, ultrasonik, sol-jel, anorganik yöntemler ile ZnO'in nano boyutta sentezlendiği belirtilmiştir (Yeung *et al.* 2003).

1.6.1. Yarıiletken fotokatalizörler

Işığın etkisiyle aktifleşen, kuvvetli yükselten veya indirgen yüzeyler meydana getiren yarıiletken fotokatalizör olarak tanımlanır. Ucuz olan, kolay sentezlenebilen, kimyasallardan ve dış etkilerden etkilenmeyen, görünür ışık ve UV ile aktif hale gelen, toksik olmayan, geniş bir yüzey alanına sahip ve nano boyutta kristal yapıya sahip olması ideal bir fotokatalizörü özellikleri arasındadır. Yarıiletken fotokatalizörler iki grupta açıklanabilir. Heterojen fotokataliz, katalizörün yüzeyinde meydana gelirken, homojen fotokataliz ise tek fazla meydana gelir (Mylonas and Papaconstantinou 1994).

Yarıiletken katalizörler için aktiflik sırasının ise $ZnO > TiO_2 > \alpha-Fe_2O_3 > ZrO_2 > CdS > WO_3$ şeklinde belirlenmiştir (Sakthivel *et al.* 2003).

Ancak TiO_2 'nin fotokatalitik proses için en aktif yarıiletken olduğu gözlemlenmiştir. TiO_2 geniş bir pH aralığına sahiptir ve fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Öte yandan TiO_2 'nin paslanmaya sebep olması ve aktivitesinin ise hazırlanırken kullanıldığı yöntemle bağlı olduğu belirtilmiştir (Mehos and Turchi 1993; Davidson *et al.* 1984).

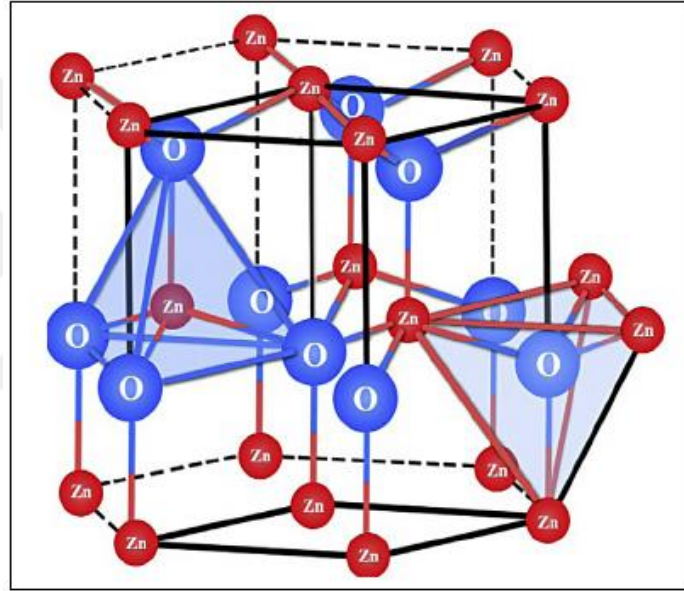
1.6.2. Çinko oksit

Günümüzde pek çok alanda çinko oksit'de (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2) gibi kullanılır. Antibakteriyel olması ve UV ışınımıyla olan etkileşim özelliği açısından ZnO kullanılmaktadır (Zheng *et al.* 2007).

Fiziksel özellik bakımından bakıldığında yüksek kırınım indisine sahip olması nedeniyle ve yüksek ısı iletkenliği nedeniyle oldukça önemli olmaktadır (Park and Schneider 1968; Özgür *et al.* 2006).

Titanyum dioksit (TiO_2) ile benzer özellik gösterdiğinden dolayı seramiklerde kullanılmakta (Yekta *et al.* 2006), pigment olarak (Webb 1971), tıp alanında diş hekimleri çinko oksit mineralini protezlerde kullanmaya devam etmektedir (Lee *et al.* 2000).

Ayrıca UV ışığıyla etkileşimi olduğu için, UVA ve UVB dalgalarını önüne geçmek için, güneş kremlerinde kullanılır (Mitchnick *et al.* 1999).



Şekil 1.3. Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı (Wurtzite) (Archana *et al.* 2014)

Çinko oksitin kimyasal olarak kısaltılmış hali ZnO dir. ZnO II-VI grubu bir yarı iletkenidir. ZnO geniş bant aralığına (3,2 -3,3 eV) sahiptir (Zhang *et al.* 2009)

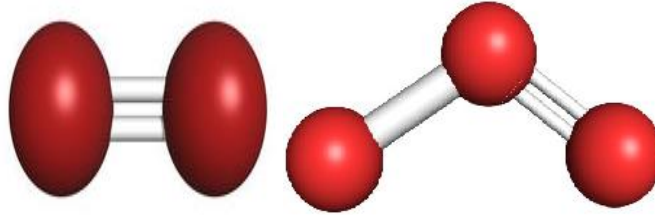
Doğada kararlı olarak hegzagonal şeklinde bulunup, wurtzite terimiyle kristal biçimindedir (Kisi and Elcombe 1989).

Titanyum dioksitin yapısına benzer olarak ZnO yapısında tipik sp^3 hibritleşmesi görülür ve polar bir simetrinin oluşmasına sebep olur. Ayrıca yapısında iyonik bağlanma mevcuttur (Klingshirn 2007).

1.7. Ozon

1781 yılında ilk defa Van Marum tarafından bir elektrikli aletin çevresinde Ozonu farketmiştir. Ozein kelimesinden türetilen Ozon kelimesi yunancada koklamak anlamına gelir (Glaze *et al.* 1987).

3 tane oksijen atomunun bir araya gelmesiyle Ozon molekülü meydana gelir. Ozon, oksijen atomunun allotropik formudur ve simetrik açılı bir moleküldür. Ozon depo edilmesi ve nakli imkansız derecede zor olmasının sebebi stabil olmayan bir gaz karışımı olmasıdır. Bu yüzden uygulanacağı yerde ve o anda üretilmesi gerekir. Ozon -112°C’de koyu mavi bir sıvı olup, -215°C’de ise siyah-mavi renkte kristalleşir. Ozon üretiminde en çok elektrik akımlı ozon jenaratörleri kullanılır (Bedük 2010).

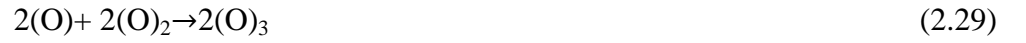


Şekil 1.4. oksijen ve ozonun kimyasal yapıları (Teknozonegroup 2012).

Çizelge 1.3. Ozonun fiziksel, kimyasal, termodinamik özellikleri (Kabaş 2012)

Görünür renk mavi	τ_{\max}	570-610 nm
UV-absorpsiyonu	τ_{\max}	253,7 nm
Oluşum enerjisi	ΔH	144, 42 kJ/mol
Kaynama noktası	Kp	-119,9 °C
Donma noktası	Kd	-192,5 °C
Kritik sıcaklık	Tk	-12,1 °C
Kritik basınç	Pk	53, 54 bar
Kritik hacim	Vk	111 cm ³ /mol
Yoğunluk	D	2,133 g/l
Bağ uzaklığı	A	127,8 pm
Valans açısı	α	116°45

Ozon üretim işleminde bir elektrik alanı meydana getirmek için yüksek bir potansiyel uygulanması gerekir. Daha sonra elektrik alanı, serbest elektronların hareket enerjisini yükselterek çarpışmaları ve oksijenin parçalanması sağlar. Parçalanmış oksijen atomları diğer seferde ozonu meydana getirmek için oksijenle bir araya gelir (Barlak 2010).



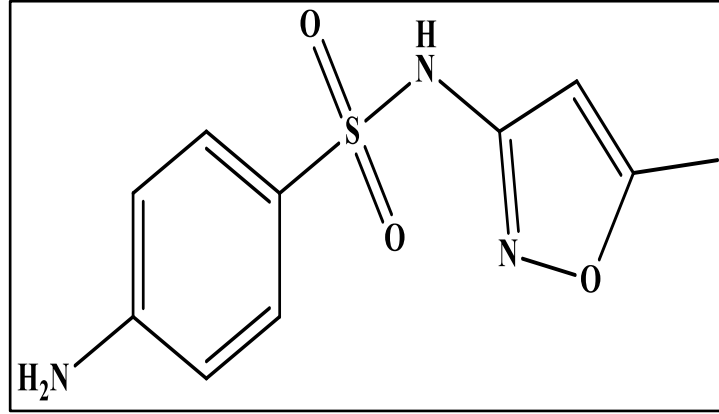
Ozon ilk olarak dezenfeksiyon amaçlı kullanılmıştır. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan ozonlama prosesi kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında başarı bir şekilde uygulanır (Glaze *et al.* 1987).

1.8. Sülfametoksazol

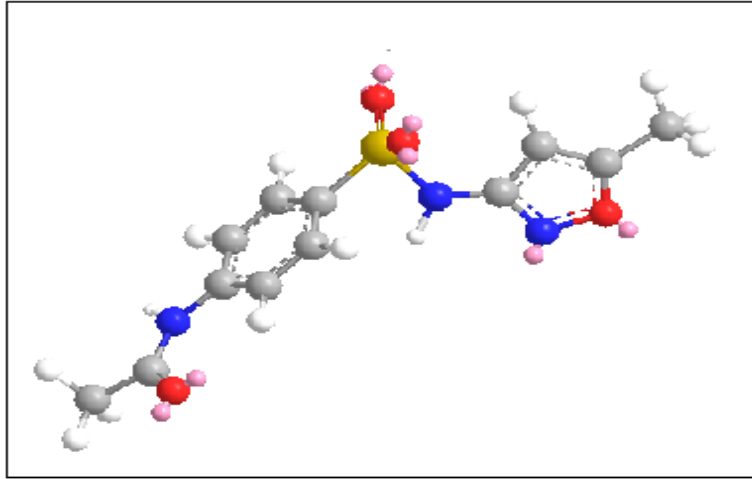
Sülfametoksazol, tesir zamanına göre, orta etki zamanlı antibiyotik olup sülfonamid grubuna ait olan yaygın kullanılan antibiyotik maddelerden biridir.

Bakteriyostatik tesirlidir. Başta idrar yolu enfeksiyonlarında olmak üzere, diğer enfeksiyon tedavi aşamalarında da uygulanmaktadır (Connor 1998).

İlaçlarda yaygın kullanım şekli sülfametoksazol + trimetoprim karışımı (ko-trimoksazol) şeklinde olup, bakterisit etki oluştururlar. Birçok gram (+) ve gram (-) bakteriyi etkilemesinden dolayı spektrumu çok geniştir (Connor 1998).



Şekil 1.5. Sulfamethoxazolun kimyasal formülü (Dodd and Huang 2004).



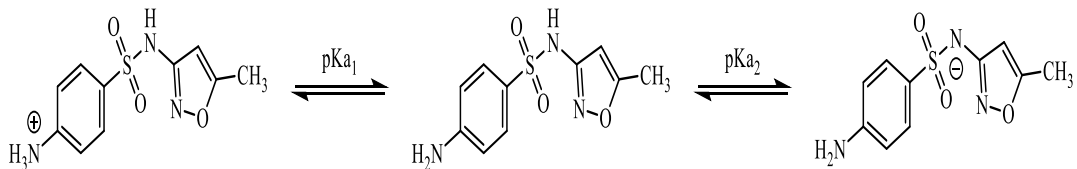
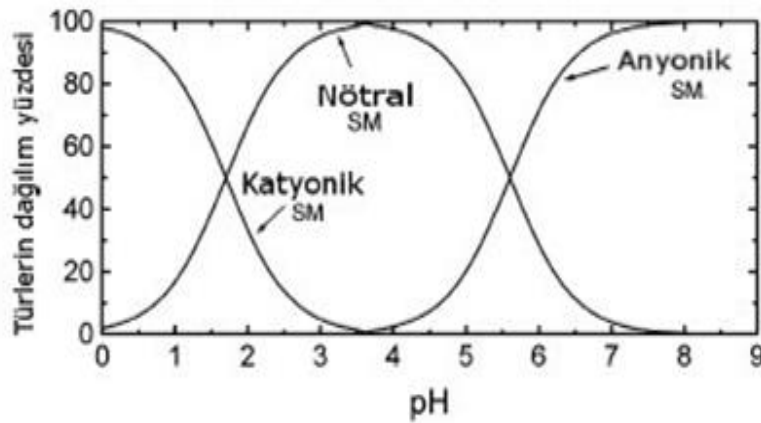
Şekil 1.6. Sülfametoksazolün 3 boyutlu molekül modeli (Chem3D ile tasarlanmış)

Birçok sulfonamid antibiyotikler gibi sulfamethoxazol, ozonlama tarafından kolayca bozulabilir. Ternes ve arkadaşları uygulanan ozonun 5 mg /L kadar azının limiti altında biyolojik olarak işleme tabi tutulan belediye atıksuyu içinde mevcut 0.62 mg /L sulfamethoxazol'un tamamen elimine edilebileceğini göstermiştir. Benzer sonuçlarda başka yerlerde bildirilmiştir (Ternes *et al.* 2002).

Huber ve arkadaşları referans bileşik olarak fenol ve *p*-klorobenzoik asit ile birlikte yarışmalı metodlarla birlikte pH=7'de ve 25°C'de sulfamethoxazol'un ileri oksidasyonu (UV/H₂O₂; $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ve ozonlaması ($2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ikinci bir sıra

oranlama sabitlerini belirlemiştir. Hidroksil radikalleri tarafından reaksiyon için ozonlama sabiti Barn ve arkadaşları tarafından nötr sulfamethoksazol için rapor edilen sabitlerle yakinen uyumluydu. Hidroksil radikalleri üretmek için fenton prosesi kullanılmıştır. Sulfanomid antibiyotiğinin büyük bir çoğunluğu pH=7'de anyonik formda var olduğu için ($pK_{a2}=5.7$) sulfonamid -N proton ayrışmasının bu antibiyotiğin ileri oksidasyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır. Anilin azotu sulfamethoksazol molekülüne moleküler ozon saldırısının primer hedefi olduğu ve bu azotun belirginliği ozonlamayla doğru reaktiviteyi azaltacağı ileri sürülmüştür (Huber *et al.* 2005).

Andreozzi ve arkadaşları UV/H₂O₂ işlemi ve ozonlama ile 2.24 mg L⁻¹ SMX ve diğer beş ilacı içinde olan ilaçların bir karışımının etkili detoksifikasyonunu bildirmiştir. SMX ozonlaması ve ileri oksidasyon için üründe hiçbir bozulma belirlenememiştir (Andreozzi *et al.* 1999).



Şekil 1.7. Sülfametoksazolün tür dağılımının pH ile değişimi (Nghiem 2005)

* $pK_{a1}=1.7$, $pK_{a2}=5.6$ (Dodd 2004)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Günümüzde su kirliliği; ekosistemi, su kaynaklarını, ve canlı sağlığını etkileyen bir çevre problemidir. Kirlilik; fiziksel, kimyasal ve biyolojik sebepler ile ilişkilidir. Isı ve radyasyon genellikle radyoaktif maddelerin emisyonuna bağlı olmasına rağmen temel su kirleticilerdir. Yaşayan bütün canlı organizmalardan patojenler, en çok dikkat çekmesine rağmen potansiyel olarak biyolojik kirlilikle alakalıdır (Tarazona 2014).

Literatürde bu konuya alakalı çok sayıda çalışmanın olduğunu ve fotokatalitik oksidasyon ve ozonasyon proseslerinin diğer ileri oksidasyon prosesleriyle mukayese edildiğinde iyi sonuçlar veren arıtım sistemleri olarak görülmektedir.

Reaktif serbest radikallerinin oluşması ileri oksidasyon proseslerin ana prensibidir. İleri oksidasyon proseslerinden iki veya fazla sayıda prosesin birleşmesi radikal üretiminin artmasına sebep olur. Sanchez ve arkadaşları ilk araştırmalarını ozonasyon prosesiyile yapıp ardından fotokataliz araştırmasında ise anilin degradasyonda verimli sonuçlar alsa da ozonlama ve fotokatalitik ozonlamanın beraber kullanımından sonra daha verimli organik karbon giderimi oluştuğunu ortaya koymuşlardır (Sanchez *et al.* 1998).

Ozon su ve atık suların gideriminde güçlü reaktif olarak kullanılır (Beltra'n *et al.* 2005).

İleri oksidasyon proseslerinin atık sulardan pestisitlerin arıtımında kullanılabileceğini belirtmiş olup ozonlama, foto fenton ve TiO₂ ile fotokataliz prosesleriyle pestisitlerin arıtılabilirliği üzerine uygulamaların var olduğunu göstermişlerdir. Ozonlama ile pestisitlerin arıtılabilirlik uygulamalarında, %90 oranında giderim verimine elde etmişlerdir (Chiron *et al.* 2000).

Ozonlama prosesinin çok fazla etkili yönü varken, ozon maliyetinin fazla ve organik maddelerin yalnızca bir bölümünün yükseltgenmesine ulaşım olanağı yönünden çok az etkisiz yönü de bulunmaktadır (Gogate *et al.* 2004).

Wu ve grubunun yaptıkları bir çalışmada, dimetil sülfoksitin (DMSO) ile sırasıyla ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleriyle (O_3/UV , O_3/H_2O_2 ve UV/H_2O_2) proseslerini uyguladıkları çalışmalarda, ozon içerikli ileri oksidasyon prosesinin UV/H_2O_2 ' den daha etkili ve verimli olduğu belirtmişlerdir. DMSO arıtımında elde edilen verimlerin sırasıyla $O_3/UV \approx O_3 > O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde belirlenmiştir. TOC gideriminde elde edilen verimler en yüksekten en düşüğe sıralanırsa, $O_3/UV > O_3/H_2O_2 > O_3 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde olduğunu gözlemlemişlerdir. Neticede varılan bu ifade ise atıksudaki DMSO'nun gideriminde O_3/UV prosesini en verimli arıtma prosesi olarak tayin etmişlerdir (Wu *et al.* 2007).

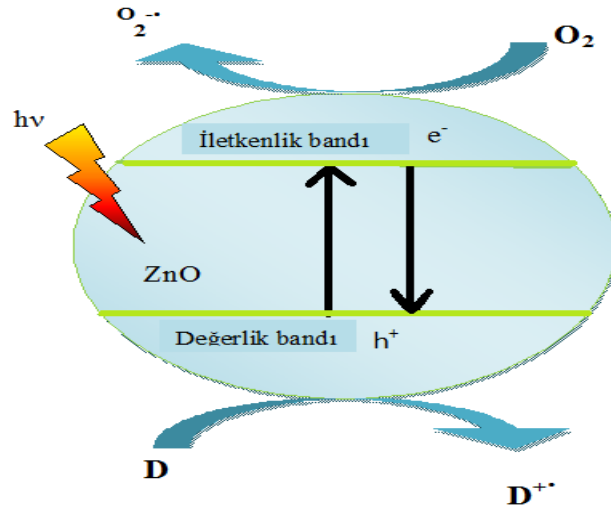
Yarıiletken fotokatalizörler, güçlü bir yükseltgenme kabiliyetinin meydana gelmesi ancak 385 nm' den küçük dalga boylu UV irradyasyonunun absorbesinde oluşmaktadır. Neticede uyarılan elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerek h^+ olarak bilinen enerji boşluğu meydana gelir. Ve bu pozisyonda ZnO partiküllerinde elektron/boşluk meydana gelir. Bu yük transfer ediciler oksidasyon ve redüksiyonu meydana getirerek maddelerin bozunmasına sebep olur.



ZnO partikülleri solüsyon içerisinde buldukları yerden boşluklar yüzeyine buradan da partikülün iç bölümüne kadar ilerler. Bunun sonucunda ise yük taşıyıcılar etkinliklerini kaybetme ihtimalinde ortadan kaldırır (Sayyed *et al.* 1991).



Yarı iletken fotokatalitik oksidasyon prosesi, hidroksil radikali, süperoksit, hidrojen peroksit gibi oksijen üretimi yapan sıralamalardan meydana gelmektedir. Organik parçalanmaya sebep olan oksijen türleridir (Wie *et al.* 1990; Glaze *et al.* 1993).



Şekil 2.1. ZnO nanopartikülleri üzerinde fotokatalizin genel mekanizması (Glaze *et al.* 1993)

Organik bileşiklerin ayrılmasında kullanılan en yaygın yöntem ileri oksidasyon prosesi O₃/UV dir. Bunun sebebi ise su alanında ozonlamanın iyi tanınmasıdır. Proseste iç etkilerden ötürü çok az sorun yaşanmasına sebep olur ve bunun nedeni ise O₃'ün absorpsiyon katsayısının H₂O₂' ye göre yüksek olmasıdır (Kıranşan 2015).

Bu proseste kısıtlayıcı sebep gaz halindeki ozonla sulu hal arasındaki kütle transferidir. Ozonun sulu fazdaki fotolizinin hidrojen peroksit oluşmasının neden olur ya da ozonun UV radyasyonu ile tepkime girerek hidroksil radikalleri meydana gelir. Bundan dolayı hidroksil radikallerinin meydana gelmesi karışıktır (Kıranşan 2015).



H₂O₂ + hv → 2OH (2.3) Denklem (2.3) gösterildiği gibi meydana gelen H₂O₂, iki adet OH• oluşturmak üzere fotoliz olayı meydana gelir. İlk önce H₂O₂, su içerisinde parçalanır daha sonra hidroksil radikalleri oluşturmak için O₃ ile bir dizi tepkime oluşturur. H₂O₂'nin fotoliz basamağı yavaş olduğundan dolayı, farklı şekilde O₃

parçalanması nötr pH değerinde daha uygundur. Ayrıca O_3/UV ve O_3/H_2O_2 proseslerinde reaksiyonları yönünden benzerlik gösterir. O_3 'ün parçalanmasını sağlayan H_2O_2 ile organik parçalanma oranı açıklanabilir (Zhou *et al.* 2002).

Ozonlama prosesi diğer yöntemlere karşı organik ve inorganik kirleticilerin hepsini uzaklaştırdığından dolayı renk ve tat iyileştirilmesinde etkisi büyüktür (Agustina *et al.* 2005).

Adams ve grubunun yaptıkları bir çalışmada antibiyotiklerin makrolit grubuna dahil olan dört çeşit antibiyotiği 50 $\mu g/L$ başlangıç konsantrasyonunda ozonlama prosesine tabii tutmuşlardır. Yaptıkları bu çalışmada pH 7.5 ve 1.3 dakikada %95 bozunma gözlemlenmiştir (Adams *et al.* 2002).

Farklı bir çalışmada ise suda bulunan fenolün ozonasyonu ile degradasyon için ZnO'ü hidrotermal yöntemle hazırlayarak katalizör olarak kullanmışlardır. Ve sonuçta ZnO'ün iyi bir kataliz etkisi oluştuğunu ve sırasıyla 283, 298 ve 313 K'de yapılan araştırmalarında 283 K'de en iyi giderim veriminin olduğunu belirtmişlerdir (Dong *et al.* 2011).

Zhai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sulu çözeltiden dikloroasetik asidin ozonlanmasını araştırmak için katalizör olarak ZnO kullanmışlardır. Öte yandan sadece ozonlama prosesiyle giderim veriminin arttığını ve solüsyonun pH'ı, katalizör ve ozonun miktarının artmasıyla giderim veriminde arttığını gördüler (Zhai *et al.* 2010).

Kasprzyk-Hordern ve grubu içme sularında var olan doğal organik maddelerin giderimi için alümina katalitik ozonlama çalışmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada katalitik ozonlama kullanarak doğal sudan doğal organik maddelerin azaltılması için alümina uygulamasının ihtimalini incelenmiştir. Sonuçlar alüminanın uzun zamanda yüksek verimini ortaya koymuştur. Alüminanın ozonlama prosesine uygulanması tek basına ozonlama ile mukayese edildiğinde sudaki organik maddelerin ayrışması iki katı kadar olmuştur. Ozonlamanın ilk birkaç evresinde en önemli rolü absorpsiyon olduğu

anlaşılmıştır. Ek olarak katalitik ozonlama, daha düşük yan ürünler ve biyolojik olarak parçalanabilir organik karbon ile sonlandırmışlardır (Kasprzyk-Hordern 2006).

Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesleri ile renk ve KOİ giderimini araştıran bir çalışma, Reactive Black 5 konsantrasyonu, H_2O_2 derişimi, Fe^{2+} derişimi ve sıcaklık gibi etkiler araştırılmıştır. Camdan yapılmış manyetik karıştırmalı bir reaktörde yapılan ölçümler ve ışık olarak 254 nm dalga boyunda 8 W'lık Hg lamba kullanılmıştır. Ölçümler sonunda H_2O_2 ve Fe^{2+} derişimlerinin artmasıyla renk ve KOİ giderim veriminin arttığı, boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla her iki giderimin de düştüğünü belirtmişlerdir (Kartal ve Turhan 2006).

ZnO/montmorillonite (ZnO/MMT) fotokatalizörü, yüzey aktif madde için CTAB (setiltrimetilamonyumbromür), ZnO temsilcisi olarak ZnCl_2 ve ilave olarak MMT kullanılarak hazırlamışlardır (Karaca 2013).

ZnO/MMT nanokompozitin sentezi için yüzey aktif madde olarak CTAB, ZnO kaynağı olarak ZnCl_2 kullanmış ve sentezlenen ZnO//MMT nanokompozitinin Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), Taramalı elektron mikroskobu (TEM), X-ışınlar kırınım difraksiyonu (XRD) ve N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon analizleri elde edilmiştir. MMT yüzeyinde ZnO nanopartiküllerinin 20-40 nm ebadlarında olduğunu göstermişlerdir. Bu durumda yüzeyde bulunan ZnO/MMT fotokatalizörünün saf ZnO'ye göre fotokatalitik ayrışma yöntemlerinde daha verimli olduğu belirtmişlerdir (Kıranşan *et al.* 2015).

