

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İLAÇ KALINTILARININ İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Emine BAŞTÜRK

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ

AKSARAY, 2017



T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İLAÇ KALINTILARININ İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Emine BAŞTÜRK

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ

AKSARAY, 2017

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122311602 numaralı Doktora öğrencisi, "Emine BAŞTÜRK", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "İlaç Kalıntılarının İleri Arıtım Yöntemleri İle Giderilmesi" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı	:	**Doç Dr. Mustafa KARATAŞ** **Aksaray Üniversitesi**
Jüri Üyeleri	:	**Prof. Dr. Mustafa IŞIK** **Aksaray Üniversitesi**
Jüri Üyeleri	:	**Prof. Dr. Şükrü DURSUN** **Selçuk Üniversitesi**
Jüri Üyeleri	:	**Doç. Dr. Mehmet Emin ARGUN** **Selçuk Üniversitesi**
Jüri Üyeleri	:	**Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ** **Aksaray Üniversitesi**

Teslim Tarihi: 13/02/2017

Savunma Tarihi: 20/01/2017

ÖNSÖZ

Son zamanlarda, tehlikeli bileşiklerin su, hava ve toprağa kontrolsüz deşarjı çevreyi olumsuz şekilde etkilemektedir. Sanayileşmenin gelişmesi ile çok sayıda zehirli kimyasal çevreye deşarj edilmektedir. Bu sebeple, çevre dostu, düşük maliyetli ve verimi fazla olan ileri su arıtım teknolojilerinin geliştirilmesine gerek duyulmaktadır. Kirlenmiş suların arıtımında, adsorpsiyon, koagülasyon, çöktürme, filtrasyon, membran teknolojileri ve biyolojik arıtım gibi birçok yöntem uygulanmıştır. Fakat bu sistemler, kirletici başka faza transferi, kimyasal ilavesi, yüksek enerji maliyeti ve atık oluşturmaktadır. Bu arıtım yöntemleri, kişisel bakım ürünleri, pestisitler, yüzey aktif maddeler, ilaç kalıntıları, endokrin bozucu bileşikler gibi organik kirleticilerin arıtımda etkisiz kalmaktadır. Bu organik kirleticiler, stabil oldukları ve zor bozundukları için çevrede birikmektedirler. Su kalitesinin sağlanabilmesi için yenilikçi su arıtım teknolojileri geliştirilmelidir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), atık su, yeraltı suyu ve yüzeysel suların arıtımı için en cazip ve umut veren teknolojilerden birisidir. İOP'ler hidroksil radikalleri üreterek organik maddelerin minerilizasyonunu veya daha az zararlı bileşik oluşturulmasını sağlamaktadır. İOP'ler arasında, yarı iletken katalizörlerin yer aldığı heterojen fotokatalitik prosesler son zamanlarda bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Bu sistem, diğer sistemlere göre pahalı kimyasallar kullanmadan hedef kirleticilerin giderimini ekonomik şekilde sağlamaktadır. Nano ölçekli partiküllerin eşsiz fizikel ve kimyasal özelliklerinden dolayı fotokatalitik materyal olarak kullanılması artmaktadır. Yüzey alanının büyük olması, kimyasal stabiliteleri ve yüksek giderim verimliliklerin Nanofotokatalizörlerin avantajları arasında yer almaktadır. Nanofotokatalizörler ile diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında, daha düşük dozlarda ve daha hızlı verim elde edilmektedir. Titanyum dioksit (TiO_2), nanofotokatalizörler arasında yüksek oksidasyon verimliliği, kimyasal stabilitesi, kolay bulunabilmesi ve düşük maliyetinden dolayı en fazla kullanılan nanokatalizördür.

2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı kapsamında TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı birimince desteklenmiştir.

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımda alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Emine BAŞTÜRK

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezin hazırlanmasında bana yardımcı olan, emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ'a ve doktora çalışmalarımı yönlendirmede bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Mustafa IŞIK ve Sayın Prof. Dr. Şükrü DURSUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktoraya başlangıç döneminden bitiş dönemine kadar her çalışmada yanımda olan, bu yolda yalnız bırakmayan kıymetli arkadaşım Alper Alver'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca desteklerini eksik etmeyen arkadaşlarım Özgül Çimen Mesutoğlu, İsmail Şimşek, Şevket Tulun, Tolga Bahadır ve Samet Özcan'a teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca yanımda olan, maddi manevi hiçbir yardımını esirgemeden bana böylesine güzel bir yaşamı hediye eden ve varlıklarıyla bana güç veren aileme teşekkür ederim.

2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı birimine teşekkür ederim.

Bu çalışma Aksaray Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından 2015-057 nolu 68003-Doktora Projesi olarak desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER **Sayfa**

ÖNSÖZ ..... **i**
DOĞRULUK BEYANI ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER. **iv**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR **4**
2.1 İleri Oksidasyon Prosesleri 4
2.1.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri 6
2.1.1.1 Ozon 6
2.1.1.2 UV Radyasyonu 6
2.1.1.3 Ozon/Ultraviyole Prosesi (O_3/UV) 7
2.1.1.4 Ozon/Ultraviyole /Hidrojen Peroksit Prosesi (O_3/UV/H_2O_2) 7
2.1.1.5 Ozon/Ultrases (O_3/US) 8
2.1.1.6 Alkali ortamda Ozonlama (Yüksek pH da ozonlama) 8
2.1.1.7 Ozonlama/Hidrojen Peroksit (O_3/ H_2O_2) 8
2.1.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri 9
2.1.2.1 Katalitik Ozonlama 10
2.1.2.2 Fotokatalitik proses (UV/TiO_2) 10
2.1.2.3 Fotokatalitik Ozonlama 11
2.1.3 İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Parametreler 11
2.1.3.1 Suyun Kalitesi 11
2.1.3.2 İşletme Koşulları 12
2.1.4 İleri Oksidasyon Proseslerinin Dezavatajları ve Sınırlamalar 13
2.2 İlaç Kalıntılarının Nanopartiküller İle Giderimi 14
2.2.1 Nanoteknolojik Uygulamalar 16
2.2.1.1 Çevresel Uygulamalar 16
2.2.1.2 Nano Ölçekli Materyallerle Su Arıtım Uygulamaları 17
2.3 İlaç Kalıntıları 19
2.3.1 Kullanımı 19
2.3.2 Steroit Östrojenlerin Çevredeki Kaynakları ve Özellikleri 19
2.3.3 Fiziko-kimyasal Özellikler 20
2.3.4 Metabolizma ve Atılım Hızları 21
2.3.5 Çevresel Oluşumu 21
2.3.6 EDC'lerin Etkileri 22
2.4 İleri Arıtım Yöntemleri İle İlaç Kalıntılarının Giderim Yöntemleri 23
2.4.1 Katalitik Ozonlama 23
2.4.1.1 Homojen Katalitik Ozonlama 23
2.4.1.2 Heterojen Katalitik Ozonlama 24

2.4.2 Fotokatalitik proses (UV/TiO_2) 24
3. MALZEME VE YÖNTEM 26
3.1 Kullanılan Kimyasallar 26
3.2 Analitik Metotlar 27
3.2.1 EDC Analizleri 27
3.2.2 Ekstraksiyon 30
3.2.3 Türevlendirme 30
3.2.4 Ozon Analizi 31
3.2.4.1 Sucul Ortamda Ozon Analizi 31
3.2.4.2 Ozon kalibrasyonu 32
3.2.4.3 Deneyin yaplışı 33
3.2.4.4 Ozon Ölçüm Metotlarının Karşılaştırılması 33
3.3 Deneysel Prosedür 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 36
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Etkisi 36
4.2 Kontrol Deneyleri 39
4.3 Katalitik Ozonlama 42
4.3.1 Katalizör Dozunun Etkisi 43
4.3.2 Başlangıç Ozon Dozunun Etkisi 45
4.3.3 pH'ın Etkisi 47
4.3.4 Yüzey Reaksiyon Mekanizması 50
4.3.5 Fotokatalitik Ozonlama Etkisi 52
4.3.6 Kinetik Çalışmalar 54
4.4 Fotokatalitik (UV/TiO_2) Proses İle Yapılan Çalışmalar 56
4.4.1 Katalizör Dozunun Etkisi 56
4.4.2 Başlangıç pH değerinin etkisi 60
4.4.3 Kinetik 64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 66
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 86

SİMGELER VE KISALTMALAR

İOP	**:**	İleri Oksidasyon Prosesleri
OH•	**:**	Hidroksil Radikali
O_3	**:**	Ozon
UV	**:**	Ultraviyole
H_2O_2	**:**	Hidrojen Peroksit
US	**:**	Ultrases
HO_2•	**:**	Peroksi radikali
TiO_2	**:**	Titanyum dioksit
EDC	**:**	Endokrin Bozucu Bileşik
E1	**:**	Estron
E2	**:**	17-beta-estradiol
E3	**:**	Estriol
EE2	**:**	17α-ethynilestradiol
HSB	**:**	Hoigné-Staehelin-Bader
GTF	**:**	Gordon-Tomiyasu-Fukutomi
R	**:**	Diğer bileşikler
SPE	**:**	Katı Faz Ekstraksiyonu
SPME	**:**	Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
LLE	**:**	Sıvı Sıvı Ekstraksiyon
LLME	**:**	Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon
GC-MS	**:**	Gaz Kromotografisi-Kütle Spektrometresi
TiO_2	**:**	Titanyum dioksit
EPA	**:**	Çevre Koruma Ajansı
TEM	**:**	Geçirimli Elektron Mikroskobu
FTIR	**:**	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre
XRD	**:**	X-ray difraktometre
pH_{pzc}	**:**	Yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri
TBA	**:**	tersiyer-Bütanol

$O_2^{-}\bullet$	**:**	Süperoksit radikal anyonu
$O_3^{-}\bullet$	**:**	Ozonit radikal anyonu
log Kow	**:**	Oktanol Su Ayırım Katsayısı
log Koc	**:**	Normalize edilmiş organik karbon ayrım katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: E1 ve E3 ilaçlarının molekül yapıları. 21
Şekil 3.1: Analitik prosedür. 27
Şekil 3.2: Estrone ilacının kalibrasyonu. 29
Şekil 3.3: Estriol ilacının kalibrasyonu. 29
Şekil 3.4: Jumo Aquis 500 ozon analizörünün şematik görünümü. 31
Şekil 3.5: Ozon kalibrasyon eğrisi. 33
Şekil 3.6: Ozon analizi için metotların kıyaslanması. 34
Şekil 3.7: Deney düzeneği. 35
Şekil 4.1: TiO_2 maddelerinin XRD Grafiği (▼: Anataz tipi TiO_2). 36
Şekil 4.2: $TiO_{2\ 10nm}$ ve $TiO_{2\ 10\text{-}25nm}$ katalizörlerinin FT-IR spektrumu. 37
Şekil 4.3: TiO_2 katalizörünün pH_{pzc} grafiği. 38
Şekil 4.4: BET ve DIS analizi. 38
Şekil 4.5: Kullanılan katalizörlerin TEM görüntüleri; (a) $TiO_{2\ 10nm}$ (b) $TiO_{2\ 10\text{-}25nm}$. 39
Şekil 4.6: Tekil adsorpsiyon kontrol deneyleri ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH= 6,8). 40
Şekil 4.7: Tekil adsorpsiyon kontrol deneyleri ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH= 6,8). 40
Şekil 4.8: Tekil ozonlama kontrol deneyleri ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8). 41
Şekil 4.9: Tekil ozonlama kontrol deneyleri ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8). 41
Şekil 4.10: Farklı prosesler E1 gideriminin karşılaştırılması (Optimum koşullar). 41
Şekil 4.11: Farklı prosesler E3 gideriminin karşılaştırılması (Optimum koşullar). 42
Şekil 4.12: Katalizör dozlarının (g/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm). 43
Şekil 4.13: Katalizör dozlarınınc(g/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm). 44
Şekil 4.14: Katalizör dozlarının (g/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm). 44
Şekil 4.15: Katalizör dozlarının (g/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm). 45
Şekil 4.16: Ozon dozlarının (mg/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm). 46
Şekil 4.17: Ozon dozlarının (mg/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm). 46
Şekil 4.18: Ozon dozlarının (mg/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm). 47

Şekil 4.19: Ozon dozlarının (mg/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm). 47

Şekil 4.20: E1 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10 nm)..... 48

Şekil 4.21: E1 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10-25 nm)..... 49

Şekil 4.22: E3 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10 nm)..... 49

Şekil 4.23: E3 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10-25 nm)..... 50

Şekil 4.24: Katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm). 51

Şekil 4.25: Ozonlama ve katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm)..... 51

Şekil 4.26: Katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm)..... 52

Şekil 4.27: Ozonlama ve katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm)..... 52

Şekil 4.28: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm)..... 53

Şekil 4.29: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm)..... 53

Şekil 4.30: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm)..... 54

Şekil 4.31: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm)..... 54

Şekil 4.32: Farklı katalizör boyutlarında karanlık ve ışıklı ortamda tekil katalizörün giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8)..... 57

Şekil 4.33: Farklı katalizör boyutlarında karanlık ve ışıklı ortamda tekil katalizörün giderim verimine etkisi ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8)..... 58

Şekil 4.34: $TiO_{2\ 10\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8). 58

Şekil 4.35: $TiO_{2\ 10\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8). 58

Şekil 4.36: $TiO_{2\ 10\text{-}25\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8). 59

Şekil 4.37: $TiO_{2\ 10\text{-}25\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8). 59

Şekil 4.38: Tekil denemeler ve fotokatalitik sistemin giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8; Katalizör çapı=10 nm). 60

Şekil 4.39: Tekil denemeler ve fotokatalitik sistemin giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8; Katalizör çapı=10-25 nm). 60

Şekil 4.40: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E1]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10 nm). 62

Şekil 4.41: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E1]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10-25 nm) 62

Şekil 4.42: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E3]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10 nm). 63

Şekil 4.43: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E3]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10-25 nm) 63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Farklı oksidanların oksidasyon potansiyelleri [59]..... 4
Çizelge 2.2: Hidroksil radikallerin reaksiyonlarının listesi [60]..... 5
Çizelge 2.3: E1 ve E3 ilaçlarının fiziko-kimyasal özellikleri [88-91]..... 21
Çizelge 2.4: İnsanlarda östrojenik steroitlerin günlük atılımı (µg)..... 21
Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları..... 26
Çizelge 3.2: Nano Titanyum dioksit (TiO_2) maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 27
Çizelge 3.3: Ön deneysel denemeler sonucunda elde edilen GC/MS koşulları..... 28
Çizelge 3.4: E1 ve E3 ilaçlarının GC/MS'deki pik zamanları ve karakteristik iyon değerleri..... 28
Çizelge 3.5: EDC'ler için geri kazanım yüzdeleri ve LOD değerleri..... 28
Çizelge 3.6: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış potasyum indigo trisülfanatın absorbans değerleri..... 32
Çizelge 4.1: Katalitik ve fotokatalitik ozonlamada kullanılan kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E1)..... 55
Çizelge 4.2: Katalitik ve fotokatalitik ozonlamada kullanılan kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E3)..... 56
Çizelge 4.3: Farklı metotlarla EDC giderim verimleri (%)..... 64
Çizelge 4.4: Kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E1)..... 65
Çizelge 4.5: Kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E3)..... 65

ÖZET

İLAÇ KALINTILARININ İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

Endokrin bozucu maddelerin su arıtımındaki gideriminin zorluğu halk sağlığı açısından önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Titanyum dioksit'in (TiO_2) sulardan endokrin bozucu maddelerin giderimi için potansiyel uygulamaları mevcuttur. Bu çalışmada, farklı işletim şartlarında katalitik ve fotokatalitik ozonlamada hedef kirleticinin gideriminde kullanılan nano boyutta TiO_2 partiküllerinin etkinliği araştırılmıştır. Hedef kirletici analizleri EPA metotlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Hedef kirleticilerin ölçümünde, sıvı sıvı ektraksiyon ve türevlendirme işlemi uygulanmıştır. Hedef kirleticinin giderim veriminin en iyi elde edildiği işletim şartları pH 6,8; ozon derişimi 10 mg/L ve katalizör dozajı 0,05 g/L'dir. Ayrıca, endokrin bozucu maddenin katalitik ve fotokatalitik ozonlama ile gideriminde yüzey reaksiyon mekanizması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, hedef kirleticinin giderimini katalizör kullanımı ile önemli oranda artırdığını göstermektedir. Fotokatalitik ozonlamada % 99,0; katalitik ozonlamada % 88,3; tekil ozonlamada % 51,8 giderim elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, steroit hormon gibi endokrin bozucu maddeler ve diğer benzer mikrokirleticilerin giderimindeki uygulamalarda, bu proseslerin tercih edilebilir olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Endokrin Bozucu Maddeler, Titanyum dioksit, Katalitik ve Fotokatalitik Ozonlama, Yüzey Reaksiyon Mekanizması.

ABSTRACT

REMOVAL OF PHARMACEUTICALS BY ADVANCED TREATMENT METHODS

The removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) remains a big challenge in water treatment in terms of public health. Titanium dioxide (TiO_2) has potential applications for the removal of EDCs from water. In this study, the efficiency of the nano TiO_2 to degrade target EDCs under catalytic and photocatalytic ozonation was examined at different operational conditions. Target compound analyzes were performed according to EPA methods. In the measurement of target pollutants, liquid liquid extraction and derivatization process was applied. The maximum removal of target pollutant was obtained with pH 6,8; ozone concentration 10 mg/L; catalyst dosage 0.050 g/L and showing the most treatment conditions respectively. In addition, the surface reaction mechanism of endocrine disrupting compound removal by catalytic and photocatalytic ozonation was investigated. The results showed that the catalyst can significantly enhance the removal of target compound. The 99.0 %, 88.3% ve 51.8% removal rates were obtained at photocatalytic ozonation, catalytic ozonation and sole ozonation, respectively. These results indicated that the process was favorable for engineering applications for removal of endocrine disrupting compounds such as steroid hormone and likely similar micro pollutants.

Keywords: Endocrine Disrupting Compounds, Titanium Dioxide, Catalytic and Photocatalytic Ozonation, Surface Reaction Mechanism.

1. GİRİŞ

Endokrin bozucu maddeler, vücut kimyasal dengesini, cinsel gelişimi ve üremeyi düzenleyen endokrin sistemini engelleyen kimyasallardır [1, 2]. Endokrin bozucu kimyasallar, DDT (diklorodifeniltrikloroetan), lindane, glifosat, atrazin ve endüstriyel biyosit olarak kullanılan organotinli bileşikler gibi pestisitler [3-8]; polisiklik aromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller, dioksin ve furanlar gibi yakma proseslerinden oluşan halojenli ve aromatik bileşikler [9-11]; kadmiyum, kurşun, civa ve arsenik gibi ağır metaller [12, 13]; nonilfenol, 4-tert-octilfenol ve bisfenol A (BPA) gibi alkilfenoller [14-16]; fitalatlar [17-19] fitoöstrojenler [20, 21] gibi çeşitli gruplardan oluşmaktadır, fakat hormonal değişikliklere sebep olan çevresel östrojenler [22] arıtma tesis çıkış sularında bazı türlerde daha fazla gözlenmektedir [23-26]. Modern yaşamın getirdiklerinden ve vazgeçilmezlerinden olan genellikle tedavi maksatlı kullandığımız ilaçların yaşantımızda önemli bir yeri vardır [27]. İnsan ve hayvanların tıbbi tedavisinde, kişisel bakım ürünlerinde kullanılan ilaçların çevreye yayılmasından dolayı 1990'lı yılların sonundan itibaren EDC'ler çevre bilim insanlarının dikkatini çekmiştir [28, 29]. İlaçlar ve kişisel bakım ürünleri, medikal ve tarımsal işlemlerde kullanılmak için üretilen çeşitli etken madde içeren kimyasal maddelerdir. İlaç kalıntıları farklı türde yeni zararlı bileşikler oluşturduklarından dolayı son zamanlarda araştırmalara konu olan maddelerdendir. Sentetik ilaçlar, aktivitelerini yapabilmeleri için iyileştirme etkisi yeteri kadar uzun olsun diye tasarlanmıştır [29-32].

İlaç kalıntılarının çevreye yayılışı ve dispersiyonu tam anlamıyla anlaşılamamıştır. İnsanlar ve hayvanlar tarafından kullanılan ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin çevreye yayılmasında farklı kaynak ve yol vardır. Bunlardan bazıları doğal bazıları antropojenikdir [33]. Bu kaynak ve yolların dikkatli bir şekilde sınıflandırılması, çevreye yayılan ilaçların ve kişisel bakım ürünlerinin miktarını minimize etmek için stratejilerin geliştirilmesinde yardımcı olabilmektedir. Bu stratejiler, ilaç tasarımı, ilaçların ticari dağıtımı, son kullanımı, uzaklaştırılması, atıksu ve içme suyundan arıtımı gibi geniş aralıklı seçenekleri içermektedir. Akılda tutulması gereken konulardan bir tanesi de, kirlilik önleme ve çevrede bulunan ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin bilinmeyen yönleriyle ilgili olduğudur [29].

İlaçların dolaşımı, insan ya da hayvanların kullanımı ile kanalizasyona, kanalizasyondan da atıksu arıtım tesisine geçen ilaçlar en sonunda toprak ve oradan da yer altı ve içme suyunda sonlanmaktadır. Hayvancılıkta kullanılan ilaçlar, doğrudan toprağı kirletebilmektedir [27].

İlaçlar sucul ekosistemde çok düşük miktarlarda bulunmaktadır [27] ve insan sağlığı için risk oluşturmaktadır [34]. atıksulardan deşarj edilen organik mikro kirleticiler arasında olan ilaç kalıntılarının, yüzeysel sular, yer altı suları ve içme sularına ulaşması durumunda çevre ve insan sağlığına olan etkisi önemlidir [35]. İlaçların sürekli sucul sisteme verilmesi karasal ve sucul sistem için potansiyel risk oluşturmaktadır [27]. İlaçların eser miktarda dispersiyonu bir süre sonra kümülatif olarak birikerek bulunduğu ortamda önemli değişikliklere yol açmaktadır [30]. Bu yüzden bu kirleticilere maruziyetin minimize edilmesi çok önemli bir husustur [36].

Yapılan araştırmalarda ilaçların özellikle steroit hormonların atıksu ve içme suyu arıtımında klasik arıtım yöntemleri ile tam olarak giderilemediği [30, 37-40] ve bunun sonucunda atıksu arıtma çıkış suları, akarsu, göl ve nadiren yer altı sularında kalıcı olarak bulunduğu tespit edilmiştir [30, 37, 41, 42]. UV, ozon ve bunların kombinasyonuyla yapılan deneysel çalışmalarla östrojen ve eser miktardaki ilaç kalıntılarının gideriminde tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir [43].

Son zamanlarda ilaç kalıntılarının arıtımında ileri oksidasyon yöntemleri ve nanopartiküller ayrı bir önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinden homojen ve heterojen katalitik ozonlama su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Homojen katalitik ozonlamada, reraksiyondan sonra çözünmüş metal katalizörler reaksiyondan sonra çözündükleri için, homojen katalitik ozonlamanın uygulama alanını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden heterojen katalitik ozonlamanın yapı taşlarından katı katalizörler üzerine yapılan çalışmalar önem arz etmektedir. Heterojen katalitik ozonlamada kullanılan katalizörler, mineraller, karbonlu maddeler, zeolit ve metal oksitlerdir [44].

Günümüzün yaygın teknolojilerinden biri olan nanoteknolojinin; heterojen katalizörlerin avantajlarını bir araya getirmesi, katalizörlerin kolay elde edilebilmesi, maliyetinin düşük olması su arıtımında kullanımlarını cazip hale getirmektedir [45, 46]. Ancak bu alandaki çalışmaların sınırlı sayıda olması sistemin daha detaylı çalışmalarla açıklanmasını gerekli kılmaktadır. Heterojen katalizör kullanımının etkili bir şekilde su kirliliği arıtımında uygulanabilmesi için sistemi etkileyen parametreler ve mekanizmaları hakkında detaylı araştırmalara gereksinim vardır.

Bu çalışmada, endokrin bozucu steroit hormonların kontrolüne yönelik farklı boyutlardaki TiO_2 katalizörlüğünde ozonlama, fotokatalitik ozonlama ve fotokatalitik prosesleri uygulanmıştır. Sularda bulunan düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde klasik arıtım yöntemlerinin yetersiz kaldığı bilinmektedir. Bu maksatla yeni ileri arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi aşamasında katalitik ozonlama proseslerinde yüksek etkinliğe sahip nano yapıdaki heterojen katalizörler ile sürdürülmüştür. Ülkemizde bu alanda yapılan çalışmalar oldukça az olup yapılan çalışma bu bakımdan da yenilikçidir. 21.yy teknolojisi olan nano teknoloji ileri oksidasyon sistemleri ile birleştirilerek yapılmıştır. İleri oksidasyon proseslerinden katalitik ozonlama, özellikle kalıcı organiklerin sudan gideriminde bu kirleticilerin giderim ve minerilizasyon kapasitesine bağlı olarak arıtımda ilginin artığı proseslerdir [47-51]. Katalitik ozonlamanın, fenol [52], p-klorobenzoik asit [53], nitrobenzen [54], sülfamethazin [44] ve çeşitli ilaçlar [55] gibi kalıcı organiklerin gideriminde etkili olduğu literatürde belirtimiştir. Ayrıca içme suyu arıtımında fotokatalizör, özellikle UV ve titanyum dioksit kombinasyonu gibi yenilikçi teknolojiler de ortaya çıkmıştır [56].

Arıtım çalışmalarında kullanılan katalizörlerin ozon ve UV ışıması ile birleştirilmesi, düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde ümit vaad eden teknolojiler arasında yer aldığı elde edilen yüksek giderim verimliliklerinden anlaşılmaktadır. Katalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleri ile ilgili bilimsel çalışmalar literatürde olmakla beraber, düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıda olup, literatürdeki eksikliğin giderilmesi sağlanmıştır. Bu yöntemin etkili bir şekilde su kirliliği arıtımında uygulanabilmesi için sistemi etkileyen parametrelerle (ozon dozu, farklı boyuttaki katalizör etkinliği, farklı pH değerleri ve reaksiyon mekanizması, UV ışıması ile katalitik ve fotokatalitik arıtım etkinliği vb.) birlikte araştırılmıştır.

Nitekim, Ozon/TiO_2, UV/TiO_2 ve Ozon/TiO_2/UV kombinasyonlarının kullanıldığı bir çalışmada düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde genel olarak ileri oksidasyon proseslerinin çok etkin olduğu gözlemlenmiştir [57, 58]. Dolasıyla, yapılan çalışmalardan elde edilen veriler arıtım sonrası kirletici giderim sonuçları ile desteklenmiştir.

2. LİTERATÜR

2.1 İleri Oksidasyon Prosesleri

1970'lerin öncesine kadar, ileri oksidasyon prosesleri (İÖP) yeraltı suyu, kentsel ve endüstriyel sular, çamur parçalanması gibi çeşitli kaynaklardan meydana gelen hem düşük hem de yüksek konsantrasyondaki organik maddelerin gideriminde ve uçucu organik bileşiklerin kontrolünde yaygın bir şekilde kullanılmıştır [59-61]. Genelde yüksek yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmasına rağmen bu prosesler, parçalanması zor, toksik ve biyolojik olarak parçalanmayan bileşikleri içeren atıksular için en başta gelen uygulanabilir arıtım metotlarıdır. İleri oksidasyon proseslerinde, bazı durumlarda gerçekleşmesi mümkün olmasada organik maddeler hidroksil radikalleri vasıtasıyla CO_2 ve H_2O ya tamamen mineralize edilebilmektedir. Hidroksil radikalleri (OH•) reaksiyon ortamında üretilen ve su arıtımında kullanılanikinci en kuvvetli oksidasyon ajanıdır[59, 60].

Çizelge 2.1: Farklı oksidanların oksidasyon potansiyelleri [59].

Oksidanlar	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	3.0
Hidroksil radikali	2.8
Ozon	2.1
Hidrojen peroksit	1.8
Potasyum permanganat	1.7
Klor dioksit	1.5
Klor	1.4

Çizelge 2.1'de bazı önemli oksitleyici ajanların oksidasyon potansiyeli verilmiştir. Serbest hidroksil radikali ikinci en yüksek oksitleme potansiyeline sahiptir ve oksidasyon proseslerinde kullanım için en iyi tercihtir. Hidroksil radikalleri kullanılacağı yerde üretilir ve florla karşılaştırıldığında $OH^{\cdot}$ ın oksidasyon ürünleri organiklerin tam mineralizasyonu imkanı ile daha az toksiktir. $OH^{\cdot}$ radikalleri üretilir üretilmez Çizelge 2.2'de verilen reaksiyonlara girer [59, 60].

Çizelge 2.2: Hidroksil radikallerin reaksiyonlarının listesi [60].

Mekanizma	**Reaksiyon**
Katılma	$OH^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6 + OH$
Hidrojen soyutlama	$OH^{\cdot} + CHCl_3 \rightarrow CCl_3 + H_2O$
Elektron transferi	$OH^{\cdot} + (Fe(CN)_6)^{-4} \rightarrow (Fe(CN)_6)^{-3} + OH^-$
Radikal kombinasyonu	$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$

İleri oksidasyon proseslerinin başlıca avantajları;

- Organik maddelerin tamamen mineralizasyonu,
- Dayanıklı bileşenlerin giderimi,
- Biyolojik proseslerle kolay kombinasyonu.

Halokarbon/hidrokarbon organik maddeler ve onların türevleri, aromatikler, organo-N/P/S bileşikler, hümik maddeler ve siyanürler gibi geniş yelpazedeki organik ve inorganik kirleticiler ileri oksidasyon prosesleri ile parçalanmaya veya zararsız forma dönüşüme karşı duyarlıdırlar [60, 61].

İleri oksidasyon proseslerinin uygulama şekli atıksuyun kimyasal özelliklerine ve işletme ölçeğine bağlıdır. İleri oksidasyon prosesleri yaygın olarak çevresel uygulamalarda kullanılmasına rağmen proses optimizasyonu ve büyük ölçekli proseslerin geliştirilmesi için kapsamlı çalışmalar devam etmektedir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan "ileri" nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran milyonlarca defa daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır [60, 61].

İleri oksidasyon sistemlerinde spesifik bileşiklerin oksidasyonu;

- Birincil bozundurma; bileşiğin yapısının değişmesi,
- Kabul edilebilir bozundurma (defusing); bileşiğin yapısının değişmesi,
- Son bozundurma (mineralizasyon); bileşikteki organik karbonun CO_2'e dönüşmesi,
- Kabul edilmez bozundurma (fusing); bileşiğin yapısının değişmesi (toksisitesinin artması).

2.1.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

2.1.1.1 Ozon

Ozon güçlü bir oksidan ve en toksik organiklerle reaksiyon verdiği için genellikle su ve atıksu uygulamalarında bir dezenfektan olarak kullanılır. Organik moleküllerin direk ozonlanması çeşitli yollarla gerçekleşebilir;

- Formaldehit ve ketonların çift bağlarının kırılması,
- Benzen halkasına bir oksijen atomu katılması,
- Organik asitler oluşturmak üzere alkollerle reaksiyona girmesi.

Direk ozonlama bazen etkin bir proses olmazken, ozon yüksek pH'a (10 civarı) sahip sularda fazla miktarda hidroksil radikalleri oluşturmak üzere bozunur. Ozon bozunması şu reaksiyonlara göre gerçekleşir [62].

$$O_3 + H_2O \rightarrow HO_3^+ + OH^- \quad (2.1)$$

$$HO_3^+ + OH^- \rightarrow 2HO_2\bullet \quad (2.2)$$

$$HO_2\bullet + O_3 \rightarrow OH\bullet + 2O_2 \quad (2.3)$$

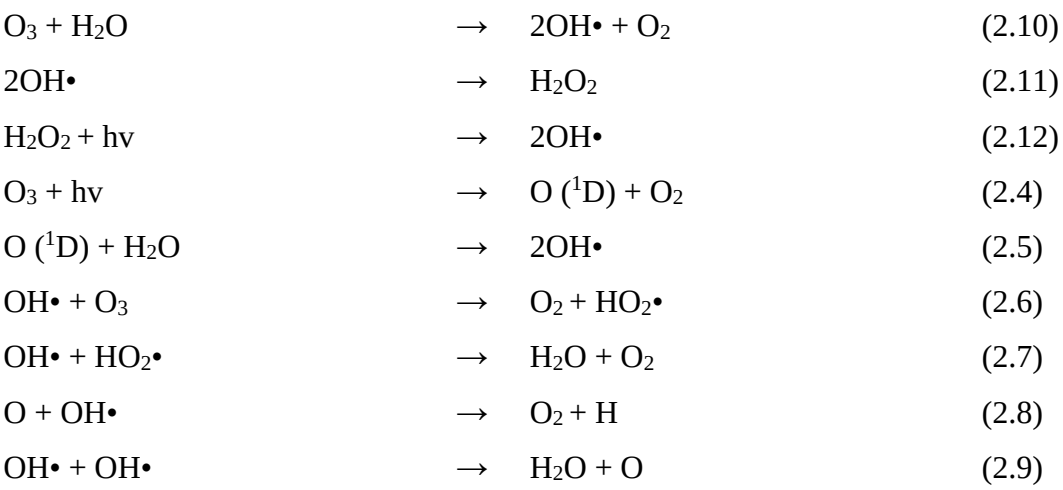
2.1.1.2 UV Radyasyonu

UV radyasyonu oksidasyon proseslerinin başlatılmasında kullanılan en yaygın radyasyon metodudur. Önemli UV dalga boyları UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (200-280 nm)'dir. UV radyasyonunun absorpsiyon derecesi ve herhangi bir madde tarafından absorpsiyon spektrumu onun moleküler bağ yapısı ve radyasyon dalga boyu ile ilişkilidir. UV-A fotokatalitik proseslerde kullanılırken, UV-C direk UV radyasyonu için en yaygın kullanılan dalga boylarıdır. Organik maddeler tarafından ışık enerjisinin absorpsiyonu fotofiziksel ve fotokimyasal olayların meydana gelmesine neden olur. Fotofiziksel prosesler ışık ve ısı emisyonunu içerirken fotokimyasal değişimler izomerizasyon, bağ kırılması, yeniden düzenleme veya moleküller arası kimyasal reaksiyonları içeren transformasyonlarla yeni maddeler üretir. UV-C mevcudiyetinde organik maddeler fotolize, oksidasyona ve oksidasyon-fotoliz kombinasyonuna uğrarlar. Özgün reaksiyonun derecesi organik maddenin tipine ve konsantrasyonuna, radyasyon dalga boyuna ve ozon, hidrojen peroksit ve hidroksil radikalleri gibi ilave oksidanlar mevcudiyetine bağlıdır. UV fotolizi radyasyon absorpsiyonunu izleyen kirletici maddelerin kimyasal bağlarının kırılmasıyla gerçekleşen prosestir. Trikloroetilen (TCE), polikromatik erikrosit (PCE) benzeri alkenler ve benzen, ksilen, tolüen gibi aromatik maddeler gibi bir kısım uçucu organik

bileşikler UV radyasyon yayılmasıyla direk fotolize uğrarlar. Daha büyük yapıdaki moleküler boyut ve alkil yer değiştirmesi aromatik bileşikler ile fotoliz arasındaki hassasiyeti artırır. Düşük basınçlı UV lambalarında 185 nm dalga boyunda hidroksil radikalleri meydana gelebilmektedir [62, 63].