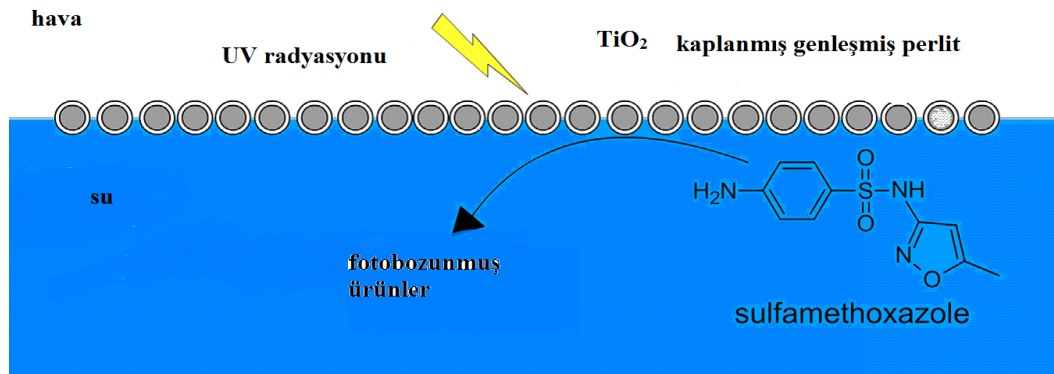
İleri oksidasyon proseslerinden ozonlama ile yapılan bir başka çalışmada pH 2-7'de ve ilaç konsantrasyonu 5×10^{-4} amoksilin antibiyotiği içeren atık suya ozon uygulamışlardır. 4 dakika sonunda %90 verim elde edildiği belirtilmiştir (Andreozzi *et al.* 2005).

Betran ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada farmasötik bileşik sülfametoksazol içeren su (SMX) ozonlama içeren farklı oksidasyon işlemlerinin çeşitli tedavilere maruz bırakılarak toplam organik karbon etkisini incelemişlerdir. Artırma oranları

sulfamethoksazol ve toplam organik karbon (TOC) , basit bir UV-A radyasyonu deneylerden, ozonlama (O_3) , katalitik ozonlama (O_3 / TiO_2) , ozon fotoliz (O_3 / UVA) , fotokatalitik oksidasyon ($O_2 / TiO_2 / UVA$) ve fotokatalitik ozonlama ($O_3 / UVA / TiO_2$) karşılaştırmışlardır (Beltran *et al.* 2012).

Fotokatalitik ozonlama prosesi, en yüksek SMX kaldırma oranı (tamponlu pH=7, tam kaldırma 5 dakika) ve toplam organik karbon elde edildiğini ve İlk pH = 4 ile tamponsuz sistemleri, %93 TOC giderimi) ulaşılır. En düşük ozon total organik karbon (TOC) ve toksisite başına tüketim $O_3/UVA/TiO_2$ işlemi ile elde edildiğini belirlemişlerdir (Beltran *et al.* 2012).

Długosz ve grubu sulu bir çözelti içinde bir antibiyotik olan sulfametoksazol (SMX), yakın UV spektral aralığında fotokatalitik bozunma TiO_2 - genişletilmiş perlit fotokatalist (EP - TiO_2 -773) ve radyasyon incelesi yapmışlardır. Bu proses yaygın ve son derece kalıcı olarak bilindiğinden su kaynakları bakımından önemlidir. SMX bozulması Langmuir - Hinshelwood modeline göre birinci dereceden kinetiği kullanılarak tanımlanmış olup SMX fotokatalitik bozunma ürünleri tespit edilmiştir. SMX fotokatalitik bozunma kinetiği ve mekanizması üzerinde pH etkisi olduğunu açıklamışlardır (Długosz *et al.* 2014).



Şekil 2.2. UV radyasyonu altında katalizör kullanılarak sulfamethoksazol'un bozulması (Długosz *et al.* 2014)

Farklı bir araştırmada ise Guo Ve arkadaşları sulfametoksazol (SMX) bozulmasını ultrason kullanılarak araştırmışlardır. Bu ultrason önemli ölçüde geliştirilmiş olduğu kanıtlanmış ve SMX ozonlamanın UOOP daha fazla hidroksil radikalleri üreten olduğu belirlenmiştir. Ultrason aynı zamanda kinetik analizleri tarafından geliştirildi. Ultrason ozonlama işleme ilave edildiği zaman, reaksiyon hızı farklı pH koşulları altında %6-26 arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, ana ara oksitlenmiş O₃ ve UOOP sistemi tespit edilmiştir. ozonlama ya rağmen ve UOOP benzer, UOOP ultrason giriş iyi S - N bağının bölünme artış olduğu gözlemlendi. Son olarak SMX için parçalanma yolları önerdiler (Guo *et al.* 2014)

Rodríguez ve arkadaşları atenolol (ATL), hidroklorotiazin (HCT), oflogsasin (OFX) ve trimetofirin (TMF) gibi farmasetikal gruba dahil bileşiklerin sulu çözelti içerisinde ozonlama, fotokatalitik ozonlama ve ileri oksidasyon yöntemleri uygulamışlar ve özelliklerini incelemişlerdir. TiO₂, her iki hava varlığında fotokatalitik reaksiyonlar için oksijen veya ozon oksijen gaz karışımları. yarı-iletken olarak kullanmış olup, radyasyon kaynağı olarak 365 nm dalga boylu siyah ışık yayan lambalar kullanmışlardır. Tüm durumlarda konsantrasyonlar ve ilaç kaldırılması, toplam polifenol içeriği (TCK) ve toplam üzerinde ilaç ve pH), organik karbon (TOK) etkilerini incelemişlerdir (TCK ve TOK) eliminasyon mümkün ilaç yolları ve ara üzerine bir tartışma geliştirilmişlerdir. Ozonlama sistemlerinde ilaçların pH ve TiO₂ varlığında ozon ile doğrudan tepkileriyle bozulmuş olduklarını belirlediler. Ve sonuç olarak hidroksil radikallerininin olduğunu belirlemişlerdir (Rodríguez *et al.* 2013).

Bir başka çalışmada ise sentetik atıklar içerisindeki bulunan Methyl Orange, Eriochrome Black T ve Congo Red azoik boya larını Fenton oksidasyonu, ozonlama, elektrokimyasal oksidasyon proseslerine uygulamışlardır. Bu proseslerin başlangıcında atık suyun renk giderimi verimli bir şekilde gerçekteşmiş olup, yükseltgenme mekanizmasında başlangıcında azoik grubun yapıdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca azoik boyalar için elektrokimyasal oksidasyonda oksidantın daha az etkiliyken, Fenton oksidasyonunda ise oksidant çok daha etkili olduğunu belirlemişlerdir (Faozi *et al.* 2006).

Antibiyotikler ile yapılan bir başka araştırma ise çözelti içerisinde sülfonamid grubu antibiyotiklerinden makrolid antibiyotiğini bulunduran atıksular içerisinde inceleme yaptıkları deneylerde pH 7'de 0,5-5 mg/L ozon uyguladıkları ileri oksidasyon proseslerinden biri olan ozonlama prosesiyle ozon değerinin 2 mg/L'den yüksek olduğu durumda %90-99 bozulma meydana geldiğini belirtmişlerdir. pH 7'de ise azitromisin var olduğu atıksuya ozon tatbik edildiğinde azitromisinin tamamen dönüşümünün olduğu neticesine ulaşmışlardır (Huber *et al.* 2005).

Reaktif Orange 4 (RO4) reaktif azo boyası ile uygun şartlarda araştırdıkları renksizleştirme işlemlerinde katalizör olarak TiO₂ kullanmışlardır. Foto-Fenton prosesinin fenton prosesine göre daha verimli olduğunu belirtmişlerdir (Muruganandham and Swaminathan 2004).

Shu ve Huang boya arıtımı için, farklı azo boyların ozonla ve ozon/UV ile verimlerini araştırmışlardır. Çelik bir reaktörde içerisinde yaptıkları deneylerde ozon, ince kabarcıklar şeklinde verilmiştir. Giriş ozon miktarının dekompozisyon hızın çok az etkisinin olduğunu ifade eden Shu ve Huang, Asit Oranj 10' un dekompozisyonunda O₃ veya O₃/UV prosesleri arasında belirgin bir fark olmadığını gözlemlemişlerdir (Shu and Huang 1995).

Acid Brown14 ile yapılan bir çalışmada, Fotokatalitik bozunma için TiO₂, ZnO, SnO₂, ZrO₂, α -Fe₂O₃, WO ve CdS'ün katalizör olarak kullanılmışlardır. Acid Brown14'ün için en uygunve aktif katalizörün ZnO olduğunu tespit etmişlerdir (Chen *et al.* 1998).

TiO₂ katalizöründen başka iyi bir yarıiletken olan ZnO kullanmışlardır. Kullanılan bu ZnO katalizörünün etkisinin Acid Red 14 (AR14) azo boyanın bozunmasında daha çok olduğunu, UV ışığının olmaması durumunda ve ZnO eksik olduğu durumlarda ise bozunma derecesinin çok düştüğü gözlemlemişlerdir. pH, fotokatalizörlerin farklı oluşu, hidrojen peroksit, etanol konsantrasyonunun araştırarak hidrojen peroksitin renk gideriminde verimli, etanolün ise boyanın fotobozulmasına engel olduğunu gözlemlemişlerdir. Fotokatalizör miktarı olarak 160 ppm ve boya konsantrasyonunu 20

ppm değerinin uygun olduğunu belitmişlerdir. AR14'ün fotokatalitik paręalanmasında ZnO'in asidik solüsyonlarda etkisiz olduğunu nötral çözeltilerde ise daha uygunluğunu göstermişlerdir (Daneshvar *et al.* 2003).



3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada tüm aşamalar çeker ocak içinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler yeni destillenmiş su kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma aşağıdaki basamakları içermektedir.

1. Kimyasal maddelerin ve malzemelerin temin edilmesi,
2. Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapıldığı reaksiyon sisteminin kurulması,
3. ZnO ve ZnO/ MMT katalizörlerinin hazırlanması
4. MMT ve ZnO ve ZnO/ MMT katalizörlerinin karakterizasyonu
5. Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapılması.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddeler kimyasal formül, molekül ağırlığı ve temin edilen firma ile birlikte Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Madde adı	Kimyasal formülü	M _w (g mol ⁻¹)	Safılık (%)	Üretici firma, ülke
Montmorillonit (K10)	-	-	-	Sigma-Aldrich, Almanya
Çinko klorür	ZnCl ₂			Merck, Almanya
Setiltrimetilamonyum bromür	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364.45	98	Sigma-Aldrich, USA
Sodyum hidroksit	NaOH	39.99	99.99	Sigma-Aldrich, Almanya
Metilen mavisi	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S · xH ₂ O	319.85	≥95	Sigma-Aldrich, USA
Sulfametoxazol, 4-Amino-N-(5-metilizoxazol-3-il)-benzensülfonamit	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.27		Sigma-Aldrich, USA
Mutlak etanol	C ₂ H ₆ O	46.07	99.8	Merck, Almanya
Aseton	C ₃ H ₆ O	58.08	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Dietil eter	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.12	-	Merck, Almanya
Hidroklorik asit	HCl	36.46	37	Sigma-Aldrich, Almanya
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	98.07	98	Sigma-Aldrich, Almanya

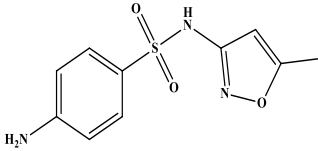
Çizelge 3.1. (devam)

Sodyum klorür	NaCl	58.54	99.5	Merck, Almanya
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	105.98	99.5	Avantor™ Performance Materials, ABD
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	142.04	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Potasyum iodyür	KI	166.00	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₃	126.04	99.2	Fisher scientific Co., ABD
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	105.98	99.5	Avantor™ Performance Materials, ABD
Kloroform	CHCl ₃	119.38	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Tersiyer bütanol	(CH ₃) ₃ COH	74.12	99.5	Sigma-Aldrich, Almanya
Gümüş nitrat	AgNO ₃	169.87	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Etilendiamintetraasetik asit, EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292.24	99	Sigma-Aldrich, Almanya
N,O-bis-(trimetilsilil) asetamid	CH ₃ C[=NSi(CH ₃) ₃]OSi(CH ₃) ₃	203.43	95	Sigma-Aldrich, Almanya
Saf kuru oksijen	O ₂	32	99.99	Asef Ziya Aslan, Türkiye

3.2. Farmasotik kirleticinin özellikleri

Çalışmamızda ZnO/MMT katalizörü eşliğinde sulu çözeltilerden fotokatalitik ozonlama ile gidermek için hedef kirletici olarak çevrede sıklıkla karşılaşılmışından dolayı sulfamethoxazole (4-Amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide), SMX seçildi. Florokinolin sınıfından bir antibiyotik olan bu antibiyotik türü farmasotiğin karakteristik özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sulfamethoksazol antibiyotiğinin karakteristik özellikleri

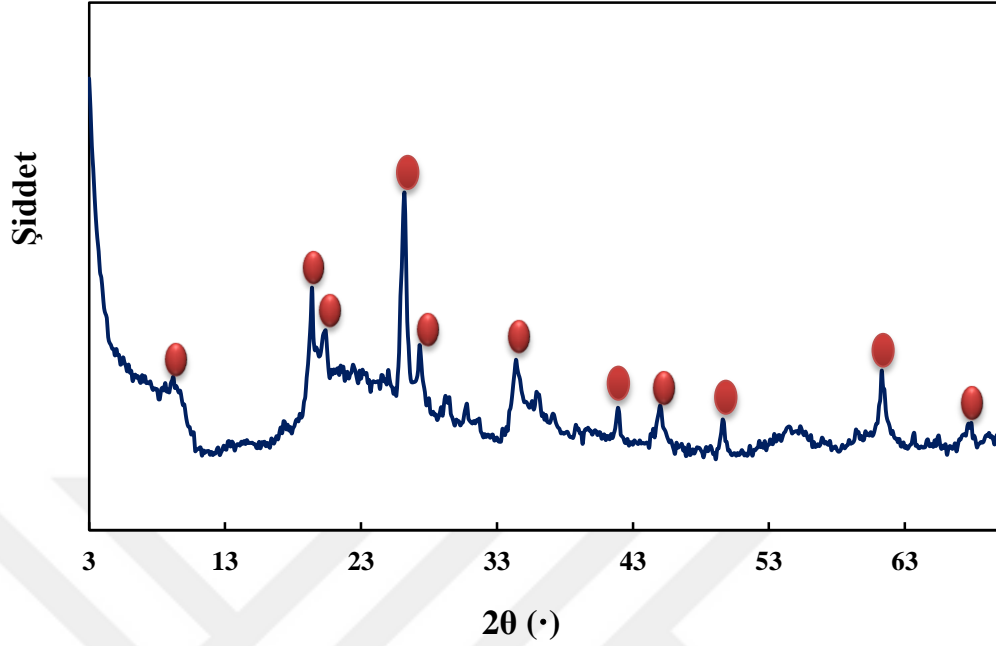
Bileşik	Kimyasal yapı	Moleküler formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	λ_{\max} (nm)
Sulfamethoksazol		$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253.27	265

3.3. Montmorillonit (MMT)

Çalışmamızda yarı iletken özellikteki ZnO' i immobilize etmek üzere destek materyali olarak kullandığımız smektit sınıfından 2:1 tabaka yapısına sahip K10 montmorillonit kilinin XRF ve XRD analizi yapıldı ve sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.3 ve Şekil 3.1'de verildi.

Çizelge 3.3. Montmorillonit kilinin (MMT) XRF analiz sonuçları

Bileşen	(%)
SiO₂	66,9
Al₂O₃	13,8
Fe₂O₃	2,75
K₂O	1,65
MgO	1,58
Na₂O	0,15
Diğer	12,88



Şekil 3.1. MMT (Montmorillonit) kilinin XRD spektrumu

MMT' nin XRD difraktogramı alındı ve sonuçlar Şekil 3.1' de verildi. Şekilde görülen $2\theta = 5.77^\circ$, 19.89° , 35.01° , 61.79° ve 73.20° pikleri için (hkl) değerleri sırasıyla (001), (110), (105), (210) ve (300) değerlerine karşılık gelmektedir (JCPDS no. 00–003–0010) (Varadwaj *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2014; Maiti *et al.* 2016).

$2\theta=20.86^\circ$, 26.66° , 36.54° , 45.84° , 50.12° , 60.03° ve 68.13° 'de gözlenen pikler kuars fazıyla ilişkili olan refleksiyon pikleri olup (100), (101), (110), (201), (112), (211) ve (203) hkl düzlemlerine karşılık gelmektedir kartındaki (JCPDS no. 00–046–1045). (Milone *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2014). Şekilde $2\theta = 8.82^\circ$ 'de gözlenen pik illit fazıyla ilişkili refleksiyon piki olup buna karşılık gelen (hkl) değeri (002)' dir. (JCPDS no. 00–026–0911) (Maiti *et al.* 2016). $2\theta = 26,5^\circ$ 'de gözlenen pik kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile MMT'nin ara tabaka boşluğu 29 nm olarak hesaplandı. Bu denklem,

$$d = (k\lambda/\beta \cos\theta) \quad (3.1)$$

şeklin de olup, burada k : Debye Scherrer sabiti (0,89), λ : X-ray dalga boyu (0,15406 nm), β : pikin maksimum yüksekliğinin yarısına karşılık gelen noktalardaki pik genişliği, θ : kırınım açısını göstermektedir.

3.4. MMT'nin katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi

MMT kilinin katyon değişim kapasitesi (CEC) metilen mavisi yöntemi kullanılarak 120 meq/100 g değerinde olduğu bulundu. Bu amaçla, 0,5 g K10 kili, 100 mL 0.01 M'lık metilen mavisi çözeltisi içerisinde 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra santrifüjlendi. Berrak kısımdan 0.1 mL alınarak destile suyla 100 mL'ye tamamlandı. UV görünür bölge spektrofotometresinde 666 nm'de absorbans değeri okundu ve katyon değişim kapasitesi hesaplandı (Hang ve Brindley, 1970).Yapılan analiz işleminden MMT'nin katyon değişim kapasitesinin 120 meq/100 g olduğu bulundu.

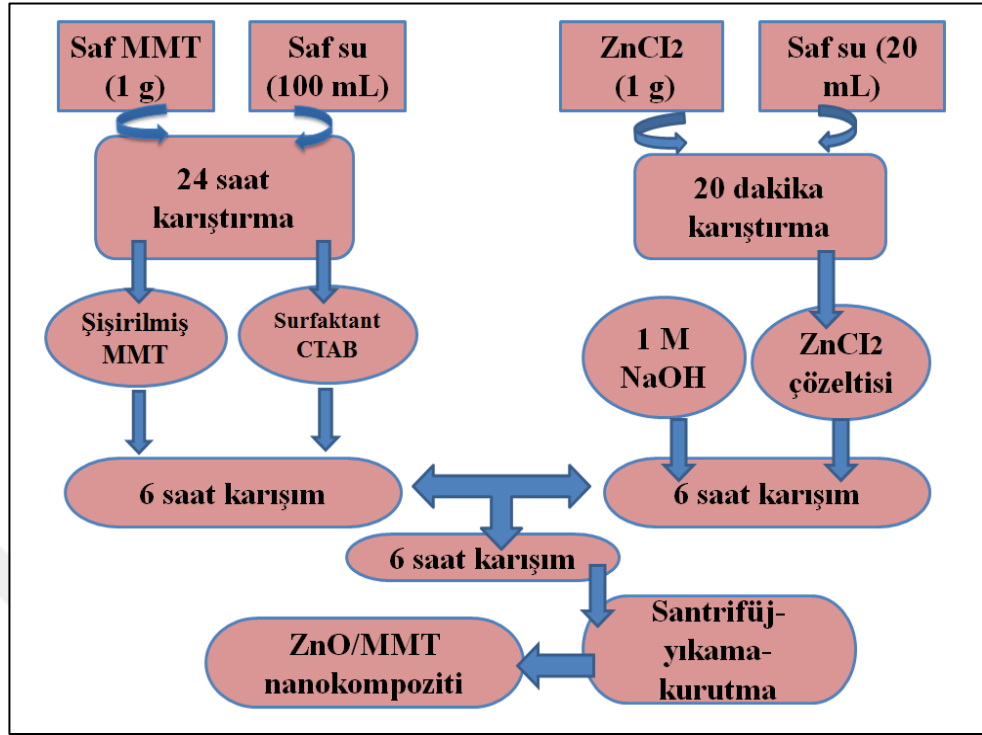
3.5. Deneysel kısım

3.5.1. ZnO katalizörünün hazırlanması

1 gr $ZnCl_2$ (Çinko klorür) alınarak 20 ml saf su ile iyice karıştırıldıktan sonra 1 M NaOH çözeltisi ile pH değeri 12,5 yapıldı. Ardından hazırlanan karışım 6 saat karıştırıldıktan sonra santrifüjlendi. Oluşan ürün saf su ile yıkandıktan sonra 100 °C'de 3 saat kurutuldu. Bu işlem sonrasında ZnO katalizörü elde edildi (Soltani *et al.* 2014).

3.5.2. ZnO/MMT katalizörünün hazırlanması

ZnO/MMT fotokatalizörünün hazırlanması için ilk önce CTAB ile modifiye edilmiş organokil hazırlandı. Bu amaçla, 1g K10 MMT kili alındı ve 100 mL saf suyla 24 saat süre ile karıştırıldı. Bu süre sonunda suyla şişirilmiş MMT kiline uygun miktarda CTAB ilavesi yapıldı ve 6 saat karıştırıldı.



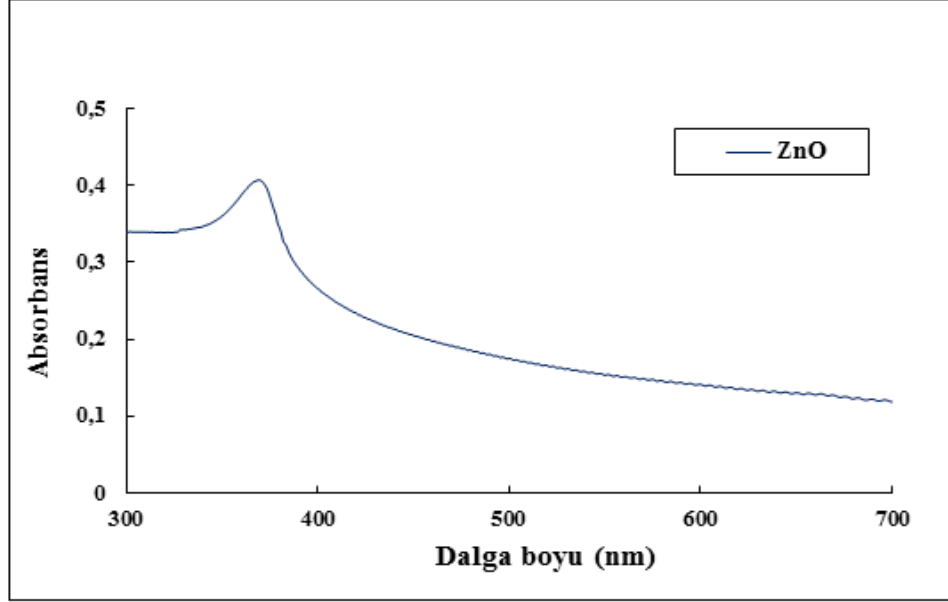
Şekil 3.2. ZnO/MMT nanokompozitinin hazırlanma şeması

Diğer taraftan 1 g $ZnCl_2$ 20 mL saf su ile 20 dakika karıştırılarak çözünmesi sağlandıktan sonra 1.0 M NaOH çözeltisi ile çözeltinin pH' ı 12.5'e ayarlandı. CTAB ile modifiye edilmiş MMT çözeltisi çinko iyonlarını içeren çözeltiliye ilave edildi. Daha sonra bu karışım 6 saat karıştırıldı ve işlem sonunda santrifüj yapıldı. Elde edilen ürün saf suyla yıkandı ve $100^\circ C$ derecede 3 saat kurutulduktan sonra meydana gelen ZnO/MMT nanokompoziti fotokatalitik ozonlama reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi (Khataee *et al.* 2009). Katalizörlerin hazırlandığı basamakları içeren şematik gösterim Şekil 3.2.'de verildi.

3.6. ZnO katalizörünün absorpsiyon spektrumu

Literatürde ZnO nano boyutlu yapılar için verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında sentezlenen ZnO için Şekil 3.3'de verilen absorpsiyon spektrumu tipik bir ZnO yapısını gösteren soğurma spektrumu olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak alınan

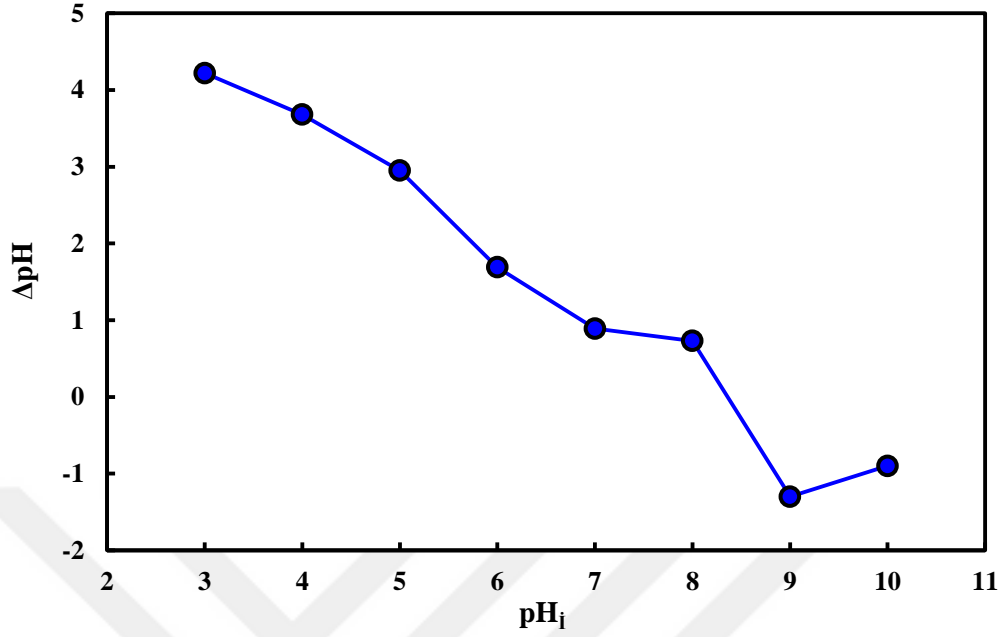
absorpsiyon spektrumu ZnO nano yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Soltani *et al.* 2014).



Şekil 3.3. ZnO katalizörünün absorpsiyon spektrumu

3.7. ZnO/MMT nanokompoziti için yükün sıfır noktası (pH_{pzc})nın belirlenmesi

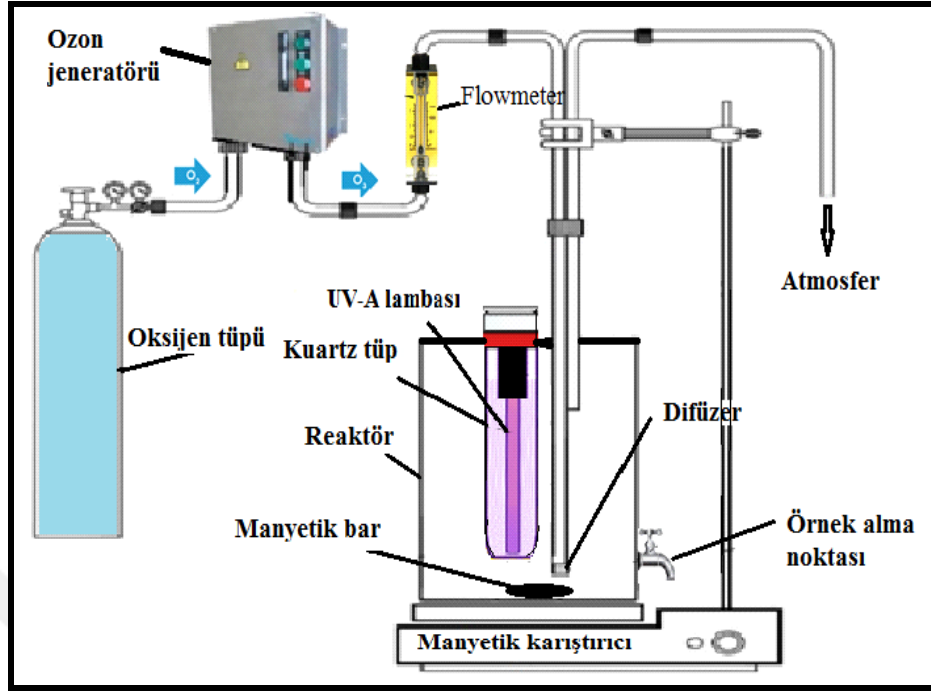
ZnO/MMT için yükün sıfır olduğu pH değeri tarafından geliştirilen yöntemle göre belirlendi (Bessekhouad *et al.* 2004). Bu amaçla, pH'ı 3 ile 10 arasında değişen 0.01 mol/L' lik çözeltiler hazırlandı. pH'ın ayarlanmasında 1 mol/L NaOH ve H₂SO₄ kullanıldı. pH'ı ayarlanmış her bir çözeltiliye 0.2 g ZnO/MMT katalizörü ilave edildikten sonra oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda her bir çözeltinin son pH değeri okundu. ΔpH değerleri başlangıç pH'ına karşı grafik edildi. ΔpH değerinin sıfır olduğu çözeltinin başlangıç pH değeri ZnO/MMT fotokatalizörü için yükün sıfır noktası olarak kabul edildi. ZnO/MMT nanokompoziti için (pH_{pzc}) değerinin 8,4 olduğu belirlendi. Bu değer, pH 8,4' ün altında ZnO/MMT yüzeyinin pozitif yüklü üstünde ise negatif yüklü olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 3.4. ZnO/MMT nanokompoziti için yükün sıfır noktası (pH_{pzc})

3.8. Fotokatalitik ozonlama deneyleri

Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapıldığı düzenek, Şekil 3.5’de şematik olarak görülmektedir. Sistem, oksijen ihtiyacını sağlayan oksijen tankı, flowmetre, karıştırıcı, 8 W nominal güce sahip UV-A lambası, ozon jeneratörü ve reaksiyonların gerçekleştiği cam reaktörden oluşmaktadır. Cam reaktörün dış yüzeyi güneş ışığına maruz kalmaması için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Fotokatalitik ozonlama deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

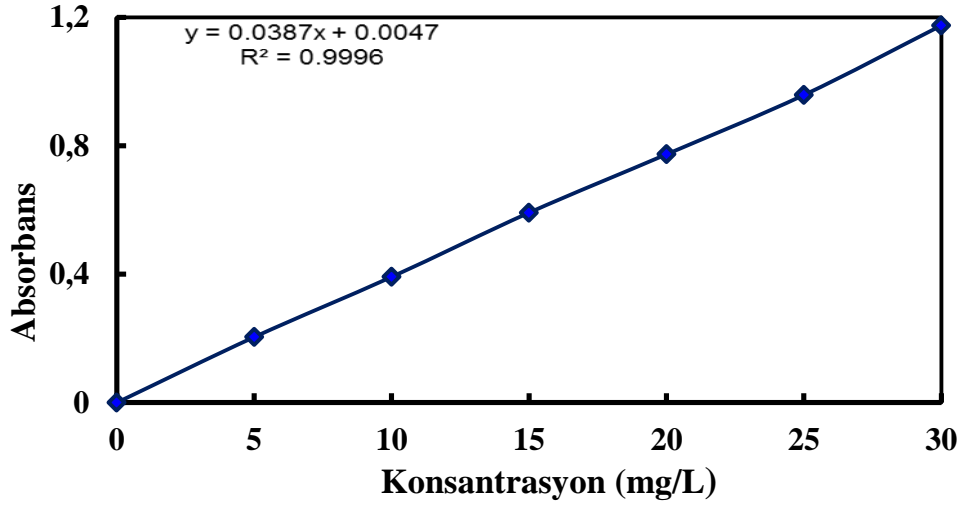


Şekil 3.5. Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapıldığı düzenek

Her deney serisinde, jeneratör dengeye geldikten sonra arzu edilen konsantrasyonda ki ozon gazı belirli konsantrasyondaki sulfametoksazol çözeltisi ve ZnO/MMT katalizörünü içeren reaktöre bir difüzör aracılığıyla gönderilmiştir. Öncelikle uygulamaya başlamadan önce oksijen gazı ayarı yapıp ardından ozon jeneratörü çalıştırılarak sisteme ozon gazı verilmiştir. Ozon gazının giriş akış hızı bir flowmetre aracılığıyla ayarlanıp kontrol edilmiştir. UV ışık kaynağı olarak kullanılan UV-A lambası reaktörün orta kısmında yer alan olan kuartz tüp içerisine yer almaktadır. Reaktör içerisinden belirli zaman aralıkları ile alınan numuneler, ozon gazının etkisinin sürmemesi için Na_2SO_3 ilave edilmiş santrifüj tüplerine alınarak santrifüjlendi katalizör kısmı ayrılmış, kalan kısımda sulfametoksazol miktarı UV-Vis spektrofotometresinde (Varian Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer, Australia) 265 nm’de absorbans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir.

Okunan absorbans değerinin karşılık geldiği SMX konsantrasyon değerini belirlemek için ilk olarak kalibrasyon deneyi yapılmıştır. Kalibrasyon grafiğini elde etmek için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L konsantrasyonlarında SMX içeren 100 mL’ lik çözeltiler

hazırlandıktan sonra bu çözeltilerin absorbans değerleri Varian Carry100 UV-Spektrofotometresinde 265 nm’ de okunmuştur. Her bir SMX konsantrasyonuna karşılık gelen absorbans değeri alınarak grafik edilmiş ve bu kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. SMX ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi

Grafikten, $y = 0.0387x + 0.0047$ şeklinde kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Burada y, okunan absorbans değerini, x ise karşılık gelen SMX konsantrasyon değerini göstermektedir. Deney sonunda % giderim etkinliği aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim etkinliği, \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada C_0 ve C_t sırasıyla SMX başlangıç ve t zamanındaki konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Aynı işlemler ile fotoliz (UV), adsorpsiyon (ZnO/MMT), fotokatalitik ozonlama (UV/ O_3), ozonlama(O_3), fotokataliz (UV/ ZnO/MMT), fotokatalitik ozonlama (UV/ O_3 /ZnO/MMT) gibi farklı oksidasyon proseslerinin uygulamaları karşılaştırılmıştır.

3.9. GC-MS analizinin yapılması

Fotokatalitik ozonlama prosesi süresince üretilen reaksiyon ara maddeleri 5977 serisi kütle seçimli dedektörle (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) bağlantılı olan gaz kromatografı (Agilent 7820A) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla optimize şartlar altında 10 dakikalık süre için fotokatalitik ozonlama işlemine tabi tutulan 20 mg/L' lik SMX çözeltisinden alınan 100 mL'lik örnek santrifüjlenerek katalizörden ayrılmıştır. Berrak kısım bir ayırma hunisine alınarak 40 ml dietileter ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda su fazı (alttaki faz) tekrar ekstraksiyon yapılmak üzere ayrı bir behere alınmış ve organik fazdan ayrılmıştır. Bu işlem üç kez yapılmış organik fazlar birleştirilmiştir. Toplanan organik fazlar buharlaştırılmış, kalan katı 60°C'de ısıtılarak ve 10 dakika süreyle karıştırılarak 100 µL of N,O-iki-(trimetilsil)-asetamid içinde çözündürülmüştür. Bu yolla elde edilen silanlanmış ürünler GC-MS ile şu şekilde analiz edilmiştir. Cihazın giriş, transfer çizgisi ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 250, 250 ve 300°C'tir. Başlangıç sıcaklığı olan 50°C'ta 1dk tutulan örneğin sıcaklığı, 20°C/dk'lık ısıtma hızıyla 100°C'a ısıtılmış burada 1 dk tutulmuş daha sonra 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 180°C'a ısıtılıp burada 1 dk tutulmuş, 5°C/dk'lık ısıtma hızıyla 220°C'a ısıtılıp bu sıcaklıkta 5 dk tutulmuş son olarak 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 300 °C' a ısıtılan örnek bu sıcaklıkta 5,5 dk tutulmuştur. Taşıyıcı gaz helyum olup 1mL/dk'lık akış hızıyla sisteme verilmiştir (Fathinia and Khataee 2015).

3.10. Analitik Yöntemler

3.10.1. Spektroskopik analiz

3.10.1.a. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible)

UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan uygulamalardan birisidir. UV ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimini

belirlemek için, soğurma ile derişim arasındaki ilişkinin bilinmesi gerekir. Tek dalga boylu ışımaya ve P_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltildeki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü P şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir (Öznülür 2007).

$$\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon lc \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte P_0 ; Örnek kabına giren ışığın şiddeti, P ; Örnek kabını terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; Molar absorpsiyon katsayısı ($L/mol.cm$), l ; Örnek kabının kalınlığı (cm), c ; derişim (mol/L)'dir.

Spektrofotometreler genel olarak ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektörden oluşmaktadır (Öznülür 2007).

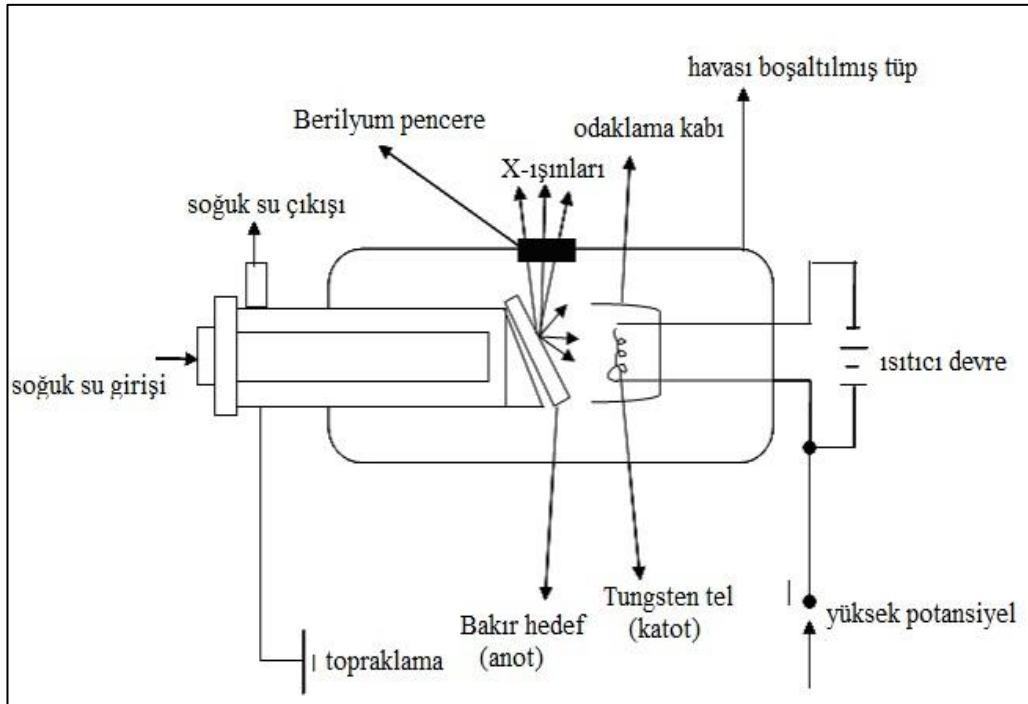
3.10.1.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Yapısal karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri ise infrared spektroskopisi (IR)'dir. Elektromanyetik spektrumun IR bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya $0,78$ ile $1000\text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu kısmına denk gelmektedir. Bu teknik, moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların, IR ışınlarını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanmaktadır. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değişimle oluşan grupların IR spektrumları ölçülebilmektedir. Bir molekülün IR ışınlarını soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketi neticesinde molekülün dipol momentinde net bir değişimin oluşması gerekmektedir. IR absorpsiyon cihazlarının en çok kullanılan çeşidi interferometrik çoklu cihazlar olarak bilinen Fourier transform (FTIR) sistemiyle çalışır. İnfrared (titresim) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Daha çok yapı analizinde kullanılan bir yöntemdir (Dağcı 2015).

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950' li yılların başında uzak yıldızların infrared spektrum çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile gerçekleşmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak infrared bölgede yapılabilmıştır. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır (Skoog *et al.* 1998).

3.10.1.c. X-Işınları kırınımı (XRD)

Bu yöntem, kristal yapılar içerisinde dizilmiş olan atomların meydana getirdiği düzlemlerin X ışınlarını yansıtması ve yansıyan ışınların yoğunluğunun tespit edilmesi esasına dayanır. X-ışınları kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha karışık yapıdaki molekülleri içeren maddelerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleriyle ilgili bilgi veren analitik bir yöntemdir (Öznülür 2007).



Şekil 3.7. Bir X-ışını tüpünün şeması

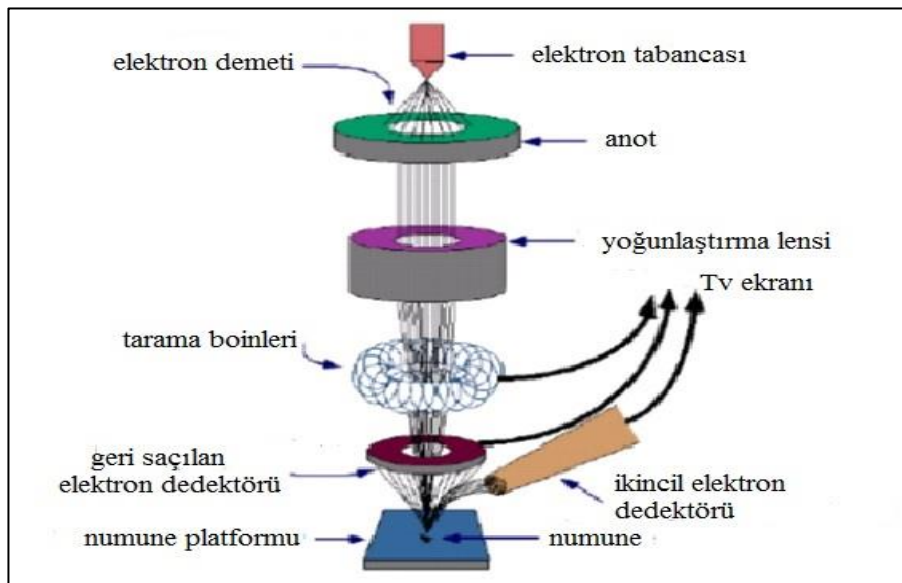
3.10.2. Morfolojik analiz

3.10.2.a.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Max Knoll tarafından 1935 yılında elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) olup yüzey analizi için yaygın olarak kullanılan cihazlardan bir tanesidir. SEM, örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronlarla etkileşen atomlar örneğin yüzey topografyası, bileşimi veya elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri hakkında bilgi içeren sinyalleri bir araya getirir.

SEM ile örnek yüzeyinde çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edebilir ve yaklaşık 1 nm ve 5 nm'den daha düşük detayları açığa çıkarabilir (Açışlı 2014).

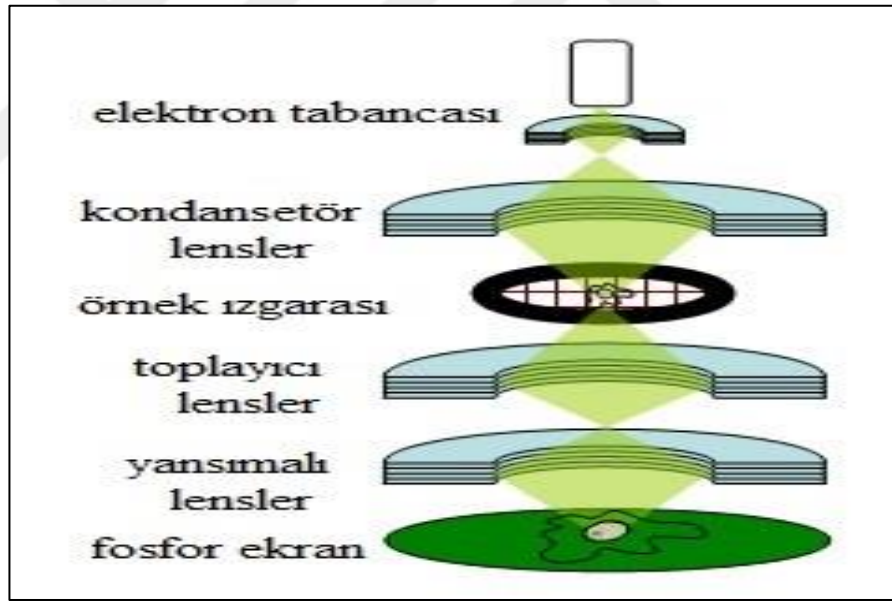
SEM'de ince tel üzerinden akım geçer ve tel elektronları yayacak kadar ısıtılır. SEM'in ana parçaları mercek sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri ve elektronlardır. Elektronlar yüksek voltaj (1-30 kV) uygulandığında hızlanır, elektron sinyali elektromanyetik lenslere odaklanır (Wiley 1971).



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

3.10.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Hızlandırılmış elektronların yüksek voltaj altında numune üzerine gönderilmesiyle, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir bölümü etkileşmeden diğer kısmında kırınıma maruz kalarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi geçirimli elektron mikroskobunda yapılır. Transmission Electron Microscope veya kısaca TEM olarak bilinir (Cantürk 2007).



Şekil 3.9. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. MMT, ZnO ve ZnO/MMT Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz K10 montmorillonit kili ve sentezlediğimiz ZnO fotokatalizörü ve ZnO/MMT fotokatalizörünün karakterizasyon işlemleri yapıldı. Bunun için XRF (X-Ray floresans), XRD (X-ışınları kırınımı), FT-IR (fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi), SEM/EDX (taramalı elektron mikroskopi), HR-TEM (yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopi) analitik yöntemleri kullanıldı. Ayrıca örneklerin por-boyut değişimlerini görmek için azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi yapıldı.

4.1.1. XRF analizi

Destek materyali olarak kullandığımız montmorillonit kili ve sentezlenen TiO₂/MMT nanokompozitinin XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. MMT(K10) ve ZnO/MMT nanokompozitinin kimyasal bileşimi

Örnek	Kimyasal bileşim (wt.%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	ZnO	Diğer
MMT	66.90	13.80	2.75	1.65	1.58	0.29	0.15	-	12.88
ZnO/MMT	36.30	10.30	2.23	1.23	0.92	0.22	2.27	48.01	0.79

Çizelge 4.1’den MMT’nin ana yapısının SiO₂ ve Al₂O₃’den meydana geldiği, diğer bileşenlerin (Fe₂O₃, K₂O, MgO, CaO ve Na₂O) toplam miktarının % 10’den daha az olduğu görülmektedir. Elde edilen ZnO/MMT nanokompozitinde ZnO miktarının

%48.01' e kadar artması, SiO₂ ve Al₂O₃ miktarının önemli ölçüde azalması, ZnO nanopartiküllerinin MMT'nin yüzeyinde veya tabakaları arasına yerleştiğini, ZnO' in proses esnasında MMT ile hibritleştiğini açıkça göstermektedir. Diğer elementlerin yüzdesinin %12.80'de. %0.79 değerine düşmesinin MMT yapısında var olan karbonatların proses esnasında uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

4.1.2. XRD analizi

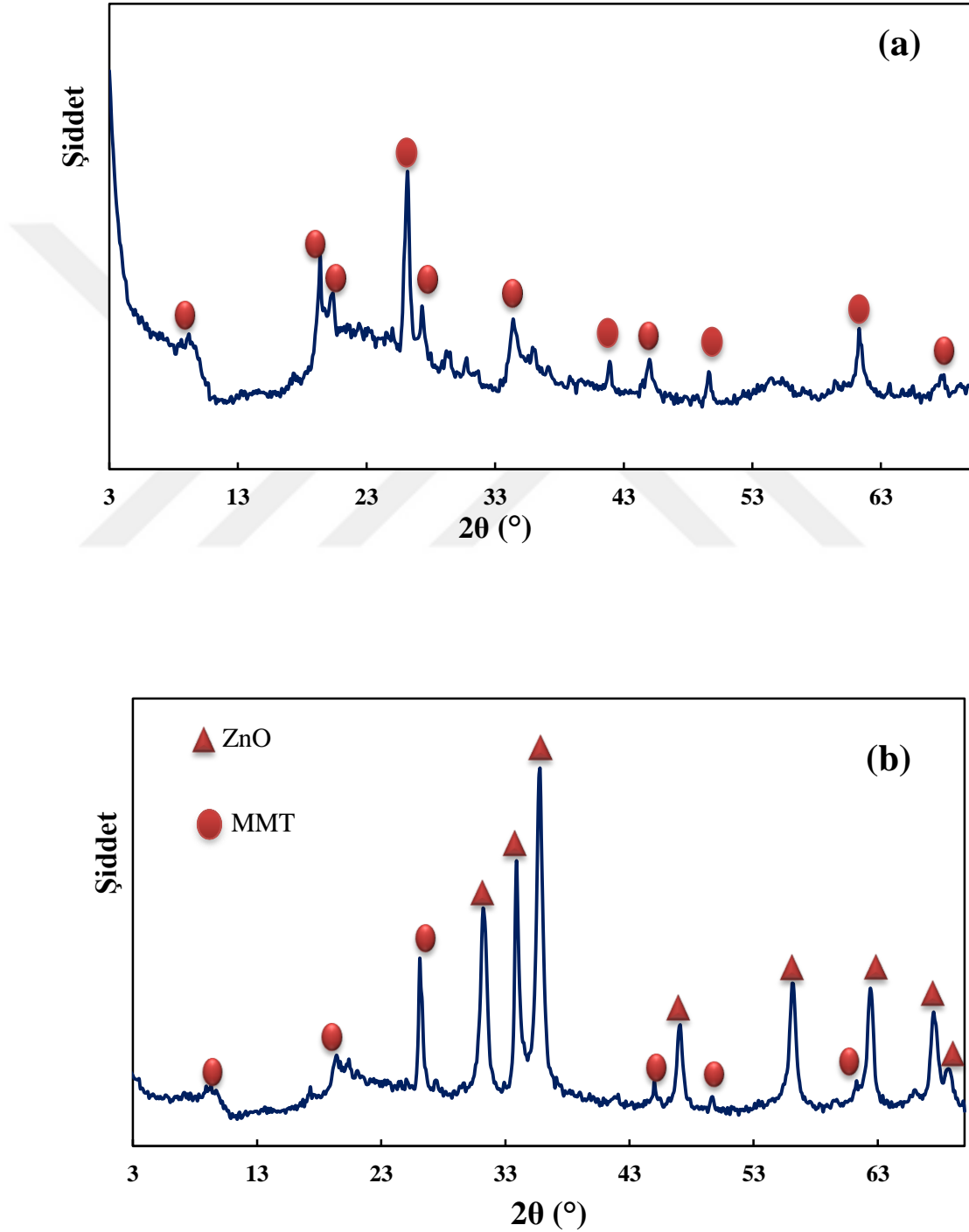
ZnO/MMT nanopartikülleri ve MMT' nin XRD difraktogramları alındı ve sonuçlar Şekil 4.1.(a) ve (b)' de verildi. Şekil 4.1 (a)'da, $2\theta = 8,5^\circ, 19,84^\circ, 26,65^\circ, 34,93^\circ, 61,66^\circ$ ve $77,83^\circ$ de gözlenen pikler spesifik MMT pikleridir(Miao *et al.* 2006; Chen *et al.* 2012).