2.1.1.3 Ozon/Ultraviyole Prosesi (O_3/UV)

Ozonun fotolizi sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Zincirleme reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir [64]. Ozonun UV ile fotolizi sonucu uyarılmış tek oksijen atomu oluşmaktadır. Buna bağlı olarak radikal oluşmaktadır [65].

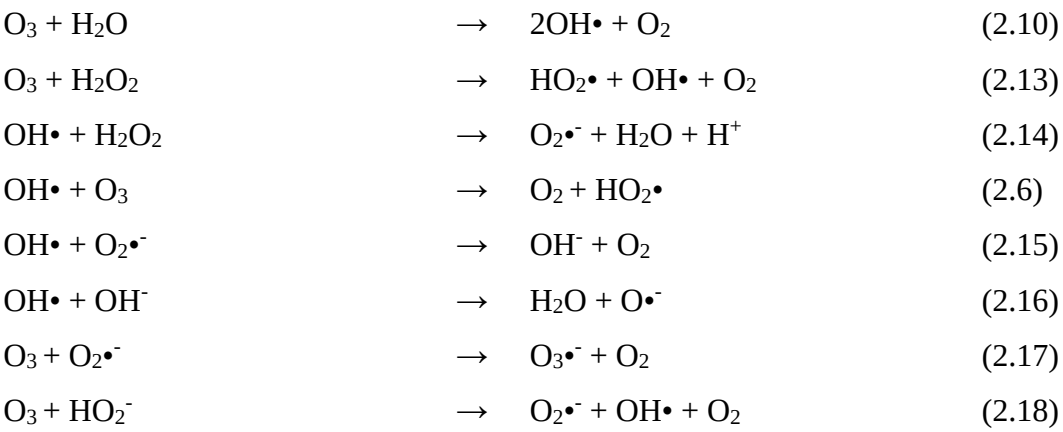


$O_3 + H_2O$	$\rightarrow$	$2OH\bullet + O_2$	(2.10)
$2OH\bullet$	$\rightarrow$	H_2O_2	(2.11)
$H_2O_2 + hv$	$\rightarrow$	$2OH\bullet$	(2.12)
$O_3 + hv$	$\rightarrow$	$O\ (^1D) + O_2$	(2.4)
$O\ (^1D) + H_2O$	$\rightarrow$	$2OH\bullet$	(2.5)
$OH\bullet + O_3$	$\rightarrow$	$O_2 + HO_2\bullet$	(2.6)
$OH\bullet + HO_2\bullet$	$\rightarrow$	$H_2O + O_2$	(2.7)
$O + OH\bullet$	$\rightarrow$	$O_2 + H$	(2.8)
$OH\bullet + OH\bullet$	$\rightarrow$	$H_2O + O$	(2.9)

253,7 nm dalga boyunda UV ışınına maruz bırakılan sulu ortam, ozonla doygun hale gelmektedir [65].

2.1.1.4 Ozon/Ultraviyole /Hidrojen Peroksit Prosesi (O_3/UV/H_2O_2)

O_3/UV prosesine, hidrojen peroksit (H_2O_2) eklendiğinde, ozonun bozunmasını hızlanmakta ve OH· radikallerinin oluşumu artmaktadır. Fakat maliyeti çok yüksek bir prosestir.



$O_3 + H_2O$	$\rightarrow$	$2OH\bullet + O_2$	(2.10)
$O_3 + H_2O_2$	$\rightarrow$	$HO_2\bullet + OH\bullet + O_2$	(2.13)
$OH\bullet + H_2O_2$	$\rightarrow$	$O_2\bullet^- + H_2O + H^+$	(2.14)
$OH\bullet + O_3$	$\rightarrow$	$O_2 + HO_2\bullet$	(2.6)
$OH\bullet + O_2\bullet^-$	$\rightarrow$	$OH^- + O_2$	(2.15)
$OH\bullet + OH^-$	$\rightarrow$	$H_2O + O\bullet^-$	(2.16)
$O_3 + O_2\bullet^-$	$\rightarrow$	$O_3\bullet^- + O_2$	(2.17)
$O_3 + HO_2^-$	$\rightarrow$	$O_2\bullet^- + OH\bullet + O_2$	(2.18)

$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (2.19)

$2OH\bullet \rightarrow H_2O_2$ (2.11)

$HO_2\bullet + O_2\bullet^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$ (2.20)

Genel olarak, bu proseste oksidasyon hızı çok hızlıdır. Fakat UV ışını oluşturma maliyeti yüksektir ve bileşiklerin UV ışınını absorblaması gerekmektedir [65].

2.1.1.5 Ozon/Ultrases (O_3/US)

Ozon ve ultrasesin varlığında gerçekleşen reaksiyonlar "))))" şeklinde gösterilmiştir [65, 66].

$H_2O))) H\bullet + OH\bullet$ (2.13)

$O_3))) O_2(g) + O(^3P)$ (2.14)

$O(^3P)(g) + H_2O \rightarrow 2OH\bullet$ (2.15)

$O_3 + OH\bullet \rightarrow O_2 + HO_2\bullet$ (2.16)

$O_2 + H\bullet \rightarrow HO_2\bullet$ (2.17)

$O_3 + HO_2\bullet \rightarrow 2O_2 + OH\bullet$ (2.18)

$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2$ (2.19)

$HO_2\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O + O_2$ (2.20)

2.1.1.6 Alkali ortamda Ozonlama (Yüksek pH da ozonlama)

Ozon sulu ortamda kararsız, hidroksil radikalleri oluşumunu içeren kompleks mekanizmaya sahip spontane olarak bozulan bir bileşiktir. Bileşiklerin radikaller ile bozundurulması alkali ortamda gerçekleşmektedir. pH yükseldiğinde ozonlamada oluşan hidroksil radikalleri aşağıdaki reaksiyona göre artmaktadır [65].

$O_3 + OH^- \rightarrow O_3\bullet^- + OH\bullet$ (2.21)

$O_3\bullet^- \rightarrow O_2 + O\bullet^-$ (2.22)

$O\bullet^- + H^+ \rightarrow OH\bullet$ (2.23)

2.1.1.7 Ozonlama/Hidrojen Peroksit (O_3/ H_2O_2)

Hidrojen peroksit suculortamda kısmı olarak hidroperoksit anyonuna (HO_2^-) bozunmaktadır. H_2O_2 ve HO_2^-, ozonla seri zincir reaksiyonlarına girerek hidroksil radikalleri oluşturmaktadırlar [67]. Bu metottaki reaksiyonlar;

$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH\bullet + 3O_2$ (2.24)

$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2\bullet + O_3\bullet$ (2.25)

Bu metot kirleticileri giderebilecek, kolay uygulanabilen bir metottur. Fakat hidrojen peroksit maliyeti dikkate alınmalıdır [65].

2.1.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen ileri oksidasyon prosesleri genellikle bileşenlerin bozunmasını sağlamak için katı formda katalizör kullanır. Homojen işlemler ile karşılaştırıldığında heterojen katalizatörler daha kolay bir ürün ayırma avantajına sahiptir.

Endüstriyel uygulamalar için, bu katalizörler belirli özelliklere sahip olmalıdır: (1) yüksek aktivite; (2) zehirlenmeye karşı direnç ve yüksek sıcaklıklarda uzun vadeli istikrar; (3) mekanik sağlamlık ve aşınmaya karşı direnç; (4), kirletici üzerinde seçici davranmaması ve (5) her koşul altında fiziklsel ve kimyasal stabilite [68].

Katalizörler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

(a) Metal katalizörler: Metal katalizör, bir metal oksit yüzey (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 ve CeO_2) üzerinde ya da aktif karbon üzerinde desteklenir. Ayrıca, katalizörleri ile ön arıtım, (örneğin kalsinasyon, kükürtleme ya da redüksiyon) önemli bir faktördür çünkü nihai katalitik aktivite ve/veya katalizör kararlılığını etkiler.

(b) Metal oksit katalizörler: Yaygın olarak kullanılan metal oksit katalizörlerinin çoğu (Ti, V, Cr, Mn, Zn ve Al) çok stabildir. Buna karşılık, Fe, Co, Ni ve Pb orta stabilitesi olan bir gruba aittir.

(c) Organometal katalizörler: Diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında, katalitik arıtım işlemi sırasında çıkış suyu süzülüyorsa organometaller daha az toksik olma avantajına sahiptir ve bazı durumlarda daha yüksek aktivite göstermektedir.

Katalizör desteğinin üç temel amacı vardır: (1) katalizör yüzey alanını arttırmak; (2) sinterlemeyi azaltmak ve hidrofobikliği hem de katalitik malzemenin, termal, hidrolitik ve kimyasal kararlılığını artırmak; (3) katalizörün ömrünü uzatmak. Yaygın olarak kullanılan metal oksitler silika, zeolit, elyaflar, seramik malzemeler, kil, kırmızı çamur, polimerlerdir [65].

2.1.2.1 Katalitik Ozonlama

Genellikle, en sık kullanılan katalizör Fe^{2+}'dir ve meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [67];

$$Fe^{+2} + O_3 \rightarrow FeO^{+2} + O_2 \quad (2.26)$$

$$FeO^{+2} + H_2O \rightarrow Fe^{+3}OH\bullet + OH^- \quad (2.27)$$

Bununla birlikte, bu tip bir sistemin temel dezavantajı madde transferinin sınırlı olmasıdır. Katalizör konsantrasyonundaki kritik değerin üstündeki artış oksidasyon verimliliğine karşılık gelen bir artış anlamına gelmez. Dolayısıyla ekonomik açıdan bakılırsa bu prosesi uygularken kullanılan katalizör miktarını azaltmak daha az maliyetli olabilir.

Skoumal ve ark. (2006) ilaç endüstrisi atıkları içinde parasetamol bozulması için aynı katalizörü kullanmışlardır. Parasetamol analjezik ve antiinflamatuar olarak yaygınca kullanılır ve bu nedenle 10 µg/L'den daha düşük konsantrasyonda küçük kirlilikler meydana getirir. Bir ozon prosesiyle birlikte 1.0 mM Fe^{2+} kullanıldığında giriş mineralizasyon oranı 109 mg TOC/(L dk)'dir. Sonuç olarak, parasetamol erken oksidasyon aşamalarında 30 dk'da %49 mineralizasyon sırasında hızlı bir şekilde bozulmuştur. Muhtemelen indirgenmesi zor olan karboksilik asitler gibi ürünlerin oluşumundan dolayı TOK azalımı çok yavaş olmuştur. 0.25 mM Cu^{2+} katalizör olarak kullanıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir [69].

2.1.2.2 Fotokatalitik proses (UV/TiO_2)

Fotokatalitik prosesler, ışın gören katalizörün içinde ve kirleticilerin oksidasyonu için üretilen reaktif türlerin arayüzey reaksiyonları ile devam eden bir çok seri basamaktan oluşan bir prosestir [70]. Dolayısıyla, iyi sonuçlar elde edilebilmesi için hedef kirleticilerin katalizörün yüzeyine çok iyi adsorbe olmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon prosesini etkileyen parametreler, hedef kirletici, katalizörün yüzey özellikleri ve çözeltinin pH değeridir [70]. Bu tür reaksiyonlarda, daha fazla yüzey alanına sahip malzemelerde fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla alan oluşturacağı için daha iyi fotokatalitik performans sağlamaktadırlar [71]. Fotokatalitik prosesde oluşan reaksiyonlar (Eşitlik 2.27-2.30) [63, 72];

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (2.27)$$

$$e^- + h^+ \rightarrow ısı \quad (2.28)$$

$h^+ + OH^-$ → $OH•$ (2.29)

$h^+ + H_2O$ → $OH• + H^+$ (2.30)

2.1.2.3 Fotokatalitik Ozonlama

Titanyum dioksit (TiO_2), İOP'leri içindekatalizör olarak kullanılan en etkili katalizördür. Katkılı TiO_2 katalizöründen yada diğer tip yarı-iletkenlerden çok daha etkilidir. Bununla birlikte çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen çoğu çalışma laboratuvar yada pilot ölçekli olarak kısıtlı kalmıştır.

Fotokatalitik ozonlamanın temel mekanizması aşağıda belirtildiği gibi ifade edilebilir [63, 73].

TiO_2 → $h^+ + e^-$ (2.31)

$e^- + O_3$ → O_3^- (2.32)

O_3^- → $O_2 + O^-$ (2.33)

$O^- + H_2O$ → $OH^- + OH•$ (2.34)

$h^+ + OH^-$ → $OH•$ (2.35)

2.1.3 İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Parametreler

Herhangi bir ileri oksidasyon prosesinin etkin bir işletimi hem atığın doğasına hem de kullanılan ileri oksidasyon prosesinin türüne bağlıdır. Optimum şartlar arıtılabilirlik çalışmaları ve pilot testleriyle belirlenir. Proses parametreleri genel olarak iki kategoriye ayrılabilir [62];

- Su kalitesi
- İşletme koşulları

2.1.3.1 Suyun Kalitesi

Organik Kirleticilerin Konsantrasyonu ve Kimyasal Yapısı

Organik bileşiklerin tipi ve başlangıç kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak prosesin performansı etkilenecektir [62].

Çözeltinin pH Değeri

Hidroksil radikal konsantrasyonu pH'ın bir fonksiyonu olduğundan su fazında İOP uygulaması için önemli faktörlerden biri pH parametresidir. pH değeri sudaki mevcut karbonat, bikarbonat ve karbonik asit dengesini kontrol eder. Karbonat ve

bikarbonatların her ikisi hidroksil radikalleri sırasıyla 3.9 x 10^8 $\mu^{-1}s^{-1}$ ve 8.5 x 10^8 $\mu^{-1}s^{-1}$ hız sabitleriyle etkisiz hale getirirler. Ancak pH değerinin etkisi sisteme özgüdür. Örneğin UV/O_3 biraz bazik pH değerlerinde daha etkin iken genellikle UV/H_2O_2 düşük pH değerlerinde daha etkindir [62].

Radikal Tutucu Maddeler

Hidroksil radikal tutucuları kirletici parçalama verimini inhibe ederler. Kimyasal oksitleyicilerin aşırı dozları tutucu olarak işlev görebilir. Karbonat, bikarbonat, nitrit, doğal olarak oluşan sülfit (SO_3) ve klorlu organik maddelerin parçalanmasının bir ürünü olarak oluşan klorür iyonlarının mevcudiyeti organik maddelerin parçalanma hızını azaltan hidroksil radikal tutucusu olarak işlev görürler. Ayrıca EDTA, hümik asit, bromür ve siyanür gibi doğal sularda mevcut bazı diğer önemli tutuculardaki hidroksil radikali tutucuları olarak işlev görürler [62].

2.1.3.2 İşletme Koşulları

Kullanılan ileri oksidasyon proseslerinin tipine bağlı olarak verimli bir işletme için hedef giderim, oksitleyici madde tipi ve dozajı, radyasyon yoğunluğu ve katalizör miktarı önemli işletme parametreleridir. Kimyasal reaksiyonlar sıcaklıkla artmasına rağmen birincil fotokimyasal prosesler sıcaklıktan bağımsızdır. Dolayısıyla sıcaklığın etkisi kullanılan ileri oksidasyon prosesinin tipi ile değişiklik gösterir ve genellikle değişkenlik için bir seçenek değildir [62].

Oksidan Tipi ve Dozajı

UV oksidasyonu gibi ileri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikalleri ile ilgili birinci dereceden reaksiyon hızı O_3 ve H_2O_2 gibi oksitleyici madde dozajıyla artar. Ancak UV/ H_2O_2 gibi bazı sistemlerde H_2O_2 hidroksil radikalin bir tutucusu işlevi göreceğinden dolayı optimum dozajdan daha fazla miktarının kullanılması hızı azaltacaktır. UV/ O_3 sistemlerinde sudaki yüksek ozon konsantrasyonu bertaraf edilmeye ihtiyaç duyan ozon gazı şeklinde fazlalık olarak açığa çıkacaktır [62].

Radyasyon Şiddeti

UV, UV/O_3, UV/ H_2O_2 ve sonikasyon gibi herhangi bir radyasyon temeline dayalı ileri oksidasyon prosesi için ışımanın şiddet ve frekansı (sonikasyon için) önemli parametrelerdir. Düşük şiddette homojen foto oksidasyon hızı şiddetin artmasıyla artar ve kuantum verimi şiddetten bağımsızdır. Orta şiddette hız $I^{0,5}$ olarak değişir ve kuantum

verimi $I^{-0,5}$ olarak değişir. Bununla birlikte yüksek şiddette prosesin kuantum verimini azaltan hidroksil radikallerin rekombinasyonu meydana gelir. Frekans etkisi kısmen sisteme özgü olmasına rağmen organik bileşikleri parçalama hızı 28-100 kHz aralığındaki sonikasyon frekansının artmasıyla artar. Ultrases frekansı hidroksil radikallerinin oluşumu üzerinde iki önleyici etkiye sahiptir. Çok düşük frekanslarda kabarcıklar içerisinde daha fazla hidroksil radikali oluşmasına rağmen kabarcık içerisindeki hidroksil radikalinin rekombinasyon ihtimalleri kabarcık içerisindeki daha yüksek sıcaklık sebebiyle daha fazladır. Frekans artarken kabarcıkların titreşimi ve bozunması daha çabuk bir şekilde gerçekleşir. Bunun sonucunda da kabarcıklardan daha fazla miktarda radikal kaçışı olur. Bununla birlikte çok yüksek frekansta kavitasyon kabarcıklarının boyutunun azalmasından dolayı akustik periyot çok daha kısa olacaktır. Sonuç itibariyle akabinde çözelti içerisindeki hidroksil radikallerinin miktarını azaltan kavitasyon şiddeti azalır [62].

Katalizör Miktarı

Su fazı fotokatalitik oksidasyon çalışmaları fotonlar tarafından katalizör üzerindeki yerlerin aktivasyonu gerçekleştirildiğinde katalizör kalınlığının optimum değerden daha fazla arttırılmasının kütle transfer sınırlaması sebebiyle hızda bir gelişmenin mevcut olmadığını gösterir. Adsorbanın iç yüzeyinden reaksiyonun meydana geldiği dış yüzeyine adsorblanacak maddenin difüzyon hızı tüm proses dikkate alındığında sınırlıdır. TiO_2 çözeltisinin 0.5-1 g/L'si genellikle optimum bir TiO_2 konsantrasyonunu oluşturur [62].

2.1.4 İleri Oksidasyon Proseslerinin Dezavatajları ve Sınırlamalar

Ozon patlayıcı, toksik ve deri, göz, solunum birimleri ile mukoz membranına karşı tahriş etme özelliğine sahiptir. Ayrıca ozon önemli bir hava kirleticisi olduğundan ozon seviyelerinin yönetmelik konsantrasyonlarını aşmadığına emin olunması için iyi bir şekilde işlenmelidir. Hidrojen peroksit tahriş edicidir ve kimyasal yanmalara sebep olabilir. UV ışığı korunmasız deriyi yakabilir ve UV lambaları içerisindeki civa burun ve bölgelerini tahriş etme ile birlikte merkezi sinir sistemine zarar verebilir.

Fotokatalitik prosesler için önemli dezavantajlar; katalizör deaktivasyonu, yavaş kinetikler, düşük foto verim ve ön görülemeyen mekanizmadır. Fotokatalizörlerin seçici reaktifliği karışım halindeki maddelerin parçalanması için de ayrı bir dezavantajdır.

Yeni bir araştırmada UV'nin sırasıyla, ozon, klor, kloramin ve peroksit ile bağlantılı olarak kullanıldığında UV nin ozon, klor, kloramin ve peroksite göre son derece etkili olduğu görülmüştür [62].

2.2 İlaç Kalıntılarının Nanopartiküller İle Giderimi

1959 yılında Profesör Richard Feynman "Plenty of Room at the Bottom" ("Köşede Birçok Odacık Var") sözü ile dünyaya nanoteknoloji terimini tanıştırmıştır. Daha sonra Feynman "arrange atoms the way we want, the very atoms, all the way down" (atomları istediğimiz sıraya dizersek, atomlar dize gelir") sözünü söyleyerek vizyon oluşturmuştur [74].

Nanoteknoloji, nanoölçekli maddelerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve uygulamalarında kullanılan bir alandır [75]. The National Nanotechnology İnitiative (Ulusal Nanoteknoloji Kurumu) yaptığı açıklamaya göre Nanoteknoloji 3 şeyi kapsamaladır [74];

- Araştırma ve teknoloji gelişimi atomik ya da moleküler düzeyde olmalıdır. (1-100 nm arasında),
- Küçük boyutlarından dolayı eşsiz özellik ve fonksiyonlara sahip parça, sistem ve yapı üretimi olmalıdır,
- Atomik ölçüde kontrol edilebilmelidir.

Nanomateryaller 1 mikrometreden daha küçük yapıya sahip küçük ölçekli maddelerin bir sınıfıdır. Nanopartiküller ise yaklaşık 1 ile 100 nm arasında iki boyutlu parçacıklardır [76, 77].

Nanomateryaller kaynaklarına göre 3 kategoriye ayrılmaktadır [76, 78];

- Doğal,
- Rastlantısal,
- Tasarlanmış.

Doğal nano materyaller kil, organik madde ve demir oksitlerden oluşmaktadır. Bu maddeler topraktaki biyolojik faaliyetlerde nemli rol almaktadır. Rastlantısal nanomateryaller ise tarımsal faaliyetler ve nanomateryal üreten tesislerden toprak su ve havaya yolu ile çevreye karışan maddelerdir [78]. Tasarlanan nanomateryaller fiziksel ve kimyasal proseslerle spesifik özellikler kazandırılarak tasarlanmıştır [76, 78].

Nano ölçekli materyallerin davranışları makro düzeylerdekine göre tahmin edilememektedir. Nano ölçekli boyutları nedeniyle, nanomateryaller daha büyük ölçekli

malzemeler ile karşılaştırıldığında eşsiz fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir [79]. Değişik özelliklerinden dolayı nanomateryaller farklı amaçlar için kullanılabilmektedir [76]. Farklı özellikler için farklı nanomateryaller kullanılmaktadır. Bu nanomateryaller; (ilk iki madde doğal olarak bulunabilir, diğer maddeler ise sadece tasarlanarak elde edilebilmektedir) [78].

- Fuleren ve karbon nanotüpler: fulerenlerin yapısı elipsoid veya içi boş küre şeklinde, karbon nanotüplerin ise tüp şeklindedir. İki nanomateryalde yapısında karbon bulundurmaktadırlar. Bu maddeler; kısıtlı reaktiviteye sahip, stabil, termal ve elektriksel iletkinliği yüksek olan maddelerdir. Bu maddeler; biyomedikal, sensörler ve fotovoltaik (güneş ışığından enerji elde edilmesi) uygulamalarda kullanılmaktadır.
- Nano ölçekli metal oksitler: titanyum oksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), sezyum oksit ve demir oksittir (Fe_3O_4). Bu maddeler, binlerce atomdan oluşan yarı iletken kristalleri içermektedirler. Metal oksitler; fotokataliz uygulamalarında, pigmentlerde, ilaçlarda, tıbbi uygulamalarda, güneş enerjisi uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Sıfır değerlikli metaller: Nanoölçekli sıfır değerlikli demir (nanoscale zero valent iron (nZVI) gibi maddeler yüksek yüzey reaktif maddelerdir. Su, toprak ve sedimentlerin arıtımında kullanılmaktadır.
- Quantum noktaları (quantum dots): Elektron çift bağları 3 boyutla sınırlandırılmış olan bu maddeler yarı iletken maddelerdir. Boyutları 10 ile 50 nm arasında değişmektedir. Bu maddeler; tıbbi uygulamalarda, fotovoltaik uygulamalarında, telekomünikasyon ve sensörlerde kullanılmaktadır.
- Dendrimerler: Birçok fonksiyonel grupla birlikte tasarlanıp üretilen polimerlerdir. Genellikle şekilleri, koni, küre veya diske benzerdir. Dendrimerler, ilaç uygulamalarında, kimyasal sensörlerde, modifiye edilmiş elektrotlarda ve DNA transfer ajanı olarak kullanılmaktadır.
- Kompozit nanomalzemeler: Birkaç nanoölçekli materyallerin birleşmesiyle oluşmaktadırlar. Kompozit nanomalzemeler biyolojik veya sentetik materyallerle farklı özellikler kazandırılmak için entegre edilebilmektedir. İlaç uygulamaları gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar.

Nanomateryaller çevresel kirleticilerin belirlenmesi, kontrolü ve gideriminde yeni olanaklar sağlamaktadır. Yeni teknolojilerin ya da kimyasalların gelişimi potansiyel riskleride beraberinde getirmektedir [76]. Gelişmekte olan nanoteknoloji daha da

geliştikçe, çevresel etkileri de düşünülmelidir. Düşünülmesi gereken konular ise; ileri teknolojik aletlerin maliyet, boyut ve uygunluğunun çevresel etkileri, çevresel kaynaklardaki kirleticilerin azaltılması ve önlenmesindeki potansiyel yararların belirlenmesinin modellenmesi, çevre ile alakalı sağlık refahı ve yönetimindeki hızlı gelişmelerin etkileri, atmosferdeki nanopartiküllerin etkisi ve nanomakinelerin gelişiminden kaynaklanan etkileridir [79]. Bu nedenle çevresel nanoteknolojide iki konuda odaklanılmıştır. Birincisi, geliştirilmiş çevresel koruma için yeni nanomateryallerin sentezlenmesi veya yeni teknolojilerin kullanılmasıdır. İkincisi ise yeni teknolojilerin çevresel ve ekonomik açıdan yarar ve zararlarını değerlendirerek oluşabilecek problemlerin belirlenmesidir [76].

2.2.1 Nanoteknolojik Uygulamalar

Nanoteknoloji, spesifik özelliklerinden dolayı; otomotiv, elektronik, kimya endüstrilerinde, ilaç sanayi, inşaat sektörü, mühendislik alanlarında, tekstil sanayinde, enerji, kozmetik, gıda sektörü ve spor malzemeleri gibi birçok değişik alanda kullanılmaktadır [77].

2.2.1.1 Çevresel Uygulamalar

Nanoteknolojinin özelliklerinden dolayı çevresel olarak arıtım ve iyileştirme nanoteknolojinin uygulama alanlarından biridir. Nanoteknoloji dolaylı ya da doğrudan çevreye birçok yararı olan alanlardan biridir [74]. Nanoteknoloji arıtım ve iyileştirme, sensörleme ve kirlilik belirleme ve kirlilik önleme gibi 3 ayrı alanda kullanılabilmektedir [74, 80].

Nanomateryaller kullanılarak yapılan arıtımda 4 faktör önemlidir [80]:

- Çevresel güvenlik,
- Arıtım ajanlarının (nanomateryallerin) yeniden kullanımı,
- Düşük maliyet,
- Yüksek arıtım verimi.

Nano materyaller; kirlenmiş alanların iyileştirilmesi [76, 77, 81, 82], su ve atıksu arıtımı [76, 77, 81, 82], nanokataliz ve nanoteknoloji kullanılan yeşil mühendislik [76, 77, 81, 82], sensörler [76, 77, 81, 82], enerji ve güç [76] gibi çevresel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Öncelikli olarak arıtım ve iyileştirme alanlarında nanoteknoloji kullanılmıştır. Kirlenmiş alanların iyileştirilmesi ve atıksu arıtımında kullanılmıştır. Ayrıca

nanoteknoloji yeraltı suyunda, suda ve havada daha hassas ve ekonomik olarak kirlilik belirlemede kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin yüzey alanları fazla olduğundan, elektriksel iletkenlikteki değişiklikleri daha ayrıntılı gösterebilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı düşük miktarlardaki kirletici miktarlarında bile kirleticiyi bile belirleyebilmektedir [80].

İlk olarak 90'lı yıllarda çevresel iyileştirme için çeşitli nanopartiküller sentezlenmiştir. 1996 yıllarından itibaren inorganik ve organik kirleticilerin gideriminde sıfır değerlikli nanopartiküller kullanılmıştır. Devamında kullanıldıktan sonra ayrılması kolay olan manyetik nanopartiküller üretilmeye başlanmıştır. Daha sonra nanopartiküllerin çeşitli kimyasallar ile kaplanarak, modifiye edilmeleri sağlanmıştır. Yüzeyi modifiye edilen nanopartiküller daha stabil veya hedef kirleticiler üzerinde kullanılabilmektedir. Sıfır değerlikli nano partiküllerde oksijen varlığında sıfır değerlikli demir kullanılarak oksidasyon gerçekleştirilmektedir. Bu proseste reaktif ve seçici olmayan hidroksil radikalleri oluşmaktadır [76].

Ayrıca su ve atıksuyun heterojen fotokatalitik arıtımında fotovoltaik özelliğinden dolayı kullanılan yarı iletken TiO_2'ler ile arıtım sayısı giderek artmaktadır. Nanomateryallerden karbon nanotüp membranlar, ticari polikarbonatlı membranlara göre çok daha etkilidir [76]. Özellikle aktif karbona göre çok daha iyi adsorplama özelliği bulunmaktadır [74]. Fakat karbon nanotüpler çok pahalıdır. Yüksek miktarlarda arıtım için kullanılan materyallerin düşük maliyetli olması gerekmektedir [76]. Ayrıca kullanılan nanotüpler kirletici belirlemede yaygın olarak kullanılabilmektedir [74].

2.2.1.2 Nano Ölçekli Materyallerle Su Arıtım Uygulamaları

Endüstriyel faaliyetler sonucu toksik metal içeren atıksular oluşmaktadır. Mineral ve maden prosesleri sonucu alıcı su ortamlar için toksik sıvılar oluşmaktadır. Farklı organik ve metallerin alıcı ortamlarda bulunması çevre, toplum sağlığını etkilemektedir. Klasik arıtım yöntemlerinden aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon gibi yöntemler hem pahalı hemde zaman gerektiren yöntemlerdendir. Biyolojik bozundurma maliyet açısından etkili fakat zaman gerektiren yöntemlerdendir [80].

Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNTs) silindir şeklindeki makromoleküllerdir. Karbon nanotüplerin tek duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. Tek duvarlı karbon nanotüplerin boyutu 0,3-3 nm arasında iken çok duvarlı karbon

nanotüplerin boyutu 100 nm'ye kadar olabilmektedir. Karbon nanotüplerin olağanüstü yapısal ve mekanik özelliklerinden dolayı önemi artmaktadır. Karbon nanotüpler, elektronik, biyolojik kimyasal belirleme, kataliz olarak ve büyük yüzey alanlarından dolayı adsorbent olarak kullanılmaktadır. Fakat suda az çözünmeleri, pahalı olmaları ve dağıldığı ortamdan toparlanmaları zor olduğu için bazı durumlarda pratik olamamaktadırlar. Karbon nanotüplerin Fe iyonları ile birleştirdiğimizde su ortamından manyetik ayırma ile daha iyi toparlanabilmektedirler.

Nanoölçekli Yarı İletken Fotokatalizörler

Organik ve inorganik kirleticilerin arıtımında TiO_2 yarı iletkenlerin kullanılması giderek artmaktadır. Yüksek enerji verildiğinde, iletim bandında elektronlar, değer bandında pozitif holler (h^+) oluşmaktadır. Su ve hidrojen iyonları holler için bir tutucu olmaktadır ve hidroksil radikali oluşmaktadır. Oksijen ise elektronlar için tutucu olmaktadır ve süperoksit iyonları oluşmaktadır. Bu reaktif iyonlar fotokatalizörün yüzeyinde moleküller ile adsorplanıp, bu moleküllerin oksidasyonu ve mineralizasyonu ile sonlanmaktadır. Yarı iletken fotokatalizörlerden TiO_2 fiziksel ve kimyasal stabilitesi, düşük maliyeti sebebi ile en çok kullanılan fotokatalizörlerdir. Fakat TiO_2 fotokatalitik olarak aktif hale getirmek için UV ışını gerekmektedir. Ticari olarak arıtımda en fazla kullanılan TiO_2 Degussa P 25, 30 nm boyutlarındadır. Nanokristal TiO_2 parçacıkları ise 6-8 nm arasında olup su arıtımında yerini alan katalizörlerdendir. Fotokatalizörlerin boyutlarının küçülmesi yüzey alanını artırdığından daha fazla adsorpsiyon yapılacağından dolayı tercih edilmektedir.