Montmorillenitde interkalasyon reaksiyonlarının meydana geldiği $2\theta=8,5^\circ$ daki pikin ZnO immobilizasyonundan sonra düşük 2θ değerlerine doğru kayması kilin bu θ değerine karşılık gelen ara tabakanın genişlediğini gösterir (Şekil 4.1(b)). Immobilizasyon sonrası gözlenen bu durum, ZnO nanopartikülleri ile MMT arasında bir etkileşmenin olduğunu, ZnO'in MMT tabakaları arasına yerleştiğini açıkça göstermektedir (Meshram *et al.* 2011).

$2\theta = 31.3670, 34.0270, 35.8596, 47.1635, 56.2572, 62.5384, 67.6356$ ve 68.7978° de gözlenen pikler sırasıyla 100, 002, 101, 102, 110,103, 200 ve 112 kristal düzlemlerine karşılık gelip, hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO (JCPDS 36-1451) kristal pikleriyle oldukça iyi bir uyum içerisindedir (Is Fatimah *et al.* 2011; Meshram *et al.* 2011; Kıranşan *et al.* 2015).

Sentezlemiş olduğumuz ZnO/MMT' ye ait XRD difraktogramında $2\theta= 31,71^\circ$ (100), $34,41^\circ$ (002), $36,21^\circ$ (101), $47,51^\circ$ (102), $56,61^\circ$ (110), 63° (103), $66,08^\circ$ (200), 68° (112) ve $68,28^\circ$ (201)' de gözlenen ve ZnO'in karakteristiği olan piklerin görülmesi, ZnO' in MMT yüzeyine immobilize olduğunu göstermektedir(Is Fatimah *et al.* 2011). Hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO'i gösteren $2\theta=31.71^\circ$ 'deki pik kullanılarak

ZnO/MMT' e immobilize edilmiş ZnO'in ortalama kristal boyutu Debye-Scherrer denklemi ile hesaplandı ve bu boyutun yaklaşık 25 nm olduğu bulundu (Kıranşan *et al.* 2015).

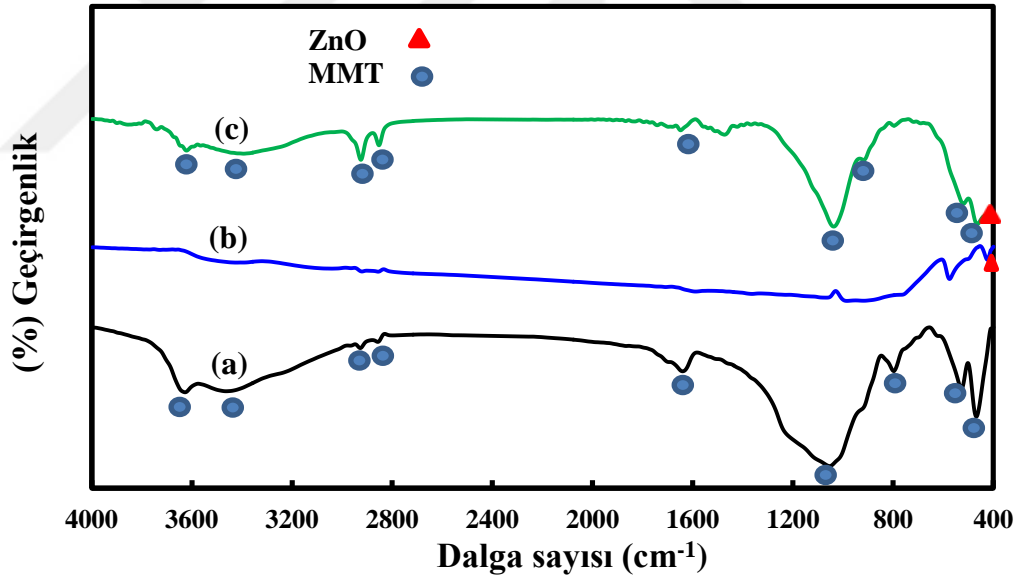


Şekil 4.1. (a) MMT ve (b) ZnO/MMT nanokompoziti için XRD difraktogramı

4.1.3. FT-IR analizi

ZnO/MMT nanokompozitinin eldesi esnasında ZnO ve MMT'nin fonksiyonel gruplarındaki değişimleri görmek 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumu alındı ve sonuçlar Şekil 4.2'de verildi.

Saf MMT için elde edilen FTIR spektrumunda (Şekil 4.2.(a)), 3622 cm^{-1} ve 3437 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bantları, MMT'nin yapısal ve simetrik -OH gruplarının gerilim titreşimine 1666 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise sorbe edilmiş suyun H-O-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir (Su *et al.* 2008; Lu and Mi 2005). Al-O ve Si-O gerilim titreşiminden kaynaklanan pikler sırasıyla 793 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} 'de görülmektedir.



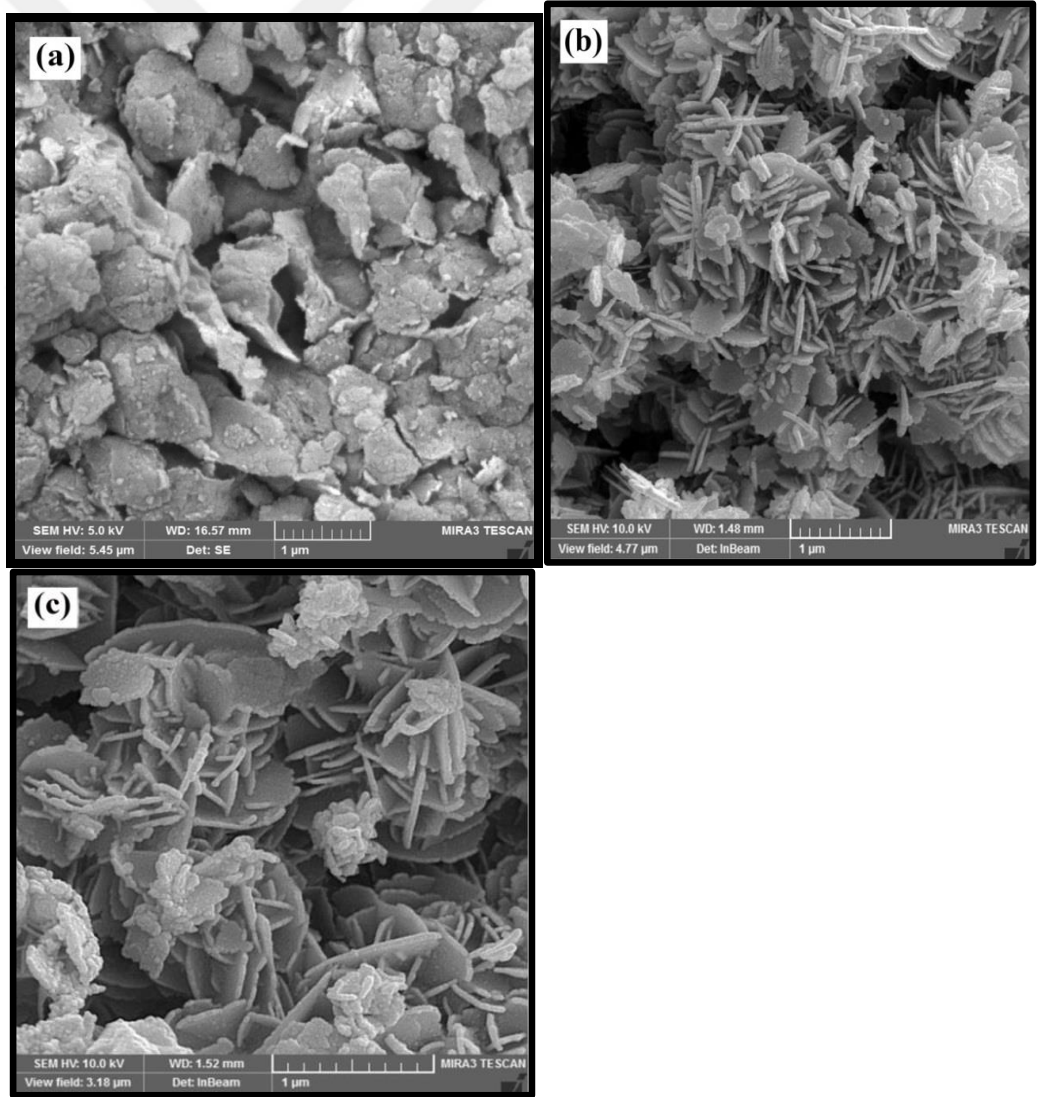
Şekil 4.2. (a) MMT, (b) saf ZnO ve (c) ZnO/MMT örneklerine ait FT-IR spektrumları

Simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bantları 2854 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} 'de (Aber *et al.* 2009), Al-OH ve Si-OH'in -OH gerilim titreşimine karşılık gelen absorpsiyon bandı ise 3665 cm^{-1} 'de yer almaktadır. (Karaca *et al.* 2013). Şekil 4.2 (b)'de ZnO'ye ait FTIR spektrumunda 440 cm^{-1} 'de hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO'in karakteristik Zn-O gerilim titreşiminden kaynaklanan pik görülmektedir (Ye *et al.* 2015).

Şekil 4.2.(c)' de ZnO/MMT' ye ait FTIRspektrumunda MMT'den gelen piklerin yanında ZnO'ye ait karakteristik Zn-O gerilim titreşim absorpsiyon bandının görülmesi ZnO'in MMT yüzeyine immobilize olduğunu ve uygulanan ZnO/MMT sentez yönteminin başarısını açıkça ortaya koymaktadır.

4.1.4. SEM ve HR-TEM analizi

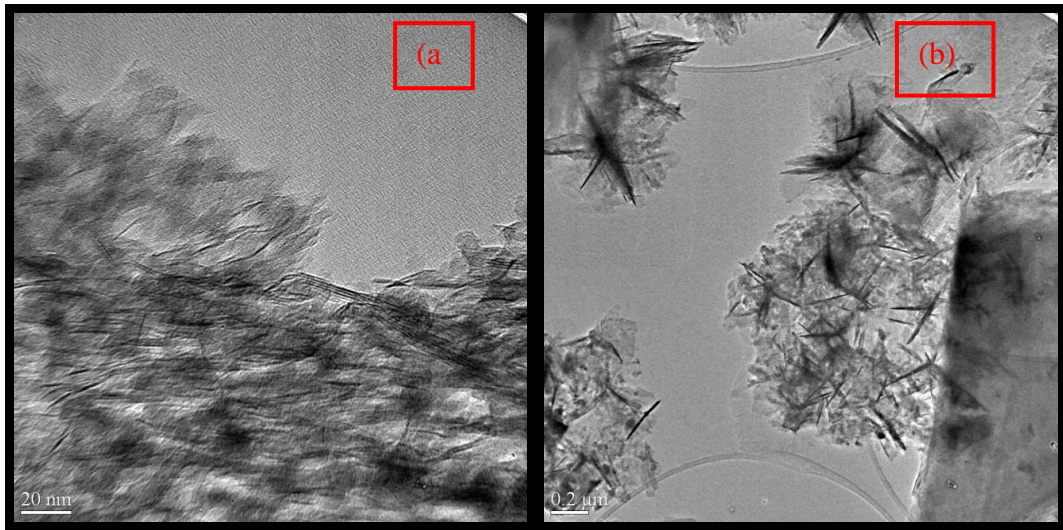
ZnO, ZnO/MMT nanopartikülleri ve MMT'nin yüzey morfolojisini incelemek için, SEM ve HR-TEM analizi kullanıldı ve alınan sonuçlar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verildi.



Şekil 4.3. (a) MMT, (b) saf ZnO, (c) ZnO/MMT örneklerine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.3.(a)'dan görülebileceği gibi MMT'nin SEM görüntüsü çatlak ve faz ayrılmalarıyla birlikte oldukça gözenekli ve heterojen yüzey morfolojisi sergilemektedir. Şekil 4.3.(b)'de görülen ZnO'e ait SEM görüntüsünde, çiçeğe benzeyen, ince dilimli ve lapa şeklinde hegzagonal ZnO kristal yapıları göstermektedir. ZnO/MMT'ye ait SEM görüntüsünde (Şekil 4.3. (c)), ise hem kil hemde ZnO kristal yapılarının bir arada olduğu, ZnO' in MMT tabakaları arasında kısmen silikat tabakalarının köşelerinde yerleştiği görülmekte ve buradan immobilizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

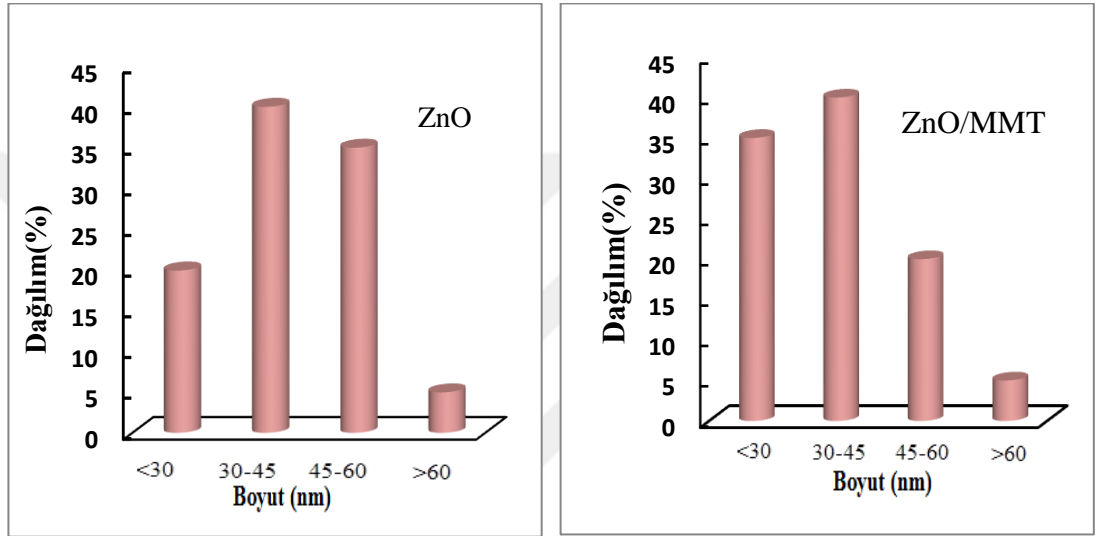
ZnO/MMT ve saf MMT için elde edilen HR-TEM görüntüleri Şekil 4.4.(a) ve (b)'de yer almaktadır. Gözenekli MMT yüzeyi üzerinde nm boyutunda ZnO tabakamsı yapılar belirgindir. HR-TEM görüntüleri ZnO/MMT nanopartiküllerinin nano ölçekte olduğunu göstermektedir (≤ 100 nm). ZnO katılmasından sonra elde edilen ZnO/MMT' nin HR-TEM görüntüsü SEM'i doğrulayacak şekilde, MMT yapısının kısmen tabakalar halinde dağıldığını, hegzagonal ZnO yapılarının kil tabakaları arasına yerleştiğini ve ZnO/MMT immobilizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlara göre, kullanılan metodun güvenilir olduğu ve önceden tahmin edilebilir sonuçla ZnO/MMT nanokompozitinin hazırlanması için uygun metod olduğu açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4. MMT (a) ve ZnO/MMT (b) nanokompozitinin HR-TEM görüntüsü

4.1.5. Partikül boyut dağılımı

ZnO/MMT nanokompozitinde ZnO partiküllerinin boyut dağılımı manuel mikro yapı mesafe ölçüm yazılımı (Nahamin Pardazan Asia Co., İRAN) kullanılarak belirlendi ve sonuçlar Şekil 4.5’de verildi.



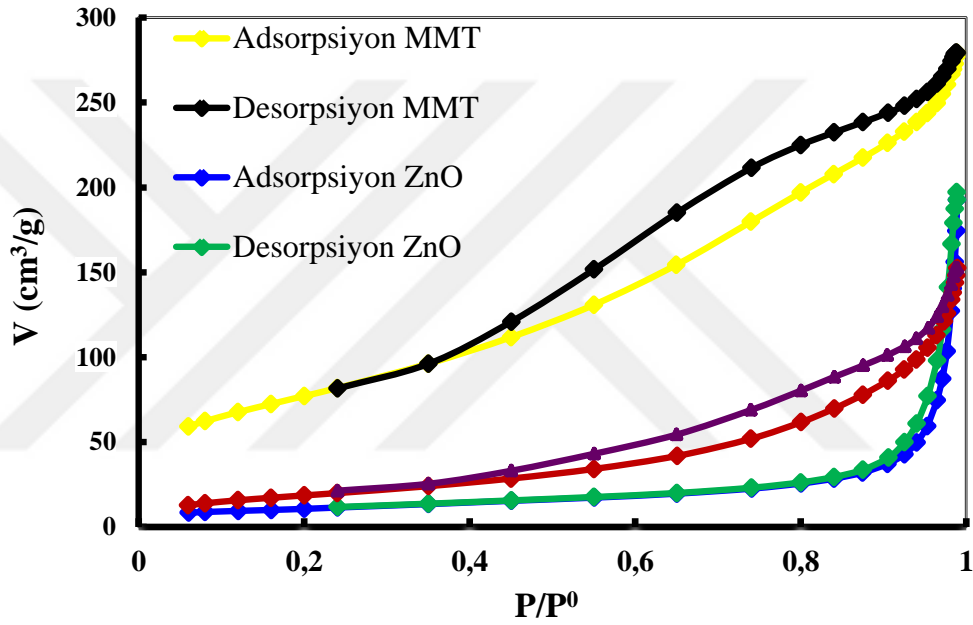
Şekil 4.5. Saf ZnO ve ZnO/MMT örneklerine ait partikül boyut dağılımı gösterimi

Şekilden ZnO nanopartiküllerinin büyük kısmının %42 frekansla 30-45 nm aralığında olduğu görülmektedir. ZnO nanopartiküllerinin MMT yüzeyine veya MMT tabakaları arasına yerleşmesi sonucunda partiküllerinin agregasyon eğilimlerinin azaldığı ve sentezlenen partiküllerin daha uniform yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.6. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Sentezlenen ZnO ve ZnO/MMT ile MMT'nin 77 K' deki N₂'nin adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Şekil 4.6' da görülebileceği gibi MMT uniform gözenek-boyut dağılımlı, mezoporoz yapıda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında güçlü bir etkileşimin olduğu, histerezis sergileyen Tip II izotermi ile uyum sağlamaktadır. MMT' nin histerezis lopu H4 tipi olup MMT'nin dar yarıklar halinde gözeneklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Rosen 1978).

Şekilden ham ZnO hem de ZnO/MMT'nin, IUPAC sınıflandırmasına göre, kapiler yoğunlaşmayla ilişkili olan ve mezoporoz yapıdaki materyaller için gözlenen Tip IV izotermi sergilediği anlaşılmaktadır (Tahir and Amin 2013). Yine ZnO ve ZnO/MMT'nin ince tabakalı, düzensiz yarık ve kama şekilli gözenek yapısına sahip olduğunu gösteren H3 tipinde histerezis lopuna sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.6) (Tanhaei *et al.* 2013).

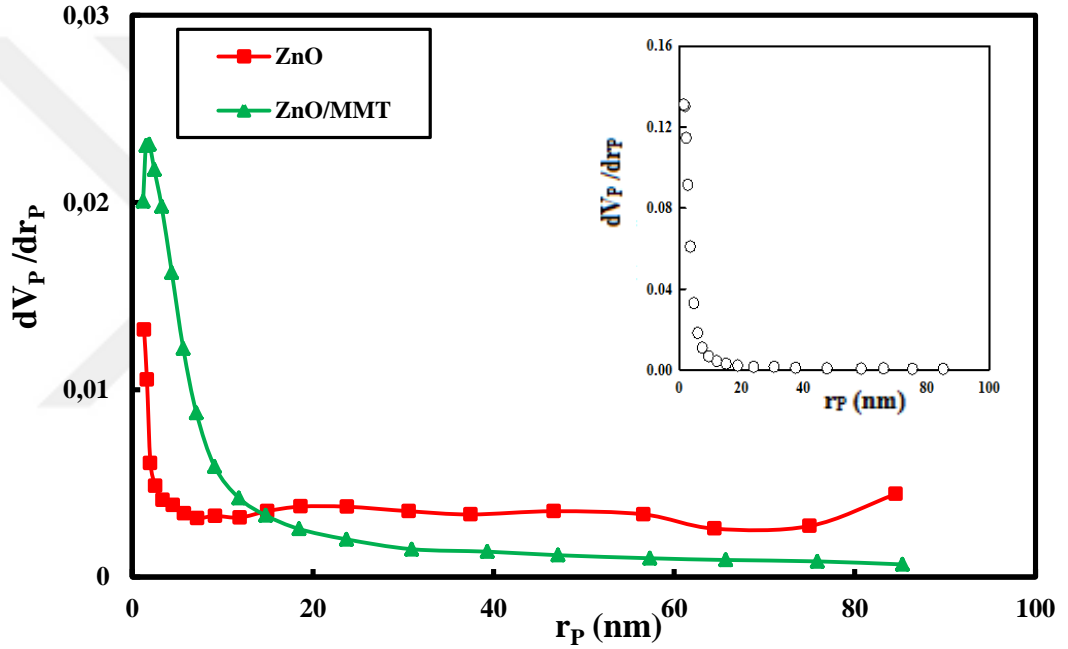


Şekil 4.6. MMT, ZnO ve ZnO/MMT'nin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

P/P_0 'ın büküm noktasının yeri ve histerezis lopunun derinliği, mezopor aralığın boyutu ve mezopor boyut dağılımının düzenliliği ile ilişkilidir (Li *et al.* 2013). MMT'de kapiler yoğunlaşma $P/P_0 = 0.40$ değerinde başlarken bu değer ZnO ve ZnO/MMT için 0.25'dir (Li *et al.* 2013). MMT'ye kıyasla kapiler yoğunlaşmanın başladığı büküm noktasının daha düşük P/P_0 değerlerine kayması, ZnO'in MMT'nin ara tabakalarına yerleştiğini desteklemektedir (Li *et al.* 2013, Koçi *et al.* 2014).

4.1.7. Numunelerin BJH gözenek boyutu dağılımı

Örneklerin gözenek boyut dağılımları, BJH yöntemine göre izoterm eğrilerinin adsorpsiyon kolundan yararlanarak belirlendi. MMT, ZnO ve ZnO/MMT örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon izoterm modelleriyle analiz edildi. Por-boyut dağılımları Şekil 4.7’de ve porozite özellikleri Çizelge 4.2’de verildi.



Şekil 4.7. Numunelerin BJH gözenek boyutu dağılımı

MMT, ZnO ve ZnO/MMT örneklerinin ortalama por yarıçapları sırasıyla 3.1747, 14.9646, 5.4505 nm, BET yüzey alanları 279.27, 38.2155, 70.5413 $m^2 g^{-1}$ ve karşılık gelen BJH adsorpsiyon por hacimleri ise 0.456, 0.299 ve 0.239 $cm^3 g^{-1}$ olarak hesaplandı. MMT ‘ye göre ZnO ve ZnO /MMT’nin yüzey alanı ve por hacimlerinde gözlenen dikkate değer azalma ZnO nanopartiküllerinin MMT’nin ara tabakalarına yerleşmesi sonucu mikrogözeneklerin yıkılmasının bir sonucu olduğu söylenebilir. BET yüzey alanı bakımından ZnO/MMT ‘in ZnO nanopartiküllerine göre daha yüksek olması ZnO nanopartiküllerinin MMT yüzeyine immobilizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Zhang *et al.* 2008). Diğer yandan, MMT’nin

ortalama por boyutu 5.97 nm iken ZnO ilavesinden sonra 12.098 nm'ye artmıştır. Bu da yine MMT'nin mikogözenek yapısının immobilizasyon sonucu yıkıldığı düşüncesini desteklemektedir. Ayrıca gözenek boyutundaki bu artma sonucu oluşan büyük hacimli mezoporoz yapının, daha yüksek kütle transfer hızına yol açacağı, dolayısıyla katalizörün daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmasını sağladığı söylenebilir.

Çizelge 4.2. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örneklerinin yüzey alanı ve porozite karakteristikleri

Parametre	Birimi	MMT	ZnO	ZnO/MMT
BET yüzey alanı	m ² g ⁻¹	279.2788	38.2155	70.5413
Langmuir yüzey alanı	m ² g ⁻¹	385.9581	52.4722	100.3608
t-eğrisi mikro-gözenek alanı	m ² g ⁻¹	6.6703	1.9924	-
t-eğrisi dış yüzey alanı	m ² g ⁻¹	272.6085	36.2231	83.7156
t-eğrisi mikro-gözenek hacmi	cm ³ g ⁻¹	0.000335	0.000816	-
Gözeneklerin BJH adsorpsiyon toplam hacmi	cm ³ g ⁻¹	0.456691	0.299898	0.239057
Gözeneklerin BJH desorpsiyon toplam hacmi	cm ³ g ⁻¹	0.452112	0.306482	0.238931
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği	nm	5.97143	22.73510	12.09827
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği	nm	6.1304	28.99274	12.96014
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek yarıçapı	nm	3.1747	14.9646	5.4505
BJH desorpsiyon ortalama gözenek yarıçapı	nm	2.6296	14.7319	4.2020
Mikropor yüzey alanı	m ² /g	6.6703	1.9924	-
Mezopor yüzey alanı	m ² /g	285.55	32.45	84,98
Mikropor hacmi	cm ³ /g	0.000335	0.000816	0,0000
Total por hacmi	cm ³ /g	0.416-0.428	0.217-0.277	0,213-0,228

4.2. Fotokatalitik Ozonlama Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Sulfamethoksazol'un(SMX) Giderim Deneylelerinin Yapılması

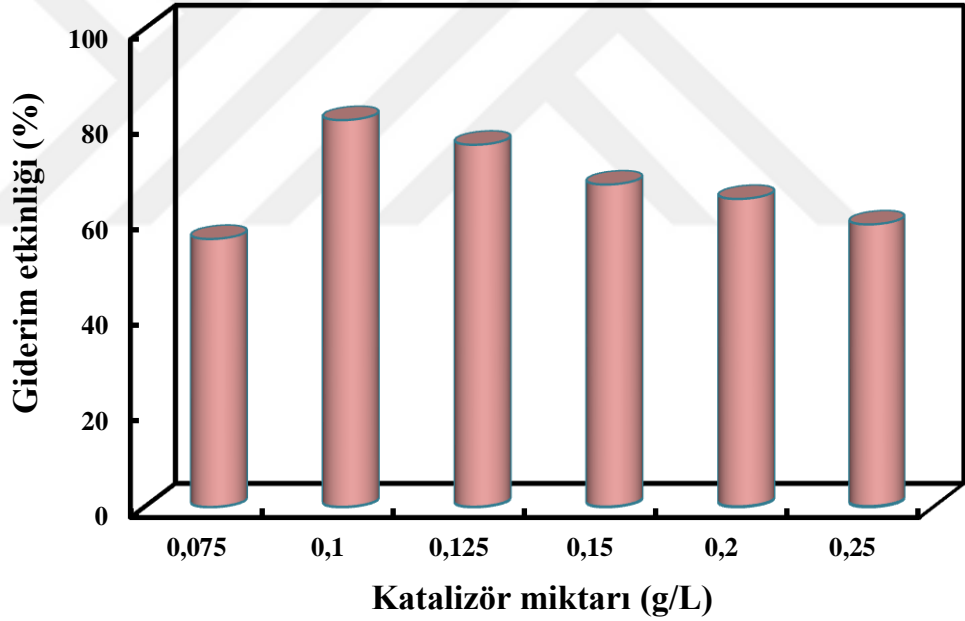
Bu tez çalışmasında, çevrede sık karşılaşılmaması nedeniyle seçilen sulfamethoksazol (SMX) 'ün sulu çözeltilerden bir ileri oksidasyon yöntemi olan fotokatalitik ozonlama yöntemiyle giderimi çalışılmış, heterojen fotokataliz ve ozonlama arasındaki sinerjik etkinin giderim etkinliği üzerine yaptığı pozitif etki ortaya koyulmuştur. ZnO/MMT 'in fotokatalizör olarak kullanıldığı ve UV-A lambasının radyasyon kaynağı olarak kullanıldığı bu çalışmada, ilk olarak fotokatalitik ozonlamayla SMX giderimi için optimum şartlar belirlenmiştir. Bunun için, başlangıç SMX konsantrasyonu, ozon gaz akış hızı, ZnO/MMT konsantrasyonu, çözelti pH'ı gibi parametrelerin proses üzerine etkileri incelenmiştir. SMX giderimi farklı proseslerle de gerçekleştirilerek fotokatalitik ozonlama prosesinin etkinliği ortaya koyulmuştur. Ortama inorganik ve organik inhibitörler eklenerek fotokatalitik ozonlamada SMX giderimi üzerine etkili olan mekanizma ve türler (radikal türü ve boşlukların etkisi) anlaşılmağa çalışılmıştır. Ayrıca, 10 dakikalık fotokatalitik ozonlama süresi sonunda alınan örneklerde GC-MS analizi yapılarak son ürün olan karbondioksit ve suya gitmeden önce oluşan ara ürünler belirlenmeğe çalışılmıştır.

4.2.1. ZnO/MMT konsantrasyonunun etkisi

Optimum katalizör miktarını belirlemek için doğal pH'da (pH=5), 2 L/s'lik ozon gazı giriş akış hızı, 20 mg/L'lik başlangıç SMX konsantrasyonunda ve 0,075g/L ile 0,25 g/L arasında değişen katalizör miktarıyla 30 dakikalık süre için bir seri fotokatalitik ozonlama deneyleleri yapıldı. Deneylelerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.8' de verildi.

Şekilden görüldüğü gibi, SMX giderim etkinliği katalizör miktarının 0.1 g/L'ye kadar artırılmasıyla artmış, daha sonra azalmıştır. Kirleticilerin bozunma etkinliği için katalizör miktarının etkisi üzerine katalizör yüzeyi, ışığın katalizör molekülleri tarafından absorpsiyonu gibi birçok faktörün rolü söz konusudur (Sakthivel *et al.* 2003; Daneshvar Akyol *et al.* 2004; Akyol *et al.* 2004). Katalizör miktarının 0.1 g/L'ye kadar

artırılmasıyla giderim etkinliğinde gözlenen artma, katalizör yüzeyindeki elverişli aktif merkezlerin sayısının artan katalizör miktarıyla artmasına atfedilebilir. Ancak katalizör miktarında daha sonraki artış, katalizör moleküllerinin agregasyon eğilimlerinin artması ve ışığın yayınlanma alanının azalmasına yol açan saçılma olaylarından dolayı faydalı değildir. Ayrıca, çözeltinin bulanıklılığının artması, çözelti içerisinde ışık geçişinin azalmasına yol açar (Sakthivel *et al.* 2003; Daneshvar Akyol *et al.* 2004; Akyol *et al.* 2004). Sonuç olarak, 0.1 g/L'lik katalizör miktarından sonra SMX giderim etkinliği azalır. Bütün bu sonuçlara dayanarak 0.1 g/L'lik ZnO/MMT miktarının optimum katalizör miktarı olduğu kanaatine ulaşıldı ve diğer parametreler incelenirken katalizör miktarı 0.1 g/L olarak alındı.



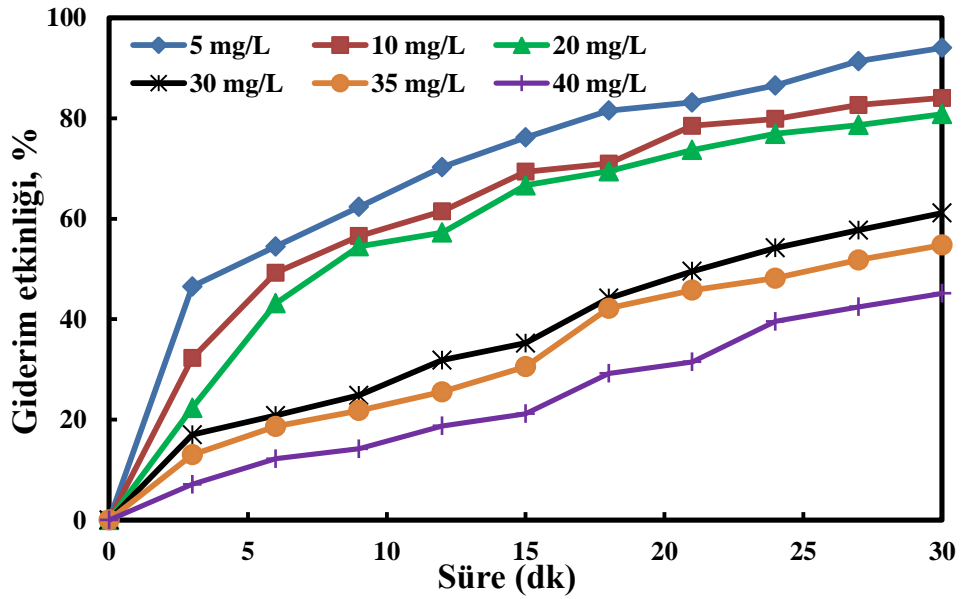
Şekil 4.8. Fotokatalitik ozonlamayla SMX giderimi üzerine ZnO/MMT miktarının etkisi.

*Deneysel koşullar: [SMX]₀: 20 mg/ L, pH= 5, süre:30 dk ve gaz akış hızı:2 L/s

4.2.2. SMX başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile SMX giderim etkinliği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi 5 mg/L'den 40 mg/L'e kadar değişen başlangıç SMX konsantrasyonlarında incelendi. Bu incelemede ZnO/MMT miktarı 0,1 g/L, ozon gazı

akış hızı 2 L/s olarak sabit tutuldu ve doğal pH'ta çalışıldı. Deneylelerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' da grafik halinde verildi. Grafikten de anlaşılacağı üzere % giderim etkinliği artan SMX konsantrasyonu ile azalmaktadır. Bu proseste reaktif oksijen türlerinin oluşumu SMX bozunmasında kritik öneme sahiptirler. Ozon gazı akış hızı ve katalizör miktarının sabit olması durumunda belirli bir süre için katalizör yüzeyi ve üretilen hidroksil miktarı da sabit kalır. Oysa artan SMX konsantrasyonu, bozunmanın tamamlanması için daha fazla reaktif oksijen türünü gerektirir. Başka bir deyişle, ortamda oluşan oksitleyici türlerin konsantrasyonu SMX konsantrasyonunun yüksek olması durumunda yeterli olmaz. Sonuç olarak artan SMX konsantrasyonu ile giderim etkinliği azalır (Sakthivel *et al.* 2003; Akyol *et al.* 2004; Fathinia *et al.* 2016). Diğer taraftan, fotokatalitik reaksiyonlarda ışık enerjisiyle elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasından dolayı katalizör partikülleri tarafından ışığın absorpsiyonu çok önemlidir. Lambert-Beer kanununa göre kirletici konsantrasyonu arttığında, çözeltiye fotonların giriş yolunun azalması, fotokatalizör partikülleri tarafından azalan foton adsorpsiyonunun bağlı olarak üretilen reaktif oksijen türlerinin azalmasına yol açar. Sonuç olarak artan SMX konsantrasyonu ile SMX bozunmasında dikkate değer ölçüde azalma meydana gelir (Sakthivel *et al.* 2003; Akyol *et al.* 2004; Fathinia *et al.* 2016).



Şekil 4.9. UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlama prosesi ile giderimi üzerine SMX başlangıç konsantrasyonunun etkisi

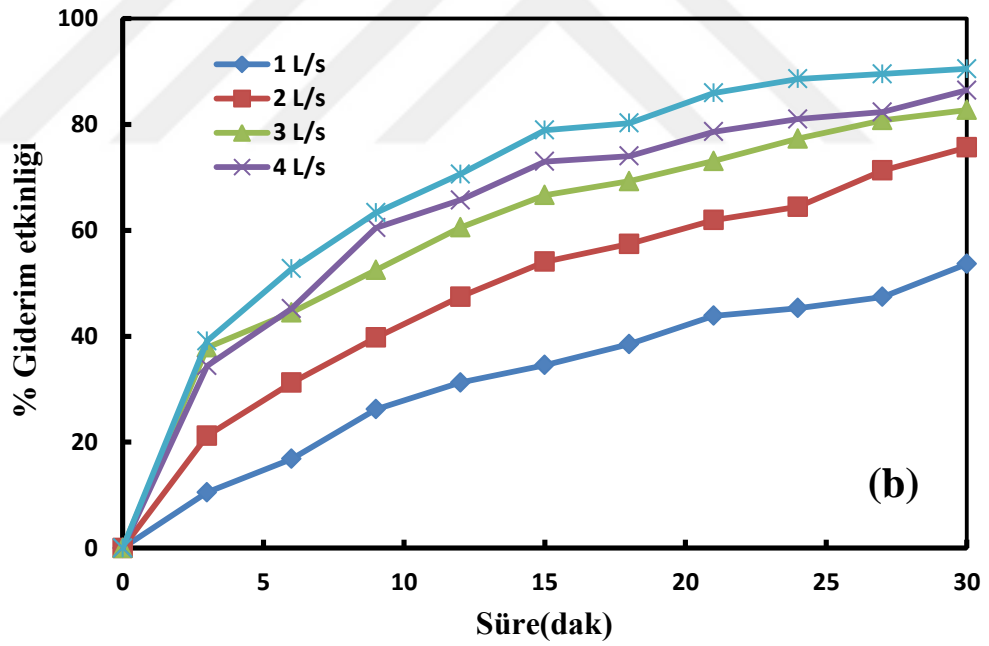
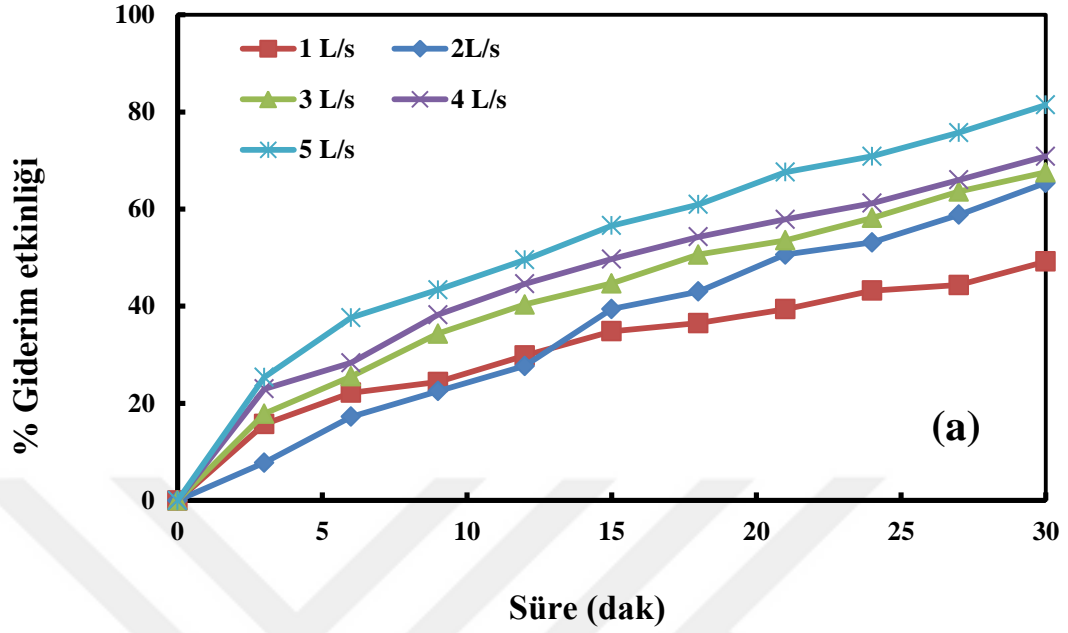
*Deneysel şartlar: $[ZnO/MMT]_0 = 0,1$ g /L, gaz akış hızı= 2 L /s ve pH= 5

4.2.3. Ozon gaz akış hızı

Fotokatalitik ozonlama prosesiyle SMX giderim etkinliği üzerine ozon miktarının etkisi 1 L/s' den 5 L/s'ye değişen gaz akış hızlarıyla katalizörlü ve katalizörsüz olarak fotokatalitik ozonlama deneyleri yapıldı. Deneylerde ZnO/MMT mktarı, çözeltinin başlangıç pH'ı ve SMX başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 0.1 g/l, 5.0 ve 20 mg/L olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.10(a) ve 4.10(b)' de grafik halinde verildi. Katalizörlü ve katalizörsüz yapılan deneylerle elde edilen hız sabitleri karşılık gelen regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.3'te sunuldu.

Şekillerden görüleceği gibi her iki ortamdaki gaz akış hızının artışı SMX' in hem giderim etkinliğinde hemde bozunma hızında artışa yol açmaktadır. Bu sonuç ozon gazının katalizör yüzeyine veya sıvı faza kütle transferinin önemini ortaya koymaktadır. Ozon gazının sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan ve ozonun düşük akış hızlarında bile çözeltinin ozonla doymuş hale gelmesinden dolayı bu artma eğilimi katalizörsüz yapılan deneylerde (O₃-SMX sistemi) yüksek ozon konsantrasyonlarında daha fazlaydı (Aguinacoa *et al.* 2012; Mehrjouei *et al.* 2014).

Çizelge 4.2'den görüleceği gibi elde edilen hız sabitleri birbirleriyle karşılaştırıldığında gaz akış hızıyla hız sabitlerindeki artmanın ozonlama prosesine kıyasla fotokatalitik ozonlama prosesinde daha yüksek olduğu görüldü. Bu sonuç iç difüzyon ve katı yüzeyine kütle transfer direncinin gaz-sıvı kütle transfer direncinden çok daha etkili olduğunu ima etmektedir. Diğer yandan bu sonuca bağlı olarak fotokatalitik ozonlama için hem ozonun hem de kirletici moleküllerin katalizör yüzeyine aynı anda absorplanıp arkasından absorplanmış fazda ya doğrudan ya da dolaylı olarak reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretildiği reaksiyonun takip ettiği mekanizma (Khataee *et al.* 2016), ve/veya katalizör yüzeyine absorplanmış SMX moleküllerinin yanı sıra suda çözünmüş ozonla sürekli oluşturulan radikallerin katalizör yüzeyine transfer olduğu mekanizma önerilebilir (Huang *et al.* 2005). Gaz akış hızı arttıkça SMX giderim etkinliğinin artışı ortamda oluşturulan reaktif oksijen türlerinin (ROS), özellikle hidroksil radikallerinin miktarındaki artışa atfedilebilir.



Şekil 4.10. Fotokatalitik ozonlama ve ozonlama prosesi esnasında ozon giriş hızının Sulfamethoxazol bozulması üzerindeki değişimin etkisi

*Deneysel koşullar $[ZnO/MMT]_0$: 0,1 g/L , $[SMX]_0$: 20 mg/L ve pH 5.

Şekil 4.10.(b)'den görüleceği gibi ozon gaz akış hızının 1 L/s' den 2 L/s' e artırılmasıyla SMX giderim etkinliği ve hızı dikkate değer ölçüde olup ozon

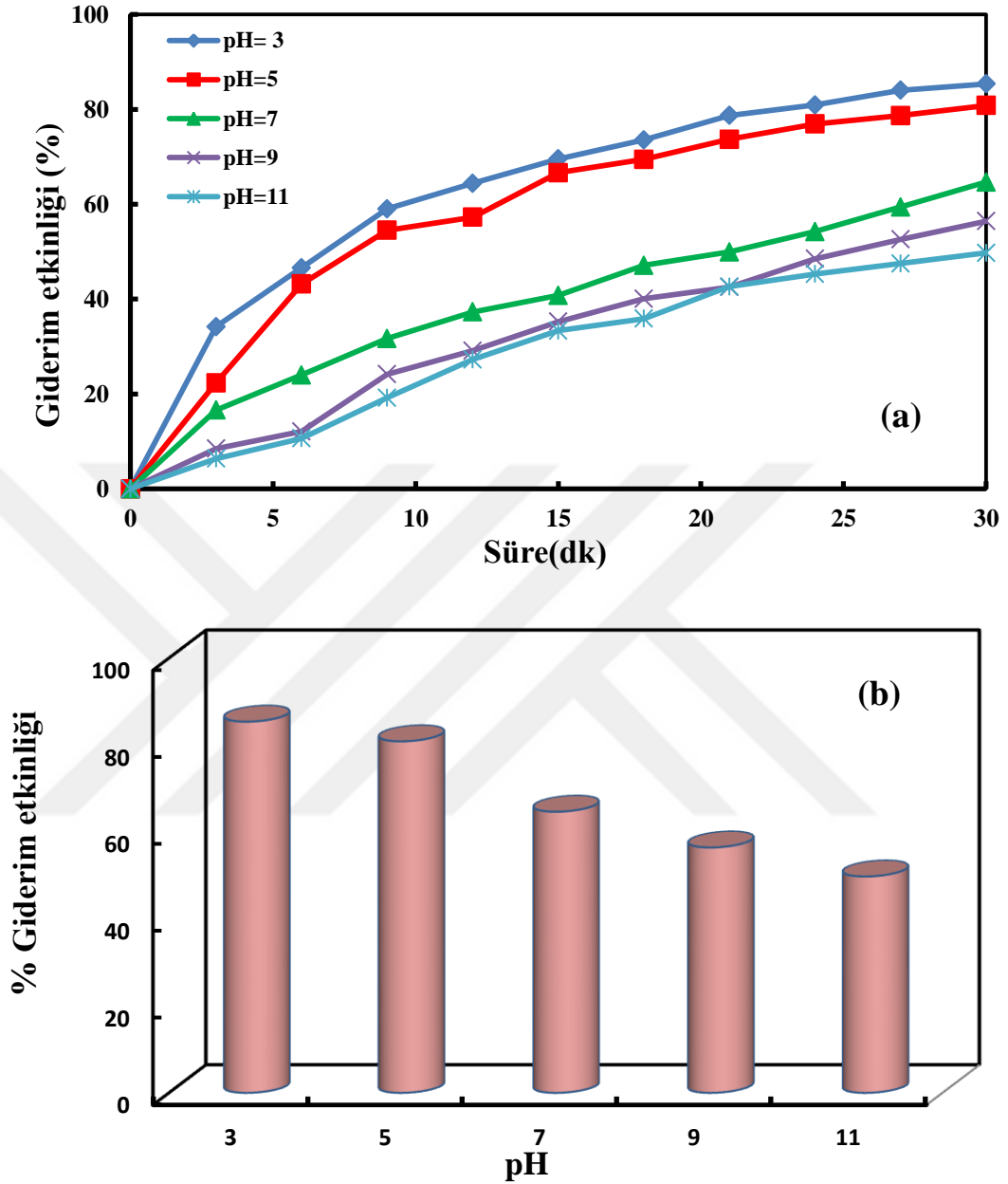
konsantrasyonunun daha sonraki artışı çok fazla etkiye sahip değildi. Bu nedenle 2 L/s' lik gaz akış hızı tüm deneylerde sabit tutuldu.

Çizelge 4.3. Fotokatalitik ozonlama ve ozonlama prosesleri esnasında çeşitli gaz akış hızı oranları için regrasyon katsayıları ile sulfamethoksazol bozunma oranları

Gaz akış hızı L/s	$K_{göz}$ (katalizörlü)(mg/Ldk)	R^2	$K_{göz}$ (katalizörsüz)(mg/Ldk)	R^2
1	0.026	0.9730	0.018	0.9901
2	0.056	0.9832	0.035	0.9896
3	0.058	0.9971	0.033	0.9958
4	0.062	0.9763	0.035	0.9943
5	0.094	0.9916	0.048	0.9871

4.2.4. pH etkisi

Fotokatalitik ozonlama proseslerinde çözeltinin pH'ı hem fotokatalizörün hemde kirleticinin yüzey yük dağılımını belirlediğinden bunun yanında fotokatalizör yüzeyindeki reaksiyon hızını etkilediği kadar oksitleyici türlerin üretimini etkilediğinden önemli bir parametredir (Xiao *et al.* 2005; Beltran *et al.* 2009). Bu nedenle, fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında SMX'in bozunması üzerine çözeltinin başlangıç pH'ı, 3-11 aralığında çalışıldı ve sonuçlar şekil 4.11 (a) ve 4.11(b)' de sergilendi. Şekilden görüldüğü gibi giderim etkinliği pH' ın 3 olduğu durumda en yüksek deere sahip olup daha sonra artan pH ile azalmaktadır. ZnO/MMT' nin sıfır yük noktası (pH_{zpc}) 8,4 olup bu değer altında ZnO/MMT yüzeyi pozitif yüklü iken bu değer üzerinde yüzey negatif yüklüdür (Khataee *et al.* 2016). Diğer yandan SMX iki pKa değerine sahiptir ($pKa_1=1,8$ ve $pKa_2=5,6$). Yani SMX pH 1,8' in altında pozitif yüklü (SMX^+), pH 5,6' nın üzerinde negatif yüklü (SMX^-) olup pH 1,8 ile 5,6 arasında nötral formdadır ($SMX^+)(SMX^-)$ (Ahmed *et al.* 2014).



Şekil 4.11. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında Sulfamethoxazol'ün başlangıç pH'ının etkisi (a) farklı zamanlarda , (b) 30 dakikalık bozulma

*Deneysel koşullar: $[SMX]_0 = 20$ mg/L, $[ZnO/MMT] = 0,1$ g /L, ozon gazı akış hızı= 2 L/s ve pH= 5.

Fotokatalitik ozonlama proseslerinde adsorpsiyonun kritik önem sahip olduğu bilinmektedir. pH =3'deki yüksek giderim etkinliği doğal SMX moleküllerinin ZnO/MMT yüzeyine hidrojen bağlarıyla güçlü adsorpsiyonuna dayandırılabilir. pH=3'deki %85,36 olarak gözlenen SMX giderimi pH'ın 3 den 5'e çıkarılmasıyla %80,84' e azaldı. Bu pH değerlerinde hem katalizörün hemde SMX moleküllerinin

yüzey yüklerinin değişmemesine rağmen SMX giderim etkinliğinde gözlenen azalma süspansiyon çözeltide artan pH ile ZnO/MMT nanopartiküllerinin yüzey alanının azalmasına yol açan agregasyon eğiliminde artmadan kaynaklandığı söylenebilir (Gharbani and Mehrizad 2014). Yüzde SMX giderimi çözelti pH'ının artışıyla azaldı. Bu sonuç alkali şartlarda negatif yüklü olan katalizör yüzeyi ve SMX molekülleri arasındaki itme etkisinden dolayı zayıf adsorpsiyonla ilişkilendirilebilir.