Manyetik Nanopartiküller

Manyetik nanopartiküllerin en önemli özelliği kullanılan maddenin manyetik kuvvetle geri kazanılmasıdır. Manyetik nanoboyutlu materyaller arasında demir oksitler birçok alanda önemli rol oynamaktadır. Magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ- Fe_3O_4) çevresel uygulamalarda kullanılan manyetik demir oksitlerdir. Bu maddeler, düşük toksisitesi, düşük maliyeti ve büyük yüzey alanından dolayı su arıtımında özellikle metal gideriminde etkilidir. Bu maddelerin yüzeylerindeki modifikasyonlarda (organik molekül eklenmesi) nanomateryalleri stabilize etmektedir ve oksidasyonunu engellemektedir. Fakat özellikle tutulması istenen iyonları tutmak için modifikasyon gereklidir. Mezopor alüminasilikat eklenen magnentit Hg nın tutulması için gayet uygundur.

Nanoölçekli Sıfır Değerlikli Demir Partikülleri

Nano sıfır değerlikli demir partikülleri (nZVI) klorlu organik bileşikler, poliklorlu bifeniller, nitrat iyonu, As, Pb, Cu, Ni, Ba, Co ve Cr gibi metaller gibi birçok kirleticinin arıtımında kullanılmaktadır. Sıfır değerlikli demir iyonunda oksidasyon gerçekleştiği kabul edilmektedir. Mikroölçekli maddelerle karşılaştırıldığında nanoölçekli bu maddeler daha reaktiftir. Son yıllarda nZVI maddelere ilgi artmaktadır.

Alan testlerine göre bu maddeler yerinde arıtımda etkili yöntemlerden biridir.

Ayrıca nZVI metallerin gideriminde de etkili yöntemlerdendir. nZVI maddeler Cd ve As^{3+} gideriminde etkilidir. nZVI Perklorat iyonunun klor iyonuna indirgenmesindede etkilidir. Bazı durumlarda nZVI modifiye edilmektedir. Reçine ile modifiye edilmiş nZVI ler Cr gideriminde etkilidir.

2.3 İlaç Kalıntıları

2.3.1 Kullanımı

Son zamanlarda insan sağlığı ve hayvan üretiminde östrojenlerin tüketimi (doğal ve sentetik) ciddi bir şekilde artmakta olup, son zamanlarda çevresel ortamlarda saptanan ilaçlar arasında yerini almaktadır [83]. 1960 yıllarından itibaren bu maddelerin en temel tıbbi uygulaması doğum kontroldür. Doğum kontrol dışında insan sağlığında östrojenlerin kullanımı 3 temel gruba ayrılabilmektedir [29]:

- Menopoz ve post-menopoz sendromunun tedavisi (en fazla kullanım),
- Hormon eksikliğinde fizyolojik tedavisi,
- Kadınlarda göğüs kanseri tedavisi.

2.3.2 Steroit Östrojenlerin Çevredeki Kaynakları ve Özellikleri

Yapılan araştırmalarla, nehirler, göller ve denizler gibi alıcı ortamlarda tespit edilen bu kirleticilerin en temel kaynaklarının atıksu arıtma tesisi çıkış suları, hayvan ve insan dışkılarıyla gübrelenen tarım alanları ve büyük hayvan çiftliklerinde ve bahçecilik faaliyetlerinde kullanılan doğal ve sentetik bileşikler olduğu anlaşılmıştır [84, 85]. Bu kirleticilerden bazılarının alıcı ortamlarda yaşayan hayvanların endokrin sistemlerine etki ettikleri görülmüş ve bu nedenle bu kirleticilere endokrin bozucu maddeler ya da kısaca EDC'ler adı verilmiştir. EDC'ler, atıksu arıtma tesisi çıkış sularında, içme suyu kaynaklarında ve hatta arıtılmış içme sularında tespit edilmişlerdir.

Endokrin bozucu madde; Endokrin sisteminin doğal işleyişini değiştiren ve böylece organizmanın kendinde, neslinde, türlerinde ya da alt türlerinde olumsuz etkiler doğuran dış kaynaklı bir madde ya da maddeler karışımı olarak tanımlanmaktadır. EDC'ler vücuda girdiğinde; hormonların etkilerini taklit ederek, hareketlerini engelleyerek veya hormon salgılanmasına müdahale ederek endokrin sisteminin doğal işleyişini bozabilirler.

Östrojenik maddeler temel olarak üç gruba ayrılmaktadır [29]:

Doğal hormonlar

Östrojen, testosteron, progesteron gibi insanlarda ve hayvanlarda doğal olarak bulunan hormonlar ya da bitkiler tarafından üretilen fitoöstrojenler.

Sentetik hormonlar

Gebeliği önleyici haplar, çeşitli hormon düzenleyiciler gibi doğrudan endokrin sistemini etkilemek üzere üretilmiş hormonlar.

Sentetik kimyasallar

Pestisit ya da plastik katkı maddeleri gibi tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerde kullanılan kimyasallar ile dioksinler gibi endüstriyel proseslerin yan ürünleri [86].

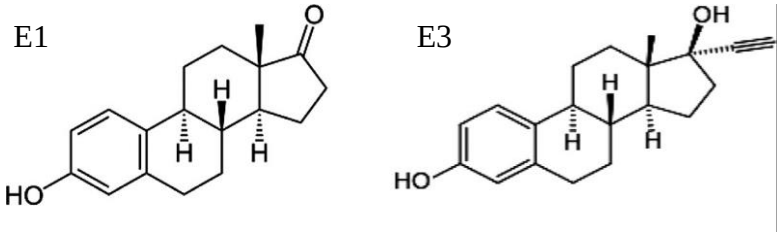
2.3.3 Fiziko-kimyasal Özellikler

Steroit hormonların davranışı kendilerinin fiziko-kimyasal özelliklerine göre değişmektedir. Doğal östrojenler sentetik östrojenlere göre suda daha fazla çözünmekte ve daha az hidrofobiktir. Buda doğal östrojenlerin sentetik östrojenlere göre sularda daha fazla bulunmasını açıklamaktadır.

Ayrıca Avrupa Birliği öncelikli maddeler direktifinde (2013/39/EU ve 2015/495/EU) gelecekteki öncelikli maddelerin belirlenmesi için bir izleme listesi oluşturulmuştur. Bu izleme listelerinde bulunan EDC'lerden östrojenik maddeler; 17α-ethynilestradiol (EE2), 17-beta-estradiol (E2) ve estrone (E1) dir [33, 87]. Bu bağlamda çalışılan ilaçların fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'de ve moleküler yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.3: E1 ve E3 ilaçlarının fiziko-kimyasal özellikleri [88-91].

	Estron (E1)	**Estriol (E3)**
CAS	53-16-7	50-27-1
Moleküler formülü	$C_{18}H_{22}O_2$	$C_{18}H_{24}O_3$
Moleküler Ağırlığı (g/mol)	270,4	288,4
Sudaki çözünürlüğü (mg/L, 20 °C)	30	13
Buhar basıncı (Pa)	3×10^{-8}	9×10^{-13}
pKa	10,34 ± 0,05	10,38 ± 0,02
log K_{ow}	3,13–3,43	2,81
log K_{oc}	3,1–3,5	3,5



Şekil 2.1: E1 ve E3 ilaçlarının molekül yapıları.

2.3.4 Metabolizma ve Atılım Hızları

Alındıktan sonra, östrojenler insan veya hayvan organizmaları tarafından absorplanmakta olup hidroksilasyon, oksidasyon, metilasyon ve glukuronik veya sülfürik asit ile konjugasyon gibi birçok metabolik reaksiyona girmesine rağmen çoğu kısmı vücuttan ürin ve dışkı olarak ayrılmaktadır.

Örneğin 17-β- Estradiol (E2), hızlı bir şekilde estrona oksitlenmekte, daha sonrada estriole(E3) dönüşmektedir [92]. Çizelge 2.4'de insanların doğal ve sentetik östrojenlerin günlük atılımlar gösterilmektedir [29].

Çizelge 2.4: İnsanlarda östrojenik steroitlerin günlük atılımı (µg).

Kategori	**E2**	**E1**	**E3**	**EE2**
Erkekler	1.6	3.9	1.5	
Adet gören bayanlar	3.5	8	4.8	
Menopozlu bayanlar	2.3	4	1	
Hamile bayanlar	259	600	6000	
Bayanlar (Doğum kontrol hapı kullananlar)				35

2.3.5 Çevresel Oluşumu

Östrojenler temel olarak tüm çevresel ortamlarda bulunabilmektedir. Sudaki belirtilen seviyelerde yaklaşık ng/L seviyelerinde bulunmaktadır[93]. Östrojenler çevreye temel olarak; atık su arıtım çıkış sularında, evsel ve hastane atıksu çıkış sularında, kontrolsüz deşarjlar, depolama sızıntı suları ve gübrelerin yağış sonrası sızmasıyla girmektedir.

Atıksu arıtma tesisine giren doğal ve sentetik östrojenler kısmen arıtılsa da bazı durumlarda arıtılmadan yüzeysel sulara salınmaktadır [29, 94].

2.3.6 EDC'lerin Etkileri

EDC'lerin; suda yaşayan çeşitli organizmalarda, kuşlarda ve insanlarda neden olduğu olumsuz etkilerin incelendiği pek çok kapsamlı çalışma bulunmaktadır. Gözlemlenmiş olumsuz etkiler arasında en yaygın olanları üreme organlarında morfolojik deformasyonlar, sperm sayısında azalma, dişi sayısının artarak cinsiyet oranlarının bozulması ve bağışıklık sisteminin zayıflamasıdır [29].

EDC'lerin insanlar üzerindeki etkilerine yönelik son bulgular aşağıda sıralanmıştır:

- İnsanlar üzerindeki etkileri tam olarak ortaya konmamasına rağmen; hormonal-bazlı kanserler (testis yumurtalık)
- Kimyasal kirleticiler ile insanlardaki endokrin sistemi bozuklukları arasında doğrudan bağ olduğunu gösteren kesin kanıtlar henüz mevcut değildir. Ancak, endokrin bozuculara maruz kalma sonucunda oluşan bazı sağlık sorunları olduğu bilinmektedir. Özellikle, Aralık 1996'daki Weybridge Çalıştayından sonra, çok düşük dozlarda bile olsa, insanların endokrin bozucu maddelere maruz kalması ile endokrin sistemi bozuklukları arasında ilişki olabileceği yönünde bulgular ve bilgiler elde edilmeye başlanmıştır.
- Bölgesel farklılıklar göstermekle birlikte sperm kalitesi düşmekte ve testis kanserinde artış gözlemlenmektedir.
- Göğüs kanseri, kısırlık gibi kadınlarda görülen bazı vakalardaki artışlar ile EDC'ler arasındaki ilişkiler incelenmektedir.
- Hollanda'da gerçekleştirilmiş olan AB destekli bir çalışma ile Almanya ve ABD'de yapılmış diğer çalışmalar, doğal çevredeki PCB miktarları ile sinir sistemi gelişimi bozuklukları arasında ilişki olduğunu göstermiştir.
- İnsanların, çeşitli kazalar sonucu, düşük veya yüksek dozlarda kirleticilere maruz kalmaları durumunda, bazı kimyasalların, yalnızca kirleticiye maruz kalan popülasyonun endokrin sistemini etkilemekle kalmayıp, onların çocuklarında da belirli hastalıkları tetikledikleri anlaşılmıştır.

Sonuç olarak mevcut atıksu arıtma sistemlerinde etkili bir EDC giderimi elde edilememektedir. Ekosistemleri ve insan sağlığını tehdit eden bu mikrokirleticilerin doğal ortamlara karışmalarını önlemek için daha ileri teknolojilerin kullanılması gerekmektedir [95].

Son yıllarda bu amaçla çeşitli ileri arıtma teknolojileri incelenmiştir. Aktif karbon sistemlerini, membran filtrasyonunu, membran biyoreaktörleri, ozonlamayı ve çeşitli ileri oksidasyon tekniklerini bu teknolojiler arasında sayabiliriz. Aktif karbon sistemleri ile membran filtrasyonu, yüzey ya da yer altı suları gibi diğer kirletici konsantrasyonlarının çok yüksek olmadığı nispeten daha temiz suların arıtımı için uygun olan teknolojilerdir. Ayrıca, aktif karbon sistemi, giderim mekanizması gereği, polar organik kirleticilerin arıtımında, özellikle de suda pek çok diğer apolar organik yapı varken, etkisiz kalmaktadır. Diğer taraftan bu teknolojiler yalnızca fiziksel ayrıştırma prosesleri olduklarından, kullanılmış aktif karbon ya da membran atıksuyu gibi daha konsantre atıklar üretirler. Ozonlama ve ileri oksidasyon teknikleri ise organik kirleticileri kimyasal olarak parçalayarak daha zararsız ve biyolojik olarak ayrıştırılabilir yapılara dönüştürürler [96].

2.4 İleri Arıtım Yöntemleri İle İlaç Kalıntılarının Giderim Yöntemleri

2.4.1 Katalitik Ozonlama

Çeşitli katalizörler ile ozonun oksidasyon özelliklerinin geliştirilmesi organik bileşiklerin gideriminde yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon proseslerindendir [97]. Katalitik ozonlama, tekil ozonlamaya göre daha kısa sürede giderim verimini arttırmaktadır [98]. Gracia, R., J. L. Aragües [99] yaptığı çalışmaya göre ozonla birlikte katalizörlerin kullanımı; ozon tüketimini azaltır, reaksiyon süresini azaltır ve ozonlama verimliliğini arttırır.

2.4.1.1 Homojen Katalitik Ozonlama

Bu proseste, çözelti içerisinde bulunan geçiş metallerinin varlığında, ozon moleküllerinin bozunmasıyla hidroksil radikalleri üretilmektedir [100]. Fe(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ag(I) ve Cr(III), katalitik ozonlamada en fazla kullanılan metal iyonlarıdır [101]. Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziółek [102] göre kullanılan doğal metal iyonlarının reaksiyon hızını, seçiciliği ve ozon tüketimini belirlemektedir. Son yıllarda yeni katalizörlerin bulunmasına rağmen, katalitik ozonlama mekanizmaları hala net değildir [49]. Homojen katalitik ozonlamada genellikle iki ana mekanizma tarif edilmiştir; (1) metal iyonları ile ozon bozundurulur ve hidroksil ya da diğer serbest radikaller oluşur [100, 103] ve (2) metal iyonları ile

organik bileşikler arasında bir kompleks oluşur ve ozon tarafından bu kompleksin oksidasyonu neticesinde son ürünler oluşur [104-106].

2.4.1.2 Heterojen Katalitik Ozonlama

TiO_2, Al_2O_3 ve MnO_2 gibi metal oksitlerinin ya da Cu-TiO_2, Fe_2O_3/Al_2O_3, Ru-CeO_2, vb. gibi başka metallerle zenginleştirilmiş metal oksitlerin yüzeyinde ozonun bozundurulması heterojen katalitik ozonlama olarak bilinmektedir. Bu tür ozonlama proseslerinin etkinliği esas olarak, metal oksit yüzeylerinin (yüzey alanı, gözeneklilik, yoğunluk, gözenek hacmi, saflık, kimyasal stabilite, mekanik mukavemet, yüzey aktif sitelerinin varlığı vb.) fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çözeltinin pH değerine bağlıdır. Reaksiyon ortamında en önemli değişkenlerden biri olan pH katalizör yüzeyindeki aktif siteleri, katalizörün yüzey yükünü, adsorbsiyon kapasitesini ve sucul çözeltilerdeki ozonun bozunma mekanizmasını etkiler [102]. Katalizör yüzeyi üzerinde ozon ve/veya organik bileşiklerin adsorbsiyonu, heterojen katalitik ozonlama için önemli bir aşama olarak kabul edilir. Ozonun katalizör yüzeyinde adsorplanabilmesi ve aktif hidroksil radikalleri oluşturarak bozunabilmesi, katalizör aktivitesinin belirlenmesindeki faktördür [49]. Bu prosesde kullanılan katalizör türüne bağlı olarak, çeşitli mekanizmalar açıklanmıştır. Faria, P., J. Órfão [107], aktif karbonların yüzeyi üzerinde adsorbsiyon ve ozon reaksiyonlarının olması sonucunda kirletici molekülleri bozunduran serbest radikallerin oluştuğunu ifade etmişlerdir. Katalizör yüzeyindeki bağ yapmamış hidroksil grupları, hidroksil radikali oluşumunu arttırmak için aktif alanları sağlamaktadır [108]. Ozon molekülleri katalizördeki Lewis asit sitelerinde bozundurulur [109]. Katalizör yüzeyinde bulunan Lewis sitelerinin fazla olması ozonun bozunma hızını artmasına yol açar. Özetle, literatürde heterojen katalitik ozonlama için iki ana mekanizma bildirilmiştir: (1) katalizör yüzeyinde ozon moleküllerin adsorplanması sonucu hidroksil radikallerin üretimi ve ozon moleküllerin bozunması [110, 111] ve (2) katalizörün yüzeyi üzerinde adsorbsiyon ve ozon moleküllerinin ayrışması aktif oksidatif yüzeylere bağlı O radikallerin üretimine yol açar [112, 113].

2.4.2 Fotokatalitik proses (UV/TiO_2)

Fotokatalitik proses, katalizör içinde ve kirleticilerin arayüzey redoks reaksiyonları sonucu oluşan reaktif türler sayesinde oksidasyona uğradığı katalizör yüzeyinde oluşan seri basamaklardan oluşmaktadır [70, 114]. Bunun sonucunda, bizim çalışmamızda olduğu gibi fotokatalizör olarak TiO_2 malzemesinin nanoboyuttaki formları

uygulanmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, hedef kirletici, katalizör yüzey özellikleri ve çözelti pH değeri gibi parametrelerden etkilenmektedir [70]. Bu tür reaksiyonlarda, daha fazla yüzey alanına sahip malzemelerde fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla alan oluşturacağı için daha iyi fotokatalitik performans sağlamaktadırlar. Bu konfigürasyon, arıtım süresince geri kazanımı ve ayrımının zor olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Uygulanan arıtım sistemlerindeki bu problemin çözümü olarak TiO_2 maddesinin filmlere, poroz yapılı destek malzemelerine veya membranlara sabitlemek için çok farklı yöntemler geliştirilmiştir [71, 115].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışma basamakları sırasıyla aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

- Tekil adsorbsiyonun EDC giderimine etkisinin incelenmesi,
- Tekil ozonlamanın EDC giderimine etkisinin incelenmesi,
- Katalitik ozonlamanın EDC giderimine etkisinin incelenmesi,
- Fotokatalitik ozonlamanın EDC giderimine etkisinin incelenmesi,
- Fotokatalitik prosesin (UV/TiO_2) EDC giderimine etkisinin incelenmesi,

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları Çizelge 3.1'de sıralanmıştır.

Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları.

Kimyasal Madde	Saflık Derecesi	Firma	CAS No	Kullanım Alanı
Asetonitril	≥%99,9	Merck	75-05-8	İlaç kalıntı analizleri
Steroits ve pharmaceuticals Mix	CRM	Restek	-	İlaç kalıntı analizleri
Estron	%99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH	53-16-7	İlaç kalıntı analizleri
Estriol	%99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH	50-27-1	İlaç kalıntı analizleri
Estron	≥%99	Sigma Aldrich	53-16-7	İlaç kalıntı analizleri
Estriol	≥%99	Sigma Aldrich	50-27-1	İlaç kalıntı analizleri
Potasyum indigo trisülfanat	%98,0	Sigma Aldrich	67627-18-3	Ozon Analizi
Sodyum hidroksit	≥%98,0	Sigma Aldrich	1310-73-2	pH ayarı
Asetik asit	≥%99,0	Merck	64-19-7	pH ayarı
Nano TiO_2 anatase (10 nm)	%99	Ege Nanotek Kimya Sanayi		Heterojen katalitik deneyler
Nano TiO_2 anatase (10-25 nm)	%99	Ege Nanotek Kimya Sanayi		Heterojen katalitik deneyler
Piridin	%99	Sigma Aldrich		Türevlendirme ajanı
BSTFA	%99	Sigma Aldrich		Türevlendirme ajanı
TMCS	%99	Sigma Aldrich		Türevlendirme ajanı

Heterojen katalitik deneyler sırasında kullanılan Nano Titanyum Dioksit (TiO_2) maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Nano Titanyum dioksit (TiO_2) maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

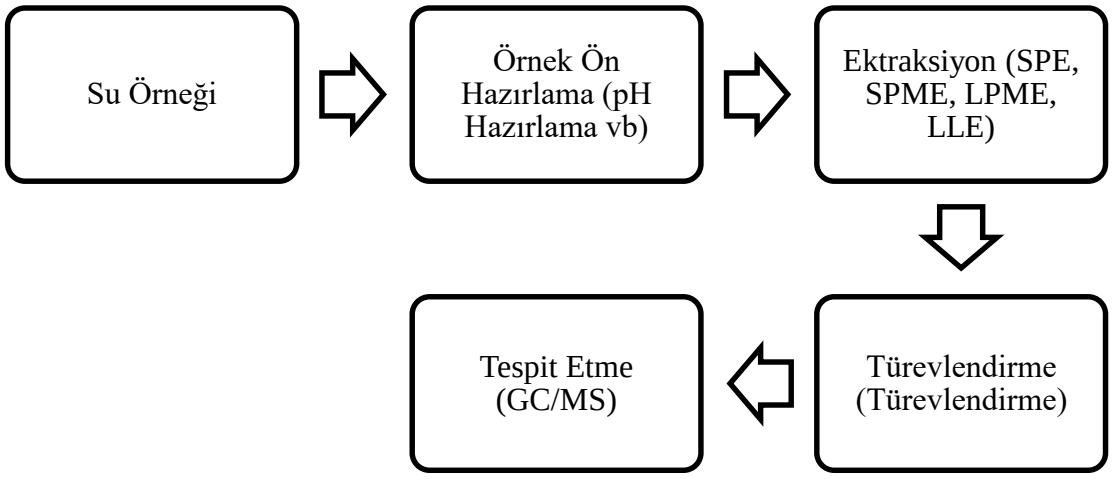
Saflık	%99
Ortalama Partikül Boyutu	10 nm
Yüzey Alanı	200 m^2/g
Renk	Beyaz
Morfoloji	Neredeyse Küresel
Yoğunluk (Gerçek)	4,23 g/cm^3
Yoğunluk (Bulk)	0,06-0,10 g/cm^3

3.2 Analitik Metotlar

Çalışma kapsamına dahil olan tüm parametrelerin analizi EPA metotlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [116]. Analizler üç tekrarlı gerçekleştirilmiş olup ortalama sonuçlar kullanılmıştır. Katalizörün kimyasal ve fiziksel özellikleri ise; kullanılan katalizörlerin morfolojisi için geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yapısal bilgisi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR), kristal yapısı için X-ray difraktometre (XRD), yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu için BET (Brunauer-Emmett-Teller), partikül çapı analizi için dinamik ışık saçılımı (DIS) (Zetasizer Nano ZS) ve pH_{PZC} analizleri yapılmıştır.

3.2.1 EDC Analizleri

İlaç kalıntılarının tespit edilebilmesi için gerekli olan analitik prosedür Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Analitik prosedür.

Hedef kirletici olarak belirlenen ilaçların analiz metotları literatürde daha önce yapılan çalışmalar vasıtasıyla belirlenmiştir. Ön deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen optimum koşullar (Çizelge 3.3) altında estron ve estriol ilaçlarının pik zamanları ve karakteristik iyonları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Tespit edilen parçalanma ürünleri Migovska vd. yaptığı çalışmayla benzerlik göstermektedir [117]. Cihazın işletme şartları Çizelge 3.6'da ve analizler sonucunda elde edilen dedeksiyon limiti ve geri kazanım yüzdeleri Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

Çizelge 3.3: Ön deneysel denemeler sonucunda elde edilen GC/MS koşulları.

Cihaz		Shimadzu GC QP2010 Plus / MS		
Kolon		RTX-5 (60m*0.25mm*0.10µm)		
Enjeksiyon Hacmi		2 µL		
Enjeksiyon Tipi	:	Split		
Enjeksiyon Sıcaklığı	:	250 °C		
Interface Sıcaklığı	:	280 °C		
Kolon Sıcaklık Programı	:	100 °C		
		Hız (°C/dk)	**Sıcaklık (°C)**	**Alıkonma Zamanı (dk)**
		-	100.0	0.00
		8.00	180.00	0.00
		15.00	240.00	5.00
		5.00	300.00	24.0
Çözücü Kesme Zamanı	:	3.50 dk		
Toplam Program Süresi	:	55.00 dk		

Çizelge 3.4: E1 ve E3 ilaçlarının GC/MS'deki pik zamanları ve karakteristik iyon değerleri.

Bileşik	Pik Zamanı (dk)	Karakteristik iyonlar (m/z)
E1	26,75	342, 257, 218
E3	30,90	504, 311, 129

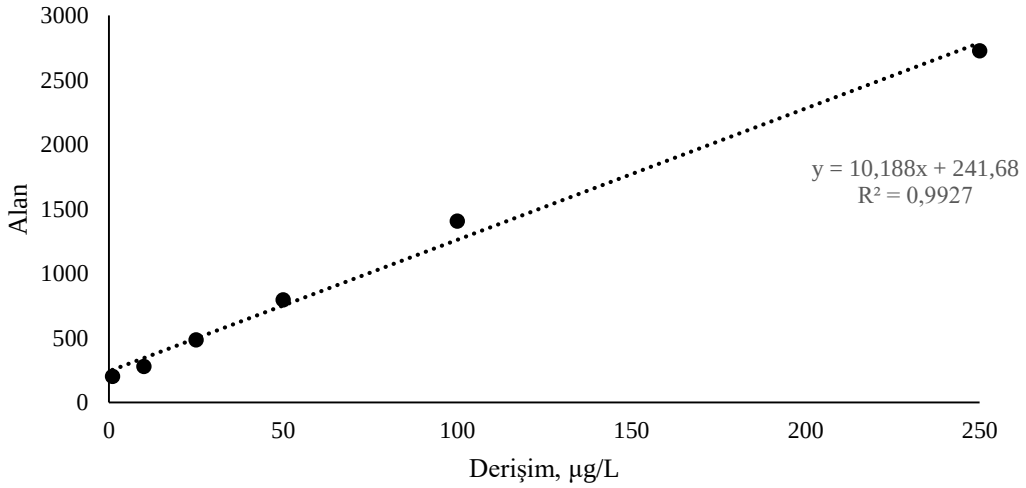
Çizelge 3.5: EDC'ler için geri kazanım yüzdeleri ve LOD değerleri.

Bileşen	Geri Kazanım (%) (n=10)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
E1	83,4 ± 5,6	0,213	0,710
E3	82,1 ± 5,4	0,195	0,649

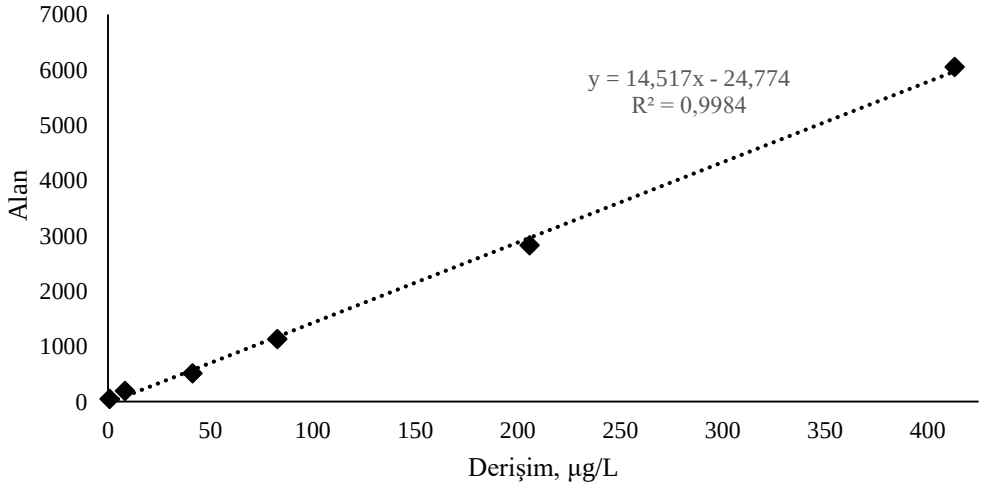
Dr. Ehrenstorfer GmbH firmasından satın alınan Estron ve Estriol ultra safsuda çözündürülerek stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltiler karanlık ortamda amber renkli şişelerde ±4 °C'de saklanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri ve deneysel çalışmalarda kullanılan ara çözeltiler, stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Kalibrasyonda kullanılan ara çözeltiler türevlendirme işlemine tabi tutulduktan sonra GC-MS'de EPA 1698 metoduna uygun olarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.2 ve 3.3'te verilmiştir.

İlaçların türevlendirme işlemi sonrasında oluşan silasyon bileşikleri NIST 7 kütüphanesi yardımı ile tespit edilmiştir. Estron ve estriol ilaçları için türevlendirme sonrasında oluşan bileşikler sırasıyla Estra-1,3,5 (10) trien-17-one,3-[(trimethylsily)oxy] ve Silane, [[(16á,17á)-estra-1,3,5(10)-triene-3,16,17-triyl]tris(oxy)]tris[trimethyl- veya diğer adıyla Tri(trimethylsilyl) derivative of estriol'dür.



Şekil 3.2: Estrone ilacının kalibrasyonu.



Şekil 3.3: Estriol ilacının kalibrasyonu.

Elde edilen verilere göre en düşük tespit edilebilir değer ve tayin limiti sinyal/gürültü oranının 3 ve 10 katı alınarak hesaplanarak elde edilen değerler ise; estrone için 0,213 ve 0,710 ppb iken estriol için ise 0,195 ve 0,649 ppb'dir

3.2.2 Ekstraksiyon

Ektraksiyon işlemi sıvı/sıvı ekstraksiyon işlemi ile yapılmıştır. Yapılan literatür taramasına göre sıvı sıvı ekstraksiyon işleminde çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır [117]. Stok olarak hazırlanan ilaç çözeltisinden istenilen düzeyde başlangıç derişimi olacak şekilde hazırlanmıştır. İlaç kalıntılarının ölçümleri EPA 1698'de belirtilen sıvı sıvı ekstraksiyon metodu ile RTX-5 (60m*0.25mm*0.10µm) kapiler kolonu donanımlı Shimadzu GC QP2010 Plus / MS cihazında gerçekleştirilmiştir. 5 mL örnek belirlenen miktarda sodyum klorür (NaCl) eklendikten sonra 5 mL asetonitril çözücüsü ile 60 dk. boyunca cam boncuk ilave edilerek amber cam şişe içerisinde BIOSAN Multi RS-24 programlanabilir karıştırıcı yardımıyla çalkalanarak ekstraksiyon yapılmıştır.

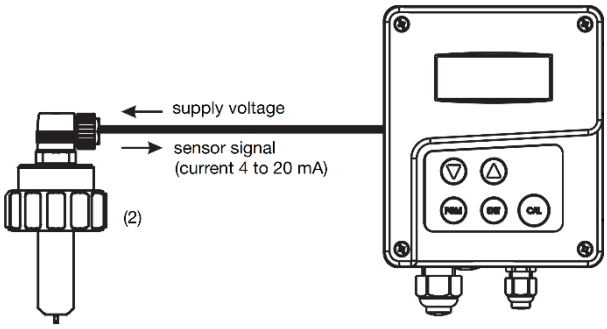
3.2.3 Türevlendirme

Türevlendirme reaksiyonları, bazı organik bileşenlerin gaz kromotografisinde analiz edilebilmesi için oluşturulan reaksiyonlardır. Bir örneğin GC de tespit edilebilmesi için uçucu olması gerekmektedir. Türevlendirme polar materyalleri uçucu hale getirmektedir. Türevlendirme, ilaç kalıntıları, organik asitler, aminler, poli-hidroksi bileşikler, amino asitler, pestisitler gibi maddelerin tespitinde kullanılmaktadır. Türevlendirme, gaz kromotografisinde uygunluğu, verimliliği ve tespit edilebilirliği geliştirmeyi hedeflemektedir [118]. Bu çalışmada kullanılan ilaçların analiz edilebilmesi için uygulanan türevlendirme işlemi Migowska ve ark. (2012) tarafından tanımlanmıştır [117];

- 1,5 mL örnek alınmış (Ekstraksiyon sonrası)
- Örneğin üzerine 50 µL BSTFA + % 1 TMCS (Türevlendirme kimyasalı) eklenmiş
- 50 µL piridin eklenmiş
- 1 dk vorteks karıştırma yapılarak
- 60 °C 30 dk bekletilmiştir.

3.2.4 Ozon Analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan ozon reaktöründe ozon ölçümleri su sirküle edilerek ozon analizörü (Şekil 3.4) vasıtasıyla yapılmaktadır.

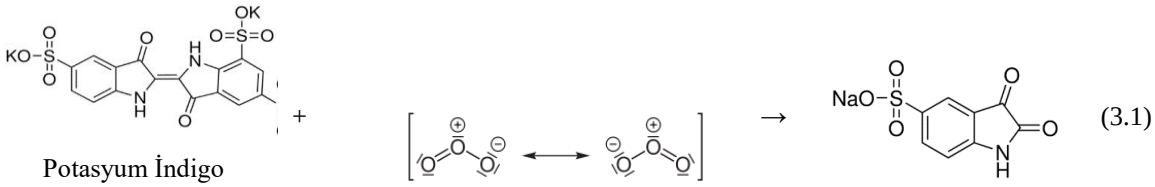


Şekil 3.4: Jumo Aquis 500 ozon analizörünün şematik görünümü.