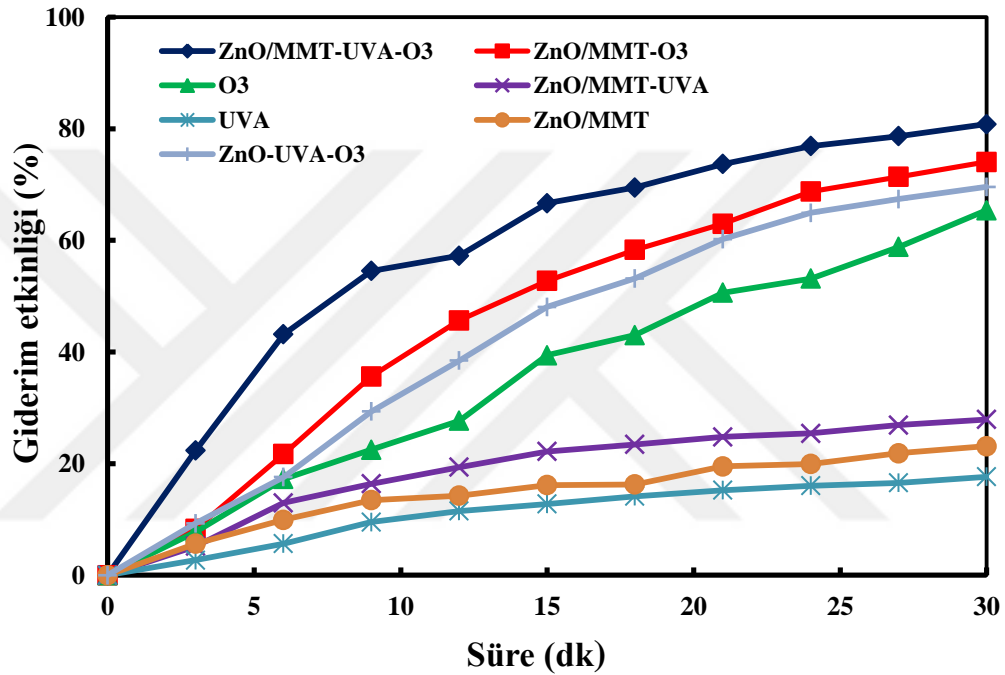
4.2.5. Farklı oksidasyon proseslerinin sulfamethoxazol giderimi üzerindeki etkisi

SMX' in giderim etkinliğini farklı proselerle değerlendirerek için bazı ön deneyler yapıldı ve adsorpsiyon (ZnO/MMT), ozonlama (O₃), fotoliz (UVA), katalitik ozonlama (ZnO/MMT-O₃) fotokataliz (ZnO/MMT-UVA), ve fotokatalitik ozonlama, fotokataliz (ZnO/MMT-UVA-O₃, ZnO-UVA-O₃) gibi proselerle elde edilen SMX giderim etkinliği karşılaştırıldı. Deneylerde katalizör miktarı, gaz akış hızı, pH ve SMX başlangıç konsantrasyonu sırasıyla, 0,1 g/L, 2 L/s, 5 ve 20 mg/L olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.12' de grafik halinde sunuldu.

Şekil 4.13'den görüldüğü gibi UVA ışını altında (315-400 nm) doğrudan fotolizle elde edilen SMX giderim etkinliği %17,64 gibi çok düşük bir değere sahiptir. Bu sonuç SMX' in bozunmasında fotolizin önemli etkiye sahip olmadığını ortaya koymaktadır. Bu durum UV ışın kaynağı tarafından yayınlanan fotonların fotokatalizör tarafından absorplanmasıyla ve/veya UV ışın kaynağı tarafından yayınlanan fotonların enerjisinin SMX' deki bağları kırmak için yeterli olmamasıyla açıklanabilir (Ahmed *et al.* 2014; Huang *et al.* 2016; Fathiniaa *et al.* 2016). Benzer sonuçlar fenazopiridin, hidroklorür, sulfamethoksazol ve perflorooktanoik asidin fotolizle giderimini inceleyen daha önceki araştırmacılar tarafından da rapor edilmektedir (Ahmed *et al.* 2014; Huang *et al.* 2016; Fathiniaa *et al.* 2016).

Adsorpsiyonla SMX giderimi sadece %23,14 değerinde olup SMX giderimde ZnO/MMT yüzeyine adsorpsiyonun dikkate değer bir katkısı olmadığını göstermektedir. Şekil 4.12' de fotokataliz prosesiyle SMX giderim etkinliğinin 30 dk içerisinde %27,92

kadar olup, oldukça yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuca göre, muhtemelen oksijen varlığında fotokatalizör yüzeyinde oluşturulan hidroksil radikallerinin miktarında azalmaya yol açan e^-/h^+ çiftlerinin hızlı bir şekilde rekombinasyonundan dolayı organik kirleticinin tam olarak bozundurulması için çok daha fazla reaksiyon süresi gerektiği düşünülebilir (Fathinia *et al.* 2015, 2016).



Şekil 4.12. Sulfamethoxazol'un farklı oksidasyon prosesleri ile giderim etkinliği

*Deneyel şartlar: $[SMX]_0 = 20$ mg/L, $[Salt]_0 = 20$ mg/L, $[ZnO/MMT] = 0.1$ g /L, gaz akış hızı= 2 L /s, ve pH= 5.

Sadece ozonlamanın kullanıldığı proseste 30 dk sonraki SMX giderim etkinliği %65,39 olup bu değer fotokatalitik oksidasyondan önemli ölçüde yüksektir. Literatürde de belirtildiği gibi katalizörsüz ozonlamayla organik türlerin oksidasyonu sıvı fazda ya doğrudan ya da ozonun parçalanmasıyla meydana gelen hidroksil radikallerinin kirletici molekülleriyle vermiş olduğu reaksiyonla gerçekleşmektedir (Parrino *et al.* 2015; Fathinia *et al.* 2016).

Çözeltini pH' ı arttıkça özellikle alkali şartlarda dolaylı oksidasyonun doğrudan oksidasyona oranı artar. Buna göre, giderim etkinliği hidroksil radikallerinin daha

yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı doğrudan ozonla gerçekleşen reaksiyona kıyasla daha fazladır (Parrino *et al.* 2015).

Ozonun asidik ve nötral ortamda çözeltideki organik kirleticiler için doğrudan reaksiyonu çok hızlı gerçekleştiği için büyük bir öneme sahiptir. Bundan dolayı bu çalışmada uygulanan şartlar altında (pH=5) ozon SMX'in aromatik halkasına ve S=O çift ağına elektrofilik olarak saldırdığı söylenebilir (Augugliaro *et al.* 2006; Khataee *et al.* 2016).

Şekil 4.12'de görüleceği gibi ozonlama sistemine heterojen foto katalizör olarak ZnO/MMT ilave edildiğinde SMX giderimi sadece ozonlamanın kullanıldığı sisteme göre artarak 30 dakikada %74,05 değerine ulaşmaktadır. Bu durum ZnO/MMT yüzeyinde heterojen katalitik ozonlama uygulamasından dolayı olabilir (Fathinia *et al.* 2016).

Ozonlama sistemine fotokatalizör ilave edildiğinde düşük pH değerinde etkili hidroksil radikalleri meydana gelir, bu da yalnız ozonlamaya kıyasla SMX giderim etkinliğinde artışa yol açar (Xiao *et al.* 2015; Fathinia *et al.* 2016; Khataee *et al.* 2016).

Fotokataliz ve ozonlamanın bir araya getirildiği durumda 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda SMX giderim etkinliği ZnO için %69,6 ZnO/MMT için ise %80,84 olarak gerçekleşti. Bu sonuç heterojen fotokataliz ve ozonlama arasındaki sinerjik etkinin varlığına işaret etmektedir.

Fotokatalitik sisteme ozonun eklenmesiyle fotokatalizin kuantum etkinliği artar. Bu da bol miktarda üretilmiş boşlukların fotoüretilmiş elektronlarla yeniden bir araya gelmesinden ziyade SMX molekülleriyle reaksiyona katılmasıyla sonuçlanır (Huang *et al.* 2016).

Fotokatalitik ozonlama prosesinde hem kirleticinin hemde ozonun fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonu yüzey degradasyon prosesinin ilk adımı olarak kabul edilir. Daha sonra

adsorplanmış moleküller birbirleriyle veya fotoüretmiş elektronlarla adsorplanmış fazda reaksiyona girebilirler (Mehrjouei *et al.* 2015; Khataee *et al.* 2016).

Öte yandan katalizör yüzeyinde adsorplanmış kirletici moleküllerin çözünmüş moleküler ozonla reaksiyona girmesi ikinci bir mekanizma olarak önerilebilir (Khataee *et al.* 2016).

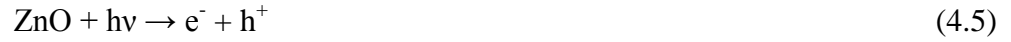
Ozonun absorpsiyon katsayısı yüksek olup 320 nm' nin altındaki dalga boyuna sahip UV ışınlarını absorplar. Bu şekilde bozunma etkinliğinin artmasına yol açan ilave hidroksil radikalleri ve diğer oksidantların oluşmasına yol açar (denklem 4.1-4.4) (Khataee *et al.* 2016; Augugliaro *et al.* 2006).



Hidroksil radikallerinin üretim esnasındaki muhtemel reaksiyonların tümü aşağıdaki gibi özetlenebilir (Ahmed *et al.* 2014; Fathinia *et al.* 2016; Huang *et al.* 2016; Parrino *et al.* 2015; Khataee, et al,2016; Augugliaro *et al.* 2006; Xiao *et al.* 2015; Augugliaro *et al.* 2006;Beltra'n *et al.* 2009).

Bunlardan biri reaksiyon 4.5'de gösterildiği gibi UV ışınları altında ZnO nanopartiküllerinin yüksek enerjili fotonları absorplamasıyla değerlik bandında oksidant pozitif boşlukların oluşumu ve elektronların iletkenlik bandına göç etmesidir (Augugliaro *et al.* 2006; Augugliaro *et al.* 2006; Beltra'n *et al.* 2009; Ahmed *et al.*

2014; Xiao *et al.* 2015; Fathinia *et al.* 2016; Huang *et al.* 2016; Parrino *et al.* 2015; Khataee *et al.* 2016).



Hidroksil radikallerinin oluşumu absorpsiyon tabakasında UV ışını altında ZnO' den ozon molekülüne direk elektron transferiyle ozonit radikalinin oluşmasıyla da mümkündür (denklem 4.5-4.8) (Parrino *et al.* 2015; Huang, *et al.* 2016; Fathinia *et al.* 2015, 2016).



Pozitif boşluk ve negatif elektron çiftlerinin yeniden bir araya gelmesi iletkenlik bandındaki elektronların çözünmüş ozon tarafından tutulması sonucunda engelenir. (denklem 4.6) Bunun sonucunda üretilen radikallerin sayısındaki artış bozunma etkinliğinde hızlanmaya yol açar (Xiao *et al.* 2015).

Süper oksit anyon radikali ZnO' den oksijen molekülüne elektron transferiyle de oluşur. Bu daha sonra ozonla reaksiyona girerek ozonit radikalinin oluştuğu bir basamak üzerinden geçerek hidroksil radikallerini oluşturur (denklem 4.5 ve denklem 4.9-4.11) (Xiao *et al.* 2015).





Dah sonra ozonit radikali ($O_3^{\cdot-}$), H^+ ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek HO_3^{\cdot} oluşturur (denkle 4.12) Bu da daha sonra denklem 4.12' de gösterildiği gibi moleküler oksijen ve hidroksil radikallerini oluşturur (Parrino *et al.* 2015).



Fotoüretilmiş pozitif boşluklarda adsorplanmış su molekülleriyle reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur (denklem 4.14-4.16) (Xiao *et al.* 2015).



UV ışını altında ve ozon varlığında ara ürün olarak oluşan hidrojen peroksit daha sonra aşağıdaki reaksiyonlar aracılığıyla hidroksil radikallerini oluşturur (denklem 4.17-4.23) (Khataee *et al.* 2016; Xiao *et al.* 2016; Mecha *et al.* 2016; Parrino *et al.* 2015; Augugliaro *et al.* 2006).



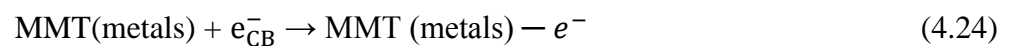


Denklem 4.20'ye göre pH=5'de HO_2 ayrışmasında oluşan süper oksit anyonu (O_2^-), ($P_{ka}=4.8$) SMX degradasyonuna katılarak fotokatalitik ozonlama prosesinin daha fazla sinerjik etkiye sahip olmasına yol açar (Fathinia *et al.* 2015).

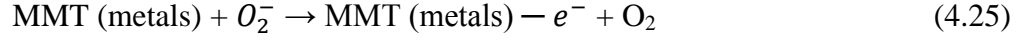
Fotokatalitik ozonlamayla SMX giderim etkinliği ZnO'in katalizör olarak kullandığı durumda %69,6 oranında gerçekleştirilen ZnO/MMT kullanıldığı durumda artarak %80.84 değerine ulaştı. MMT yüzeyine ZnO nanopartiküllerinin immobilize edilmesiyle giderim etkinliğinde görülen bu iyileşme ZnO'in iletkenlik bandındaki elektronların metaller tarafından tutulmasına ve ZnO/MMT' nin fotokatalitik aktivitesinin artmasında anahtar rol oynayan elektron boşluk çiftlerinin etkin bir şekilde ayrılmasıyla açıklanabilir (Tahir ve Amin 2013; Habibi *et al.* 2015).

UV ışını altında fotokatalizör yüzeyinde elektron ve boşluklar oluşur. (denklem 4.5) ZnO üzerinde fotoüretilmiş elektronlar MMT' nin ara tabakalarında ki katyonların muhtemel boş d orbitalleri tarafından alınır ve/veya yüklerindirgenme ve yükseltgenme proseslerinde doğrudan rol alabilir (Tahir ve Amin 2013; Habibi *et al.* 2015).

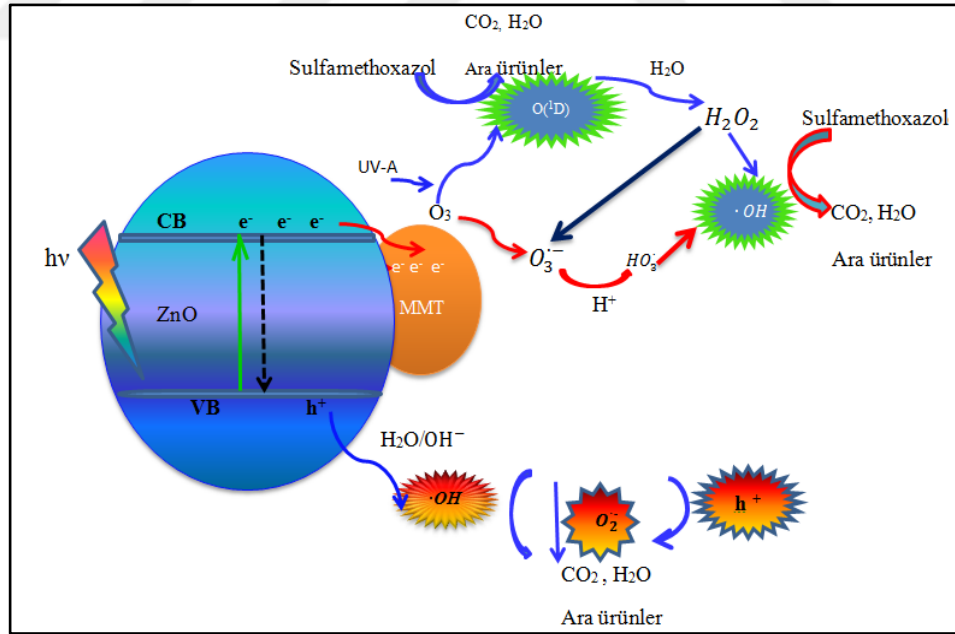
Böylece fotoüretilmiş elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelmesi inhibe edilir. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir:



Üstelik electron boşluk çiftlerinin yenden bir araya gelmesi MMT ve super oksit türleri arasında ki reaksiyonla da engellenir (Fathinia *et al.* 2016). (denklem 4.25-4.27)



Öte yandan ZnO' in MMT ara tabaka galerilerinde immobilize edilmesi sonucunda elde edilen ZnO/MMT katalizörünün yüzey alanı daha fazladır. Bu durumda katalizör yüzeyinde daha fazla oluşan reaksiyon aktif merkezleri ışığın daha etkili şekilde tutulmasına, daha fazla adsorpsiyona ve SMX gideriminde iyileşmeye yol açar (Tahir ve Amin 2013).



Şekil 4.13. ZnO/MMT fotokatalizörü eşliğinde fotokatalitik ozonlama prosesi ile SMX bozunmasının şematik gösterimi

Bütün bunlara dayanarak SMX gideriminin aşağıdaki Şekil 4.13' de gösterildiği gibi toplam olarak hidroksil radikalleriyle, foto uyarılmış boşluklarla ve süper oksit iyon radikalleriyle oksidasyonla ve doğrudan ozonlamayla gerçekleştiği söylenebilir.

Bu çalışmada kullanmış olduğumuz fotokataliz ve ozonlama prosesleri arasındaki sinerjik etkiyi doğrulamak için hem fotokatalitik ozonlamanın hem de ozonlama ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin pseudo-first- order hız sabitleri kullanılarak aşağıdaki denkleme göre sinerji faktörü hesaplandı (Fathinia *et al.* 2015).

$$\text{Sinerji faktörü} = \frac{k_{göz} \text{ fotokatalitik ozonlama}}{k_{göz} \text{ ozonlama} + k_{göz} \text{ fotokatalitik ozonlama}} \quad (4.28)$$

Fotokatalitik ozonlama, ozonlama ve fotokatalitik prosesler için pseudo-first- order hız sabitleri ($k_{göz}$) denklem 4.29' dan faydalanılarak sırasıyla 0.0529, 0,0352 ve 0,0091 dk^{-1} olarak hesaplandı.

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{göz} t \quad (4.29)$$

1.19 olarak hesaplanan sinerji faktörü 1' den büyük olup intege proste katkı yapmaktan ziyade bu çalışmada çalışılan şartlar altında kombine prosesler arasındaki sinerjik etkiyi doğrulamaktadır.(0.1 g /L katalizör miktarı, 20 mg/L başlangıç SMX konsantrasyonu, 2 L/s ozon gaz akış hızı ve pH:5)

Sonuç olarak ZnO/MMT fotokatalizörünü kullanarak fotokataliz ve ozonlama arasındaki sinerjik etki SMX giderimi önemli ölçüde artırdı. Bütün bu sonuçlara dayanarak ZnO/MMT katalizörü UVA ışınıyla fotokatalitik ozonlama prosesiyle ilaç içeren atıksuların arıtımında kullanıldığında ümit vaad eden muhteşem bir yol olduğu söylenebilir. Bunun dışında ZnO katalizörü düşük fiyatlı, etkin bir katalizör olup bu sistem atıksularda benzer kirleticilerin uzaklaştırılması için zehirli olmayan teknoloji olarak kullanılabilir.

4.2.6. İnorganik ve organik inhibitörlerinin fotokatalitik ozonlama ile sulfamethoksazol giderimi üzerine etkisi

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile SMX giderimi ile ilgili temel reaktif oksijen türleri üzerine (ROS) inhibitörlerin etkisini içeren bozunma mekanizmasını araştırmak için, NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂CO₃ gibi çeşitli inorganik iyon ve organik olarak t-bütanol, Na₂EDTA ve kloroform inhibitörleri kullanılarak bir seri deneyler yapıldı (Şekil 4.14, 4.15). Bu deney serilerinde SMX başlangıç konsantrasyonu, fotokatalizör miktarı, tuz konsantrasyonu ve ozon akış hızı sırasıyla, 20 mg/L, 0,1 g/L, 20 mg/L ve 2 L/s olarak sabit tutuldu.

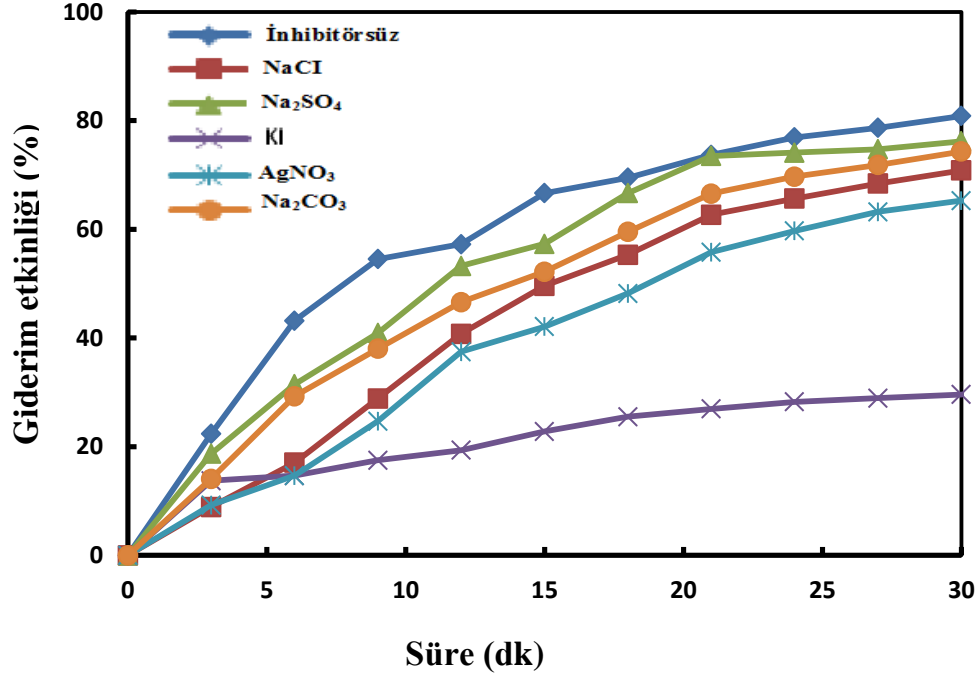
Bu maddeler katalizör yüzeyindeki aktif merkezler için adsorpsiyon yarışması, radikal türleri ve boşluklarla reaksiyon gibi farklı etkilere sahiptirler (Mahmoodi *et al.* 2013).

Şekillerden görüldüğü gibi bu inhibitörlerin ortamdaki varlıkları fotokatalitik ozonlamayla SMX giderim etkinliğini azaltmaktadırlar. İnorganik inhibitörler arasında NaI' ün en güçlü inhibitör etkisine sahip olduğu ve bunu sırasıyla NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃ ve Na₂SO₄ takip ettiği şekil 4.14' den görülmektedir.

SO₄²⁻ iyonunun inhibitör etkisi bu iyonun pozitif yüklü katalizör yüzeyinde van der Waals güçleri, hidrojen bağları ve/veya ligand değişim mekanizasıyla birikmesi sonucu katalizörün aktivitesini azaltmasıyla açıklanabilir (Yap *et al.* 2011).

Diğer yandan SO₄²⁻ iyonları ZnO/MMT' nin fotoüretilmiş boşlukları üzerine inhibisyon etkisi yaparak ve hidroksil radikalleriyle de reaksiyona girerek daha az reaktif SO₄^{-•} radikallerini oluşturarak giderim etkinliğinin azalmasına yol açar (denklem 4.30,4.31) (Zhang *et al.* 2004).





Şekil 4.14. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında sulfamethoksazol'un bozulması üzerine farklı inorganik inhibitörlerin etkisi

*Deneysel şartlar: [SMX]₀ = 20 mg/L, [Tuz]₀ = 20 mg/L, [ZnO/MMT] = 0.1 g /L, ozon gazı akış hızı = 2 L /s, ve pH = 5

Karbonat iyonlarının (CO_3^{2-}) ilavesiyle SMX giderim etkinliğinin %80.84' ten %74.31' e düşmesi bu iyonların inhibitör etkisini doğrular. Hidroksil radikalleri ve karbonat iyonları arasındaki reaksiyon sonucunda daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip karbonat radikalleri ($CO_3^{\cdot-}$) oluşur. Bu da giderim etkinliğinin azalmasına yol açar. Sodyum karbonatın inhibitör etkisi aşağıdaki muhtemel reaksiyonla verilebilir (Garoma *et al.* 2010).



Şekil 4.14' den görüldüğü gibi, ortama klorür iyonları ilave edildiğinde, bu iyonlar hem hidroksil radikalleri üzerine hem de fotokatalizör yüzeyinde fotoüretilmiş boşluklar

üzerine aşağıdaki muhtemel reaksiyonlar vasıtasıyla inhibisyon etkisi yaparak SMX giderim etkinliğini %80,84'den %70,85'e düşmektedir (Fathinia *et al.* 2015; Yap *et al.* 2011; Mehrjouei *et al.* 2014).



Hem hidroksil radikalleri hem de boşluklar üzerine inhibisyon etkisi yapan nitrat iyonları (NO_3^-) (Yap *et al.* 2011) ortama ilave edildiğinde SMX giderim etkinliğinin %80,84' den %65,27'ye düştüğü Şekil 4.14'den görülmektedir. Nitrat iyonlarının (NO_3^-) inhibisyon etkisi aşağıdaki reaksiyonlarla verilebilir.



Üstelik nitrat iyonlarının (NO_3^-) katalizör yüzeyine adsorpsiyon eğilimlerinin yüksek olmasından dolayı SMX moleküllerinin ZnO/MMT yüzeyine adsorpsiyonu azalır. Sonuç olarak nitrat iyonları (NO_3^-) ZnO/MMT' nin UV ışınları için kullanım etkinliğinde azalmaya yol açtığı gibi SMX moleküllerinin ZnO/MMT üzerindeki aktif merkezlerle temasını da azaltır (Zhang *et al.* 2004).