Jumo Aquis 500 ozon analizörü 3 Aralık 2014 tarihinde Jumo Gmbh & Co Kg Moritz-Juchheim-Strasse 1 36039 Fulda Germany şirketi tarafından 20141203-E201387 numaralı sertifika ile patentlenmiştir. Ozon probunun uç kısmında bulunan seçici membran sayesinde sadece ozon molekülleri analizörle temas etmekte olup analizör sayesinde 4 ile 20 mA orp değerlerine karşılık gelen ozon konsantrasyonları okunabilmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında ozon analizörünün kalibrasyonu 0-10 mg O_3/L (4 mA= 0 mg O_3/L, 20 mA= 10 mg O_3/L) aralığında yapılmıştır. Analizörün doğruluk testleri ise reaktörden eş zamanlı örnekler alınarak SM 4500-0_3 B İndigo metodu ile ozon analizi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1 Sucul Ortamda Ozon Analizi

Sucul ortamda çözünmüş ozonun analizi ozonla stokiyometrik olarak reaksiyona giren parlak renkli indigo trisülfanatın renksizleşerek isatin sülfanata dönüşmesi sayesinde yapılmaktadır (Denklem 3.1). İndigo boyasının son derece kuvvetli bir absorbansa (≈20000 $M^{-1}cm^{-1}$ @600nm) sahip olması nedeniyle bu metot 260 nm ozonun doğrudan ölçümüne kıyasla çok daha yüksek hassasiyete sahip ve daha az girişim eğilimlidir.
Ozon ortamda hızla bozunmaktadır. Su kalitesine bağlı olarak ozonun yarılanma süresi birkaç saniyeden birkaç dakikaya kadar değişebilmektedir. Bu metot ayrıca gaz fazındaki ozonun analizinde de kullanılabilmektedir[119, 120].



Potasyum İndigo Trisülfonat | 2X Ozon | İsatin Sulfonat (3.1)

3.2.4.2 Ozon kalibrasyonu

Stok indigo çözeltisi 1.25 mM'dır. Stok çözeti kattan kat yöntemiyle seyreltilerek 0.0125, 0.0100, 0.0075, 0.0050, 0.0025, 0.0010, 0.0005 ve 0.0001 mM konsantrasyonlarında alt çözeltiler hazırlandı ve 600 nm'de okunan absorbans değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

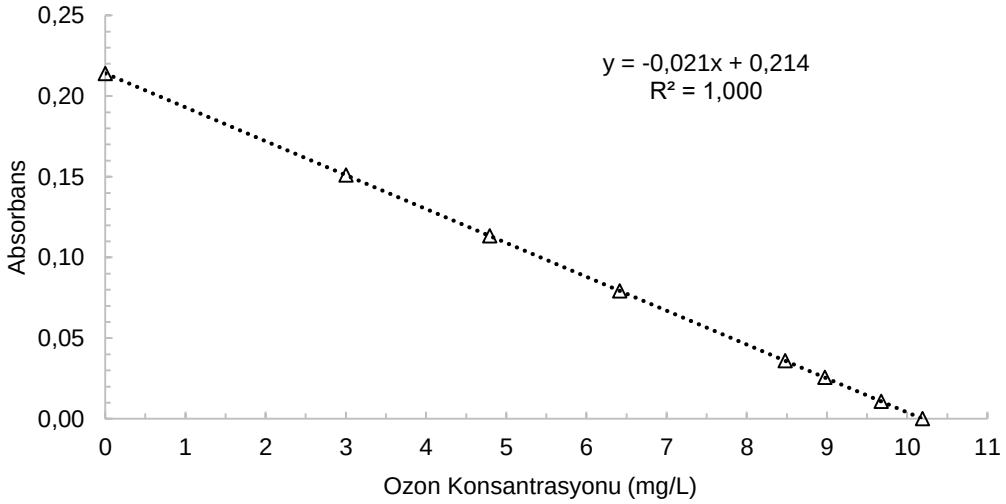
Çizelge 3.6: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış potasyum indigo trisülfanatın absorbans değerleri.

ITS (mM)	Absorbans	Ozon (mg/L)
0.0125	0.2140	0.000
0.0100	0.1510	3.000
0.0075	0.1133	4.795
0.0050	0.0793	6.414
0.0025	0.0360	8.476
0.0010	0.0256	8.971
0.0005	0.0108	9.676
0.0001	0.0001	10.19

Elde edilen absorbans değerleri SM 4500-O_3 B'de yer alan hacimsel analiz formülünde (Denklem 3.2) yerine konularak bu değerlere karşılık gelen ozon konsantrasyonları hesaplandı.

$$mg\ O_3/L = \frac{100 \times\ \Delta A}{f \times b \times V} \tag{3.2}$$

Bu denklemde ΔA: Kör numune ile örnek arasındaki absorbans farkını, f:0.42/cm/mg/L, b: ışık yolunu ve V: numune hacmini (5 mL) ifade etmektedir. 600 nm de saf ozonun orantı sabiti 0.42 ± 0.01/cm/mg/L'dir. Formülden hesaplanan ozon konsantrasyonlarına karşılık absorbans değerlerinin kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de verilmiştir.



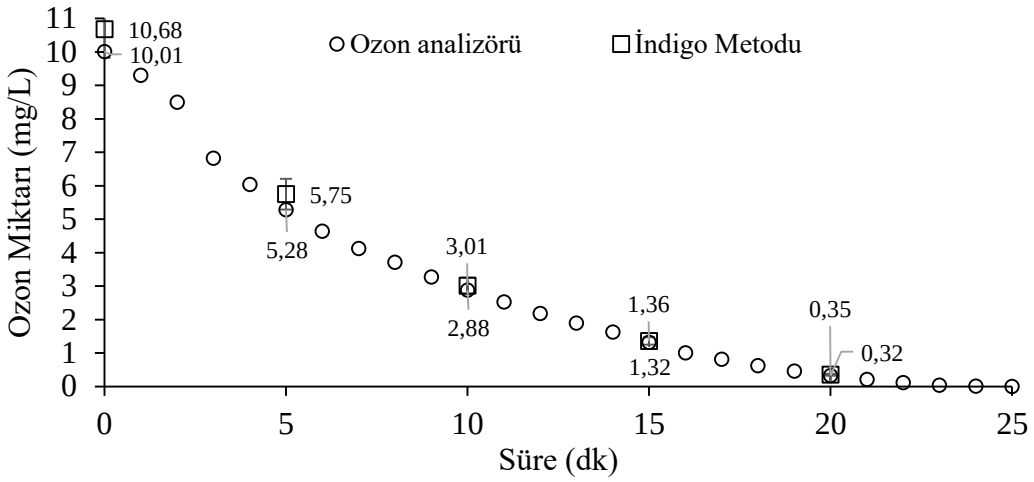
Şekil 3.5: Ozon kalibrasyon eğrisi.

3.2.4.3 Deneyin yaplışı

100 mL balon joje içerisine 1 mL stok indigo çözeltisi, 10 mL asetik asit ve 5 mL ozonlanmış örnek ilave edildi ve 100 mL'ye ultra safsu ile tamamlandı. Hazırlanan örnek iyice çalkalandıktan sonra oluşan baloncukların gitmesi için 30 sn beklenip spektrofotmetre ile 600 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Daha önce hazırlanmış kalibrasyon eğrisi yardımıyla okunan absorbans değerine karşılık gelen ozon konsantrasyonu hesaplanmıştır.

3.2.4.4 Ozon Ölçüm Metotlarının Karşılaştırılması

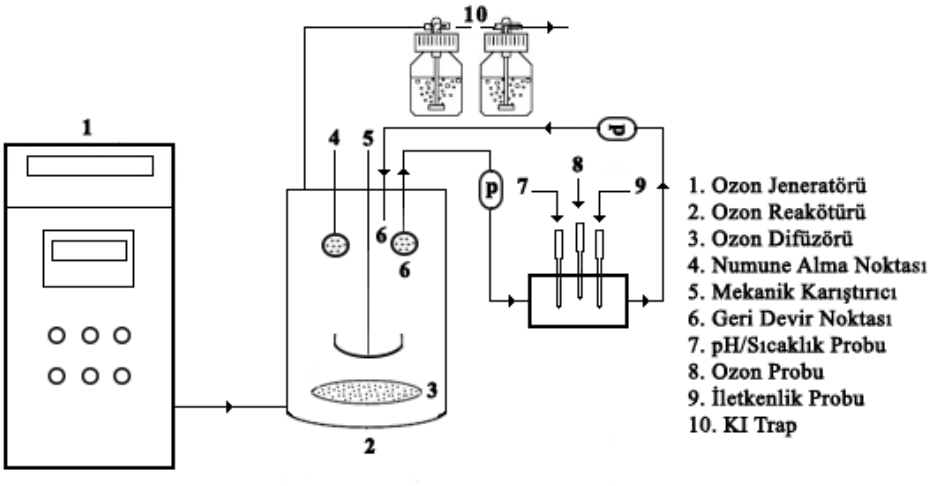
Ozon probunun doğru ölçüm yapılabilmesi için ölçüm hücresinde minimum 500 mL/dk akış sağlanması gerekmektedir. Suyun sirkülasyonu sırasında bir miktar ozon konsantrasyonunun kaybedildiği düşünülmektedir. Bu kaybın ortaya konulabilmesi için ozon probuyla ölçülen değerler ile reaktör içinden eşzamanlı olarak alınan numunelerde indigo metodu ile ölçülen değerler birbiriyle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Ozon analizi için metotların kıyaslanması.

3.3 Deneysel Prosedür

Heterojen katalitik ozonlama deneyleri 1 L hacmindeki tam karışımlı-kesikli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Deney düzeneğinde kompresör vasıtasıyla emilen havadaki oksijen yoğunlaştırılıp nem tutucudan geçirildikten sonra debimetre tarafından sağlanan kontrollü akışla ozon jeneratörüne beslenmekte ve böylelikle istenilen konsantrasyonlarda ozon gazı üretilmektedir. Üretilen ozon gazı debimetre kullanılarak belirli akış hızlarında difüzör vasıtası ile sucul ortamda çözündürülmektedir. Numune alımı sırasında katalizörün ortamdan uzaklaşmaması amacıyla numune alma noktasında cam elyaf ile filtreleme yapılmaktadır. Ozon ile deney düzeneğinde kullanılan malzemelerin girişime yol açmasını engellenmek amacıyla deney düzeneği içerisinde ozonla temas edecek tüm parçalar ozonla reaksiyona girmeyen materyallerden (teflon, cam, 316 çelik vb.) seçilmiştir. Reaktör içerisinde karıştırma işlemi, hızı ayarlanabilir mekanik karıştırıcı ile sağlanmaktadır.

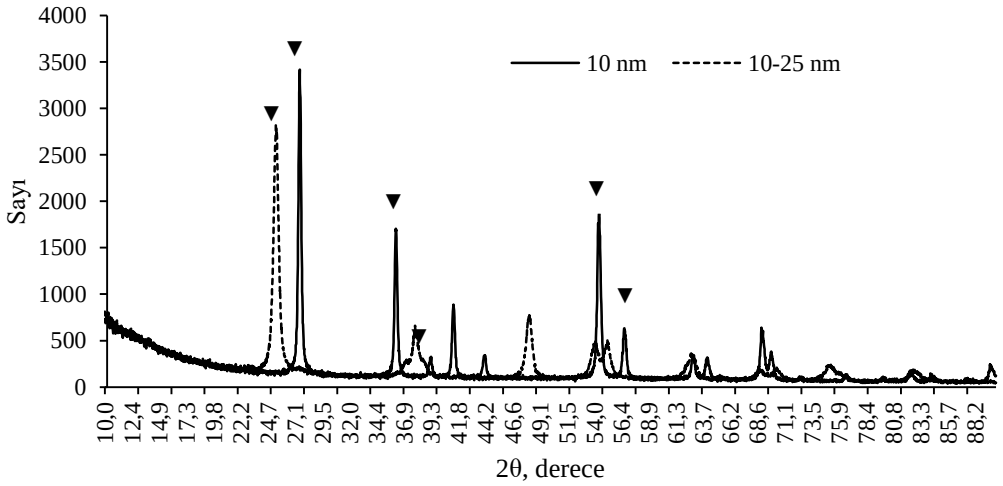


Şekil 3.7: Deney düzeneği.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Etkisi

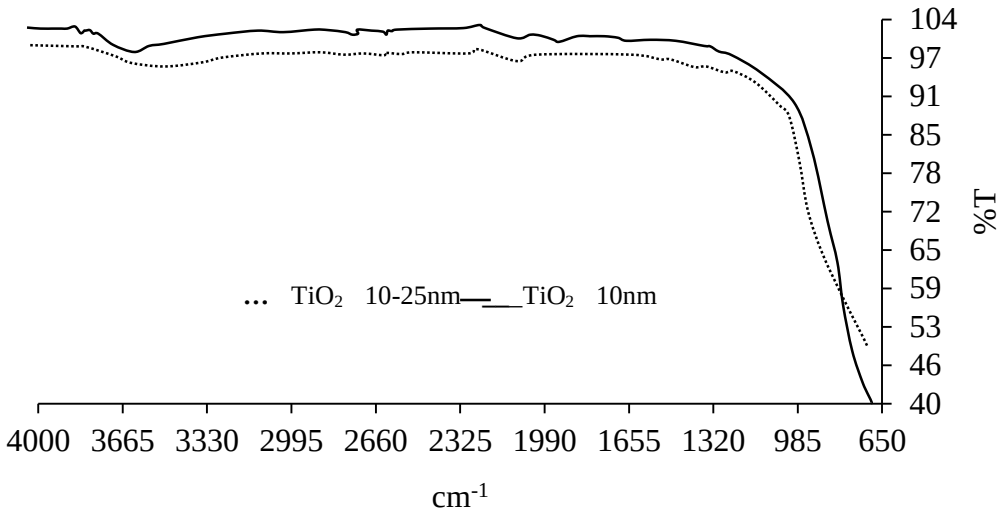
Kimyasal kararlılığı, yüksek fotokatalitik etkinliği ve düşük toksisitesi nedeniyle TiO_2 fotokatalitik ozonlama prosesleri için en çok tercih edilen fotokatalizördür [121]. Foto katalitik ozonlama için kirletici molekülleri, ozon molekülleri ve fotokatalist yüzey grupları arasında iyi bir etkileşim ve adsorpsiyon olması gerekmektedir. Fotokatalist morfolojisi ve kristalliği, aktif grupların varlığı, gözeneklilik (BET yüzey alanı) ve ışık emme özellikleri adsorpsiyon kapasitesini gösterebilecek bazı önemli özelliklerdir [121, 122]. Bu sebeple katalizörün kimyasal ve fiziksel özellikleri fotokatalitik ozonlamaya etki eden çok önemli bir parametredir. Bu çalışmada kullanılan katalizörlerin morfolojisi için geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yapısal bilgisi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR), kristal yapısı için X-ray difraktometre (XRD), yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu için BET (Brunauer-Emmett-Teller), partikül çapı analizi için dinamik ışık saçılımı (DIS) (Zetasizer Nano ZS) ve pH_{PZC} analizleri yapılmıştır. TiO_2 katalizörlerinin XRD, FTIR, pH_{PZC} ve TEM analiz sonuçları Şekil 4.1- 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: TiO_2 maddelerinin XRD Grafiği (▼: Anataz tipi TiO_2).

XRD görselleri, genellikle kristal kafes boyutunun hesaplanması için kullanılmaktadır, bu özellikler nanopartikül boyutuna göre değişkenlik göstermektedir. Şekil 4.1'de

görüldüğü gibi deneylerde kullanılan farklı çaplardaki maddelerin, XRD örüntüsüne bakıldığında en yüksek pik değerinin olduğu derece 2θ= 25,5 (10-25 nm) ve 2θ= 27,6° değerleridir. Bu değerler TiO_2 partikülleri arasındaki anataz karakteristiğinden kaynaklanmaktadır [123, 124]. Ayrıca grafikte görülen diğer yüksek pik değerleri de kullanılan maddelerin anataz tipindeki TiO_2 olduğunu literatürde belirtildiği gibi göstermektedir [125]. TiO_2 nanopartikülleri birçok karakteristik pik göstermekte olup, bu pikler 2θ= 25,5°; 38,1°; 48,1° ve 55,2°'de doğal TiO_2 nano partiküllerinin kristal yapısı gözükmektedir [123]. 10 ve 10-25 nm TiO_2 partikülleri hemen hemen benzer özellik özellik göstermektedir. Buda kristal yapısının değişmemesinden kaynaklanmaktadır.



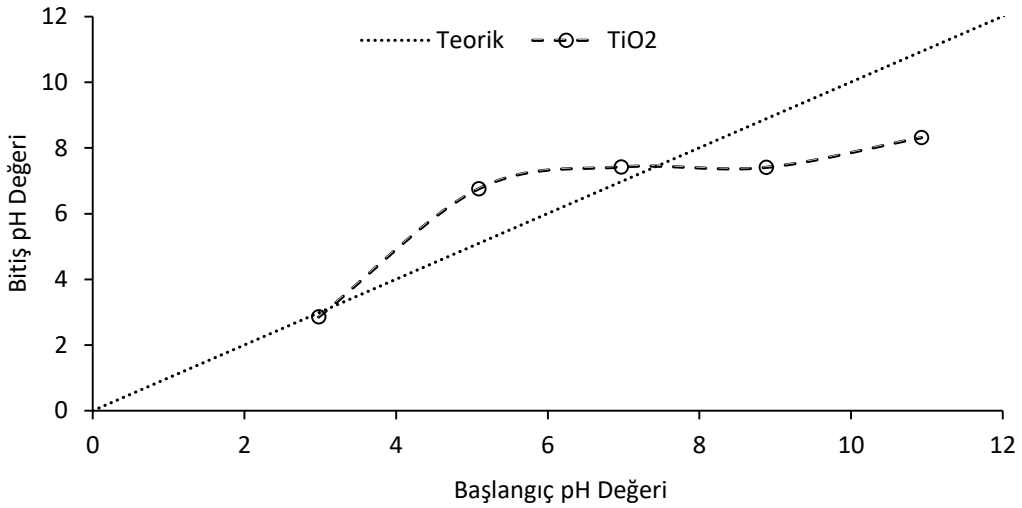
Şekil 4.2: $TiO_{2\ 10nm}$ ve $TiO_{2\ 10\text{-}25nm}$ katalizörlerinin FT-IR spektrumu.

TiO_2 nanopartikül spektrumunda 652 cm^{-1} bandında Ti-O-Ti pikinin absorbsiyon titreşimi gözükmektedir ve 164-3448 cm^{-1} aralığında nanopartikül yüzeyindeki –OH fonksiyonel grupları gözükmektedir. 1000-1300 cm^{-1} O-Si asimetrik titreşim gözlemlenmektedir (Şekil 4.2) [126]. Bu hidroksil grupları sucul ortamdaki H^+ ve OH^- iyonlarını adsorplayabilir ve böylelikle katı-sıvı ara yüzeyindeki asit-baz dengesi oluşmaktadır (Denklem 4.1 ve 4.2).

$$TiO_2\text{-}OH + H^+ \leftrightarrow TiO_2\text{-}OH_2^+ \ (pH < pH_{pzc}) \quad (4.1)$$

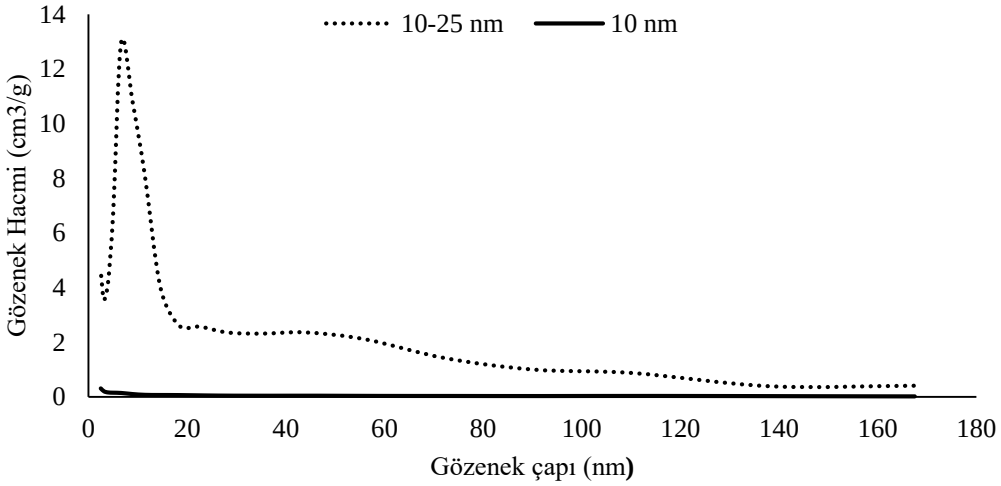
$$TiO_2\text{-}OH + OH^- \leftrightarrow TiO_2\text{-}O^- + H_2O \ (pH > pH_{pzc}) \quad (4.2)$$

Bu denklemde TiO_2-OH, TiO_2-OH_2^+ ve TiO_2-O^- sırasıyla yüksüz, protonlu ve protonsuz yüzey hidroksil gruplarını göstermektedir. $pH < pH_{pzc}$ olduğunda katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları protonlu formdadır ve $pH > pH_{pzc}$ olduğunda ise protonsuz formdadır [127, 128].



Şekil 4.3: TiO_2 katalizörünün pH_{pzc} grafiği.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi TiO_2 katalizörünün yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel grupların denge halinde olduğu pH_{PZC} değeri 7,43 olarak bulunmuştur. Bu pH değerinde başlangıç ve bitiş hidroksil ve hidrojen iyonu farkı sıfırdır ve katalizör yüzeyi yüksüzdür. Bu nedenle katalizör yüzeyi katyon değiştirici olarak davranabilmektedir.

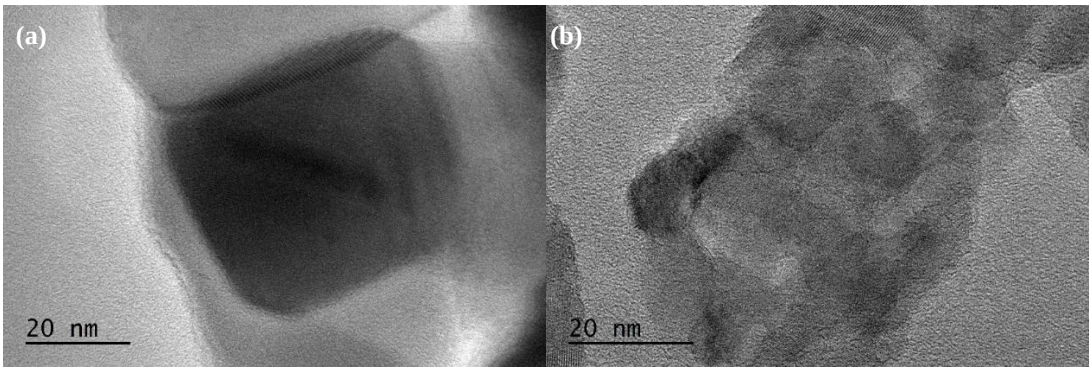


Şekil 4.4: BET ve DIS analizi.

Nanopartiküllerin yüzey alanı faz evrimi için gözardı edilemeyecek bir katkı sağladığından dolayı aynı ortalama boyutta fakat farklı yüzey alanlarına sahip parçacıkların farklı davranışları olabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada kullanılan katalizörlerin yüzey alanları tespit edilmiştir. Yüzey alanı doğrudan parçacık boyutuyla ilişkili olmasına rağmen aglomerasyon (topaklanma) etkisi yüzey alanını azaltmaktadır. Farklı partikül boyutlarındaki TiO_2 nanopartikülleri ortalama olarak aynı yüzey alanına sahiptir. Katalizör yüzey alanının artması adsorplama kapasitesinin ve katalitik etkisinin

artmasını sağlamaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular yüzey alanı büyük olan 10 nm partikül boyutuna sahip TiO_2 nanopartiküllerinin daha verimli olduğunu göstermektedir.

Faz dönüşüm davranışlarını incelemek için parçacık büyümesi ve faz konsantrasyonları XRD ve TEM ile nitel olarak belirlenmiştir. Şekil 4.5'de farklı partikül boyutuna sahip katalizörler için difraksiyon modelleri, parlak alan ve karanlık alan görüntüleri verilmiştir. Parlak ve karanlık alan görüntülerinin karşılaştırıldığında katalizörün partikül boyutu büyüdüğünde daha düzensiz hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu düzensizlik XRD öçümleri tarafından da teyit edilmiştir.



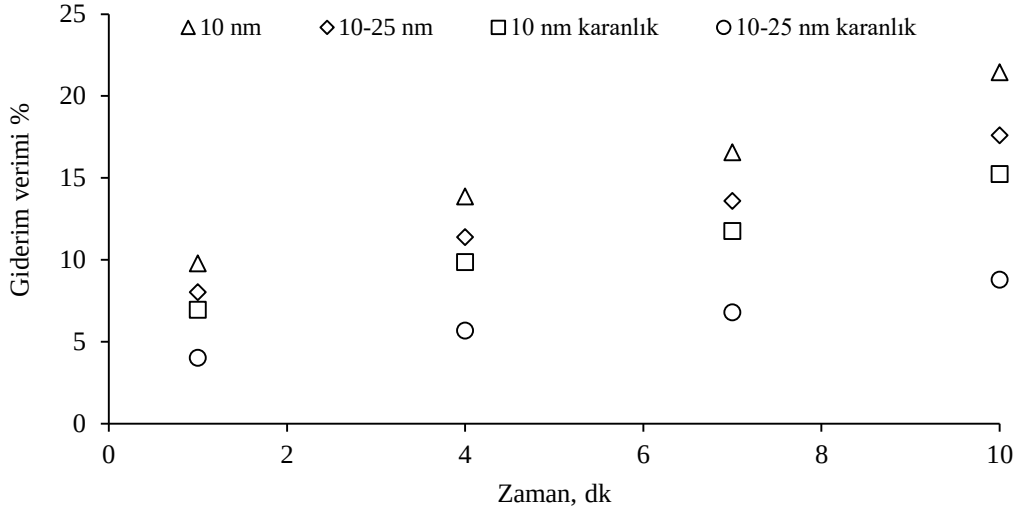
Şekil 4.5: Kullanılan katalizörlerin TEM görüntüleri; (a) $TiO_{2\ 10nm}$ (b) $TiO_{2\ 10\text{-}25nm}$.

Farklı boyutlardaki TiO_2 nanopartiküllerinin, partikül boyut ve morfolojisinin açıkça anlaşılması için TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. TEM görüntüleri yorumlandığında karesel şekle sahip olduğu ayrıca 10 nm deki parçacıkların daha düzenli, 10-25 nm'dekilerin ise birbirine daha yapışık halde tutunduğu ve düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.5'de küresel TiO_2 nanopartikül çapının 20-30 nm olduğu görülmektedir. Bu sonuç nanopartiküllerin birbirleri ile birleşiminden yada işleme proses farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

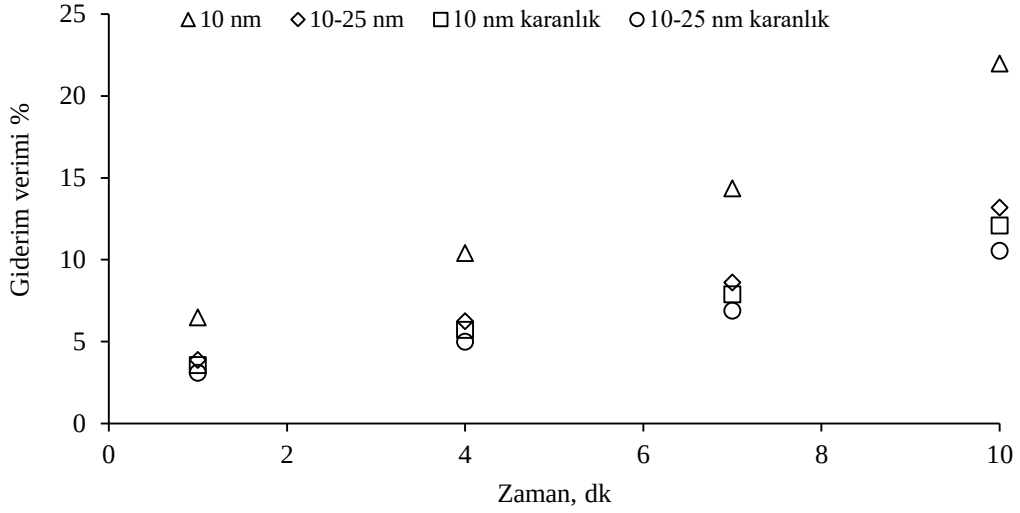
4.2 Kontrol Deneyleri

Katalitik ozonlama deneyleri sırasında, katalizör olarak kullanılan TiO_2 üzerinde hedef kirleticinin ne kadar adsorplandığı ve tekil ozonlama ile ne kadarının giderildiği incelenmiştir. Ozon, su ve atıksu arıtımında yaygın şekilde kullanılan güçlü bir oksidandır (E^0=2.07 V) [28], fakat sudaki stabilitesinin ve çözünürlüğünün düşük olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [102]. Bu durum ozonun su arıtımındaki etkinliğini sınırlandırmaktadır.

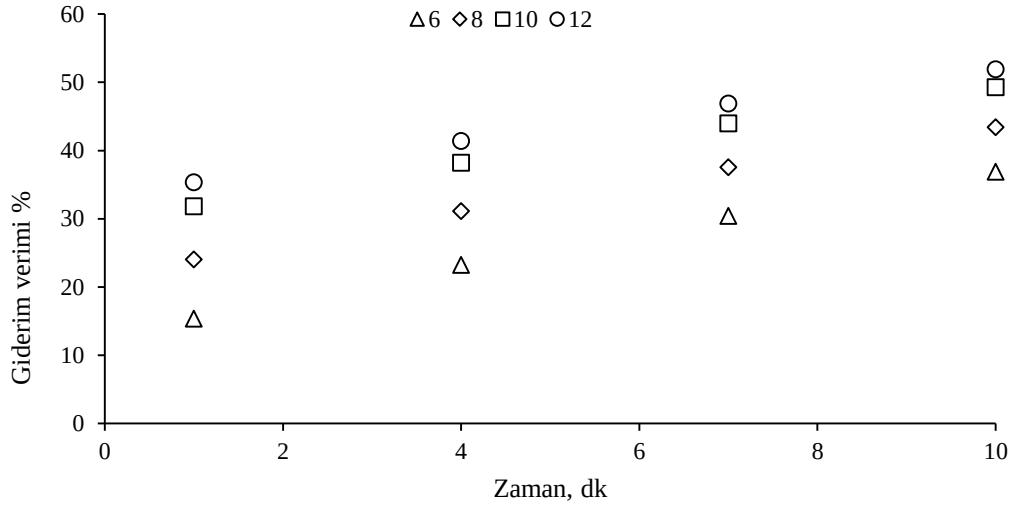
Tekil adsorpsiyon deneylerinde her bir TiO_2 katalizörü 0,050 g/L olacak şekilde deney setine uygulanmıştır (Şekil 4.6-Şekil 4.7). Tekil ozonlamada ise 6-12 mg/L aralığındaki ozon dozları sisteme uygulanmıştır (Şekil 4.8-Şekil 4.9). Yapılan tekil denemelerde başlangıç ilaç derişimi 100 µg/L ve pH 6,8'de sabit tutularak zamana göre giderimi incelenmiştir



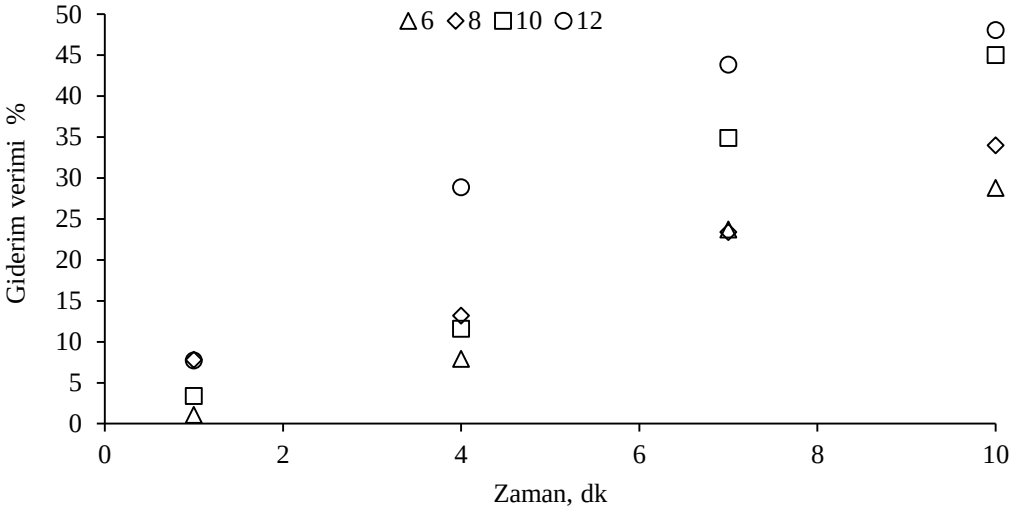
Şekil 4.6: Tekil adsorpsiyon kontrol deneyleri ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH= 6,8).



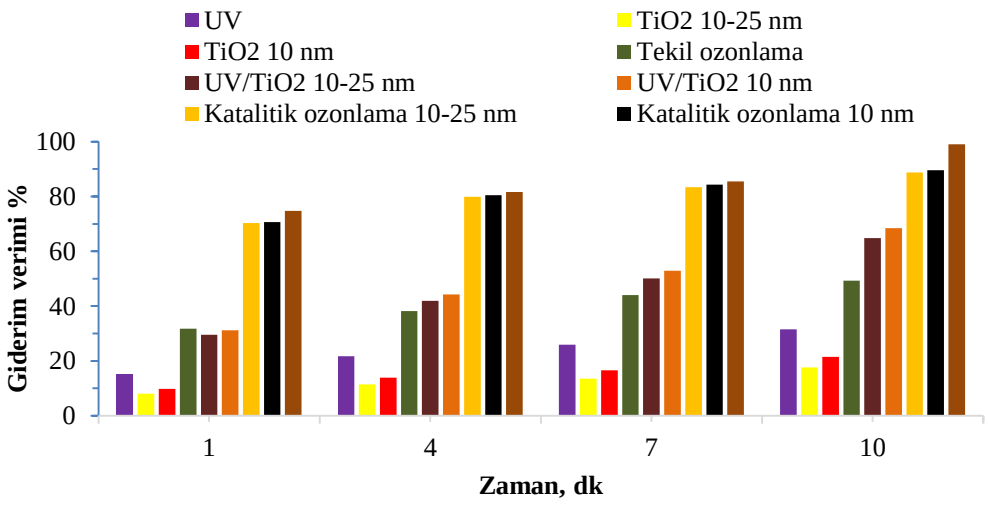
Şekil 4.7: Tekil adsorpsiyon kontrol deneyleri ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH= 6,8).



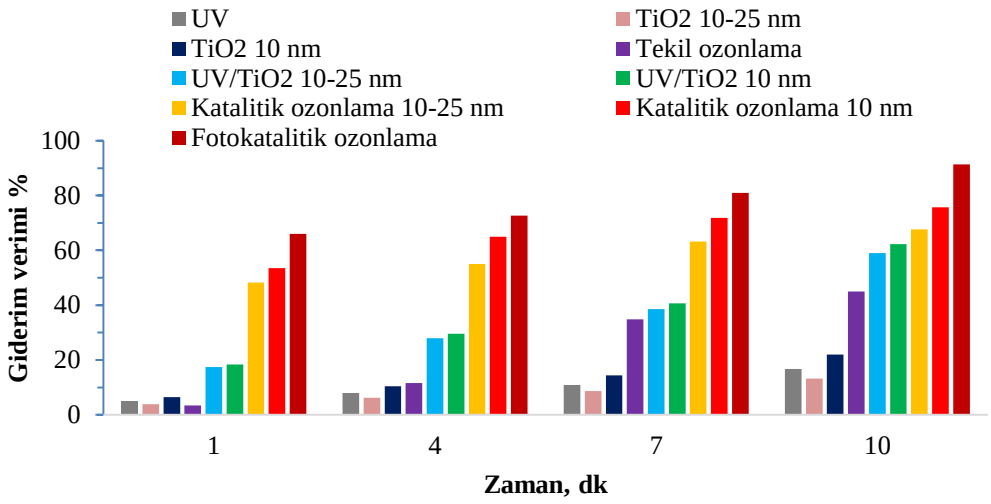
Şekil 4.8: Tekil ozonlama kontrol deneyleri ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8).



Şekil 4.9: Tekil ozonlama kontrol deneyleri ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8).



Şekil 4.10: Farklı prosesler E1 gideriminin karşılaştırılması (Optimum koşullar).



Şekil 4.11: Farklı prosesler E3 gideriminin karşılaştırılması (Optimum koşullar).

10 ve 10-25 nm boyutumndaki TiO_2 katalizörünün katalitik ozonlamadaki etkinliğini araştırmak amacıyla hedef kirletici olarak belirlenen estron ve estriolün tekil ozonlama, tekil adsorpsiyon, tekil UV, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama proseslerindeki degredasyonu incelenmiştir (Şekil 4.10-4.11). Tekil ozonlama elde edilen giderim verimlilikleri estron ve estriol için sırasıyla %51 ve % 48 olarak bulunmuştur. Tekil adsorpsiyonda elde edilen giderim verimlilikleri estron ve estriol için sırasıyla 10 nm partikül çapında%21, 10-25 nm çapında %17 ve %21 olarak bulunmuştur. Bu sonuçların katalitik ozonlama sistemine etkisi az gibi gözüksede heterojen katalitik ozonlama proseslerinde kullanılan katalizörün kirleticiyi ve ozonu yüzeyinde adsorplaması ve reaksiyonların katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşmesi heterojen katalitik ozonlama prosesleri için önemli bir faktördür. Kontrol deneyleri sonucunda elde edilen deneysel veriler hedef kirletici olarak seçilen estron ve estriolün tekil proseslerle istenilen seviyede giderilemeyeceğini, hibrit proseslerin bu proseslere göre çok daha yüksek giderim verimliliklerine sahip olduğunu göstermiştir.

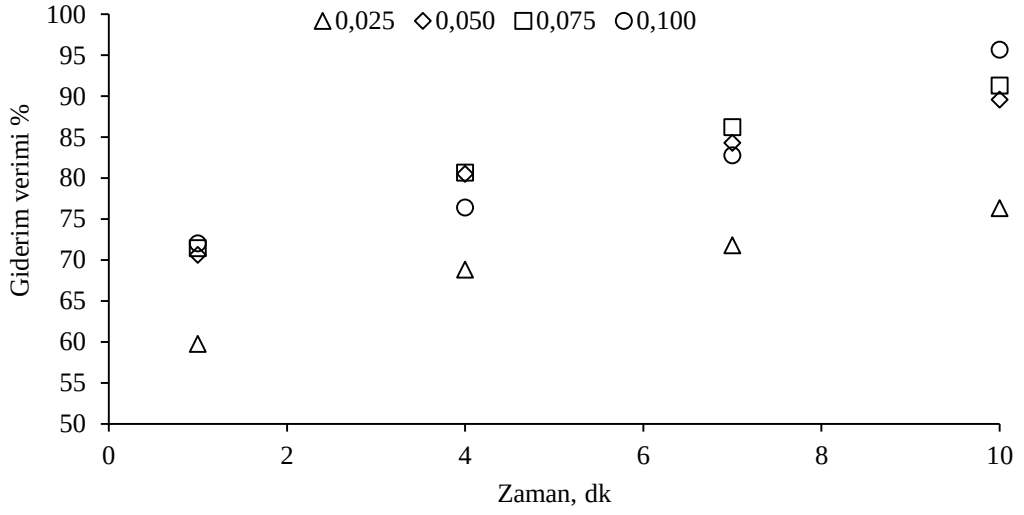
4.3 Katalitik Ozonlama

Bu çalışmada hedef kirletici olarak belirlenen endokrin bozucu ilaçlardan olan estrone (E1) ve estriolün (E3) tekil ozonlama, tekil adsorpsiyon, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama ile giderimi incelenmiştir. Heterojen katalitik ozonlama, organik kirleticilerin karbondioksit, su ve kolay biyobozunur bileşiklere hızlıca bozunmasını sağlayan bir prosestir [49, 50]. Organik kirleticilerin gideriminde ozon bazlı İOP'ler tekil sistemlere göre hidroksil radikallerinin daha fazla oluşmasını sağlamaktadır [129,

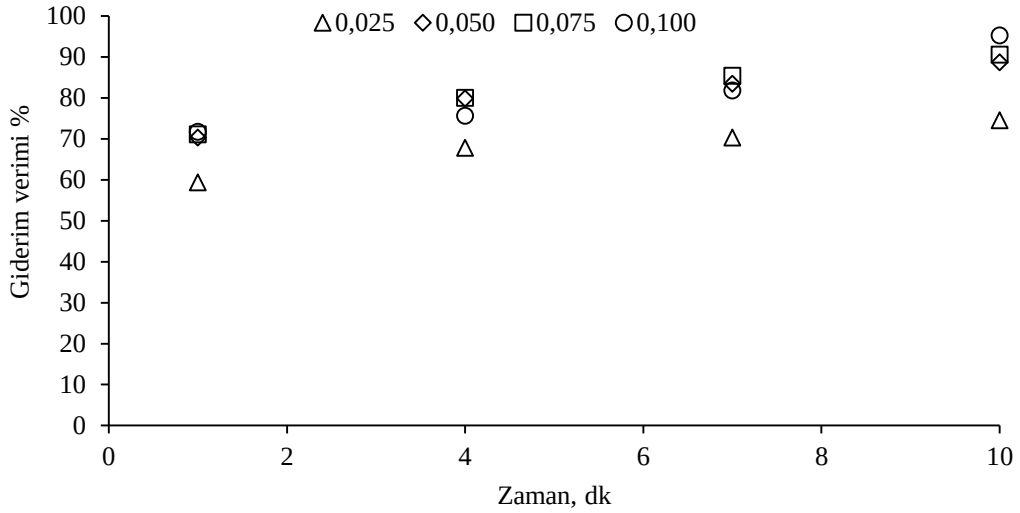
130]. Bu tekniğin, tekil ozonlamaya kıyasla temel avantajı ise, daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesidir [131, 132].

4.3.1 Katalizör Dozunun Etkisi

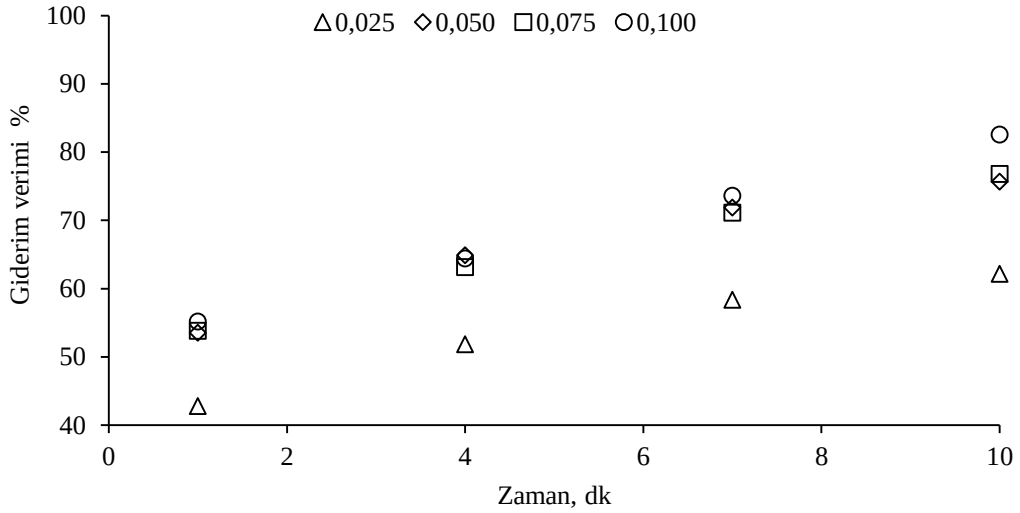
Katalizör dozu katalitik ozonlama için önemli parametrelerden birisidir. Katalizör dozunun artmasıyla birlikte radikal oluşumunu sağlayan aktif alanlar artmakta ve oksidasyon reaksiyonları hızlanmaktadır [133]. Katalizör yüzeyine adsorplanmış ozon ve kirletici arasındaki kütle transferini artırarak katalitik ozonlama sisteminde baskın hale gelmektedir [134]. Katalizör dozunun artmasıyla ozonun uygulama verimliliğinin arttığı belirtilmiştir [135-137]. Bazı durumlarda katalizör dozunun giderim verimliliği üzerine çok etkisinin olmadığı fakat katalizör dozunun artmasıyla birlikte minerilizasyonun ciddi biçimde arttığı belirtilmiştir [44]. E1 kirleticisinin gideriminde katalizör dozunun etkisi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'da, E3 kirleticisinin ise Şekil 4.14 ve 4.15'de gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre 0,050 g/L ile 0,100 g/L katalizör dozu arasında giderim verimlilikleri açısından bariz bir fark olmadığı, bu sonuçlara dayanarak optimum katalizör dozu 0,050 g/L olarak seçilmiştir.



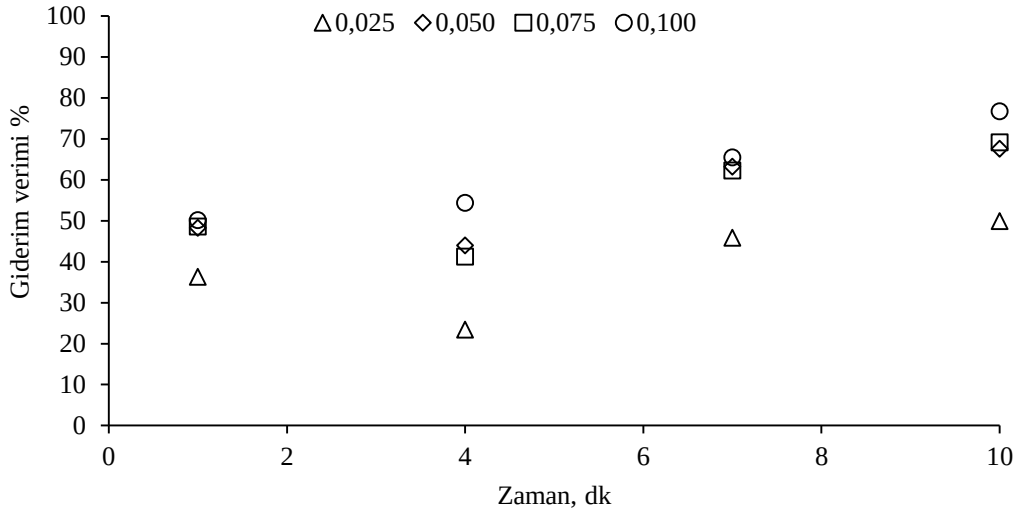
Şekil 4.12: Katalizör dozlarının (g/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.13: Katalizör dozlarınınc(g/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).



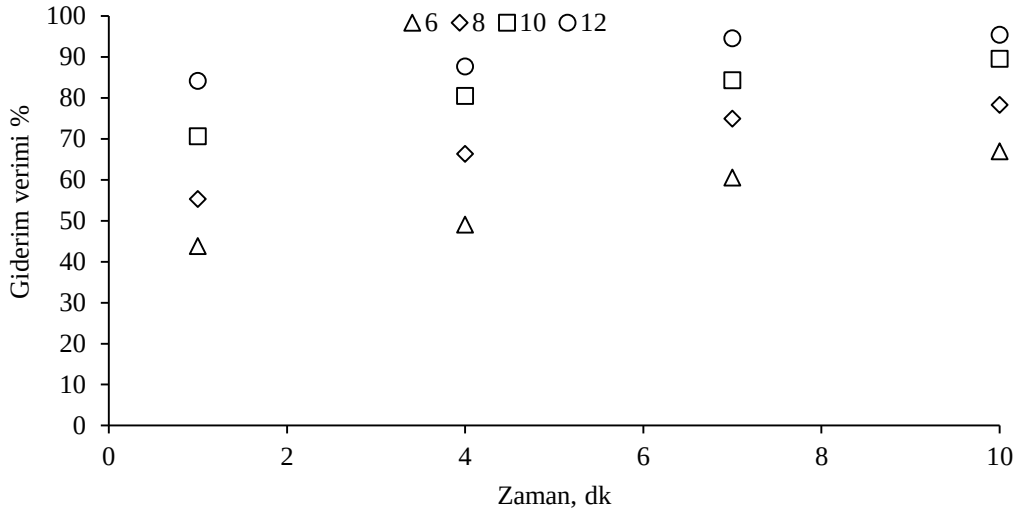
Şekil 4.14: Katalizör dozlarının (g/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



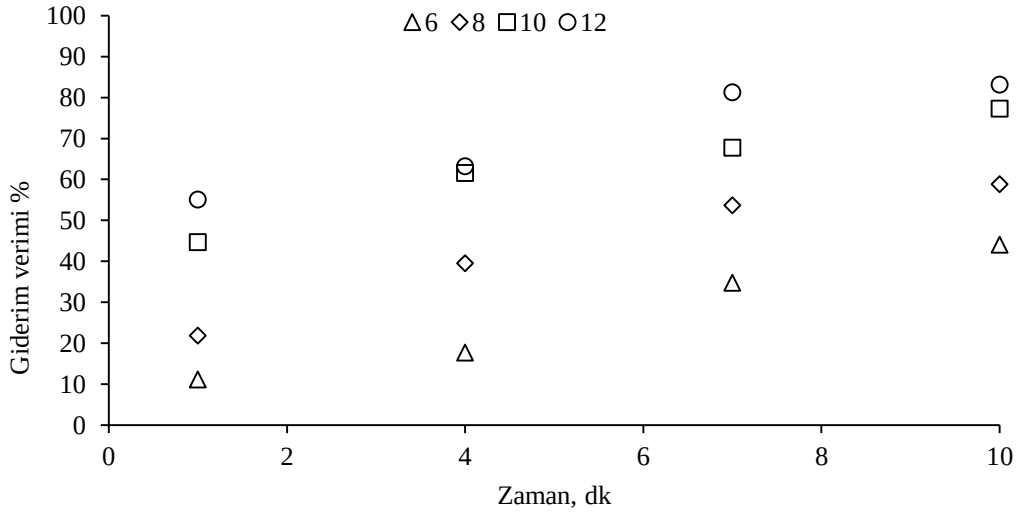
Şekil 4.15: Katalizör dozlarının (g/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).

4.3.2 Başlangıç Ozon Dozunun Etkisi

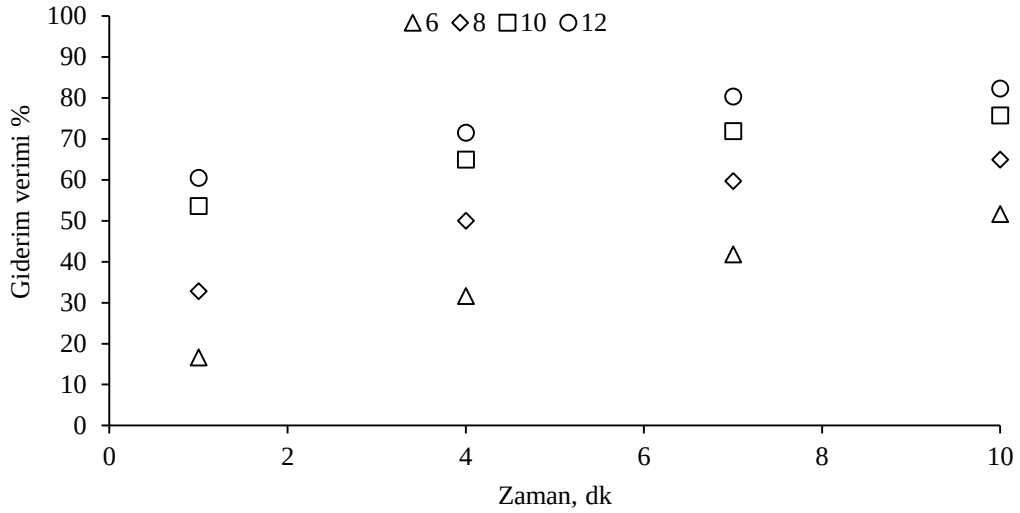
Katalitik ozonlama proseslerinde en önemli parametrelerden birisi de ozon dozu olduğu belirtilmiştir [133, 138]. Bazı durumlarda, ozonlama işleminde, küçük moleküllü organik asitler ve ara ürünler oluşabilmektedir [134]. Üstelik ortamda fazla ozon bulunması, OH• ile reaksiyon verdiğinden, ortamda bulunan kirleticilerin giderimini etkilemektedir [133]. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda katalitik ozonlamada başlangıç ozon konsntrasyonunun yükselmesi ile oksidasyon ve/veya minerilizasyon oranının arttığı görülmüştür [139-144]. Bazı araştırma grupları katalitik ozonlamada ozon konsantrasyonunun yükselmesiyle oksidasyon veya minerilizasyon hızlarının ve etkinliklerinin önemli ölçüde artmadığını raporlamışlardır, çünkü ozon konsantrasyonu kirleticinin özelliğine ve oksidasyon matrisindeki oksidasyon yan ürünlerine bağımlı olarak değişmektedir [145, 146]. E1 ilacının derişimi, ozon konsantrasyonu 12 mg/L ye kadar artırıldığında hızlı bir şekilde azalarak, 10 dakika sonrasında %95'lere varan giderim verimine ulaşmıştır. Bu bulgulara göre, 10 dakikalık arıtım sonrasında %89 giderim verimi elde edilen 10 mg/L ozon dozu optimum değer olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.16-4.19).



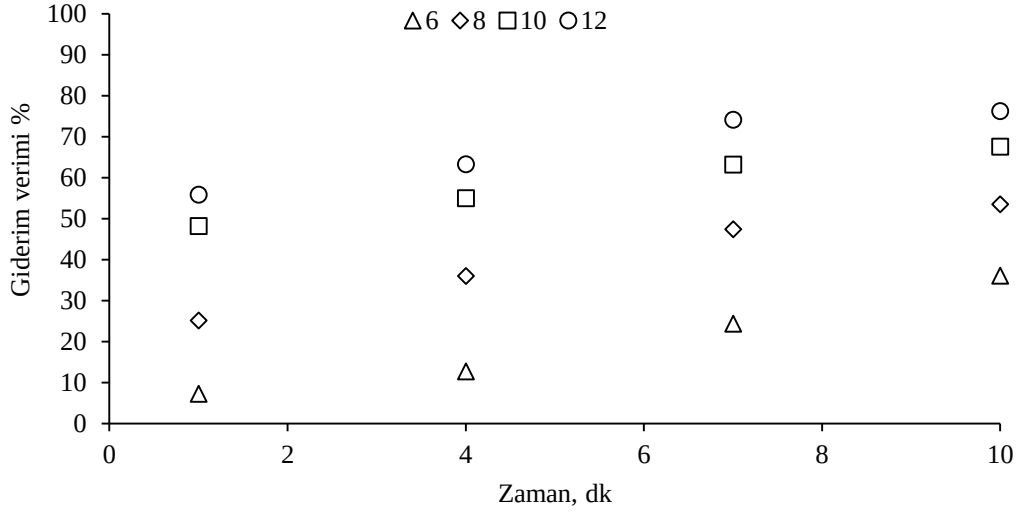
Şekil 4.16: Ozon dozlarının (mg/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.17: Ozon dozlarının (mg/L) E1 giderimine etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).



Şekil 4.18: Ozon dozlarının (mg/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.19: Ozon dozlarının (mg/L) E3 giderimine etkisi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).

4.3.3 pH'ın Etkisi

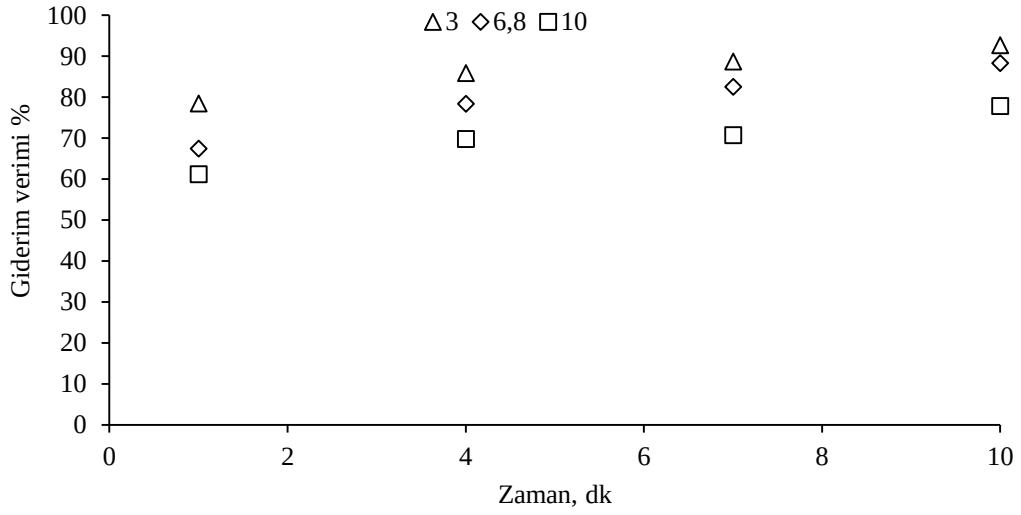
Ozonlama proseslerinde, önemli olan parametrelerden biri olan pH değeri, katalizör yüzey özellikleri, iyonlaşabilen organik moleküllerin yük durumu ve aktif radikal üretimi tarafından etkilenmektedir [44, 134, 147, 148]. Önceki çalışmalarda belirtildiği üzere, katalitik ozonlama proseslerinde, elektron tansfer süreci, ozonun hidroksil radikallerine dönüşümü ile gerçekleşen su-katalizör arayüzeyinde gerçekleşmektedir [149, 150]. Çözelti pH değeri pH_{pzc} değerinin altında ve üstünde olmasına göre, yüzey protonlaşmakta veya deprotonlaşmaktadır. Çözelti pH değeri pH_{pzc} değerine yakınlaştıkça, yüzey hidroksilleri nötr durumda oluşmaktadır. E1 ilacının katalitik ozonlanmasındaki pH etkisi Şekil 4.20 ve 4.21'de gösterilmektedir.

Açık olarak katalizör varlığında, farklı pH değerlerinde E1 ilacının giderimini önemli ölçüde etkilemektedir ve en yüksek giderim verimi nötr pH değerinde elde edilmiştir. Yüzey hidroksil grupları hidroksil radikal üretimi için aktif sitelerdir [54, 151]. Nötral ve protonlaşmış hidroksil gruplarının ozon dekompozisyonunu artıran aktif alan olduğu kanıtlanmıştır [44]. Kullanılan katalizörün pH_{pzc} değeri 7,4 değeridir. pH değeri bu değerin üzerinde olduğu zaman, protonlaşmamış katalizörün katalitik aktivitesi engellenmiştir ve giderim verimini azaltmaktadır. pH değeri, pH_{pzc} değerinin yakınlarında veya altında ise, katalizör pozitif yükle yüklenmektedir, kirletici ve katalizör arasındaki adsorplanabilme özelliği artacağı belirtilmiştir. Şekil 4.20 ve 4.23 grafikleri incelendiğinde, asidik koşullarda daha fazla giderim verimi elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu olay, yariletkendeki iletim bandındaki elektronların ozon tarafından tutulması ile alakalıdır (Denklem 4.3-4.5) [130].

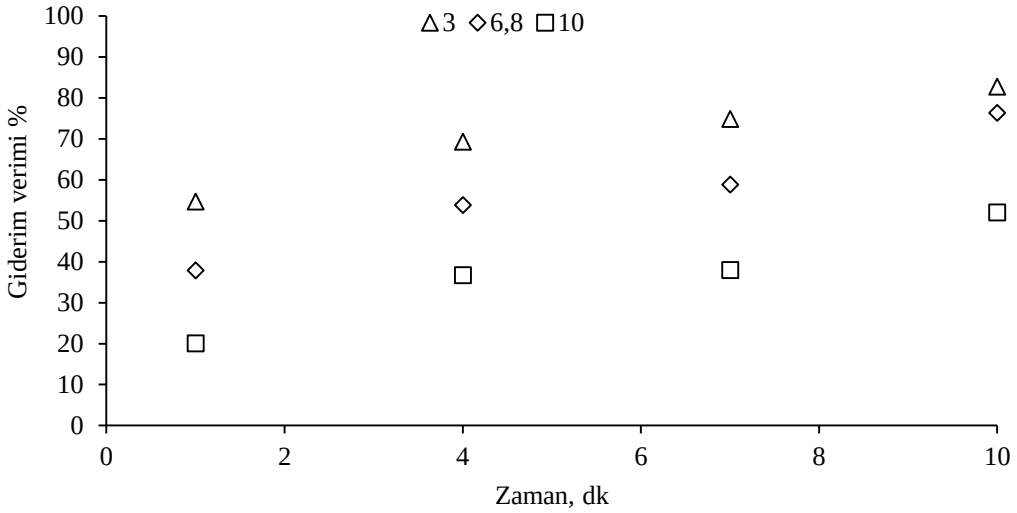
$$O_3 + e^- \rightarrow O_3^{\bullet -} \quad (4.3)$$

$$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad (4.4)$$

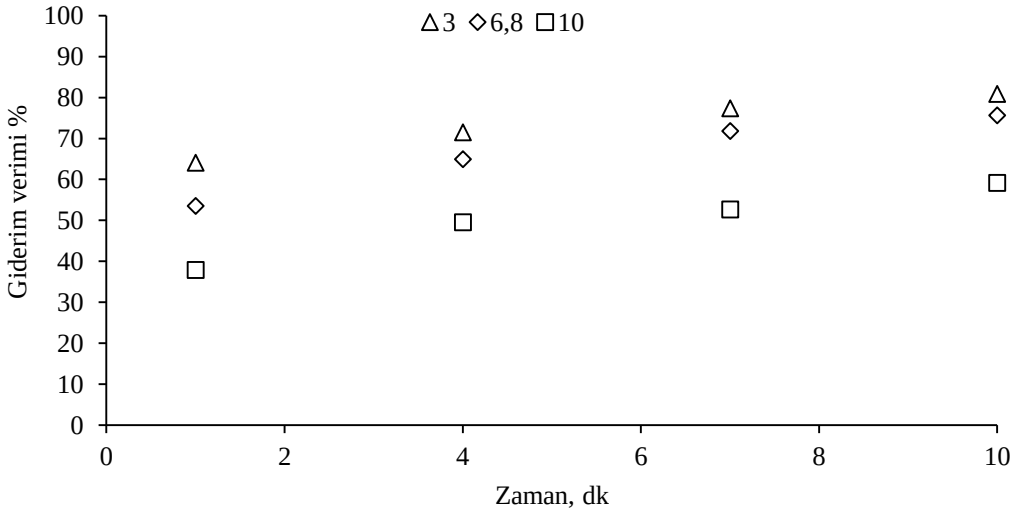
$$HO_3^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 \quad (4.5)$$



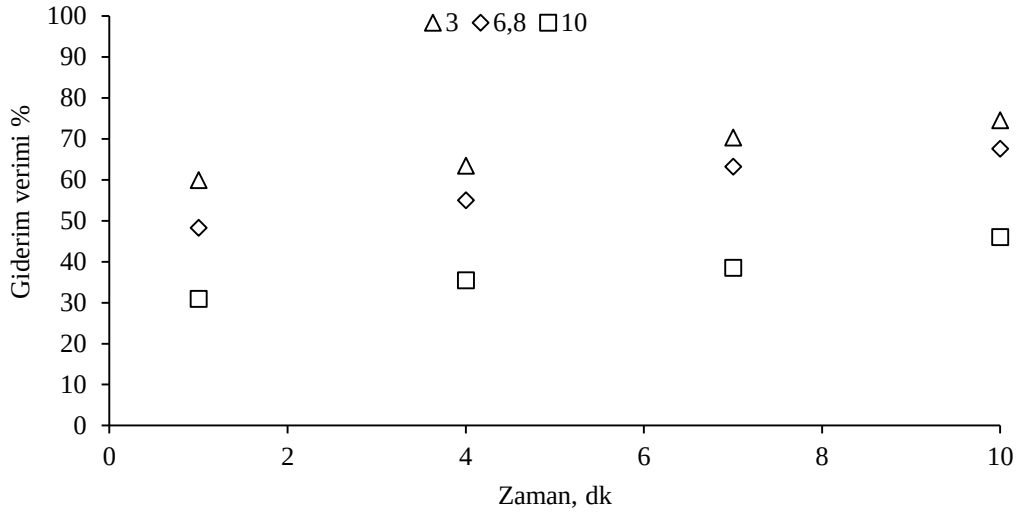
Şekil 4.20: E1 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.21: E1 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10-25 nm).



Şekil 4.22: E3 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10 nm).



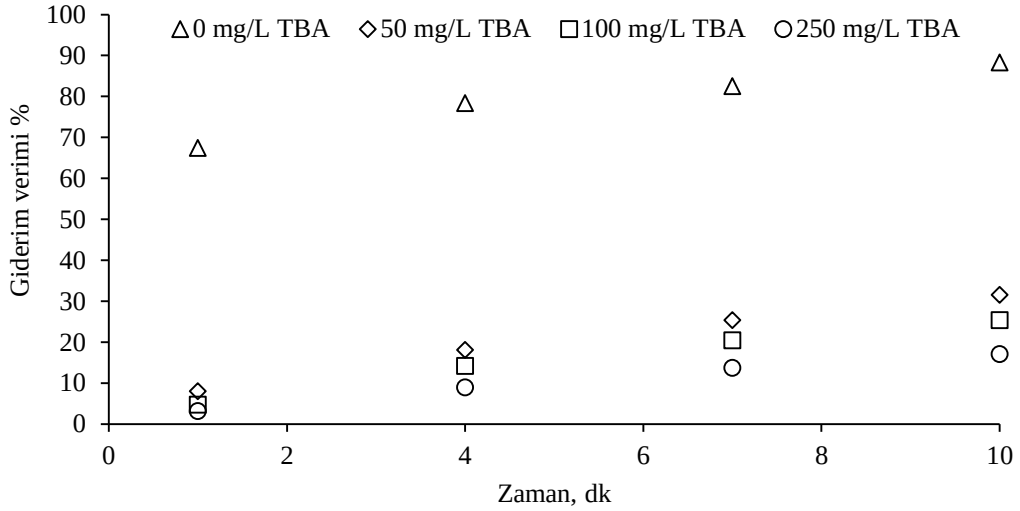
Şekil 4.23: E3 ilacının farklı pH değerlerine bağlı olarak giderim verimi ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, Katalizör boyutu= 10-25 nm).