Fotokatalitik ozonlama prosesi esansında SMX bozunması üzerine fotoüretilmiş boşluk ve hidroksil radikallerinin katkısını değerlendirmek için reaksiyon ortamına KI ilave

edildiğinde SMX giderim etkinliğinin %80,84'ten %29,59'a düştüğü görüldü. Değerlik bandı boşlukları ve hidroksil radikallerinin iyodür anyonları tarafından kolayca tutulduğu bilinmektedir (Zhang *et al.* 2008; Pang *et al.* 2011; Soltani *et al.* 2016; Doorslaer *et al.* 2012).

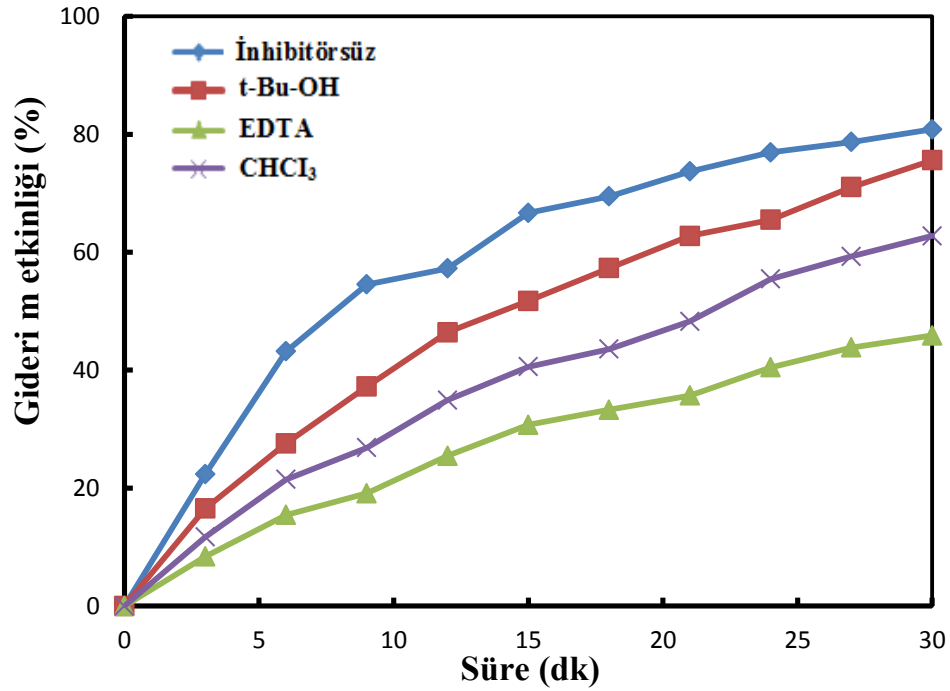
İyodür anyonunun ilavesiyle diğer inhibitörlere kıyasla SMX giderim etkinliğinde gözlenen dikkate değer azalma fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozunma olayı için hidroksil radikalleri ve fotoüretilmiş boşlukların üstün rolü ve iyodür anyonlarının güçlü inhibitör yeteneğine atfedilebilir.

İnorganik inhibitörlerin yanı sıra, fotokatalitik ozonlama prosesiyle SMX giderimi üzerine ortamda $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, kloroform ve tersiyer butanol gibi bazı organik inhibitörlerin varlığının etkisi incelendi. Bu inhibitörlerin SMX ile oranı 1:1 mol oranı olarak sabit tutuldu. Şekilden görüldüğü gibi tersiyer butanol, kloroform, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ilave edilmesiyle SMX giderim etkinliği %80,84'ten sırasıyla %75,59, %62,74 ve %45,87'ye düştü (Şekil 4.16).

Fotokatalitik ozonlama prosesiyle SMX gideriminin bir hidroksil radikal inhibitörü olan t-BuOH ilavesiyle azalması fotokatalitik ozonlama proseslerinde hidroksil radikallerinin baskın rolünü ortaya koymaktadır (Mohmoodi 2013; Fathinia *et al.* 2015; Huang *et al.* 2016; Qi and Chu 2016).

Ortamda kloroform bulunması halinde bu bileşik fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında oluşan 4.26 nolu reaksiyona göre oluşan süperoksit iyonlarıyla ($\text{O}_2^{\cdot-}$) reaksiyona girer ve bu da SMX giderim etkinliğinde azalmaya yol açar (Fathinia and Khataee 2015).

Kloroform ilavesiyle SMX giderim etkinliğinin %80,84'ten %62,74 değerine dikkate değer ölçüde azalması fotokatalitik ozonlama prosesiyle SMX gideriminde süperoksit radikallerinin ($\text{O}_2^{\cdot-}$) önemli katkısını ortaya koymaktadır.



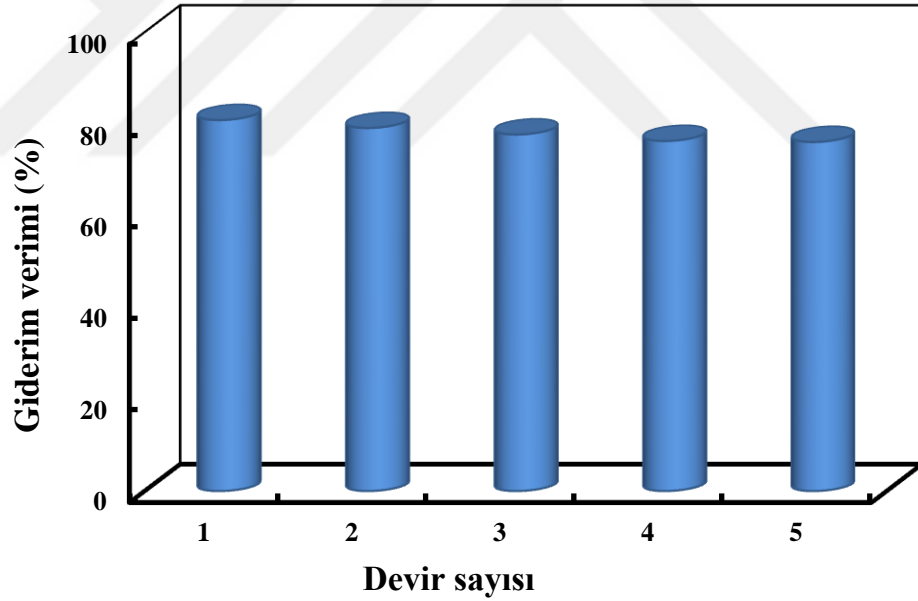
Şekil 4.15. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında sulfamethoksazol'un bozulması üzerine farklı organik inhibitörlerin etkisi

*DeneySEL şartlar: [SMX]₀= 20 mg/L, [Tuz]₀ = 20 mg/L, [ZnO/MMT]= 0.1 g /L, ozon gazı akış hızı= 2 L /s, ve pH= 5

Etilen diamin tetra asetik asitin (EDTA) pozitif holler üzerine inhibisyon etkisi yaptığı ve ozonla yavaş reaksiyona girdiği bilinmektedir (Fathinia *et al.* 2015). EDTA ilavesiyle giderim etkinliğinin %80.84' ten % 45.87'ye düşmesi fotokatalitik ozonlama prosesiyle SMX gideriminde fotoüretmiş boşlukların önemli rolünü ortaya koymaktadır. Diğer yandan EDTA'nın katalizör yüzeyine adsorplanma özelliği de vardır (Fathinia *et al.* 2015). Bu sonuçlara dayanarak EDTA'nın inhibitör etkisinin, hem katalizör yüzeyine adsorpsiyon için yarışarak sinerjik reaksiyonların meydana gelmesini engellemesinden hem de fotoüretmiş boşlukları tüketmesinden kaynaklandığı söylenebilir. SMX giderim etkinliği bu inhibitörlerin ilave edilmesiyle azalmasına rağmen tamamen durmaz. Bu durumda fotokatalitik ozonlamada SMX gideriminde doğrudan ozonlama reaksiyonlarının katkısının olduğu sonucuna ulaşılabilir (Sun *et al.* 2013; Fathinia and Khataee 2015).

4.2.7. ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik ozonlama ile tekrar kullanılabilirliği

Bu çalışmada katalizör olarak kullanılan ZnO/MMT'nin kimyasal uygunluğunu ve mekaniğini değerlendirmek için aynı şartlar altında fotokatalitik ozonlama deneyleri yapıldı. Deneysel çalışmaların her birinde ZnO//MMT nanokompoziti çözeltiden santrifüjle ayrıldı, su ile yıkandı ve bir sonraki örnekte kullanımı için kurutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16' da verildi. Sulfamethoksazol' un giderim etkinliğinin beş deney sonunda çok az değiştiği görüldü. Bu beş fotokatalitik ozonlama prosesi sonucunda giderim etkinliğinin % 80.84' ten % 76.06' ya düşmesi ZnO/MMT nanokompozitinin fotokatalitik ozonlama deneylerinde dayanıklılığını ortaya koymaktadır.

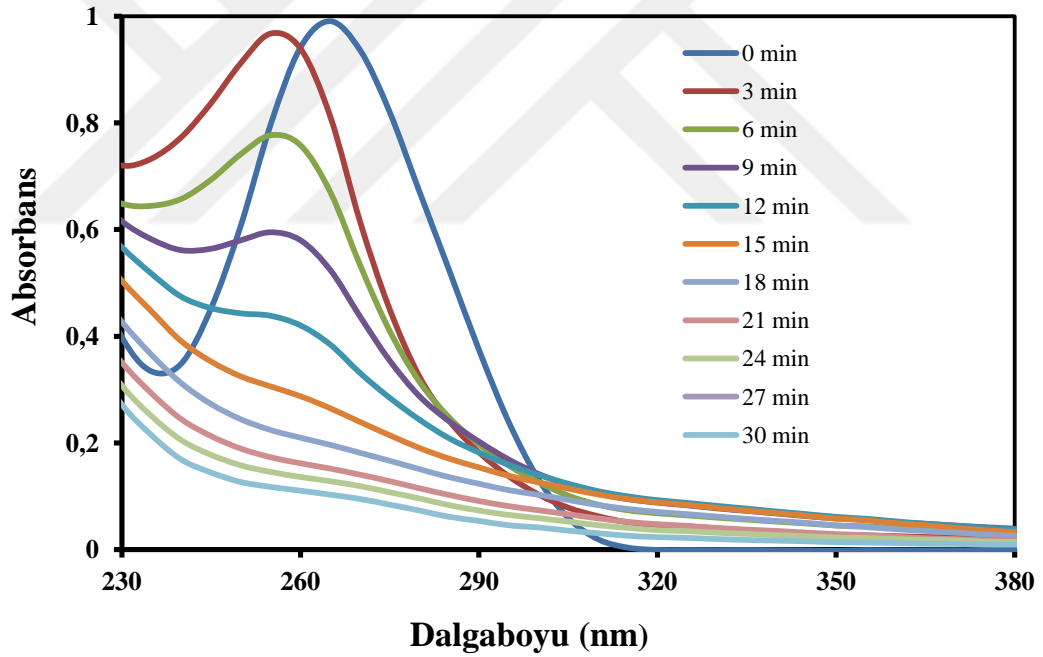


Şekil 4.16. 30 dakika reaksiyon zamanında beş ardışık ZnO / MMT nanokompozitlerin yeniden kullanılabilirliği

*Deneysel şartlar: $[SMX]_0 = 20$ mg/L, $[ZnO/MMT] = 0,1$ g /L, ozon gaz akış hızı= 2 L/s, ve pH= 5.

4.2.8. Sulfamethoksazol'un fotokatalitik ozonlamayla giderimi esnasında spektral değişimlerin incelenmesi

20 mg/L SMX, 0,1 g/L ZnO//MMT kullanılarak pH=2' de UV ışını altında ve 2L/s'lik ozon gaz akış hızıyla süreye bağlı olarak fotokatalitik ozonlama prosesiyle SMX giderimi çalışıldı ve SMX' in UV-Vis spektral değişimleri izlendi elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de verildi. Şekilden görüldüğü gibi 265 nm'lik dalga boyunda gözlenen maksimum pik reaksiyon süresine bağlı olarak azaldı, 15 dk'lık reaksiyon süresi sonunda hemen hemen ortadan kayboldu. Bu sonuç ZnO/MMT yüzeyinde fotokatalitik ozonlamayla SMX'in bozundurulduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.17. Fotokatalitik ozonlama prosenin, 30 dakika boyunca 20 mg /L sulfamethoksazol çözeltisinin absorpsiyon spektrum değişimleri

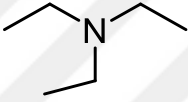
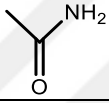
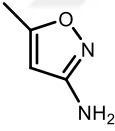
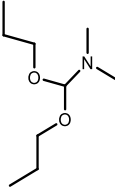

*Deneysel şartlar: $[SMX]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 0,1 \text{ g/L}$, ozon gazı akış hızı= 2 L/s, ve pH=5.

4.2.9. Fotokatalitik ozonlama analizinde oluşan ara ürünler

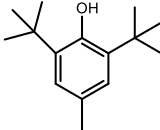
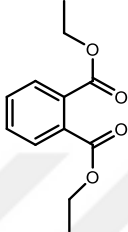
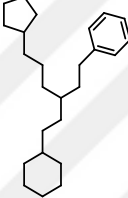
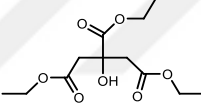
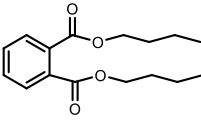
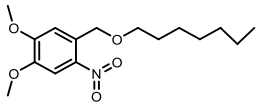
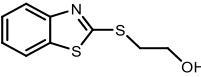
Optimum şartlarda 10 dakika içinde gerçekleşen fotokatalitik ozonlama prosesi ile SMX degradasyonu esnasında oluşan reaksiyon ara ürünlerini belirlemek için GC-Mass analiz

metodu kullanıldı. Oluşan ara ürünleri belirlemek için, elde edilen yaygın pikler ticari standartlarla karşılaştırılarak seçildi. Elde edilen sonuçlar kütle spektrumundaki fragment iyonlarıyla yorumlandı ve belirlenen ara ürünler piklerin alıkonma süreleri ile birlikte Çizelge 4.4’de verildi. Kütle spektrumlarının yüksek uygun yüksek faktörü ile 13 ara ürün başarıyla tespit edildi.

Çizelge 4.4. GC-MASS analiz yöntemiyle oluşan ara ürünler

No	Bileşik ismi	Kimyasal yapı	Alıkonma süresi (dak)	Ana ürünler
1	Trietilamin		3.19	86.00(% 100.00);58.00 (%22.30);101.00 (% 18.00); 77.00 (%8.70);42.00 (%8.10)
2	Acetamid		4.15	59.00(% 100.00); 44.00 (%48.30); 43.00(%48.36); 42.00 (%25.20); 41.00 (%5.8)
3	3-isoxazolamine,5-methyl-		5.93	98.00(% 100.00); 55.00(%49.00); 43.00(%35.00); 41.00(% 10.20); 42.00(%9.20)
4	N,N-dimethylformamid e dipropyl acetal		6.27	74.00(% 100.00);116.00 (%56.70);75.00(%40.80); 44.00(%33.70); 73.00(%30.90)
5	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-		7.66	57.00(% 100.00);45.00(% 89.90);41.00(%40.50);75.00(%30.00);44.00(%26.50)
6	Spiro[4,5]decan-7-one,1,8-dimetil-8,9-epoksy-4-izopropil		11.48	151.00(% 100.00);152.00(%80.30);165.00(%76.60); 123.00(%72.60); 57.00(%70.50)

Çizelge 4.4 (devam)

7	Phenol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl		12.03	205.00(% 100.00);220.00(% 24.30);206.00(% 14.90);57.00(% 11.80);145.00(% 11.70)
8	Diethylphtalate		13.04	149.00(% 100.00);177.00(% 23.30);150.00(% 10.90);44.00(% 10.30);105.00(% 10.30)
9	Benzene,[3-(2-cyclohexylethyl)-6-cyclopentylhexyl]-		13.87	92.00(% 100.00);91.00(% 85.20);83.00(% 43.80);157.00(% 41.20);44.00(% 23.30)
10	Triethylcitrate		13.93	157.00(% 100.00);115.00(% 34.60);203.00(% 13.70);43.00(% 12.80);111.00(% 8.00)
11	1,2-benzenedicarboxylic acid, dibutylester		17.22	149.00(% 100.00);44.00(% 32.50);57.00(% 17.70);41.00(% 16.50);43.00(% 11.00)
12	1-heptyloxymethyl-4,5-dimethoxy-2-nitrobenzene		17.61	136.00(% 100.00);151.00(% 63.90);195.00(% 42.40);109.00(% 30.60);44.00(% 29.60)
13	Benzothiazole, 2-(2-hydroxyethylthio)-		18.38	167.00(% 100.00);181.00(% 14.30);108.00(% 13.30);180.00(% 12.50);136.00(% 11.60)

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, sulu çözeltilerden çevrede sık karşılaşılmaması nedeniyle hedef kirletici olarak seçilen ve antibiyotik türü ilaç olan sulfametoksazol (SMX)'ün fotokatalitik ozonlama yöntemiyle giderimi sistematik olarak çalışılmıştır. Heterojen fotokataliz ve ozonlama proseslerinin bir araya getirildiği fotokatalitik ozonlama prosesinin üstünlüğünün kirleticinin giderimi üzerine proseslerin kümülatif katkısından değil, prosesler arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı ortaya koyulmuştur. Bu proseste katalizör olarak hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO/MMT nanokompoziti kullanılmıştır. ZnO' in MMT yüzeyine immobilize edilmesiyle elde edilen ZnO/MMT nanokompozitinin SMX gideriminde daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar özetlenirse;

Hidrotermal yöntemle ZnO, MMT yüzeyine immobilize edilerek ZnO/MMT katalizörü hazırlanmış daha sonra MMT, sentezlediğimiz ZnO ve ZnO/MMT nanokompozitinin fizikokimyasal özellikleri X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), yüksek çözünürlüklü geçirimsiz elektron mikroskopu (HRTEM), X-ışını floresans (XRF) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET). analitik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından ZnO' in MMT yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiği ve elde edilen partiküllerin boyutunun 100 nm'nin altında olduğu anlaşılmış, hidrotermal yöntemin ZnO/MMT sentezinde uygunluğu ortaya koyulmuştur.

Hazırlanan ZnO/MMT fotokatalizör olarak kullanılarak UVA ışın kaynağı altında, fotokatalitik ozonlama prosesi ile antibiyotik sınıftan olan sulfamethoksazol (SMX)'ün sulu çözeltilerden fotokatalitik ozonlama ile giderimi çalışılmış, giderim etkinliği üzerine SMX başlangıç konsantrasyonu, katalizör miktarı, çözeltinin başlangıç pH'ı, ozon gazı akış hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

SMX giderim etkinliği üzerine ozon gaz akış hızını etkisi incelendiğinde; gaz akış hızı

arttıkça giderim etkinliğinin arttığı görülmüştür. Artan gaz akış hızıyla ozonun çözeltiliye olan kütle transferi ve hidroksil radikali üretimi artmaktadır. Gaz akış hızının 1L/h'den 2L/h'e çıkarılmasıyla giderim etkinliğinde gözlenen artış daha sonraki akış hızlarıyla fazla değişim göstermemiştir. Bu nedenle çalışmanın tüm aşamalarında 2 L/s'lik gaz akış hızı optimum değer olarak seçilmiştir.

Fotokatalitik ozonlama prosesinde SMX'in giderim etkinliği üzerine SMX başlangıç konsantrasyonunun etkisi doğal pH'da, 5 mg/L'den 40 mg/L'e kadar değişen SMX konsantrasyonlarında, 0,1 g/L sabit katalizör miktarında ve 2 L/s gaz akış hızında yapılmış ve elde edilen bulgulardan SMX başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim etkinliğinin azaldığı anlaşılmıştır.

SMX'in fotokatalitik ozonlamayla giderimi üzerine ZnO/MMT miktarının etkisinin incelendiği deneylerden 0.1 g/L'lik ZnO/MMT miktarının optimum değer olduğu ortaya koyulmuştur.

Çözeltinin başlangıç pH'ının SMX giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerden pH=3'te en yüksek SMX gideriminin gerçekleştiği ve artan pH'la giderimin azaldığı anlaşılmıştır.

Farklı proseslerle SMX giderim etkinliğini incelemek için, adsorpsiyon (ZnO/MMT), fotokataliz (ZnO-UV-A-O₃), fotoliz (UV-A), ozonlama (O₃), katalitik ozonlama (ZnO/MMT-O₃), fotokatalitik ozonlama (ZnO/MMT-UV-A-O₃) prosesleri ile SMX giderimi incelenmiştir. En iyi giderim etkinliğinin fotokatalitik ozonlama prosesinde (ZnO/MMT-UVA-O₃) %80,84 değerinde gerçekleştiği görülmüş, heterojen fotokataliz ve ozonlama prosesleri arasındaki sinerjik etkinin varlığı ortaya koyulmuştur. En düşük giderim etkinliğinin ise adsorpsiyon prosesi ile %17,64'lük olarak elde edilmiştir. ZnO'in MMT yüzeyine immobilize edilmesiyle daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip ZnO/MMT fotokatalizörünün elde edildiği anlaşılmıştır.

ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik ozonlamayla SMX gideriminde kimyasal

dayanıklılığının incelendiği deneylerden, katalizörün aktivitesinde fazla kayıp göstermeden beş kez kullanılacağı anlaşılmış, buradan katalizörün kimyasal stabilitesinin yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca SMX'in fotokatalitik ozonlamayla SMX gideriminde reaktif oksitleyici türlerin ve boşlukların etkisini ortaya koyabilmek için katalizör yüzeyine adsorpsiyon için SMX ile yarışarak ve foto üretilmiş radikal ve boşluklarla reaksiyon vererek giderim etkinliğinin düşmesine yol açan bazı inorganik(NaI, NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃ ve Na₂SO₄) ve organik inhibitörlerin(Na₂-EDTA, kloroform ve tersiyer butanol) fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine yaptığı etki incelenmiştir Yapılan deneylerden SMX'in fotokatalitik ozonlamayla gideriminde ortamda oluşan radikal türleri ve boşlukların olduğu gibi, doğrudan ozonlamanın da katkısının olduğu anlaşılmıştır.

Son olarak, degradasyonun tamamlanıp CO₂ ve suya dönüşümün tamamlanmadığı 10 dakikalık fotokatalitik ozonlama prosesine tabi tutulmuş SMX çözeltisi GC-MS analitik yöntemiyle analiz edilmiş ve 13 ara ürün tanımlanmıştır. Ürünler arasında aromatik ürünlerin olduğu gibi alifatik ürünlerin de var olduğu, dolayısıyla bu ileri oksidasyon prosesiyle SMX'in zararsız ürünler olan karbondioksit ve suya dönüşebileceği anlaşılmıştır.

Bir ileri oksidasyon prosesi olan fotokatalitik ozonlama prosesiyle sulu çözeltilerden farmasotiklerin giderimi için yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan giderim etkinliğinin geleneksel arıtma yöntemlerinin uygulamasıyla yapılan çalışmalarda elde edilen giderim etkinliklerine kıyasla çok daha yüksek olduğu, bundan dolayı bu prosesin endüstriyel atıksulardan SMX ve benzeri ilaçların uzaklaştırılmasında başarıyla uygulanabileceği belirlenmiştir. Ayrıca, ZnO/MMT'nin atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlikle kullanılacak ucuz ve toksik olmayan, uygun bir katalizör olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aber, S., Khataee, A., Sheydaei, M., 2009. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresour Technol*, 100, 6586-6591.
- Açışlı, Ö., 2014. Kuaterner amonyum tuzlarının monomerik ve miseler adsorpsiyonu. Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K. and Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, *J. Environ.Eng.*, 128, 253–260 pp.
- Aguinacoa, A., Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Oropesa, A., 2012. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables, *Chemical Engineering Journal* 189–190, 275–282.
- Agustina, T., Ang, A.H. M., Vareek, V. K., 2005. A review of synergistic effect of a review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol*, 6, 264-273.
- Ahmed, O., Pons, M.N., Lachheb, H., Houas, A., and Zahraa, O., 2014. Degradation of sulfamethoxazole by photocatalysis using supported TiO_2 , *Sustain. Environ. Res.*, 24(5), 381-387.
- Akçeşme, H., 2010. Antibiyotik içeren sulu çözeltilerin fotokatalitik oksidasyonu TiO_2 , ZnO ve Fe yüklü zeolit ve beydellit katalizörü kullanımı. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- 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.
- Aksoy, M.S., 2009. Bazı killer kullanılarak atık sularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ve cevap yüzeyi metodu ile adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Van.
- Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M., 2004. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 19–24.
- Alemdar, A., Atıcı, O., Güngör, N., 2000. The influence of cationic surfactants on rheological properties of bentonite-water system, *Material Letters*, 43, 57-61.
- Alp. T., 2012. Montmorillonit Türü Kil Minerali ile Sulu Ortamdan Nitrit İyonlarının Giderimi ve İyon Kromatografi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Fen Enstitüsü. Eskişehir.
- Al-Rasheed, R.A., 2005. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. Presen ted at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Manotta, R. and Paxeus, N., 2005, Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin, *J. Hazard. Mater.*, 122, 243–250 pp.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Manotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.