4.3.4 Yüzey Reaksiyon Mekanizması

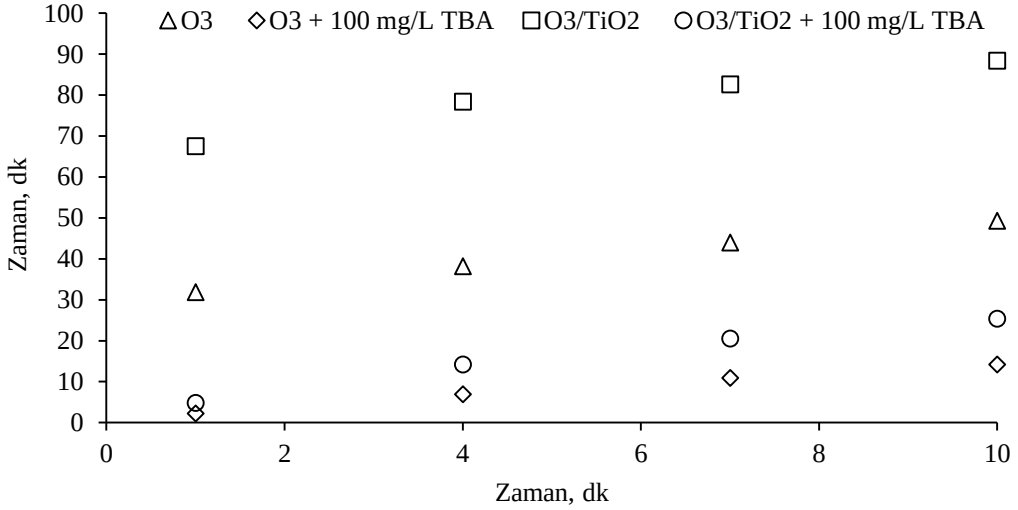
Katalitik ozonlama mekanizmasında, ozonun katalizör yüzeyinde bozunduğu ve hidroksil radikalleri oluşturduğu düşünülmektedir [49, 124]. Bu olay bazı araştırmacılara göre, özellikle metal oksitlerin yüzeyindeki hidroksil gruplarında olduğu belirtilmiştir [152].

Heterojen katalitik ozonlama sistem mekanizması ozonun daha reaktif türlere dönüşmesini, ozonun ve kirleticinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu süresince kütle transfer etkinliğinin artmasını içermektedir. Bu mekanizmada, ozon, destekli ve desteksiz metal oksitlerdeki Lewis asit siteleri üzerinde kimyasal olarak adsorplanıp reaktif oksijen türlerine bozunmaktadır [153]. Ozonun dönüşümü, kirleticilerin sudaki dönüşümünü büyük ölçüde etkileyecek olan katalizörün yüzey bileşimine bağlıdır [154]. Bu bağlamda yapılan deneylerde, kirletici giderim etkinliği, tert-Bütanol (TBA) varlığında ve yokluğunda, tekil ozonlama ve katalitik ozonlama proseslerindeki birincil reaksiyon mekanizmasını belirlenerek elde edilmeye çalışılmıştır. TBA güçlü bir radikal harcayıcıdır [124, 155] ve hidroksil radikalleri ile reaksiyon hız sabiti 5 x 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ olarak belirlenmiştir [155]. TBA kendisinin fizikokimyasal özelliğinden dolayı metal oksitlerin yüzeyinde adsorplanamamaktadır [124]. TBA hidroksil radikalleri ile reakiyona girerek, radikallerin zincirleme reaksiyonlarını sonlandırdığından, TBA radikal tip reaksiyonları için uygun bir indikatördür. Bu sebeple, TBA katalitik ozonlama sisteminde serbest radikalleri harcadığı, yapılan deneyler ile belirlenmiştir (Şekil 4.24-4.27). TBA'nın varlığı tekil ozonlama ve katalitik ozonlama sistemine etkisi açıkça gözüktüğü giderim verimini ciddi bir şekilde düşürdüğü benzer çalışmalarda

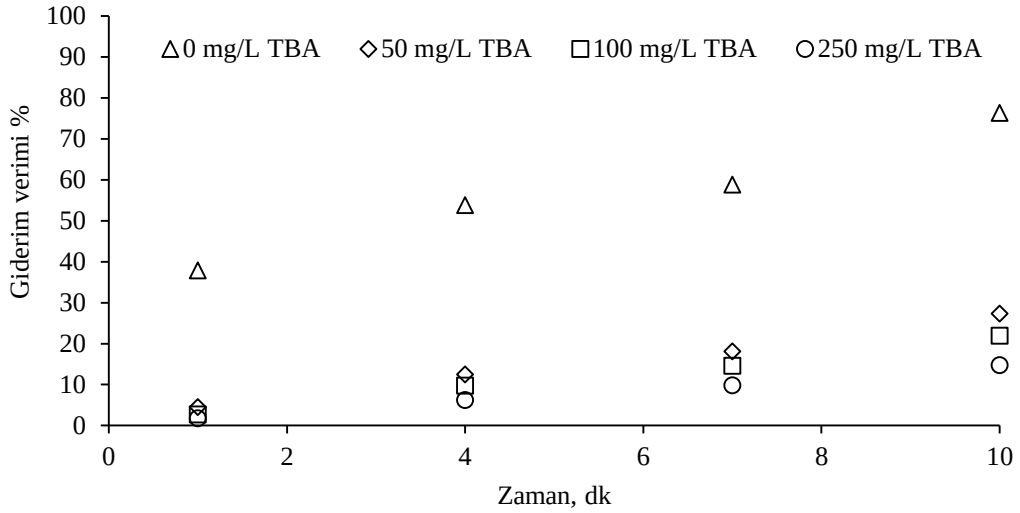
olduğu gibi açık olarak gözükmektedir [53, 156]. Buna ilave olarak sonuçlara bakıldığında, giderim verimi tekil ozonlamada % 49,25'den % 14,16'ya; katalitik ozonlamada ise % 88,34'den % 25,39'a düşmüştür. Buradan hareketle, TBA'nın radikalleri tükettiği ve radikal oluşumunu engellediği ve giderim proseslerini negatif yönde etkilediği açıkça gözükmektedir. Elde edilen verilere göre, ozonlama ve katalitik ozonlamada, kirleticinin hidroksil radikalleri tarafından oksitlendiği ve hidroksil radikal mekanizmasının etkin olduğu tespit edilmiştir.



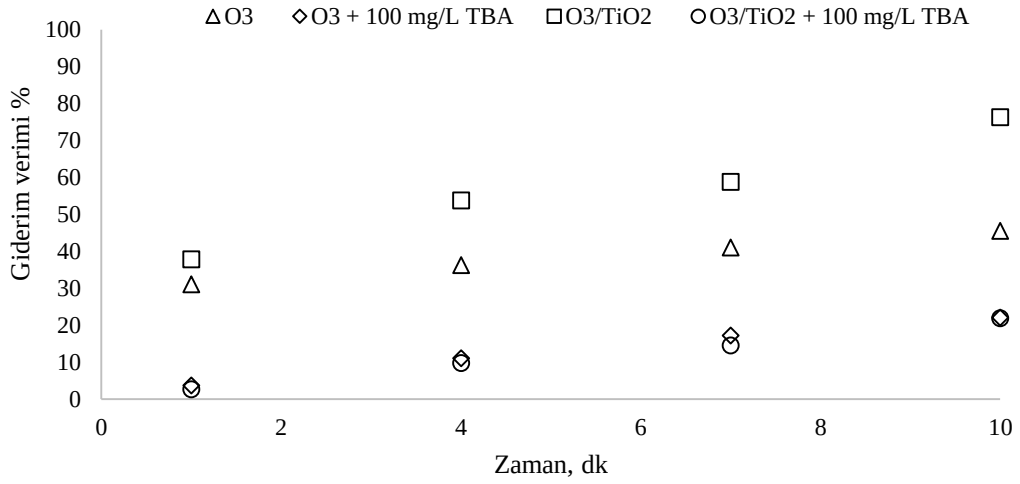
Şekil 4.24: Katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.25: Ozonlama ve katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.26: Katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).



Şekil 4.27: Ozonlama ve katalitik ozonlama prosesine TBA etkisi ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).

4.3.5 Fotokatalitik Ozonlama Etkisi

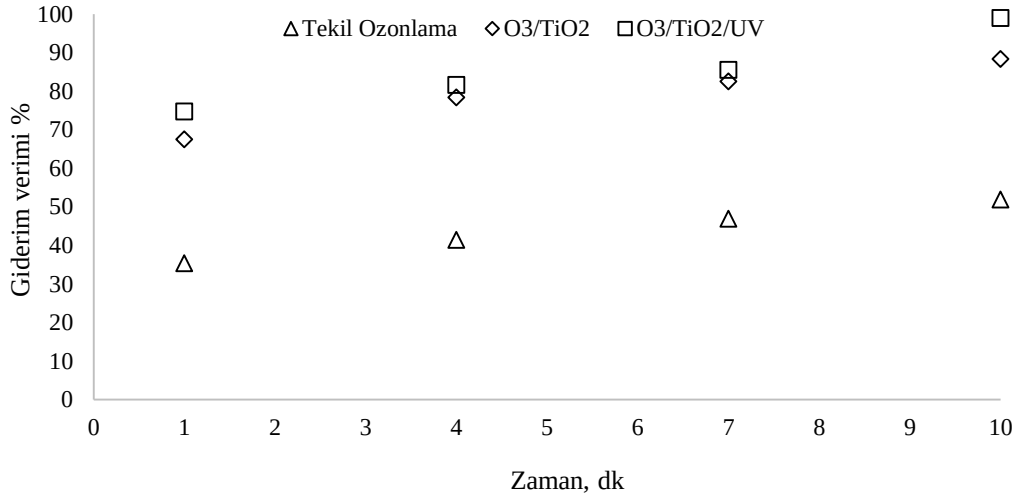
Katalitik ozonlama prosesine UV ışıması eklenerek, oksidasyon işlemine etkisi incelenmiştir. Ozon bazlı İOP'lerin arasında fotokatalitik ozonlama daha fazla radikal ürettiği için ilgi çeken teknolojiler arasındadır [130, 157]. Ozonlama ve fotokatalitik ozonlamanın birlikte uygulaması, sinerjik etkinin etkin olduğu ve bir çok organik kirleticinin arıtımında çok etkili bir proses olduğu bilinmektedir [125, 130, 158-162]. Şekil 4.28-4.31'de gözüktüğü gibi, fotokatalitik ozonlama prosesi, tekil ozonlama ve katalitik ozonlamanın verimini artırmıştır. Bunun sebebi, UV ışımasıyla birlikte aktif türlerin oluşumuna bağlıdır [162]. Ozon görünür ışığı (400-850 nm)

absorblayabilmektedir [162]. Bu yaklaşıma göre, fotouyarılmış hale gelen ozon elektronu TiO_2'deki iletim bandına iletileceği ve elektron ve hollerin meydana gelebileceği belirtilmiştir [98, 163, 164] (Denklem 4.5-4.7). Daha sonra ozon ve elektron arasındaki reaksiyon boyunca süper oksit iyonu ($O_2^{-}\bullet$) ve ozonit ($O_3^{-}\bullet$) gibi aktif türler oluşmaktadırlar [165]. Deneysel verilerdende anlaşılacağı üzere, UV ışığı altında fotokatalitik ozonlama, % 11'lik bir artışa sebep olmuştur.

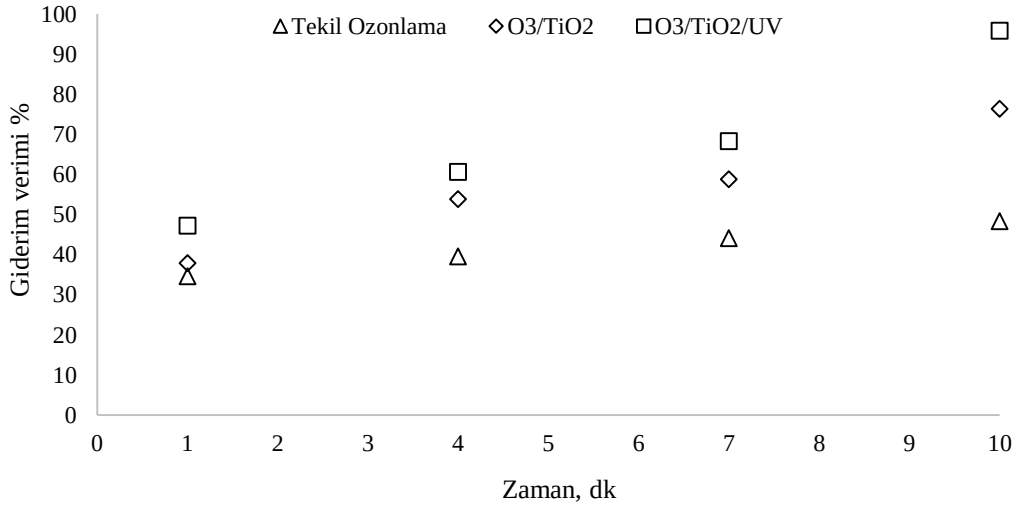
$$O_3 \rightarrow O\bullet + O_2 \quad (4.5)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\bullet^- \quad (4.6)$$

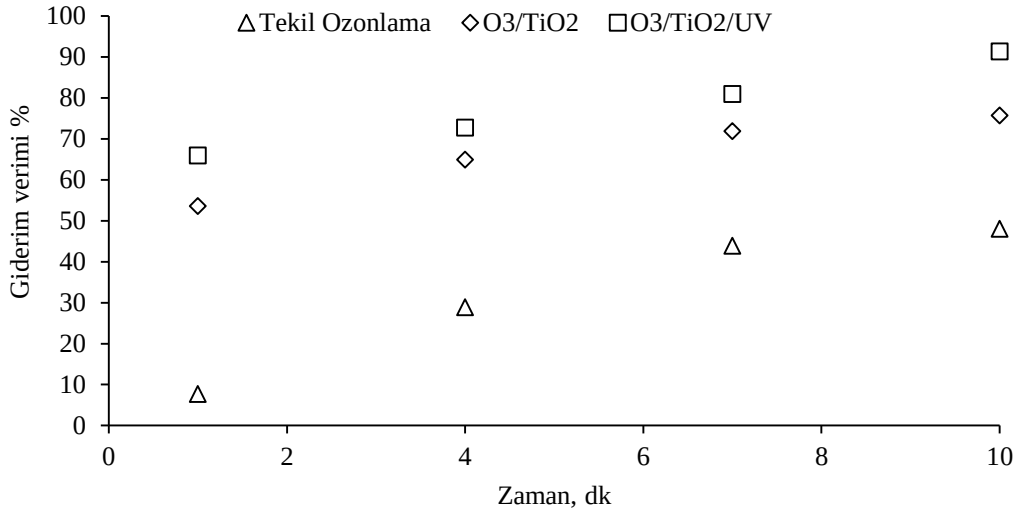
$$O_3 + e^- \rightarrow O_3\bullet^- \quad (4.7)$$



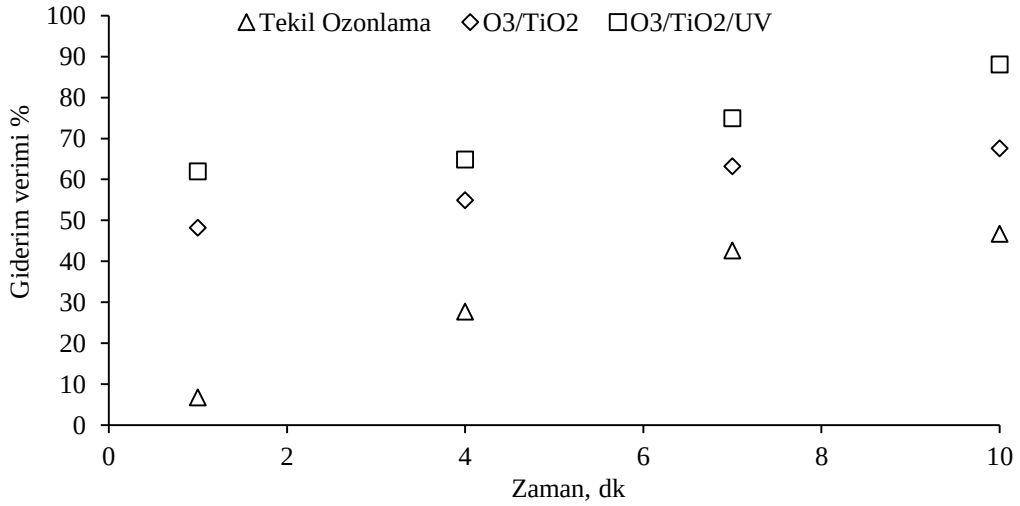
Şekil 4.28: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm)



Şekil 4.29: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E1]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).



Şekil 4.30: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10 nm).



Şekil 4.31: Fotokatalitik ozonlama ve diğer proseslerin etkinliği ([E3]=100 µg/L, Katalizör dozu= 0,050 g/L, Ozon dozu= 10 mg/L, pH=6,8, Katalizör boyutu= 10-25 nm).

4.3.6 Kinetik Çalışmalar

E1 ve E3 kirleticilerinin katalitik ve fotokatalitik ozonlama giderim hızı Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetiği ile açıklanmaktadır [159, 166-168]. L-H kinetiği Denklem 4.8 ve 4.10'da gösterilmektedir [32]. Denklemde belirtilen kr, adsorplanma katsayısını (mol L^{-1} dk^{-1}); K, adsorpsiyon denge sabitini (L mol^{-1}); C, derişimi ifade etmektedir. Çok düşük derişimlerde KC ibaresi ihmal edilebilmektedir (KC<<1). Bu yüzden denklem yalancı 1. Derece eşitlik kullanılarak basitleştirilmektedir(Denklem 4.9). Denklem 4.9'un integralini aldığımızda Denklem 4.10 elde edilmektedir. Bu

denklemdeki k değeri (dk^{-1}) 1. Derece hız sabitidir. Deneysel çalışma sonuçlarına göre, L-H kinetiğine uymaktadır. (Çizelge 4.1-4.2).

$$dC/dt = \frac{-k_r \times K \times C}{\mathrm{K} \times \mathrm{C} + 1} \tag{4.8}$$

$$\frac{dC}{dt} = -\mathrm{k}_{gözlem} \times \mathrm{C} \tag{4.9}$$

$$ln\, {C_0}/{C} = -\mathrm{k}_{gözlem} \times \mathrm{t} \tag{4.10}$$

Çizelge 4.1: Katalitik ve fotokatalitik ozonlamada kullanılan kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E1).

10 nm Estron			**6**	**8**	**10**	**12**
	Tekil ozonlama (mg/L)	**k**	0,0260	0,0261	0,0262	0,0262
		R^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
			0,025	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0564	0,1110	0,1304	0,1970
		R^2	0,9709	0,9870	0,9963	0,8104
			6	**8**	**10**	**12**
	Ozon dozu (mg/L)	**k**	0,0617	0,0819	0,1110	0,1513
		R^2	0,9752	0,9799	0,9870	0,9333
			3	**6,8**	**10**	**hfk**
	pH & hfk	**k**	0,1154	0,1110	0,0570	0,3313
		R^2	0,9869	0,9870	0,9296	0,7435
10-25 nm Estron			**6**	**8**	**10**	**12**
	Tekil ozonlama (mg/L)	**k**	0,0260	0,0261	0,0262	0,0262
		R^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
			0,025	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0494	0,1033	0,1225	0,1877
		R^2	0,9626	0,9852	0,9961	0,8008
			6	**8**	**10**	**12**
	Ozon dozu (mg/L)	**k**	0,0540	0,0730	0,0949	0,1209
		R^2	0,9690	0,9756	0,9841	0,9213
			3	**6,8**	**10**	**fko**
	pH & fotokatalitik ozonlama	**k**	0,1032	0,1003	0,0518	0,2619
		R^2	0,9861	0,9258	0,9212	0,7666

Çizelge 4.2: Katalitik ve fotokatalitik ozonlamada kullanılan kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E3).

10 nm Estriol			**6**	**8**	**10**	**12**
	Tekil ozonlama (mg/L)	**k**	0,0391	0,0376	0,0665	0,0654
		R^2	0,9611	0,9689	0,9619	0,9542
			0,025	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0463	0,0721	0,0769	0,1046
		R^2	0,9846	0,9805	0,9996	0,9825
			6	**8**	**10**	**12**
	Ozon dozu (mg/L)	**k**	0,0598	0,0723	0,0721	0,0927
		R^2	0,9985	0,9749	0,9805	0,9569
			3	**6,8**	**10**	**hfk**
	pH & hfk	**k**	0,0710	0,0721	0,0441	0,1485
		R^2	0,9953	0,9805	0,9627	0,9228
10-25 nm Estriol			**6**	**8**	**10**	**12**
	Tekil ozonlama (mg/L)	**k**	0,0391	0,0376	0,0665	0,0654
		R^2	0,9611	0,9689	0,9619	0,9542
			0,025	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0356	0,0609	0,0657	0,0854
		R^2	0,5376	0,7978	0,7592	0,9338
			6	**8**	**10**	**12**
	Ozon dozu (mg/L)	**k**	0,0420	0,0542	0,0536	0,0735
		R^2	0,9621	0,9928	0,9924	0,9540
			3	**6,8**	**10**	**fko**
	pH & fotokatalitik ozonlama	**k**	0,0521	0,0536	0,0263	0,1272
		R^2	0,9804	0,9924	0,9544	0,8673

4.4 Fotokatalitik (UV/TiO_2) Proses İle Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada belirlenen endokrin bozucu steroit hormon olan ilaç kalıntılarından olan estrone (E1) ve estriol (E3) fotokakatalitik proses ve buna bağlı olarak belirlenen deneysel parametreler incelenmiştir.

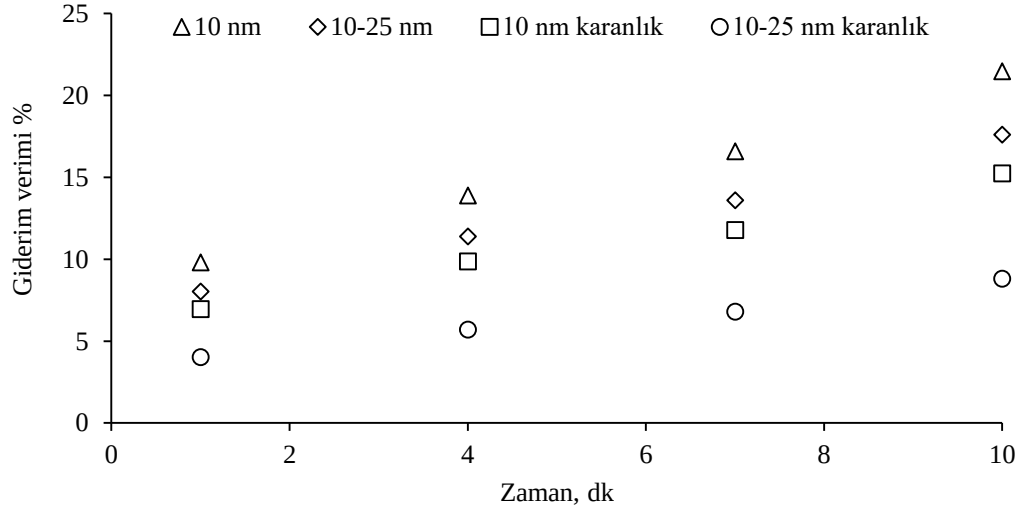
4.4.1 Katalizör Dozunun Etkisi

İlaç kalıntılarının arıtımında literatürde de belirtildiği gibi en sık kullanılan ileri oksidasyon yöntemlerinden UV/TiO_2 sistemi kullanılarak kirletici giderimi hedeflenmiştir [169-177]. Bu tür reaksiyonlarda, daha fazla yüzey alanına sahip malzemeler fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla alan oluşturacağı için daha iyi fotokatalitik performans sağlamaktadırlar [71]. Bunun sonucunda, bu çalışmada olduğu gibi fotokatalizör olarak TiO_2 malzemesinin nanoboyuttaki formları uygulanmaktadır.

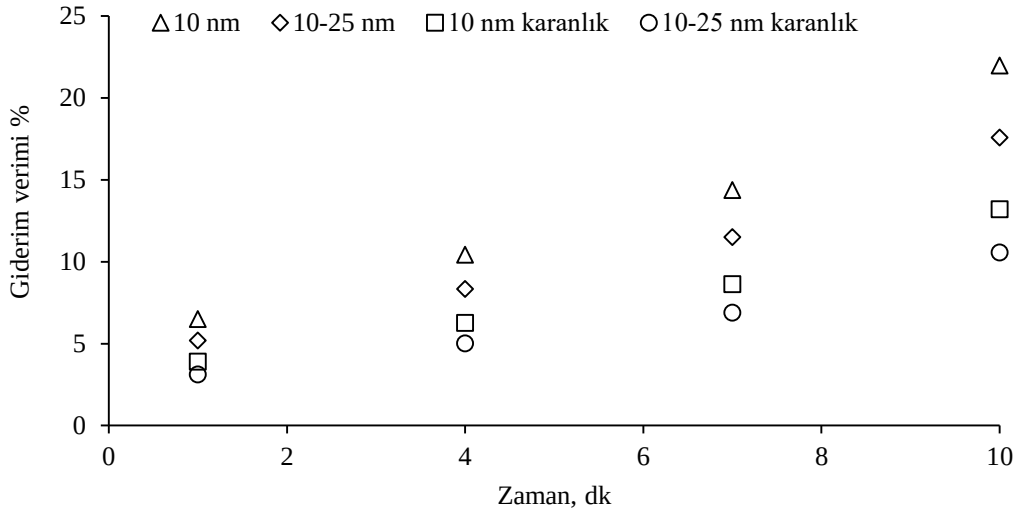
Bu konfigürasyon, arıtım süresince geri kazanımı ve ayrımının zor alması gibi dezavantajları bulunmaktadır [71, 115].

Bu bağlamda öncelikle oksidasyonu sağlayacak olan titanyum dioksit dozlarının etkisi araştırılmıştır. Öncelikle ilk olarak, tekil titanyum dioksit ve tekil UV nin giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Daha sonra katalizör ve UV sistemin etkisi incelenmiştir (Şekil 4.32). Deneysel sonuçlara göre literatürde de olduğu gibi tekil UV ve tekil TiO_2'nin etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir [178].

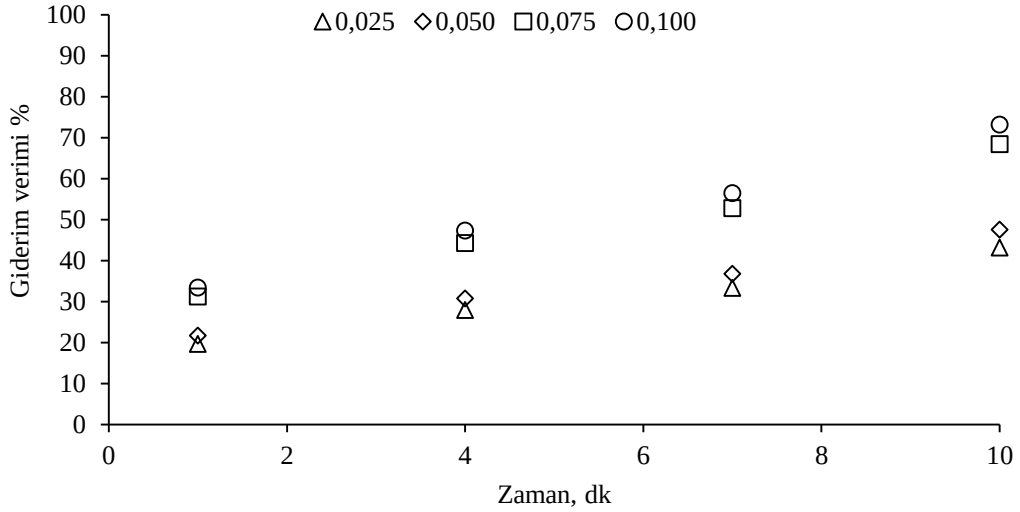
Katalizör dozunun artmasıyla birlikte heterojen sistemlerde giderim verimi lineer bir şekilde armaktadır [179] fakat bu artış bir süre sonra durmaktadır. Bu durum, ışık saçınımı ve derişik çözeltilerde penetrasyonun azalmasıyla alakalıdır [180]. İlaç kalıntılarının ultraviyole parçalanması üzerine TiO_2'nin etkisini belirlemek için 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,1 g/L dozlarında denemeler yapılmış ve artan TiO_2 miktarıyla giderim verimi artmıştır. Tekil UV denemelerinde % 37,62'lik, tekil TiO_2 denemelerinde % 49,45'lik bir giderim verimi elde edilirken ortama 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,100 g/L TiO_2 ilavesi ile verimler sırasıyla % 67,49; % 74,42; %80,47; % 86,53 değerlerine yükselmiştir. Bunun sonucunda optimum TiO_2 değeri 0,075 g/L olarak seçilmiştir. Aynı şekilde farklı boyutlardaki giderim verimleri de incelenmiştir ve artan katalizör dozuyla birlikte giderim veriminin arttığı, katalizör çapının küçüldükçe daha iyi giderim verimi elde edildiği görülmüştür. Bunun sonucunda optimum TiO_2 boyutu 10 nm olarak seçilmiştir (Şekil 4.32-4.39). Ayrıca kirletici gideriminde, tekil UV, tekil katalizör ve fotokatalitik prosesin verimliğine bakıldığında %18,81; 24,72; 69,96 olarak bulunmuştur (Şekil 4.34).



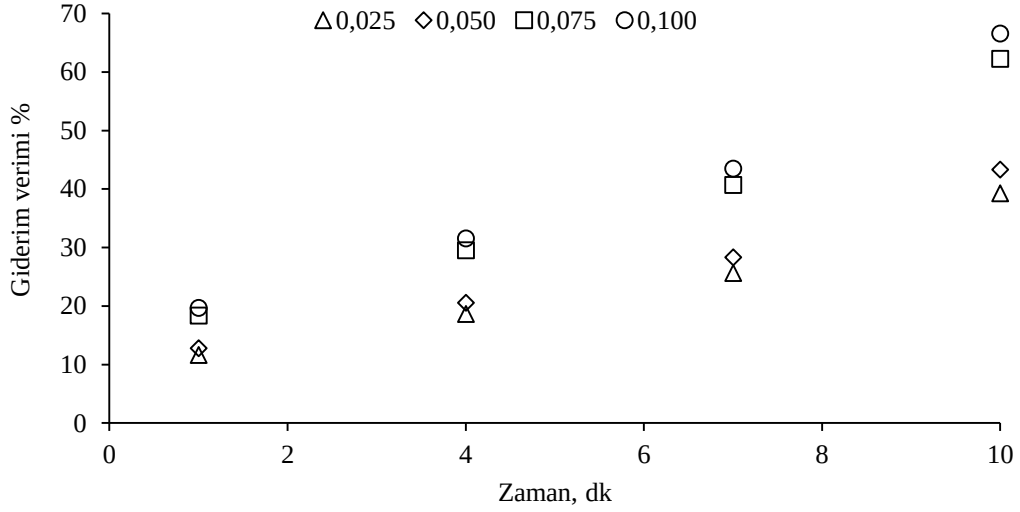
Şekil 4.32: Farklı katalizör boyutlarında karanlık ve ışıklı ortamda tekil katalizörün giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8).



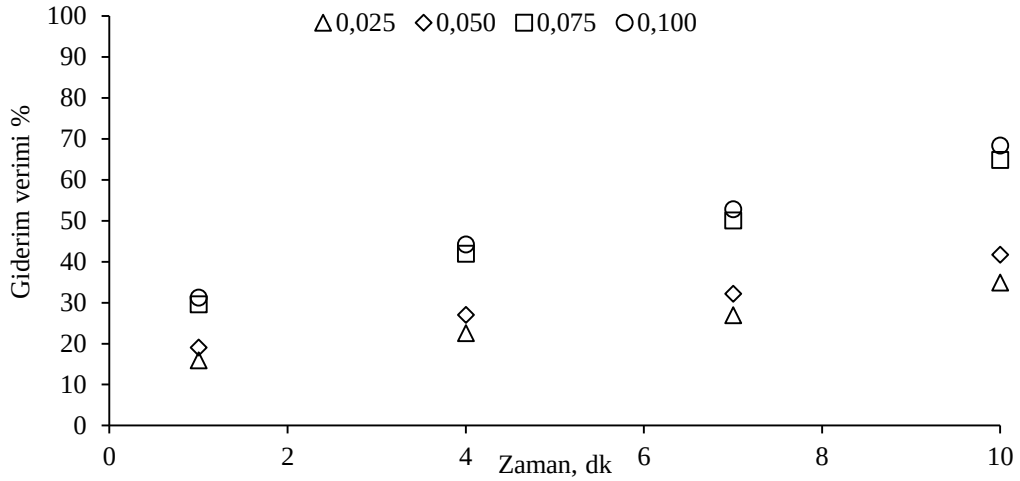
Şekil 4.33: Farklı katalizör boyutlarında karanlık ve ışıklı ortamda tekil katalizörün giderim verimine etkisi ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8).



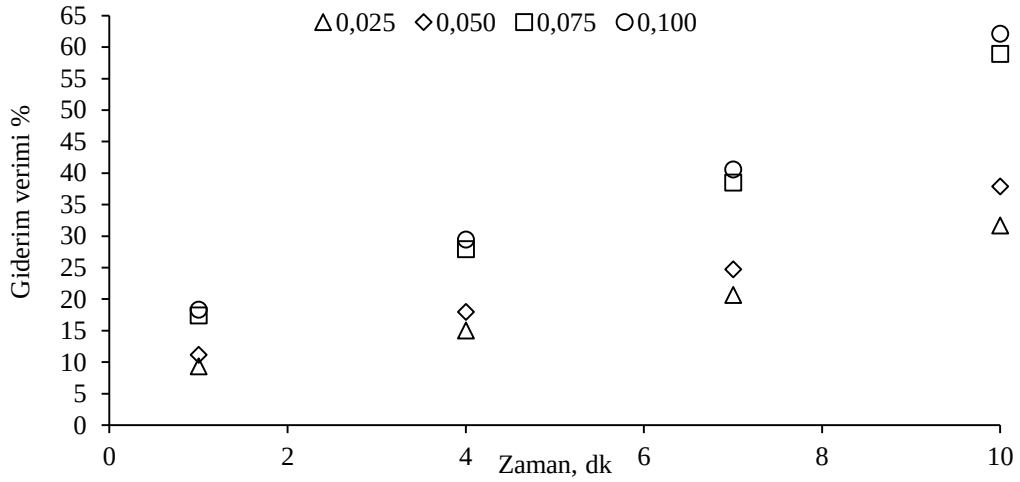
Şekil 4.34: $TiO_{2\ 10\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8).



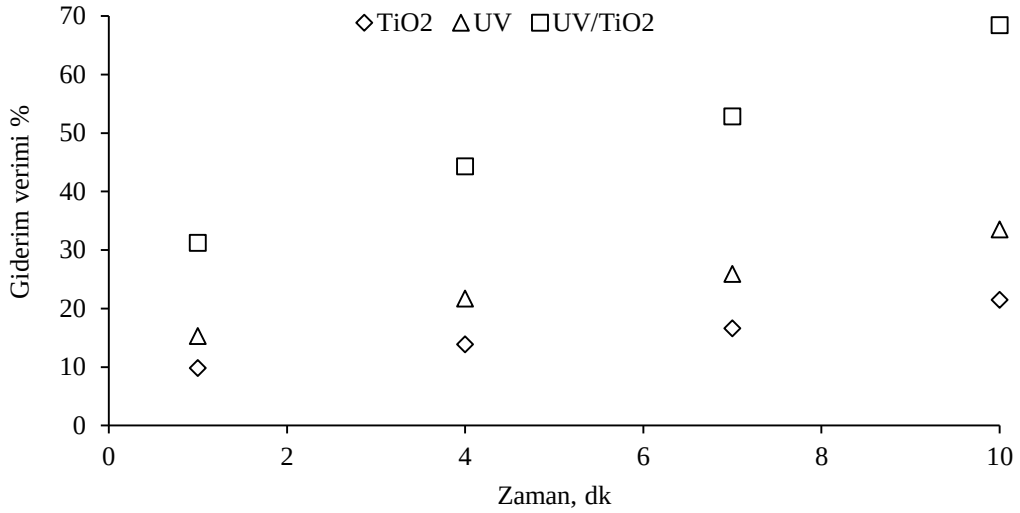
Şekil 4.35: $TiO_{2\ 10\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8).



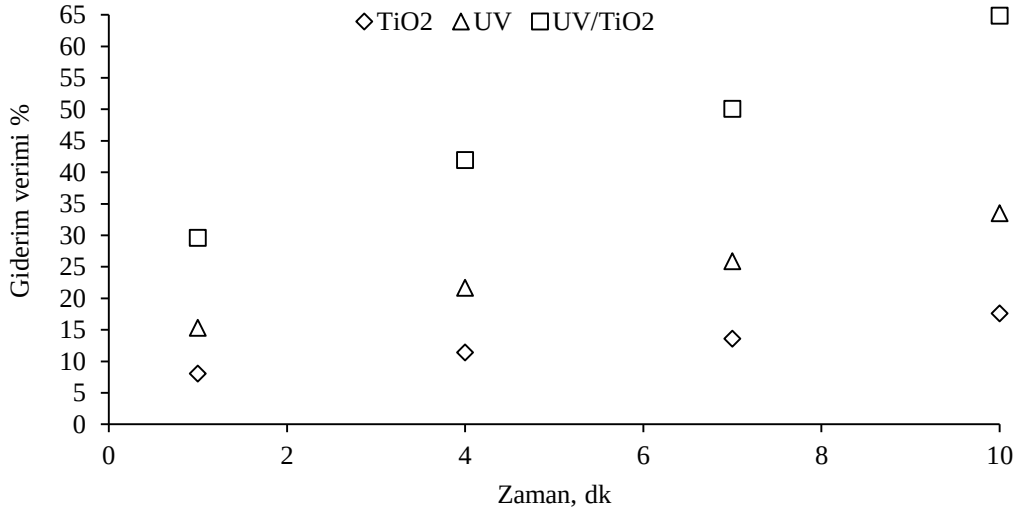
Şekil 4.36: $TiO_{2\ 10\text{-}25\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8).



Şekil 4.37: $TiO_{2\ 10\text{-}25\ nm}$ katalizörünün farklı dozlarda (g/L) giderim verimine etkisi ([E3]=100 µg/L, pH= 6,8).



Şekil 4.38: Tekil denemeler ve fotokatalitik sistemin giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8; Katalizör çapı=10 nm).

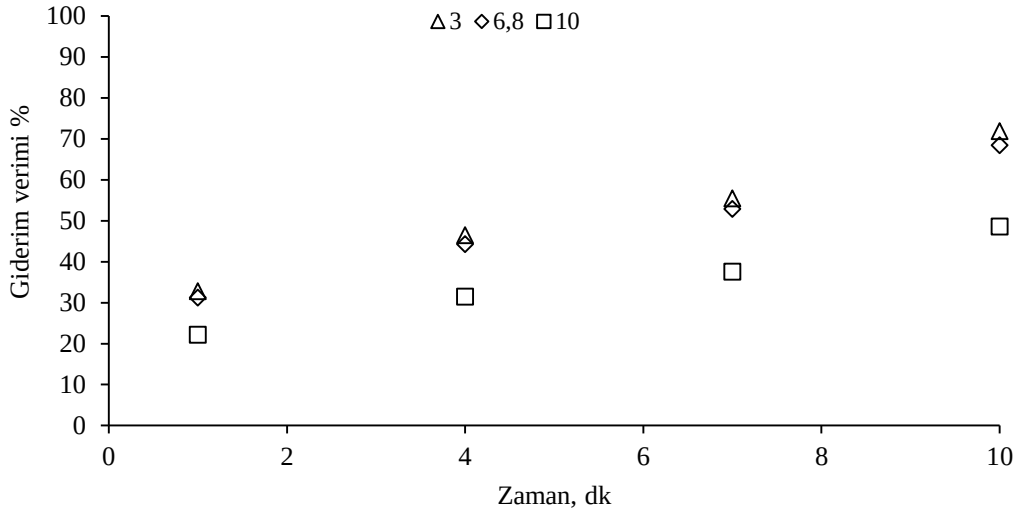


Şekil 4.39: Tekil denemeler ve fotokatalitik sistemin giderim verimine etkisi ([E1]=100 µg/L, pH= 6,8; Katalizör çapı=10-25 nm).

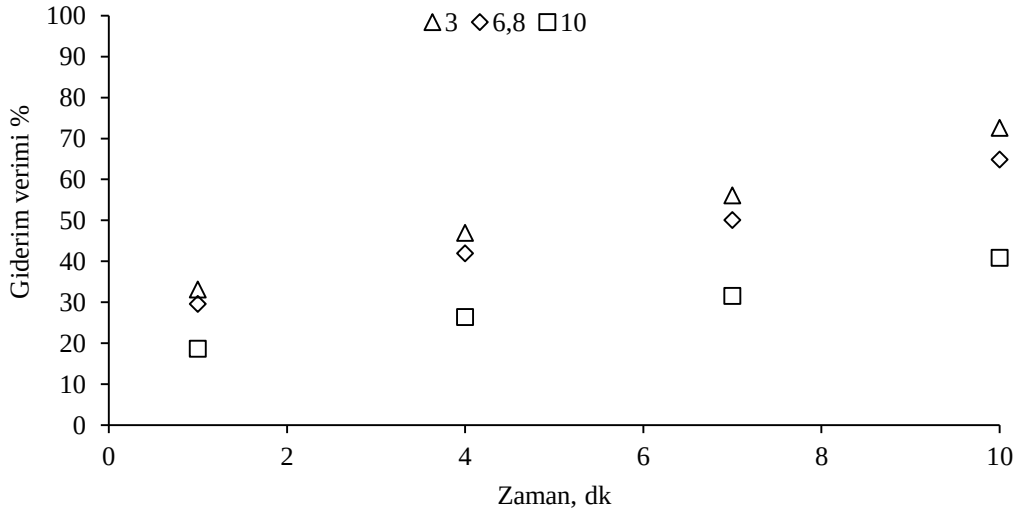
4.4.2 Başlangıç pH değerinin etkisi

Heterojen fotokataltik sistemlerde önemli işletim parametrelerinden biride çözeltinin pH değeridir. pH değeri, katalizörün çökmesini, TiO_2 yüzeyinin yükünü ve organik moleküllerin iyonlaşma durumunu önemli bir şekilde etkilemektedir [180]. Farklı pH şartlarında hedef östrojenlerin durumunu açıklayabilmek için, fotokatalitik arıtımın 2 basamaktan oluşan; kirleticilerin katalizör yüzeyinde adsorplanması ve bunların hidroksil radikalleri ile reaksiyonu ve/veya holler ile oksidasyonundan oluşan mekanizmasını anlamak gerekmektedir. Kirletici ile TiO_2 arasındaki yüzey yük

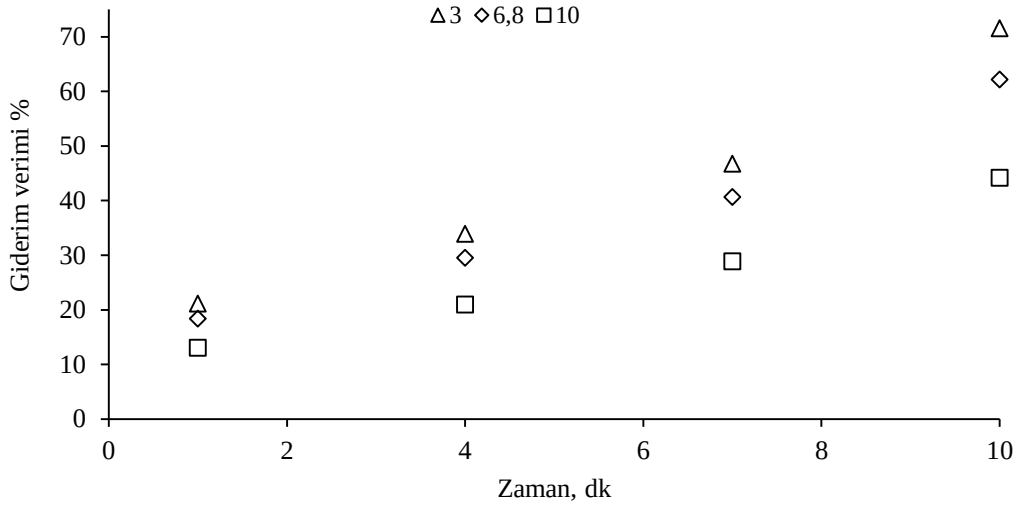
etkileşimi tarafından yürütülen yüzeyde adsorplanma çok önemli bir prosestir. Buna ilaveten, kirletici ile TiO_2 arasındaki etkileşimi sınırlandırıp, adsorpsiyonuda etkileyen pH değerinin rolüde kritik noktalardan biridir. Farklı pH değerlerinin etkisi fark edilebilir boyutta olduğu şekil 4.40'de gözükmektedir. pH, TiO_2 yüküne ve farklı pH değerlerinde östrojenlerin iyonizasyon derecesine bağlıdır. TiO_2 yüzeyi amfoterik olup, bunun sonucunda farklı yüklü türler farklı pH koşullarında meydana gelmektedir. TiO_2'in yüzey yükünün sıfır olduğu nokta (pH_{pzc}), farklı pH değerlerinde beklenen yüzey yük koşullarının iyi bir göstergesidir. Yüzey yükü, $pH > pH_{pzc}$ olduğunda negatif; $pH < pH_{pzc}$ olduğunda pozitif; $pH= pH_{pzc}$ olduğunda nötr durumdadır. Dolayısıyla, TiO_2 asidik ortamda pozitif, bazik ortamda negatif yükle yüklenirken, bu çalışmada kullanılan endokrin bozucu steroit hormonların pKa değerlerine göre (pH > 10) asidik şartlarda nötr, bazik şartlarda ise negatif olduğu çıkarımı yapılmaktadır [57]. Bu koşullar, negatif yüklü TiO_2 yüzeyi ve hedef bileşikler arasındaki elektrostatik itmeye tepki olarak, pH 10'da gözlemlenen nispeten düşük giderime neden olan şarj etkileşimleri oluşturmaktadır. Bu etkileşimsizlik sonuç olarak, TiO_2 fotokatalizasyonu ile ilgili farklı türler tarafından organik moleküllerin oksitlenme ihtimalini düşürmektedir. Buna rağmen hidroksil radikallerinin yüzeyden ayrılıp, organik moleküllerin ise yüzeyde olması arıtım verimliliğini artırdığı da söylenebilmektedir [167]. Yüklü bileşikler ile TiO_2 yüzeyi arasındaki etkileşimi gözlemlemek daha kolayken, nötral bileşikler ile etkileşimde çözeltinin pH değeri ve bu bileşiklerin elektron alma potansiyeli (nükleofilisite) ile alakalıdır. Nötral bileşik daha fazla elektron alma kapasitesinde ise (daha güçlü nükleofil) ve çözeltinin pH'ı pHpzc değerine yakınsa yüklü TiO_2 yüzeyine adsorbe olmaktadır [181].



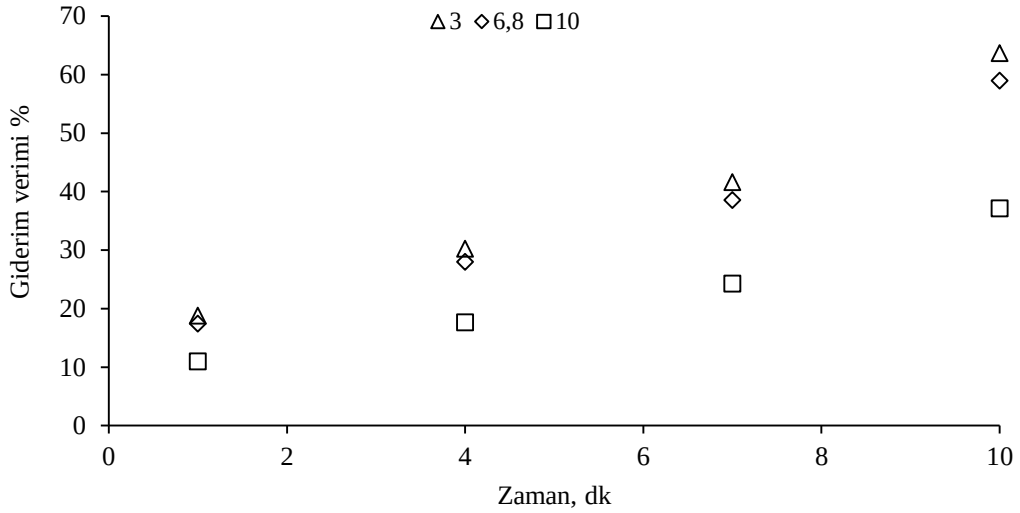
Şekil 4.40: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E1]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10 nm).



Şekil 4.41: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E1]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10-25 nm).



Şekil 4.42: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E3]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10 nm).



Şekil 4.43: Farklı pH değerlerinin etkisi ([E3]=100 µg/L,Katalizör dozu=0,075 g/L Katalizör çapı=10-25 nm).

Lewis bazlı fonksiyonel gruplara (alkoller [-OH], aminler [NH_2], tioller [-SH] vb.) sahip birçok organik bileşik, TiO_2 gibi metal oksitler ile iyonik bağlar oluşturmaktadır [182]. Bunun sonucunda, nötral kirleticilerin oksidasyonu TiO_2 fotokatalitik sistem ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada, hedef östrojen kirleticilerin giderimlerine bakıldığında negatif yüklü olma durumlarına göre nötral durumda olduklarında daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.40-4.43).

Çalışmada farklı pH denemeleri (asidik, nötral, bazik) yapılmıştır. Çalışma kapsamında pH 3; 6,8 ve 10 değerleri çalışılmıştır. Giderim verimlerine bakıldığında katalizör ve kirleticinin farklı pH değerlerindeki yüklerine göre en iyi giderim verimi asidik

koşullarda olmasına rağmen nötr koşullarda da giderim verimlerinin yüksek olmasından dolayı ekonomik açıda pH ayarlaması yapılmaksızın çözeltinin kendi pH değeri optimum pH değeri olarak kabul edilmiştir. Bu sebepten dolayı nötral pH değeri optmum pH olarak seçilmiştir (Şekil 4.40-4.43). Ayrıca literatürde de belirtildiği gibi, çalışmada kullanılan sentetik hormonlar moleküler yapıları benzer olduğundan giderim mekanizmalarında benzer etki gözlemlenmiştir [57]. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarla ilgili sonuçlar çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Farklı metotlarla EDC giderim verimleri (%).

EDC	Proses	Giderim verimi %	Süre (dk)	Kaynak
E1-E3	UVC/TiO_2	98-60	180	[58]
E1-E3	UVA/TiO_2	49-20	180	[58]
E1	UVA/İmmobilize TiO_2	Yaklaşık %100	60	[183]
E1-E3	UV LED/Poroz TiO_2	Yaklaşık 100	120	[57]
E1	UV/İmmobilize TiO_2	90	30	[184]
E1	UV/İmmobilize TiO_2	98	16	[185]
E1	UVC/TiO_2 P25	99	120	[186]
E1	UVA/TiO_2 P25	72	120	[186]
E1	Güneş Işığı/TiO_2	50	120	[187]
E1-E3	UV/ İmmobilize TiO_2	95-95	100	[168]
E1	UV/TiO_2 P25	95	10	[188]
E1	UV/TiO_2-S21 Sigma-Aldrich	80	260	[189]

4.4.3 Kinetik

Langmuir-Hinshelwood (L-H) mekanizması, fotokatalitik oksidasyon kinetiklerini açıklamak için genellikle kullanılan mekanizmalardandır [57, 190]. TiO_2 katalizör olarak kullanıldığı zaman, organik bileşiklerin fotokataliz kinetikleri, radikaller ile absorbe olmuş veya çözünmüş durumdaki moleküller arasındaki reaksiyonları açıklayan L-H model kinetiğe uymaktadır [190, 191].

Başlangıç derişimi (C_0) çok düşük konsantrasyonda olduğu zaman, L-H yalancı 1. derece bozunma eşitliğine basitleştirilmektedir. L-H eşitliği denklem 4.8-4.10'da gösterilmektedir [192, 193]. Modele ait veriler Çizelge 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4: Kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E1).

10 nm Estron			**0,025**	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0372	0,0432	0,0834	0,0974
		R^2	0,9798	0,9777	0,9603	0,9530
			3	**6,8**	**10**	**Tekil Katalizör**
	pH & tekil katalizör	**k**	0,0932	0,0834	0,0446	0,0149
		R^2	0,9552	0,9603	0,9772	0,9860
10-25 nm Estron			**0,025**	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0275	0,0353	0,0745	0,0832
		R^2	0,9827	0,9804	0,9646	0,9604
			3	**6,8**	**10**	**Tekil Katalizör**
	pH & tekil katalizör	**k**	0,0956	0,0745	0,0343	0,0118
		R^2	0,9539	0,9646	0,9807	0,9866

Çizelge 4.5: Kinetik modelin katsayıları ve R^2 değerleri (E3).

10 nm Estriol			**0,025**	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0405	0,0465	0,0828	0,0940
		R^2	0,9475	0,9440	0,9210	0,9135
			3	**6,8**	**10**	**Tek Katalizör**
	pH & tekil katalizör	**k**	0,0828	0,1091	0,0478	0,0196
		R^2	0,9210	0,9032	0,9432	0,9592
10-25 nm Estriol			**0,025**	**0,05**	**0,075**	**0,1**
	Katalizör dozu (g/L)	**k**	0,0306	0,0387	0,0752	0,0826
		R^2	0,9532	0,9486	0,9260	0,9211
			3	**6,8**	**10**	**Tekil Katalizör**
	pH & tekil katalizör	**k**	0,0752	0,0864	0,0376	0,0110
		R^2	0,9260	0,9186	0,9492	0,9636

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, endokrin bozucu steroit hormonların kontrolüne yönelik arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Sularda bulunan düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde konvansiyonel arıtım yöntemlerinin yetersiz kaldığı bilinmektedir. Bu amaçla yeni ileri arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi aşamasında katalitik ozonlama proseslerinde yüksek etkinliğe sahip nano yapıdaki heterojen katalizörler kullanılmıştır. Ülkemizde bu alanda yapılan çalışmalar oldukça az olup yapılan çalışma bu bakımdan da yenilikçidir. 21.yy teknolojisi olan nano teknoloji ile ileri oksidasyon sistemleri birleştirilerek çalışmalar yapılmıştır.

Arıtım çalışmalarında kullanılan katalizörlerin ozon ve UV ışıması ile birleştirilmesi, düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde arıtılmasında ümit vaad eden teknolojiler arasında yer aldığı elde edilen yüksek giderim verimliliklerinden anlaşılmaktadır. Katalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleri ile ilgili bilimsel çalışmalar literatürde olmakla beraber, düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların gideriminde yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıda olup, literatürdeki eksikliğin giderilmesi sağlanmıştır. Bu yöntemin etkili bir şekilde su kirliliği arıtımında uygulanabilmesi için sistemi etkileyen parametrelerle (ozon dozu, farklı boyuttaki katalizör etkinliği, farklı pH değerleri ve reaksiyon mekanizması, UV ışıması ile katalitik ve fotokatalitik arıtım etkinliği vb.) birlikte araştırılmıştır. Bu bilgiler ışığında yapılan bu çalışmada ileri oksidasyon sistemlerinden katalitik ve fotokatalitik ozonlama sistemleri ile endokrin bozucu steroit hormonun giderimi hedeflenmiştir. Nitekim, Ozon/TiO_2 ve Ozon/TiO_2/UV kombinasyonlarının kullanıldığı bir çalışmada düşük derişimlerdeki endokrin bozucu steroit hormonların genel olarak ileri oksidasyon proseslerinin çok etkin olduğu gözlemlenmiştir. Dolasıyla, yapılan çalışmalardan elde edilen veriler arıtım sonrası kirletici giderim sonuçları ile desteklenmiştir.

Çalışmalar ayrıntılı olarak incelendiğinde; öncelikli olarak en uygun TiO_2 dozunun bulunması amaçlanmıştır. Bu kapsamda 10 nm çap boyutuna sahip olan TiO_2 katalizörü için 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,100 g/L dozları kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara bakılarak, optimum TiO_2 dozu 0,050 g/L olarak bulunmuştur. 0,025 g/L katalizör

dozunda % 89 giderim verimi elde edilmiştir. Bununla beraber, katalizör dozunun artması ozonun uygulama verimliliğinide artırdığı gözlemlenmiştir. 0,075 ve 0,100 g/L dozlarında ise yakın giderim verimleri elde edilmesinden dolayı optimum doz 0,050 g/Ldir.

Daha sonra en uygun ozon dozu çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada daha önce yapılan katalizör dozlarında bulunan optimum katalizör dozu kullanılarak çalışma devam ettirilmiştir. Bu çalışmada 6, 8, 10 ve 12 mg/L ozon dozları uygulanmıştır. Bu bulgulara göre, 10 dakikalık arıtım sonrasında % 89 giderim verimi elde edilen 10 mg/L ozon dozu optimum değer olarak gözlemlenmektedir ve optimum değer olarak seçilmiştir.

Diğer yapılan çalışma ise pH değerinin bulunması hedeflenmiştir. Bu bağlamda 3; 6,8 ve 10 pH değerleri çalışılmıştır. İlaç kalıntısının sucul ortamdaki pH değeri 6,8'dir. pH değerleri değiştirilerek, önce yapılan çalışmalarda elde edilen optimum katalizör ve ozon dozu kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon zamanı boyunca pH 3 ve 6,8 de giderim verimlerinin yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple yapılan çalışmalar, ekonomik açıdan bakıldığında pH değeri değiştirilmeden çözeltinin kendi pH'ında yapılmıştır.

Bu bağlamda yapılan deneylerde, kirletici giderim etkinliği, tert-Bütanol (TBA) varlığında ve yokluğunda, tekil ozonlama ve katalitik ozonlama proseslerindeki birincil reaksiyon mekanizması belirlenerek elde edilmeye çalışılmıştır. TBA katalizör yüzeyinde adsorplanmadığından reaksiyon mekanizmasının katalizör yüzeyinde ve/veya sucul ortamda olup olmadığı belirlenmiştir ve ortamda TBA varlığında ve artan TBA derişimlerinde giderim verimlerinde ciddi bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, reaksiyon mekanizmasının sucul ortamda daha etkin ve hidroksil radikalleri ile yürüdüğü kanıtlanmıştır.

Çalışmanın son basamağına gelince, katalitik ozonlama prosesine UV ışıması eklenerek, elde edilen giderim verimine fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik ozonlama prosesi, tekil ozonlama ve katalitik ozonlamanın verimini artırmıştır. UV ışımasıyla birlikte aktif türlerin oluşumuna bağlıdır. Deneysel verilerdende anlaşılacağı üzere, UV ışığı altında fotokatalitik ozonlama ile % 11lik bir artışa sebep olmuştur. Toplam çalışmalara bakıldığında optimum koşullardaki giderim verimleri kıyaslanacak olursa, tekil ozonlamada % 51,9; katalitik ozonlamada % 88,3 ve fotokatalitik arıtımda % 99,0 giderim verimi elde edilmiştir.

Ozonlama ve fotokatalitik ozonlamanın birlikte uygulaması, sinerjik etkinin etkin olduğu ve birçok organik kirleticinin (steroit endokrin bozucu maddeler gibi) arıtımında çok etkili bir ileri oksidasyon prosesi olduğu bilinmektedir.

İlaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemlerinden UV/TiO_2 sistemi kullanılarak giderimi hedeflenmiştir. Bu tür reaksiyonlarda, daha fazla yüzey alanına sahip malzemelerde fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla alan oluşturacağı için daha iyi fotokatalitik performans sağlamaktadırlar. Bunun sonucunda, bizim çalışmamızda olduğu gibi fotokatalizör olarak TiO_2 malzemesinin nanoboyuttaki formları uygulanmaktadır. Bu konfigürasyon, arıtım süresince geri kazanımı ve ayrımının zor olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Uygulanan arıtım sistemlerindeki bu problemin çözümü olarak TiO_2 maddesinin filmlere, poroz yapılı destek malzemelerine veya membranlara sabitlemek için çok farklı yöntemler geliştirilmiştir. Nano yapıdaki TiO_2 malzemeleri için sol-jel kaplama, hidrotermal sentezleme, elektroforetik kimyasal buhar, püskürtmeli depolama ve aerosol kaplama gibi yöntemlerle sabitleyerek bu dezanvataj giderilebilir. Bu yüntemlerin uygulamaları pahalı yöntemlerdir ve bilim adamları bu yöntemleri daha uygulanabilir hale getirmek için çalışmalar sürdürmektedirler.

KAYNAKLAR

[1] Harrison, R. M. ve Hester, R. E., 1999. Endocrine disrupting chemicals, Royal Society of Chemistry.

[2] Frontistis, Z., Kouramanos, M., Moraitis, S., Chatzisymeon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Xekoukoulotakis, N. P. ve Mantzavinos, D., 2015. UV and simulated solar photodegradation of 17α-ethynylestradiol in secondary-treated wastewater by hydrogen peroxide or iron addition, Catalysis Today, 252, 84-92.

[3] Xue, N., Xu, X. ve Jin, Z., 2005. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir, Chemosphere, 61, 11, 1594-1606.

[4] Nienow, A. M., Bezares-Cruz, J. C., Poyer, I. C., Hua, I. ve Jafvert, C. T., 2008. Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of Lindane, Chemosphere, 72, 11, 1700-1705.

[5] Manassero, A., Passalia, C., Negro, A., Cassano, A. ve Zalazar, C., 2010. Glyphosate degradation in water employing the H 2 O 2/UVC process, Water Research, 44, 13, 3875-3882.

[6] Marchetti, G., Minella, M., Maurino, V., Minero, C. ve Vione, D., 2013. Photochemical transformation of atrazine and formation of photointermediates under conditions relevant to sunlit surface waters: laboratory measures and modelling, Water Research, 47, 16, 6211-6222.

[7] Dubalska, K., Rutkowska, M., Bajger-Nowak, G., Konieczka, P. ve Namieśnik, J., 2013. Organotin compounds: environmental fate and analytics, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 43, 1, 35-54.

[8] Rüdel, H., Müller, J., Steinhanses, J. ve Schröter-Kermani, C., 2007. Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: results from the German environmental specimen bank, Chemosphere, 66, 10, 1884-1894.

[9] Nakai, S., Kishita, S., Nomura, Y. ve Hosomi, M., 2007. Polychlorinated dibenzothiophenes in Japanese environmental samples and their photodegradability and dioxin-like endocrine-disruption potential, Chemosphere, 67, 9, 1852-1857.

[10] Rhind, S., Kyle, C., Kerr, C., Osprey, M. ve Zhang, Z., 2011. Effect of duration of exposure to sewage sludge-treated pastures on liver tissue accumulation of persistent endocrine disrupting compounds (EDCs) in sheep, Science of the Total Environment, 409, 19, 3850-3856.

[11] Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M. ve Ledakowicz, S., 2017. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds–A review, Chemical Engineering Journal, 310, 437-456.

[12] Caliman, F. A. ve Gavrilescu, M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment–a review, Clean–Soil, Air, Water, 37, 4-5, 277-303.

[13] Iavicoli, I., Fontana, L. ve Bergamaschi, A., 2009. The effects of metals as endocrine disruptors, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 12, 3, 206-223.

[14] Xu, L.-C., Sun, H., Chen, J.-F., Bian, Q., Qian, J., Song, L. ve Wang, X.-R., 2005. Evaluation of androgen receptor transcriptional activities of bisphenol A, octylphenol and nonylphenol in vitro, Toxicology, 216, 2, 197-203.

[15] Xie, X., Lü, W. ve Chen, X., 2013. Binding of the endocrine disruptors 4-tert-octylphenol and 4-nonylphenol to human serum albumin, Journal of Hazardous Materials, 248, 347-354.

[16] Ning, B., Graham, N., Zhang, Y., Nakonechny, M. ve Gamal El-Din, M., 2007. Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone/AOPs, Ozone: Science and Engineering, 29, 3, 153-176.

[17] Janjua, N. R., Mortensen, G. K., Andersson, A.-M., Kongshoj, B., Skakkebæk, N. E. ve Wulf, H. C., 2007. Systemic uptake of diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and butyl paraben following whole-body topical application and reproductive and thyroid hormone levels in humans, Environmental Science & Technology, 41, 15, 5564-5570.

[18] Barnabé, S., Beauchesne, I., Cooper, D. ve Nicell, J., 2008. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant, Water Research, 42, 1, 153-162.

[19] Planelló, R., Herrero, O., Martínez-Guitarte, J. L. ve Morcillo, G., 2011. Comparative effects of butyl benzyl phthalate (BBP) and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the aquatic larvae of Chironomus riparius based on gene expression assays related to the endocrine system, the stress response and ribosomes, Aquatic Toxicology, 105, 1, 62-70.

[20] Liu, Z.-h., Kanjo, Y. ve Mizutani, S., 2010. A review of phytoestrogens: their occurrence and fate in the environment, Water Research, 44, 2, 567-577.

[21] Rearick, D. C., Fleischhacker, N. T., Kelly, M. M., Arnold, W. A., Novak, P. J. ve Schoenfuss, H. L., 2014. Phytoestrogens in the environment, I: occurrence and exposure effects on fathead minnows, Environmental Toxicology and Chemistry, 33, 3, 553-559.

[22] Campbell, C. G., Borglin, S. E., Green, F. B., Grayson, A., Wozei, E. ve Stringfellow, W. T., 2006. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review, Chemosphere, 65, 8, 1265-1280.

[23] Tanna, R. N., Tetreault, G. R., Bennett, C. J., Smith, B. M., Bragg, L. M., Oakes, K. D., McMaster, M. E. ve Servos, M. R., 2013. Occurrence and degree of intersex (testis–ova) in darters (Etheostoma SPP.) across an urban gradient in the Grand River, Ontario, Canada, Environmental Toxicology and Chemistry, 32, 9, 1981-1991.

[24] Hinck, J. E., Blazer, V. S., Schmitt, C. J., Papoulias, D. M. ve Tillitt, D. E., 2009. Widespread occurrence of intersex in black basses (Micropterus spp.) from US rivers, 1995–2004, Aquatic Toxicology, 95, 1, 60-70.

[25] Tetreault, G. R., Bennett, C. J., Shires, K., Knight, B., Servos, M. R. ve McMaster, M. E., 2011. Intersex and reproductive impairment of wild fish exposed to multiple municipal wastewater discharges, Aquatic Toxicology, 104, 3, 278-290.

[26] Woodling, J. D., Lopez, E. M., Maldonado, T. A., Norris, D. O. ve Vajda, A. M., 2006. Intersex and other reproductive disruption of fish in wastewater effluent dominated Colorado streams, Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 144, 1, 10-15.

[27] Klavarioti, M., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, Environment International, 35, 2, 402-417.