- Archana, S.K., Bravesh, B.S., Kookchaz, C., Myeng, G.G., Visal, B., Chan-Jin, P., Pramod, S.P., 2014. "Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays", *Electrochimica Acta: Elsevier* 149:386-393.
- Arslan-Alaton, I., Gurses, F., 2004. "Photo-Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Oxidation of Procaine Penicillin G Formulation Effluent", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165-175.
- Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., Soria, J., 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7, 127-144.
- Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., 1991. "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions", *Solar Energy Materials*, 24, 564-583.
- Balaban, Ü., 2009. Yemekhane atıklarının anaerobik arıtma kinetiği. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Balçı, A.İ., 2011. Catalytic ozonation of synthetic wastewaters containing three different dyes in a fluidized bed reactor. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Barlak M.S., 2010. Jet loop reaktörlerde fenol ve diklorofenolün ozonlama ile giderimi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallman, H., Hager, S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P., 1999. "The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for wastewater Treatments- Novel Developments", *Catalysis Today*, 53 (1), 131-144.
- Bedük, F., 2010. Sentetik organik kirleticilerin katalitik ozonlamayla kimyasal oksidasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Beltrán F.J., Aguinaco, A., Juan F., García, A., Oropesa, A., 2008. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from sulfamethoxazole from water. *Elsevier*, Vol 42, 3799-3808.
- Beltrán, F. J., Aguinaco, A., Juan F., García-Araya., 2009. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water, *water research*. 43, 1359 - 1369.
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Álvarez, P.M., Pinheiro, F.L., 2009. Catalysts to improve the abatement of sulfamethoxazole and the resulting organic carbon in water during ozonation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 262-270.
- Beltran, F., Aguinaco, A., Rey, A., and Garcia-Araya, J., 2012. Kinetic studies on black light photocatalytic ozonation of diclofenac and sulfamethoxazole in water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 4533-4544.
- Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J.V. and Chaoui, N., 2004. Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167 (1), 49-57.
- Birgöl, A., 2006. Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Bolton, J.R., 2001b. *Ultraviolet applications handbook*, Bolton photosciences Inc., Edmonton, Canada. P.40.

- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001a. figures of merit for the bath technical development and application of advanced oxidation technologies for electric and solar driven systems. *Pure appl.chem.* 73,(4):627-63.
- Cantürk, Z.,2007. Bor bileşiklerinin lösemi hücrelerine ve normal lenfositlere olan etkisinin hücre kültüründe ve transmission elektron mikroskobunda incelenmesi.Yükseklisans Tezi,Sağlık Bilimleri Enstitüsü,Eskişehir.
- Chen D, Ray A.K., 1998. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research*, 32: 3223-3234.
- Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X. and Li, F., 2012. Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite. *J. Hazard. Mater.*, 235–236, 186–193.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Calvo, E. G., 2000. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art, *Water Research*, 34(2), 366-377.
- Christian. T., Schneider R.J., Farber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T., Goldbach, H.E., 2003.Determination of Antibiotic Residues in Manure, Soil, and Surface Waters. *Acta Hydro chimica et Hydrobiologica*, 31(1):36-44.
- Connor E. E., 1998. Sulfonamide Antibiotics, *Prim Care Update Ob/Gyns*, Elsevier Science Inc., 5: 32-35.
- Dağcı, K.,2015. Poli(pyronin) ince filmlerin ve müstakil grafen (pyronin Y/gümüş nanopartikül elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve nitritin amperometrik tayininde kullanılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Daneshvar, N., RabbaniI, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2004. Kinetic Modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 inUV/TiO₂ process.*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*168:39-45.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A. R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317–322.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., 2003. Photocatalytic degradation of azodye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111.
- Długosz, M., Zmudzki, P., Kwiecien', A., Szczubiałka, K., Krzek, J., Nowakowska, M., 2015. "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst" *Journal of Hazardous Materials, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3*, 30-060 Krakow, Poland.
- Dodd, M.C., Huang, C.H.,2004.Transformation of the antibacterial agentsulfamethoxazole in reactions with chlorine: Kinetics, mechanisms, and pathways. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5607-5615.
- Doğru. S., 2013. Fıstık endüstrisi atıksularının ön arıtımı ve aerobik ortamda biyolojik olarak arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dong, Y.M., Wang, G.L., Jiang, P.P., Zhang, A.M., Yue, L. and Zhang, X.M., 2011. Simple preparation and catalytic properties of ZnO for ozonation degradation ofphenol in water. *Chinese Chemical Letters*, 22, 209-212.
- Doorslaer, X.V., Heynderickx, P.M., Demeestere, K., Debevere, K., Langenhove, H.V., Dewulf, J., 2012.TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of

- moxifloxacin: Operational variables and scavenger study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112,150–156.
- Erşan, G., 2014. Organik kirletici maddelerin karbon nanomateryallerle adsorpsiyonu ile adsorpsiyon u ile doğal giderimi. İstanbul üniversitesi, Fen bilimleri enstütüsü, Doktora tezi, İstanbul.
- Faozil, M., Canizarez, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M.A., Sacz, C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica* 52:352-331.
- Fathinia, M., Khataee, A., 2015. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments, *Applied Catalysis A: General* 491,136–154.
- Fathinia, M., Khataee, A., Aber, S., Naseri, A., 2016. Development of kinetic models for photocatalytic ozonation of phenazopyridine on TiO₂ nanoparticles thin film in a mixed semi-batch photoreactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 270–284.
- Fathinia, M., Khataee, A., Naseri, A. and Aber, S., 2015. Monitoring simultaneous photocatalytic-ozonation of mixture of pharmaceuticals in the presence of immobilized TiO₂ nanoparticles using MCR-ALS: Identification of intermediates and multi-response optimization approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, Part C, 1275-1290.
- Fathinia, M., Khataee, A., Naseri, A., Aber, S., 2015. Monitoring simultaneous photocatalytic-ozonation of mixture of pharmaceuticals in the presence of immobilized TiO₂ nanoparticles using MCR-ALS: identification of intermediates and multi-response optimization approach. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 136, Part C, 1275-1290.
- Fatimah, I., Wang, S., Wulandari, D., 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue, *Applied Clay Science* 53,553–560.
- Garoma, T., Shyam, K., Umamaheshwar., Mumper, A., 2010. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation, *Chemosphere*, 79,814–820.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapien, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation, *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335-352.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advance in Environmental Research* 8, 501-551.
- Gouvea, C. A. K., Wypych, F., Moraes, S. G., Duran, N., Nagata, N. and Peralta, Z., 2000. P. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, 40, 433-440.
- Guo W. Q., Ren-Li Yin, Xian-Jiao Zhou, Juan-Shan Du, Hai-Ou Cao, Shan-Shan Yang, Nan-Qi Ren., 2014. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozonoxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways, *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier, China.
- Ha, H. Y. and Anderson, M. A., 1996. Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania. *Journal of Environmental Engineering*, 122, 217-221

- Habibi, M.H., Rahmati, M.H., 2015. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Congo red organic dye using ZnO–CdS core–shell nano-structure, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137,160–164,
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, KL.,1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, 225:109-118.
- Hoigné, J., 1998. “The Handbook of Environmental Chemistry- Quality and Treatment of Drinking Water II”, 5, Springer.
- Holzheu, S. and Hoffmann, H., 2002. Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods, *J. Colloid Interface Sci*, 245, 16-23.
- Horcsh, 2000. Okxidation eines industriellen mischabwassers mit ozon and UV/H₂O₂. *Vom wasser* 95:p. 119-130.
- Huang, J., Wang, Xi., Pan, Z., Li, X., Ling, Y., 2016. Laisheng Li, Efficient degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by photocatalytic ozonation, *Chemical Engineering Journal*, 296,329–334.
- Huang, W. J., Fang, G.C., Wang, C.C., 2005. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 260, 45–51.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. and Von Gunten, U., 2005. “Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipalwastewater Effluents: Pilot Study”, *Environ. Sci. Technol*, 39, 4290 pp.
- Ikehata, K., Naghashkar, N. J. and El-Din, M. G., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 353–414.
- Jorgensen, S. E., Sørensen B. H., 2000. “Drugs in the environment”, *Chemosphere*, 40 (7), 691–699.
- Kabaş, Z.Y., 2012. Binalarda oluşan nem kaynaklı yüzeysel bozulmalarda ozonlama yönteminin kullanımının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kaleli, B., 2006. Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kaneko, M., Okura, I., 2002. “Photocatalysis: Science and Technology”, 10, Springer Verlag.
- Karaalp, D., 2010. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Bazı Farmasötiklerin Parçalanmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Karaarslan, M., 2012. İleri oksidasyon prosesleri ile sulardan doğal organik madde giderimi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Aksaray.
- Karaca, S., Gürses, A., Korucu, E.M., 2013. Investigation of the orientation of CTA⁺ ions in the interlayer of CTAB pillared montmorillonite. *Journal of Chemistry*, 2013.1-10.
- Karasu, Z., 2013. Çevresel atıklar, nedenleri, çevresel atıkların geri dönüştürülmesi ve yenilenebilir enerji olanaklarının araştırılması. Bilecik.
- Kartal, Ö. E., Turhan, G.D., 2006. Azo boyar maddelerin fotokimyasal prosesler ile giderimi, İnönü üniversitesi, Malatya.

- Kasprzyk-Hordern, B., Raczky-Stanislawak, U., Swietlik, J., Nawrocki, J., 2006. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62:345-358.
- Kayıkcı, N., 1989. Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 100 s.
- Kemper, N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment- Review, *Ecological Indicators*, 8, 1-13 p.
- Kennedy, D. G., Cannavan A., McCracken, R. J., 2000. "Regulatory problems caused by contamination, a frequently overlooked cause of veterinary drug residues *Journal of Chromatography*, 882 (1-2), 37-52.
- Kepoğlu, C., 2014. Kişisel bakım ürünleri ve gri atık su numunelerinin Ozon ve Fotokataliz ile arıtımı, toksisite incelemesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Khataee, A. R., 2009. Photocatalytic removal of C.I. basic red 46 on immobilized TiO₂ nanoparticles: artificial neural network modelling. *Environ Technol.*, 30, 1155-1168.
- Khataee, A. R., Zarei, M., Pourhassan, M., 2009. Application of microalga *Chlamydomonas* sp for biosorptive removal of a textile dye from contaminated water: modelling by a neural network. *Environ Technol.*, 30, 1615-1623.
- Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Fathinia, M., Esmaili, A., Hanifehpour, Y., 2015. S.W. Joo, N. Hamnabard, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Er-doped PbSe nanoparticles as a visible light-activated photocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 39 ,255-267.
- Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Fathinia, M., Esmaili, A., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., Hamnabard, N., 2015. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Er-doped PbSe nanoparticles as a visible light-activated photocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 398, 255-267.
- Khataee, A., Kıranşan, M., Karaca, S., Arefi-Oskoui, S., 2016. Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye, *Turk J Chem*, 40: 546 – 564.
- Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M. and Karaca, S. 2015. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. *Ultrason Sonochem.*, 22, 404-411.
- Kılıç, M.Y., Kestioğlu, K., 2008, Endüstriyel atık suların arıtımında ilerioksidasyon proseslerinin araştırılması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 1.
- Kılıçoğlu, Ö., 2015. Kağıt atıksularından ileri oksidasyon/ultrafiltrasyon hibrit sistemi kullanılarak organik madde giderimi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Kıranşan M, Khataee, A., Karaca, S., Sheydaei, M., 2015. Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized ZnO nanoparticles on montmorillonite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 465-473.
- Kıranşan, M., 2015. ZnO/MMT nanokompozitinin sentezlenmesi ve bazı organik kirleticilerin fotokatalitik -ozonlama prosesi ile gideriminde kullanım etkinliğinin incelenmesi. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.

- Kıranşan, M., Khataee, A., Karaca, S. and Sheydaei, M., 2015. Synthesis of zinc oxide nanoparticles on montmorillonite for photocatalytic degradation of basic yellow: 28: Effect of parameters and neural network modeling. *Current Nanoscience*, 11(3)343-353
- Kočí, K., Matějová, L., Kozák, O., Čapek, L., Valeš, V., Reli, M., Praus, P., Šafářová, K., Kotarba, A., Obalová, L., 2014. ZnS/MMT nanocomposites: The effect of ZnS loading in MMT on the photocatalytic reduction of carbon dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159,410-417.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Kumar, K., Gupta, S.C., Baidoo, S.K., Chander, Y., Rosen, C.J., 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure, *J. Environ. Qual.*, 34, 2082–2085 pp.
- Konuk, M., 2014. Kimyasal arıtma işlemi görmüş evsel atıksuların membran proseslerle arıtmaya uygunluğunun incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Fen bilimleri enstitüsü. İstanbul.
- Koyuncu, G., 2012. Sulu çözeltilerde amoksilin ve sefalotin antibiyotiklerinin ileri oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri enstitüsü. Mersin.
- Krapac, I.G., Koike, Meyer, S., M.T., Snow, D.D., Chou, S.F.J., Mackie, R.I., Roy, W.R. and Chee-Sandford, J.C., 2005. Long-term monitoring of the occurrence of antibiotic residues and antibiotic resistance in groundwater near swine confinement facilities, Report of the CSREES Project, 2001- 35102-10774.
- Kummerer, K., 2001. *Pharmaceuticals in the environment*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Kummerer, K., 2008. *Pharmaceuticals in the Environment; Sources, Fate, Effects and Risks*, Freiburg, Germany.
- Legrini, O., Hohl, M., Müller, T., Braun, A.M., Oliveros, E., 1997. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Elsevier*, Vol 36. 397-405.
- Lehne, G., Müller, A.J., Schwedes, J., 2001. "Mechanical Disintegration of Sewage Sludge", *Water Science & Technology*, 43,1,19-26.
- Li, G., Lan, J., Liu, J., Jiang, G., 2013. Synergistic adsorption of As(V) from aqueous solution onto mesoporous silica decorated orderly with Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 405,164–170.
- Liao, C. H., Kang, S. F. and Wu, F. A., 2001. Photosonochemical degradation of trichloroacetic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 44, 1193-1200.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D., 2002. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Elsevier*. Vol 76,235-246.
- Lorraine, G.A., Glaze, W.H., 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, USA.
- Lu, X., Mi, Y., 2005. characterization of the "interfacial interaction de and silicon substrate by fourier transform infrared spectroscopy *Macromolecules*, 38, 839-843.
- M.S.O. A.C. Mecha, A. Ochieng, C.J.S. Fourie, M.N.B. Momba, Synergistic effect of UV–vis and solar photocatalytic ozonation on the degradation of phenol in

- municipal wastewater: A comparative study, *Journal of Catalysis*, 341 (2016) 116-125.
- Mahmoodi, N.M., 2013. Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 254–260.
- Maiti, S., Pramanik, A., Chattopadhyay, S., De, G. and Mahanty, S., 2016. Electrochemical energy storage in montmorillonite K10 clay based composite as supercapacitor using ionic liquid electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 464, 73-82.
- Mehos, M. S. and Turchi C. S., 1993. Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater. *Environmental Progress*, 12, 194-199.
- Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D., 2015. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater, *Chemical Engineering Journal* 263, 209–219.
- Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D., 2014. Decomposition kinetics of MTBE, ETBE and, TAAE in water and wastewater using catalytic and photocatalytic ozonation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 386,61–68.
- Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S., Chikate, R., 2011. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol, *Chemical Engineering Journal* 172, 1008– 1015.
- Miao, S., Liu, Z., Han, B., Zhang, J., Yu, X., Du, J. and Sun, Z., 2006. Synthesis and characterization of TiO₂–montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *J. Mater. Chem.*, 16, 579–584.
- Mitrović, J., Radović, M., Bojić, D., Anđelković, T., Purenović, M. and Bojić, A., 2012. Decolorization of the textile azo dye Reactive Orange 16 by the UV/H₂O₂ process. *J. Serb. Chem. Soc.*, 77, 465-481.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV– H₂O₂ process, *Dyes and Pigments*, 62: 269–275 (1992).
- Mylonas, A. and Papaconstantinou, E., 1994. Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.
- Nas, Z., 2006. *Tekstik boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi. Fen bilimleri enstitüsü, Gebze.*
- Olphen, V., H. and Fripiat, J. J., 1979. *Data handbook for clay minerals and other non-metallic materials*, Pergamon Press, 346 p.
- Oppenländer, T., 2003. *Photochemical purification of water and air*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.
- Özcan, Ö., 2012. *Tekstik atık sularındaki boyar maddelerin modifiye killer ile adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Özgür, Ü., Avrutin, V., Izyumskaya, N., El-Shaer, A., Lee, H., Schoch, W., Reuss, F., Beshenkov, V.G., Pustovit, A.N., Che Mofo r, A., Bakin, A., Morkoç, H., Waag, A., 2006. Optical and electrical properties of ZnMnO layers grown by peroxide MBE, Superlattices and Microstructure, Vol 39, 291-298.
- Öznülüer, T., 2007. *Yeni bir elektrokimyasal kodepozisyon yöntemi ile Au (111) elektrodu üzerinde PbS, PbSe ve PbTe ince filmlerin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.*

- Parrino, F., Camera-Roda, G., Loddo, V., Augugliaro, V., Palmisano, L., 2015. Photocatalytic ozonation: Maximization of the reaction rate and control of undesired by-products, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 37–43.
- Pham, T.H., and G. W. B., 1970. Methylene Blue Absorption By Clay Minerals. Determination Of Surface Areas And Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, Vol.18, 203-212.
- Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application. *Chemosphere*, Vol. 48, 1047-1060.
- Poyatos, J. M., Munio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E. and Osorio, F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air Soil Pollution*, 205, 187–204.
- Qi, Fei., Chu, W., 2016. Bingbing Xu, Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe₂O₄ and its precursor: Surface properties, intermediates and reaction mechanisms, *Chemical Engineering Journal* 284, 28–36.
- Quinones, D.H., Reya, A., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Puma, G. Li., 2015. Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine, *Applied Catalysis B: Environmental* 178, 74–81.
- Quirk, J. P. and Marcelja, S., 1997. Application of double-layer theories to the extensive crystalline swelling of Li montmorillonite. *Langmuir*, 13, 6241-6248.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J. and Encinas, A., 2012. Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis, *Journal of Environmental Management*, 100, 10-15.
- Rodríguez, E.M., Márquez, G., León, E.A., Álvarez, P.M., Amat, A.M., Beltrán, F.J., 2013. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Journal of Environmental Management* 127 (2013) 114-124.
- Rosen, M. J., 1978. *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, New York.
- Sağlam, Ç.Ş., 2008. Boyar madde içeren atık suların arıtımında fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77, 65–82.
- Samsunlu, A., 2006. Atıksuların Arıtılması. Birsen Yayınevi, 647 s.
- Sanchez, L., Peral, J. and Domènech, X., 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 59-65.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65:725-759.
- Sayed, G., D'Oliveira, J. C. and Pichat, P., 1991. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 58, 99-114.

- Schroder, H., 1998. Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. *Water res.* 38:151-158.
- Shu, H., Huang, C., 1994. "Decolorization of Mono-azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation process a Case Study of Acid RED 1 and Acid Yellow 23", *Chemosphere* 29, 2597.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., 2005. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Dyes Pigments*, 65; 25–31.
- Skoog, D., A., Holler, F., J. and Nieman, T., A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV, Orlando Florida.
- Soltani, R.D.C., Rezaee, A., Khataee, A.R. and M. Safari., 2014. Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1861–1868.
- Söylemez, A.E., 2007. Kopolimer/organosilikat hibrit nanokompozitlerin lameller arası kopolimerizasyon yöntemiyle sentez ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Steenken-Richter, I., and Kermer, W.D., 1992. "Decolorising Textile Effluents" *J.Soc. Dyers Color.*, 108: 182-186.
- Su, X., Zhang, G., Xu, K., Wang, J., Song, C. and Wang, P., 2008. The Effect of MMT/Modified MMT on the Structure and Performance of the Superabsorbent Composite. *Polym. Bull.*, 60, 69-78.
- Sun, J., Yan, X., Kangle, Lv., Sun, S., Deng, K., Du, D., 2013. Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO₂/UV/O₃ system: Hydroxyl radical versus hole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 367, 31–37.
- Varadwaj, G.B.B., Rana, S. and Parida, K.M., 2013. Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid-base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Dalton Transactions*, 42 (14), 5122-5129.
- Wiley, J., 1971. *Encyclopedia of Polymer science and Technology*. vol.15, 79-509, New York.
- Zhang, Z., Liu, B., Lv, K., Sun, J. and Deng, K., 2014. Aerobic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex. *Green Chemistry*, 16 (5), 2762-2770.
- Tahir, M., Amin, N.S., 2013. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO₂ nanocomposites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 512-522.
- Tahir, M., Amin, N.S., 2015. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄ *Appl. Catal, B* 162 ,98-109.
- Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., Sillanpää, M., 2015. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.
- Tarazona, J.V., 2014. Pollution, Water, Reference Module in Biomedical Sciences *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition) 2014*, Pages 1024–1027.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell D., Sacher, F., Brauch, H.J., Gulde, Gudrun Preuss, B.H., Wilme, U., and Seibert, N. Z., 2002. Removal of

- Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (17), pp 3855–3863.
- Toor, R. and Mohseni, M., 2007. UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere*, 66, 2087-2095 pp.
- Milone, C., Dhanagopal, M., Santangelo, S., Lanza, M., Galvagno, S. and Messina, G., 2010. K10 Montmorillonite Based Catalysts for the Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes through Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (7), 3242-3249.
- Topkaya, E., 2014. Boyar madde pestisit ve antibiyotik içeren suların fotokatalitik proseslerle arıtımında ZnO/TiO₂ kompozit plakaların kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Üçer, A. Ü., 2009. Çevre kirliliğine neden bazı ağır metal türlerinin çeşitli bitkiler kullanılarak giderilmesi. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Ünal, T., 2011. Ekmek mayası endüstrisi seperasyon prosesi atıksularında ozon ve ozon/hidrojen peroksit ozonasyonu ile renk giderimi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ünlü, N., Bozbıyık, A., Kestir, Ç. ve Eruslu, N., 8-11 Eylül 1993, Dünyadaki bentonit üretimi tüketimi ve Türkiyede'ki bentonit yatakları ile kullanım alanlarının incelenmesi, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, İstanbul, 639-649.
- Utracki, L.A., 2004. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Volume 1. Rapra Technology Limited, 530.
- Vogelpohl, A., 2007. Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55, 207-211.
- Wiley, J., 1971. *Encyclopedia of Polymer science and Technology*. vol.15, 79-509, New York.
- Wang, F., Wang, Y., Ji, M., 2005. "Mechanisms and Kinetics Models for Ultrasonic Waste Activated Sludge Disintegration", *Journal of Hazardous Materials*, B123, 145-150.
- Watts, C.D., Craythorne, B., Fielding, M. and Killops, S.D., 1982. Nonvolatile organic compounds in treated waters, *Environmental Health Perspectives*, 46, 87–89 pp. 2005.
- Webb, M.S.W., 1971. Semi-quantitative analysis by means of the laser microprobe. *Analytica Chimica Acta*. Elsevier. Vol 55, 67-7.
- Worral, W. E., 1986. *Clays and ceramic raw materials*, Elsevier Applied Science Publisher, London, 239.
- Wu, J.J., Muruganandham, M. and Chen, S. H., 2007. Degradation of DMSO by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes, *Journal of Hazardous Materials*, 149.
- Xiao, J., Xie, Y., Cao, H., 2015. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere* 121, 1–17.
- Yap, P.S., Lim, T.T., 2011. Effect of aqueous matrix species on synergistic removal of bisphenol-A under solar irradiation using nitrogen-doped TiO₂/AC composite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 709–717.

- Ye, J., Li, X., Hong, J., Chen, J. and Fan, Q., 2015. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 17–22.
- Yekta, B.E., Alizadeh, P. and Rezazadeh, L., 2006. Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 16, 3809-12, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.016,
- Yeung, K.L., Yau, S., T., Maria, A.J., Coronado, J.M., Soria, J. and Yue, P. L., 2003. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂. *Journal of Catalysis*, 219, 107-116.
- Yıldız, E., 1999. Çapraz akış mikrofiltrasyon sistemli jet loop reaktörlerde biyolojik arıtım. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yonar, T., 2005. Fotokimyasal oksidasyon yöntemi ile organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atıksulara uygulanması, Doktora tez çalışması, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Zhai, X., Chen, Z., Zhao, S., Wang, H. and Yang, L., 2010. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. *J. Environ. Sci.*, 22, 1527-1533.
- Zhang, G., Ding, Xi., He, F., Yu, X., Zhou, J., Hu, Y., Xie, J., 2008. Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-montmorillonite doped with nitrogen and sulfur. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1102–1106.
- Zhang, W., An, T., Cui, M., Sheng, G. and Fu, J., 2005. Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor. *J Chem Technol Biotechnol*, 80, 223–229.
- Zhang, X., Sun, D.D., Li, G., Wang, Y., 2008. Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 199, 311–315.
- Zhang, Y., Dou, X., Liu, J., Yang, M., Zhang, L. and Kamagata Y., 2007. Decolorization of reactive brilliant red X-3B heterogeneous photo-fenton reaction using an Fe-Ce bimetal catalyst. *Catalysis Today*, 126: 387-393.
- Zhou, H. ve Smith, D.W., 2002. Advanced treatment technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science* 1(4), 247-264.
- Zhou, Y., Fusheng, L. and Shitao, Y., 2015. Preparation and photo-catalytic activities of FeOOH/ZnO/MMT composite. *Applied Surface Science*, 355, 861–867.

ÖZGEÇMİŞ

29.07.1988 yılında doğan ve ilkokul öğrenimine Rize İstiklal ilköğretim okulunda başlayıp, Erzurum Sabancı ilköğretim okulunda bitirdi. Lise öğrenimini Balıkesir/ Bandırma Şehit Mehmet Gönenc lisesinde tamamladı.2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandıktan sonra 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl organik kimya anabilim dalında yüksek lisansa başlayıp, 2015 Ocak ayında Fizikokimya Anabilim Dalı'na geçiş yaptı.