[28] Homem, V. ve Santos, L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review, Journal of Environmental Management, 92, 10, 2304-2347.

[29] Alegret, S., Merkoçi, A., Barceló, D., Lewenstam, A., Radu, A., Diamond, D., Stefan-van Staden, R.-I., Bobacka, J., Ivaska, A. ve Wagner, T., 2007. Comprehensive analytical chemistry, Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle, Elsevier.

[30] Isariebel, Q.-P., Carine, J.-L., Ulises-Javier, J.-H., Anne-Marie, W. ve Henri, D., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, Ultrasonics Sonochemistry, 16, 5, 610-616.

[31] Thomaidi, V. S., Stasinakis, A. S., Borova, V. L. ve Thomaidis, N. S., 2015. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study, Journal of Hazardous Materials, 283, 740-747.

[32] Maricor, J. A., Melisa, M. H.-F., Liang, R., Leslie, M. B., Norman, Y. Z., Susan, A. A. ve Mark, R. S., 2016. Photocatalytic decomposition of organic micropollutants using immobilized TiO 2 having different isoelectric points, Water Research,

[33] Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. ve Silva, A. M., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, Environment International, 75, 33-51.

[34] Schwab, B. W., Hayes, E. P., Fiori, J. M., Mastrocco, F. J., Roden, N. M., Cragin, D., Meyerhoff, R. D., Vincent, J. ve Anderson, P. D., 2005. Human pharmaceuticals in US surface waters: a human health risk assessment, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 42, 3, 296-312.

[35] Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M. J., Snyder, S. A. ve Van Dijk, H. C., 2012. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H 2 O 2 treatment, Separation and Purification Technology, 96, 33-43.

[36] Jones, O. A., Lester, J. N. ve Voulvoulis, N., 2005. Pharmaceuticals: a threat to drinking water?, Trends in Biotechnology, 23, 4, 163-167.

[37] Nasuhoglu, D., Rodayan, A., Berk, D. ve Yargeau, V., 2012. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO 2 photocatalysis, Chemical Engineering Journal, 189, 41-48.

[38] Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., Seredych, M., Bandosz, T. J. ve Deliyanni, E. A., 2014. Removal of dorzolamide from biomedical wastewaters with adsorption onto graphite oxide/poly (acrylic acid) grafted chitosan nanocomposite, Bioresource Technology, 152, 399-406.

[39] Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T. ve Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, Water Research, 45, 3, 1432-1442.

[40] Stackelberg, P. E., Gibs, J., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D. ve Lippincott, R. L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, Science of the Total Environment, 377, 2, 255-272.

[41] Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. ve Barceló, D., 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, Environment International, 36, 1, 15-26.

[42] Martínez, C., Vilariño, S., Fernández, M., Faria, J. ve Santaballa, J., 2013. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution, Applied Catalysis B: Environmental, 142, 633-646.

[43] Snyder, S., Lei, H., Wert, E., Westerhoff, P. ve Yoon, Y., 2008. Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking Water, Water Environment Research Foundation.

[44] Bai, Z., Yang, Q. ve Wang, J., 2016. Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce 0.1 Fe 0.9 OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms, Chemical Engineering Journal, 300, 169-176.

[45] Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X. ve He, Y., 2015. An overview on limitations of TiO 2-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, Water Research, 79, 128-146.

[46] Herrmann, J.-M., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai, B. T., Lachheb, H., Puzenat, E. ve Guillard, C., 2007. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis, Journal of Hazardous Materials, 146, 3, 624-629.

[47] Ghatak, H. R., 2014. Advanced oxidation processes for the treatment of biorecalcitrant organics in wastewater, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44, 11, 1167-1219.

[48] Wu, J., Ma, L., Chen, Y., Cheng, Y., Liu, Y. ve Zha, X., 2016. Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: Removal and pathways, Water Research, 92, 140-148.

[49] Nawrocki, J. ve Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, Applied Catalysis B: Environmental, 99, 1, 27-42.

[50] Gao, G., Shen, J., Chu, W., Chen, Z. ve Yuan, L., 2017. Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice, Separation and Purification Technology, 173, 55-62.

[51] Dapeng, L. ve Jiuhui, Q., 2009. The progress of catalytic technologies in water purification: A review, Journal of Environmental Sciences, 21, 6, 713-719.

[52] Shahamat, Y. D., Farzadkia, M., Nasseri, S., Mahvi, A. H., Gholami, M. ve Esrafili, A., 2014. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12, 1, 1.

[53] Lan, B., Huang, R., Li, L., Yan, H., Liao, G., Wang, X. ve Zhang, Q., 2013. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst, Chemical Engineering Journal, 219, 346-354.

[54] Zhang, T. ve Ma, J., 2008. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 279, 1, 82-89.

[55] Yang, L., Hu, C., Nie, Y. ve Qu, J., 2009. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide, Environmental Science & Technology, 43, 7, 2525-2529.

[56] Tong, A. Y., Braund, R., Warren, D. S. ve Peake, B. M., 2012. TiO2-assisted photodegradation of pharmaceuticals—a review, Central European Journal of Chemistry, 10, 4, 989-1027.

[57] Arlos, M. J., Liang, R., Hatat-Fraile, M. M., Bragg, L. M., Zhou, N. Y., Servos, M. R. ve Andrews, S. A., 2016. Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UV-LED irradiated TiO 2 immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation, Journal of Hazardous Materials, 318, 541-550.

[58] Puma, G. L., Puddu, V., Tsang, H. K., Gora, A. ve Toepfer, B., 2010. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17β-estradiol (E2), 17α-ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption, Applied Catalysis B: Environmental, 99, 3, 388-397.

[59] Tchobanoglous, G. ve Burton, F. L., 1991. Wastewater Engineering. 3th ed, McGraw-Hill New York.

[60] Wang, L. K., Hung, Yung-Tse, Shammas, Nazih K. , 2006. Advanced Physicochemical Treatment Processes, Handbook of Environment Engineering, Humana Press, Totowa, New Jersey.

[61] George, T., Franklin, L. ve Stensel, H. D., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Edition 4th. Metcalf and Eddy Inc, McGraw-Hill, New York.

[62] Wang, L. K., Hung, Y.-T. ve Shammas, N. K., 2006. Advanced physicochemical treatment processes, Springer.

[63] Wang, J. L. ve Xu, L. J., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42, 3, 251-325.

[64] Lucas, M. S., Peres, J. A. ve Puma, G. L., 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O 3, O 3/UV and O 3/UV/H 2 O 2) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, Separation and Purification Technology, 72, 3, 235-241.

[65] Poyatos, J. M., Muñio, M., Almecija, M., Torres, J., Hontoria, E. ve Osorio, F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, Water, Air, and Soil Pollution, 205, 1-4, 187.

[66] He, Z., Song, S., Ying, H., Xu, L. ve Chen, J., 2007. p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: Operating conditions influence and mechanism, Ultrasonics Sonochemistry, 14, 5, 568-574.

[67] Al Momani, F., 2007. Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes, Separation and Purification Technology, 57, 1, 85-93.

[68] Pirkanniemi, K. ve Sillanpää, M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, Chemosphere, 48, 10, 1047-1060.

[69] Skoumal, M., Cabot, P.-L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R. M., Garrido, J. A. ve Brillas, E., 2006. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe 2+, Cu 2+ and UVA light, Applied Catalysis B: Environmental, 66, 3, 228-240.

[70] Friedmann, D., Mendive, C. ve Bahnemann, D., 2010. TiO2 for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental, 99, 3, 398-406.

[71] Varshney, G., Kanel, S. R., Kempisty, D. M., Varshney, V., Agrawal, A., Sahle-Demessie, E., Varma, R. S. ve Nadagouda, M. N., 2016. Nanoscale TiO2 films and their application in remediation of organic pollutants, Coordination Chemistry Reviews, 306, 43-64.

[72] Song, S., Xu, L., He, Z., Chen, J., Xiao, X. ve Yan, B., 2007. Mechanism of the photocatalytic degradation of CI Reactive Black 5 at pH 12.0 using SrTiO3/CeO2 as the catalyst, Environmental Science & Technology, 41, 16, 5846-5853.

[73] Tanaka, K., Abe, K. ve Hisanaga, T., 1996. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO 2 combined with ozonation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 101, 1, 85-87.

[74] Watlington, K., 2005. Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment, Environmental Protection Agency

[75] Mansoori, G. A., Bastami, T. R., Ahmadpour, A. ve Eshaghi, Z., 2008. Environmental application of nanotechnology, Annual Review of Nano Research, 2, 2, 1-73.

[76] Zhang, T. C., Surampalli, R. Y., Lai, K. C., Hu, Z., Tyagi, R. ve Lo, I. M., 2009. Nanotechnologies for water environment applications, American Society of Civil Engineers Reston, VA, Virginia.

[77] Gill, M. D. *Nanotechnology: What is it? Are these associated Environmental concerns?*, . 2004. https://archive.epa.gov/region9/science/web/pdf/rsc-seminar-intro-to-nanotech.pdf. Erişim tarihi: 05.12.2016.

[78] *Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation Overview*. https://cluin.org/techfocus/default.focus/sec/Nanotechnology:_Applications_for_Environmental_Remediation/cat/Overview/. Erişim tarihi: 12.12.2016.

[79] Mansoori, G. A., Bastami, T. R., Ahmadpour, A. ve Eshaghi, Z., 2008. Environmental application of nanotechnology, World Scientific Publishing Company Singapore.

[80] Mohmood, I., Lopes, C. B., Lopes, I., Ahmad, I., Duarte, A. C. ve Pereira, E., 2013. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review, Environmental Science and Pollution Research, 20, 3, 1239-1260.

[81] Zhang, W.-x., 2005. Nanotechnology for water purification and waste treatment, Frontiers in nanotechnology US EPA millennium lecture series. Washington, DC,

[82] Pelaez, M., Han, C., Choi, H., Sharma, V., Byrne, A. J., Dunlop, P. S., Romanos, G., Falaras, P. ve Dionysiou, D. D., 2012. Nanotechnology: Environmental Applications, Encyclopedia of Environmetrics.

[83] Beausse, J., 2004. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 23, 10, 753-761.

[84] Johnson, A., Williams, R. ve Matthiessen, P., 2006. The potential steroid hormone contribution of farm animals to freshwaters, the United Kingdom as a case study, Science of the Total Environment, 362, 1, 166-178.

[85] Kolodziej, E. P., Harter, T. ve Sedlak, D. L., 2004. Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment, Environmental Science & Technology, 38, 23, 6377-6384.

[86] Baker, V., 2001. Endocrine disrupters—testing strategies to assess human hazard, Toxicology in Vitro, 15, 4, 413-419.

[87] Barbosa, M. O., Moreira, N. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. ve Silva, A. M., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, Water Research, 94, 257-279.

[88] Johnson, I. ve Harvey, P., 2002. Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions, European Commission WRc-NSF Ref: UC, 6052,

[89] Lai, K., Johnson, K., Scrimshaw, M. ve Lester, J., 2000. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems, Environmental Science & Technology, 34, 18, 3890-3894.

[90] Hanselman, T. A., Graetz, D. A. ve Wilkie, A. C., 2003. Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: a review, Environmental Science & Technology, 37, 24, 5471-5478.

[91] Sornalingam, K., McDonagh, A. ve Zhou, J. L., 2016. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: progress and future challenges, Science of the Total Environment, 550, 209-224.

[92] Ying, G.-G., Kookana, R. S. ve Ru, Y.-J., 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment, Environment International, 28, 6, 545-551.

[93] Focazio, M. J., Kolpin, D. W., Barnes, K. K., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Barber, L. B. ve Thurman, M. E., 2008. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—II) Untreated drinking water sources, Science of the Total Environment, 402, 2, 201-216.

[94] Mompelat, S., Le Bot, B. ve Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, Environment International, 35, 5, 803-814.

[95] Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. ve Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?, Water Research, 37, 8, 1976-1982.

[96] Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N. ve Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review, Ozone: Science and Engineering, 28, 6, 353-414.

[97] Rosal, R., Gonzalo, M. S., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A. ve García-Calvo, E., 2010. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnO x/Al 2 O 3 and MnO x/SBA-15 in a fixed bed reactor, Chemical Engineering Journal, 165, 3, 806-812.

[98] Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. ve 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, 4, 127-144.

[99] Gracia, R., Aragües, J. L. ve Ovelleiro, J. L., 1996. Study of the Catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and Their Ozonation Byproducts, Ozone: Science & Engineering, 18, 3, 195-208.

[100] Sauleda, R. ve Brillas, E., 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe 2+ and UVA light, Applied Catalysis B: Environmental, 29, 2, 135-145.

[101] Legube, B. ve Leitner, N. K. V., 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, Catalysis Today, 53, 1, 61-72.

[102] Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M. ve Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, Applied Catalysis B: Environmental, 46, 4, 639-669.

[103] Piera, E., Calpe, J. C., Brillas, E., Domènech, X. ve Peral, J., 2000. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO 2/UVA/O 3 and Fe (II)/UVA/O 3 systems, Applied Catalysis B: Environmental, 27, 3, 169-177.

[104] Beltrán, F. J., Rivas, F. J. ve Montero-de-Espinosa, R., 2003. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 14, 3210-3217.

[105] Beltrán, F. J., Rivas, F. J. ve Montero-de-Espinosa, R., 2003. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 14, 3218-3224.

[106] Pines, D. S. ve Reckhow, D. A., 2002. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid, Environmental Science & Technology, 36, 19, 4046-4051.

[107] Faria, P., Órfão, J. ve Pereira, M., 2008. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids, Applied Catalysis B: Environmental, 79, 3, 237-243.

[108] Zhang, T., Li, C., Ma, J., Tian, H. ve Qiang, Z., 2008. Surface hydroxyl groups of synthetic α-FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: property and activity relationship, Applied Catalysis B: Environmental, 82, 1, 131-137.

[109] Roscoe, J. M. ve Abbatt, J. P., 2005. Diffuse reflectance FTIR study of the interaction of alumina surfaces with ozone and water vapor, The Journal of Physical Chemistry A, 109, 40, 9028-9034.

[110] Cooper, C. ve Burch, R., 1999. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation, Water Research, 33, 18, 3695-3700.

[111] Ma, J. ve Graham, N. J., 2000. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavengers, Water Research, 34, 15, 3822-3828.

[112] Gracia, R., Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P. ve Ovelleiro, J., 2000. TiO 2-catalysed ozonation of raw Ebro river water, Water Research, 34, 5, 1525-1532.

[113] Beltran, F. J., Rivas, F. J. ve Montero-de-Espinosa, R., 2002. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor, Applied Catalysis B: Environmental, 39, 3, 221-231.

[114] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. ve Bahnemann, D. W., 2014. Understanding TiO2 photocatalysis: mechanisms and materials, Chemical Reviews, 114, 19, 9919-9986.

[115] Clemente, Z., Castro, V., Jonsson, C. ve Fraceto, L., 2011. Ecotoxicology of nano-TiO2–an evaluation of its toxicity to organisms of aquatic ecosystems, International Journal of Environmental Research, 6, 1, 33-50.

[116] *Method 1698: Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HRGC/HRMS*. https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P1008J1T.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2006+Thru+2010&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C06thru10%5CTxt%5C00000020%5CP1008J1T.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL. Erişim tarihi: 15.12.2016.

[117] Migowska, N., Caban, M., Stepnowski, P. ve Kumirska, J., 2012. Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection, Science of the Total Environment, 441, 77-88.

[118] Orata, F., 2012. Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis, INTECH Open Access Publisher Rijeka.

[119] Rakness, K. L., DeMers, L. D., Blank, B. D. ve Henry, D. J., 1996. Gas Phase Ozone Concentration Comparisons From a Commercial UV Meter and KI Wet-Chemistry Tests, Ozone: Science & Engineering, 18, 3, 231-249.

[120] Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C. M. ve Somiya, I., 1996. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator, Ozone: Science & Engineering, 18, 3, 209-229.

[121] Mehrjouei, M., Müller, S. ve Möller, D., 2015. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater, Chemical Engineering Journal, 263, 209-219.

[122] Li, W., Ni, C., Lin, H., Huang, C. ve Shah, S. I., 2004. Size dependence of thermal stability of TiO2 nanoparticles, Journal of Applied Physics, 96, 11, 6663-6668.

[123] Thamaphat, K., Limsuwan, P. ve Ngotawornchai, B., 2008. Phase characterization of TiO2 powder by XRD and TEM, Kasetsart J.(Nat. Sci.), 42, 5, 357-361.

[124] Bing, J., Hu, C. ve Zhang, L., 2017. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ-Ti-Al 2 O 3 suspension with ozone, Applied Catalysis B: Environmental, 202, 118-126.

[125] Liao, G., Zhu, D., Zheng, J., Yin, J., Lan, B. ve Li, L., 2016. Efficient mineralization of bisphenol A by photocatalytic ozonation with TiO 2–graphene hybrid, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 67, 300-305.

[126] Wang, G., Chen, G., Wei, Z., Yu, T., Liu, L., Wang, P., Chang, Y. ve Qi, M., 2012. A comparative study of TiO2 and surface-treated TiO2 nanoparticles on thermal and mechanical properties of poly (ε-caprolactone) nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, 125, 5, 3871-3879.

[127] Zhao, L., Sun, Z., Ma, J. ve Liu, H., 2009. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution, Environmental Science & Technology, 43, 6, 2047-2053.

[128] Qi, L., You, H., Zhang, Z., Feng, C. ve van Agtmaal, S., 2013. Degradation of 4-chlorophenol by catalytic ozonation using γ-Al2O3/TiO2 supported manganese oxides in aqueous solution, International Journal of Electrochemical Science, 8, 4, 5457-5468.

[129] Gogate, P. R. ve Pandit, A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, Advances in Environmental Research, 8, 3, 553-597.

[130] Rodríguez, E. M., Márquez, G., León, E. A., Álvarez, P. M., Amat, A. M. ve Beltrán, F. J., 2013. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water, Journal of Environmental Management, 127, 114-124.

[131] Nie, Y., Li, N. ve Hu, C., 2015. Enhanced inhibition of bromate formation in catalytic ozonation of organic pollutants over Fe–Al LDH/Al 2 O 3, Separation and Purification Technology, 151, 256-261.

[132] Xing, S., Lu, X., Liu, J., Zhu, L., Ma, Z. ve Wu, Y., 2016. Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid over manganese oxide supported on mesoporous ceria, Chemosphere, 144, 7-12.

[133] Bai, Z., Yang, Q. ve Wang, J., 2016. Fe3O4/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid, International Journal of Environmental Science and Technology, 13, 2, 483-492.

[134] Huang, Y., Cui, C., Zhang, D., Li, L. ve Pan, D., 2015. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon, Chemosphere, 119, 295-301.

[135] Dai, Q., Wang, J., Yu, J., Chen, J. ve Chen, J., 2014. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO 2 nanometer catalyst particles, Applied Catalysis B: Environmental, 144, 686-693.

[136] Sarkar, S., Ali, S., Rehmann, L., Nakhla, G. ve Ray, M. B., 2014. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes, Journal of Hazardous Materials, 278, 16-24.

[137] Huber, M. M., Ternes, T. A. ve Von Gunten, U., 2004. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17α-ethinylestradiol, Environmental Science & Technology, 38, 19, 5177-5186.

[138] Yang, Y., Cao, H., Peng, P. ve Bo, H., 2014. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO 2 as catalyst, Journal of Hazardous materials, 279, 444-451.

[139] Sanchez, L., Peral, J. ve Domenech, X., 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, Applied Catalysis B: Environmental, 19, 1, 59-65.

[140] Krapfenbauer, K. ve Getoff, N., 1999. Comparative studies of photo-and radiation-induced degradation of aqueous EDTA. Synergistic effects of oxygen, ozone and TiO 2 (acronym: CoPhoRaDe/EDTA), Radiation Physics and Chemistry, 55, 4, 385-393.

[141] Mena, E., Rey, A., Acedo, B., Beltrán, F. ve Malato, S., 2012. On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis, Chemical Engineering Journal, 204, 131-140.

[142] Li, L., Zhu, W., Zhang, P., Chen, Z. ve Han, W., 2003. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO 2 thin films supported on Al sheet, Water Research, 37, 15, 3646-3651.

[143] Zou, L. ve Zhu, B., 2008. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 196, 1, 24-32.

[144] Wu, D., You, H., Zhang, R., Chen, C. ve Lee, D.-J., 2011. Inactivation of Amphidinium sp. in ballast waters using UV/Ag-TiO 2+ O 3 advanced oxidation treatment, Bioresource Technology, 102, 21, 9838-9842.

[145] Beltrán, F. J., Aguinaco, A. ve García-Araya, J. F., 2009. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water, Water Research, 43, 5, 1359-1369.

[146] Ye, M., Chen, Z., Liu, X., Ben, Y. ve Shen, J., 2009. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene, Journal of Hazardous Materials, 167, 1, 1021-1027.

[147] Huang, R., Lan, B., Chen, Z., Yan, H., Zhang, Q. ve Li, L., 2012. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41, Chemical Engineering Journal, 180, 19-24.

[148] Chu, W., Choy, W. ve So, T., 2007. The effect of solution pH and peroxide in the TiO 2-induced photocatalysis of chlorinated aniline, Journal of Hazardous Materials, 141, 1, 86-91.

[149] Zhao, H., Dong, Y., Wang, G., Jiang, P., Zhang, J., Wu, L. ve Li, K., 2013. Novel magnetically separable nanomaterials for heterogeneous catalytic ozonation of phenol pollutant: NiFe 2 O 4 and their performances, Chemical Engineering Journal, 219, 295-302.

[150] Lv, A., Hu, C., Nie, Y. ve Qu, J., 2010. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ-Fe 2 O 3, Applied Catalysis B: Environmental, 100, 1, 62-67.

[151] Sui, M., Sheng, L., Lu, K. ve Tian, F., 2010. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental, 96, 1, 94-100.

[152] Qi, F., Chen, Z., Xu, B., Shen, J., Ma, J., Joll, C. ve Heitz, A., 2008. Influence of surface texture and acid–base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides, Applied Catalysis B: Environmental, 84, 3, 684-690.

[153] Bing, J., Hu, C., Nie, Y., Yang, M. ve Qu, J., 2015. Mechanism of catalytic ozonation in Fe2O3/Al2O3@ SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen, Environmental Science & Technology, 49, 3, 1690-1697.

[154] Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Research, 37, 7, 1443-1467.

[155] Yuan, L., Shen, J., Chen, Z. ve Liu, Y., 2012. Pumice-catalyzed ozonation degradation of p-chloronitrobenzene in aqueous solution, Applied Catalysis B: Environmental, 117, 414-419.

[156] Xu, B., Qi, F., Zhang, J., Li, H., Sun, D., Robert, D. ve Chen, Z., 2016. Cobalt modified red mud catalytic ozonation for the degradation of bezafibrate in water: Catalyst surface properties characterization and reaction mechanism, Chemical Engineering Journal, 284, 942-952.

[157] García-Araya, J. F., Beltrán, F. J. ve Aguinaco, A., 2010. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO2 catalysed processes, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85, 6, 798-804.

[158] Agustina, T. E., Ang, H. ve Vareek, V., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 6, 4, 264-273.

[159] Orge, C., Faria, J. ve Pereira, M., 2016. Photocatalytic ozonation of aniline with TiO 2-carbon composite materials, Journal of Environmental Management, 1 -8.

[160] Solís, R. R., Rivas, F. J., Martínez-Piernas, A. ve Agüera, A., 2016. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification, Chemical Engineering Journal, 292, 72-81.

[161] Marcì, G., García-López, E. ve Palmisano, L., 2008. Mechanistic aspects of oxalic acid oxidation by photocatalysis and ozonation, Journal of Applied Electrochemistry, 38, 7, 1029-1033.

[162] Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y. ve Miyake, M., 2015. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation, Chemical Engineering Journal, 264, 221-229.

[163] Huang, H. ve Li, W., 2011. Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: performance and mechanism, Applied Catalysis B: Environmental, 102, 3, 449-453.

[164] Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O. ve Carbajo, M., 2006. Fluorene oxidation by coupling of ozone, radiation, and semiconductors: a mathematical approach to the kinetics, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 1, 166-174.

[165] Rajeshwar, K., Osugi, M., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C., Zanoni, M. V. B., Kajitvichyanukul, P. ve Krishnan-Ayer, R., 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9, 4, 171-192.

[166] Ollis, D., Silva, C. G. ve Faria, J., 2015. Simultaneous photochemical and photocatalyzed liquid phase reactions: Dye decolorization kinetics, Catalysis Today, 240, 80-85.

[167] Lu, M. ve Pichat, P., 2013. Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications, John Wiley & Sons, Weinheim.

[168] Zhang, W., Li, Y., Wu, Q. ve Hu, H., 2012. Removal of endocrine-disrupting compounds, estrogenic activity, and Escherichia coliform from secondary effluents in a TiO2-coated photocatalytic reactor, Environmental Engineering Science, 29, 3, 195-201.

[169] Fernández, R. L., McDonald, J. A., Khan, S. J. ve Le-Clech, P., 2014. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR), Separation and Purification Technology, 127, 131-139.

[170] Giri, R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R. ve Taniguchi, S., 2010. Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques, International Journal of Environmental Science & Technology, 7, 2, 251-260.

[171] Hu, A., Zhang, X., Oakes, K. D., Peng, P., Zhou, Y. N. ve Servos, M. R., 2011. Hydrothermal growth of free standing TiO 2 nanowire membranes for photocatalytic degradation of pharmaceuticals, Journal of Hazardous Materials, 189, 1, 278-285.

[172] Miranda-García, N., Maldonado, M. I., Coronado, J. ve Malato, S., 2010. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO 2 in a pilot plant, Catalysis Today, 151, 1, 107-113.

[173] Eskandarian, M. R., Choi, H., Fazli, M. ve Rasoulifard, M. H., 2016. Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO 2 photocatalytic degradation of emerging contaminants in water, Chemical Engineering Journal, 300, 414-422.

[174] Pereira, V. J., Linden, K. G. ve Weinberg, H. S., 2007. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water, Water Research, 41, 19, 4413-4423.

[175] Canonica, S., Meunier, L. ve Von Gunten, U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, Water Research, 42, 1, 121-128.

[176] Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G. ve Singer, P. C., 2007. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, Environmental Science & Technology, 41, 5, 1682-1688.

[177] Szabó, R., Megyeri, C., Illés, E., Gajda-Schrantz, K., Mazellier, P. ve Dombi, A., 2011. Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions, Chemosphere, 84, 11, 1658-1663.

[178] Van Doorslaer, X., Demeestere, K., Heynderickx, P. M., Van Langenhove, H. ve Dewulf, J., 2011. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption, Applied Catalysis B: Environmental, 101, 3, 540-547.

[179] Pan, Z., Stemmler, E. A., Cho, H. J., Fan, W., LeBlanc, L. A., Patterson, H. H. ve Amirbahman, A., 2014. Photocatalytic degradation of 17α-ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO 2-doped zeolite, Journal of Hazardous Materials, 279, 17-25.

[180] Sobral Romao, J. I., 2015. Photocatalytic water treatment: substrate-specific activity of titanium dioxide, PhD thesis, Faculty of Science and Technology, University of Twente, Netherlands.

[181] Rodríguez, A., Rosal, R., Perdigón-Melón, J., Mezcua, M., Agüera, A., Hernando, M., Letón, P., Fernández-Alba, A. ve García-Calvo, E., 2008. Ozone-based technologies in water and wastewater treatment, Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste, Volume 5 / 5S / 5S/2 of the series The Handbook of Environmental Chemistry, 127-175.

[182] Tang, W. Z., 2016. Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press, Boca Raton.

[183] Coleman, H., Routledge, E., Sumpter, J., Eggins, B. ve Byrne, J., 2004. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst, Water Research, 38, 14, 3233-3240.

[184] Tanizaki, T., Kadokami, K. ve Shinohara, R., 2002. Catalytic photodegradation of endocrine disrupting chemicals using titanium dioxide photosemiconductor thin films, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 68, 5, 732-739.

[185] Nakashima, T., Ohko, Y., Tryk, D. A. ve Fujishima, A., 2002. Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO 2 photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 151, 1, 207-212.

[186] Zhang, Y., Zhou, J. ve Ning, B., 2007. Photodegradation of estrone and 17β-estradiol in water, Water Research, 41, 1, 19-26.

[187] Zhang, Y. ve Zhou, J. L., 2008. Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater, Chemosphere, 73, 5, 848-853.

[188] Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L. ve Gao, W., 2012. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO 2 under artificial UVA and solar irradiation, Chemical Engineering Journal, 213, 150-162.

[189] Czech, B. ve Rubinowska, K., 2013. TiO2-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water, Adsorption, 19, 2-4, 619-630.

[190] Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A., 2004. TiO 2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, Applied Catalysis B: Environmental, 49, 1, 1-14.

[191] Doll, T. E. ve Frimmel, F. H., 2004. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO 2 materials—determination of intermediates and reaction pathways, Water Research, 38, 4, 955-964.

[192] Zhang, W., Li, Y., Su, Y., Mao, K. ve Wang, Q., 2012. Effect of water composition on TiO 2 photocatalytic removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) and estrogenic activity from secondary effluent, Journal of Hazardous Materials, 215, 252-258.

[193] He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. ve Langenhoff, A. A., 2016. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO2 photocatalysis under simulated solar irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 182, 132-141.

.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: EMİNE BAŞTÜRK

İletişim Bilgileri:

Tel 0 382 2883601 **Faks:** 382 2883601

E-Posta : ebasturk@aksaray.edu.tr eminebasturk@hotmail.com

İş Adres: Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fak. Çevre Müh. Böl. 68100-AKSARAY

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Çevre Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2009
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	2012
Doktora	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	-

Yüksek Lisans Tez Başlığı (özeti ekte) ve Tez Danışman(lar)ı:

Reaktif Mavi 181 Boyasının İleri Oksidasyon Yöntemlerinden UV/H_2O_2 Prosesi İle Giderimi

Danışman: **Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ**

Doktora Tezi/S.Yeterlik Çalışması/Tıpta Uzmanlık Tezi Başlığı (özeti ekte) ve Danışman(lar)ı:

İlaç Kalıntılarının İleri Arıtım Yöntemi İle Giderilmesi

Danışman: **Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ**

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi	2010-devam

Projelerde Yaptığı Görevler:

1. *İlaç kalıntılarının nanomateryaller ile giderilmesi.* Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. No: 2014/28 ***Proje Araştırıcısı,*** 2014. (8000 TL)

2. *İlaç Kalıntılarının İleri Arıtım Yöntemleri İle Giderilmesi.* Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. No: 2015/57 ***Proje Araştırıcısı,*** (16000 TL)

3. *Reaktif Kırmızı 198 ve Metilen Mavi Boyar Maddelerinin Fotokatalitik ve Sonokatalitik Olarak Giderilmesi* Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. No: 2016/46 ***Proje Araştırıcısı,*** (10000 TL)

Tübitak Bursu

2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı kapsamında, 1649B031402120 nolu 2014 Yılı 1. Dönem bursiyeri

ESERLER

A. <u>Uluslararası hakemli SCI ve SCI Expanded dergilerde yayımlanan makaleler (Tam metinli makale ,özet, teknik not, editöre mektup, vb.):</u>

A1. Simsek I., Karatas M., Basturk E., "Cu(II) removal from aqueous solution by ureolytic mixed culture (UMC)" Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 102 (2013) 479- 483

A2. Basturk E., Karatas M., "Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process", Ultrasonics Sonochemistry, (2014) 1881−1885

A3. Basturk E., Karatas M., "Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/ H_2O_2 process", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 299 (2015) 67–72

A4. Alver A., Baştürk E., Kılıç A., Karataş., "Biodegradability of olive-oil mill effluent through advanced oxidation process", Process Safety and Environmental Protection, 98 (2015) 319-324

B. <u>Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler :</u>

B1. Şimşek İ**.,** Karataş M., Baştürk E., " Cu(II) Removal From Aqueous Solution By Ureolytic Mixed Culture" International Conference of Ecosystems (ICE), 1-6 June 2012, Tirana, ALBANIA, Abstract Book, p:74 (POSTER)

B2. Alver Alper, Baştürk Emine, Kılıç Ahmet (2015). Simulated Distribution System Test for DBP Formation. The International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE - Cappadocia 2015), Nevşehir, TURKEY (POSTER)

B3. Baştürk Emine, Alver Alper, Karataş Mustafa (2016). Endokrin Bozucu İlaç Kalıntısının Fotokatalitik Olarak Giderilmesi. Uluslararası Su ve Atık Su Yönetimi (UKSAY) Sempozyumu, Bildiri Kitabı, 511-516, 26-28 Ekim 2016, Malatya, Türkiye (Sözlü Sunum)

B4. Alver Alper, Baştürk Emine, Kılıç Ahmet (2016). Aksaray İli İçme Suyu Arıtma Tesisi Ünitelerinde Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin İzlenilmesi ve Modellenmesi. Uluslararası Su ve Atık Su Yönetimi (UKSAY) Sempozyumu, 26-28 Ekim 2016, Bildiri Kitabı, 328-332, Malatya, Türkiye (Sözlü Sunum)

C. <u>Yazılan/çevrilen kitaplar veya kitaplarda bölümler:</u>

D. <u>Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:</u>

E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

E1. Baştürk E., Karataş M., "Reaktif Mavi 181 Boyasının Fenton Prosesi ile Giderimi" Baki Canik Su Medeniyeti Sempozyumu (SMS13), 7-9 Ekim 2013, Aksaray, Bildiri Özetleri, s: 67 (Sözlü Sunum)

F. Diğer yayınlar:

F 1.Atıflar

F2. Hakemlik Yaptığı Uluslararası Dergiler:

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (İKİ KEZ)

Clean-Soil, Air, Water (İKİ KEZ)

Environmental Technology

Desalination and Water Treatment